

**PHOSPHANYL- UND PHOSPHORYL-SUBSTITUIERTE IMIDAZOLDERIVATE:  
SYNTHESE, STRUKTUREN UND REAKTIONEN**

**Dissertation**

**zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)**

**der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät**

**der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn**

**vorgelegt von**

**Susanne Sauerbrey**

**aus Koblenz**

**am 05.07.2010**

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

1. Gutachter

Prof. Dr. R. Streubel

2. Gutachter

Prof. Dr. J. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 08. 12. 2010

Erscheinungsjahr: 2010

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bonn vorab veröffentlicht:

Tagungsbeiträge:

- 1) 2. Deutsch-Österreichischer Mitarbeiterworkshop über Hauptgruppenelementchemie, 26.-28.10.2007, Bad Ebernburg am Stein, Deutschland, Vortrag: „Selective phosphanyl-functionalisation of 1-alkylimidazoles“.
- 2) 6. Europäisches Ph.D. Seminar über Phosphorchemie, 26.-27.03.2009, Florenz, Italien, Posterbeitrag: “Synthesis, structure and reactions of a sterically demanding 2-imidazolyl phosphane”.
- 3) 3. Deutsch-Österreichischer Mitarbeiterworkshop über Hauptgruppenelementchemie, 04.-05.04.2009, Tecklenburg, Deutschland, Vortrag: “Synthesis, structure and reactions of a sterically demanding 2-imidazolyl phosphane”.

Veranstaltungen im Haus:

- 1) Anorganisch-Chemisches Kolloquium der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 04.02.2010, Bonn, Deutschland, Vortrag: „Phosphanyl-substituierte NHC Precusoren: Synthese, Strukturen und Reaktionen“.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juni 2006 bis Juni 2010 im Arbeitskreis von Prof. Dr. R. Streubel am Institut für Anorganische Chemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität in Bonn angefertigt.

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Bonn, den 05. 07. 2010

## **Danksagung:**

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Rainer Streubel für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die interessante und herausfordernde Themenstellung, die wissenschaftliche Betreuung, die zahlreichen hilfreichen Ratschläge und Anregungen und die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen.

Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. Johannes Beck für die freundliche Übernahme des Koreferats sowie den Herren Professoren Dr. Andreas Gansäuer und Dr. Ian Brock für ihre Bereitschaft, Teil meiner Prüfungskommission zu werden.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Anthony J. Arduengo III für die Einladung und die Möglichkeit, einen dreimonatigen Forschungsaufenthalt an der University of Alabama in Tuscaloosa zu verbringen sowie den MitarbeiterInnen seines Arbeitskreises, besonders Frau M. Sc. Oana Andreea Cojocar, für die Hilfe bei Wohnungssuche, Einkäufen und dem Flughafentransport.

Bei Herrn Dr. Gregor Schnakenburg und Herrn Dr. Jörg Daniels sowie deren Praktikanten möchte ich mich für die zügige Aufnahme und Auswertung der diffraktometrischen Messungen an Einkristallen bedanken.

Weiterhin gilt mein Dank allen Mitarbeitern der zentralen Einrichtungen für ihre Bemühungen, namentlich Herrn Dr. Claus Schmidt, Frau Karen Procknicki und Frau Hannelore Spitz (NMR-Spektroskopie), Frau Dr. Marianne Engeser und MitarbeiterInnen (Massenspektrometrie), Frau Anna Martens (Elementaranalyse), Herrn Peter Koll, Herrn Karl-Heinz Langen, Herrn Tobias Schönberg (Glasbläserei), Herrn Ronald Fuchs (Bibliothekar) und Herrn Wolfgang Klein (Hausmeister) sowie den Mitarbeitern des Chemikalienlagers und der mechanischen bzw. elektronischen Werkstatt.

Besonders möchte ich mich bei den MitarbeiterInnen des Arbeitskreises Streubel für das ausgezeichnete Arbeitsklima und die vielfältige Unterstützung bedanken. Vor Allem danke ich Frau Diplom-Chemikerin Aysel Özbolat-Schön und Herrn Diplom-Chemiker Stefan Fankel.

Ersterer, da sie mich durch ihre freundliche Art und hilfsbereite Betreuung während meines ACF-Praktikums für die phosphororganische Chemie und so auch für den Arbeitskreis

gewinnen konnte und die gemeinsame Zeit, die wir in Labor 1.002 verbracht haben, in der sie immer wie ein guter Geist nach dem Rechten gesehen und auf Missstände aufmerksam gemacht hat. Auch danke ich ihr für die Aufnahme von NMR-Spektren.

Dem Zweiten für die gemeinsame Zeit in Labor 1.042 und das gute Arbeitsklima, das wir dort hatten, für die hohen Standards, die er vorlebte und einforderte, und die mir sehr geholfen haben.

Herrn Dr. Holger Helten danke ich für die nette, wenn auch kurze Zeit, die wir in Labor 1.042 gemeinsam hatten sowie für alle Hilfen rund um die UV/Vis-Messungen.

Frau M. Sc. Janaina Marinas Pérez danke ich für die Hilfe bei den IR-Messungen, Frau Dr. Maren Bode, Frau M. Sc. Lili Duan und Frau Diplom-Chemikerin Carolin Albrecht für die abendlichen NMR-Messungen.

Herrn M. Sc. Paresh Kumar Majhi danke ich für seine Hilfe bei der Fertigstellung eines Teils der Analytik dieser Arbeit, als ich wegen meiner Schwangerschaft in der Laborarbeit eingeschränkt war. Ich hoffe, dass ihm das Themengebiet dieser Arbeit zusagen und er es in die Zukunft tragen wird.

Auch danke ich allen meinen ACF-Praktikanten, Herrn Halil Sakiri, Herrn Benjamin Fiedler, Herrn Gerhard Markus Brändle, Frau Katharina Scherer, Herrn Cordt Gieseke, Frau Sarah Frank, Frau Vanessa Bobbe, Frau Lea Küchler, Herrn Georg Meyer-Eppler, Frau Julia Kelbel, Frau Elena Kaiser und Frau Inna Thiede, ohne die die experimentellen Arbeiten nicht so schnell vorangekommen wären.

Des Weiteren danke ich meinen RISE-Studenten Tiberiu G. Moga vom Dartmouth College in New Hampshire, USA, für die Unterstützung die er mir gegeben hat und die Möglichkeit, Einblick in ein anderes Bildungssystem zu gewähren.

Ich danke der Auszubildenden zur Chemielaborantin Frau Juliane Spreer für die Zeit, da ich sie im Labor anleiten durfte, wenn es auch bedauerlich ist, dass sie nicht länger währte.

Außerdem möchte ich mich bei allen Mitgliedern der Arbeitskreise des Instituts für Anorganische Chemie der Rheinischen Friedrichs-Wilhelms-Universität Bonn, insbesondere

des Arbeitskreises von Prof. Dr. Robert Glaum, für die herzliche Aufnahme in die Institutsgemeinschaft danken.

Der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Deutschen Akademischen Austauschdienst danke ich für die finanzielle Unterstützung, die sie mir gewährt haben und ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

## INHALTSVERZEICHNIS

<b>I EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG .....</b>	<b>19</b>
<b>I.1 Einleitung .....</b>	<b>19</b>
I.1.1 Imidazole .....	19
I.1.2 Carbene .....	24
I.1.3 <i>N</i> -heterocyclische Carbene.....	26
I.1.4 Rückgrat-substituierte <i>N</i> -heterocyclische Carbene .....	28
I.1.5 <i>N</i> -heterocyclische Carbene mit phosphorhaltigen C-Substituenten .....	29
<b>I.2 Zielsetzung .....</b>	<b>32</b>
<b>I.3 Literaturverzeichnis zu Kapitel I .....</b>	<b>33</b>
<b>II DISKUSSION DER ERGEBNISSE.....</b>	<b>38</b>
<b>II.1 Vorüberlegungen zu denkbaren Vorstufen für <i>N</i>-heterocyclische Carbene mit phosphorhaltigen Rückgrat-Substituenten .....</b>	<b>38</b>
<b>II.2 Metallierungsreaktionen mit <i>Grignard</i>-Reagenzien an Imidazol-Derivaten .....</b>	<b>41</b>
II.2.1 Reaktionen von Imidazolen mit <i>Grignard</i> -Reagenzien .....	41
II.2.2 Synthese der Edukte .....	42
II.2.3 Reaktionen von 1-Triphenylmethyl-4-iodimidazol ( <b>30</b> ) mit <i>Grignard</i> -Reagenzien .....	43
II.2.4 Reaktionen von 1-Methyl-4,5-diiodimidazol ( <b>31</b> ) mit <i>Grignard</i> -Reagenzien.....	47
<b>II.3 Metallierungsreaktionen mit Organoalkali-Reagenzien an Imidazol-Derivaten .....</b>	<b>49</b>
II.3.1 Reaktionen von Imidazolen mit Organolithium-Reagenzien .....	50
II.3.2 Synthese von 1- <i>tert</i> -Butylimidazol ( <b>47</b> ).....	50
II.3.3 Metallierungsreaktionen von 1- <i>tert</i> -Butylimidazol ( <b>47</b> ) .....	50
II.3.4 Untersuchungen zur Reaktivität von 1- <i>tert</i> -Butyl-2-diphenylphosphino-imidazol ( <b>48</b> ) .....	54
II.3.4.1 Oxidationsreaktionen.....	54



II.3.4.2	Alkylierungsreaktionen .....	58
II.3.4.3	Komplexbildungsreaktionen .....	62
<b>II.4 Metallierungsreaktionen an in 2-Position geschützten Imidazol-Derivaten.....</b>		<b>67</b>
II.4.1	Schutzgruppen .....	67
II.4.2	Metallierungsreaktionen mit einfach gebundenen Schutzgruppen.....	68
II.4.2.1	Synthese der Edukte .....	68
II.4.2.2	Metallierungsreaktionen an 1-Methyl-2-chlorimidazol ( <b>75</b> ) .....	69
II.4.2.3	Metallierungsreaktionen an 1-Methyl-2-thiophenyl-4,5-dibromimidazol ( <b>76</b> ) und 1-Methyl-2,4,5-tribromimidazol ( <b>77</b> ).....	75
II.4.3	Metallierungsreaktionen von Imidazol-Derivaten mit an C <sup>2</sup> doppelt gebundenen Schutzgruppen .....	78
II.4.3.1	Synthese der Edukte .....	79
II.4.3.2	Metallierungsreaktionen an Imidazol-2-thionen .....	81
II.4.3.2.1	<b>Reaktionen mit Diorganochlorphosphanen .....</b>	<b>82</b>
II.4.3.2.2	<b>Reaktionen mit Organodichlorphosphanen.....</b>	<b>95</b>
II.4.3.2.3	<b>Reaktionen mit Trihalogenphosphanen.....</b>	<b>103</b>
II.4.3.3	Untersuchung der Reaktivität der neuen Verbindungen .....	104
II.4.3.3.1	<b>Substituentenaustausch-Reaktionen am Phosphor .....</b>	<b>104</b>
II.4.3.3.2	<b>Oxidationsreaktionen .....</b>	<b>109</b>
II.4.3.3.3	<b>Weitere Funktionalisierung der Oxidationsprodukte .....</b>	<b>122</b>
II.4.3.3.4	<b>Alkylierungsreaktionen.....</b>	<b>127</b>

<b>II.4.3.3.5</b>	<b>Komplexbildungsreaktionen</b> .....	129
II.4.4	Reaktionen zur Entfernung der Schutzgruppe .....	132
II.4.4.1	Reduktive Entschwefelung .....	132
II.4.4.2	Oxidative Entschwefelung .....	134
<b>II.4.4.2.1</b>	<b>Reaktionen der Imidazoliumchloride</b> .....	141
<b>II.4.4.2.1.1</b>	<b>Reduktion am Phosphoratom</b> .....	141
<b>II.4.4.2.1.2</b>	<b>Reaktionen zur Bildung von <i>N</i>-heterocyclischen Carbenen 8</b> .....	145
<b>II.4.4.2.1.3</b>	<b>Reaktionen zur Bildung von Carben-Metall-Komplexen 7</b> ..	150
<b>II.5</b>	<b>Literaturverzeichnis zu Kapitel II</b> .....	154
<b>III</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	165
<b>IV</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b> .....	171
<b>IV.1</b>	<b>Allgemeine Arbeitstechniken</b> .....	171
<b>IV.2</b>	<b>Messmethoden und Geräte</b> .....	172
IV.2.1	Schmelzpunktbestimmung .....	172
IV.2.2	Massenspektrometrie .....	172
IV.2.3	IR-Spektroskopie .....	173
IV.2.4	Elementaranalyse .....	173
IV.2.5	Röntgenstrukturanalyse .....	173
IV.2.5	NMR-Spektroskopie .....	173
IV.2.6	UV/VIS-Spektroskopie .....	174
<b>IV.3</b>	<b>Chemikalien</b> .....	174
<b>IV.4</b>	<b>Entsorgung</b> .....	180
<b>IV.5</b>	<b>Beschreibung der durchgeführten Versuche</b> .....	180

IV.5.1 Durchgeführte Versuche zu Kapitel II.2 .....	176
IV.5.1.1 Reaktionen von 1-Triphenylmethyl-4-iodimidazol ( <b>30</b> ) mit <i>Grignard</i> -Reagenzien und Diorganochlorphosphanen .....	176
IV.5.1.2 Reaktionen von 1-Methyl-4,5-diiodimidazol ( <b>31</b> ) mit <i>Grignard</i> -Reagenzien und Diorganochlorphosphanen .....	177
IV.5.2 Durchgeführte Versuche zu Kapitel II.3 .....	178
IV.5.2.1 1- <i>tert</i> -Butylimidazol ( <b>47</b> ) .....	178
IV.5.2.2 Metallierungsreaktionen an 1- <i>tert</i> -Butylimidazol ( <b>47</b> ) .....	180
IV.5.2.3 1- <i>tert</i> -Butyl-2-diphenylphosphino-imidazol ( <b>48</b> ) .....	180
IV.5.2.4 1- <i>tert</i> -Butyl-2-diphenylphosphoryl-imidazol ( <b>49</b> ) .....	183
IV.5.2.5 1- <i>tert</i> -Butyl-2-diphenylthiophosphoryl-imidazol ( <b>50</b> ), 1- <i>tert</i> -Butyl-2-diphenylselenophosphoryl ( <b>51</b> ) .....	185
IV.5.2.6 Alkylierungsreaktionen von 1- <i>tert</i> -Butyl-2-diphenylphosphino-imidazol ( <b>48</b> ) .....	189
IV.5.2.7 1- <i>tert</i> -Butyl-2-diphenylphosphino-3-methylimidazoliumiodid ( <b>57d</b> ) .....	190
IV.5.2.8 Reaktionen von 1- <i>tert</i> -Butyl-2-diphenylphosphino-3-methylimidazoliumiodid ( <b>57d</b> ) mit [W(CO) <sub>5</sub> (thf)]-Komplex, Methyltrifluormethansulfonat und Boran- Tetrahydrofuran-Komplex .....	192
IV.5.2.9 Reaktionen von 1- <i>tert</i> -Butyl-2-diphenylphosphino-imidazol ( <b>48</b> ) mit [W(CO) <sub>5</sub> (thf)]-Komplex, [W(CO) <sub>5</sub> (MeCN)]-Komplex und Wolframhexacarbonyl .....	192
IV.5.2.10 1- <i>tert</i> -Butyl-2-diphenylphosphino-3-boran-imidazol ( <b>66</b> ) .....	195
IV.5.2.11 Reaktion von 1- <i>tert</i> -Butyl-2-diphenylphosphino-imidazol ( <b>48</b> ) mit <i>cis</i> -[Pt(PhCN) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]-Komplex .....	197
IV.5.3 Durchgeführte Versuche zu Kapitel II.4 .....	198
IV.5.3.1 Metallierungsreaktionen an 1-Methyl-2-chlorimidazol ( <b>75</b> ) .....	198
IV.5.3.2 Reaktion zur Dilithiierung von 1-Methylimidazol ( <b>78</b> ) .....	199
IV.5.3.3 Metallierungsreaktionen an 1-Methyl-2,4,5-tribromimidazol ( <b>77</b> ) .....	200
IV.5.3.4 1-Isopropyl-3-methylimidazol-2-thion ( <b>97</b> ), 1- <i>n</i> -Butyl-3-methylimidazol-2-thion	

(98), 1- <i>tert</i> -Butyl-3-methylimidazol-2-thion (99).....	201
IV.5.3.5 Metallierungsreaktionen an Imidazol-2-thionen mit Diorganochlorphosphanen .....	204
IV.5.3.6 Metallierungsreaktionen an Imidazol-2-thionen mit Organodichlorphosphanen .....	218
IV.5.3.7 Metallierungsreaktionen an Imidazol-2-thionen mit Trihalogenphosphanen..	222
IV.5.3.8 Scrambling-Reaktionen .....	223
IV.5.3.9 Reaktionen zur Bildung von Tris(1,3-diorganyl-2-thio-imidazol-4-yl)phosphanen <b>146, 147</b> .....	228
IV.5.3.10 Reaktionen zur Bildung von Bis(1,3-diorganyl-2-thio-imidazol-4-yl)methyl- phosphanen <b>148, 149</b> .....	230
IV.5.3.11 Oxidationsreaktionen mit Wasserstoffperoxid-Harnstoffaddukt .....	231
IV.5.3.12 Oxidationsreaktionen mit elementarem Schwefel oder Selen .....	237
IV.5.3.13 Weitere Funktionalisierung der Oxidationsprodukte .....	249
IV.5.3.14 Alkylierungsreaktionen.....	254
IV.5.3.15 Reaktion mit Nickel(II)chlorid Hexahydrat .....	257
IV.5.3.16 Reaktionen mit Boran-Tetrahydrofuran-Komplex.....	258
IV.5.3.17 Oxidative Entschwefelung .....	261
IV.5.3.18 Silicochloroformreaktion .....	265
IV.5.3.19 Reaktionen zur Bildung von <i>N</i> -heterocyclischen Carbenen <b>8</b> .....	266
IV.5.3.20 Bis(1-isopropyl-3-methyl-4-diphenylphosphoryl-imidazol-2-yliden)- quecksilber(II)chlorid ( <b>227</b> ) .....	268
<b>IV.6 Literaturverzeichnis zu Kapitel IV .....</b>	<b>270</b>
<b>IV.7 Anhang .....</b>	<b>270</b>
<b>IV.8 Verzeichnis der neuen isolierten Verbindungen .....</b>	<b>270</b>
<b>IV.9 Verzeichnis der Röntgenstrukturanalyse-Daten .....</b>	<b>277</b>
IV.9.1 1- <i>tert</i> -Butyl-2-diphenylphosphoryl-imidazol ( <b>49</b> ) .....	278
IV.9.2 1- <i>tert</i> -Butyl-2-diphenylthiophosphoryl-imidazol ( <b>50</b> ) .....	285

IV.9.3 1- <i>tert</i> -Butyl-2-diphenylselenophosphoryl-imidazol ( <b>51</b> ) .....	292
IV.9.4 1,3-Diphenyl-4-bis(dimethylamino)phosphino-imidazol-2-thion ( <b>112</b> ) .....	299
IV.9.5 1,3-Dimethyl-4-diphenylphosphino-imidazol-2-thion ( <b>113</b> ) .....	306
IV.9.6 1,3-Diphenyl-4-diphenylphosphino-imidazol-2-thion ( <b>114</b> ) .....	312
IV.9.7 4,8-Bis(dimethylamino)-1,3,5,7-tetramethyl-4,5,7,8-tetrahydro-[1,4] diphosphinino-[2,3- <i>d</i> :5,6- <i>d'</i> ]diimidazol-2,6(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> )-dithion ( <b>130</b> ) .....	320
IV.9.8 1,3-Dimethyl-4-diphenylphosphoryl-imidazol-2-thion ( <b>109</b> ).....	325
IV.9.9 1,3-Diphenyl-4-diphenylphosphoryl-imidazol-2-thion ( <b>150</b> ) .....	331
IV.9.10 1,3-Diphenyl-4-diphenylthiophosphoryl-imidazol-2-thion ( <b>153</b> ) .....	339
IV.9.11 1,3-Dimethyl-4-diphenylselenophosphoryl-imidazol-2-thion ( <b>155</b> ) .....	353
IV.9.12 1-Isopropyl-3-methyl-4-diphenylselenophosphoryl-imidazol-2-thion ( <b>157</b> ) .....	359
IV.9.13 1,3-Diphenyl-4-diphenylthiophosphoryl-5-diphenylphosphino-imidazol-2- thion ( <b>167</b> ) .....	374
IV.9.14 1-Isopropyl-3-methyl-4-diphenylthiophosphoryl-5-diphenylphosphino- imidazol-2-thion ( <b>168</b> ).....	384
IV.9.15 1,3-Dimethyl-4-diphenylphosphoryl-imidazoliumchlorid ( <b>193</b> ).....	393

**ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS UND GLOSSAR**

chemische Abkürzungen:

Ac	:	Acetat
Ad	:	1-Adamantyl
Ar	:	aromatischer Rest
<i>n</i> -Bu	:	<i>n</i> -Butyl
<i>n</i> -BuLi	:	<i>n</i> -Butyllithium
<i>t</i> -Bu	:	<i>tert</i> -Butyl
<i>t</i> -BuLi	:	<i>tert</i> -Butyllithium
Bz	:	Benzyl
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	:	[D <sub>6</sub> ]-Benzol, Hexadeuterobenzol
CCl <sub>4</sub>	:	Tetrachlorkohlenstoff
CDCl <sub>3</sub>	:	[D <sub>1</sub> ]-Chloroform, Deuteriochloroform
CHCl <sub>3</sub>	:	Chloroform, Trichlormethan
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	:	Dichlormethan
CH <sub>3</sub> CN	:	Acetonitril
DBH	:	1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin
DBU	:	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DMAP	:	4-Dimethylaminopyridin
DME	:	1,2-Dimethoxyethan
DMF	:	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	:	Dimethylsulfoxid
E	:	Element oder elektrophile Gruppe

## Abkürzungsverzeichnis und Glossar

---

Et	:	Ethyl
Et <sub>2</sub> O	:	Diethylether
Imi	:	Imidazol
kat.	:	katalytisch
LDA	:	Lithiumdiisopropylamid
Me	:	Methyl
MeLi	:	Methylithium
Mes	:	Mesityl, 2,4,6-Trimethylphenyl
NEt <sub>3</sub>	:	Triethylamin
NHC	:	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
OTf	:	Triflat, Trifluormethansulfonat
Ph	:	Phenyl
PhCN	:	Benzonitril
PMETA	:	<i>N,N,N',N',N''</i> -Pentamethyldiethylentriamin
<i>i</i> -Pr	:	Isopropyl
PSO	:	<i>trans</i> -2-Phenylsulfonyl-3-phenyloxaziridin
R	:	organischer Rest
TfOH	:	Trifluormethansulfonsäure
THF	:	Tetrahydrofuran
tht	:	Tetrahydrothiophen
TMEDA	:	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
Tr	:	Trityl, Triphenylmethyl
X	:	Halogen (Chlor, Brom, Iod)
Y	:	Anion (O <sup>2-</sup> , Ac <sup>-</sup> )

Einheiten:

Äq	:	Äquivalent
eV	:	Elektronenvolt
g	:	Gramm
Hz	:	Hertz
mg	:	Milligramm
mL	:	Milliliter
mmol	:	Millimol
mol	:	Mol
ppm	:	parts per million

Analytische Abkürzungen:

$\tilde{\nu}$	:	Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\delta$	:	chemische Verschiebung [ppm]
ber.	:	berechnet
br	:	breit
d	:	Dublett
d br	:	breites Dublett
dd	:	Dublett von Dubletts
dec.	:	Zersetzung
EA	:	Elementaranalyse
EI	:	Elektronenstoß-Ionisation
gef.	:	gefunden



## Abkürzungsverzeichnis und Glossar

---

hept	:	Heptett
hept br	:	breites Heptett
<i>i</i>	:	<i>ipso-</i>
IR	:	Infrarot
m	:	NMR: Multiplett IR: mittel
<i>m</i>	:	<i>meta-</i>
m br	:	breites Multiplett
<i>m/z</i>	:	Masse-Ladungs-Quotient
MS	:	Massenspektrometrie
n.b.	:	nicht bestimmt
${}^nJ_{XY}$	:	Kopplungskonstante (von Element X mit Element Y über n Bindungen) [Hz]
NMR	:	Magnetische Kernresonanz Spektroskopie
<i>o</i>	:	<i>ortho-</i>
<i>p</i>	:	<i>para-</i>
pt	:	Pseudotriplett
q	:	Quartett
quin	:	Quintett
quin br	:	breites Quintett
quind	:	Quintett von Dubletts
RT	:	Raumtemperatur
s	:	NMR: Singulett IR: scharf
s br	:	breites Singulett
sh	:	Schulter
$s_{\text{sat}}$	:	Singulett mit Satelliten
t	:	Triplett

## *Abkürzungsverzeichnis und Glossar*

---

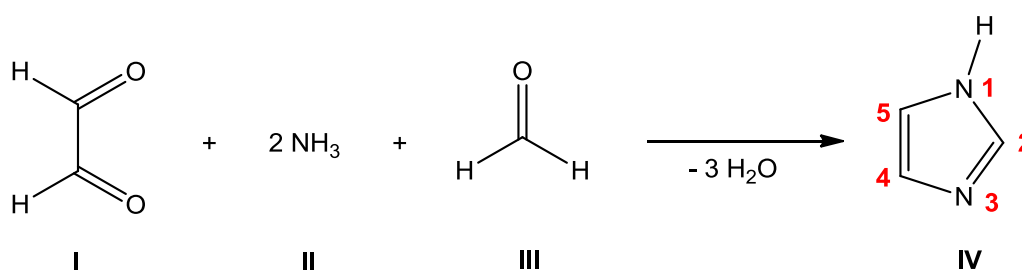
t br	:	breites Triplet
vbr	:	sehr breit
vs	:	sehr stark
w	:	schwach

## I EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

## I.1 Einleitung

## I.1.1 Imidazole

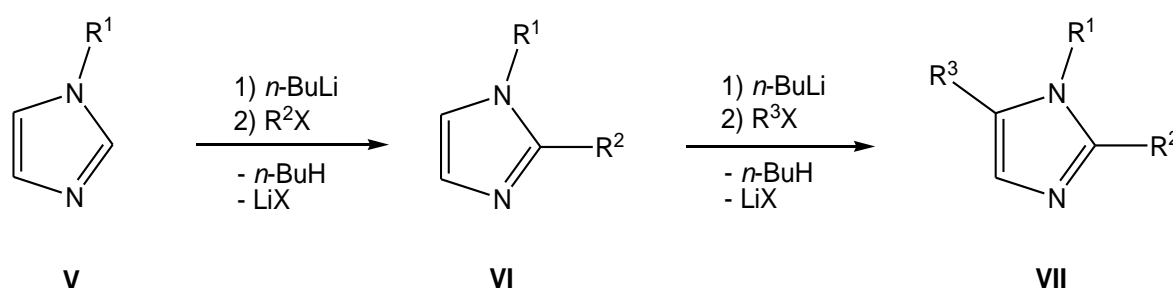
Imidazol (**IV**) ist ein fünfgliedriger Heteroaromat, der an den Positionen 1 und 3 Stickstoffatome enthält, von denen einer pyrrol- und einer pyridinartige Eigenschaften zeigt; der systematische Name lautet 1,3-Diazol.<sup>[1]</sup> Die Erstsynthese erfolgte im Jahr 1858 durch Heinrich *Debus* aus Glyoxal (**I**), Ammoniak (**II**) und Formaldehyd (**III**), wodurch auch der alte Name Glyoxalin erklärt wird (**Abbildung 1**).<sup>[2]</sup> Heute sind viele verschiedenartige Syntheserouten zu nicht, einfach und mehrfach substituierten Imidazolen bekannt, die sich prinzipiell darin unterscheiden, ob das Ringsystem direkt in einer Cyclisierungsreaktion aufgebaut wird oder ob am bereits vorhandenen Ringsystem Modifikationen vorgenommen werden.<sup>[3]</sup>



**Abbildung 1:** Erstsynthese des Imidazols nach *Debus*,<sup>[2]</sup> in Rot die Positionsnomenklatur nach *Hantzsch* und *Widman*.<sup>[1]</sup>

In unsubstituierten Imidazolen kann durch die annulare Tautomerie (Protonenisomerie) spektroskopisch nicht zwischen den Positionen 4 und 5 unterschieden werden. Imidazol ist ein Amphoter, d.h. es kann sowohl mit Säuren als auch mit Basen reagieren. Dies zeigt sich unter Anderem bei der Verwendung als Puffersubstanz, z.B. in der Karl-Fischer-Titration zur Wasser-Restmengen-Bestimmung.<sup>[4]</sup> Über das pyridinartige Stickstoffatom sind Imidazole zur Ausbildung von dativen Bindungen befähigt und können daher Metall-Komplexe bilden. Der wohl bekannteste Komplex ist das Hämoglobin, in dem das natürlich vorkommende Imidazol-Derivat Histidin eine Komplexverbindung mit einem Eisen(II)zentrum eingeht.<sup>[5]</sup>

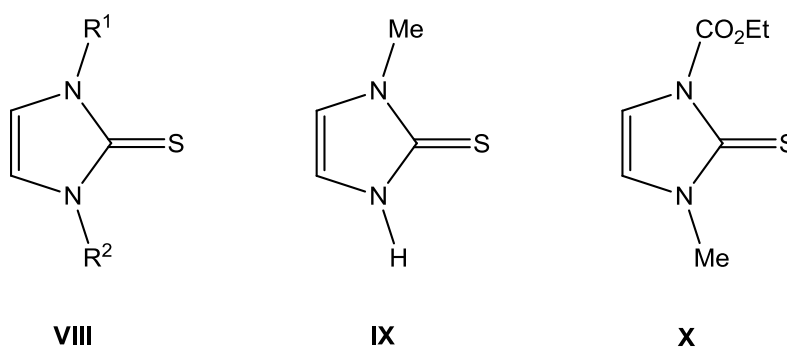
Auch kann das pyridinartige Stickstoffatom mit Elektrophilen reagieren, wodurch 1,3-disubstituierte kationische Verbindungen erhalten werden. Die Reaktion mit Nucleophilen hingegen ist nur unter drastischen Bedingungen möglich.<sup>[6]</sup> Bedingt durch die Struktur der Imidazole ist die Position 2 zwischen den beiden Stickstoffatomen die in Metallierungsreaktionen reaktivste. So reagieren in Position 1 substituierte Imidazole stets an dieser Position, wodurch ein leichter Zugang zu 1,2-disubstituierten Verbindungen gegeben ist.<sup>[7]</sup> Die weitere Metallierung findet dann an Position 5 statt (**Abbildung 2**).<sup>[8,9]</sup> Position 4 ist am wenigsten reaktiv, und verlangt daher verschärfte Reaktionsbedingungen.



**Abbildung 2:** Metallierung und anschließende Reaktion mit Elektrophilen von 1-substituierten Imidazolen ( $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  = organischer Rest,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).<sup>[7-9]</sup>

Als eine Beispielklasse von Imidazol-Derivaten seien hier die in Kapitel **II.4.3** eingesetzten Imidazol-2-thione genannt. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass in der 2-Position des Rings ein Schwefelatom doppelt gebunden ist. Das erste Imidazol-2-thion wurde im Jahr 1889 von *Marckwald et al.* durch Reaktion eines Isothiocyanats mit einem Aminoacetal erhalten.<sup>[10]</sup> Weitere Synthesemethoden werden in Kapitel **II.4.3** besprochen werden. Gemäß der allgemeinen Lewis-Formel für ein Imidazol-2-thion **VIII** (**Abbildung 3**) werden symmetrische, in denen die Reste  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  an den Stickstoffatomen identisch, und asymmetrische Imidazol-2-thione, in denen diese verschieden sind, unterschieden. An im Rückgrat unsubstituierten Verbindungen sind über 200 bekannt, dazu kommen etwa 100 im Rückgrat doppelt-substituierte und über 800 im Rückgrat einfach substituierte Verbindungen.<sup>[11]</sup> Symmetrische Verbindungen existieren für Acetyl-,<sup>[12]</sup> 1-Adamantyl-,<sup>[13]</sup> Alkohol- ( $\alpha$ ,<sup>[14]</sup>  $\beta$ ,<sup>[15]</sup>  $\gamma$ <sup>[16]</sup>) Alkyl- (*tert*-Butyl,<sup>[17]</sup> *n*-Decyl,<sup>[18]</sup> Ethyl,<sup>[19]</sup> *n*-Hexyl,<sup>[20]</sup> Methyl,<sup>[21]</sup> Phenylethyl,<sup>[22]</sup> und substituierte Alkylgruppen<sup>[18]</sup>), Amino- ( $\beta$ -di-*n*-Butyl,<sup>[23]</sup>  $\beta$ -Piperidino,<sup>[24]</sup>  $\beta$ -Pyrrolidino,<sup>[24]</sup>  $\beta$ -Morpholino<sup>[24]</sup>), Aryl- (Phenyl,<sup>[25]</sup> substituierte Phenylgruppen<sup>[13,26]</sup>), Benzyl-,<sup>[27]</sup> substituierte Benzyl-,<sup>[28,29]</sup> heterocyclische (2-Methylpiperidino<sup>[30]</sup>), und

geschützte Zuckergruppen.<sup>[31]</sup> Neben beliebigen Kombinationen dieser Reste treten bei asymmetrischen Imidazol-2-thionen auch noch Alkenyl-,<sup>[32]</sup> Carbonsäure-,<sup>[14,33,34]</sup> 4H-Chromen-4-on-,<sup>[35]</sup> Ester-,<sup>[27,36,37]</sup> Imin-,<sup>[38,39]</sup> Keto-,<sup>[40-42]</sup> und 2-Pyridyl-Gruppen<sup>[43]</sup> auf. Neben ringannellierten Verbindungen<sup>[44-46]</sup> gibt es auch solche mit Stickstoff-haltigen Funktionen (Amino,<sup>[47]</sup> Azo,<sup>[48]</sup> Imino<sup>[49]</sup>), Sauerstoff-haltigen (Hydroxy,<sup>[15]</sup> Keto,<sup>[50]</sup> Methoxy<sup>[51]</sup>) oder anderen Funktionen (Halogen,<sup>[51]</sup> Thioketo<sup>[52]</sup>) im Rückgrat. Verbindungen, die höhere Homologe des Stickstoffs im Rückgrat enthalten, sind nicht literaturbekannt.

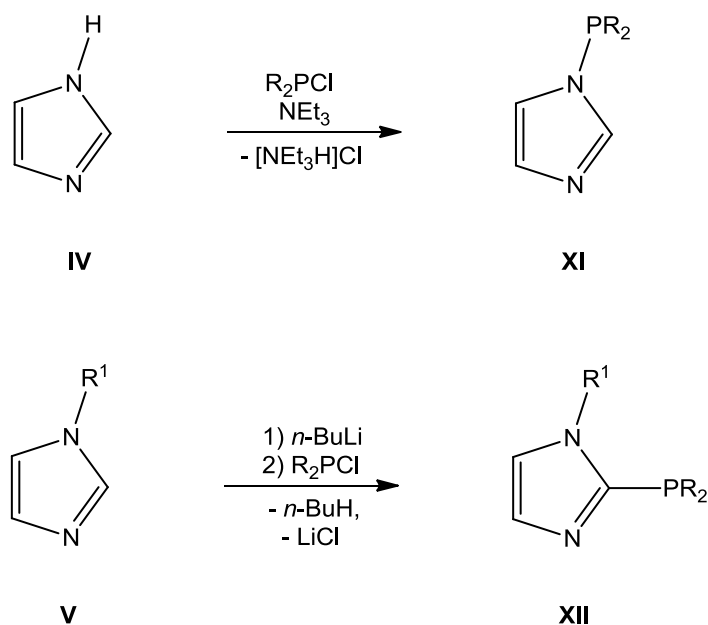


**Abbildung 3:** Allgemeine Formel eines Imidazol-2-thions **VIII** sowie Methimazol **IX** und Carbimazol **X** (Et = Ethyl, Me = Methyl, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = organischer Rest).<sup>[53,54]</sup>

Imidazol-2-thione haben vielfältige Anwendungen gefunden. Sie sind wichtige Verbindungen für die Pharmazie und Chemische Industrie. So sind Methimazol (**IX**) und Carbimazol (**X**) wichtige Medikamente zur Behandlung von Schilddrüsenüberfunktion, da sie die Biosynthese von Schilddrüsenhormonen durch Inhibition der Iodierung von Tyrosin-Seitenketten im Thyroglobulin durch das Enzym Thyroidperoxidase hemmen.<sup>[53,54]</sup> Andere Anwendungen von Imidazol-2-thionen beinhalten Katalysatoren zum cross-linking von Polymeren,<sup>[55]</sup> Komplexierungsmittel<sup>[56]</sup> und Vorläufer zur Generierung von halogenfreien ionischen Flüssigkeiten.<sup>[25]</sup>

Hauptinhalt dieser Arbeit werden phosphorhaltige Imidazol-Derivate sein, insbesondere solche, die eine phosphorhaltige Gruppe als Substituent im Rückgrat des Moleküls aufweisen. In der Literatur sind Anfang des Jahres 2010 533 in 1-Position phosphorhaltige Verbindungen, 136 in 2-Position, 14 in 4-Position und keine in 5-Position phosphorhaltige Verbindungen sowie eine 4,5-disubstituierte Verbindung bekannt.<sup>[57]</sup> Diese Zahlen gehen wiederum einher mit der synthetischen Adressierbarkeit der Imidazol-Positionen. Eine

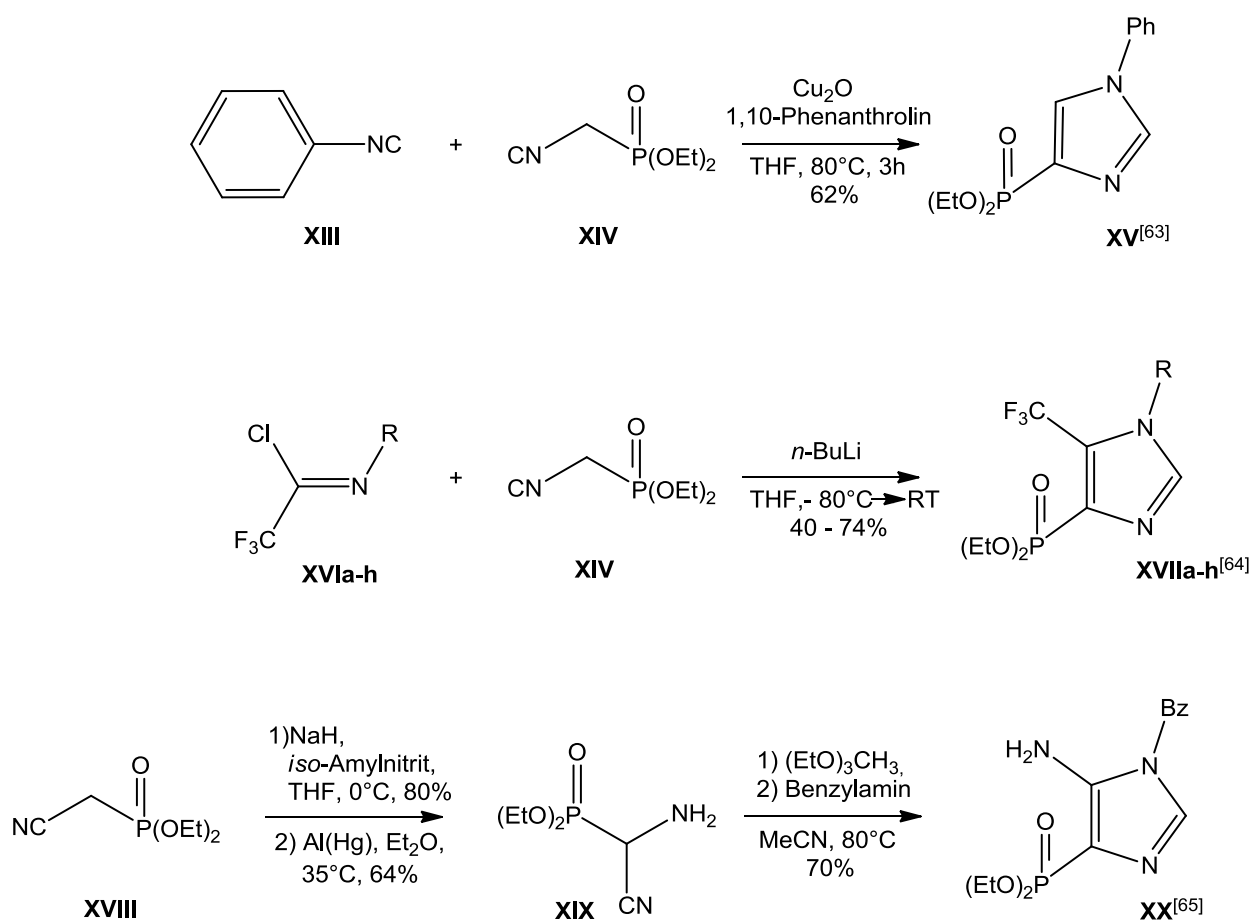
Substitution in 1-Position kann durch einfache Reaktion von Imidazol (**IV**) mit einem Diorganochlorphosphan in Gegenwart einer Base wie Triethylamin erfolgen.<sup>[58]</sup> Unter 1-substituierten Verbindungen befinden sich viele Naturstoffe und deren Analoga, wie z.B. Nucleotide.<sup>[59]</sup> Analog zu **Abbildung 2** kann die Substitution in 2-Position leicht durch Metallierung mit anschließender Umsetzung mit einem Diorganochlorphosphan durchgeführt werden (siehe **Abbildung 4**). 2-Imidazolylphosphane werden unter anderem als Katalysatorliganden für Ethylenoligomerisierungs-, aromatische Aminierungs-, Suzuki- und Buchwald-Hartwig-Reaktionen verwendet.<sup>[60-62]</sup>



**Abbildung 4:** Synthese von 1- bzw. 2-substituierten phosphorhaltigen Imidazol-Derivaten (Et = Ethyl, R, R<sup>1</sup> = organischer Rest).<sup>[7,58]</sup>

Herausfordernder ist die Synthese von in 4- oder 5-Position substituierten Imidazol-Derivaten durch selektive Metallierung im Rückgrat. Leider wurden alle bekannten in 4-Position substituierten Verbindungen jedoch nicht durch Substitutions-, sondern durch Cyclisierungsreaktionen erhalten (siehe **Abbildung 5**). So sind zum Einen monosubstituierte Verbindungen wie **XV**, aber auch zum Anderen asymmetrisch disubstituierte Verbindungen wie **XVIIa-h** und **XX** in rasonablen bis guten Ausbeuten zugänglich.<sup>[63-65]</sup> Allerdings ist für zwei der Syntheserouten das phosphorhaltige Isocyanid **XIV** notwendig, welches selbst in einer 4-stufigen, ca. zweiwöchigen Synthese mit einer Gesamtausbeute von 30% bezogen auf das Startmaterial hergestellt werden muss.<sup>[66]</sup> Das isomere Nitril **XVIII** ist hingegen käuflich

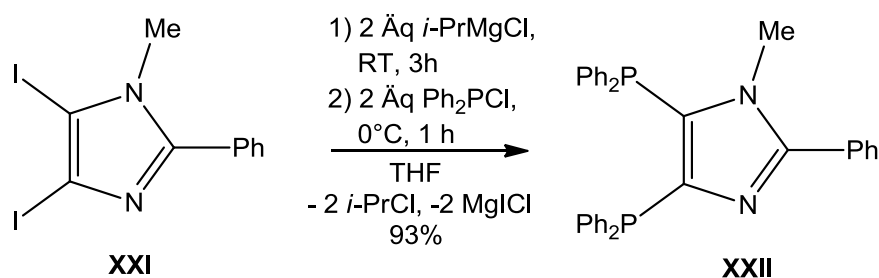
günstig erwerbbar. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR Resonanzen der Verbindungen **XVIIa-h** liegen bei 7-8 ppm,<sup>[64]</sup> von den Verbindungen **XV** und **XX** liegen keine Daten vor.



**Abbildung 5:** Synthese 4-substituierter phosphorhaltiger Imidazol-Derivate

(Bz = Benzyl, Et<sub>2</sub>O = Diethylether, MeCN = Acetonitril, R = organischer Rest  
**[a = n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>; b = PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>; c = Ph; d = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; e = 3,4-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; f = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; g = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; h = 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>], Ph = Phenyl, THF = Tetrahydrofuran).<sup>[63-65]</sup>**

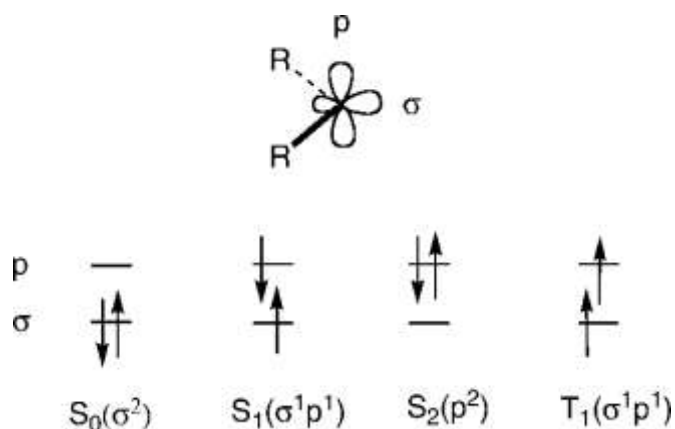
Das einzige Beispiel einer Metallierungsreaktion, die zu einem phosphorhaltigen Rückgrat-substituierten Produkt führt, ist die Synthese von Verbindung **XXII** (**Abbildung 6**). Hier wird 1-Methyl-2-phenyl-4,5-diodimidazol (**XXI**) mit zwei Äquivalenten Isopropylmagnesiumchlorid umgesetzt und anschließend mit Diphenylchlorophosphan zur Reaktion gebracht. Das in sehr guter Ausbeute erhaltene Produkt **XXII** zeigt im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum ein AB-System bestehend aus zwei Dubletts mit einer  $^3J_{P,P}$ -Kopplung von 76.6 Hz.<sup>[67]</sup>



**Abbildung 6:** Synthese eines 4,5-disubstituierten phosphorhaltigen Imidazol-Derivats (Me = Methyl, Ph = Phenyl, *i*-Pr = Isopropyl, THF = Tetrahydrofuran).<sup>[67]</sup>

### I.1.2 Carbene

Carbene sind reaktive, neutrale Verbindungen zweiwertigen Kohlenstoffs, in denen das Kohlenstoffatom ein Elektronensextett aufweist.<sup>[68]</sup> Auch wenn Carbene schon im 19. Jahrhundert die Chemiker beschäftigten, so gehören sie auch heute noch zu den aktivsten beforschten und aktuellen Forschungsgebieten der Molekülchemie, was nicht zuletzt an den in den letzten 20 Jahren vielfältigen, neu entwickelten Anwendungsmöglichkeiten liegt.<sup>[69]</sup> Carbene besitzen zwei freie Elektronen, die die zwei nicht-bindenden Orbitale auf unterschiedliche Arten besetzen können (siehe **Abbildung 7**). Das Orbital, das in der durch R-C-R aufgespannten Ebene liegt, wird als  $\sigma$  bezeichnet, das senkrecht dazu stehende Orbital  $\pi$ .

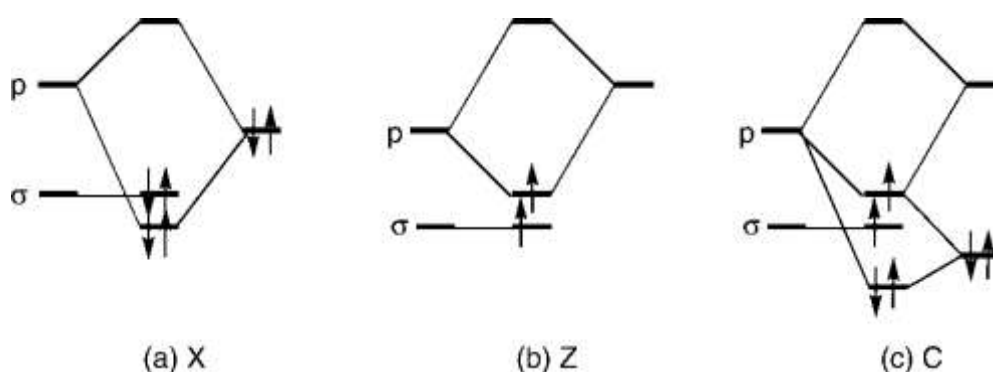


**Abbildung 7:** Singulett- und Triplett-Carbene.<sup>[70]</sup>

Sind die beiden Elektronen in einem Orbital gepaart, so spricht man von einem Singulett-Carben, sind sie ungepaart von einem Triplett-Carben. Die meisten Singulett-



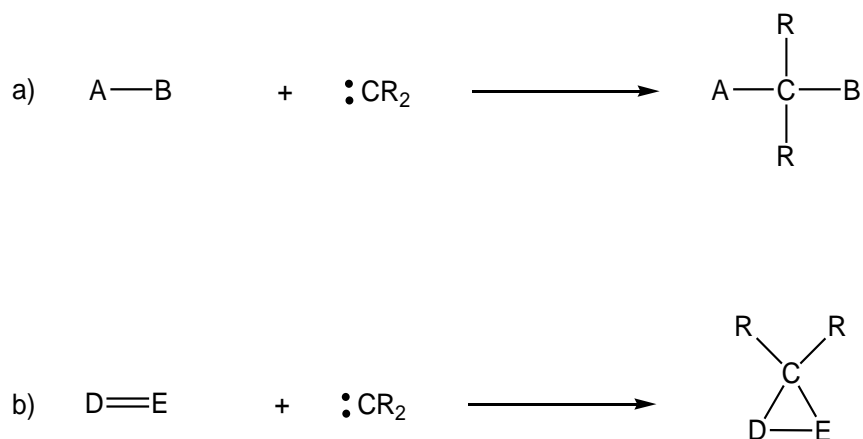
Carbene weisen eine gewinkelte Struktur auf, wohingegen Triplet-Carbene linear sind. Gemäß der Hund'schen Regel sind Triplet-Carbene bevorzugt, jedoch kann es durch Substituenteneffekte am Carbenatom zu einer Stabilisierung eines Singulett-Grundzustands kommen. Die Substituenten können dabei sowohl induktive als auch mesomere Effekte aufweisen (**Abbildung 8**). Substituenten mit einem +I-Effekt ( $\sigma$ -elektronenschiebend) führen zu einer Stabilisierung des Triplet-Grundzustands, Substituenten mit einem -I-Effekt ( $\sigma$ -elektronenziehend) führen dementsprechend zu einer Stabilisierung des Singulett-Grundzustands.



**Abbildung 8:** Unterschiedliche Substituenteneinflüsse auf ein Carben: (a) ein X-Substituent (+M-Effekt,  $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{OR}$ ,  $\text{SR}$ ,  $-\text{Hal}$ ), (b) ein Z-Substituent (-M-Effekt,  $-\text{COR}$ ,  $-\text{SOR}$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}$ ,  $-\text{NO}$ ,  $-\text{NO}_2$ ) und (c) ein C-Substituent (konjugierende Gruppe, Alkene, Alkine, Arene).<sup>[70]</sup>

Bei mesomeren Effekten verhält es sich genau entgegengesetzt: +M-Effekte ( $\pi$ -elektronenschiebend, X-Substituent) stabilisieren den Singulett-Grundzustand, -M-Effekte ( $\pi$ -elektronenziehend, Z-Substituent) stabilisieren den Triplet-Grundzustand (siehe **Abbildung 8**). Besonders stabilisierte Singulett-Carbene ergeben sich so z.B. wenn das Carbenzentrum von zwei X-Substituenten flankiert wird. In der Synthesechemie sind Singulett-Carbene nützlicher als Triplet-Carbene, da sie im Gegensatz zu Letzteren konzertierte, gut vorhersagbare und selektive Reaktionen eingehen. Typische Reaktionen sind Insertionen, Cycloadditionen, Umlagerungen und Dimerisierungen (siehe **Abbildung 9**). Die Insertion von Singulett-Carbenen erfolgt dabei unter Retention der Konfiguration nach dem Doering-Prinzbach-Mechanismus.<sup>[71]</sup> Cycloadditionen, meist an C-C-Mehrfachbindungen, können zum Abfang und indirektem Nachweis von Carbenen genutzt werden. Es kommt dabei zur Bildung von Dreiringen, die auch präparativ genutzt werden

können. Carbene treten auch in einigen Namensreaktionen der organischen Chemie, wie z.B. der Arndt-Eistert-Synthese oder der Friedländer-Chinolin-Synthese auf.<sup>[72]</sup>



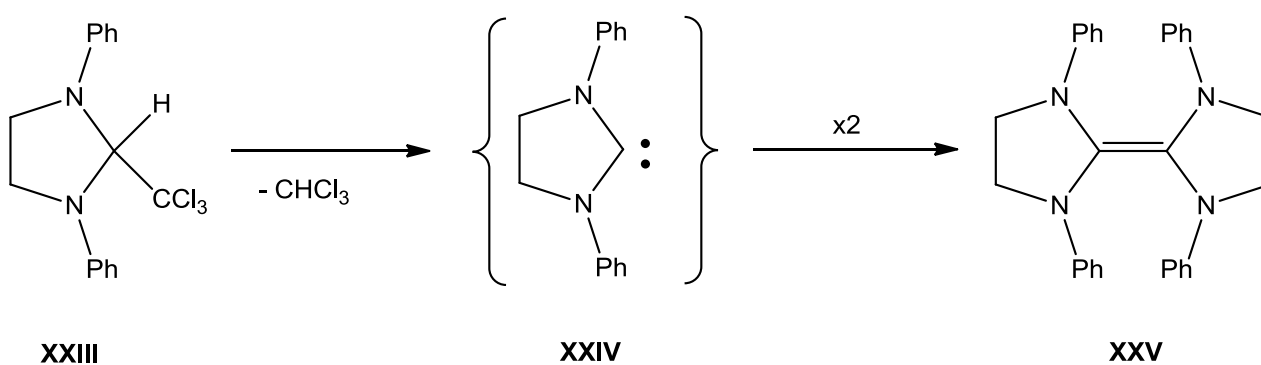
**Abbildung 9:** Typische Reaktionen von Singulett-Carbenen:

a) Insertion

b) Cycloaddition, hier an eine Doppelbindung.<sup>[72]</sup>

### I.1.3 N-heterocyclische Carbene

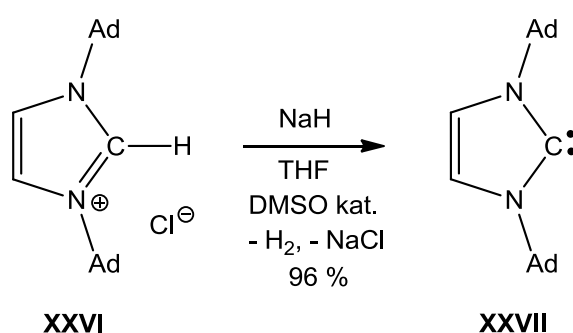
Bei N-heterocyclischen Carbenen (kurz: NHC's) handelt es sich um einen Spezialfall von doppelt X-substituierten Singulett-Carbenen. Hier sind die beiden X-Substituenten Bestandteil eines heterocyclischen Systems, im gesättigten Fall des Imidazolidins, im ungesättigten Fall des Imidazols.



**Abbildung 10:** Erste Experimente von *Wanzlick et al.* zu N-heterocyclischen Carbenen (Ph = Phenyl).<sup>[73]</sup>

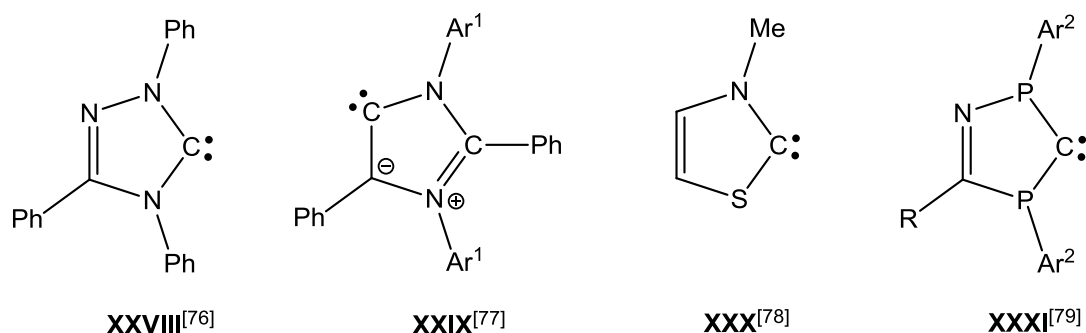
Schon 1962 hatte *Wanzlick* erste Hinweise darauf, dass N-heterocyclische Carbene

besonders stabil sein sollten,<sup>[73]</sup> jedoch gelang es ihm nicht, diese in Substanz zu isolieren. Er konnte allerdings nachweisen, dass das aus dem Imidazolidin-Derivat **XXIII** durch Abspaltung von Chloroform über das postulierte Carben-Intermediat **XXIV** gebildete Dimere **XXV** (**Abbildung 10**) in Reaktionen mit diversen Abfangreagenzien (z.B. Wasser, Alkohole, Säuren) carbenartig reagiert und schlug somit ein Gleichgewicht zwischen **XXIV** und **XXV** vor.<sup>[73]</sup> Die hier gezeigten Bisimidazolidine **XXV** wurden später von *Lappert et al.* zur Synthese der ersten *N*-heterocyclischen Metall-Carben-Komplexe verwendet.<sup>[74]</sup> Bis zur Isolierung des ersten *N*-heterocyclischen Carbenderivats **XXVII** durch *Arduengo et al.* sollte es jedoch bis zum Jahr 1991 dauern (**Abbildung 11**).<sup>[75]</sup>



**Abbildung 11:** Erste Synthese eines stabilen, *N*-heterocyclischen Carbens nach *Arduengo et al.* (Ad = 1-Adamantyl, DMSO = Dimethylsulfoxid, THF = Tetrahydrofuran).<sup>[75]</sup>

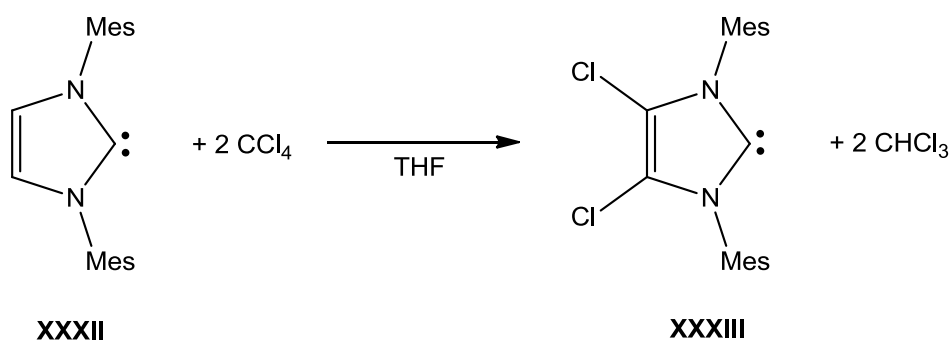
Seit dieser Zeit wurden nicht nur verschiedenste *N*-Substituenten eingesetzt, gesättigte und ungesättigte Derivate synthetisiert, sondern auch solche, die drei Stickstoffatome **XXVIII** (*Enders*-Typ-Carbene) aufweisen, solche die eine Carben-Funktion im Rückgrat enthalten (anormale NHC's) **XXIX**,<sup>[76,77]</sup> oder solche mit anderen Heteroatomen **XXX**, **XXXI** (siehe **Abbildung 12**).<sup>[78,79]</sup> *N*-heterocyclische Carbene haben vielfältige Anwendungen gefunden. So werden sie zum Einen als Liganden in der Organometallkatalyse verwendet, können aber auch eigenständig als Organokatalysatoren verwendet werden; zum Anderen haben sie auch Einzug in die Materialchemie und die Medizinische Chemie gehalten.<sup>[80-82]</sup> Als mit eine der wichtigsten Anwendungen sei hier die von Grubbs-Katalysatoren in der Olefin-Metathese erwähnt.<sup>[83,84]</sup> Dieser Reaktionstyp wurde maßgeblich von *Y. Chauvin*, *R. R. Schrock* und *R. H. Grubbs* entwickelt und seiner Bedeutung durch die Verleihung des Chemie-Nobelpreises des Jahres 2005 Ausdruck verliehen.<sup>[85]</sup>



**Abbildung 12:** Heterocyclische Carbene mit verschiedenartigen Nachbaratomen (Ar<sup>1</sup> = 2,6-di-Isopropylphenyl, Ar<sup>2</sup> = 2,4,6-tri-*tert*-Butylphenyl).<sup>[76-79]</sup>

#### I.1.4 Rückgrat-substituierte *N*-heterocyclische Carbene

Unter Rückgrat-substituierten *N*-heterocyclischen Carbenen werden solche verstanden, die Substituenten an einem oder beiden Kohlenstoffatomen im Rückgrat des Ringes aufweisen (Positionen 4 und/oder 5), ohne ringanellierte Verbindungen miteinzuschließen. Bedingt durch die dem Imidazol zugrunde liegende Reaktivität sind diese deutlich schwieriger zu synthetisieren als *N*-substituierte Derivate (Positionen 1 und/oder 3). Bei der Mehrzahl der bekannten Verbindungen handelt es sich um symmetrisch doppelt substituierte Ringe. Als Substituenten wurden Halogene (Chlorid,<sup>[86,87]</sup> Bromid<sup>[88]</sup>), Pseudohalogene (Cyano-<sup>[89,90]</sup>), Alkyl- (Methyl-,<sup>[91-93]</sup> 1-Phenylethyl-,<sup>[94]</sup> *tert*-Butyl<sup>[95]</sup>), Aryl- (Phenyl-,<sup>[96]</sup> 4-substituierte Phenyle,<sup>[97]</sup> substituierte Thiophene<sup>[98,99]</sup>), Alkynyl-<sup>[100]</sup> und Estergruppen<sup>[101]</sup> verwendet. Nur sehr wenige Beispiele sind für asymmetrisch doppelt substituierte (Chloromethyl-/Methyl<sup>[102]</sup>) oder einfach substituierte Ringe (Methyl<sup>[103]</sup>) bekannt. Bei den Meisten dieser Verbindungen wurden zuerst die Substituenten angefügt und anschließend der Imidazolring aufgebaut, einige entstanden auch durch Reaktionen von *N*-heterocyclischen Carbenen (siehe **Abbildung 13**). Das erste veröffentlichte Rückgrat-substituierte *N*-heterocyclische Carben war Verbindung **XXXIII**. Sie zeichnet sich besonders dadurch aus, dass sie noch deutlich stabiler als gewöhnliche *N*-heterocyclische Carbene ist. Sie kann z.B. für mehrere Tage feuchter Laborluft ohne nennenswerte Zersetzung ausgesetzt werden.<sup>[86]</sup>

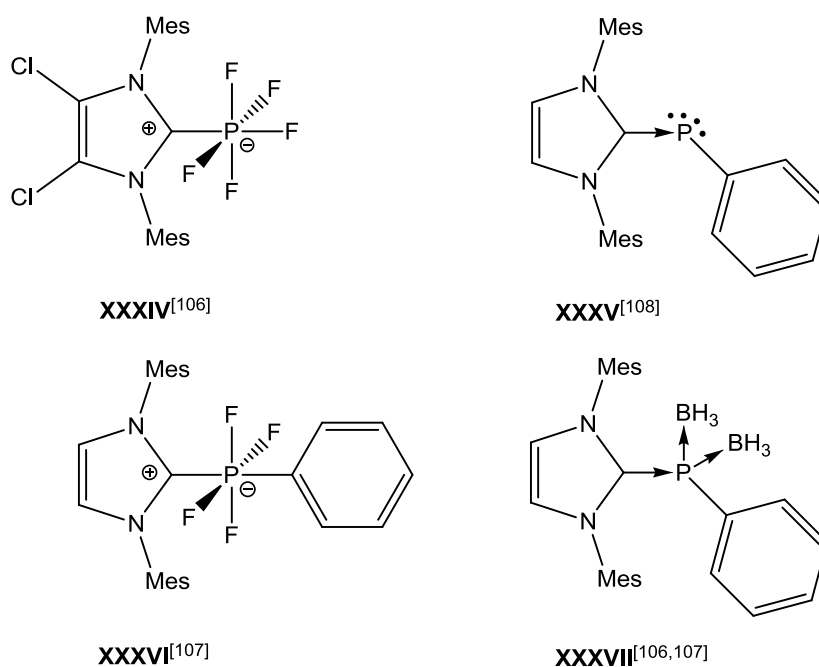


**Abbildung 13:** Darstellung eines Rückgrat-substituierten *N*-heterocyclischen Carbens (Mes = Mesityl [= 2,4,6-Trimethylphenyl], THF = Tetrahydrofuran).<sup>[86]</sup>

Die höhere Stabilität von Verbindung **XXXIII** im Vergleich zu **XXXII** kann nicht durch strukturelle oder sterische Effekte erklärt werden, sondern *Arduengo et al.* schlagen vor, dass die Kombination von  $\sigma$ -elektronenziehenden und  $\pi$ -elektronenschiebenden Eigenschaften der Chloratome den Hauptgrund für diese Stabilität liefert.<sup>[86]</sup> Diese Entdeckung hat verstärktes Interesse für diese Verbindungsklasse geweckt, um noch stabilere und robustere *N*-heterocyclische Carbene herstellen zu können. In der Folgezeit wurden auch die anderen, oben genannten, Substituenten auf ihre stabilisierende Wirkung hin untersucht.

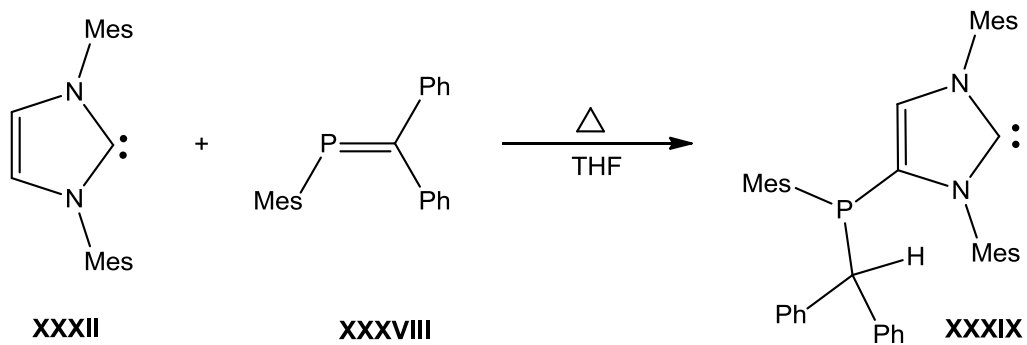
### I.1.5 *N*-heterocyclische Carbene mit phosphorhaltigen C-Substituenten

Phosphorhaltige Substituenten zeichnen sich durch mehrere Vorteile aus: Sie sind sowohl elektronisch als auch sterisch äußerst variabel und können so leicht modifiziert werden, um die Einflüsse auf das *N*-heterocyclische Carben zu untersuchen. Außerdem stellt Phosphor als NMR-aktives Reinelement eine direkte Möglichkeit dar, auch spektroskopisch Einblick in die Bindungssituation und die möglichen Stabilisierungseffekte zu erhalten.<sup>[104,105]</sup> Umso erstaunlicher ist es, dass es bis heute kaum Beispiele für Verbindungen von *N*-heterocyclischen Carbenen mit phosphorhaltigen Gruppen gibt (vergleiche **Abbildung 14**). Die hier dargestellten Verbindungen **XXXIV-XXXVII** wurden alle durch Reaktion der freien *N*-heterocyclische Carbene mit phosphorhaltigen Verbindungen als Lewis-Säuren erhalten.<sup>[106-108]</sup> Sie tragen daher den Substituenten in Position 2.



**Abbildung 14:** Bekannte Addukte von *N*-heterocyclischen Carbene mit phosphorhaltigen Gruppen (Mes = Mesityl [= 2,4,6-Trimethylphenyl]).<sup>[106-108]</sup>

Nur ein einziges Beispiel, bei welchem der Substituent sich im Rückgrat befindet, wurde jüngst von *Gates et al.* berichtet (siehe **Abbildung 15**).<sup>[109]</sup> Verbindung **XXXIX** wurde durch Reaktion des *N*-heterocyclischen Carbens **XXXII** mit dem Phosphaalken **XXXVIII** erhalten, wobei die Reaktion nicht zu dem erwarteten 2-substituierten Produkt führte, sondern zu dem in 4-Position substituierten. Die <sup>31</sup>P-NMR Verschiebung von Verbindung **XXXIX** (-37.3 ppm) unterscheidet sich deutlich von Verbindung **XXXVIII** (233.0 ppm). Das Carben-Zentrum hat eine <sup>13</sup>C-NMR Resonanz von 220.3 ppm, welche im typischen Bereich für Imidazol-2-ylidene liegt. Es liegt als Dublett mit einer <sup>3+4</sup>J<sub>P,C</sub>-Kopplung von 4.5 Hz vor. Leider wurden keine Angaben über die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR Daten sowie J<sub>P,H</sub>-Kopplungen gemacht. Die Koordinationschemie von Verbindung **XXXIX** wurde untersucht. Bei Reaktion mit [(tth)AuCl] (tth = Tetrahydrothiophen) fungiert das Carben-Zentrum zuerst als Ligand, erst mit dem zweiten Äquivalent auch das Phosphor-Zentrum. Dies wird auch durch die <sup>31</sup>P-NMR Verschiebungen sichtbar: -36.4 ppm für die erste Koordinationsverbindung, -0.14 ppm für die Zweite.<sup>[109]</sup> Die <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebung von Verbindung **XXXIX** ähnelt der von Verbindung **XXII**, so dass davon auszugehen ist, dass P(III)-Rückgrat-substituierte Imidazol-Derivate eine <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebung um ca. -30 ppm aufweisen.



**Abbildung 15:** Synthese eines *P*-Rückgrat-substituierten *N*-heterocyclischen Carbens nach *Gates et al.* (Mes = Mesityl [= 2,4,6-Trimethylphenyl], Ph = Phenyl, THF = Tetrahydrofuran).<sup>[109]</sup>

## **I.2 Zielsetzung**

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Metallierung von Imidazol-Derivaten systematisch studiert und, nach Möglichkeit, selektive Wege gefunden werden, um in den Positionen 4 und/oder 5 mono- und disubstituierte phosphorhaltige Verbindungen zu erhalten.

Weitere Ziele waren:

- Bestimmung der spektroskopischen und massenspektrometrischen Eigenschaften und ggf. der Festkörperstrukturen.
- Studien zur Reaktivität durchzuführen, insbesondere in Hinblick auf ihre Eignung als Vorstufen für Metall-Carben-Komplexe und/oder freie *N*-heterocyclische Carbene.



### I.3 Literaturverzeichnis zu Kapitel I

- [1] D. Hellwinkel, *Die systematische Nomenklatur der organischen Chemie – Eine Gebrauchsanweisung*, Springer Verlag Berlin, 4. Auflage **1998**, 55.
- [2] T. Eicher, S. Hauptmann, *The Chemistry of Heterocycles*, Wiley-VCH Verlag Weinheim, 2. Auflage **2003**, 165-174.
- [3] M. R. Grimmett, *Science of Synthesis, Volume 12: Five-Membered Heteroarenes with Two Nitrogen or Phosphorus Atoms, Product Class 3: Imidazoles*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1. Auflage **2002**, 325-528.
- [4] E. Scholz, *Karl-Fischer-Titration*, Springer Verlag Berlin, 1. Auflage **1984**.
- [5] M. F. Perutz, H. Miurhead, J. M. Cox, L. C. Goaman, F. S. Mathews, E. L. McGandy, L. E. Webb, *Nature* **1968**, *219*, 29-32.
- [6] M. Begtrup, P. Larsen, *Acta Chem. Scand.* **1990**, *44*, 1050-1057.
- [7] B. Iddon, R. I. Ngochindo, *Heterocycles* **1994**, *38*, 2487-2568.
- [8] M. P. Groziak, L. Wie, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4296-4300.
- [9] G. Shapiro, M. Marzi, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3401-3404.
- [10] A. Wohl, W. Marckwald, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **1889**, *22*, 568-580.
- [11] Recherche SciFinder, 07.04.2010.
- [12] F. Schneider, U. Keup, S. Seeber, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **1969**, *350*, 635-640.
- [13] J. Huang, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, K. B. Capps, A. Bauer, C. D. Hoff, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1042-1045.
- [14] A. Lawson, H. V. Morley, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 1103-1108.
- [15] T. Ishikawa, *Eur. Pat. Appl.* **1993**, EP 573956/A2.
- [16] Y. Makino, Y. Abe, M. Ogawa, M. Takagi, S. Takenaka, K. Yamashita, *Eur. Pat. Appl.* **2001**, EP 1077264/A2.
- [17] M. K. Denk, S. Gupta, J. Brownie, S. Tajammul, A. J. Lough, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4477-4486.
- [18] A. J. Arduengo III, J. R. Moran, J. Rodriguez-Parada, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6153-6154.
- [19] P. Hassanaly, H. J. M. Dou, J. Metzger, G. Assef, J. Kister, *Synthesis* **1977**, 17-19.
- [20] W. A. Herrmann, C. Kocher, L. Goossen, *PCT Int. Appl.* **1997**, WO 9734875.
- [21] J. E. Scott, G. Henderson, *Biochem. J.* **1968**, *109*, 209-215.

- [22] C. Williamson, J. M. D. Storey, W. T. A. Harrison, *J. Chem. Crystal.* **2006**, *36*, 277-282.
- [23] L. V. Myt'ko, L. I. Lukashevich, I. F. Khirsanova, N. A. Verbitskaya, A. L. Ol'shanikova, *Agrokhimiya* **1987**, *7*, 51-58.
- [24] G. Weitzel, F. Schneider, H. Guglielmi, J. Sander, J. Durst, W. D. Hirschmann, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **1966**, *346*, 208-223.
- [25] D. M. Wolfe, P. R. Schreiner, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *17*, 2825-2838.
- [26] R. G. Wilde, J. J. Takasugi, S. Hwang, E. M. Welch, G. Cheng, *US Pat. Appl. Publ.* **2006**, US 2006167065.
- [27] X.-L. Tao, M. Lei, Y. G. Wang, *Syn. Commun.* **2007**, *37*, 399-408.
- [28] C.-O. Yang, D. M. Rotstein, S. S. Labadie, K. A. M. Walker, *Synlett* **1995**, *6*, 655-658.
- [29] A. Amery, J. W. Crook, V. R. Sharma, *Brit.* **1974**, GB 1363233.
- [30] G. V. Afanas'ev, A. K. Kadyrov, T. S. Yanovskaya, Z. G. Saidaliev, *Kauchuk i Rezina* **1977**, 17-19.
- [31] G. Gosselin, J. L. Limbach, L. B. Townsend, R. P. Panzica, *J. Het. Chem.* **1977**, *16*, 1185-1191.
- [32] M. Feroci, M. Orsini, A. Inesi, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2067-2070.
- [33] T. Kojima, N. Watanabe, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **1995**, JP 06051455/A.
- [34] W. J. Humphlett, R. G. Mowrey, *US* **1979**, US 4168169.
- [35] J. C. Hacklett, Y.-W. Kim, B. Su, R. W. Brueggermeier, *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, *13*, 4063-4070.
- [36] D. Das, G. Roy, G. Mugesh, *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 7313-7317.
- [37] M. S. Chernov'yants, A. O. Dolinkin, A. V. Chernyshev, E. V. Khohlov, E. G. Golovanova, *J. Pharm. Scie.* **2010**, *93*, 1567-1573.
- [38] G. Steiner, H. Kopacka, K.-H. Ongania, K. Wurst, P. Preishuber-Pfuegl, B. Bildstein, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *7*, 1325-1333.
- [39] J. P. Chupp, J. J. D'Amico, K. L. Peschinsky, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3553-3559.
- [40] K. Araki, T. Murata, K. Gunjima, N. Nakakura, E. Shimojo, C. Arnold, W. Hempel, D. Jans, O. Malsam, J. M. Waibel, *PCT Int. Appl.* **2003**, WO 2003097604/A1.
- [41] R.-S. Zeng, J.-P. Zou, S.-J. Zhi, J. Chen, Q. Shen, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1657-1659.
- [42] S. Kim, S. Lee, *Bull. Kor. Chem. Soc.* **1990**, *11*, 574.
- [43] Y. B. Huang, W.-G. Jia, G.-X. Jin, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 86-90.
- [44] C. Kaepplinger, R. Beckert, G. Braunerova, L. Zahajska, A. Darsen, H. Goerls, *Sulfur Lett.* **2003**, *26*, 141-147.
- [45] G. B. Barlin, S. J. Ireland, *Aus. J. Chem.* **1984**, *37*, 1057-1064.

- [46] R. Ketcham, E. Schaumann, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3748-3750.
- [47] M. Wenzel, R. Beckert, W. Guenther, H. Goerls, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, *1*, 183-187.
- [48] A. M. Hassanein, Y. L. Aly, I. S. El-Hallag, E. Hammam, K. El-Sheikh, *Delta J. Scie.* **1994**, *18*, 87-105.
- [49] J. B. Baell, G. A. Holloway, *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 2719-2740.
- [50] H. D. Porter, W. D. Peterson, *Org. Synth.* **1940**, *20*, 73-74.
- [51] B. Boubia, S. Samreth, K. Ou, E. Chaput, P. Ratel, A. Edgar, *Fr. Demande* **2004**, FR 2845384/A1.
- [52] A. Schoenberg, E. Singer, W. Stephen, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1581-1588.
- [53] D. S. Cooper, *Lancett* **2003**, *362*, 459-468.
- [54] D. S. Cooper, *N. Engl. J. Med.* **2005**, *352*, 905-917.
- [55] J. D. Harper, *US Patent* **1999**, US 5.962.586.
- [56] G. S. Bokisa, W. J. Willis, *US Patent* **1996**, US 5.554.211.
- [57] Recherche SciFinder, 12.01.2010.
- [58] M. V. N. Reddy, A. V. R. Ravi, C. S. Reddy, C. N. Raju, *South African J. Chem.* **2008**, *61*, 43-46.
- [59] J. Kowalska, M. Lewdorowicz, J. Zuberek, E. Grudzien-Nogalska, E. Bojarsaka, J. Stepinski, R. E. Rhoads, E. Darzynkiewicz, R. E. Davis, J. Jemielity, *RNA* **2008**, *14*, 1119-1131.
- [60] L. P. Spencer, R. Altwer, P. Wie, L. Gelmini, J. Gauld, D. W. Stephan, *Organometallics* **2003**, *22*, 3841-3854.
- [61] R. A. Singer, N. J. Tom, H. N. Frost, W. M. Simon, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 4715-4718.
- [62] S. Harkal, F. Rataboul, A. Zapf, C. Fuhrmann, T. Riermeier, A. Monsees, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1742-1748.
- [63] C. Kanazawa, S. Kamijo, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10662-10663.
- [64] W. Huang, C. Yuan, *Synthesis* **1996**, 511-513.
- [65] P. A. Bartlett, J. T. Hunt, J. L. Adams, J.-C. E. Gehret, *Bioorg. Chem.* **1978**, *7*, 421-436.
- [66] U. Schöllkopf, R. Schröder, D. Stafforst, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, *1*, 44-53.
- [67] U. Berens, *PCT Int. Appl.* **2003**, WO 2003031456/A2.
- [68] J. Hine, *Carbene Chemistry*, Ronald Press New York, **1964**.
- [69] Sonderheft Carbene, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3209-3884.
- [70] K. Hirai, T. Itoh, H. Tomioka, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3275-3382.

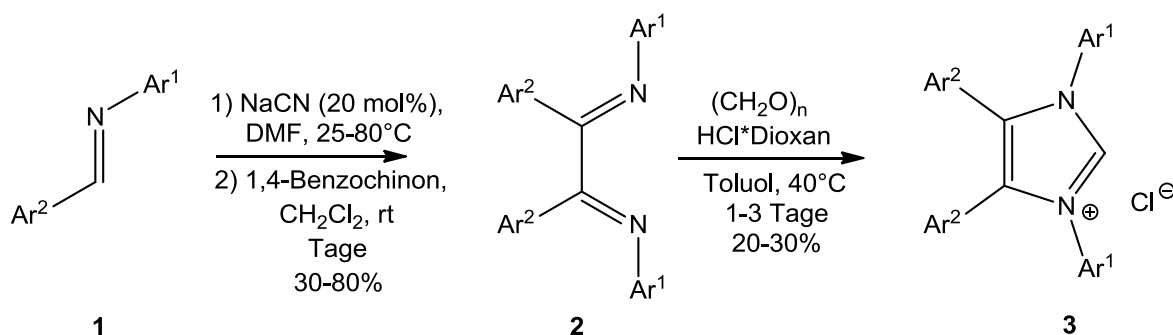
- [71] H. V. E. Doering, H. Prinzbach, *Tetrahedron* **1959**, *6*, 24-30.
- [72] T. Laue, A. Plagens, *Namen- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie*, Vieweg+Teubner Verlag Wiesbaden, 5. Auflage **2006**.
- [73] H. W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 129-134; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 75-80.
- [74] M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 185-214.
- [75] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [76] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. Teles, J. Henrique, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1119-1122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1021-1023.
- [77] E. Aldeco-Perez, A. J. Rosenthal, B. Donnadiou, P. Parameswaran, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2009**, *326*, 556-559.
- [78] H. G. Raubenheimer, P. J. Olivier, L. Lindeque, M. Desmet, J. Hrušak, G. J. Kruger, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *544*, 91-100.
- [79] D. Martin, A. Baceiredo, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1728-1731; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 1700-1703.
- [80] W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15075-15077.
- [81] N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3046-3058; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2988-3000.
- [82] K. M. Hindi, M. J. Panzner, C. L. Cannon, W. J. Youngs, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3859-3884.
- [83] P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 3025-3028; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2039-2041.
- [84] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953-956.
- [85] K. Harries-Rees, Y. Chauvin, R. H. Grubbs, R. R. Schrock, *Chemistry World* **2005**, *2*, 42-44.
- [86] A. J. Arduengo III, F. Davidson, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, D. Khasnis, W. J. Marshall, T. K. Prakasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12742-12749.
- [87] M. J. Panzner, A. Deeraska, A. Smith, B. D. Wright, K. M. Hindi, A. Kascatan-Nebioglu, A. G. Torres, B. M. Judy, C. E. Hovis, J. K. Hilliard, R. J. Mallett, E. Cope, D. M. Estes, C. L. Cannon, J. G. Leid, W. Y. Youngs, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1739-1745.
- [88] S. G. Alexander, M. L. Cole, S. K. Furfari, M. Kloth, *Dalton Trans.* **2009**, 2909-2911.
- [89] D. M. Khramov, E. L. Rosen, J. A. V. Er, P. D. Vu, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 6853-6862.
- [90] D. M. Khramov, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2007**, *26*, 6042-6049.

- [91] A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530-5534.
- [92] F. Hanasaka, K.-I. Fujita, R. Yamaguchi, *Organometallics* **2006**, *25*, 4643-4647.
- [93] R. A. Kunetskiy, I. Cisarova, D. Saman, I. M. Lyapkalo, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9477-9485.
- [94] A. P. Dove, A. Li, R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, D. A. Culkin, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Chem. Commun.* **2006**, *27*, 2881-2883.
- [95] G. Occhipinti, H.-R. Bjorsvik, V. R. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6952-6964.
- [96] A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, R. Kraftczyk, W. J. Marshall, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2062-2064; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1963-1965.
- [97] J. W. Ogle, J. Zhang, J. H. Reibenspies, K. A. Abboud, S. A. Miller, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3677-3680.
- [98] V. W.-W. Yam, J. K.-W. Lee, C.-C. Ko, N. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 912-913.
- [99] A. B. Powell, C. W. Bielawski, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18232-18233.
- [100] R. Faust, B. Gobelt, *Chem. Commun.* **2000**, 919-920.
- [101] K. Hara, Y. Kanamori, M. Sawamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 1781-1786.
- [102] S. Gaillard, A. M. Z. Slawin, A. T. Bonura, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2010**, *29*, 394-402.
- [103] F. Hannig, G. Kehr, R. Froehlich, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5959-5972.
- [104] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Band 3: P-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 2. Auflage **1997**.
- [105] O. Kühl, *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy*, Springer Verlag Berlin, 1. Auflage **2008**.
- [106] A. J. Arduengo III, F. Davidson, R. Kraftczyk, W. J. Marshall, R. Schmutzler, *Monatshefte für Chemie* **2000**, *131*, 251-265.
- [107] A. J. Arduengo III, J. Carmalt, J. A. C. Clyburne, A. H. Cowley, R. Pyati, *Chem. Commun.* **1997**, 981-982.
- [108] A. J. Arduengo III, R. Kraftczyk, W. J. Marshall, R. Schmutzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3381-3382.
- [109] J. Bates, P. Kennepohl, D. P. Gates, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 10028-10031; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9844-9847.

## II DISKUSSION DER ERGEBNISSE

II.1 Vorüberlegungen zu denkbaren Vorstufen für *N*-heterocyclische Carbene mit phosphorhaltigen Rückgrat-Substituenten

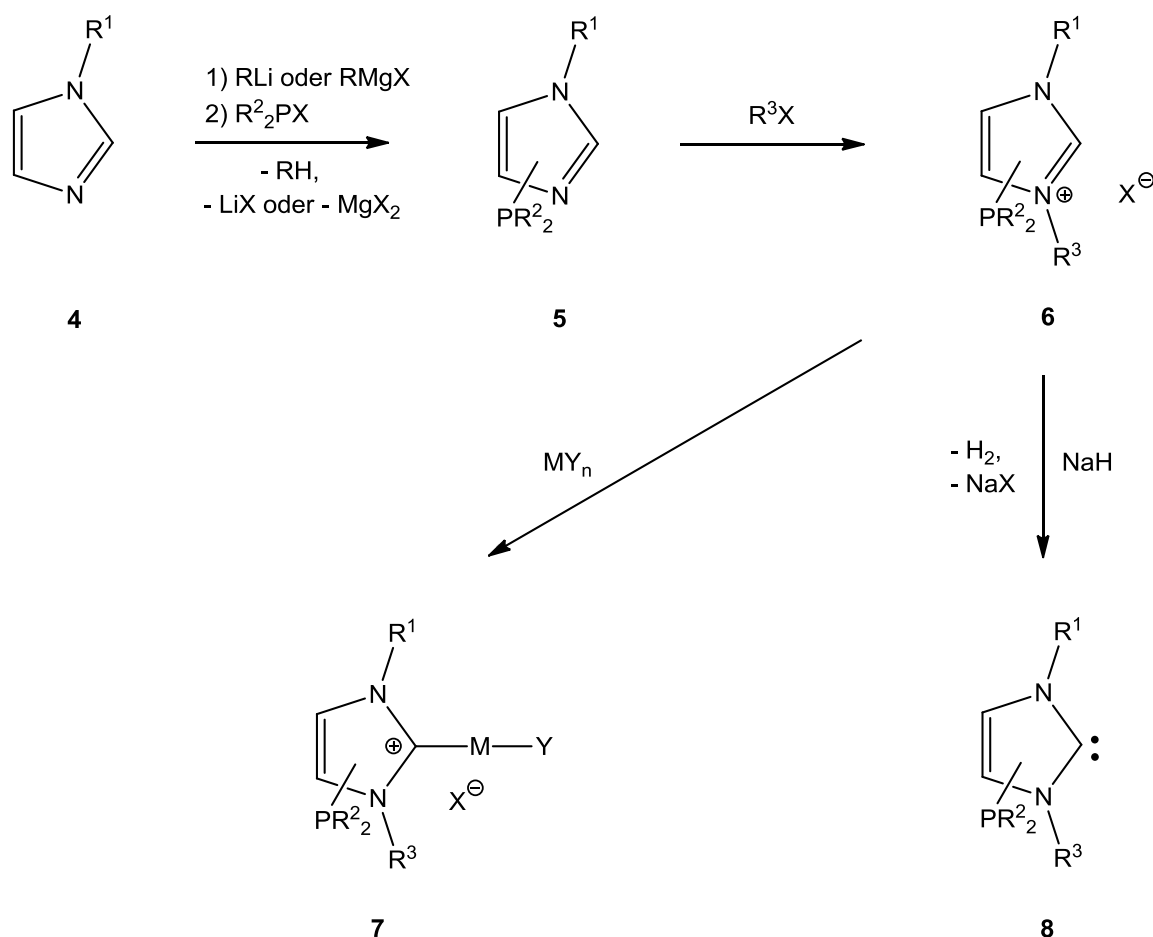
Das in der Einleitung gezeigte Beispiel **XXXIX** war durch die unerwartete Reaktion eines freien *N*-heterocyclischen Carbens entstanden.<sup>[109]</sup> Eine mögliche Frage lautete daher, wie es möglich sein könnte, zuerst den phosphorhaltigen Substituenten in das Molekül einzuführen und anschließend das freie *N*-heterocyclische Carben oder einen Metall-Carben-Komplex zu generieren. Würde man der üblichen Route zur Synthese Rückgrat-substituierter *N*-heterocyclischer Carbene folgen (**Abbildung 16**), hier am Beispiel aromatisch substituierter *N*-heterocyclischer Carbene, so würden diese durch Deprotonierung eines Imidazoliumsalzs **3** gewonnen werden können. Dieses wurde in einer 2-Stufen Synthese aus einem Imin **1**, das zu einem Bis-imin **2** gekuppelt wurde, hergestellt. Diese Syntheseroute war auch für anders substituierte Imine etabliert.<sup>[89,90]</sup> Um diese Synthese auf phosphorhaltige Substituenten zu übertragen, würde man als Startmaterial ein Phosphaformamidin ( $\text{Ar}^2 = \text{PR}_2$ ) einsetzen müssen. Diese waren jedoch zu Beginn dieser Arbeit nicht bekannt und sind erst kürzlich erstmals synthetisiert worden.<sup>[110]</sup>



**Abbildung 16:** Synthese Rückgrat-substituierter Carbovorstufen ( $\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 =$  aromatischer Rest, DMF = N,N-Dimethylformamid).<sup>[97]</sup>

Des Weiteren wies der Reaktionsschritt von **2** nach **3** eine nicht zufriedenstellende Ausbeute von bestenfalls 30% auf, und die hier gezeigte Route würde nicht ohne weiteres auf monosubstituierte oder mit verschiedenen Resten im Rückgrat substituierte Verbindungen

ausweitbar sein. Aus diesem Grund sollte ein anderes Syntheschema, wie in **Abbildung 17** gezeigt, zur Darstellung von Vorstufen von *P*-Rückgrat-substituierten Verbindungen verwendet werden.

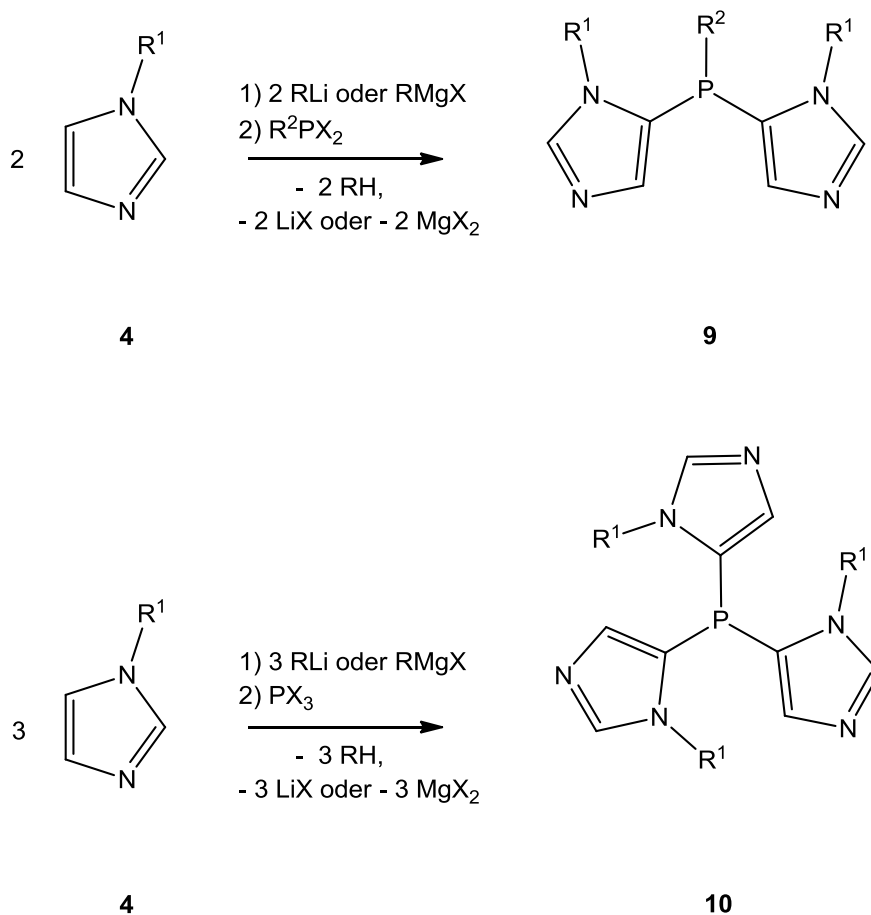


**Abbildung 17:** Verwendetes Syntheschema zur Generierung von phosphorhaltigen Metall-Carben-Komplexen **7** und *N*-heterocyclischen Carbenen **8** (R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> = organischer Rest, M = Metall, X = Cl, Br, I, Y = O, Acetat).

Ausgehend von einem 1-substituierten Imidazol **4** würde dieses in einer selektiven Metallierungsreaktion mit einem Diorganochlorphosphan zur Reaktion gebracht werden, so dass die im Rückgrat substituierte Verbindung **5** erhalten werden würde. Diese könnte dann zum Imidazoliumsalz **6** alkyliert werden, welches die direkte Vorstufe zu sowohl Metall-Carben-Komplexen **7**, als auch freien *N*-heterocyclischen Carbenen **8** sein würde. Der wichtigste Syntheseschritt würde hierbei die Umwandlung von **4** zu **5** sein, da die dem Imidazol zugrunde liegende Reaktivität eine Metallierungsreaktion in der 2-Position bevorzugen würde (vergleiche **Abbildung 2**). Eine zentrale Fragestellung würde es daher sein,

durch welche Parameter eine Reaktion in 2-Position vermieden werden konnte.

Ebenso könnten Organodichlorphosphane oder Trihalogenphosphane mit zuvor metallierten Imidazol-Derivaten zur Reaktion gebracht werden, die Reaktionsprodukte würden dann die Bis(imidazolyl)organylphosphane **9** bzw. Tris(imidazolyl)phosphane **10** sein (vergleiche **Abbildung 18**).



**Abbildung 18:** Analoge Metallierungsreaktionen mit Organodichlor- und Trihalogenphosphanen (R, R<sup>1</sup> = organischer Rest, X = Cl, Br, I).

Eine Auflistung für diese Arbeit verwendete, exemplarischer phosphorhaltiger Verbindungen befindet in **Abbildung 19**. Die Auswahlpunkte hierbei waren: Oxidationsstufe des Phosphors, elektronischer und sterischer Einfluss der Substituenten (Alkyl, Aryl, Aryloxy, Dialkylamino).



a) Diorganochlorphosphane:

Ph <sub>2</sub> PCl	<b>11</b> <sup>[111,112]</sup>	Ph <sub>2</sub> P(O)Cl	<b>12</b> <sup>[113,114]</sup>
(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PCl	<b>13</b> <sup>[115]</sup>	(PhO) <sub>2</sub> P(O)Cl	<b>14</b> <sup>[116,117]</sup>
Me <sub>2</sub> PCl	<b>15</b> <sup>[118,119]</sup>	Me <sub>2</sub> P(O)Cl	<b>16</b> <sup>[117,120]</sup>
<i>i</i> -Pr <sub>2</sub> PCl	<b>17</b> <sup>[121,122]</sup>		
(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PCl	<b>18</b> <sup>[123-125]</sup>		
(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PCl	<b>19</b> <sup>[125,126]</sup>		

b) Organodichlorphosphane:

PhPCl <sub>2</sub>	<b>20</b> <sup>[127,128]</sup>
Me <sub>2</sub> NPCl <sub>2</sub>	<b>21</b> <sup>[124,125]</sup>
<i>i</i> -Pr <sub>2</sub> NPCl <sub>2</sub>	<b>22</b> <sup>[129,130]</sup>

c) Trihalogenphosphane:

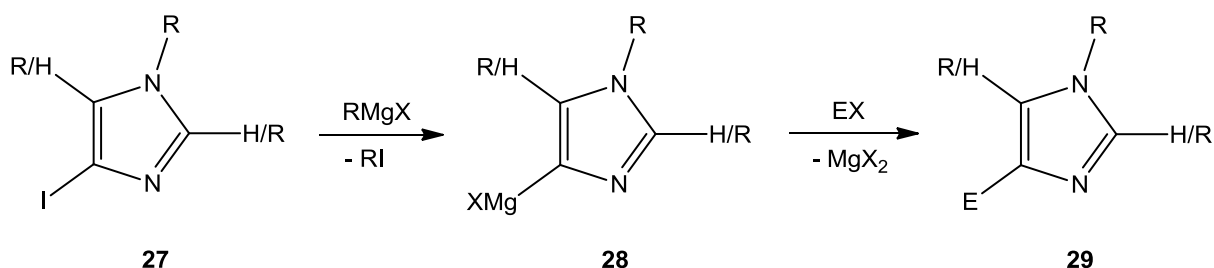
PCl <sub>3</sub>	<b>23</b> <sup>[131,132]</sup>	P(O)Cl <sub>3</sub>	<b>24</b> <sup>[131,132]</sup>
PBr <sub>3</sub>	<b>25</b> <sup>[131,132]</sup>		
PI <sub>3</sub>	<b>26</b> <sup>[133,134]</sup>		

**Abbildung 19:** Eingesetzte Phosphane (Et = Ethyl, Me = Methyl, Ph = Phenyl, *i*-Pr = Isopropyl).<sup>[111-134]</sup>

## II.2 Metallierungsreaktionen mit *Grignard*-Reagenzien an Imidazol-Derivaten

### II.2.1 Reaktionen von Imidazolen mit *Grignard*-Reagenzien

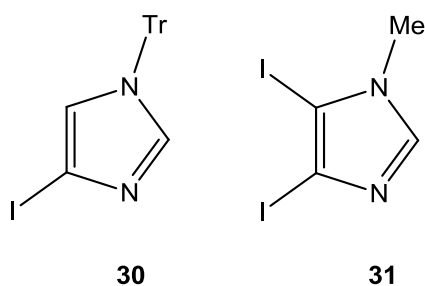
Die Reaktion vom Imidazol-Derivaten mit *Grignard*-Reagenzien ist seit langem etabliert und wurde mehrfach zur Synthese hochfunktioneller Imidazol-Derivate genutzt,<sup>[135-137]</sup> gewöhnlich wurden hierbei Iod-substituierte Imidazol-Derivate als Startmaterialien eingesetzt (**Abbildung 20**). Handelte es sich bereits um funktionalisierte Moleküle, so fand die Umsetzung bei tiefer Temperatur statt (ansonsten bei Raumtemperatur); in vielen Fällen wurden die Umsetzungen in Diethylether oder Dichlormethan durchgeführt.



**Abbildung 20:** Reaktion eines Imidazol-Derivats **27** mit einem *Grignard*-Reagenz (E = elektrophile Gruppe, R = organischer Rest, X = Halogen).<sup>[136]</sup>

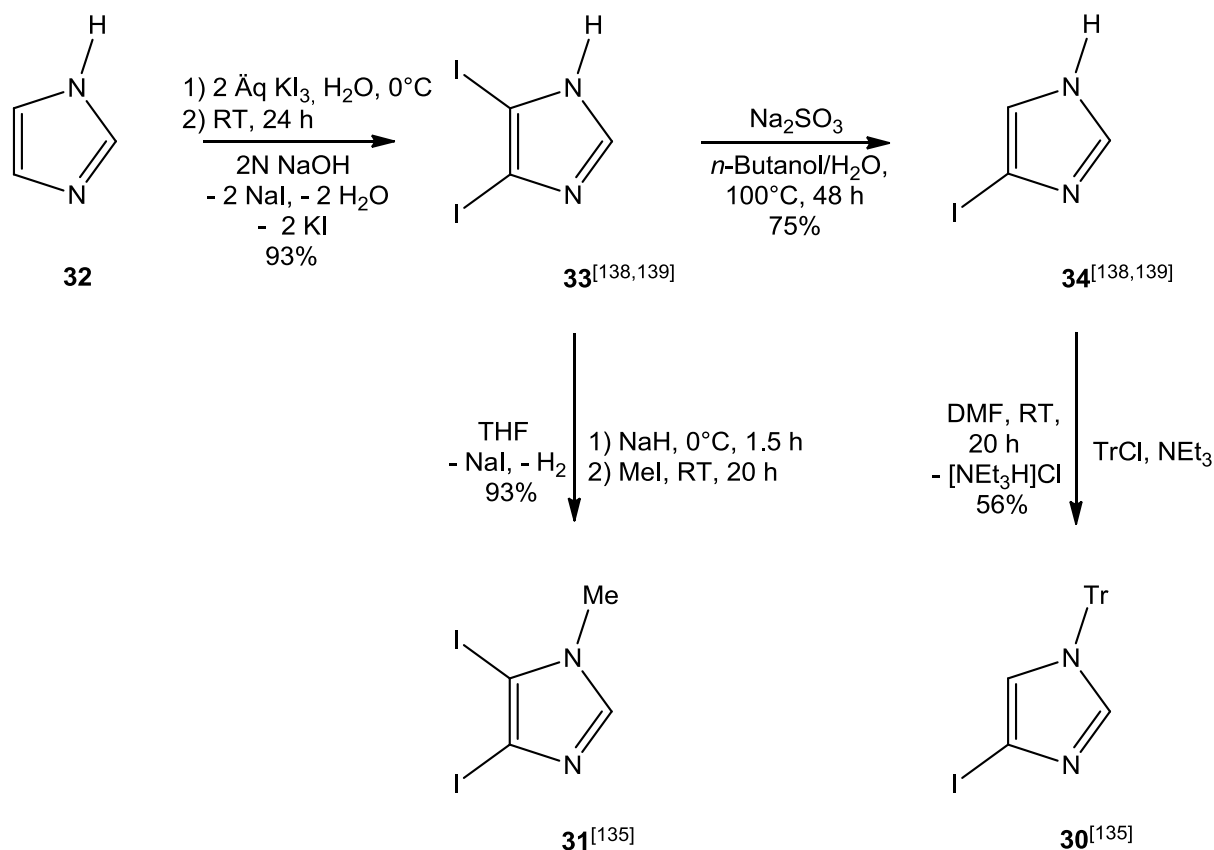
## II.2.2 Synthese der Edukte

Da die einzige, in der Literatur berichtete Metallierungsreaktion, die zu einem *P*-Rückgrat-substituierten Produkt führte, die Reaktion von 1-Methyl-2-phenyl-4,5-diodimidazol (**XXIII**) mit Isopropylmagnesiumchlorid und Diphenylchlorphosphan (**11**) war (vergleiche **Abbildung 6**),<sup>[67]</sup> wurde dieser Reaktionstyp im Folgenden näher untersucht. Als Startmaterialien dienten ein- und zweifach Iod-substituierte Imidazol-Derivate. Als Beispiel-Verbindungen wurden 1-Triphenylmethyl-4-iodimidazol (**30**) und 1-Methyl-4,5-diodimidazol (**31**) verwendet (**Abbildung 21**).<sup>[135]</sup>



**Abbildung 21:** Verwendete Iodimidazol-Derivate **30** und **31** (Me = Methyl, Tr = Trityl [= Triphenylmethyl]).

Von einer Verwendung von 1-Methyl-4-iodimidazol wurde abgesehen, da diese Verbindung sich nicht selektiv herstellen ließ, sondern, bedingt durch die annuläre Tautomerie, im 1 : 1 Gemisch mit 1-Methyl-5-iodimidazol. Nur bei Verwendung sterisch sehr anspruchsvoller Gruppen konnte die *N*-Alkylierungsreaktion selektiv in die 4-Position gelenkt werden.<sup>[135]</sup>



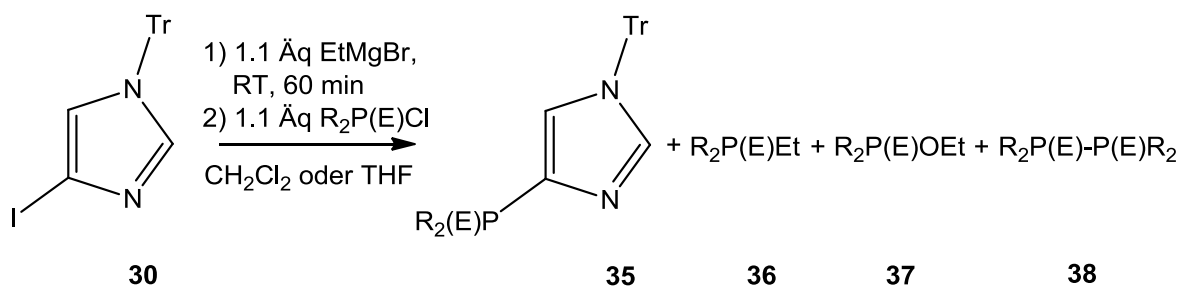
**Abbildung 22:** Synthese der Iodimidazole **30** und **31** (DMF = *N,N*-Dimethylformamid, Me = Methyl,  $NEt_3$  = Triethylamin, THF = Tetrahydrofuran, Tr = Trityl [= Triphenylmethyl]).<sup>[135,138,139]</sup>

Die Synthese beider Verbindungen erfolgte ausgehend von Imidazol (**32**), wobei zuerst eine Iodierungsreaktion durchgeführt wurde, d.h. **32** im Alkalischen mit einer Kaliumtriiodid-Lösung zu 4,5-Diiodimidazol (**33**) umgesetzt (**Abbildung 22**).<sup>[138,139]</sup> Um zu 1-Triphenylmethyl-4-iodimidazol (**30**) zu gelangen, wurde 4,5-Diiodimidazol (**33**) anschließend mit Natriumsulfit in einem Zweiphasengemisch zu 4(5)-Iodimidazol (**34**) reduziert.<sup>[138,139]</sup> 4(5)-Iodimidazol (**34**) wurde weiter mit Chlortriphenylmethan unter Verwendung von Triethylamin als Base in *N,N*-Dimethylformamid bei Raumtemperatur zu 1-Triphenylmethyl-4-iodimidazol (**30**) umgesetzt. Hierbei war es jedoch nicht gelungen, die Literaturausbeute von 56 % zu reproduzieren (max. isolierte Ausbeute 33%).<sup>[135]</sup> 1-Methyl-4,5-diiodimidazol (**31**) wurde durch Reaktion von 4,5-Diiodimidazol (**32**) mit Natriumhydrid und Iodmethan in Tetrahydrofuran in sehr guten Ausbeuten erhalten.<sup>[135]</sup>

### II.2.3 Reaktionen von 1-Triphenylmethyl-4-iodimidazol (**30**) mit *Grignard*-

## Reagenzien

Die Reaktionen von 1-Triphenylmethyl-4-iodimidazol (**30**) wurden mit Ethylmagnesiumbromid, wie in **Abbildung 23**, gezeigt durchgeführt.<sup>[140]</sup>



**Abbildung 23:** Reaktionen des Iodimidazols **30** (E = lone-pair, O, Et = Ethyl, R = organischer Rest, THF = Tetrahydrofuran, Tr = Trityl [=Triphenylmethyl]).

Für die Reaktion wurden Dichlormethan und Tetrahydrofuran als Lösemittel verwendet. In Diethylether kam es zu keiner Reaktion mit dem Imidazol-Derivat **30**, das einzige Reaktionsprodukt war Ethyldiphenylphosphan (**36**).<sup>[141]</sup> Als phosphorhaltige Komponenten wurden Diphenylchlorphosphan (**11**),<sup>[111,112]</sup> Diphenylchlorphosphanoxid (**12**),<sup>[113,114]</sup> Bis-(pentafluorphenyl)chlorphosphan (**13**)<sup>[115]</sup> und Diisopropylchlorphosphan (**17**)<sup>[121,122]</sup> eingesetzt. Die Reaktionen erwiesen sich als intensiv farbig, wobei die Farbe sowohl vom verwendeten Lösemittel, als auch vom eingesetzten Phosphan, abhängig war (siehe **Tabelle 1**). In den meisten Reaktionen war nach 24 Stunden noch die phosphorhaltige Komponente vorhanden (vergleiche **Tabelle 2**, zur groben Abschätzung der Verhältnisse der gebildeten Produkte wurde eine Integration im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum durchgeführt, hierbei wurde dem Signal mit dem geringsten Anteil willkürlich der Wert 1 zugeordnet), teilweise auch die oxidierte phosphorhaltige Komponente. Im Fall von Diisopropylchlorphosphan (**17**) kam es zu keiner Reaktion. Auch waren Produkte vorhanden, die durch Reaktion des Phosphans mit dem *Grignard*-Reagenz entstanden waren, wie Tetraphenyldiphosphanmonoxid (**38**)<sup>[142]</sup> oder Diorganylethoxyphosphan (**37**).<sup>[143]</sup> Dies alles deutete darauf hin, dass im Fall von **30** die Reaktion mit dem *Grignard*-Reagenz langsam war und nach einer Stunde bei Raumtemperatur noch nicht abgeschlossen. Bei den Reaktionen mit Diphenylchlorphosphanoxid (**12**) und Bis(pentafluorphenyl)chlorphosphan (**13**) fanden sich

auffällig verbreiterte Signale im Bereich um 18-20 ppm, die keine feststellbare  $J_{P,H}$ -Kopplung aufwiesen. Bei Weiterem fand sich außerdem ein Signal bei -8.7 ppm, welches ein mögliches Produkt **35** darstellen könnte, da es sowohl eine  $J_{P,F}$  als auch eine  $J_{P,H}$ -Kopplung aufwies. Letztere resultierte durch eine Kopplung zum C<sup>5</sup>-Proton des Imidazolrings. Ob es sich bei diesem Produkt um eine P(III) oder P(V)-Verbindung handelte, konnte nicht zweifelsfrei geklärt werden.

**Tabelle 1:** Farbbeobachtungen bei Reaktionen des Iodimidazols **30** mit Ethylmagnesiumbromid und anschließender Zugabe verschiedener Phosphane (DCM = Dichlormethan, E = Element, l.p. = lone-pair, R = organischer Rest, THF = Tetrahydrofuran).

R/E	Lösemittel	Farbe nach Zugabe	Farbe nach 1 h	Farbe nach 24 h
Ph/l.p.	DCM	orange-rosa	orange-pink	pinker Überstand, oranger Feststoff
Ph/l.p.	THF	orange	tief orange	oranger Überstand, gelber Feststoff
Ph/O	DCM	dunkelblau	dunkelblau	hellblauer Überstand, weißer Feststoff
Ph/O	THF	violett	violetter Überstand, gelber Feststoff	hellgelber Überstand, weißer Feststoff
<i>i</i> -Pr/l.p.	DCM	farblos	farblos, weißer Feststoff	rotgrauer Überstand, weißer Feststoff
<i>i</i> -Pr/l.p.	THF	farblos	farblos	gelblicher Überstand, weißer Feststoff
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> /l.p.	DCM	farblos	farblos, weißer Feststoff	hellroter Überstand, weißer Feststoff
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> /l.p.	THF	farblos	farblos	oranger Überstand, weißer Feststoff

Obwohl die Verschiebung eher für eine P(III)-Verbindung sprach, deutete das Vorhandensein der Kopplung, wie in Kapitel II.4 noch erläutert werden wird, eher auf eine P(V)-Verbindung hin. Dadurch, dass diese Reaktion so unselektiv war, bot sie sich nicht für eine Isolierung der Verbindung (mit dem zugehörigen, interessanten Signal) an. Im Gegensatz dazu war die Umsetzung von **30** mit Diphenylchlorphosphan (**11**) in Dichlormethan sehr selektiv. Nur ein einziges Produkt wurde gebildet, bei dem es sich nach Verschiebung (17.2 ppm) und Kopplung zu den *ortho*-Protonen der Phenylringe (12.7 Hz, quin br) um eine P(V)-Verbindung handeln musste. Da im <sup>1</sup>H-NMR keine an Phosphor gebundenen Ethylgruppen sichtbar waren, konnte das von der Verschiebung ebenfalls in Frage kommende

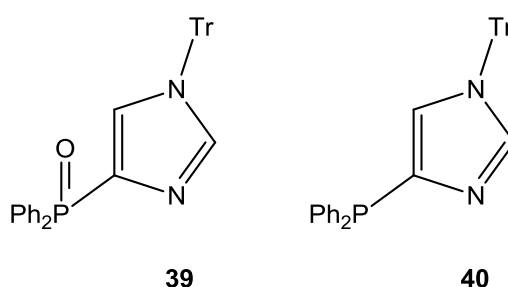
Phosphoniumsalz, welches sich durch Reaktion mit dem in der Reaktionsmischung vorhandenem Iodethan bilden könnte, ausgeschlossen werden. Es handelte sich also wahrscheinlich um das Phosphanoxid **39** (siehe **Abbildung 24**). Wurde die Reaktionsmischung für mehrere Tage bei Raumtemperatur gerührt, so entfärbte sich diese zu einem Gelbton. Dies wurde auch für die entnommenen NMR-Proben beobachtet. Diese entfärbten sich im Verlauf von ca. 15 Stunden, wurden aber wieder farbig, wenn man sie schüttelte. In den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurde eine Verschiebung des Signals von 17.2 nach 10.4 ppm beobachtet, im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum fand sich die Resonanz des Triphenylmethans (5.22 ppm, s,  $\text{Ph}_3\text{CH}$  [ $\text{CDCl}_3$ ])<sup>[144]</sup>.

**Tabelle 2:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Parameter der Produkte aus Reaktionen des Iodimidazols **30** mit Ethylmagnesiumbromid und verschiedenen Phosphanen (nach 24 Stunden, DCM = Dichlormethan, Imi = Imidazol, Ph = Phenyl, THF = Tetrahydrofuran).

Phosphan	DCM $^{31}\text{P}$ -NMR [ppm]/Integral	THF $^{31}\text{P}$ -NMR [ppm]/Integral
$\text{Ph}_2\text{PCI}$	82.3 $\text{Ph}_2\text{PCI}/1$ 17.2 $^3J_{\text{P,H}} = 12.7 \text{ Hz } \text{Ph}_2\text{P(O)}\text{-Imi}/1$	82.9 $\text{Ph}_2\text{PCI}/1$ 45.2 $\text{Ph}_2\text{P(O)Cl}/5$ 45.1/-20.4 $^1J_{\text{P,P}} = 224.4 \text{ Hz } \text{Ph}_2\text{P(O)PPh}_2/40$ 17.8 $^3J_{\text{P,H}} = 12.7 \text{ Hz } \text{Ph}_2\text{P(O)}\text{-Imi}/7$ -27.3 $^3J_{\text{P,H}} = 6.4 \text{ Hz } \text{Ph}_2\text{P-Imi}/7$
$\text{Ph}_2\text{P(O)Cl}$	37.1/1 21.0 breit/3	33.7/1 26.8/3 17.8 breit/6
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PCI}$	87.7 $^3J_{\text{P,F}} = 33.0 \text{ Hz } (\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P-O-Et}/1$ 71.9 $^3J_{\text{P,F}} = 39.4 \text{ Hz}/6$ 36.9 $^3J_{\text{P,F}} = 39.4 \text{ Hz } (\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PCI}/2$ 18.6 breit/20 12.1 $^3J_{\text{P,F}} = 36.9 \text{ Hz } (\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P(O)Cl}/10$ -8.7 $^3J_{\text{P,F}} = 30.5 \text{ Hz } ^3J_{\text{P,H}} = 2.5 \text{ Hz}/18$	87.7 $^3J_{\text{P,F}} = 33.7 \text{ Hz } (\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P-O-Et}/1$ 71.9 $^3J_{\text{P,F}} = 39.4 \text{ Hz}/18$ 36.9 $^3J_{\text{P,F}} = 39.4 \text{ Hz } (\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PCI}/5$ 18.6 breit/82 12.1 $^3J_{\text{P,F}} = 35.6 \text{ Hz } (\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P(O)Cl}/30$ -8.7 $^3J_{\text{P,F}} = 30.5 \text{ Hz } ^3J_{\text{P,H}} = 2.5 \text{ Hz}/60$

Dies deutete auf einen Bindungsbruch der C-N-Bindung der Triphenylmethyl-Gruppe hin, eventuell unter Bildung von Triphenylmethyl- und korrespondierenden Imidazolyl-Radikalen. Um dies zu überprüfen, wurde das Triphenylmethyl-Radikal durch Reaktion von Chlortriphenylmethan mit Zinkstaub in Benzol hergestellt<sup>[145]</sup> und dessen UV/Vis-Spektrum mit dem der Reaktionsmischung verglichen. Beide Spektren ähnelten sich stark ( $\lambda_{\text{max}} = 276 \text{ nm}$ ), jedoch gab es leichte Abweichungen in den Zahlenwerten, die vermutlich daher kamen, dass sich in der Reaktionsmischung noch andere farbige Verbindungen befanden. Die Farben der restlichen Reaktionsmischungen konnten nicht durch die alleinige Bildung von

Triphenylmethyl-Radikalen erklärt werden; EPR-Messungen konnten jedoch zu diesem Zeitpunkt in Bonn leider nicht durchgeführt werden. Wurde die Reaktion von **30** mit Ethylmagnesiumbromid und Diphenylchlorphosphan (**11**) nach 15 Stunden durch Zugabe einer gesättigten, wässrigen Ammoniumchlorid-Lösung beendet und das Produkt durch Extraktion gereinigt, so fand sich im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum nicht nur das Phosphanoxid **39**, sondern auch eine Verbindung mit einer Verschiebung von  $-29.9$  ppm ( $^3J_{\text{P,H}} = 6.4$  Hz [ $\text{CDCl}_3$ ]) sowie Diphenylphosphanoxid  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$  ( $22.7$  ppm,  $^1J_{\text{P,H}} = 481.9$  Hz,  $^3J_{\text{P,H}} = 11.4$  Hz),<sup>[146]</sup> in einem Verhältnis von 4 : 12 : 1. Letzteres resultierte aus der Reaktion von nicht abreagiertem Diphenylchlorphosphan (**11**) mit Wasser. Bei der neuen Verbindung handelte es sich mit aller Wahrscheinlichkeit um das Imidazol-substituierte Phosphan **40**, sowohl die im Vergleich zum Phosphanoxid **39** hochfeld-verschobene Resonanz, als auch die kleinere Kopplung zu den *ortho*-Phenyl Protonen deuteten darauf hin. Die Verschiebung ähnelte denen der bekannten Verbindungen **XXII** und **XXXIX**. Warum und wie sich aus dem alleinigen vorhandenen Phosphanoxid **39** das Phosphan **40** bildete, konnte nicht geklärt werden.

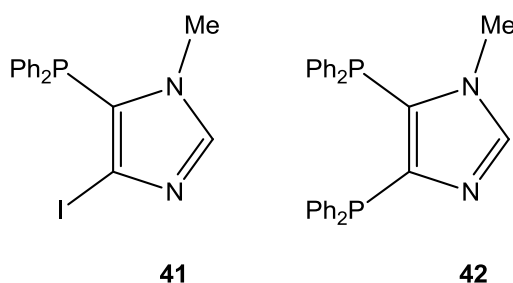


**Abbildung 24:** Postulierte Reaktionsprodukte der Reaktion von **30** mit Ethylmagnesiumbromid und Diphenylchlorphosphan (**11**) (Ph = Phenyl, Tr = Trityl [= Triphenylmethyl]).

#### II.2.4 Reaktionen von 1-Methyl-4,5-diiodimidazol (**31**) mit *Grignard*-Reagenzien

1-Methyl-4,5-diiodimidazol (**31**) wurde sowohl mit Ethylmagnesiumbromid als auch mit Isopropylmagnesiumchlorid metalliert und anschließend mit Diphenylchlorphosphan (**11**),<sup>[111,112]</sup> Bis(pentafluorphenyl)phosphan (**13**)<sup>[115]</sup> sowie Bis(phenoxy)chlorphosphanoxid (**14**)<sup>[116,117]</sup> in Tetrahydrofuran zur Reaktion gebracht, wobei jeweils 1.1 und 2.2 Äquivalente der Reagenzien eingesetzt wurden. Die Wahl des Organomagnesiumhalogenids hatte keinen Einfluss auf den Ausgang der Reaktion. Auffällige Farbbeobachtungen, wie bei den

Reaktionen von **30**, wurden hier nicht gemacht; bei Zugabe des jeweiligen Phosphans trat eine leichte bis deutliche Gelbfärbung auf. Da die Experimente aus Kapitel II.1.3 zeigten, dass die Metallierung relativ langsam war, wurde nach Zugabe des *Grignard*-Reagenzes für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bevor das Phosphan zugegeben wurde. Hierbei zeigte sich, dass eine Zugabe bei 0°C eine der bei Raumtemperatur überlegene Selektivität zur Folge hatte. Dennoch erwiesen sich die Reaktionen mit 2.2 Äquivalenten der Reagenzien als relativ kompliziert und erneut konnten nicht abreagierte, phosphorhaltige Komponenten sowie aus der Reaktion der phosphorhaltigen Komponenten mit dem *Grignard*-Reagenz entstandene Produkte wie Tetraphenyldiphosphan (**38**),<sup>[147]</sup> Diphenyl(ethoxy/isopropoxy)-phosphan (**37**),<sup>[143]</sup> Bis(pentafluoro-phenyl)(ethoxy/isopropoxy)phosphan (**37**) oder Diphenyl(ethyl/isopropyl)phosphan (**36**)<sup>[141]</sup> nachgewiesen werden (vergleiche **Abbildung 23**). Bei der Reaktion mit Bis(pentafluorophenyl)chlorphosphan (**13**) wurde auch ein Hydrolyseprodukt mit einem stark verbreitertem Signal mit einer <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebung von -12.6 ppm, bei dem keine  $J_{P,F}$ -Kopplung, dafür eine  $^1J_{P,H}$ -Kopplung mit einem Wert von 626.9 Hz erkennbar war, gefunden.



**Abbildung 25:** Postulierte Reaktionsprodukte der Reaktion von **31** mit Organomagnesiumhalogeniden und Diphenylchlorphosphan (**11**) (Me = Methyl, Ph = Phenyl).

Die Größe der Kopplung sprach für eine P(V)-Verbindung. An möglichen Produkten wurden sowohl das einfach-substituierte Produkt **41**, wie auch das doppelt-substituierte Produkt **42** nachgewiesen (**Abbildung 25**). Bei dem einfach-substituierten Produkt **41** handelte es sich um das in 5-Position substituierte, da die Reaktion von 4,5-Diodimidazolen mit *Grignard*-Reagenzien zuerst an dieser Position erfolgte.<sup>[137,148]</sup> Dies wurde auch durch eine massenspektrometrische Untersuchung der Reaktionsmischung bestätigt. Im positiven ESI-



MS-Spektrum fand sich das Molekülkation mit einer exakten Masse von 393.0012 (ber. 393.0018 für  $C_{16}H_{14}IN_2PH^+$ ). Das 4,5-disubstituierte Produkt **42** zeigte im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum ein A,B-System mit einer  $^3J_{P,P}$ -Kopplungskonstante von 73.8 Hz. Diese und die Verschiebungswerte von -29.8 bzw. -35.9 ppm ähnelten stark den Daten von Verbindung **XXII** (-28.8/-33.2 ppm,  $^3J_{P,P} = 76.6$  Hz, siehe **Abbildung 6**). Produkt **41** könnte als Vorstufe zu asymmetrischen Verbindungen mit einer oder zwei phosphorhaltigen Gruppen dienen, da es leichter und in besseren Selektivitäten wie Ausbeuten als Verbindung **42** zugänglich war.

**Tabelle 3:**  $^{31}P$ -NMR-Parameter der Produkte der Reaktionen des Iodimidazols **31** mit Organomagnesiumhalogeniden und verschiedenen Phosphanen (nach 24 h, Imi = Imidazol, R = organischer Rest [hier Ethyl; Isopropyl], Ph = Phenyl).

Phosphan	1.1 Äquivalente $^{31}P$ -NMR [ppm]/Integral	2.2 Äquivalente $^{31}P$ -NMR [ppm]/Integral
Ph <sub>2</sub> PCl	82.9 Ph <sub>2</sub> PCl/ <b>1</b> -14.6 Ph <sub>2</sub> P-PPh <sub>2</sub> / <b>1</b> -29.1 Ph <sub>2</sub> P-Imi/ <b>7</b>	106.1 Ph <sub>2</sub> P-OR/ <b>1</b> 83.1 Ph <sub>2</sub> PCl/ <b>48</b> 1.6 Ph <sub>2</sub> PR/ <b>12</b> -14.6 Ph <sub>2</sub> P-PPh <sub>2</sub> / <b>8</b> -29.3 Ph <sub>2</sub> P-Imi/ <b>4</b> -29.8/-35.9 $^3J_{P,P} = 73.8$ Hz 4,5-disub./ <b>2</b>
(PhO) <sub>2</sub> P(O)Cl	nicht durchgeführt	-5.8 (PhO) <sub>2</sub> P(O)Cl/ <b>13</b> -17.4 / <b>1</b>
(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PCl	nicht durchgeführt	93.9 $^3J_{P,F} = 22.9$ Hz (C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P-OR/ <b>2</b> 75.6 $^3J_{P,F} = 34.3$ Hz / <b>1</b> 37.0 $^3J_{P,F} = 38.2$ Hz (C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PCl/ <b>12</b> -12.6 breit $^1J_{P,H} = 626.9$ Hz (C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P(O)H/ <b>2</b>

Abschließend lässt sich feststellen, dass Reaktionen mit *Grignard*-Reagenzien an Imidazol-Derivaten wie **30** oder **31** auch ohne in 2-Position vorhandene Gruppen möglich waren, jedoch ließen geringer Umsatz und Selektivität eine Verwendung als Vorstufe zu *N*-heterocyclischen Carbenen **8** oder Carben-Metall-Komplexen **7** im Rahmen dieser Arbeit als nicht sinnvoll erscheinen und wurden daher auch nicht weiter verfolgt.

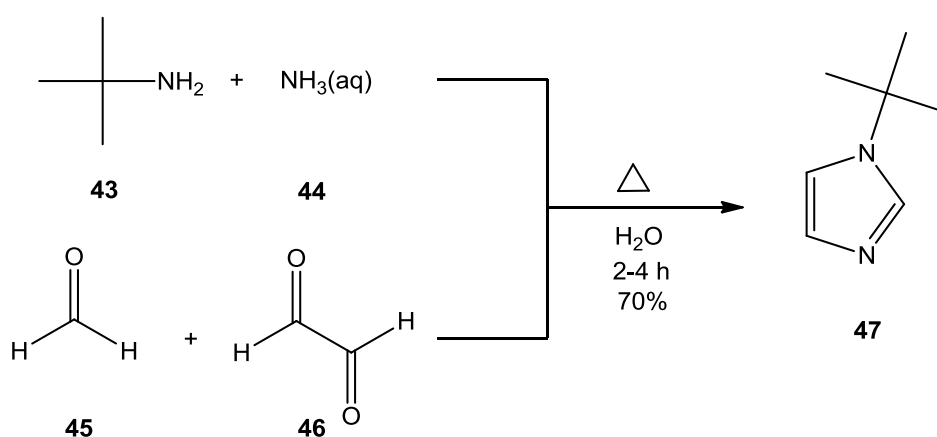
### II.3 Metallierungsreaktionen mit Organoalkali-Reagenzien an Imidazol-Derivaten

### II.3.1 Reaktionen von Imidazolen mit Organolithium-Reagenzien

Die Lithiierung von verschiedensten Imidazol-Derivaten wurde in der Vergangenheit ausführlich studiert (vergleiche **Abbildung 2**). In den 80er Jahren widmeten sich *Iddon et al.* diesem Thema. So wurden unter Anderem die Unterschiede zwischen Deprotonierungs- und Halogen-Metall-Austausch-Reaktionen in punkto Selektivität und Position des Angriffs am Imidazol untersucht. Das übereinstimmende Resultat aller Untersuchungen war, dass eine Funktionalisierung an der 2-Position leicht, eine in 4- oder 5-Position nur sehr schwierig zu erreichen war.<sup>[7,149-153]</sup>

### II.3.2 Synthese von 1-*tert*-Butylimidazol (**47**)

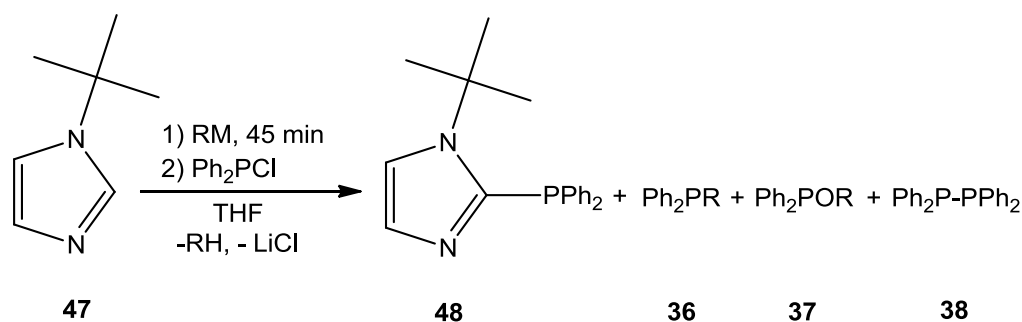
Um die Hypothese zu überprüfen, ob es mit Hilfe des N<sup>1</sup>-Substituenten möglich sein könnte, die Reaktion an der 2-Position zu diskriminieren, wurde als Beispiel eines in 1-Position sterisch anspruchvoll substituierten Imidazols das 1-*tert*-Butylimidazol (**47**) gewählt. Dieses wurde analog zum Imidazol (**32**) durch eine Cyclisierungsreaktion zwischen *tert*-Butylamin (**43**), Ammoniak (**44**), Formaldehyd (**45**) und Glyoxal (**46**) und anschließender Aufreinigung durch Destillation im Vakuum in guter Ausbeute erhalten. Wie bei vielen in 1-Position alkyl-substituierten Imidazol-Derivaten handelte es sich bei **47** eine schwach gelbliche Flüssigkeit.<sup>[154]</sup>



**Abbildung 26:** Synthese von 1-*tert*-Butylimidazol (**47**).<sup>[154]</sup>

### II.3.3 Metallierungsreaktionen von 1-*tert*-Butylimidazol (**47**)

Die Metallierung von 1-*tert*-Butylimidazol (**47**) wurde mit verschiedenen Organoalkali-Verbindungen sowie Diphenylchlorphosphan (**11**)<sup>[111,112]</sup> in Tetrahydrofuran getestet (siehe **Abbildung 27**). Standardmäßig wurde das Metallierungsmittel bei -80°C hinzugegeben, gefolgt von der phosphorhaltigen Komponente nach 45 Minuten. Die Metallierung konnte auch bei höheren Temperaturen erfolgen, jedoch meistens zu Lasten der Selektivität.



**Abbildung 27:** Reaktionen von 1-*tert*-Butylimidazol (**47**) mit Metallierungsmitteln und Diphenylchlorphosphan (**11**) (M = Metall [Li; Na; K], R = organischer Rest, THF = Tetrahydrofuran).

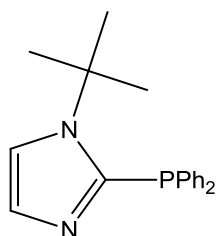
Die Metallierung des 1-*tert*-Butylimidazols (**47**) gelang nur schlecht bis gar nicht, in allen Fällen bildeten sich Produkte, die aus der Reaktion der phosphorhaltigen Komponente mit dem Metallierungsmittel entstanden (Tetraphenyldiphosphan (**38**),<sup>[147]</sup> Tetraphenyldiphosphanmonooxid (**38**),<sup>[142]</sup> Diphenylmethylphosphan (**36**),<sup>[155]</sup> Diphenyl-*n*-butylphosphan (**36**)<sup>[141]</sup>). Eine erfolgreiche Metallierung war nur für *n*-Butyllithium bei höheren Temperaturen oder Verwendung von Koliganden, *tert*-Butyllithium, *in situ* hergestelltem Lithiumdiisopropylamid, Natriumbis(trimethylsilyl)amid und der *Lochmann-Schlosser* Superbase<sup>[156]</sup> (KO-*t*-Bu/*t*-BuLi) festzustellen. Jedoch war die Selektivität nur für die Reaktion mit *tert*-Butyllithium hoch genug, um eine Aufarbeitung lohnend erscheinen zu lassen. Diese bestand in der Abtrennung des gebildeten Lithiumchlorids und anschließender Umkristallisation des Rohprodukts, entweder aus siedendem Toluol oder aus einem Zweiphasengemisch von Diethylether und *n*-Pentan. Nach Auswertung aller spektroskopischer Daten stand fest, dass es sich bei dem Produkt bei -23.2 ppm um ein P(III)-monosubstituiertes Imidazol-Derivat handeln musste, jedoch war eine Positionszuordnung nicht möglich.

**Tabelle 4:** Metallierungsreaktionen von 1-*tert*-Butylimidazol (**47**) und Diphenylchlorphosphan (**11**) (nach 3 Stunden, Me = Methyl-, Ph = Phenyl-, PMETA = *N,N,N',N',N''*-Pentamethyldiethylentriamin, TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin).

Metallierungsmittel (Bedingungen)	<sup>31</sup> P-NMR [ppm]/Integral
Methylithium (-80°C)	-26.3 Ph <sub>2</sub> P-Me
<i>n</i> -Butyllithium (-10°C)	33.6/-23.2 <sup>1</sup> J <sub>P,P</sub> = 223.8 Hz Ph <sub>2</sub> P(O)-PPh <sub>2</sub> / <b>7</b> -14.6 Ph <sub>2</sub> P-PPh <sub>2</sub> / <b>1</b> -23.8 Ph <sub>2</sub> P-Imi/ <b>11</b>
<i>n</i> -Butyllithium (-80°C)	33.6/-23.2 <sup>1</sup> J <sub>P,P</sub> = 223.8 Hz Ph <sub>2</sub> P(O)-PPh <sub>2</sub>
<i>n</i> -Butyllithium (TMEDA, -80°C)	33.6/-23.2 <sup>1</sup> J <sub>P,P</sub> = 223.8 Hz Ph <sub>2</sub> P(O)-PPh <sub>2</sub> / <b>3</b> 18.2 Ph <sub>2</sub> P(O)-Imi/ <b>1</b> -14.5 Ph <sub>2</sub> P-PPh <sub>2</sub> / <b>1</b> -23.8 Ph <sub>2</sub> P-Imi/ <b>32</b>
<i>n</i> -Butyllithium (PMETA, -80°C)	33.6/-23.2 <sup>1</sup> J <sub>P,P</sub> = 223.8 Hz Ph <sub>2</sub> P(O)-PPh <sub>2</sub> / <b>1</b> 18.2 Ph <sub>2</sub> P(O)-Imi/ <b>1</b> -14.5 Ph <sub>2</sub> P-PPh <sub>2</sub> / <b>3</b> -15.6 Ph <sub>2</sub> P- <i>n</i> -Bu/ <b>8</b> -23.8 Ph <sub>2</sub> P-Imi/ <b>37</b>
<i>tert</i> -Butyllithium (-80°C)	17.7 Ph <sub>2</sub> P(O)-Imi/ <b>1</b> -14.5 Ph <sub>2</sub> P-PPh <sub>2</sub> / <b>2</b> -23.7 Ph <sub>2</sub> P-Imi / <b>32</b>
Lithiumdiisopropylamid (alt, -80°C)	33.6/-23.2 <sup>1</sup> J <sub>P,P</sub> = 223.8 Hz Ph <sub>2</sub> P(O)-PPh <sub>2</sub> / <b>2</b> 18.0 Ph <sub>2</sub> P(O)-Imi/ <b>1</b>
Lithiumdiisopropylamid ( <i>in situ</i> , -80°C)	112.3/ <b>30</b> 33.6/-23.2 <sup>1</sup> J <sub>P,P</sub> = 223.8 Hz Ph <sub>2</sub> P(O)-PPh <sub>2</sub> / <b>91</b> -14.6 Ph <sub>2</sub> P-PPh <sub>2</sub> / <b>1</b> -23.7 Ph <sub>2</sub> P-Imi / <b>275</b>
Natriumbis(trimethylsilyl)amid (-80°C)	49.9/ <b>1</b> 33.6/-23.2 <sup>1</sup> J <sub>P,P</sub> = 223.8 Hz Ph <sub>2</sub> P(O)-PPh <sub>2</sub> / <b>3</b> -23.7 Ph <sub>2</sub> P-Imi / <b>2</b>
Kalium- <i>tert</i> -butoxid (-80°C)	26.3/ <b>5</b> 33.6/-23.2 <sup>1</sup> J <sub>P,P</sub> = 223.8 Hz Ph <sub>2</sub> P(O)-PPh <sub>2</sub> / <b>1</b> 17.1 Ph <sub>2</sub> P(O)-Imi/ <b>2</b>
Kalium- <i>tert</i> -butoxid/ <i>tert</i> -Butyllithium (-80°C)	33.6/-23.2 <sup>1</sup> J <sub>P,P</sub> = 223.8 Hz Ph <sub>2</sub> P(O)-PPh <sub>2</sub> / <b>6</b> -14.5 Ph <sub>2</sub> P-PPh <sub>2</sub> / <b>10</b> -22.7 Ph <sub>2</sub> P-Imi / <b>1</b>

Es konnten Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse aus einer Diethylether-Lösung gewonnen werden. Diese erwiesen sich als stark verzwillingt (Zwillingsgesetz [1 0.029 0.021 0 -1 0 0 0 -1], Messung GSTR008), so dass eine vollständige Analyse nicht möglich war, wenn sich auch herausstellte, dass es sich um das in 2-Position substituierte Produkt **48** (**Abbildung 28**) handelte. Bei dem Produkt **48** handelte es sich um einen weißen, bei 124°C schmelzenden

Feststoff, der in einer Maximalausbeute von 65% nach Umkristallisation erhalten werden konnte; die analytischen Daten der neuen Verbindung sind in **Tabelle 5** aufgeführt. Im EI-Massenspektrum waren, neben dem Molekül-Radikalkation ( $m/z$  308, 64%), die Fragmente infolge der Abspaltung der *tert*-Butylgruppe ( $m/z$  251, 100%) sowie das Diphenylphosphinokation ( $m/z$  183, 40%) prominent. Im IR-Spektrum (KBr-Pressling) fanden sich charakteristische Absorptionsbanden für die *tert*-Butyl-Valenzschwingung ( $\nu(\text{C-H})$  2983  $\text{cm}^{-1}$ ), *P*-Phenyl-Valenzschwingung ( $\nu(\text{P-C})$  1434  $\text{cm}^{-1}$ ), *tert*-Butyl-Deformationsschwingung ( $\delta(\text{C-H})$  1246  $\text{cm}^{-1}$ ) sowie Phenyl-Deformationsschwingungen ( $\delta(\text{C-H})$  754 und 697  $\text{cm}^{-1}$ ).<sup>[144]</sup> Im Proton-gekoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum war ein Quintett, resultierend aus der  $^3J_{\text{P,H}}$ -Kopplung zu den *ortho*-Protonen der Phenyl-Gruppen, sichtbar. Weitere  $J_{\text{P,H}}$ -Kopplungen wurden nicht beobachtet. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum befanden sich ein Multiplett im aromatischen Bereich und das von der *tert*-Butyl-Gruppe resultierende Singulett mit einem charakteristischen Verschiebungswert von 1.80 ppm. Überraschenderweise wurde im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum festgestellt, dass mit Ausnahme der *para*-Phenyl-Kohlenstoffatome sämtliche Kohlenstoffe mit dem Phosphoratom eine Kopplung eingingen. Wie zu erwarten, war die  $^1J_{\text{P,C}}$ -Kopplung zum Fünfring-Kohlenstoffatom größer als zu denen der Sechsringe ( $^1J_{\text{P,C}}$ -Kopplungen nahmen erfahrungsgemäß mit kleinerer Ringgröße zu). Die Kopplungen zu den *ortho*-Phenyl und *meta*-Kohlenstoffatomen sowie zu denen des Imidazol-Rings lagen im erwarteten Größenbereich. Auffällig hingegen war die mit 12.0 Hz besonders große Kopplung zu den vom Phosphor relativ weit entfernten Methyl-Kohlenstoffatomen der *tert*-Butyl-Gruppe. In der Literatur waren in 2-Position Diphenylphosphino-substituierte Imidazole für am  $\text{N}^1$ -substituierte Acetyl-,<sup>[157]</sup> Benzyl-,<sup>[158]</sup> Bis(ethoxy)ethyl-,<sup>[157]</sup> Ethyl-,<sup>[159]</sup> fluorierten Phenyl-,<sup>[160]</sup> Methyl-,<sup>[159]</sup> und Phenyl-<sup>[161]</sup> Verbindungen bekannt.



48

**Abbildung 28:** Isoliertes Produkt **48** der Reaktion von **47** mit *tert*-Butyllithium und

Diphenylchlorphosphan (**11**) (Ph = Phenyl).

**Tabelle 5:** Ausgewählte analytische Daten der neuen Verbindung **48** (THF-(d<sub>8</sub>)).

Daten	Auswertung
<sup>31</sup> P	-23.6 (quin, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 7.6 Hz)
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	144.5 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 8.7 Hz, C <sup>2</sup> ) 138.0 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 5.5 Hz, <i>ipso</i> -Phenyl) 129.3 (d, <sup>3+4</sup> J <sub>P,C</sub> = 2.3 Hz, C <sup>5</sup> ) 120.0 (d, <sup>3+4</sup> J <sub>P,C</sub> = 1.9 Hz, C <sup>4</sup> )
MS	El: 308 (M <sup>+</sup> , 64%), 251 (M <sup>+</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , 100%), 183 (P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , 40%)
IR	2983 (m, ν(C-H)), 1434 (vs, ν(P-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )), 1246 (vs, δ(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )), 754 und 697 (vs, δ(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ))

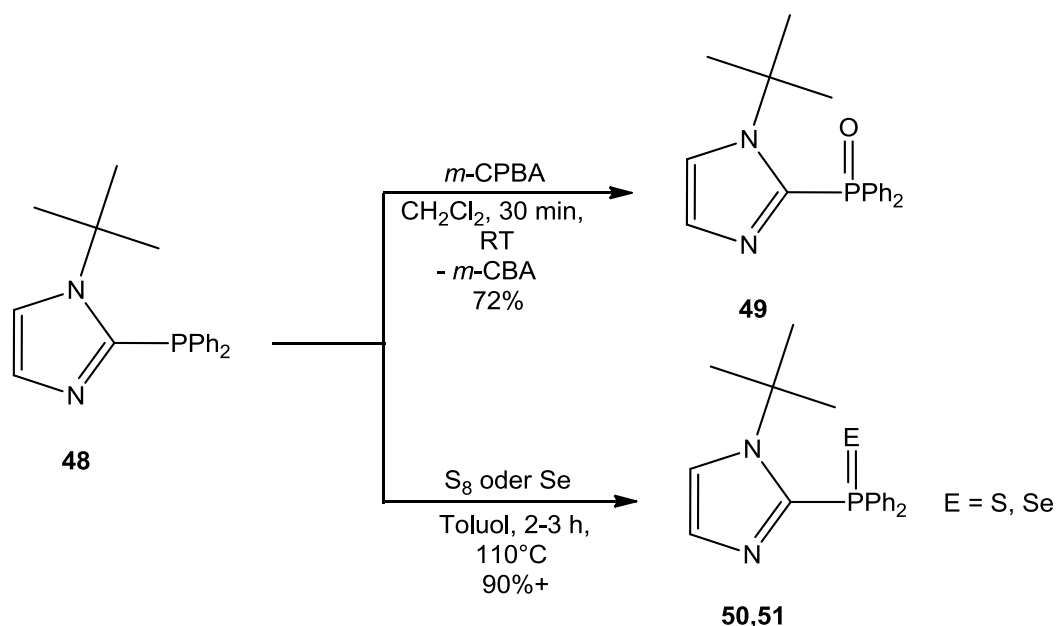
Alle diese Verbindungen wiesen eine <sup>31</sup>P-NMR-Resonanz um -30.0 ppm auf. Erstaunlicherweise wich die neue Verbindung **48** um nicht ganz 10 ppm zu tiefem Feld von diesem Wert ab, was möglicherweise auf sterischen Wechselwirkungen zwischen der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butyl-Gruppe und der benachbarten Diphenylphosphino-Einheit beruhte.

### II.3.4 Untersuchungen zur Reaktivität von 1-*tert*-Butyl-2-diphenylphosphinoimidazol (**48**)

#### II.3.4.1 Oxidationsreaktionen

Im Folgenden werden ausgewählte Reaktivitätsaspekte von **48** vorgestellt, wobei diese unter anderem Oxidationsreaktionen unterworfen wurde. Hierbei wurden *meta*-Chlorperoxybenzoesäure (*m*-CPBA), elementarer Schwefel und elementares Selen verwendet (siehe **Abbildung 29**). Die Oxidationsprodukte **49-51** wurden in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten; die geringere isolierte Ausbeute von **49** ist auf die Notwendigkeit zur säulenchromatographischen Reinigung zwecks Abtrennung von *meta*-Chlorbenzoesäure zurückzuführen. Die Umsetzung von **48** mit elementarem Tellur wurde auch untersucht,

jedoch ohne Erfolg.



**Abbildung 29:** Oxidationsreaktionen von **48** ( $m\text{-CPBA}$  = *meta*-Chlorperoxybenzoesäure).

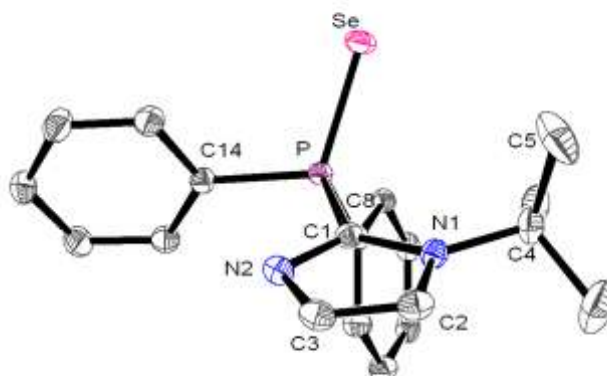
Die drei Verbindungen wurden mit den standardanalytischen Methoden untersucht. Ihre Daten sind in den **Tabelle 6** aufgeführt. Die NMR-Daten entsprachen den Erwartungen, d.h. die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen lagen jeweils im typischen Bereich für Phosphanoxide, -sulfide oder -selenide. Gegenüber der P(III)-Verbindung **48** waren sie um ca. 40-50 zu tiefem Feld hin verschoben, wobei das Phosphansulfid die, wie üblich, am weitesten tieffeldverschobene Verbindung war. Die  $^3J_{\text{P,H}}$ -Kopplungen zu den *ortho*-Phenyl Protonen waren mit 12-13 Hz deutlich größer als bei Verbindung **48** (7.6 Hz). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum fiel eine leichte Tieffeldverschiebung der Phenyl-Protonen bei gleichzeitiger Hochfeldverschiebung des *tert*-Butyl-Singulets auf. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wurden mehr und größere Kopplungen zu den aromatischen Kohlenstoffen sichtbar (auch die *para*-Phenyl-Kohlenstoffe koppelten), wohingegen die *tert*-Butyl-Kohlenstoffe keine Kopplung zum Phosphoratom mehr aufwiesen. Wiederum waren die  $^1J_{\text{P,C}}$ -Kopplungen zum Imidazol-Ring größer als zu den Phenyl-Ringen, der absolute Wert stand in Relation zur Elektronegativität des gebundenen Elements am Phosphor (147.7/113.2 Hz für das Phosphanoxid, 129.0/94.0 Hz für das Phosphansulfid, 119.0/84.7 Hz für das Phosphanselenid). Auffällig war, dass die eine Kopplung zum Imidazol-Kohlenstoff im Rückgrat deutlich größer war als die andere (18 Hz  $\text{C}^5$  vs. 2-3 Hz  $\text{C}^4$ ), obwohl

beide Kopplungen im Fall der P(III)-Verbindung **48** noch in etwa gleich groß waren.

**Tabelle 6:** Ausgewählte analytische Daten der Verbindungen **49-51** (CDCl<sub>3</sub>, Ph = Phenyl).

Daten	<b>49</b>	<b>50</b>	<b>51</b>
<sup>31</sup> P	21.7 (quin, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 12.1 Hz)	39.5 (quin, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 13.3 Hz)	30.6 <sup>1</sup> J <sub>Se,P</sub> = 740.0 Hz (quin, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 12.7 Hz)
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	139.4 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 147.7 Hz, C <sup>2</sup> ) 133.0 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 113.2 Hz, <i>i</i> -Ph) 127.5 (d, <sup>3</sup> J <sub>P,C</sub> = 18.1 Hz, C <sup>5</sup> ) 120.8 (d, <sup>3</sup> J <sub>P,C</sub> = 3.2 Hz, C <sup>4</sup> )	138.9 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 129.0 Hz, C <sup>2</sup> ) 133.3 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 94.0 Hz, <i>i</i> -Ph) 127.5 (d, <sup>3</sup> J <sub>P,C</sub> = 18.0 Hz, C <sup>5</sup> ) 122.4 (d, <sup>3</sup> J <sub>P,C</sub> = 2.5 Hz, C <sup>4</sup> )	137.2 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 119.0 Hz, C <sup>2</sup> ) 132.2 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 84.7 Hz, <i>i</i> -Ph) 127.7 (d, <sup>3</sup> J <sub>P,C</sub> = 17.5 Hz, C <sup>5</sup> ) 122.8 (d, <sup>3</sup> J <sub>P,C</sub> = 2.3 Hz, C <sup>4</sup> )
MS	El: 324 (M <sup>+</sup> , 64%), 268 (M <sup>+</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , 100%), 191 (M <sup>+</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , 65%)	El: 340 (M <sup>+</sup> , 50%), 307 (M <sup>+</sup> -S, 5%), 284 (M <sup>+</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , 100%)	El: 388 (M <sup>+</sup> , 57%), 332 (M <sup>+</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , 52%), 308 (M <sup>+</sup> -Se, 44%)
IR	1254 (vs, ν(P=O))	650 (vs, ν(P=S))	

Die Schmelzpunkte der Verbindungen **49-51** wiesen einen linearen Zusammenhang auf, mit steigender Molmasse stiegen auch die Schmelzpunkte an. Bei allen drei Verbindungen handelte es sich um farblose, nicht luftempfindliche Feststoffe. Im IR-Spektrum (KBr-Pressling) waren neben den schon für Verbindung **48** sichtbaren Banden, welche ihre Lage kaum veränderten, auch die P=O bzw. P=S Valenzschwingung beobachtbar (ν(P=O) 1254 cm<sup>-1</sup> respektive ν(P=S) 650 cm<sup>-1</sup>), die P=Se Valenzschwingung lag jedoch außerhalb des Messbereichs. Im EI-MS-Spektrum waren neben den Molekül-Radikalkationen die Abspaltung der *tert*-Butyl-Gruppe und des an Phosphor gebundenen Elements (für Schwefel und Selen) prominent (vergleiche **Tabelle 6**).





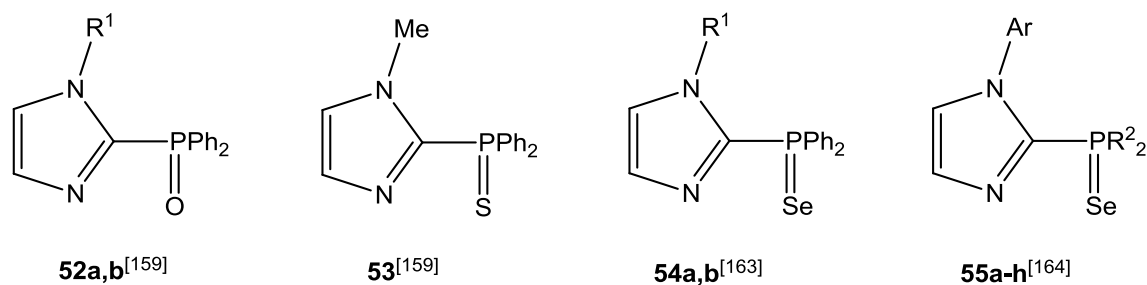
**Abbildung 30:** Molekülstruktur von Verbindung **51** im Kristall; **49** und **50** kristallisierten isotyp.

Es war von allen drei Verbindungen möglich, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten. Ausgewählte Daten der Strukturen von **49-51** befinden sich in **Tabelle 7**. Alle drei Verbindungen kristallisierten isotyp im triklinen Kristallsystem (Raumgruppe P-1). Alle Bindungsabstände entsprachen den „normalen“ Bindungslängen, wie sie von der Strukturformel her zu erwarten waren.<sup>[162]</sup> Deutlich erkennbar war, dass die C-C- und C-N-Bindungen im Fünfring kürzer waren, als die zur *tert*-Butyl-Gruppe außerhalb des Ringes. Die P-C-Bindungen waren umso kürzer, je elektronegativer das am Phosphor gebundene Element war.

**Tabelle 7:** Ausgewählte Röntgenstrukturanalyse-Daten der Verbindungen **49-51**.

Daten	<b>49</b>	<b>50</b>	<b>51</b>
IdentCode	GSTR021	GSTR034	GSTR032
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	P -1	P -1	P -1
a [Å]	8.8311(3)	8.6397(3)	8.6754(22)
b [Å]	8.9032(3)	9.3631(3)	9.4666(2)
c [Å]	11.3574(4)	11.7671(3)	11.7580(3)
$\alpha$ [°]	83.341(2)	87.327(2)	87.3260(10)
$\beta$ [°]	81.834(2)	73.242(2)	73.3950(10)
$\gamma$ [°]	75.385(2)	73.673(2)	74.0410(10)
V [Å <sup>3</sup> ]	852.32(5)	874.10(5)	889.18(4)
C1-N1 [Å]	1.3825(14)	1.3865(17)	1.3837(19)
C1-N2 [Å]	1.3368(13)	1.3293(17)	1.3258(19)
C2-C3 [Å]	1.3601(16)	1.357(2)	1.359(2)
C4-N1 [Å]	1.5063(13)	1.5064(17)	1.505(2)
C4-C5 [Å]	1.5271(18)	1.530(2)	1.531(3)
P1-C1 [Å]	1.8097(12)	1.8219(13)	1.8229(14)
P1-C8 [Å]	1.8037(13)	1.8150(13)	1.8146(15)
P1-C14 [Å]	1.8015(11)	1.8142(14)	1.8180(15)
P-E [Å]	1.4840(8)	1.9600(5)	2.1151(4)

An literaturbekannten Vergleichsverbindungen waren neben den Phosphanoxiden **52a,b**<sup>[159]</sup> ein Phosphansulfid **53**<sup>[159]</sup> und insgesamt zehn Phosphanselenide bekannt, von denen jedoch nur zwei **54a,b** Diphenylphosphino-Substituenten trugen (siehe **Abbildung 31**).<sup>[163,164]</sup>



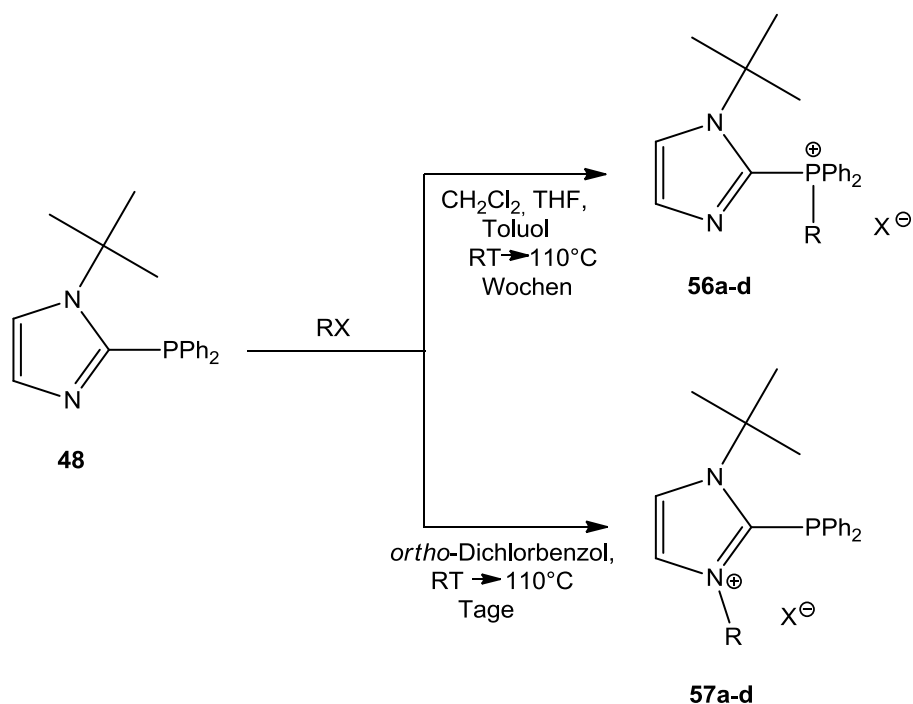
**Abbildung 31:** Literaturbekannte Imidazolyl-P(V)-Verbindungen

(Ar = aromatischer Rest, [2,6-Diisopropylphenyl; 3,4-Dimethoxyphenyl; Mesityl; 2-Methoxyphenyl; 4-Methoxyphenyl; 2-Methylnaphthyl], Me = Methyl, R<sup>1</sup> = organischer Rest [**52a**, **54a**: Methyl; **52b**: Ethyl; **54b**: Phenyl], R<sup>2</sup> = organischer Rest [hier: 1-Adamantyl; *tert*-Butyl; Cyclohexyl]).<sup>[158,163,164]</sup>

### II.3.4.2 Alkylierungsreaktionen

Neben Oxidationsreaktionen wurden auch Alkylierungsreaktionen durchgeführt. Diese waren unter Anderem deshalb interessant, da es bei Verbindung **48** zwei potentiell alkylierbare Positionen gab: das Phosphoratom und das pyridinartige N<sup>3</sup>-Stickstoffatom. Um die Reaktivität von **48** gegenüber Alkylierungsmitteln zu überprüfen, wurden sowohl verschiedene Reagenzien, als auch verschiedene Bedingungen (Lösemittel, Temperatur) getestet (siehe **Abbildung 32**). Diese ergaben keine Abhängigkeit vom Alkylierungsmittel oder Temperatur (Raumtempertur bis Sieden des Lösemittels), jedoch eine vom gewählten Lösemittel. In den meisten Lösemitteln kam es zu einer selektiven, wenn auch äußerst langsamen Reaktion, die selbst nach mehreren Wochen erst zu ca. 50% abgeschlossen war und zu jeweils einem Produkt **56a-d** mit einer <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebung um 17-19 ppm führte. Bei diesen Verbindungen handelte es sich nicht um das ähnliche Daten aufweisende Phosphanoxid **49**, wie NMR-Experimente durch die Zugabe einer authentischen Probe von **49** belegten. Die im Vergleich zum Edukt vorliegende Tieffeldverschiebung von etwa 40 ppm legte die Bildung eines Phosphoniumsalzes nahe. Diese weisen häufig ähnliche Verschiebungen wie die analogen Phosphanoxide auf.<sup>[104,105]</sup> Wurde hingegen *ortho*-Dichlorbenzol als Lösemittel verwendet, so bildete sich innerhalb von Tagen selektiv ein Produkt bei -25 bis -35 ppm. Frühere Studien ergaben, dass kationische phosphorhaltige Imidazol-Verbindungen gegenüber den neutralen Verbindungen im <sup>31</sup>P-NMR

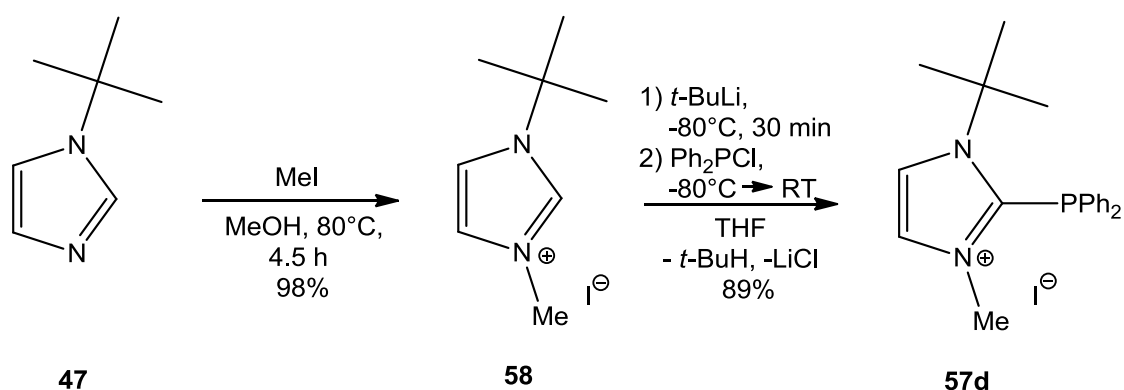
hochfeldverschoben waren.<sup>[165]</sup>



**Abbildung 32:** Alkylierungsreaktionen von **48**, **a)** RX = Benzylbromid, **b)** RX = Bromethan, **c)** RX = Iodethan, **d)** RX = Iodmethan (R = organischer Rest [R = Benzyl; Ethyl; Methyl], THF = Tetrahydrofuran, X = Halogen [Br; I]).

Daher lag es nahe, eine am Stickstoff alkylierte Verbindung **57a-d** als Produkt zu formulieren. Da es weder möglich war, die Verbindungen **56a-d**, noch die Verbindungen **57a-d** direkt aus den Reaktionsmischungen zu isolieren, wurde Verbindung **57d** auf einem anderen Weg hergestellt, um ihre Identität zu bestätigen (siehe **Abbildung 33**). In einem ersten Schritt wurde 1-*tert*-Butylimidazol (**47**) mit Iodmethan zur Imidazolium-Verbindung **58** alkyliert. Die umgekehrte Reaktion von 1-Methylimidazol mit *tert*-Butylhalogeniden würde wegen des sterischen Anspruchs der *tert*-Butyl-Gruppe nicht stattfinden.<sup>[166]</sup> In einem zweiten Schritt wurde mit *tert*-Butyllithium lithiiert und anschließend mit Diphenylchlorphosphan (**11**) zur Verbindung **57d** umgesetzt. Diese zeigte eine <sup>31</sup>P-NMR-Resonanz von -35.0 ppm (vergleiche **Tabelle 9**) und bekräftigte damit die in **Abbildung 32** formulierten Reaktionen. Da es sich bei ihr um eine ionische Verbindung handelte, war sie nur in polaren Lösemitteln wie z.B. Dimethylsulfoxid löslich. Ihre ionische Natur wurde auch im positiven HR-ESI-MS-Spektrum bestätigt, dort zeigte sich ein Peak, der einer exakten Masse des Kations von

323.1674 entsprach (berechneter Wert: 323.1672 als  $C_{20}H_{24}N_2P^+$ ).



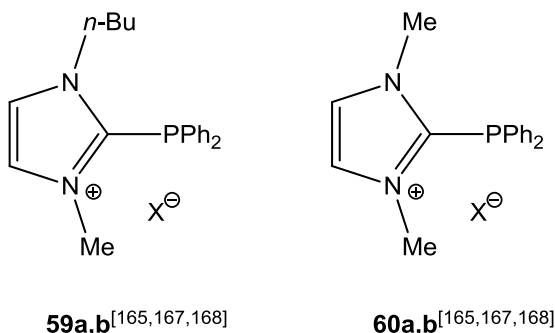
**Abbildung 33:** Synthese von Verbindung **57d** (Me = Methyl, Ph = Phenyl, THF = Tetrahydrofuran).

Es handelte sich bei ihr um einen farblosen, hygroskopischen Feststoff, der bei 190°C schmolz. Es war bereits vorher berichtet worden, dass die verzweigte *tert*-Butyl-Gruppe und die Phenyl-Gruppen am Phosphor zu einer Erhöhung des Schmelzpunktes von Imidazolium-Verbindungen führen.<sup>[165]</sup> Die NMR-Daten von **57d** ähnelten sehr der Neutralverbindung **48**, die  $J_{P,C}$ -Kopplungen waren etwas kleiner (siehe **Tabelle 8**). Auffällig war, dass obwohl eine  $^1J_{P,C}$ -Kopplung zu den Phenyl-Gruppen messbar, keine Kopplung zum Imidazol-C<sup>2</sup>-Kohlenstoffatom feststellbar war, obwohl diese erwartungsgemäß größer sein sollte als die Kopplung zu den Phenylringen. In der Literatur waren Anfang des Jahres 2010 vier in 2-Position Diphenylphosphino-substituierte Imidazolium-Verbindungen bekannt, jeweils zwei Chloride und zwei Hexafluorophosphate (siehe **Abbildung 34**). Die Imidazoliumchloride zeigten eine  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung um -27 ppm, die Imidazoliumhexafluorophosphate um -26 ppm.<sup>[167,168]</sup>

**Tabelle 8:** Ausgewählte analytische Daten der neuen Verbindung **57d** (DMSO-(d<sub>6</sub>)).

Daten	Auswertung
$^{31}\text{P}$	-35.0 (quin br, $^3J_{P,H} = 7.7$ Hz)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	139.0 (s br, C <sup>2</sup> ) 131.9 (d, $^1J_{P,C} = 5.2$ Hz, <i>ipso</i> -Phenyl) 128.4 (d, $^{3+4}J_{P,C} = 6.5$ Hz, C <sup>5</sup> ) 125.8 (d, $^{3+4}J_{P,C} = 4.5$ Hz, C <sup>4</sup> )

MS	HR-ESI-MS: 323.1674, ber. 323.1672, als C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> P <sup>+</sup>
----	--

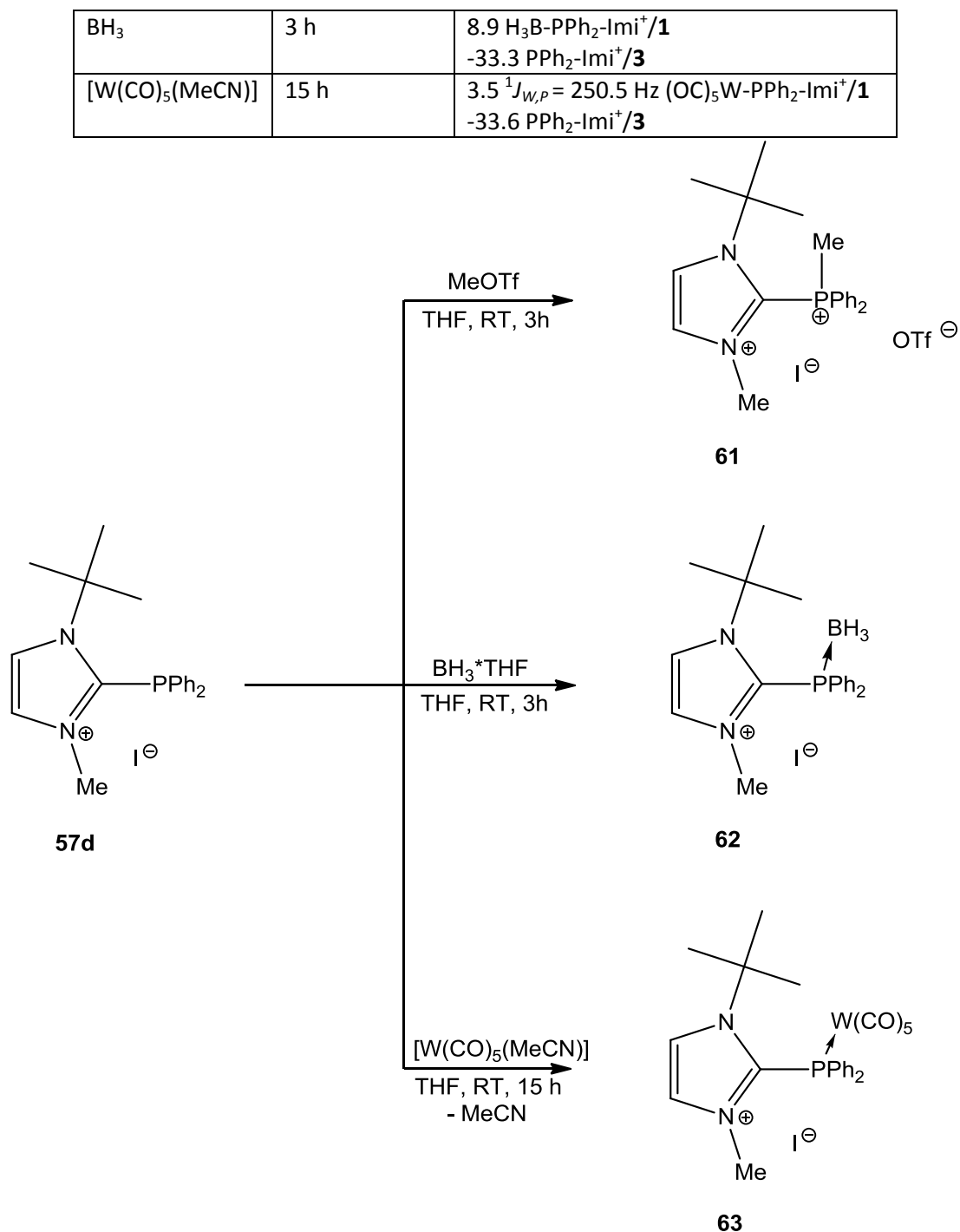


**Abbildung 34:** Literaturbekannte 2-Diphenylphosphino-substituierte Imidazolium-Verbindungen (*n*-Bu = *n*-Butyl, X = Cl, PF<sub>6</sub>).<sup>[165,167,168]</sup>

Die Natur der *N*-Substituenten schien dabei keinen Einfluss auf die <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebung zu haben, ganz im Gegensatz zu den neuen Verbindungen **47** und **57d**. Hier wies die sterisch anspruchsvolle *tert*-Butyl-Gruppe einen deutlichen, wenn auch nicht vorhersagbaren Einfluss auf. Verbindung **57d** war im Vergleich zu den vier bekannten Verbindungen **59a,b** und **60a,b** um 8-9 ppm zu hohem Feld verschoben. Es erschien interessant zu untersuchen, ob Verbindung **57d** weiter funktionalisiert werden könnte. Dazu wurde sie jeweils mit Methyltrifluormethansulfonat, Boran-Tetrahydrofuran-Komplex und [W(CO)<sub>5</sub>(MeCN)]-Komplex umgesetzt (siehe **Abbildung 35**). Alle drei Reaktionen führten zu Produkten, wenn auch zwei davon sehr langsam, welche nach drei bzw. fünfzehn Stunden erst zu 33% abgeschlossen waren (vergleiche **Tabelle 9**). Die <sup>31</sup>P-NMR-Daten der Reaktionslösungen legten nahe, dass die Produkte **61-63** gebildet wurden. So war in allen Reaktionen eine deutliche Verschiebung des Phosphor-Signals zu tiefem Feld zu beobachten, wie es für eine Reaktion am lone-pair des Phosphors zu erwarten gewesen war. Das Signal von Verbindung **63** war verbreitert, eine <sup>1</sup>J<sub>P,B</sub>-Kopplung ließ sich nicht feststellen.

**Tabelle 9:** <sup>31</sup>P-NMR Resultate der Reaktionen von **57d**  
(Imi<sup>+</sup> = Imidazolium, Ph = Phenyl).

Reagenz	Zeit der Probe	Auswertung <sup>31</sup> P-NMR [ppm]/Integral
MeOTf	3 h	14.7/ <b>3</b> 13.4/ <b>2</b>



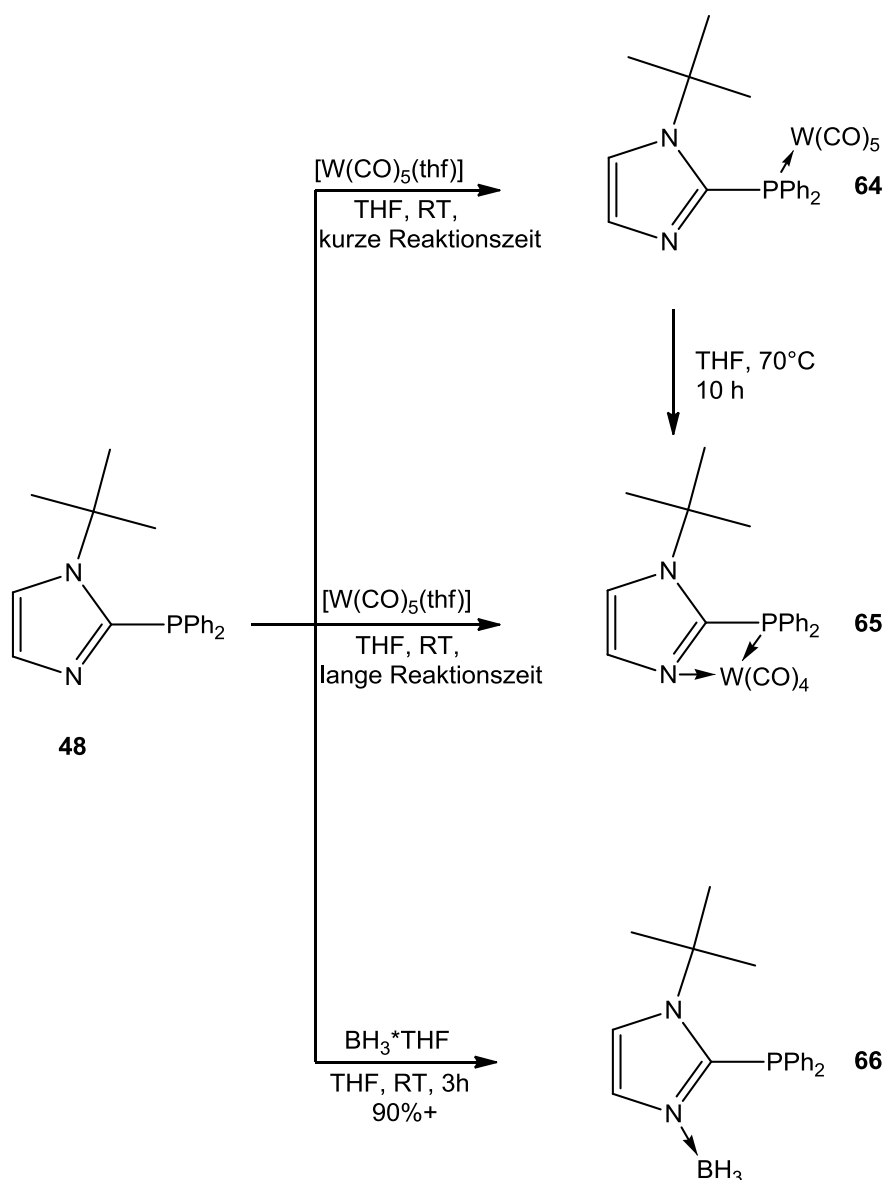
**Abbildung 35:** Reaktionen der neuen Verbindung **57d** (Me = Methyl, Ph = Phenyl, OTf = Triflat [= Trifluormethansulfonat], THF = Tetrahydrofuran).

### II.3.4.3 Komplexbildungsreaktionen

Außer Oxidations- und Alkylierungsreaktionen wurde auch die Eignung der neuen Verbindung **48** als Ligand in Komplexbildungsreaktionen getestet. Als

Komplexierungsreagenzien wurden der  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ -Komplex,<sup>[169]</sup> Boran-Tetrahydrofuran-Komplex<sup>[170]</sup> und *cis*- $[\text{Pt}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2]$ -Komplex<sup>[171]</sup> verwendet (vergleiche **Abbildungen 36** und **37**). Der  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ -Komplex wurde vorher durch photochemische Reaktion von Wolframhexacarbonyl in Tetrahydrofuran hergestellt und direkt weiterverwendet.<sup>[169]</sup> Analoge Experimente wurden auch mit dem  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{MeCN})]$ -Komplex<sup>[172]</sup> durchgeführt. Die Reaktionen erwiesen sich vielfältiger als erwartet. Wurde die Reaktion nach kurzer Reaktionszeit ( $t_{\text{max}} = 15 \text{ h}$ ) gestoppt, so enthielt sie selektiv Produkt **64** mit einer  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung von 21.3 ppm mit einer  $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplung von 254.3 Hz. Die Kopplungskonstante ähnelte der von Verbindung **62**, und die Verschiebungsdifferenz zwischen Ligand und Komplex war ebenfalls ähnlich (44.9 vs. 38.5 ppm). **64** erwies sich jedoch in Lösung als nicht stabil, Versuche, diese Verbindung durch Säulenchromatographie aufzureinigen, scheiterten und führten zu deren Zersetzung in die Edukte, sowie zur Bildung eines neuen, wolframhaltigen Produkts **65**. Diese Verbindung wurde auch erhalten, wenn die Reaktion über eine längere Zeit durchgeführt wurde, oder wenn eine Lösung von Verbindung **64** in Tetrahydrofuran erhitzt wurde. Sie zeichnete sich sowohl durch eine andere Verschiebung als auch eine andere  $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplung aus (14.4 ppm/193.3 Hz). Beide Verbindungen waren farbige Feststoffe, **64** war zitronengelb, **65** gelbbraun (bernsteinfarben). Leider war es nicht möglich, die Verbindungen **64** und **65** in reiner Form zu isolieren, sie wurden stets als Mischungen erhalten; es war jedoch möglich, an **64** angereicherte Mischungen zu erhalten. Wurde **48** mit dem Boran-Tetrahydrofuran-Komplex zur Reaktion gebracht, so wurde selektiv ein Produkt **66** gebildet. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung von -19.5 ppm machte deutlich, dass es hier interessanterweise zu keiner Reaktion am Phosphor- sondern am Stickstoff-Atom gekommen war (siehe auch dazu die Daten des *P*-Boran-Komplexes **63**, **Tabelle 9**). Es handelte sich um einen farblosen Feststoff, der bei 130°C schmolz, das erste Beispiel eines phosphor(III)-haltigen Imidazol-BH<sub>3</sub>-Komplexes. Die analytischen Daten von Verbindungen **64** und **66** sind in **Tabelle 10** aufgeführt. Bei der Reaktion von **48** mit *cis*- $[\text{Pt}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2]$ -Komplex wurden nach drei Stunden bei 40°C die komplette Umsetzung des Startmaterials und zwei Produkte in einem Verhältnis von 3 : 1 beobachtet. Beide wiesen  $^1J_{\text{Pt,P}}$ -Kopplungen auf, Produkt **67** hatte eine  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung von -25.4 ppm bei einer  $^1J_{\text{Pt,P}}$ -Kopplung von 3756.2 Hz, Produkt **68** eine von 10.9 ppm bei einer Kopplung von 3898.6 Hz. Gemäß der Größe der Kopplungskonstante musste es sich bei Beiden um *cis*-koordinierte Dichloroplatin(II)-

Komplexe handeln. <sup>[104,105]</sup>



**Abbildung 36:** Komplexbildungsreaktionen von **47** mit  $[W(CO)_5(thf)]$ -Komplex und  $BH_3$ .

Produkt **68** verwies, aufgrund der bei Komplexierung des Phosphors typischen Tieffeldverschiebung des  $^{31}P$ -NMR-Signals, auf einen Komplex, der ausschließlich über das Phosphor-Atom an das Metall-Zentrum koordinierten Liganden aufwies. Bei Produkt **67** deutete die geringe Verschiebung des  $^{31}P$ -NMR-Signals im Vergleich zum Edukt auf eine Mitbeteiligung des Stickstoffs bei der Koordinierung hin. Die Identität beider Produkte wurde durch massenspektrometrische Untersuchung der Reaktionsmischung bestätigt. Im HR-ESI-MS fanden sich im positiven Modus sowohl ein Verbindung **67** entsprechendes Kation

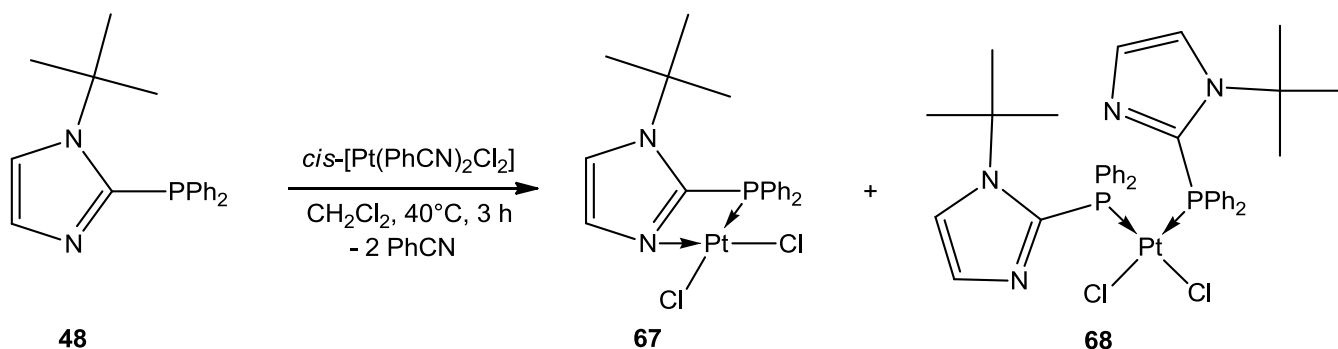


(538.0818 als  $C_{19}H_{21}ClN_2P_2Pt^+$ , berechnet: 538.0779), als auch eines für Verbindung **68** (846.2222 als  $C_{38}H_{42}ClN_4P_2Pt^+$ , berechnet: 846.2221).

**Tabelle 10:** Ausgewählte analytische Daten der neuen Verbindungen **67**, **68** ( $CDCl_3$ , Imi = Imidazol, Ph = Phenyl).

Daten	<b>67</b>	<b>68</b>
$^{31}P$	21.3 ( $^1J_{W,P} = 254.3$ Hz)	-19.5 (s br)
$^1H$		1.66 (s br, 3H, $BH_3$ )
$^{13}C\{^1H\}$	200.0 (d, $^1J_{W,C} = 24.6$ Hz, <i>trans</i> -CO) 197.3 (d, $^1J_{W,C} = 7.1$ Hz, <i>cis</i> -CO) 139.3 (d, $^1J_{P,C} = 66.6$ Hz, $C^2$ ) 135.6 (d, $^1J_{P,C} = 40.1$ Hz, <i>ipso</i> -Ph) 129.9 (d, $^{3+4}J_{P,C} = 1.9$ Hz, $C^5$ ) 123.9 (s br, $C^4$ )	141.3 (d, $^1J_{P,C} = 40.1$ Hz, $C^2$ ) 133.4 (d, $^1J_{P,C} = 21.3$ Hz, <i>ipso</i> -Ph) 131.7 (d, $^{3+4}J_{P,C} = 5.2$ Hz, $C^5$ ) 120.0 (d, $^{3+4}J_{P,C} = 3.2$ Hz, $C^4$ )
MS	EI: 492 ( $M^+ - 5CO$ , 92%), 308 ( $M^+ - W(CO)_5$ , 50%), 251 ( $M^+ - W(CO)_5 - C_4H_9$ , 100%)	HR-ESI-MS: 345.1669, ber. 345.1664, als $C_{19}H_{24}BN_2PNa^+$
IR	n.b.	2413 (v(B-H) E), 2363 (v(B-H) A')

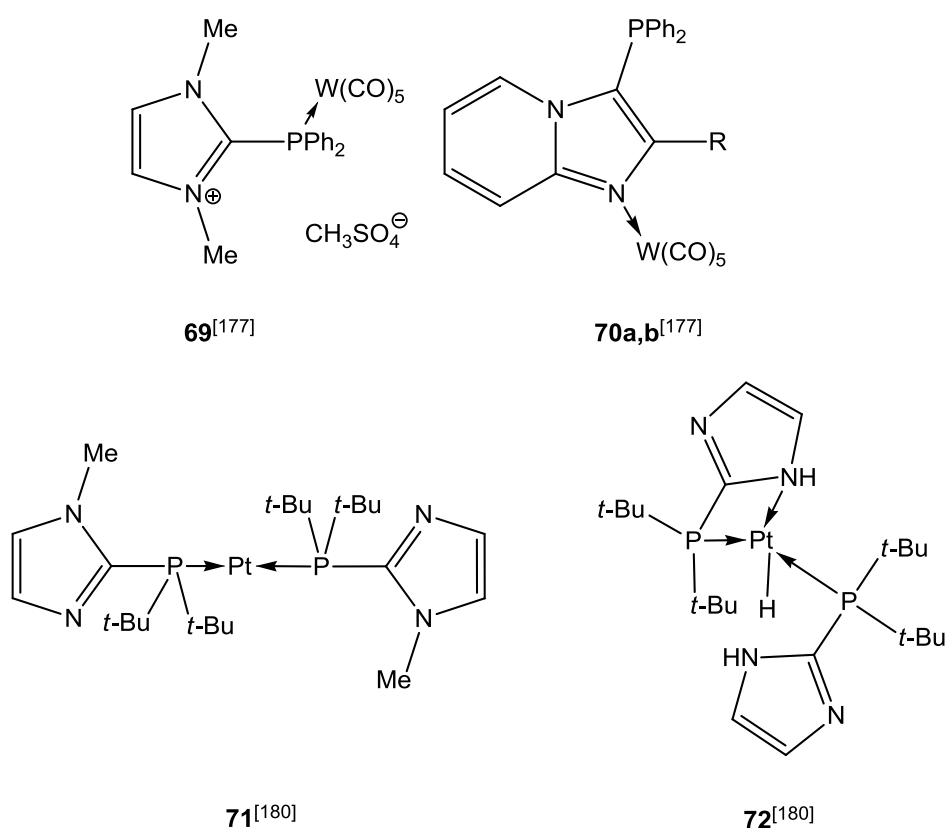
Leider war es nicht möglich, die beiden Verbindungen von einander zu trennen, da sie sehr ähnliche Löslichkeiten aufwiesen. Auch konnten keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle aus der Reaktionsmischung erhalten werden.



**Abbildung 37:** Komplexbildungsreaktion von **48** mit  $cis$ - $[Pt(PhCN)_2Cl_2]$ -Komplex (Ph = Phenyl, PhCN = Benzonitril).

In der Literatur waren Beispiele sowohl für rein *P*-koordinierte, als auch *P,N*-chelatisierende Imidazol-Komplexe bekannt, die Ausbildung des energetisch ungünstigen 4-Ring-Chelats schien bei Imidazolen durchaus regelmäßig vorzukommen. Im Allgemeinen

waren vier verschiedene Koordinationsmöglichkeiten bekannt: reine *P*-Koordinations-,<sup>[173-177]</sup> intramolekulare *P,N*-Koordinations-,<sup>[173,178-183]</sup> intermolekulare *P,N*-Koordinations-<sup>[184-188]</sup> und reine *N*-Koordinations-<sup>[177]</sup> Da bei in 2-Position *P*-substituierten Molekülen mehrere dieser Möglichkeiten nebeneinander vorliegen können, wurde oft in der Literatur von einem hemilabilen Ligandentyp gesprochen. Komplexe waren mit den Metallen Gold,<sup>[186,187]</sup> Iridium,<sup>[176]</sup> Kupfer,<sup>[186]</sup> Palladium,<sup>[175,178,179,181,185]</sup> Platin,<sup>[180]</sup> Rhodium,<sup>[173,174,188]</sup> Ruthenium,<sup>[182,183]</sup> Quecksilber,<sup>[184]</sup> Silber<sup>[174,186]</sup> und Wolfram<sup>[177]</sup> bekannt. Die literaturbekannten Platin- und Wolfram-Komplexe sind in **Abbildung 38** gezeigt.



**Abbildung 38:** Bekannte Wolfram- und Platin-Komplexe mit phosphorhaltigen Imidazol-Liganden (*t*-Bu = *tert*-Butyl, Me = Methyl, R = organischer Rest [hier: Me; Ph], Ph = Phenyl).<sup>[177,180]</sup>

Verbindung **69** wurde als weißer Feststoff, der eine <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebung von 17.0 ppm aufwies, beschrieben, die Verbindungen **70a,b** als gelbe Feststoffe (-31/-35 ppm),<sup>[177]</sup> Verbindung **71** als farblose Kristalle mit einer <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebung von 55.7 ppm und einer <sup>1</sup>J<sub>Pt,P</sub>-Kopplung von 4247.1 Hz, und Verbindung **72** ebenso als farblose Kristalle mit einem A,B-

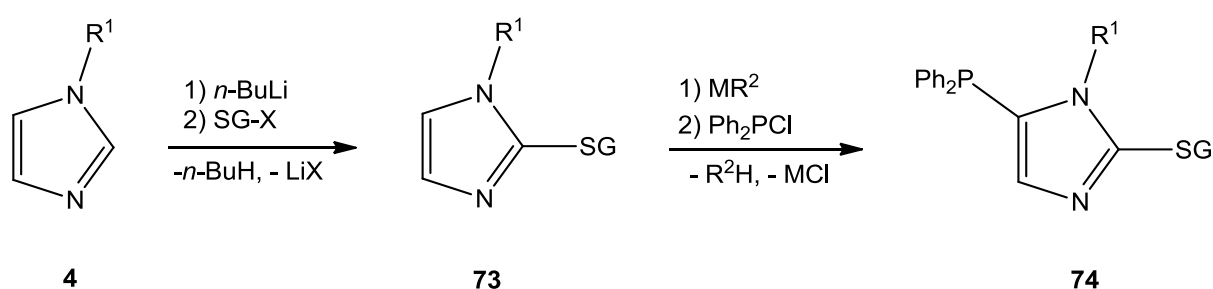
System im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (52.6 ppm,  $^1J_{\text{Pt,P}} = 2940.3 \text{ Hz}/39.4 \text{ ppm}$ ,  $^1J_{\text{Pt,P}} = 2341.2 \text{ Hz}$ ;  $^2J_{\text{P,P}} = 327.8 \text{ Hz}$ ).<sup>[180]</sup> Leider wurden keine  $J_{\text{W,P}}$ -Kopplungsdaten angegeben. Verbindungen **71** und **72** ließen sich nicht gut mit den erhaltenen Platin-Komplexen **67** und **68** vergleichen, da das Platinatom in einer anderen Oxidationsstufe vorlag (**71**: Platin(0), **72**: Platin(II)) und keine Chlor-Liganden vorhanden waren. Jedoch war auch bei Verbindungen **71** und **72** beobachtbar, dass bei Ausbildung des 4-Ring-Chelats die  $^1J_{\text{Pt,P}}$ -Kopplungskonstante kleiner wurde.

Abschließend läßt sich feststellen, dass der sterische Anspruch der *tert*-Butyl-Gruppe sich in den durchgeführten Metallierungsreaktionen manifestierte, er jedoch nicht ausreichte, um eine selektive Reaktion im Rückgrat des Imidazols zu erhalten.

## II.4 Metallierungsreaktionen an in 2-Position geschützten Imidazol-Derivaten

### II.4.1 Schutzgruppen

In Kapitel II.3 wurde gezeigt, dass sterischer Anspruch alleine nicht genügt, um eine Metallierungsreaktion an der begünstigten 2-Position des Imidazol-Rings zu verhindern. Daher wurde erwogen, diese Position zu blockieren, um so eine Reaktion im Rückgrat des Imidazol-Rings zu erreichen (**Abbildung 39**).



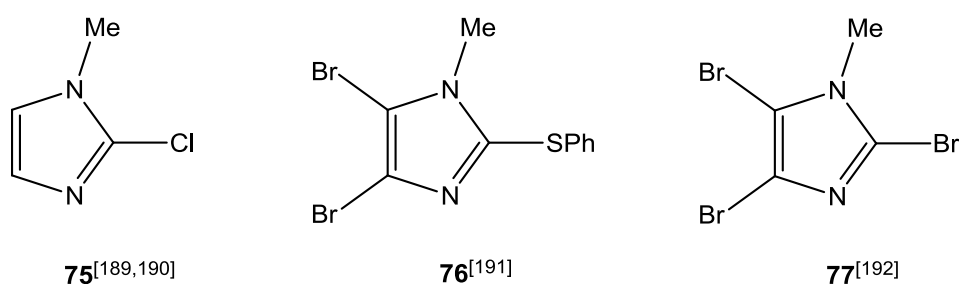
**Abbildung 39:** Erläuterung der Schutzgruppenstrategie am Beispiel einfach gebundener Schutzgruppen (M = Metall,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  = organischer Rest, Ph = Phenyl, SG = Schutzgruppe, X = Anion).

Es wurden Schutzgruppen getestet, die eine Einfachbindung oder eine Doppelbindung zum  $\text{C}^2$ -Kohlenstoff-Atom aufwiesen. Bei der Verwendung einfach gebundener Schutzgruppen wurde sich die dem Imidazol zugrunde liegende Reaktivität zunutze gemacht (siehe

Abbildung 39).

## II.4.2 Metallierungsreaktionen mit einfach gebundenen Schutzgruppen

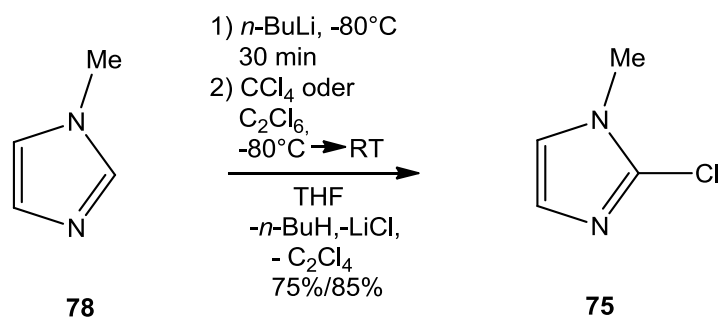
Als Beispiele für Derivate mit einfach gebundenen Schutzgruppen, wurden 1-Methyl-2-chlorimidazol (**75**)<sup>[189,190]</sup> sowie 1-Methyl-2-thiophenyl-4,5-dibromimidazol (**76**)<sup>[191]</sup> verwendet. Außerdem wurden Reaktionen mit 1-Methyl-2,4,5-tribromimidazol (**77**)<sup>[192]</sup> durchgeführt, bei denen die Schutzgruppe *in situ* eingeführt wurde (siehe **Abbildung 40**).<sup>[137,151,152]</sup>



**Abbildung 40:** Verwendete Edukte mit einfach gebundenen Schutzgruppen (Me = Methyl, Ph = Phenyl).<sup>[189-192]</sup>

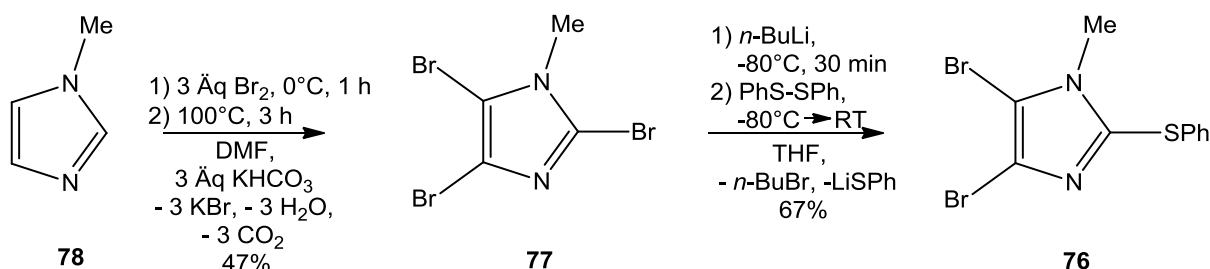
### II.4.2.1 Synthese der Edukte

1-Methyl-2-chlorimidazol (**75**) wurde durch Metallierung von 1-Methylimidazol (**78**) und anschließender Reaktion mit einem Chlorierungsmittel hergestellt, wobei Tetrachlorkohlenstoff<sup>[189]</sup> und Hexachlorethan verwendet wurden (siehe **Abbildung 41**).<sup>[190]</sup>



**Abbildung 41:** Synthese von 1-Methyl-2-chlorimidazol (**55**) (Me = Methyl, THF = Tetrahydrofuran).<sup>[189,190]</sup>

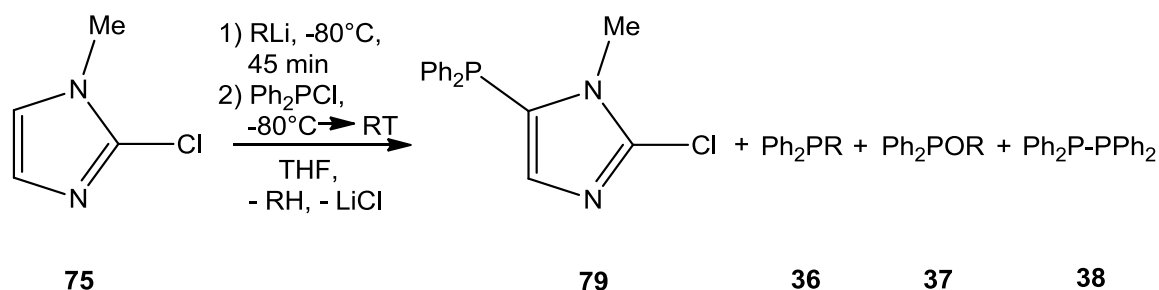
Obwohl die Metallierungsreaktion glatt verlief, erwies sich Umsetzung mit dem Chlorierungsmittel und vor Allem die Aufreinigung des Rohprodukts als problematisch. Die isolierte Ausbeute bei Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff betrug 60%, Literaturwert: 75%;<sup>[189]</sup> bei Verwendung von Hexachlorethan: 22%; Literaturwert: 85%<sup>[190]</sup>. Ausgangsverbindung, sowohl für 1-Methyl-2-thiophenyl-4,5-dibromimidazol (**76**), als auch 1-Methyl-2,4,5-tribromimidazol (**77**), war 1-Methylimidazol (**78**) (vergleiche **Abbildung 42**, isolierte Ausbeute **77**: 19%, Literaturwert: 47%). 1-Methyl-2-thiophenyl-4,5-dibromimidazol (**76**) wurde durch Halogen-Lithium-Austausch an 1-Methyl-2,4,5-tribromimidazol (**77**) mit anschließender Umsetzung mit Diphenyldisulfid in 62% Ausbeute (Literaturwert: 67%)<sup>[150]</sup> gewonnen.



**Abbildung 42:** Synthese von 1-Methyl-2,4,5-tribromimidazol (**77**) und 1-Methyl-2-thiophenyl-4,5-dibromimidazol (**76**) (DMF = N,N-Dimethylformamid, Me = Methyl).<sup>[150,191,192]</sup>

#### II.4.2.2 Metallierungsreaktionen an 1-Methyl-2-chlorimidazol (**75**)

1-Methyl-2-chlorimidazol (**75**) wurde mit verschiedenen Metallierungsmitteln und anschließend Diphenylchlorphosphan (**11**)<sup>[111,112]</sup> wie in **Abbildung 43** gezeigt umgesetzt.



**Abbildung 43:** Metallierungsreaktionen von 1-Methyl-2-chlorimidazol (**75**) (Me = Methyl, R = organischer Rest [*n*-Butyl, Diisopropylamino], Ph =

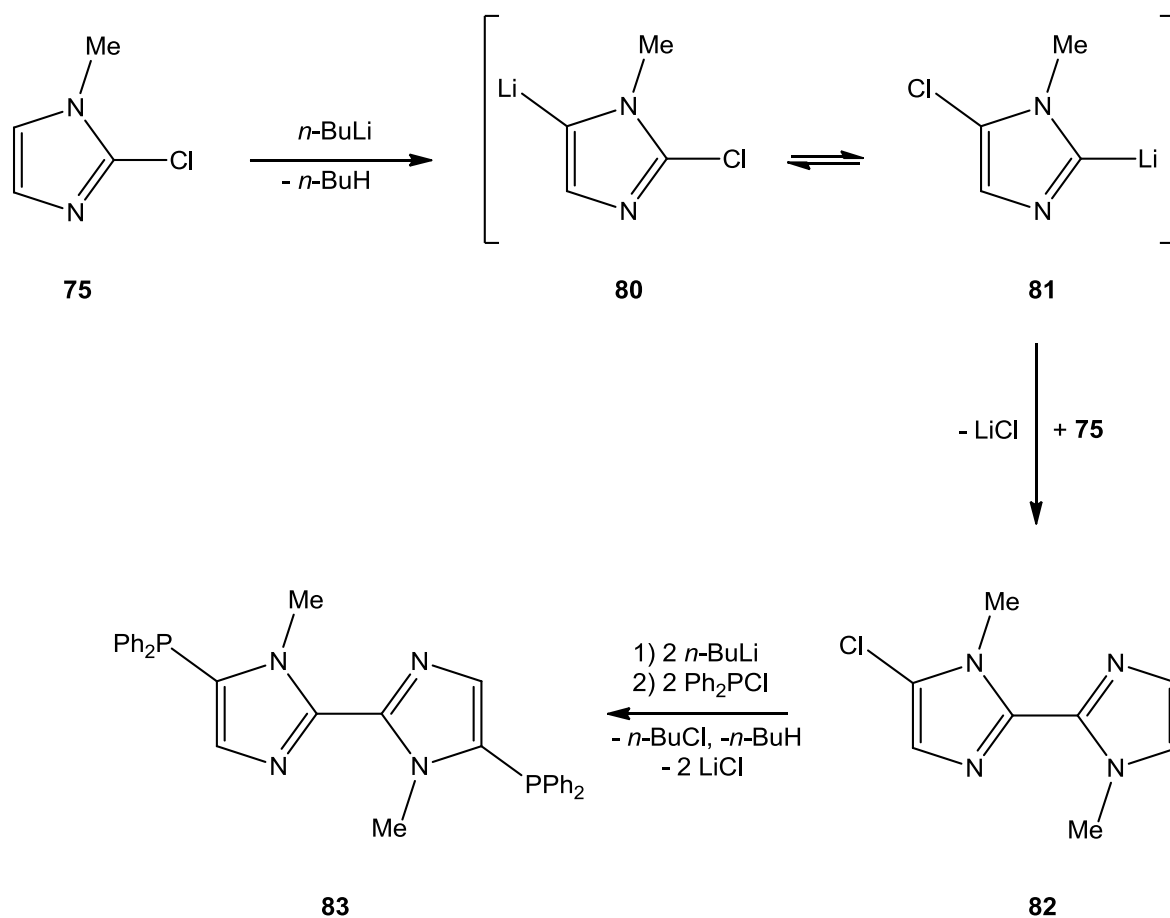
Phenyl, THF = Tetrahydrofuran).

**Tabelle 11:**  $^{31}\text{P}$ -NMR Resultate der Metallierungsreaktionen 1-Methyl-2-chlorimidazol (**75**) und Diphenylchlorphosphan (**11**) (nach drei Stunden,  $\text{Et}_2\text{O}$  = Diethylether, Imi = Imidazol, Ph = Phenyl, THF = Tetrahydrofuran, TMEDA = N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin).

Metallierungsmittel/Bedingungen	$^{31}\text{P}$ -NMR [ppm]/Integral
<i>n</i> -Butyllithium/THF	-15.4 $\text{Ph}_2\text{P-}n\text{-Bu}$ / <b>19</b> -24.5/ <b>1</b> -33.8 $^3J_{\text{P,H}} = 7.6 \text{ Hz}$ $\text{PPh}_2\text{-Imi}$ / <b>9</b>
<i>n</i> -Butyllithium/ $\text{Et}_2\text{O}$	-16.9/ <b>13</b> -33.3 $\text{PPh}_2\text{-Imi}$ / <b>1</b>
<i>n</i> -Butyllithium/TMEDA/THF	-15.4 $\text{Ph}_2\text{P-}n\text{-Bu}$ / <b>7</b> -31.8 $\text{Ph}_2\text{P-Imi}$ / <b>1</b>
2 Äq <i>n</i> -Butyllithium/1 Äq $\text{ClSiMe}_3$ /THF	-15.5 $\text{Ph}_2\text{P-}n\text{-Bu}$ / <b>13</b> -24.5/ <b>1</b> -33.8 $\text{Ph}_2\text{P-Imi}$ / <b>7</b>
Lithiumdiisopropylamid/alt/ $\text{Et}_2\text{O}$	112.8/ <b>1</b> 38.6/ <b>3</b> -8.9/ <b>1</b> , -12.0/ <b>3</b> -14.3 $\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2$ / <b>8</b> -18.2/ <b>1</b> , -22.1/ <b>1</b> , -23.2/ <b>1</b> -32.0 $\text{Ph}_2\text{P-Imi}$ / <b>2</b>
Lithiumdiisopropylamid/12-Krone-4/alt/ $\text{Et}_2\text{O}$	112.8/ <b>2</b> 38.6/ <b>6</b> -8.9/ <b>4</b> , -12.0/ <b>5</b> -14.3 $\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2$ / <b>14</b> -18.2/ <b>3</b> , -22.1/ <b>2</b> , -23.2/ <b>2</b> -32.0 $\text{Ph}_2\text{P-Imi}$ / <b>1</b>
Lithiumdiisopropylamid/alt/THF	112.8 $\text{Ph}_2\text{P-O-}n\text{-Bu}$ / <b>1</b> 38.6/ <b>4</b> 33.6/-23.2 $^1J_{\text{P,P}} = 223.8 \text{ Hz}$ $\text{Ph}_2\text{P(O)-PPh}_2$ / <b>3</b> -14.3 $\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2$ / <b>4</b> -32.0 $\text{Ph}_2\text{P-Imi}$ / <b>10</b>
Lithiumdiisopropylamid/ <i>in situ</i> /THF	-32.0 $\text{Ph}_2\text{P-Imi}$

Lithiumdiisopropylamid wurde sowohl als vorher separat hergestellter Feststoff (Tabelleneintrag „alt“), als auch als unmittelbar vor Gebrauch bereitete (Tabelleneintrag „*in situ*“) eingesetzt. Die Ergebnisse der Reaktionen sind in **Tabelle 11** zusammengefasst. Im Vergleich mit den bisherigen Reaktionen fiel auf, dass in allen Reaktionen ein Nebenprodukt mit einer Verschiebung bei ca. -32 ppm beobachtet wurde, was als vielversprechend eingestuft wurde. Bei Reaktionen mit *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran war ein Produkt mit

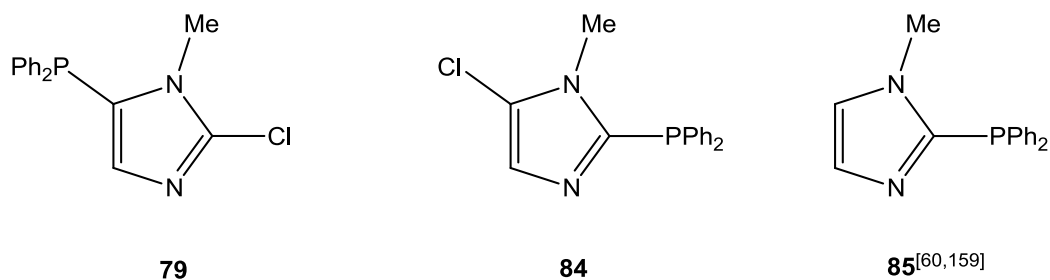
einer  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung um -15/-16 ppm das Hauptprodukt. Es konnte als Diphenyl-*n*-butylphosphan (**36**) identifiziert werden.<sup>[141]</sup> Wurde anstelle von Tetrahydrofuran die Reaktion mit *n*-Butyllithium in Diethylether durchgeführt, so wurde ein Hauptprodukt mit einer  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanz von -17 ppm gebildet, es war in Diethylether, sowie allen anderen getesteten Lösemitteln unlöslich und wies einen sehr hohen Schmelzpunkt (höher 220°C) auf. Eine massenspektrometrische Untersuchung ergab das Molekül-Radikalkation ( $m/z$  530, 100%), außerdem wurden Fragmente ( $m/z$  439,  $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3$ , 38%), ( $m/z$  265,  $1/2 \text{M}^{+*}$ , 12%) und ( $m/z$  182,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$ , 8%) beobachtet. Anhand dieser Daten wurde postuliert, dass es sich bei dem Feststoff um Verbindung **83** handeln könnte (siehe **Abbildung 44**). Obwohl es mehrere Beispiele gab, in denen 1-Methyl-2-chlorimidazol (**75**) erfolgreich zur Synthese von in 5-Position substituierten Imidazol-Derivaten eingesetzt wurde,<sup>[189,190,193]</sup> so wurde doch auch von der relativen Labilität der Halogen-Schutzgruppe berichtet,<sup>[194]</sup> dass sich 1-Methyl-2-chlor-5-lithioimidazol (**80**) in 1-Methyl-2-lithio-5-chlorimidazol (**81**) umwandeln könnte, welches dann wieder über eine reaktive 2-Position verfügte und an dieser reagieren konnte. Die Reaktionen mit altem Lithiumdiisopropylamid erwiesen sich als nicht selektiv und führten zu vielen Produkten.



**Abbildung 44:** Mögliche Bildung von Verbindung **83** (Me = Methyl, Ph = Phenyl).

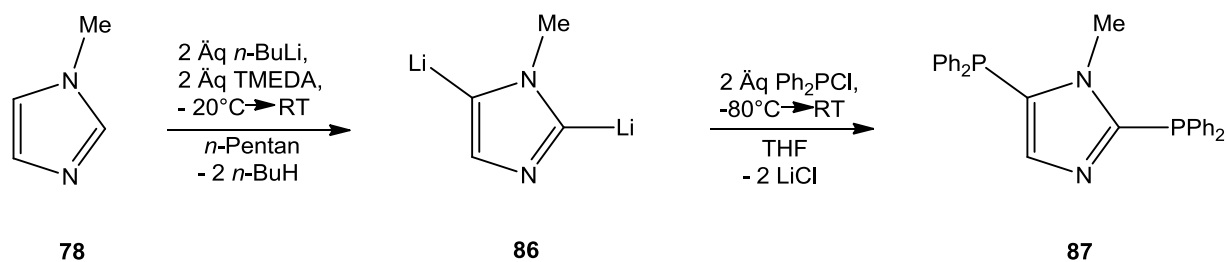
Wurde hingegen *in situ* hergestelltes Lithiumdiisopropylamid verwendet, so war nur ein einziges Produkt mit einer  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung von -32.0 ppm zu beobachten. Aus den NMR-Daten war zweifelsfrei erkennbar, dass im Produkt **79/84** sowohl eine Chlor-, als auch eine Diphenylphosphino-Funktion vorhanden waren (siehe **Abbildung 45**). Leider ließ sich aus den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen der interessanten Produkte nicht ablesen, an welcher Stelle des Imidazol-Rings die Substitution erfolgt war, da sowohl in 2- als auch in 4- oder 5-Position *P*-substituierte Imidazol-Derivate eine  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung um -30 ppm aufwiesen. Als strukturähnliches Beispiel sei 1-Methyl-2-diphenylphosphino-imidazol (**85**) genannt, welches je nach Lösemittel eine Verschiebung zwischen -30 und -33 ppm aufwies.<sup>[60,159]</sup> Daher konnte nicht mit endgültiger Sicherheit festgestellt werden, ob es sich bei dem gebildeten Produkt um die gewünschte Verbindung **79**, oder um die durch Umlagerung des Intermediats **80** zu **81** gebildete Verbindung **84** handelte, da beide Verbindungen als Konstitutionsisomere mit den meisten spektroskopischen Methoden nicht zu unterscheiden waren.





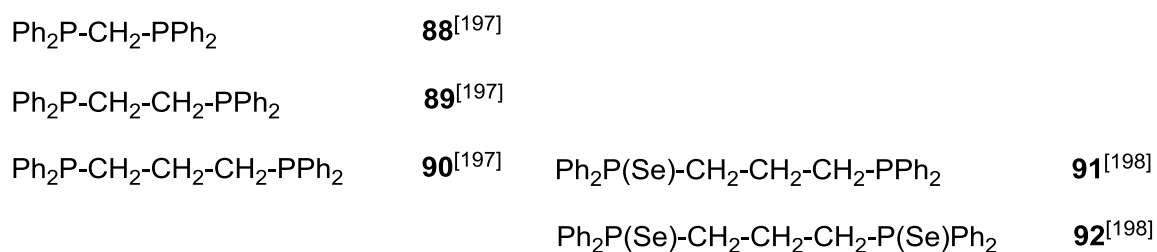
**Abbildung 45:** Postulierte phosphorhaltige Produkte **79**, **84** und 1-Methyl-2-diphenylphosphino-imidazol (**85**) (Me = Methyl, Ph = Phenyl).<sup>[60,159]</sup>

Leider konnte diese Frage nicht durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geklärt werden. Die Konstitution der beiden Verbindungen **79** und **84** sollte prinzipiell durch unterschiedliche  $J_{P,H}$ -Kopplungen zu klären sein. Jedoch stellte sich später heraus, dass rückgratssubstituierte P(III)-Verbindungen allgemein keine auflösbare Kopplungen zum C<sup>4/5</sup>-Proton zeigen (siehe Kapitel II.4.3.2.1); nur bei P(V)-Verbindungen war diese Kopplung messbar. Obgleich eine Oxidation des gebildeten Produkts aus Zeitgründen nicht mehr durchgeführt werden konnte, deutete der Verschiebungswert des Chlor-gebundenen Kohlenstoffatoms (135.9 ppm) auf das Vorliegen von **79** hin; wäre das Chloratom an die Position 5 gebunden, so wäre eine mehr hochfeld-verschobene Verschiebung zu erwarten (1-Methyl-5-chlorimidazol: 118.2 ppm).<sup>[195]</sup> Auffallend war auch die sehr tieffeldverschobene Verschiebung des Imidazol-C<sup>4</sup>-Kohlenstoffs (136.3 ppm), welcher zumeist seine Resonanz zwischen 120 und 130 ppm hatte. Auch die relativ hochfeldgelegene Verschiebung der *N*-Methylgruppe im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (3.38 ppm) favorisierte **79** gegenüber **84**. Die übrigen Daten ähnelten denen von Verbindung **48** (vergleiche **Tabelle 5**). Um die Problematik der sehr ähnlichen Verschiebungen eingehender zu studieren, wurde 1-Methylimidazol (**78**), wie in **Abbildung 46** gezeigt, in 2- und 5-Position dilithiiert<sup>[196]</sup> und anschließend mit 2 Äquivalenten Diphenylchlorphosphan (**11**) zur Reaktion gebracht, um so 1-Methyl-2,5-bis(diphenylphosphino)-imidazol (**87**) zu erhalten. Die Reaktion wurde drei und fünfzehn Stunden nach Zugabe des Diphenylchlorphosphans (**11**) mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie untersucht, wobei festgestellt wurde, dass das Produkt **87** wurde in der Tat gebildet wurde, jedoch nicht als Hauptprodukt; die Ergebnisse sind in **Tabelle 12** aufgelistet.



**Abbildung 46:** Synthese von 1-Methyl-2,5-bis(diphenylphosphino)-imidazol (**87**) (Me = Methyl, Ph = Phenyl, THF = Tetrahydrofuran, TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin).<sup>[196]</sup>

**87** zeichnete sich durch ein A,B-System bei -30.0 und -32.2 ppm mit einer  $^{4+5}J_{p,p}$ -Kopplungskonstante von 7.6 Hz aus, durch welches es zweifelsfrei zugeordnet werden konnte. Diese Kopplungskonstante war erwartungsgemäß kleiner als die  $^3J_{p,p}$ -Kopplungskonstanten von Verbindungen **XXII** oder **42** (76.6/73.8 Hz). Leider handelte es sich bei Verbindung **XXII** um das einzig bekannte Bis(diphenylphosphino)-substituierte Imidazol-Derivat, es waren keine 2,5-disubstituierten Verbindungen veröffentlicht. Als Vergleichsverbindungen, um die Abhängigkeit der  $J_{p,p}$ -Kopplungskonstante von der Anzahl der Bindungen zu studieren wurden daher die in **Abbildung 47** gezeigten Verbindungen herangezogen. Bis(diphenylphosphino)methan (**88**) wies eine  $^2J_{p,p}$ -Kopplung von 125.0 Hz auf, 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (**89**) eine  $^3J_{p,p}$ -Kopplung von 33.6 Hz und 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan (**90**) eine  $^4J_{p,p}$ -Kopplung von 1.0 Hz.<sup>[197]</sup> Wenn auch die absoluten Zahlenwerte sich bedingt durch die strukturelle Verschiedenheit von Verbindungen **87-90** nicht vergleichen ließen, so ist die relative Abnahme von der  $^3J_{p,p}$ - zur  $^4J_{p,p}$ -Kopplungskonstante von etwa 10 : 1 durchaus ähnlich. Der Anteil von Verbindung **87** nahm mit fortschreitender Reaktion zu, während der von Verbindungen bei -32.2 und -32.9 ppm abnahm.



**Abbildung 47:** Literaturbekannte Vergleichsverbindungen mit  $^nJ_{p,p}$ -Kopplungen (Ph =

Phenyl).<sup>[197,198]</sup>

Bei allen Produkten wurden  $^3J_{P,H}$ -Kopplungen (7.6 Hz) der *ortho*-Phenyl-Protonen bestimmt, d.h. typische Werte von P(III)-Verbindungen; bis auf die Signale des A,B-Systems, die ein Spektrum höherer Ordnung zeigten, wurden daher Quintetts beobachtet.

**Tabelle 12:**  $^{31}\text{P}$ -NMR Resultate der Reaktion von 1-Methyl-2,5-dilithioimidazol (**86**) mit Diphenylchlorphosphan (**11**) nach verschiedenen Zeiten.

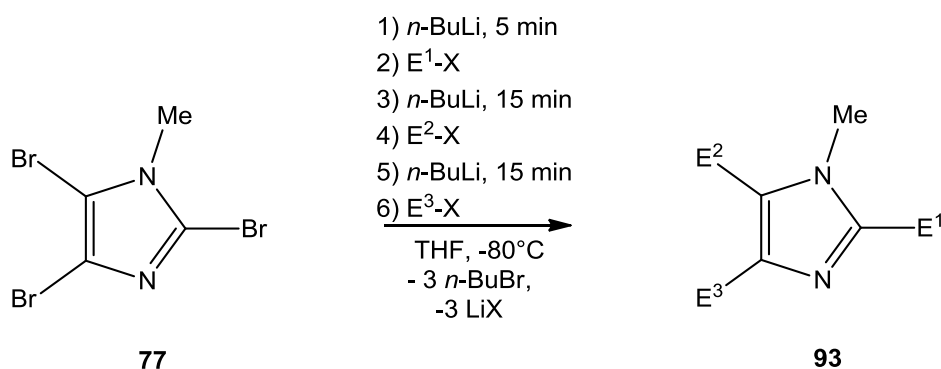
3 h nach Zugabe	15 h nach Zugabe	39 h nach Zugabe/ 15 h nach Zugabe Selen hinzugefügt
$^{31}\text{P}$ -NMR [ppm]/Integral	$^{31}\text{P}$ -NMR [ppm]/Integral	$^{31}\text{P}$ -NMR [ppm]/Integral
-30.0/-32.2 $^{4+5}J_{P,P} = 7.6 \text{ Hz}/6$	-30.0/-32.2 $^{4+5}J_{P,P} = 7.6 \text{ Hz}/2$	19.1 $^1J_{Se,P} = 755.3 \text{ Hz}/3$
-32.2/ <b>26</b>	-32.2/ <b>4</b>	16.3 $^1J_{Se,P} = 766.8 \text{ Hz}/1$
-32.9/ <b>7</b>	-32.9/ <b>1</b>	16.2/-28.6 $^{4+5}J_{P,P} = 2.5 \text{ Hz}, ^1J_{Se,P} = 760.4 \text{ Hz}/1$
-33.6/ <b>1</b>	-33.6/ <b>1</b>	15.0 $^1J_{Se,P} = 750.2 \text{ Hz}/3$

Wurde zur Reaktionsmischung elementares Selen hinzugegeben, so wurden vier selenhaltige Produkte gebildet, von denen dasjenige, welches ein A,B-System mit einer  $^{4+5}J_{P,P}$ -Kopplungskonstante von 2.5 Hz (16.2/-28.6 ppm) aufwies, das Interessanteste war. Hierbei hatte das Dublett bei 16.2 ppm Selen-Satelliten mit einer  $^1J_{Se,P}$ -Kopplung von 760.4 Hz, dem Dublett bei -28.6 ppm fehlten diese. Auch die Größe der  $^3J_{P,H}$ -Kopplungen (14.0 Hz vs. 7.6 Hz) sprachen dafür, dass es sich um eine disubstituierte P(V)/P(III)-Verbindung, welche monoseleniert wurde, handelte. Anhand der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung des P(III)-Atoms war davon auszugehen, dass das in 2-Position gebundene P-Atom mit dem Selen reagiert hatte. Bei den anderen Produkten handelte es sich wahrscheinlich um die monosubstituierten, monoselenierten und die disubstituierten, diselenierten Verbindungen. Da die Kopplungskonstante von P(III)/P(III) über P(V)/P(III) zu P(V)/P(V) hin abnahm, war bei Letzterer keine Kopplung mehr festzustellen. Als Vergleich seien hier die Verbindungen **91**, **92** genannt. Verbindung **91** wies ein A,B-System bei 33.2 und -18.9 ppm mit einer  $^4J_{P,P}$ -Kopplung von 1.5 Hz auf, die  $^1J_{Se,P}$ -Kopplung betrug 741.0 Hz; Verbindung **92** zeigte wegen ihrer Symmetrie nur ein Singulett bei 33.3 ppm, die  $^1J_{Se,P}$ -Kopplung betrug hier 723.0 Hz, eine  $^4J_{P,P}$ -Kopplung war nicht festzustellen.<sup>[198]</sup>

#### II.4.2.3 Metallierungsreaktionen an 1-Methyl-2-thiophenyl-4,5-dibromimidazol

**(76) und 1-Methyl-2,4,5-tribromimidazol (77)**

Nach *Lipshutz et al.* sollte es möglich sein, ausgehend von 1-Methyl-2,4,5-tribromimidazol (**77**) in einer Eintopfreaktion durch einander anschließende Zugabe von abwechselnd *n*-Butyllithium und Elektrophilen zu in 2-, 4- und 5-Position unterschiedlich substituierten Imidazol-Derivaten **93** zu gelangen (**Abbildung 48**).<sup>[137]</sup>



**Abbildung 48:** Route zu polyfunktionalisierten Imidazol-Derivaten nach *Lipshutz et al.* ( $E^1$ ,  $E^2$ ,  $E^3$  = elektrophile Gruppe, Me = Methyl, X = Anion).<sup>[137]</sup>

Daher wurden Experimente, wie nach *Lipshutz et al.* beschrieben, ausgehend von 1-Methyl-2,4,5-tribromimidazol (**77**) durchgeführt, und auch solche, bei denen das Produkt nach der ersten Elektrophil-Zugabe, hier Diphenyldisulfid, isoliert und aufgereinigt wurde. Da die Ergebnisse sich entsprachen, werden diese Experimente zusammen besprochen. Als Elektrophile  $E^2$  und  $E^3$  wurde Diphenylchlorphosphan (**11**)<sup>[111,112]</sup> verwendet. Es wurden sowohl Experimente durchgeführt, die nach der Zugabe von  $E^2$ , als auch solche, die nach der Zugabe von  $E^3$  beendet wurden. Wurde zweimal Diphenylchlorphosphan (**11**) hinzugegeben, so zeigte das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum sieben Produkte, von denen zwei durch die Reaktion von Diphenylchlorphosphan mit *n*-Butyllithium verursacht wurden (Diphenyl-*n*-butoxyphosphan (**37**)<sup>[172]</sup> und Diphenyl-*n*-butylphosphan (**36**)<sup>[141]</sup>).

**Tabelle 13:**  $^{31}\text{P}$ -NMR Resultate der Reaktion von 1-Methyl-2,4,5-tribromimidazol (**77**) mit *n*-Butyllithium und verschiedenen Äquivalenten Diphenylchlorphosphan (**11**) (Imi = Imidazol, Ph = Phenyl).

beendet nach Zugabe von $E^2$ $^{31}\text{P}$ -NMR [ppm]/Integral	beendet nach Zugabe von $E^3$ $^{31}\text{P}$ -NMR [ppm]/Integral
33.0 $^3J_{P,H} = 7.6 \text{ Hz}$ , $^2J_{P,C} = 20.3 \text{ Hz}$	112.2 $\text{Ph}_2\text{P-O-}n\text{-Bu/2}$

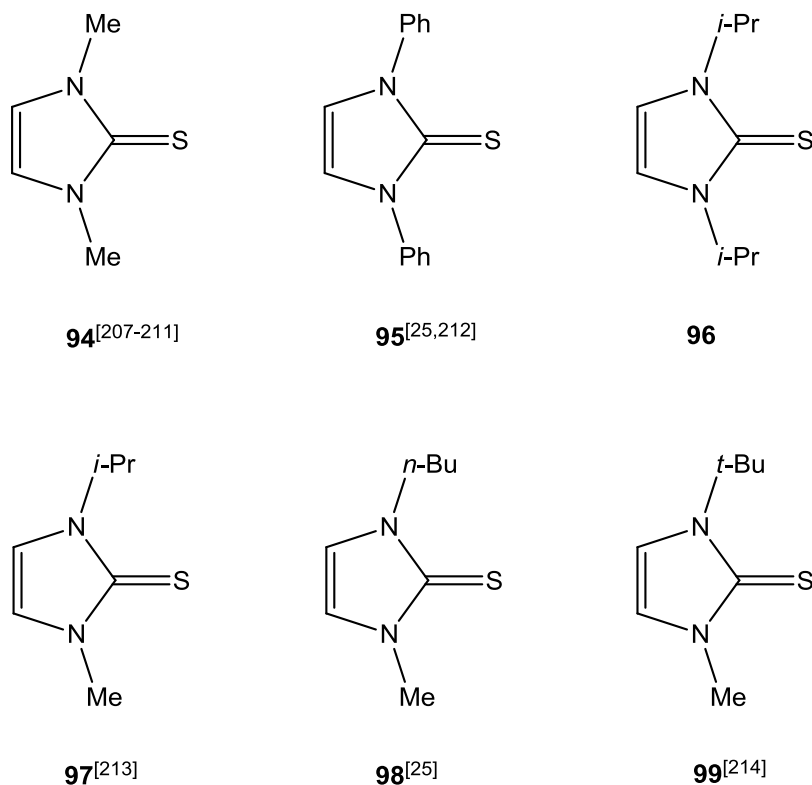
Ph <sub>2</sub> P-SPh	33.0 Ph <sub>2</sub> P-SPh/ <b>24</b> -15.7 Ph <sub>2</sub> P- <i>n</i> -Bu/ <b>3</b> -27.0 Ph <sub>2</sub> P-Imi(C <sup>5</sup> )/ <b>3</b> -28.4/-32.3 <sup>4+5</sup> J <sub>P,P</sub> = 5.1 Hz/ <b>1</b> -30.4 Ph <sub>2</sub> P-Imi(C <sup>2</sup> )/ <b>7</b> -34.0/ <b>2</b>
-----------------------	---

Weiterhin gab es sowohl ein A,B-System (-28.4 und -32.2 ppm, <sup>4+5</sup>J<sub>P,P</sub> = 5.1 Hz) und drei Singulett bei -27.0, -30.4 und -34.0 ppm, die versuchsweise phosphorhaltigen Imidazol-Derivaten zugeordnet wurden. Die relative kleine J<sub>P,P</sub>-Kopplungskonstante und die Ähnlichkeit des AB-Systems mit den Daten der Verbindung **87** legten nahe, dass es sich nicht um das gewünschte 4,5-disubstituierte Derivat, sondern um das 2,5-disubstituierte Derivat handelte. Das Hauptprodukt zeigte jedoch ein Singulett mit einer <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebung von 33.0 ppm. Wurde die Reaktion nach der Zugabe von E<sup>2</sup> beendet, so enthielt die Reaktionsmischung nur dieses phosphorhaltige Produkt. Interessanterweise handelte es sich bei ihm, obwohl die chemische Verschiebung eine P(V)-Verbindung nahe legen würde, um eine P(III)-Verbindung, wie die Kopplungen zu den *ortho*-Phenyl Protonen (<sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 7.6 Hz) und Kohlenstoffen (<sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 20.3 Hz) belegten. Anhand der chemischen Verschiebung konnte es sich nicht um Diphenylchlor- oder -bromphosphan handeln, da diese Verschiebungen von 80 bzw. 70 ppm aufwiesen.<sup>[104,105]</sup> Aufgrund der Reaktionspartner lag es nahe, diese Verschiebung dem bislang unbekanntem Diphenylthiophenylphosphan zuzuordnen, was durch einen Vergleich mit der <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebung von Diphenylthiomethylphosphan (30.2 ppm<sup>[199,200]</sup>) untermauert werden konnte. Die Ergebnisse von Kapitel **II.4.2.2** und **II.4.2.3** zeigten, dass Thiophenyl-Schutzgruppen gegenüber *n*-Butyllithium im Rahmen dieser Untersuchungen nicht stabil waren, was insofern von Interesse war, als da in der Literatur die Autorenschaft gesplante Meinungen hatte. So gab es zum Einem eine Vielzahl an Veröffentlichungen, die die erfolgreiche Verwendung von *n*-Butyllithium bei Thiophenyl-Schutzgruppen beschrieben,<sup>[9,137,194,201]</sup> als auch solche, die von einer Verwendung von *n*-Butyllithium abrieten.<sup>[202]</sup> *Breslow et al.* beschrieben, dass bei Gebrauch von *n*-Butyllithium sowohl die Imidazol-Schwefel-, als auch die Schwefel-Phenyl-Bindungen der Thiophenyl-Schutzgruppe gespalten wurden. Wurde anstelle von *n*-Butyllithium Lithiumdiisopropylamid verwendet, so konnte erfolgreich in 5-Position lithiiert werden.<sup>[176]</sup> Eine Überprüfung dieser Behauptung konnte jedoch aus Zeitgründen nicht mehr durchgeführt werden.

Im Allgemeinen wiesen die oben beschriebenen Reaktionen von Derivaten mit einfach gebundenen Schutzgruppen drei Nachteile auf: Die Edukte waren nicht einfach und in guten Ausbeuten zugänglich (1), die Reaktionen waren nur in wenigen Fällen selektiv (2) und die Thiophenolat Schutzgruppe war gegenüber den gewählten Metallierungsbedingungen nicht stabil (3).

### II.4.3 Metallierungsreaktionen von Imidazol-Derivaten mit an C<sup>2</sup> doppelt gebundenen Schutzgruppen

Als Beispiel für eine Schutzgruppe, die eine Doppelbindung zu C<sup>2</sup> des Imidazol-Rings aufweist, wurde die Thion-Gruppe (C=S) gewählt. Als Edukte dienten daher die in der Einleitung schon beschriebenen Imidazol-2-thione **101** (Kapitel I.1.1). Obwohl sowohl Imidazol-2-one,<sup>[203]</sup> Imidazol-2-selenone,<sup>[204]</sup> Imidazol-2-tellurone,<sup>[86]</sup> als auch Imidazol-2-imine<sup>[205]</sup> wie Imidazol-2-alkene<sup>[206]</sup> literaturbekannt waren, so war bisher nur die Metallierung ersterer beschrieben. Sie verlief analog zu den Imidazol-2-thionen.<sup>[203]</sup> Um Substituenteneffekte studieren zu können, wurden sowohl die symmetrischen **94-96** als auch die unsymmetrischen Verbindungen **97-99** eingesetzt (vergleiche **Abbildung 49**).

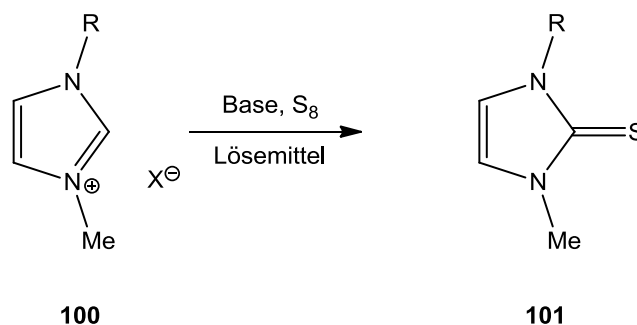


**Abbildung 49:** Verwendete Imidazol-2-thione **94-99** (*n*-Bu = *n*-Butyl, *t*-Bu = *tert*-Butyl, Me = Methyl, Ph = Phenyl, *i*-Pr = Isopropyl).<sup>[25,207-214]</sup>

### II.4.3.1 Synthese der Edukte

Mehrere Routen wurden zur Synthese der Imidazol-2-thione **94-99** erprobt. Eine generelle Route war die Umsetzung der korrespondierenden Imidazoliumsalze mit elementarem Schwefel in Gegenwart verschiedener Basen (siehe **Abbildung 50**). Als Basen wurden Kaliumcarbonat, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) oder Natriumhydrid verwendet.<sup>[207-211]</sup> Die Imidazoliumsalze wurden vorher durch Reaktion von 1-Methylimidazol (**78**) mit den entsprechenden Halogenalkanen (Iodmethan, 2-Brompropan, Brombutan) in sehr guten Ausbeuten gewonnen.<sup>[207,215,216]</sup> Nur im Fall von 1-*tert*-Butyl-3-methylimidazoliumiodid (**58**) wurde, wie in Kapitel **II.3.4.2** beschrieben, 1-*tert*-Butylimidazol (**47**) mit Iodmethan zur Reaktion gebracht.<sup>[166]</sup> Von den drei getesteten Basen erwies sich Natriumhydrid als diejenige, die die Thionderivate in größter Ausbeute ergab (isolierte Ausbeuten: 65-95%). Obwohl für die Verwendung von Kaliumcarbonat und DBU in der Literatur rationale Ausbeuten angegeben waren (58-62% bzw. 90%),<sup>[207,208]</sup> konnten diese

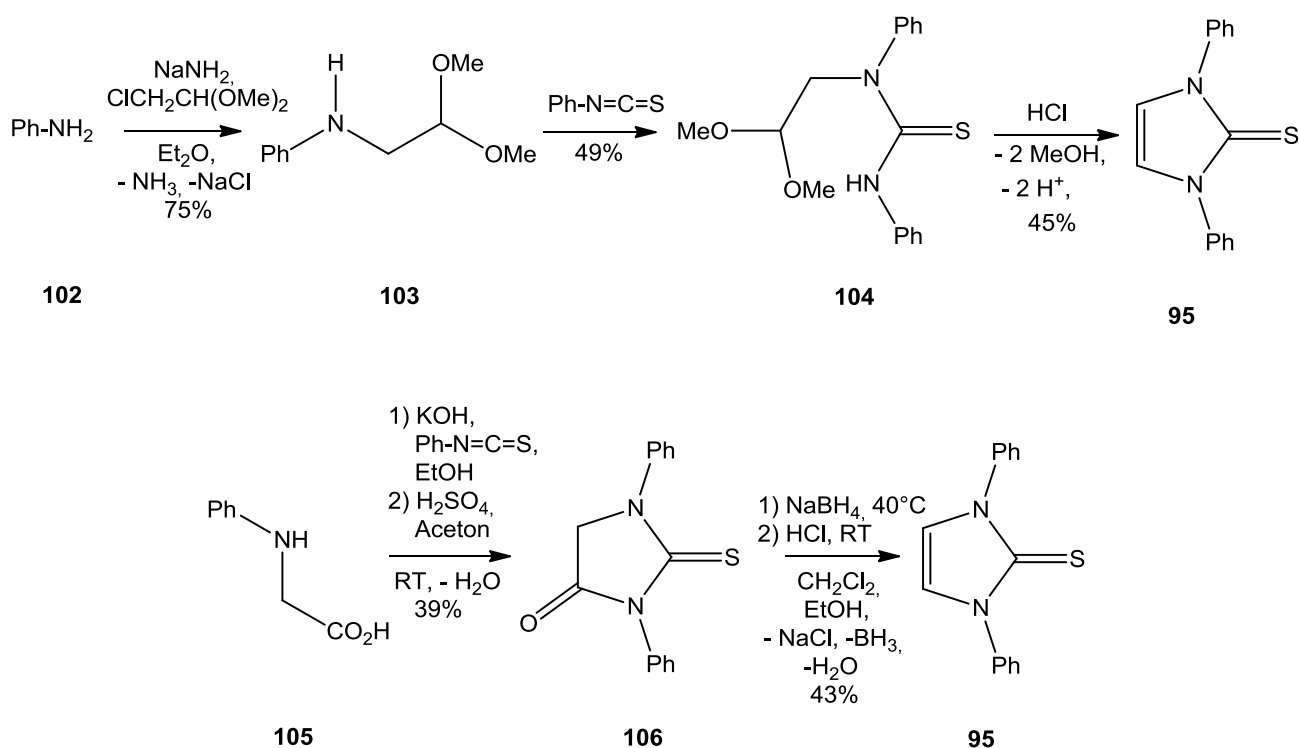
hier nicht reproduziert werden (20 bzw. 0%).



**Abbildung 50:** Allgemeine Synthese von Imidazol-2-thionen **101** ausgehend von Imidazoliumsalzen **100** (Me = Methyl, R = organischer Rest, X = Halogen).

Unter Anderem lag dies daran, dass die Synthese unter Verwendung von Kaliumcarbonat nur in der publizierten Ansatzgröße und in Gegenwart geringer Spuren von Sauerstoff gut funktionierte.<sup>[217]</sup> **97-99** waren bisher nicht durch Reaktion von Imidazoliumsalzen mit Natriumhydrid und elementarem Schwefel hergestellt worden, hier konnten die Ausbeuten gegenüber den in der Literatur angegebenen verbessert werden, d.h. für **97** von 12% auf 62% bezogen auf 1-Methylimidazol,<sup>[213]</sup> für **98** von 9% über drei Stufen auf 81%,<sup>[25]</sup> und für **99** wurden 77% Ausbeute bezogen auf 1-*tert*-Butylimidazol erhalten (keine Ausbeutenangabe in der Literatur).<sup>[214]</sup> 1,3-Diphenylimidazol-2-thion (**95**) wurde zum Einen versucht, ausgehend von Anilin (**102**) in einer mehrstufigen Synthese nach einer Vorschrift von *Wanzlick et al.* herzustellen,<sup>[212]</sup> zum Anderen in einer zweistufigen Synthese ausgehend von *N*-Phenylglycin (**105**) nach *Wolfe et al.*<sup>[25]</sup> Für die Syntheseroute nach *Wolfe et al.* konnten die Ausbeuten deutlich verbessert werden, für Schritt 1 von *N*-Phenylglycin (**105**) zum Thiohydantoin **106** von 39% auf 87%, für Schritt 2 von **107** zum Imidazol-2-thion **95** von 43% auf 63%. Bei **94**, **96** und **97** handelte es sich um farblose, nadelige Feststoffe, **95** und **99** waren gelbe Feststoffe, und bei **98** handelte es sich um eine dunkelgelbe, viskose Flüssigkeit. Ihre analytischen Daten entsprachen denen in der Literatur hinterlegten.<sup>[25,207,213,214]</sup>

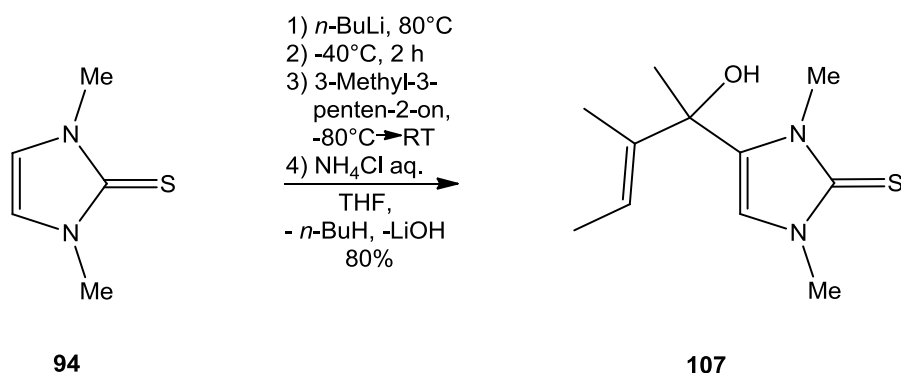




**Abbildung 51:** Synthese von 1,3-Diphenylimidazol-2-thion (95) nach Wanzlick *et al.* und Wolfe *et al.* (Et = Ethyl,  $\text{Et}_2\text{O}$  = Diethylether, Me = Methyl, Ph = Phenyl).<sup>[25,212]</sup>

### II.4.3.2 Metallierungsreaktionen an Imidazol-2-thionen

Die Metallierungsreaktionen wurden nach der in **Abbildung 52** gezeigten Vorschrift von Arduengo *et al.* mit *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran durchgeführt.<sup>[218]</sup>



**Abbildung 52:** Metallierung von 1,3-Dimethylimidazol-2-thion (94) nach Arduengo *et al.* (Me = Methyl, THF = Tetrahydrofuran).<sup>[218]</sup>

Als phosphorhaltige Komponenten wurden sowohl verschiedene Diorganochlorphosphane, Organodichlorphosphane und Trihalogenphosphane untersucht. Laut Vorschrift sollte die Reaktionsmischung mit dem lithiierten Imidazol-2-thion zu einer auf -80°C gekühlten Lösung des Reaktionspartners, in der Vorschrift 3-Methyl-3-penten-2-on, gegeben werden. Es zeigte sich jedoch, dass wegen der zum Teil schlechten Löslichkeit des lithiierten Imidazol-2-thions, insbesondere im Fall von **94**, bessere Ausbeuten erhalten wurden, wenn die phosphorhaltige Komponente zum lithiierten Imidazol-2-thion gegeben wurde. Hierbei war es nicht nötig, eine Lösung der phosphorhaltigen Komponente in Tetrahydrofuran zu verwenden, d.h. sie konnte unverdünnt hinzugegeben werden, ohne dass dies Einfluss auf Umsatz oder Selektivität hatte.

#### II.4.3.2.1 Reaktionen mit Diorganochlorphosphanen

Es wurden die Diorganochlorphosphane Diphenylchlorphosphan (**11**),<sup>[111,112]</sup> Diphenylchlorphosphanoxid (**12**),<sup>[113,114]</sup> Bis(pentafluorophenyl)chlorphosphan (**13**),<sup>[115]</sup> Bis(phenoxy)chlorphosphanoxid (**14**),<sup>[116,117]</sup> Dimethylchlorphosphan (**15**),<sup>[118,119]</sup> Dimethylchlorphosphanoxid (**16**),<sup>[117,120]</sup> Diisopropylchlorphosphan (**17**),<sup>[121,122]</sup> Bis(dimethylamino)chlorphosphan (**18**)<sup>[123-125]</sup> und Bis(diethylamino)chlorphosphan (**19**)<sup>[125,126]</sup> verwendet. Die Ergebnisse der <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionsmischungen sind in den **Tabellen 14** und **15** aufgeführt. Das einzig gebildete Produkt bei der Reaktion von lithiierten Imidazol-2-thionen mit Dimethylchlorphosphan (**15**) war Dimethylphosphan (<sup>31</sup>P-NMR-Verschiebung: -98.2 ppm, <sup>1</sup>J<sub>P,H</sub> = 190.7 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 3.8 Hz).<sup>[219]</sup> Bei Verwendung von Diisopropylchlorphosphan (**17**) fanden sich neben nicht-reagierter phosphorhaltiger Komponente zwei intensitätsschwache Signale, die den angestrebten Zielverbindungen zugeordnet wurden;<sup>[61,173]</sup> vermutlich verwies die geringe Reaktivität auf den hohen sterischen Anspruch der Isopropylgruppen. Mit Bis(pentafluorophenyl)chlorphosphan (**13**) und Bis(phenoxy)chlorphosphanoxid (**14**) kam es zu unselektiven Reaktionen. Auffällig war bei der Verwendung von Bis(pentafluorophenyl)chlorphosphan (**13**) das Auftreten von im Vergleich zur phosphorhaltigen Komponente tieffeldverschobenen Signalen, bei denen es sich nicht um Imidazol-haltige Produkte handeln konnte, da diese im Vergleich zur phosphorhaltigen

Komponente bei höherem Feld zu erwarten waren. Möglicherweise wurde ein interessantes Produkt mit einer  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung von -6.3 ppm gebildet, wenn auch nur in geringem Anteil. Das Reaktionsspektrum mit Bis(phenoxy)chlorphosphanoxid (**14**) zeigte mehrere Resonanzsignale zwischen 30 und -30 ppm.

**Tabelle 14:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Parameter der Produkte aus Reaktionen der Imidazol-2-thione **94**, **95** mit *n*-Butyllithium und verschiedenen Phosphanen (nach 15 Stunden, Imi = Imidazol, Ph = Phenyl).

Imidazol-2-thion	Phosphan	$^{31}\text{P}$ -NMR [ppm]/Integral
<b>94</b>	$\text{Me}_2\text{PCl}$	-98.2 $^1J_{\text{P,H}} = 190.7$ , $^2J_{\text{P,H}} = 3.8$ Hz $\text{Me}_2\text{PH}$
<b>94</b>	<i>i</i> - $\text{Pr}_2\text{PCl}$	134.9 <i>i</i> - $\text{Pr}_2\text{PCl}/\mathbf{47}$ -15.2/ <b>1</b> , -17.1/ <b>4</b>
<b>94</b>	$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PCl}$	154.1 $J_{\text{P,F}} = 32.5/3.8$ Hz tt/ <b>1</b> 152.3 $J_{\text{P,F}} = 32.5/3.8$ Hz tt/ <b>2</b> 89.0 $J_{\text{P,F}} = 33.1$ Hz quintett / <b>3</b> -0.3 breit/ <b>1</b> , -6.3 breit/ <b>1</b>
<b>94</b>	$(\text{PhO})_2\text{P(O)Cl}$	26.7/ <b>1</b> , 16.3/ <b>2</b> , -2.3/ <b>1</b> -5.6 $(\text{PhO})_2\text{P(O)Cl}/\mathbf{7}$ -9.6/ <b>1</b> , -16.9/ <b>1</b> , -24.6/ <b>1</b>
<b>94</b>	$\text{Me}_2\text{P(O)Cl}$	56.7 $\text{Me}_2\text{P(O)Cl}/\mathbf{1}$ 26.8 $\text{Me}_2\text{P(O)-Imi}/\mathbf{3}$
<b>94</b>	$\text{Ph}_2\text{P(O)Cl}$	42.6 $\text{Ph}_2\text{P(O)Cl}/\mathbf{5}$ 29.0/ <b>2</b> 14.7 $\text{Ph}_2\text{P(O)-Imi}/\mathbf{1}$
<b>94</b>	$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PCl}$	89.0/ <b>1</b> , 73.0 $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P-Imi}/\mathbf{22}$
<b>94</b>	$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCl}$	160.7 $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCl}/\mathbf{8}$ 113.3 $\text{ClMe}_2\text{NP-Imi}$ $^3J_{\text{P,H}} = 14.0$ Hz heptett/ <b>5</b> 80.7 $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P-Imi}$ $^3J_{\text{P,H}} = 8.9$ Hz tridecalett/ <b>30</b> 38.7/8.2 $J_{\text{P,P}} = 161.5$ Hz/ <b>1</b> 13.6 $^3J_{\text{P,H}} = 10.2$ Hz heptett/ <b>1</b>
<b>95</b>	$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCl}$	160.1 $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCl}/\mathbf{10}$ 110.8 $^3J_{\text{P,H}} = 11.4$ Hz heptett/ <b>1</b> 80.7 $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P-Imi}$ $^3J_{\text{P,H}} = 8.9$ Hz tridecalett/ <b>24</b> 25.4 $^3J_{\text{P,H}} = 11.4$ Hz/ <b>1</b>

Wurden Diphenylchlorphosphan (**11**) (vergleiche **Tabelle 15**), Dimethylchlorphosphanoxid (**16**), Diphenylchlorphosphanoxid (**12**), Bis(diethylamino)chlorphosphan (**19**) oder Bis(dimethylamino)chlorphosphan (**18**) verwendet, so wurde in allen Fällen die Bildung der gewünschten Produkte beobachtet und diese nachfolgend isoliert. Die Isolierung wurde hierbei nach zwei verschiedenen Verfahren durchgeführt (bei Verwendung von **94** und **11** bzw. **18**, ansonsten stets das zweite Verfahren). Zum Einen, wie von *Arduengo et al.*

beschreiben, durch Zugabe einer frisch bereiteten, gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung, anschließender Phasentrennung, Trocknung, Entfernung des Lösemittels und Umkristallisation (Verfahren 1 in **Tabelle 16**);<sup>[218]</sup> zum Anderen durch Entfernen des Tetrahydrofurans, Aufnahme in Dichlormethan und Filtration des gebildeten Lithiumchlorids, wiederum Entfernung des Dichlormethans und Umkristallisation (Verfahren 2 in **Tabelle 16**). Die Umkristallisation wurde in den meisten Fällen in siedendem Toluol durchgeführt.

**Tabelle 15:** <sup>31</sup>P-NMR-Parameter der Produkte aus Reaktionen der Imidazol-2-thione **94-99** mit *n*-Butyllithium und Diphenylchlorphosphan (**11**) (nach 15 Stunden, Imi = Imidazol, Ph = Phenyl).

Imidazol-2-thion	Phosphan	<sup>31</sup> P-NMR [ppm]/Integral
<b>94</b>	Ph <sub>2</sub> PCI	112.4 PhP <sub>2</sub> -O- <i>n</i> -Bu/ <b>1</b> , 83.1 Ph <sub>2</sub> PCI/ <b>1</b> 37.3/-23.2 <sup>1</sup> J <sub>P,P</sub> = 231.4 Hz Ph <sub>2</sub> P(O)-PPh <sub>2</sub> / <b>1</b> -15.5 Ph <sub>2</sub> P- <i>n</i> -Bu/ <b>1</b> -31.2 Ph <sub>2</sub> P-Imi/ <b>15</b>
<b>95</b>	Ph <sub>2</sub> PCI	-14.6 Ph <sub>2</sub> P-PPh <sub>2</sub> / <b>2</b> -15.6 Ph <sub>2</sub> P- <i>n</i> -Bu/ <b>2</b> -25.6/ <b>1</b> -31.2 Ph <sub>2</sub> P-Imi/ <b>26</b>
<b>96</b>	Ph <sub>2</sub> PCI	112.0 Ph <sub>2</sub> P-O- <i>n</i> -Bu/ <b>1</b> , 37.3/-23.2 <sup>1</sup> J <sub>P,P</sub> = 231.4 Hz Ph <sub>2</sub> P(O)-PPh <sub>2</sub> / <b>8</b> -31.2 Ph <sub>2</sub> P-Imi/ <b>24</b>
<b>97</b>	Ph <sub>2</sub> PCI	111.3 Ph <sub>2</sub> P-O- <i>n</i> -Bu/ <b>5</b> 31.2/ <b>2</b> -16.1 Ph <sub>2</sub> P- <i>n</i> -Bu/ <b>1</b> -31.3 Ph <sub>2</sub> P-Imi/ <b>10</b>
<b>98</b>	Ph <sub>2</sub> PCI	111.1 Ph <sub>2</sub> P-O- <i>n</i> -Bu/ <b>1</b> 35.8/-22.3 <sup>1</sup> J <sub>P,P</sub> = 226.3 Hz Ph <sub>2</sub> P(O)-PPh <sub>2</sub> / <b>1</b> -31.6 Ph <sub>2</sub> P-Imi(C <sup>4</sup> )/ <b>10</b> -33.4 Ph <sub>2</sub> P-Imi(C <sup>5</sup> )/ <b>4</b>
<b>99</b>	Ph <sub>2</sub> PCI	-15.8 Ph <sub>2</sub> P-O- <i>n</i> -Bu/ <b>1</b> -30.4 Ph <sub>2</sub> P-Imi/ <b>14</b>

Die Ausbeuten waren bei Durchführung der zweiten Aufarbeitungsmethode etwas höher (ca. 5-25%, max. isolierte Ausbeuten: 60-80%, vergleiche **Tabelle 16**), welche sich auch dadurch anbot, dass sie komplett unter Schutzgas und wasserfrei durchgeführt werden konnte, so dass sie sich insbesondere bei hydrolyseempfindlichen Gruppen wie Bis(dialkylamino)phosphino anbot. Alle anderen Verbindungen erwiesen sich als luft- und feuchtigkeitsstabil und konnten auch bei Verwendung technischer Lösemittel zur

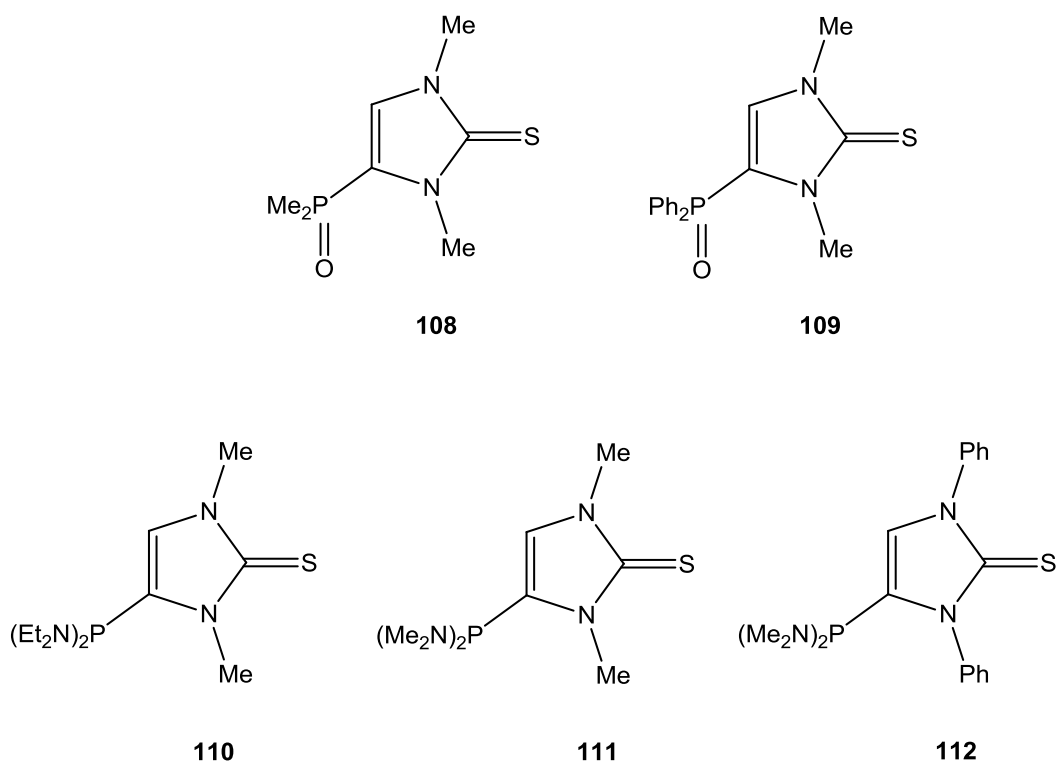
Aufreinigung rein, ohne Anzeichen von Oxidation, erhalten werden.

**Tabelle 16:** Isolierte Ausbeuten der Reaktionen der Imidazol-2-thione **94-99** mit verschiedenen Phosphanen (Et = Ethyl, Me = Methyl, Ph = Phenyl, Verfahren 1: Aufarbeitung nach *Arduengo et al.*, Verfahren 2: Aufarbeitung unter Schutzgas).

Imidazol-2-thion	Phosphan	Isolierte Verbindung	Ausbeute
<b>94</b>	Me <sub>2</sub> P(O)Cl	<b>108</b>	58% Verfahren 2
<b>94</b>	Ph <sub>2</sub> P(O)Cl	<b>109</b>	56% Verfahren 2
<b>94</b>	(Et <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PCl	<b>110</b>	78% Verfahren 2
<b>94</b>	(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PCl	<b>111</b>	80% Verfahren 2
<b>95</b>	(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PCl	<b>112</b>	83% Verfahren 2
<b>94</b>	Ph <sub>2</sub> PCl	<b>113</b>	52% Verfahren 1 79% Verfahren 2
<b>95</b>	Ph <sub>2</sub> PCl	<b>114</b>	82% Verfahren 2
<b>96</b>	Ph <sub>2</sub> PCl	<b>115</b>	1.43% Verfahren 2
<b>97</b>	Ph <sub>2</sub> PCl	<b>116</b>	85% Verfahren 2
<b>99</b>	Ph <sub>2</sub> PCl	<b>117</b>	84% Verfahren 2
<b>99</b>	Ph <sub>2</sub> PCl	<b>118</b>	59% Verfahren 2

Die Daten der beiden P(V)-Verbindungen **108** und **109** aus **Abbildung 53** sind in Kapitel **II.4.3.3.1** aufgeführt, die Bis(dialkylamino)phosphino-haltigen Produkte **110-112** in **Tabelle 17**. Alle drei Verbindungen **110-112** wiesen eine <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebung zwischen 70 und 80 ppm auf. Im Proton-gekoppelten Spektrum spalteten sie in symmetrische Multipletts auf, im Falle von **110** durch eine <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub>-Kopplung zu den CH<sub>2</sub>-Protonen der Ethyl-Gruppen in ein Nonett, im Falle von **111** und **112** durch eine ebensolche Kopplung zu den Methyl-Protonen der Dimethylamino-Gruppen in ein Tridecalett. Die <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub>-Kopplungskonstanten lagen dabei in der Größenordnung von 10 Hz. Bei den Verbindungen **110** und **112** waren im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum auch eine <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub>-Kopplung zwischen dem C<sup>5</sup>-Proton und dem Phosphoratom mit einer Größe von 2.5 Hz feststellbar, die im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum hingegen nicht aufgelöst wurde. Die <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub>-Kopplung zum Imidazol-Ring war mit etwa 3-5 Hz eher gering und kleiner als die <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub>-Kopplung zum C<sup>5</sup>-Kohlenstoffatom (8-9 Hz). Die <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub>-Kopplung zur Dialkylamino-Gruppe betrug 18-19 Hz. Bei Verbindung **112** erschienen die beiden *N-ipso*-Phenyl-Kohlenstoffe getrennt voneinander, die übrigen Signale der *N*-Phenyl-Kohlenstoffe bildeten einen Datensatz. Dies wurde generell für alle hergestellten 1,3-Diphenyl-substituierten Derivate

beobachtet, wie noch gezeigt werden wird. Bei allen drei Verbindungen konnten die exakten Massen durch HR-MS-Messungen aus EI-MS-Experimenten (70 eV) bestimmt werden, wobei im EI-MS-Spektrum, neben den Molekül-Radikalkationen, die Ionen der Fragmentierung der Bis(dialkylamino)-Gruppe erkennbar waren (**Tabelle 17**).



**Abbildung 53:** Isolierte Produkte der Reaktionen von **94** mit *n*-Butyllithium und Dimethyl- bzw. Diphenylchlorphosphanoxid sowie Bis(dialkylamino)chlorphosphanen (Et = Ethyl, Me = Methyl, Ph = Phenyl).

Bei den Verbindungen **110** und **111** handelte es sich um farblose Flüssigkeiten, die daher leider nicht durch Umkristallisation gereinigt werden konnten, weswegen ihre Reinheit für IR- und EA-Messungen nicht ausreichend war.

**Tabelle 17:** Ausgewählte analytische Daten der Verbindungen **110-112** (CDCl<sub>3</sub>, Ph = Phenyl).

Daten	<b>110</b>	<b>111</b>	<b>112</b>
<sup>31</sup> P	72.9 (nonett, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 10.7 Hz)	79.7 (tridecalett, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 8.9 Hz)	79.4 (tridecalett, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 8.9 Hz)
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	164.5 (s br, C=S) 129.6 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 3.2 Hz, C <sup>4</sup> ) 121.3 (d, <sup>2</sup> J <sub>P,C</sub> = 8.8 Hz, C <sup>5</sup> )	164.4 (s br, C=S) 128.7 (s br, C <sup>4</sup> ) 122.1 (d, <sup>2</sup> J <sub>P,C</sub> = 9.1 Hz, C <sup>5</sup> )	165.7 (s, C=S) 129.4 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 4.5 Hz, C <sup>4</sup> ) 122.0 (d, <sup>2</sup> J <sub>P,C</sub> = 8.4 Hz, C <sup>5</sup> )

MS	HR-EI-MS: 302.1694, ber. 302.1694 EI: 302 ( $M^+$ , 91%), 230 ( $M^+-N(C_2H_5)_2$ , 100%), 159 ( $M^+-2N(C_2H_5)_2$ , 96%), 104 ( $N(C_2H_5)_2^+$ , 25%)	HR-EI-MS: 246.1065, ber. 246.1068 EI: 246 ( $M^+$ , 100%), 202 ( $M^+-N(CH_3)_2$ , 92%), 159 ( $M^+-2N(CH_3)_2$ , 44%), 44 ( $N(CH_3)_2^+$ , 40%)	HR-EI-MS: 370.1374, ber. 370.1381 EI: 370 ( $M^+$ , 84%), 326 ( $M^+-N(CH_3)_2$ , 54%), 281 ( $M^+-2N(CH_3)_2$ , 100%), 44 ( $N(CH_3)_2^+$ , 24%)
----	---	--	--

Von Verbindung **112**, einem blassgelben Feststoff, konnten auch IR-Daten ( $\nu(C-H)$  2962  $cm^{-1}$ ,  $\nu(C=C)$  1593  $cm^{-1}$ ,  $\nu(P-CR=CHR)$  1497  $cm^{-1}$ ,  $\nu(C=N)$  1382  $cm^{-1}$ ,  $\nu(P-N)$  695  $cm^{-1}$ ) und für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle aus einer Diethyletherlösung gewonnen werden (siehe **Abbildung 54** und **Tabelle 18**). Verbindung **112** kristallisierte im triklinen Kristallsystem, Raumgruppe P-1. Im Vergleich zu den in Kapitel **II.3.4.1** gezeigten Einkristallstrukturen der *tert*-Butylimidazolyl-Verbindungen **49-51** fielen einige Unterschiede auf. So waren bei Verbindung **112** die Bindungslängen der C1-N1- bzw. C1-N2-Bindungen in etwa gleich lang und im selben Bereich wie bei den Verbindungen **49-51**, und die C2-C3- bzw. C4-N1-Bindungslängen waren sogar etwas kürzer. Die C1-S-Bindungslänge lag mit 1.668(2) Å etwas über den für Thioketonen üblichen Werten von 1.599 bis 1.611 Å, ähnelte aber der C-S-Bindungslänge von literaturbekannten Imidazol-2-thion-Derivaten.<sup>[220]</sup> Die C1-S-Bindungslänge von Verbindung **112** unterschied sich erwartungsgemäß deutlich von Imidazol-2-thionen, die über das Schwefelatom an Übergangsmetallzentren gebunden waren (z.B. 1.716(7) bis 1.747(4) Å für Quecksilber-Komplexe).<sup>[221]</sup> Die Winkelsumme am Phosphoratom betrug 308°.

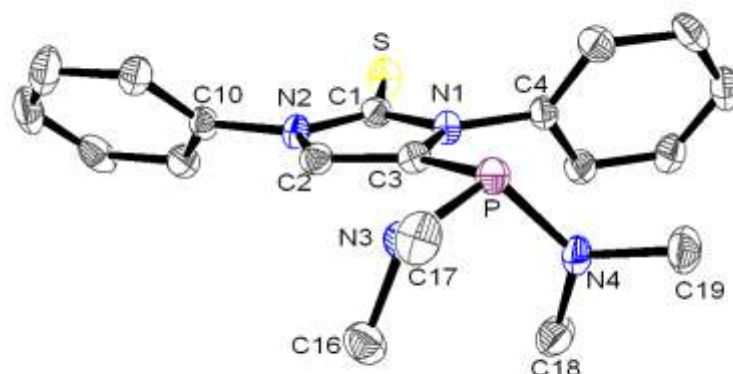


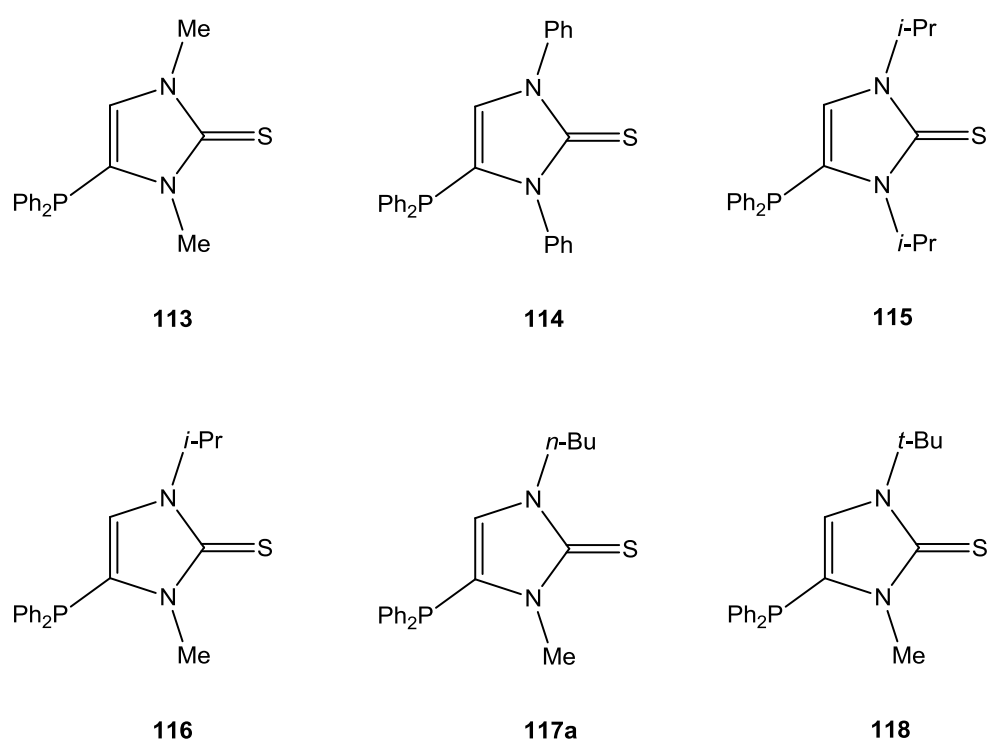
Abbildung 54: Molekülstruktur von Verbindung **112** im Kristall.

Tabelle 18: Ausgewählte Röntgenstrukturanalyse-Daten der Verbindung **112**.

Daten	<b>112</b>
IdentCode	GSTR107
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P -1
a [Å]	9.7988(6)
b [Å]	10.1907(10)
c [Å]	11.1482(9)
$\alpha$ [°]	105.267(4)
$\beta$ [°]	112.457(4)
$\gamma$ [°]	99.755(4)
V [Å <sup>3</sup> ]	945.881(13)
C1-N1 [Å]	1.374(2)
C1-N2 [Å]	1.378(3)
C2-C3 [Å]	1.356(3)
C4-N1 [Å]	1.444(2)
C1-S [Å]	1.668(2)
P1-C3 [Å]	1.823(2)
P1-N3 [Å]	1.6959(19)
$\Sigma$ Winkel P [°]	308
N1-C3-P1 [°]	125.37(15)



Bei Reaktionen der Imidazol-2-thione **94-99** mit *n*-Butyllithium und Diphenylchlorphosphan (**11**) wurden die Verbindungen **113-118** erhalten und isoliert (siehe **Abbildung 55**); ihre spektroskopischen Daten sind in **Tabellen 19** und **20** aufgeführt. Es handelte sich bei ihnen um farblose oder schwach blassgelbe Feststoffe, deren Schmelzpunkte deutlich von den Substituenten an den Stickstoffatomen abhingen. So wurden für die symmetrischen Verbindungen **113-115** Schmelzpunkte um 200°C, für die asymmetrisch substituierten Verbindungen **116-118** Schmelzpunkte zwischen 50 und 160°C bestimmt, wobei die *tert*-Butyl-substituierte Verbindungen die höchst schmelzende Verbindung von diesen Dreien war. Bei allen Imidazol-2-thionen, mit Ausnahme von **98**, wurde ein einziges Konstitutionsisomer gebildet, jenes bei dem die Metallierung an der sterisch weniger gehinderten C<sup>4</sup>-Position stattgefunden hatte. Die an N<sup>1</sup> vorhandene *n*-Butyl-Gruppe im Fall von **98** als Edukt war sterisch nicht diskriminierend genug, um eine Reaktion an Position 5 vollständig zu unterdrücken, hier wurden sowohl das C<sup>4</sup>- **117a**, als auch das C<sup>5</sup>-Isomer **117b** erhalten (Verhältnis 2.3 : 1).



**Abbildung 55:** Isolierte Produkte **113-118** der Reaktionen von **94-99** mit *n*-Butyllithium und Diphenylchlorphosphan (**11**) (*n*-Bu = *n*-Butyl, *t*-Bu = *tert*-Butyl, Me = Methyl, Ph = Phenyl, *i*-Pr = Isopropyl).

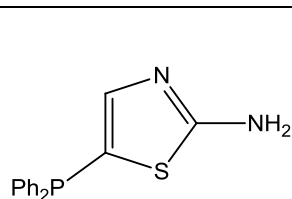
Es war daher anzunehmen, dass bei kürzeren, unverzweigten Ketten wie *n*-Propyl oder Ethyl das C<sup>5</sup>-Isomer in noch größerem Ausmaß gebildet werden würde, weswegen von einer Verwendung von 1-*n*-Propyl- bzw. 1-Ethyl-3-methyl-imidazol-2-thion als Startmaterialien abgesehen wurde. Alle Verbindungen wiesen eine fast identische <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebung um -31.6 ppm auf, Verbindung **117b** wich etwas zu höherem Feld davon (-35.3 ppm), Verbindung **118** etwas zu tieferem Feld (-30.3 ppm). Wiederum hatten also die *N*-Substituenten keinen Einfluss auf die <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebung der isolierten Produkte, sondern ausschließlich die *P*-Substituenten. Im Proton-gekoppelten <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigten die Verbindungen **113-118** Quintetts, die auf einer <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub>-Kopplung zu den *ortho*-Phenyl Protonen herrührten. Kopplungen zum C<sup>5</sup>-Proton wurden weder im <sup>31</sup>P- noch im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beobachtet, obwohl diese Atome sich auch drei Bindungen voneinander entfernt befanden. Wie in Kapitel I.1.1 bereits ausgeführt, existierten keine literaturbekannten phosphorhaltigen Imidazol-2-thione, die als Vergleichsverbindungen dienen konnten, es waren lediglich insgesamt etwa 80 Verbindungen basierend auf Imidazolidinen bekannt.

**Tabelle 19:** Ausgewählte analytische Daten der Verbindungen **113-115** (CDCl<sub>3</sub>, Ph = Phenyl).

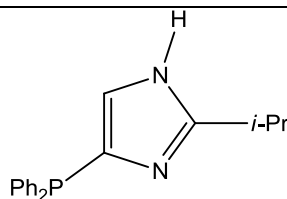
Daten	<b>113</b>	<b>114</b>	<b>115</b>
<sup>31</sup> P	-31.5 (quin, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 6.4 Hz)	-31.7 (quin br, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 9.2 Hz)	-31.2 (quin, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 5.1 Hz)
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	165.1 (s, C=S) 132.6 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 7.2 Hz, <i>i</i> -Ph) 126.1 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 10.7 Hz, C <sup>4</sup> ) 124.0 (d, <sup>2</sup> J <sub>P,C</sub> = 4.8 Hz, C <sup>5</sup> )	167.3 (s, C=S) 133.1 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 8.0 Hz, <i>P-i</i> -Ph) 129.6 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 12.8 Hz, C <sup>4</sup> ) 124.5 (s br, C <sup>5</sup> )	164.4 (s br, C=S) 131.6 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 2.7 Hz, <i>i</i> -Ph) 129.7 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 11.6 Hz, C <sup>4</sup> ) 127.2 (d, <sup>2</sup> J <sub>P,C</sub> = 7.1 Hz, C <sup>5</sup> )
MS	HR-EI-MS: 312.0846, ber. 312.0850 EI: 312 (M <sup>+</sup> , 100%), 221 (M <sup>+</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub> , 44%)	HR-EI-MS: 436.1165, ber. 436.1163 EI: 436 (M <sup>+</sup> , 100%), 403 (M <sup>+</sup> -S, 24%), 359 (M <sup>+</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , 28%)	HR-EI-MS: 368.1481, ber. 368.1476 EI: 368 (M <sup>+</sup> , 100%), 335 (M <sup>+</sup> -S, 30%), 326 (M <sup>+</sup> -C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , 68%), 291 (M <sup>+</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> , 23%), 284 (M <sup>+</sup> -2C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , 34%), 183 (P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , 26%)
IR	3155 und 3042 (w, ν(C-H)), 1435 (s, ν(P-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )), 1389 (s, ν(C=N)), 1190 (s, ν(C=S)), 755, 743, 700 (s, δ(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ))	3064 und 3011 (w, ν(C-H)), 1434 (s, ν(P-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )), 1380 (s, ν(C=N)), 1152 (m, ν(C=S)), 764, 751, 699 (s, δ(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ))	3143 und 3079 (w, ν(C-H)), 1433 (s, ν(P-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )), 1410 (s, ν(C=N)), 1171 (m, ν(C=S)), 752 und 691 (s, δ(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ))

**Tabelle 20:** Ausgewählte analytische Daten der Verbindungen **116-118** (CDCl<sub>3</sub>, Ph = Phenyl).

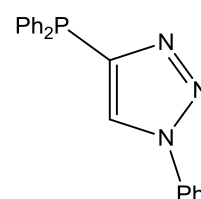
Daten	<b>116</b>	<b>117a</b>	<b>118</b>
<sup>31</sup> P	-31.6 (quin, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 8.1 Hz)	-31.6 (quin br, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 6.4 Hz)	-30.3 (quin br, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 8.9 Hz)
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	164.4 (s br, C=S) 133.1 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 7.3 Hz, <i>i</i> -Ph) 126.7 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 12.0 Hz, C <sup>4</sup> ) 119.8 (d, <sup>2</sup> J <sub>P,C</sub> = 7.3 Hz, C <sup>5</sup> )	164.6 (s, C=S) 132.7 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 7.2 Hz, <i>i</i> -Ph) 126.0 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 11.3 Hz, C <sup>4</sup> ) 123.1 (d, <sup>2</sup> J <sub>P,C</sub> = 6.0 Hz, C <sup>5</sup> )	163.1 (s, C=S) 132.2 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 7.1 Hz, <i>i</i> -Ph) 123.9 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 11.6 Hz, C <sup>4</sup> ) 120.5 (d, <sup>2</sup> J <sub>P,C</sub> = 8.4 Hz, C <sup>5</sup> )
MS	HR-EI-MS: 340.1160, ber. 340.1163 EI: 340 (M <sup>+</sup> , 100%), 207 (M <sup>+</sup> -C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub> , 41%), 183 (P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , 20%),	HR-EI-MS: 354.1320, ber. 354.1320 EI: 354 (M <sup>+</sup> , 39%), 203 (M <sup>+</sup> -2(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 100%), 170 (M <sup>+</sup> -2(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )-P, 65%), 137 (M <sup>+</sup> -2(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )-P-S, 36%), 114 (M <sup>+</sup> -2(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )-P-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , 36%),	HR-EI-MS: 354.1323, ber. 354.1320 EI: 354 (M <sup>+</sup> , 48%), 298 (M <sup>+</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , 100%), 207 (M <sup>+</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> -CH <sub>3</sub> , 66%),
IR	3143, 3051, 2974 (w, ν(C-H)), 1436 (s, ν(P-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )), 1404 (s, ν(C=N)), 1179 (vs, ν(C=S)), 751, 745, 698 (s, δ(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ))	3158 und 3050 (w, ν(C-H)), 1439 (vs, ν(P-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )), 1408 (s, ν(C=N)), 1179 (m, ν(C=S)), 751 und 695 (s, δ(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ))	3178, 3066, 2984, 2966 (w, ν(C-H)), 1434 (s, ν(P-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )), 1397 (s, ν(C=N)), 1173 (vs, ν(C=S)), 756, 741, 698 (s, δ(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ))



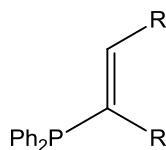
**119**<sup>[223]</sup>



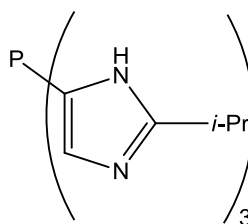
**120**<sup>[224]</sup>



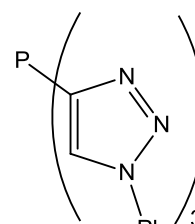
**121**<sup>[225]</sup>



**122a,b**<sup>[226,227]</sup>



**123**<sup>[228]</sup>



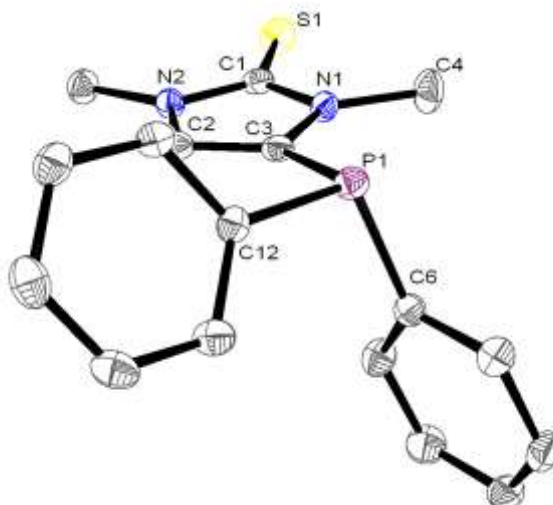
**124**<sup>[225]</sup>

**Abbildung 56:** Moleküle mit Ph<sub>2</sub>P-C=C-H-Strukturmotiv (R = organischer Rest, hier: **a:** Methyl, **b:** Phenyl, Ph = Phenyl, *i*-Pr = Isopropyl).<sup>[223-228]</sup>

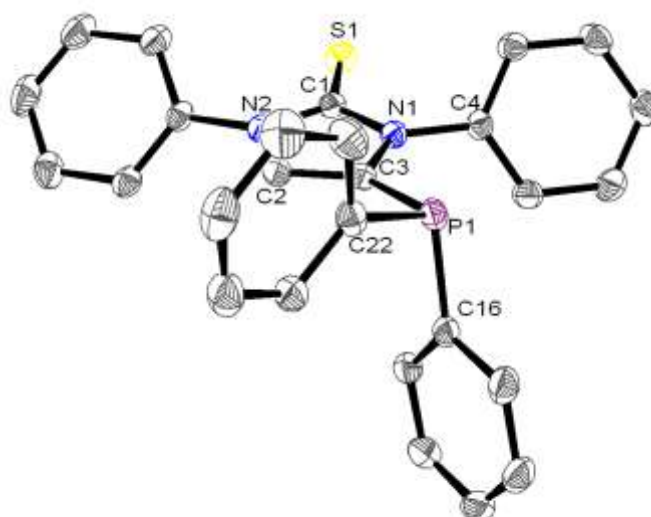
Von diesen enthielten elf eine Imidazolidin-2-thion Einheit, zweiundzwanzig Imidazolidin-2-on Einheiten (fünf 4,5-disubstituierte Verbindungen), eine eine 4,5-Dihydro-4-oxo-1*H*-imidazol-Einheit und der Rest Hydantoin-Einheiten.<sup>[222]</sup> Allerdings handelte es sich in

allen oben genannten Fällen um P(V)-Verbindungen, meist um Phosphonsäurediester, weswegen ihre  $J_{P,H}$ -Kopplungsdaten leider nur eingeschränkt mit den Verbindungen **113-118** vergleichbar waren. Daher wurden die in **Abbildung 56** gezeigten Verbindungen **119-124** als Vergleichsverbindungen herangezogen. Für acyclische Diphenylphosphino-substituierte Alkene wie **122a,b** aber auch heterocyclische Verbindungen wie das Thiazol-Derivat **119** wurden erwartungsgemäß  $^3J_{P,H}$ -Kopplungen beobachtet (**119**:  $\delta^{31}\text{P}$ : -24.5 ppm,  $\delta^1\text{H}$ : 7.21 ppm,  $^3J_{P,H} = 5.1$  Hz,<sup>[223]</sup> **122a**:  $\delta^{31}\text{P}$ : -18.5 ppm,  $\delta^1\text{H}$ : 5.88 ppm,  $^3J_{P,H} = 10.0$  Hz,<sup>[226]</sup> **122b**:  $\delta^{31}\text{P}$ : 9.1 ppm,  $\delta^1\text{H}$ : 6.57 ppm,  $^3J_{P,H} = 9.2$  Hz<sup>[227]</sup>). Sobald es sich jedoch um Imidazol- **120, 123** oder 1,2,3-Triazol-Derivate wie **121** und **124** handelte (**120**:  $\delta^{31}\text{P}$ : -31.0 ppm,  $\delta^1\text{H}$ : 6.99 ppm,<sup>[224]</sup> **121**:  $\delta^{31}\text{P}$ : -32.4 ppm,  $\delta^1\text{H}$ : 7.81 ppm,<sup>[225]</sup> **123**:  $\delta^{31}\text{P}$ : -80.0 ppm,  $\delta^1\text{H}$ : 7.00 ppm,<sup>[228]</sup> **124**:  $\delta^{31}\text{P}$ : -83.7 ppm,  $\delta^1\text{H}$ : 8.42 ppm<sup>[225]</sup>) wurde systematisch keine  $^3J_{P,H}$ -Kopplung beobachtet und das Ring-Proton zeigte im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Singulett. Es schien sich daher um eine Imidazol-typische Eigenschaft zu handeln, bei Diphenylphosphino-substituierten Derivaten keine  $^3J_{P,H}$ -Kopplungen zum Imidazol-Ring zu zeigen. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erschien das  $\text{C}^2$ -Kohlenstoffatom wie erwartet zwischen 160 und 170 ppm. Die Verschiebungsdaten und  $J_{P,C}$ -Kopplungen der *P*-Phenylgruppen ähnelten denen der vorherigen Kapitel. Erneut war die  $^1J_{P,C}$ -Kopplung zum Imidazol-Ring größer als die zu den Phenyl-Ringen (11-13 vs. 7-8 Hz). Bei Verbindung **115** war die  $^1J_{P,C}$ -Kopplung zu den Phenyl-Ringen erstaunlich gering (nur 2.7 Hz), sie stellte auch die einzige Verbindung in der Reihe dar, bei der die Metallierung nicht vollständig war, sondern beträchtliche Anteile an nicht abreagiertem Imidazol-2-thion **96** abgetrennt werden mussten (Verhältnis Startmaterial zu Produkt 56 : 1). Dies wurde wahrscheinlich durch die beiden sterisch anspruchsvollen Isopropylgruppen an den Ring-Stickstoffatomen verursacht, welche den Angriff des Metallierungsmittels kinetisch behinderten. Ähnliche Resultate waren daher auch für andere symmetrische, sterisch anspruchsvoll substituierte Imidazol-2-thione wie z.B. 1,3-Di-*tert*-butyl-imidazol-2-thion zu erwarten, weswegen diese Verbindungen hier nicht untersucht wurden. In den meisten Fällen war die  $^3J_{P,C}$ -Kopplung zum näher beim Phosphor gelegenen *N*-Substituenten größer als die  $^2J_{P,C}$ -Kopplung zum  $\text{C}^5$ -Kohlenstoffatom (8-10 vs. 5-8 Hz). Im Falle von Verbindung **114** jedoch wurde weder die eine noch die andere Kopplung beobachtet. In den MS-Spektren waren bei allen Verbindungen neben den Molekül-Radikalkationen Fragmente für den Verlust von Phenyl-Gruppen sowie die Abspaltung der *N*-Substituenten und/oder Schwefel ( $\text{M}^+ - 32$ ) zu

finden. Auch das Diphenylphosphino-Kation ( $m/z$  183) war in allen Spektren vertreten.



**Abbildung 57:** Molekülstruktur von Verbindung **113** im Kristall.



**Abbildung 58:** Molekülstruktur von Verbindung **114** im Kristall.

Die IR-Daten ähnelten denen von Verbindung **112**, jedoch zeigte sich hier in allen Spektren eine deutlich ausgeprägte Absorption um  $1430\text{-}1440\text{ cm}^{-1}$ , die der  $P\text{-C}_6\text{H}_5$ -Valenzschwingung zugeordnet werden konnte.<sup>[144]</sup> Von Verbindungen **113** und **114** war es möglich, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle aus verdünnten Toluollösungen zu erhalten. Die Strukturen dieser Verbindungen im Kristall sind in den **Abbildungen 57** und **58** verdeutlicht, ausgewählte Daten in **Tabelle 21** hinterlegt. Beide Verbindungen kristallisierten im monoklinen Kristallsystem, Verbindung **113** in der

Raumgruppe  $P 2_1/c$ , Verbindung **114** in der Raumgruppe  $P 2_1/n$ . Auch die Röntgenstrukturanalyse-Daten von **113** und **114** ähnelten denen von Verbindung **112**, bei Verbindung **112** waren die Bindungen im Imidazol-Ring deutlich kürzer als bei Verbindung **113**, die gemittelten *P-ipso*-Phenyl-Bindungslängen betragen 1.8378(19) bzw. 1.8328(17) Å. Die C1-S-Bindungslänge hingegen war bei Verbindung **114** mit 1.6683(16) Å um etwa 0.2 Å kürzer als bei Verbindung **113**. Die Winkelsumme am Phosphor betrug bei beiden Verbindungen 304°, der N1-C3-P1-Winkel war mit 121.81(13) bzw. 122.42(11)° merklich geringer als bei Verbindung **112** (125.37(15)°). Es wurden auch Reaktionen von 1,3-Dimethylimidazol-2-thion (**94**) mit je zwei Äquivalenten Metallierungsmittel und Diphenylchlorphosphan (**11**) durchgeführt, um zu überprüfen, ob eine Disubstitution im Rückgrat in einem Schritt möglich war, was jedoch nicht gelang (siehe **Tabelle 22**), da keinerlei Hinweise auf disubstituierte Produkte gefunden wurden.

**Tabelle 21:** Ausgewählte Röntgenstrukturanalyse-Daten der Verbindungen **113**, **114**.

Daten	<b>113</b>	<b>114</b>
IdentCode	GSTR058	GSTR080
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$	$P 2_1/n$
a [Å]	9.7040(6)	5.88510(10)
b [Å]	9.7271(5)	21.3076(6)
c [Å]	17.0059(10)	17.9758(5)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	103.674(3)	98.1495(16)
$\gamma$ [°]	90	90
V [Å <sup>3</sup> ]	1559.72(16)	2231.35(10)
C1-N1 [Å]	1.360(2)	1.373(2)
C1-N2 [Å]	1.363(2)	1.3773(19)
C2-C3 [Å]	1.349(2)	1.352(2)
C4-N1 [Å]	1.452(2)	1.4419(19)
C1-S [Å]	1.6821(18)	1.6683(16)
P1-C3 [Å]	1.8185(18)	1.8190(15)
P1- <i>ipso</i> -Phenyl [Å]	1.8378(19)	1.8328(17)
$\Sigma$ Winkel P [°]	304	304
N1-C3-P1 [°]	121.81(13)	122.42(11)

Wahrscheinlich war die C<sup>5</sup>-Position des Imidazol-2-thions **94** nicht aktiviert genug für eine Metallierungsreaktion.

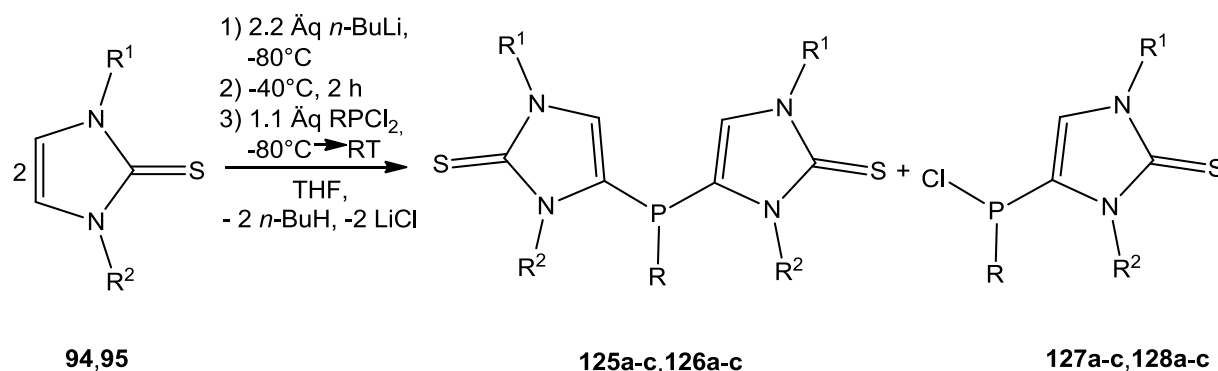
**Tabelle 22:** <sup>31</sup>P-NMR-Parameter der Produkte aus Reaktionen des Imidazol-2-thions

**94** mit je 2 Äq. Metallierungsmitteln und Diphenylchlorphosphan (**11**)  
(nach 15 Stunden, Imi = Imidazol, Ph = Phenyl).

Metallierungsmittel	<sup>31</sup> P-NMR [ppm]/Integral
<i>t</i> -Butyllithium	83.1 Ph <sub>2</sub> PCl/ <b>20</b> , 30.0/-23.0 <sup>1</sup> J <sub>P,P</sub> = 226.3 Hz Ph <sub>2</sub> P(O)-PPh <sub>2</sub> / <b>7</b> , 30.0/ <b>2</b> , -14.6 Ph <sub>2</sub> P-PPh <sub>2</sub> / <b>1</b>
Natriumbis(trimethylsilyl)amid	83.0 Ph <sub>2</sub> PCl/ <b>8</b> , 42.7 Ph <sub>2</sub> P(O)Cl/ <b>1</b> , -14.6 Ph <sub>2</sub> P-PPh <sub>2</sub> / <b>2</b> -39.9/ <b>1</b>
<i>t</i> -Butyllithium/Kalium- <i>tert</i> -butoxid	30.3/ <b>1</b> , -8.3/ <b>1</b> , -14.6 Ph <sub>2</sub> P-PPh <sub>2</sub> / <b>2</b> , -17.1/ <b>1</b> , -30.1/ <b>1</b> , -31.2 Ph <sub>2</sub> P-Imi/ <b>3</b>

#### II.4.3.2.2 Reaktionen mit Organodichlorphosphanen

Für die nachfolgende Studie wurden die Organodichlorphosphate Phenyldichlorphosphan (**20**),<sup>[127,128]</sup> Dimethylaminodichlorphosphan (**21**)<sup>[124,125]</sup> und Diisopropylaminodichlorphosphan (**22**)<sup>[129,130]</sup> in Reaktionen mit den Imidazol-2-thionen **94**, **95** verwendet (vergleiche **Abbildung 59**).



**Abbildung 59:** Reaktionen der Imidazol-2-thione **94**, **95** mit Organodichlorphosphanen (R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = organischer Rest [**94**: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Methyl; **95**: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Phenyl; **125a**, **127a**: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Methyl, R = Phenyl; **125b**, **127b**: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Methyl, R = Dimethylamino; **125c**, **127c**: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Methyl, R = Diisopropylamino; **126a**, **128a**: R = R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Phenyl; **126b**, **128b**: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Phenyl, R = Dimethylamino; **126c**, **128c**: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Phenyl, R = Diisopropylamino], THF = Tetrahydrofuran).

Die Ergebnisse der  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen (fünfzehn Stunden nach Zugabe) des jeweiligen Phosphans sind in **Tabelle 23** aufgeführt. Bei Verwendung von **20** und **22** war festzustellen, dass die Reaktion äußerst langsam war. In beiden Fällen bildete die nicht abreagierte phosphorhaltige Komponente das Hauptsignal des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums. Bei der Verwendung von Phenyldichlorphosphan (**20**) wurden neben einem möglichen Produkt **125a** bei -56.7 ppm, welches eine  $^3J_{\text{P,H}}$ -Kopplung von 8.9 Hz aufwies, auch zwei Nebensignale bei 52.7 und 21.5 ppm beobachtet. Ersteres wies eine  $^3J_{\text{P,H}}$ -Kopplung ebenfalls von 8.9 Hz, zweiteres eine von 14.0 Hz, auf. Da alle diese drei Kopplungen Quintett-Strukturen zeigten, mussten sie von der Kopplung zu *ortho*-Phenyl-Protonen herrühren. Die 8.9 Hz Kopplungen wiesen die ersten beiden Signale als P(III)-, die Kopplung von 14.0 Hz die dritte als einer P(V)-Verbindung zugehörig aus. Wegen der relativen Tieffeldverschiebung des Signales bei 52.7 ppm war es nahe liegend, dieses der nur partiell abreagierten phosphorhaltigen Komponente **127a** zuzuordnen. Das Signal bei -56.7 ppm gehörte wahrscheinlich zu dem gewünschten Produkt **125a**, da ein Tausch eines Phenyl- gegen einen Imidazolyl-Substituenten am Phosphor eine Hochfeldverschiebung von etwa 20 ppm verursachte (Triphenylphosphan: -6.0 ppm,<sup>[104,105]</sup> Diphenylimidazolylphosphate: um -30 ppm, Trisimidazolylphosphate: um -80 ppm, vergleiche Seite 88). Bei dem Signal bei 21.5 ppm konnte es sich wegen des Fehlens einer  $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplung nicht um Diphenylphosphanoxid<sup>[146]</sup> handeln.

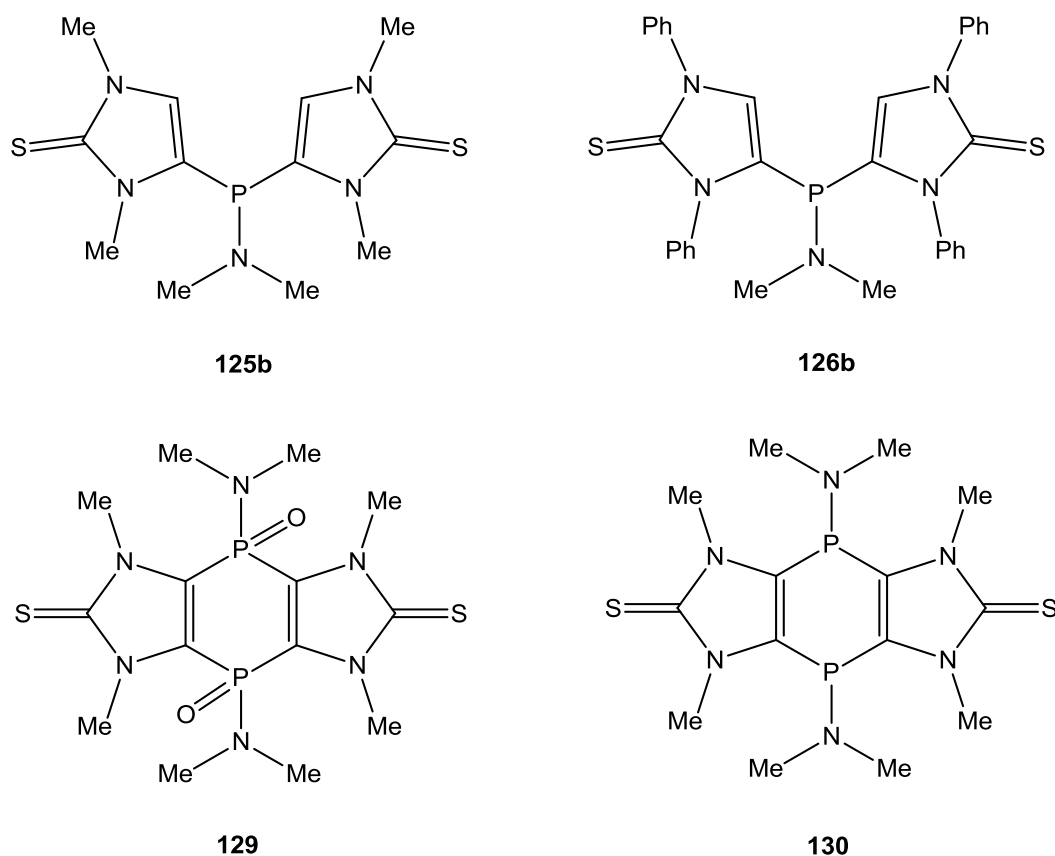
**Tabelle 23:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Parameter der Produkte aus Reaktionen der Imidazol-2-thione **94**, **95** mit *n*-Butyllithium und Organodichlorphosphanen (nach 15 Stunden, Imi = Imidazol, Ph = Phenyl).

Imidazol-2-thion	Phosphan	$^{31}\text{P}$ -NMR [ppm]/Integral
<b>94</b>	PhPCl <sub>2</sub>	175.8/1, 162.7 PhPCl <sub>2</sub> <b>20/110</b> , 52.7 $^3J_{\text{P,H}} = 8.9$ Hz ClPhP-Imi <b>128a/1</b> , 21.5 $^3J_{\text{P,H}} = 14.0$ Hz/2, -56.7 $^3J_{\text{P,H}} = 8.9$ Hz PhP-Imi <sub>2</sub> <b>126a/3</b>
<b>94</b>	<i>i</i> -Pr <sub>2</sub> NPCl <sub>2</sub>	169.8 <i>i</i> -Pr <sub>2</sub> NPCl <sub>2</sub> <b>22/47</b> , 99.8 $^3J_{\text{P,H}} = 10.2$ Hz Cl( <i>i</i> -Pr <sub>2</sub> N)P-Imi <b>126c/4</b> , 26.6/1, 3.6/2, -12.7 $^3J_{\text{P,H}} = 12.7$ Hz/1
<b>94</b>	Me <sub>2</sub> NPCl <sub>2</sub>	117.4 Cl(Me <sub>2</sub> N)P-Imi <b>128b/1</b> , 31.7/1, 13.6 Me <sub>2</sub> NP-Imi <sub>2</sub> <b>126b/2</b> , 9.9/1
<b>95</b>	Me <sub>2</sub> NPCl <sub>2</sub>	25.5/1,



		16.1 Me <sub>2</sub> NP-(Imi) <sub>2</sub> <b>127b/13</b> , 11.6/2, 9.6/1
--	--	--

Ähnliches wurde auch für Diisopropylaminodichlorphosphan (**22**) beobachtet. Auch hier gab es ein Produkt, welches der partiell abreagierten phosphorhaltigen Komponente **127c** entsprach (99.8 ppm, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 10.2 Hz). Dimethylaminodichlorphosphan (**21**) erwies sich als deutlich reaktiver. Hier konnte sowohl mit Imidazol-2-thion **94** als auch **95** das gewünschte Produkt **125b** bzw. **126b** isoliert werden (**Abbildung 60**). Bei dieser Reaktion waren sowohl Selektivität als auch isolierte Ausbeute höher, wenn während der Reaktion genau nach dem Protokoll von *Arduengo et al.* gearbeitet wurde, d.h. eine Lösung des lithiierten Thions zu einer Lösung der phosphorhaltigen Komponente gegeben wurde. Produkt **125b** wurde sowohl nach der Methode von *Arduengo et al.* (Verfahren 1), als auch nach der komplett unter Schutzgas ablaufenden Methode (Verfahren 2) aufgearbeitet. Die Reaktionsmischungen wiesen typischerweise eine intensiv orange-pinke Farbe auf.



**Abbildung 60:** Isolierte Produkte **125b**, **126b**, **129**, **130** der Reaktionen von **94**, **95** mit *n*-Butyllithium und Dimethylaminodichlorphosphan (**21**) (Me = Methyl,

Ph = Phenyl).

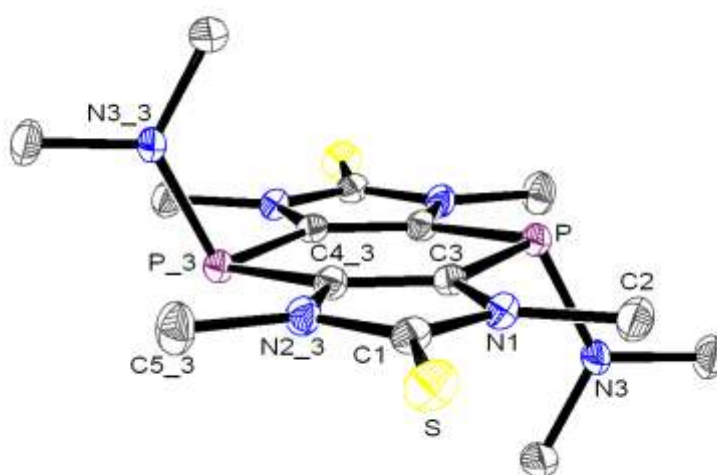
Wurde die Reaktion durch Zugabe einer frisch bereiteten, gesättigten wässrigen Ammoniumchlorid-Lösung beendet und die Reaktionsmischung durch Phasentrennung aufgereinigt, so blieb die orange-pinke Farbe der organischen Phase erhalten, die wässrige Phase war farblos. An der Phasengrenze sammelte sich jedoch ein stark pink (dunkel himbeerfarben) gefärbter Feststoff an, welcher phosphorhaltig war (5.5/-76.4 ppm,  $J_{P,P} = 119.3$  Hz). Aus der wässrigen Phase fiel bei längerem Stehenlassen ebenfalls ein, wenn auch heller im Farbton, pink-farbener (pastell-pink) Feststoff aus. Dieser war nicht mit dem ersten Feststoff identisch (11.3 ppm, Singulett). Von ihm konnten die vollständigen NMR-Daten gewonnen werden. Anhand dieser und der MS-Daten wurde ersichtlich, dass es sich um Verbindung **129** handelte. Aus einem anderen Ansatz konnten Kristalle eines orangen-pinken Nebenprodukts aus einer Dichlormethan/*n*-Pentan-Mischung gewonnen werden. Es handelte sich bei ihm um die zu **129** analoge P(III)-Verbindung **130** (Abbildung 61 und Tabelle 25).

**Tabelle 24:** Ausgewählte analytische Datender Verbindungen **125b**, **126b**, **129** (CDCl<sub>3</sub>).

Daten	<b>125b</b>	<b>126b</b>	<b>129</b>
<sup>31</sup> P	14.4 (hept, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 10.2 Hz)	16.8 (hept, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 9.3 Hz)	11.3 (hept br, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 7.6 Hz)
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	165.5 (s, C=S) 125.3 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 8.0 Hz, C <sup>4</sup> ) 122.8 (d, <sup>2</sup> J <sub>P,C</sub> = 0.8 Hz, C <sup>5</sup> )	166.9 (s, C=S) 127.0 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 12.5 Hz, C <sup>4</sup> ) 123.4 (s, C <sup>5</sup> )	166.7 (d, <sup>3+4</sup> J <sub>P,C</sub> = 1.3 Hz, C=S) 128.2 (s, C <sup>4</sup> +C <sup>5</sup> )
MS	HR-ESI-MS: 352.0790, ber. 352.0790, als C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>5</sub> PS <sub>2</sub> Na <sup>+</sup> EI: 329 (M <sup>+</sup> , 100%), 285 (M <sup>+</sup> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 72%),	HR-ESI-MS: 577.1519, ber. 577.1524 EI: 577(M <sup>+</sup> , 100%), 533(M <sup>+</sup> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 88%), 251(C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> S <sup>+</sup> , 20%)	EI: 434 (M <sup>+</sup> , 10%), 418 (M <sup>+</sup> -O, 20%), 402 (M <sup>+</sup> -2O, 28%), 314 (M <sup>+</sup> -2O-2N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 100%)
IR	3154 und 3065 (w, ν(C-H)), 1492 (s, ν(P-C=C)), 1389 (vs, ν(C=N)), 1181 (s, ν(C=S)), 664 (m, ν(P-N))	3148 und 3065 (w, ν(C-H)), 1497 (vs, ν(P-C=C)), 1384 (s, ν(C=N)), 1151 (m, ν(C=S)), 691 (s, ν(P-N))	n. b.

Die Verbindung kristallisierte im monoklinen Kristallsystem, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c, und wies im zentralen Sechsring ein Inversionszentrum auf. Im Vergleich zu Verbindung **112** waren alle Bindungslängen etwas verkürzt. Die drei Ringe waren zueinander koplanar angeordnet, die *P*-Dimethylamino-Gruppen befanden sich ober- bzw. unterhalb der Ringebene (Winkel C3-P-N3:

103.87(11)<sup>o</sup>). In der Literatur waren etwa 40 Verbindungen, welche eine 1,4-Diphosphinin-Einheit beeinhalteten, bekannt.<sup>[229]</sup> Von diesen enthielten zwei, die in **Abbildung 62** gezeigten Verbindungen **131a,b** Amino-Substituenten an den Phosphoratomen (**a**: 4-Phenyl-1-piperazinyll, **b**: Morpholino). Diese Verbindungen wurden jedoch auf einer völlig verschiedenen Syntheseroute erhalten. Ausgehend von 1-(4-Methylphenyl)-2,5-dimethylpyrrol wurde dieses mit Phosphortribromid in Pyridin zu 4,8-Dibrom-2,4,6,8-tetrahydro-1,3,5,7-tetramethyl-2,6-bis(4-methylphenyl)-[1,4]diphosphorino-[2,3-c:5,6c']-dipyrrol umgesetzt. Durch anschließende Hydrolyse zum Bisphosphanoxid und Umsetzung mit dem Amin in Gegenwart einer Base wurden die Verbindungen **131a,b** gebildet.<sup>[230]</sup> Deren <sup>31</sup>P-NMR-Daten ähnelten sehr den von Verbindung **129** (15 bzw. 18 ppm). Weitere Verbindungen waren auch für an den zentralen Sechsring annellierte Phenyle,<sup>[231-233]</sup> Cyclopentadiene<sup>[234]</sup> oder Thiophene<sup>[235,236]</sup> bekannt. Diese enthielten jedoch allesamt an den Phosphoratomen C-,<sup>[231-233,235,236]</sup> Hydroxy-,<sup>[232]</sup> Hydro-<sup>[234]</sup> oder Chlor-Substituenten.<sup>[234]</sup> Ihre <sup>31</sup>P-NMR-Daten lagen zwischen 20 und -4 ppm.<sup>[230-236]</sup>

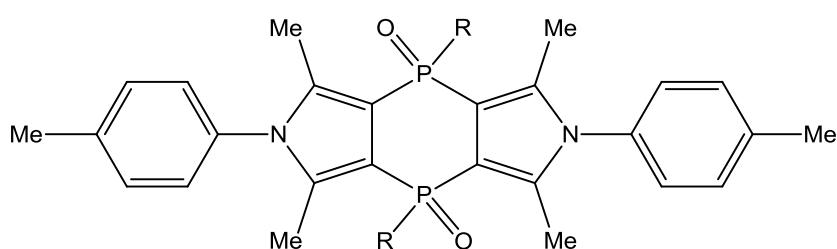


**Abbildung 61:** Molekülstruktur von Verbindung **130** im Kristall.

**Tabelle 25:** Ausgewählte Röntgenstrukturanalyse-Daten der Verbindung **130**.

Daten	<b>130</b>
-------	------------

IdentCode	GSTR163
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c
a [Å]	5.7782(12)
b [Å]	15.814(4)
c [Å]	10.658(2)
α [°]	90
β [°]	92.824(6)
γ [°]	90
V [Å <sup>3</sup> ]	972.7(4)
C1-N1 [Å]	1.365(3)
C1-N2# [Å]	1.363(3)
C3-C4# [Å]	1.367(3)
C4-N1 [Å]	1.460(3)
C1-S [Å]	1.679(3)
P-C3 [Å]	1.810(2)
P-C4 [Å]	1.818(2)
P-N3 [Å]	1.663(2)
Σ Winkel P [°]	304
N1-C3-P1 [°]	121.41(16)
C3-P-N3 [°]	103.87(11)

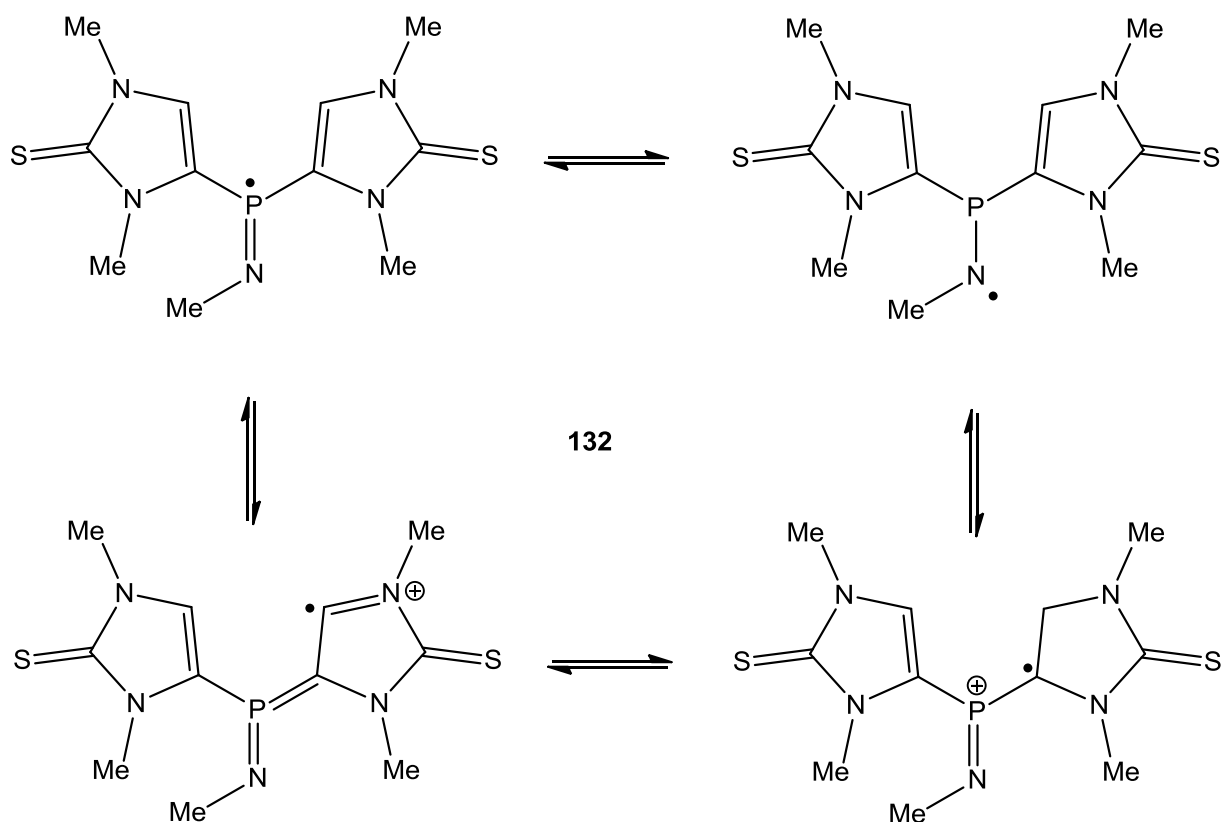


131a-e

**Abbildung 62:** Beispiele literaturbekannter Verbindungen mit 1,4-Diphosphinin-Einheit (Me = Methyl, R = organischer Rest [**a**: 4-Phenyl-1-piperazinyl; **b**: Morpholino; **c**: Hydroxy; **d**: Hydro; **e**: Mercapto]).<sup>[230]</sup>

Wurde, dem Protokoll von *Arduengo et al.* folgend, die organische Phase im Vakuum konzentriert und der so erhaltene blass-orange Feststoff versucht, durch Umkristallisation aus siedendem Toluol weiter aufzureinigen, so war eine Farbveränderung zu einem intensiven Hellrot sichtbar. Die gebildete hellrote Substanz war in Toluol selbst in der Hitze nicht löslich, hingegen löslich in Tetrahydrofuran und sie erwies sich als äußerst luftempfindlich. Bei geringstem Luftkontakt entfärbte sie sich schlagartig wieder. Die hellrote Substanz wies eine <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebung von -19.0 ppm (Singulett) auf, ein deutlicher Unterschied zum

isolierten Produkt **125b** (14.4 ppm). Dadurch, dass diese Verbindung so empfindlich war, konnte sie nicht rein erhalten werden, sondern im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum fanden sich auch Signale geringer Intensität, vor allem AB-Systeme (97.8 ppm/**1**, 36.7/-96.7 ppm  $J_{P,P} = 89.6$  Hz/**4**, 33.1/-75.6 ppm  $J_{P,P} = 180.6$  Hz/**5**, 29.1/-83.1 ppm  $J_{P,P} = 139.9$  Hz/**1**, -19.0 ppm/**67**, -121.6 ppm/**6**), jedoch kein Hinweis mehr auf Verbindung **125b**, aus der die hellrote Verbindung entstanden war. Dies deutete auf einen irreversiblen Vorgang hin. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum konnten die Signale für die Imidazol- (7.13 ppm) und die *N*-Methyl-Protonen (3.65 und 3.60 ppm) eindeutig identifiziert werden, ein Signal im Bereich der *P-N*-Methyl-Protonen hingegen war nur schwach ausgeprägt und stark verbreitert vorhanden. Die Signale waren gegenüber denen von Verbindung **125b** zu tiefem Feld hin verschoben. Der Schmelzpunkt der hellroten Verbindung betrug  $198^\circ\text{C}$ , er war somit etwas höher als der von Verbindung **125b**. Im MS-Spektrum der hellroten Verbindung zeigte sich ein Molekül-Radikalkation bei einem Wert, der gegenüber **125b** um exakt fünfzehn geringer war, also dem Zahlenwert einer Methylgruppe ( $m/z$  314,  $\text{M}^+$ , 14%), Fragmente: ( $m/z$  286,  $\text{M}^+ - \text{NCH}_3$ , 8%), ( $m/z$  158,  $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2\text{PS}^+$ , 1%), ( $m/z$  128,  $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2\text{S}^+$ , 100%), ( $m/z$  113,  $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2\text{S}^+ - \text{CH}_3$ , 3%), ( $m/z$  95,  $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}^2\text{S}^+ - \text{S}$ , 10%). Da im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beide Imidazol-*N*-Methylgruppen erkennbar waren, war es als wahrscheinlich anzunehmen, dass die Abspaltung der Methylgruppe an der *P*-Dimethylaminogruppe erfolgt war. Daher wurde die in **Abbildung 63** gezeigte Struktur **132** für diese Verbindung angenommen.



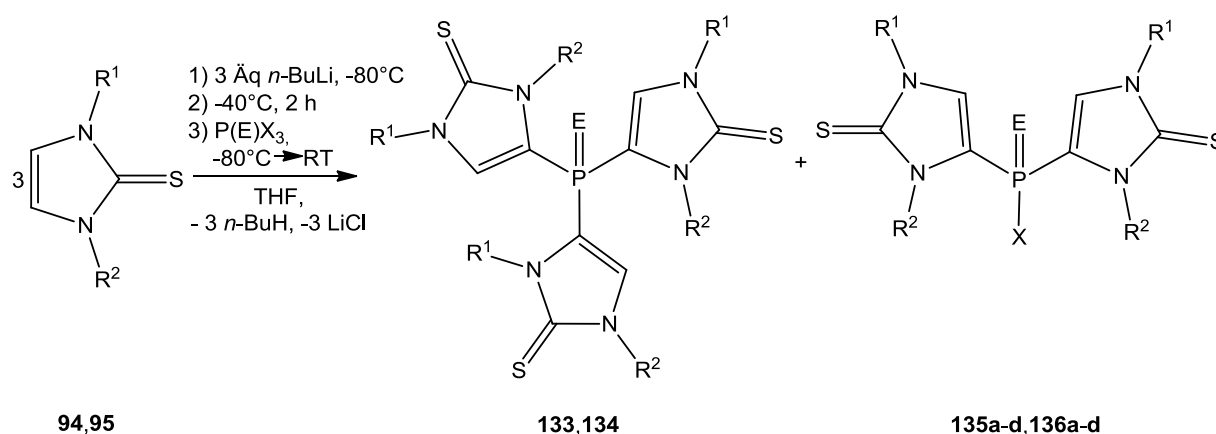
**Abbildung 63:** Postulierte Struktur der beobachteten hellroten Verbindung.

Leider war es aus Zeitgründen nicht möglich, den postulierten Radikalcharakter dieser Verbindung mittels ESR-Spektroskopie zu verifizieren sowie zu klären ob und warum die hellrote Verbindung ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal verursachte. Wurde die Reaktionsmischung ohne die Zugabe der Ammoniumchlorid-Lösung und ständig unter Schutzgas aufgearbeitet (Verfahren 2, isolierte Ausbeute **125b** nach Säulenchromatographie: 52%, isolierte Ausbeute **126b** nach Umkristallisation: 78%), so wurde die Bildung von Beiprodukten, gleich welcher Art, nicht beobachtet. Verbindung **126b** ließ sich problemlos aus heißem Toluol umkristallisieren, ohne dass eine Farbänderung auftrat. Im Reinzustand handelte es sich bei **125b** und **126b** um farblose bis beige Feststoffe, die hohe Schmelzpunkte aufwiesen. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum waren sie durch ein Signal bei 15-17 ppm charakterisiert, welches im gekoppelten Spektrum in ein Heptett ( $^3J_{\text{P,H}}$ -Kopplung 9-10 Hz) aufspaltete. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum war zusätzlich noch eine Kopplung von etwa 1 Hz zwischen den  $\text{C}^5$ -Protonen und dem Phosphoratom erkennbar, diese war jedoch im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nicht aufgelöst. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erschienen die *P-N*-Methylgruppen bei 41 ppm ( $^2J_{\text{P,C}}$ -Kopplung 16-19 Hz), womit sie den Verbindungen **111**

und **112** ähnelten.

### II.4.3.2.3 Reaktionen mit Trihalogenphosphanen

In den Reaktionen wurden die Trihalogenphosphane Phosphortrichlorid (**23**),<sup>[131,132]</sup> Phosphorylchlorid (**24**),<sup>[131,132]</sup> Phosphortribromid (**25**),<sup>[131,132]</sup> und auch Phosphortriiodid (**26**)<sup>[133,134]</sup> verwendet, als Substrate dienten die Imidazol-2-thione **94**, **95** (Abbildung 64). Zumeist wurden Reaktionen mit einem Überschuss an lithiiertem Thionderivat durchgeführt (Verhältnis Thion : phosphorhaltige Komponente 4 : 1), doch wurde auch getestet, ob eine selektive Monosubstitutionsreaktion (Verhältnis Thion : phosphorhaltige Komponente 1 : 4) möglich war. Die Ergebnisse der <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen Untersuchungen an den Reaktionsmischungen sind in **Tabelle 26** aufgeführt.



**Abbildung 64:** Reaktionen der Imidazol-2-thione **94**, **95** mit Trihalogenphosphanen (E = lone-pair; O, R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = organischer Rest [**94**, **133**, **135a-d**: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Methyl; **95**, **134**, **136a-d**: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Phenyl], THF = Tetrahydrofuran, X = Halogen [Cl; Br; I]).

Die Umsetzungen mit 4 : 1 Stöchiometrie erwiesen sich alle als so nicht durchführbar und zeigten im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum eine Vielzahl an Signalen, die Bildung von Tris(imidazolyl)phosphanen **133**, **134** wurde zwar in einigen Reaktionen auch beobachtet, jedoch boten sich diese Reaktionen wegen ihrer geringen Selektivität nicht für eine Isolierung der in Frage kommenden Produkte an. Auch wurden Signale für partielle Reaktion **136a** (E = lone-pair, X = Cl) gefunden. Anscheinend war das verwendete Phosphorylchlorid zu einem geringen Anteil mit Phosphortrichlorid verunreinigt, da es auch hier zur Bildung von

Tris(imidazolyl)phosphanen kam. Die Umsetzungsversuche zur Monosubstitution zeigten keine Hinweise auf das gewünschte Produkt.

**Tabelle 26:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Parameter der Produkte aus Reaktionen der Imidazol-2-thione **94**, **95** mit *n*-Butyllithium und Phosphanen (nach 15 Stunden, Imi = Imidazol).

Imidazol-2-thion	Phosphan	Stöchiometrie	$^{31}\text{P}$ -NMR [ppm]/Integral
<b>94</b>	$\text{PCl}_3$	4 : 1	199.8/1, 116.2 $\text{Cl}_2\text{P-Imi}/2$ , 102.2/3, 65.5/1, 55.8/5, 39.1/3, -48.3/2, -67.3/1, -85.3 P-Imi <sub>3</sub> /1
<b>94</b>	$\text{PCl}_3$	1 : 4	228.9/2, 205.5/11, 90.4/1, 46.2/1
<b>94</b>	$\text{PBr}_3$	4 : 1	Testreaktion: 218.5 breit/48, 200.2/4, 9.5/1, 2.5/1, -80.8 P-Imi <sub>3</sub> /5 präparativer Ansatz: -47.9/1, -55.5/1, -66.0/2, -81.4/5, -84.0/1
<b>94</b>	$\text{PI}_3$	4 : 1	-31.4/6, -42.0/4, -45.1/12, -48.2/56, -55.1/17, -61.5/77, -74.2/1, -82.0 P-Imi <sub>3</sub> /6, -114.1/1
<b>94</b>	$\text{P(O)Cl}_3$	4 : 1	11.4/1, 10.1/4, 6.5/2, 1.1/2, -3.9/9, -82.5 P-Imi <sub>3</sub> /1
<b>95</b>	$\text{PCl}_3$	4 : 1	127.4/9, 66.5/1, 22.6 $\text{ClP-Imi}_2/24$ , -61.8/4, -84.2/5
<b>95</b>	$\text{PBr}_3$	4 : 1	234.1 breit/2, 200.7 breit/5, 10.3/2, 3.9/9, -62.8/1, -85.8/1
<b>95</b>	$\text{PI}_3$	4 : 1	-58.0/2, -62.1/3, -64.5/3, -72.8/10, -74.3/9, -78.0/3, -85.2/3, -100.4/1, -103.1/1
<b>95</b>	$\text{P(O)Cl}_3$	4 : 1	8.9/10, 3.2/3, 0.5/3, 2.9/6, -72.9/1

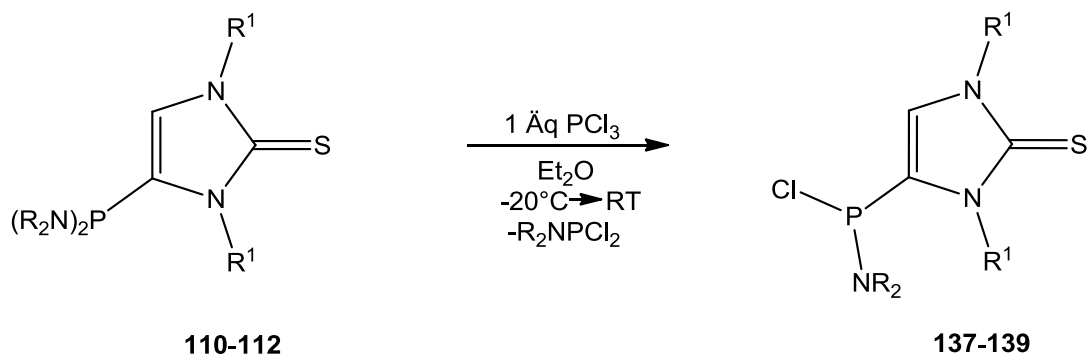
### II.4.3.3 Untersuchung der Reaktivität der neuen Verbindungen

#### II.4.3.3.1 Substituentenaustausch-Reaktionen am Phosphor

Der Austausch einer *P*-Dialkylamino- gegen eine *P*-Chlor-Funktion („scrambling-reaction“, sigma bond metathesis)<sup>[237]</sup> ist eine lang etablierte Synthesemethode in der phosphororganischen Chemie.<sup>[238-240]</sup> Um die Anwendbarkeit dieser Methode auf die neu hergestellten Verbindungen zu überprüfen, wurden Scrambling-Reaktionen der Bis-Dialkylamino-substituierten Verbindungen **110-112** sowie **125b** und **126b** mit Phosphortrichlorid (**23**)<sup>[131,132]</sup> untersucht. Die Reaktionen von **110-112** mit einem Äquivalent Phosphortrichlorid (**23**) sind in **Abbildung 65** gezeigt, wobei sich Diethylether als das am Besten geeignete Lösemittel erwies.  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten nur zwei Signale, jenes der Dialkylaminodichlorphospane und die der Produkte. Letztere konnten durch einfaches Waschen mit *n*-Pentan und Trocknen im Hochvakuum aufgereinigt

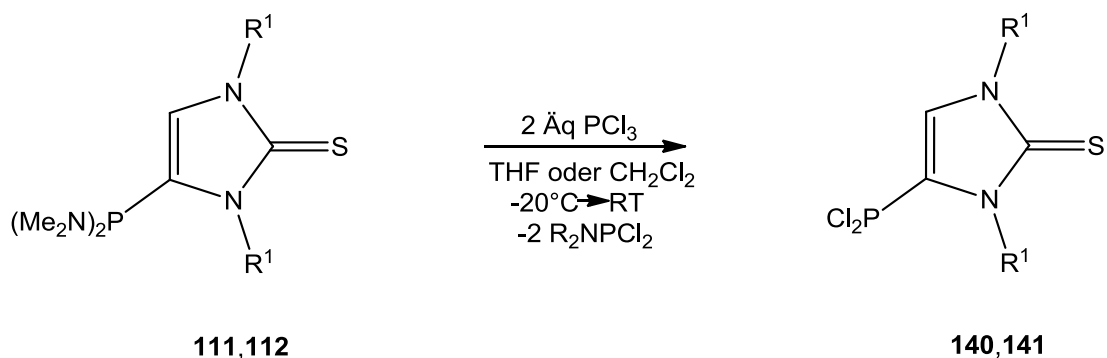


werden.



**Abbildung 65:** Durchgeführte Scrambling-Reaktionen der Verbindungen **110-112** mit einem Äquivalent Phosphortrichlorid (**23**) ( $Et_2O$  = Diethylether,  $R, R^1$  = organischer Rest [**110, 137**:  $R =$  Ethyl,  $R^1 =$  Methyl; **111, 138**:  $R = R^1 =$  Methyl; **112, 139**:  $R =$  Methyl,  $R^1 =$  Phenyl]).

Die Verbindungen **137-139** zeigten zu tiefem Feld verschobene Resonanzsignale (106-111 ppm), welche im gekoppelten Spektrum zu Quintetts bzw. Heptetts aufspalteten ( $^3J_{P,H} = 12.7$  Hz). Produkt **137** wurde in einem semi-präparativen Ansatz hergestellt und auch in Form eines zähflüssigen, gelblichen Öls isoliert.



**Abbildung 66:** Scrambling-Reaktionen der Verbindungen **111, 112** mit zwei Äquivalenten Phosphortrichlorid (**23**) ( $Me =$  Methyl,  $R^1 =$  organischer Rest [**111, 140**:  $R^1 =$  Methyl; **112, 141**:  $R^1 =$  Phenyl], THF = Tetrahydrofuran).

Die Reaktionen mit zwei Äquivalenten Phosphortrichlorid (**23**) wurden in Tetrahydrofuran oder Dichlormethan (**Abbildung 66**) durchgeführt, da es in Diethylether, selbst bei Verwendung eines deutlichen Überschusses an Phosphortrichlorid (**23**) nur zur Monosubstitutionsreaktion kam. Die gebildeten Dichlorphospane zeigten

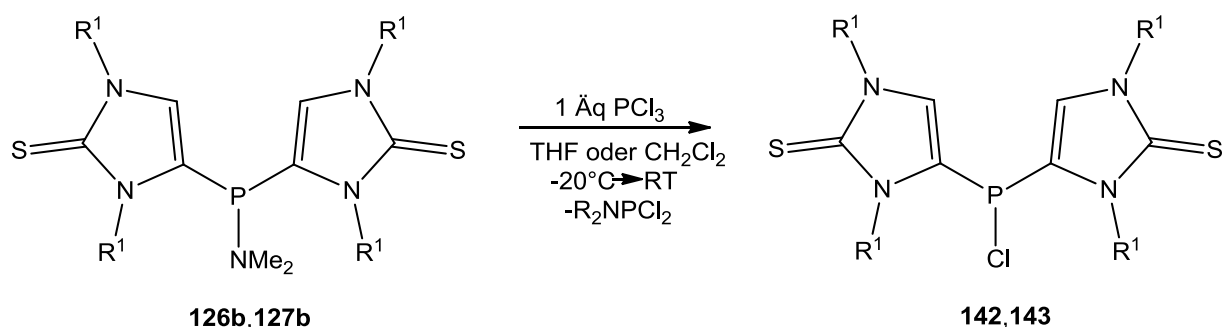
tieffeldverschobene Signale (**140**: 117.7; **141**: 127.5 ppm) und keine nachweisbare Kopplung im Proton-gekoppelten Spektrum. Diese  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen ähnelten bereits literaturbekannten Dichlor(imidazolyl)phosphanen, welche ebenfalls Verschiebungen zwischen 120 und 124 ppm aufwiesen.<sup>[241,242]</sup> Es handelte sich bei ihnen um gelbe Feststoffe. Die analytischen Daten der Verbindungen **137**, **140** und **141** sind in **Tabelle 27** aufgeführt (**140** wurde in Form des Phosphanoxids vermessen). Interessanterweise wurde für Verbindung **141** im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eine Kopplung zwischen dem Phosphoratom und dem N<sup>3</sup>-*ipso*-Phenylkohlenstoff festgestellt, welche bei anderen, ebenfalls auf dem Imidazol-2-thion **95** basierenden Verbindungen nicht auftrat.

**Tabelle 27:** Ausgewählte analytische Daten der Verbindungen **137**, **140** und **141** ( $\text{CDCl}_3$ ).

Daten	<b>137</b>	<b>140</b>	<b>141</b>
$^{31}\text{P}$	106.0 (quin, $^3J_{P,H} = 12.7$ Hz)	117.7 (s br)	127.5 (s br)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	165.7 (s, C=S) 125.7 (d, $^1J_{P,C} = 29.2$ Hz, C <sup>4</sup> ) 124.8 (d, $^2J_{P,C} = 8.3$ Hz, C <sup>5</sup> )	169.0 (s, C=S) 128.1 (d, $^2J_{P,C} = 63.3$ Hz, C <sup>5</sup> ) 125.2 (d, $^1J_{P,C} = 76.9$ Hz, C <sup>4</sup> )	168.2 (s, C=S) 128.1 (d, $^1J_{P,C} = 22.6$ Hz, C <sup>4</sup> ) 125.2 (d, $^2J_{P,C} = 18.1$ Hz, C <sup>5</sup> )
MS	ein Molekülion wurde nicht beobachtet	El: 244 (M <sup>+</sup> , 20%), 229 (M <sup>+</sup> -O, 100%), 128 (C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> NS <sup>+</sup> , 44%)	ein Molekülion wurde nicht beobachtet El: 281 (C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> PS <sup>+</sup> , 50%)

Die Verbindungen **137**, **140** und **141** wurden auch massenspektrometrisch untersucht, zeigten jedoch bei Verwendung von Elektronenstoß-Ionisation oft kein Molekül-Radikalkation, sondern fast ausschließlich *m/z*-Werte der korrespondierenden Imidazol-2-thione **94**, **95** (**94**: *m/z* 128, **95**: *m/z* 252) und deren Fragmente. Es wurden auch Reaktionen mit den Bis(2-thio-imidazol-4-yl)-substituierten Dimethylaminophosphanen **125b** und **126b** durchgeführt (siehe **Abbildung 67**). Auch hier konnte in selektiver Reaktion die *P*-Dialkylamino- gegen eine *P*-Chlor-Funktion ausgetauscht werden. Beide Verbindungen wurden in Form oranger Feststoffe isoliert. Die analytischen Daten der Verbindungen **142** und **143** sind in **Tabelle 28** aufgelistet. Sie zeichneten sich im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum durch Singulett bei erstaunlich hohem Feld aus, die keine erkennbaren  $J_{P,H}$ -Kopplungen aufwiesen (**142**: 14.4; **143**: 19.9 ppm). In der Literatur waren nur zwei Bis(imidazolyl)chlorphosphate bekannt: Bis(2-methylimidazol[1,2a]pyridin-3-yl)chlorphosphan<sup>[242]</sup> und Bis[1-(dimethoxy-methyl)-4,5-bis(1-methylethyl)-1*H*-imidazol-2-yl]chlorphosphan.<sup>[243]</sup> Diese waren jedoch nur als

Intermediate in der Synthese anderer Verbindungen verwendet und *in situ* weiter umgewandelt worden, ohne dass ihre spektroskopischen Daten gemessen worden waren. Bis(2-thienyl)chlorphosphan wies eine  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung von 51.1 ppm,<sup>[244]</sup> Bis(2-furyl)chlorphosphan eine solche von 14.4 ppm auf.<sup>[245]</sup>



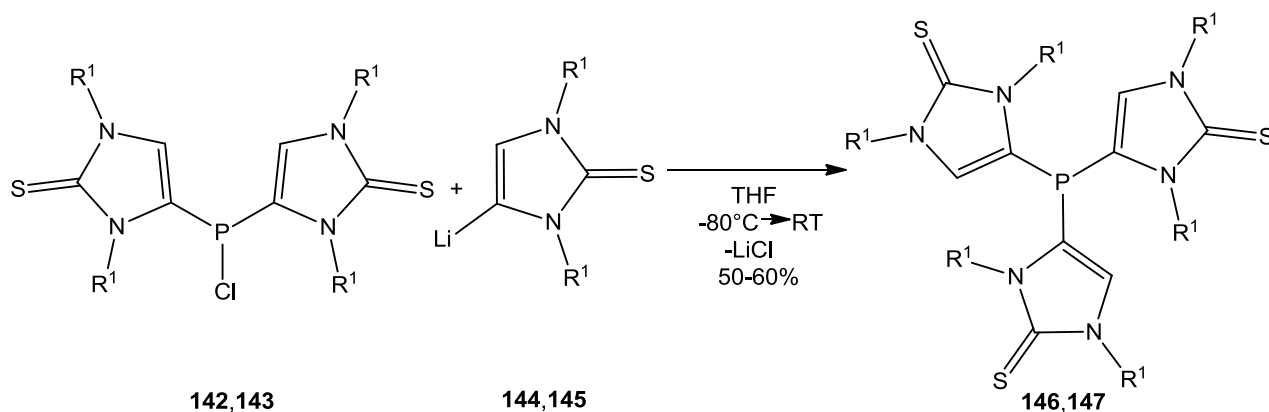
**Abbildung 67:** Scrambling-Reaktionen der Verbindungen **125b** und **126b** mit einem Äquivalent Phosphortrichlorid (**23**) (Me = Methyl,  $\text{R}^1$  = organischer Rest [**125b**, **142**:  $\text{R}^1$  = Methyl; **126b**, **143**:  $\text{R}^1$  = Phenyl], THF = Tetrahydrofuran).

**Tabelle 28:** Ausgewählte analytische Daten der Verbindungen **142**, **143** ( $\text{CDCl}_3$ ).

Daten	<b>142</b>	<b>143</b>
$^{31}\text{P}$	14.4 (s br)	19.9 (s br)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	168.1 (s, C=S) 126.7 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 23.3$ Hz, $\text{C}^4$ ) 121.6 (s, $\text{C}^5$ )	168.3 (d, $^{3+4}J_{\text{P,C}} = 1.2$ Hz, C=S) 127.0 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 23.3$ Hz, $\text{C}^4$ ) 122.3 (s, $\text{C}^5$ )
MS	ein Molekülion wurde nicht beobachtet	HR-EI-MS: 568.0716, ber. 568.0712 EI: 568 ( $\text{M}^+$ , 100%), 534 ( $\text{M}^+ - \text{Cl}$ , 62%), 281 ( $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{PS}^+$ , 25%), 251 ( $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{S}^+$ , 30%), 77 ( $\text{C}_6\text{H}_5^+$ , 40%)

Es wurde getestet, ob die Bis(2-thioimidazol-4-yl)chlorphosphate **142** und **143** weiter funktionalisiert werden konnten. In ersten Testreaktionen wurden sie, analog zu den bisherigen Synthesen, mit dem entsprechenden lithiierten Imidazol-2-thionen **145** bzw. **146** umgesetzt. Die gewünschten Tris(2-thioimidazolyl-4-yl)phosphate **146** und **147** wurden gebildet und konnten unter anderem anhand ihrer  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungsdaten zugeordnet

werden (**146**: -81.4; **147**: -83.8 ppm). Hochfeldverschiebungen um -80 ppm schienen für Tris(imidazolyl)phosphane üblich zu sein (vergleiche Verbindung **123**).



**Abbildung 68:** Reaktionen der Verbindungen **142**, **143** mit lithiierten Imidazol-2-thionen **144**, **145** ( $R^1$  = organischer Rest [**142**, **144**, **146**:  $R^1$  = Methyl; **143**, **145**, **147**:  $R^1$  = Phenyl], THF = Tetrahydrofuran).

Bei der Reaktion von **142** trat ein interessantes Nebenprodukt auf: ein A,B-System (10.4/-82.2 ppm) mit einer kleinen  $J_{P,P}$ -Kopplungskonstante von 22.9 Hz. Weitere analytische Daten von Verbindung **147** befinden sich in **Tabelle 30**, auch sie zeigte im EI-MS-Spektrum kein Molekül-Radikalkation, sondern lediglich das Imidazol-2-thion **95** ( $m/z$  252) und dessen Fragmente. Leider war es selbst nach erfolgter Umkristallisation aus siedendem Toluol nicht möglich, Verbindung **147** in reiner Form zu erhalten, weswegen keine vollständige Analytik durchgeführt werden konnte.

**Tabelle 29:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Parameter der Produkte aus Reaktionen der Verbindungen **142**, **143** mit lithiierten Imidazol-2-thionen **144**, **145** (nach 15 Stunden, Imi = Imidazol).

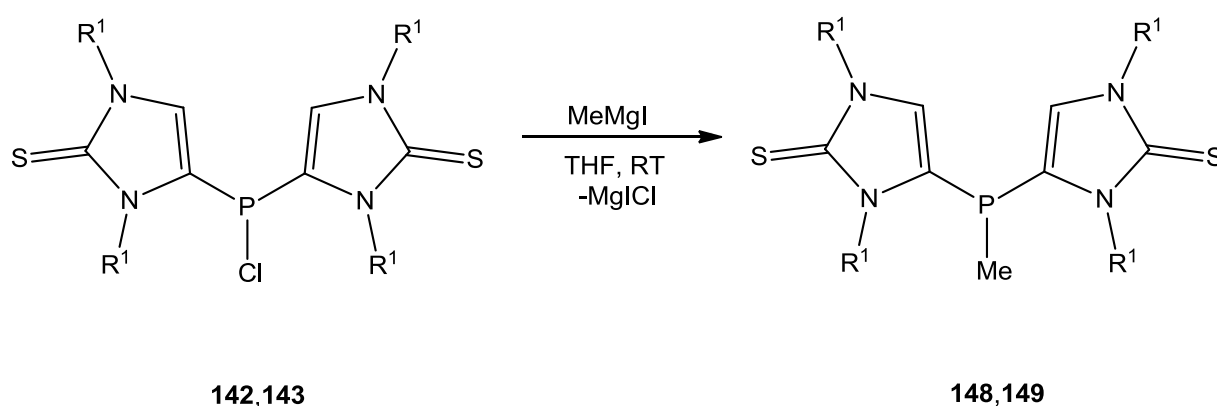
Verbindung	$^{31}\text{P}$ -NMR [ppm]/Integral
<b>142</b>	14.8/1, 10.4/-82.2 $J_{P,P}$ = 22.9 Hz/1, -81.4 P-Imi <sub>3</sub> /4
<b>143</b>	68.3/1, 20.0/1, 16.8/2, -83.8 P-Imi <sub>3</sub> /6

In weiteren Reaktionen wurde überprüft, ob die *P*-Chlor- durch eine *P*-Organyl-Funktion substituiert werden konnte. Dazu wurden die Verbindungen **142** und **143** in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur mit Methylmagnesiumiodid umgesetzt (**Abbildung 69**). Bei den Reaktionen traten Farbänderungen auf: im Falle von **142** wechselte die Farbe nach Zugabe

des Grignard-Reagenzes von orange zu gelb und im Falle von **143** von dunkelorange über rot nach dunkelgelb. Die Bildung der gewünschten Produkte konnte bestätigt werden. Verbindungen **148** und **149** waren durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale bei hohem Feld charakterisiert (**148**: -75.2; **149**: -70.4 ppm); weitere Daten von Verbindung **149** sind in Tabelle 30 aufgelistet. Von Methylphosphanen, welche als weitere Substituenten am Phosphoratom C-gebundene Heterocyclen enthielten, waren in der Literatur nur vier Beispiele bekannt: Furyl,<sup>[246]</sup> Pyridyl,<sup>[247]</sup> Thienyl<sup>[248]</sup> und 3-Thienyl.<sup>[236]</sup>

**Tabelle 30:** Ausgewählte analytische Daten der Verbindungen **147**, **149** ( $\text{CDCl}_3$ ).

Daten	<b>147</b>	<b>149</b>
$^{31}\text{P}$	-83.8 (s br)	-70.4 (q, $^3J_{\text{P,H}} = 5.3$ Hz)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	166.6 (s, C=S) 126.3 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 2.6$ Hz, C <sup>5</sup> ) 119.6 (s, C <sup>4</sup> )	166.0 (s, C=S) 128.9 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 2.6$ Hz, C <sup>5</sup> ) 125.5 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 12.2$ Hz, C <sup>4</sup> ) 10.0 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 2.6$ Hz, P-CH <sub>3</sub> )

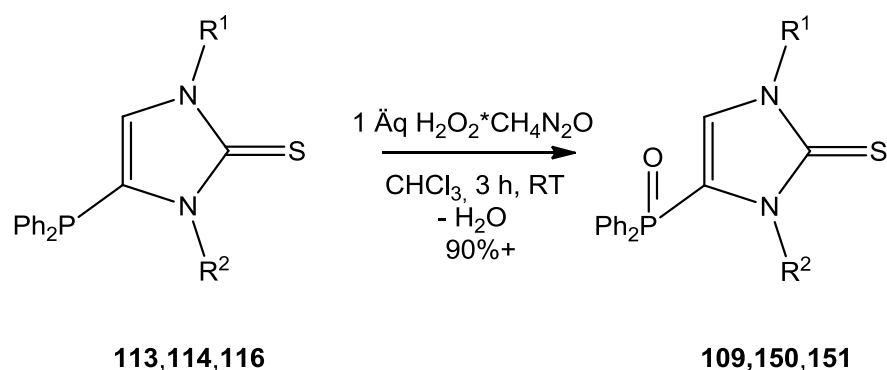


**Abbildung 69:** Reaktionen der Verbindungen **142** und **143** mit Methylmagnesiumiodid (Me = Methyl, R<sup>1</sup> = organischer Rest [**142**, **148**: R<sup>1</sup> = Methyl; **143**, **149**: R<sup>1</sup> = Phenyl], THF = Tetrahydrofuran).

Nur für das Bis(furyl)-substituierte Derivat war eine  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung angegeben, sie betrug -35.2 ppm. An Imidazol-haltigen Methylphosphanen war nur eine einzige Verbindung bekannt, diese war jedoch P-N<sup>1</sup> und nicht P-C gebunden.<sup>[249]</sup>

#### II.4.3.3.2 Oxidationsreaktionen

Die Reaktivität der neu erhaltenen Diphenylphosphino-substituierten Verbindungen **113**, **114**, **116** wurde gegenüber sauerstoffhaltigen Oxidationsmitteln, elementarem Schwefel und Selen geprüft; entsprechende Reaktionen mit elementarem Tellur wurden nicht durchgeführt. Es wurden verschiedene sauerstoffhaltige Oxidationsmittel eingesetzt, jedoch erwies sich Wasserstoffperoxid-Harnstoffaddukt als am Besten geeignet, da bei Führung der Reaktion in Chloroform als Lösungsmittel das Beiprodukt Harnstoff, welches in diesem Lösungsmittel im Gegensatz zu den Produkten nicht löslich war, sich durch einfache Filtration entfernen ließ (siehe **Abbildung 70**). Es musste auf eine genaue Einhaltung einer 1 : 1 Stöchiometrie geachtet werden, schon ein leichter Überschuss an Oxidationsmittel führte zu einer Konkurrenzreaktion am Schwefelatom. Die Produkte wurden durch Konzentration des Filtrats im Vakuum und Umkristallisation des erhaltenen, oft schaumartig wirkenden Rohprodukts aus siedendem Toluol, als farblose Feststoffe in sehr guter Ausbeute (größer 90%) erhalten. Ihre analytischen Daten sind in **Tabelle 31** aufgeführt.



**Abbildung 70:** Oxidationsreaktionen der Verbindungen **113**, **114**, **116** mit Wasserstoffperoxid-Harnstoffaddukt ( $R^1$ ,  $R^2$  = organischer Rest [**113**, **109**  $R^1 = R^2 =$  Methyl; **114**, **150**  $R^1 = R^2 =$  Phenyl; **116**, **151**  $R^1 =$  Isopropyl,  $R^2 =$  Methyl], Ph = Phenyl).

Interessant war, dass die Verbindungen **109** und **151**, deren Imidazol-2-thione Alkyl-substituiert waren, nahezu dieselbe  $^{31}\text{P}$ -NMR Verschiebung aufwiesen (15.8 bzw. 15.9 ppm), diejenige von Verbindung **150** hingegen im Vergleich dazu zu hohem Feld verschoben war (9.0 ppm). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wurde die Kopplung zum  $\text{C}^5$ -Proton beobachtbar, es erschien als Dublett mit einer  $^3J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 3-4 Hz. Daher spaltete das Phosphoratom im gekoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum in ein Quintett von Dubletts auf.

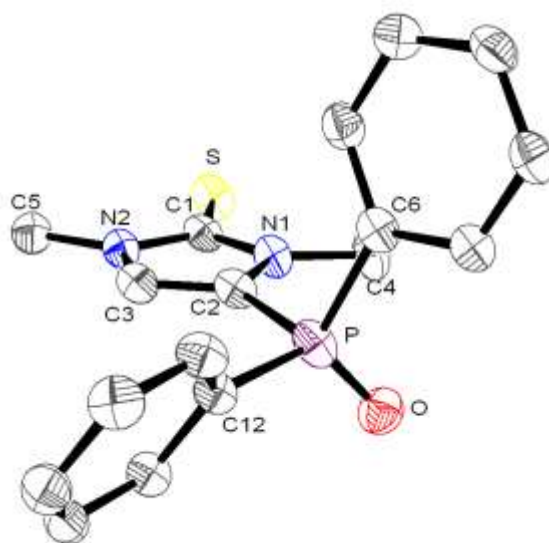
Allgemein waren die Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum etwas zu tieferem Feld verschoben, die *ortho*-Phenyl-Protonen zeigten jeweils ein charakteristisches Dublett von Dubletts von Dubletts. Dieses rührte von den Kopplungen zum Phosphoratom und zu den *meta*- und *para*-Phenyl-Protonen her. Die Beobachtungen bei den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten bezüglich Anzahl und Größe der Kopplungen entsprachen denen bereits in Kapitel II.3.4.1 gemachten. Nun wurde auch noch eine  $^{3+4}J_{\text{P,C}}$ -Kopplung zum Thion-Kohlenstoffatom von 4-5 Hz festgestellt. Die Kopplung zum  $\text{C}^5$ -Kohlenstoffatom war mit 19 Hz bei Verbindungen **109** und **151** deutlich größer als bei den nicht oxidierten Verbindungen **113** und **116**. Wiederum wich Verbindung **150** mit einer Kopplung von nur 3 Hz deutlich davon ab. Die Größe der  $^1J_{\text{P,C}}$ -Kopplungen wird zusammen mit denen der Phosphansulfide und -selenide besprochen werden. Verbindungen **109** und **151**, welche eine ähnliche Masse aufwiesen, schmolzen auch bei ähnlichen Werten (156 bzw. 157°C). Interessanterweise lag entgegen den Erwartungen der Schmelzpunkt von **109** unter dem von **113**. Verbindung **150** schmolz bei 266°C. Die MS- und IR-Daten ähnelten deutlich den bereits besprochenen, die P=O-Valenzschwingung wurde in einem Bereich zwischen 1230 und 1300  $\text{cm}^{-1}$  aufgefunden. Von den Verbindungen **109**, **150** war es möglich, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu gewinnen (siehe **Abbildungen 71, 72** und **Tabelle 32**). Verbindung **109** kristallisierte in derselben Raumgruppe wie die nicht oxidierte Verbindung **113** (P 2<sub>1</sub>/c) (für Verbindung **150** traf dies nicht zu), wobei die Sauerstofflage eine Besetzung von nur 53% aufwies, obwohl die Identität der Verbindung vorher zweifelsfrei festgestellt werden konnte. Im Vergleich zu den P(III)-Verbindungen waren die Bindungen im Imidazol-Ring leicht aufgeweitet, die C1-S und die P-C-Bindungen waren verkürzt. Die P-O-Bindung von Verbindung **109** war mit 1.333(3) Å erstaunlich kurz, deutlich kürzer als z.B. in Verbindung **49** aus Kapitel II.3.4.1 oder Verbindung **150**.

**Tabelle 31:** Ausgewählte analytische Daten der Verbindungen **109**, **150**, **151** ( $\text{CDCl}_3$ ).

Daten	<b>109</b>	<b>150</b>	<b>151</b>
$^{31}\text{P}$	15.8 (quin br, $^3J_{\text{P,H}} = 12.8$ Hz)	9.0 (quind, $^3J_{\text{P,H}} = 12.7$ Hz, 3.8 Hz)	15.9 (quin br, $^3J_{\text{P,H}} = 12.8$ Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	167.6 (d, $^{3+4}J_{P,C} = 4.8$ Hz, C=S) 130.0 (d, $^1J_{P,C} = 112.9$ Hz, <i>i</i> -Ph) 127.7 (d, $^2J_{P,C} = 19.2$ Hz, C <sup>5</sup> ) 122.4 (d, $^1J_{P,C} = 124.2$ Hz, C <sup>4</sup> )	165.2 (d, $^{3+4}J_{P,C} = 3.9$ Hz, C=S) 126.9 (d, $^1J_{P,C} = 112.5$ Hz, <i>P-i</i> -Ph) 125.3 (d, $^2J_{P,C} = 3.2$ Hz, C <sup>5</sup> ) 121.1 (d, $^1J_{P,C} = 119.6$ Hz, C <sup>4</sup> )	166.5 (d, $^{3+4}J_{P,C} = 4.8$ Hz, C=S) 130.1 (d, $^1J_{P,C} = 112.9$ Hz, <i>i</i> -Ph) 123.2 (d, $^2J_{P,C} = 19.2$ Hz, C <sup>5</sup> ) 122.8 (d, $^1J_{P,C} = 124.2$ Hz, C <sup>4</sup> )
MS	HR-ESI-MS: 351.0692, ber. 351.0691, als C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> OPSNa <sup>+</sup> EI: 328 (M <sup>+</sup> , 8%), 312 (M <sup>+</sup> -O, 100%), 221 (M <sup>+</sup> -O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub> , 49%),	HR-ESI-MS: 475.1008, ber. 475.1004, als C <sub>27</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> OPSNa <sup>+</sup> EI: 452 (M <sup>+</sup> , 100%),	HR-ESI-MS: 357.1187, ber. 357.1190, als C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> OPSH <sup>+</sup> EI: 356 (M <sup>+</sup> , 100%), 223 (M <sup>+</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , 25%),
IR	3129 und 3075 (w, ν(C-H)), 1439 (s, ν(P-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )), 1398 (s, ν(C=N)), 1304 (m, ν(P=O)), 1189 (vs, ν(C=S)), 751, 723, 695 (s, δ(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ))	3061 (w, ν(C-H)), 1437 (s, ν(P-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )), 1386 (s, ν(C=N)), 1234 (m, ν(P=O)), 1196 (vs, ν(C=S)), 760, 726, 693 (s, δ(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ))	3140, 3077, 2961 (w, ν(C-H)), 1437 (s, ν(P-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )), 1413 (s, ν(C=N)), 1276 (s, ν(P=O)), 1195 (vs, ν(C=S)), 750, 723 und 699 (s, δ(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ))

In der Literatur waren wenige Verbindungen mit ähnlich kurzen P=O-Bindungslängen beschrieben, es handelte sich bei ihnen um solche, die neben einem P(V)- auch einen P(III)-Phosphor enthielten, wie Tetraphenyldiphosphanmonoxid Diphenylamin-Komplex (P-O: 1.345(6) Å)<sup>[250]</sup> oder 1-Diphenylphosphoryl-4-diphenylphosphino-butan (P-O: 1.379(3) Å).<sup>[251]</sup>



**Abbildung 71:** Molekülstruktur von Verbindung **109** im Kristall, die Sauerstofflage war nur zu 53% besetzt.



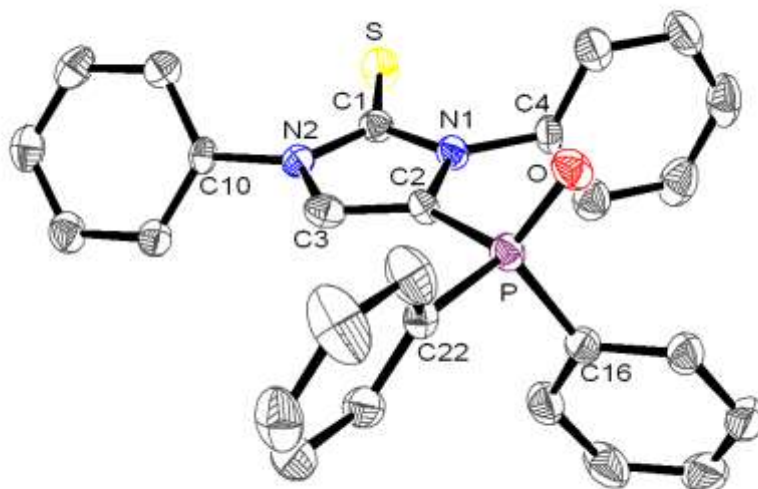


Abbildung 72: Molekülstruktur von Verbindung **150** im Kristall

Tabelle 32: Ausgewählte Röntgenstrukturanalyse-Daten der Verbindungen **109**, **150**.

Daten	<b>109</b>	<b>150</b>
IdentCode	GSTR143	GSTR156
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c	P-1
a [Å]	9.7373(7)	6.1718(5)
b [Å]	9.7935(11)	11.5856(10)
c [Å]	17.1548(17)	17.6005(16)
α [°]	90	90.656(4)
β [°]	103.334(6)	91.442(5)
γ [°]	90	100.489(6)
V [Å <sup>3</sup> ]	1591.8(3)	1236.92(18)
C1-N1 [Å]	1.365(3)	1.370(3)
C1-N2 [Å]	1.363(2)	1.375(3)
C2-C3 [Å]	1.351(3)	1.349(3)
C4-N1 [Å]	1.461(3)	1.446(3)
C1-S [Å]	1.679(2)	1.670(3)
P1-C-Imidazol [Å]	1.802(3)	1.785(3)
P1- <i>ipso</i> -Phenyl [Å]	1.816(3)	1.798(3)
P1-O [Å]	1.333(3)	1.4875(17)
N1-C2-P [°]	122.60(18)	124.96(18)

Im Vergleich dazu wurde für 1,4-Bis(diphenylphosphoryl)butan eine Bindungslänge von 1.481(2) Å angegeben.<sup>[251]</sup> Trotz dieser sehr kurzen P=O-Bindungslängen zeigten die Verbindungen unauffällige NMR- und IR-Spektren, ähnlich wie Verbindung **109**. Die P=E-

Einheit wies, wie auch später an anderen Beispiele noch gezeigt werden wird, keine Vorzugsorientierung auf.

Es wurden erste Reaktionen zur Oxidierbarkeit des Tris(2-thio-imidazol-4-yl)phosphans **148** durchgeführt. Ergebnis dieser war, dass Verbindung **148** gegenüber *meta*-Chlorperoxybenzoesäure bei Raumtemperatur in Dichlormethan so gut wie völlig unreaktiv war, selbst wenn das Oxidationsmittel in einem großem Überschuss verwendet wurde. Mit Wasserstoffperoxid-Harnstoffaddukt hingegen wurde Verbindung **148** bei Raumtemperatur oxidiert, im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum fand sich das Signal des Phosphanoxids bei -19.4 ppm.

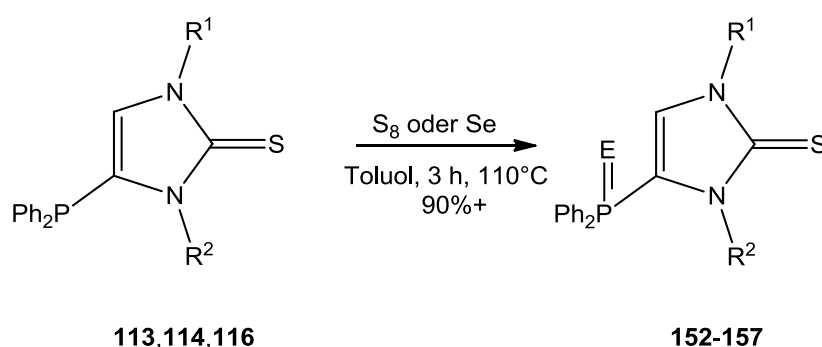
Auch wenn Verbindung **108** auf einem anderen Weg als die übrigen Phosphanoxide hergestellt wurde, so sollen ihre analytischen Daten dennoch hier mit diskutiert werden. Sie war gegenüber den übrigen Verbindungen **109**, **150** und **151** merkbar zu tiefem Feld hin verschoben (26.8 ppm), im gekoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum fand sich ein nicht komplett aufgelöstes Multiplett. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum fand sich neben einer Kopplung zum  $\text{C}^5$ -Proton von 2 Hz auch eine zu den am Phosphoratom gebundenen Methyl-Protonen von 14 Hz. Die *N*-Methyl-Protonen waren gegenüber Verbindung **109** zu tiefem Feld hin verschoben. Bei Verbindung **108** handelte es sich um einen farblosen Feststoff, der, im Gegensatz zu allen anderen bisher beschriebenen Verbindungen, bei 200°C sich unter Zersetzung dunkelbraun färbte.

**Tabelle 33:** Ausgewählte analytische Daten der Verbindung **108**.  
( $\text{CDCl}_3$ ).

Daten	<b>108</b>
$^{31}\text{P}$	26.8 (m br)
MS	HR-EI-MS: 204.0485, ber. 204.0486 EI: 204 ( $\text{M}^+$ , 100%), 128 ( $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2\text{S}^+$ , 20%)

Neben Reaktionen mit sauerstoffhaltigen Oxidationsmitteln wurden auch solche mit elementarem Schwefel oder Selen durchgeführt, in völlig analoger Weise zu den in Kapitel **II.3.4.1** gemachten Angaben. Wiederum wurden die Reaktionen mit den Verbindungen **113**, **114**, **116** durchgeführt. Alle drei Phosphansulfide bzw. -selenide konnten in selektiven

Reaktionen in Ausbeuten größer 90% isoliert werden. Auch bei ihnen handelte es sich um farblose bis schwach beige gefärbte Feststoffe. Ihre analytischen Daten in den **Tabellen 34** und **35** aufgelistet. Die Phosphansulfide wiesen eine einheitliche  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung um 27-28 ppm auf, im Proton-gekoppelten Spektrum spalteten sie in Quintetts von Dubletts oder in einem Fall sogar in ein Quintett von Quintetts von Dubletts auf (Kopplung zu den *ortho*- und *meta*-Phenyl Protonen sowie zum  $\text{C}^5$ -Proton).



**Abbildung 73:** Reaktionen der Verbindungen **113**, **114**, **116** mit elementarem Schwefel oder Selen ( $\text{R}^1, \text{R}^2$  = organischer Rest [**113**, **152**, **155**  $\text{R}^1 = \text{R}^2$  = Methyl; **114**, **153**, **156**  $\text{R}^1 = \text{R}^2$  = Phenyl; **116**, **154**, **157**  $\text{R}^1$  = Isopropyl,  $\text{R}^2$  = Methyl], Ph = Phenyl).

Die Größe der Kopplung zum  $\text{C}^5$ -Proton war vergleichbar mit denen der Phosphanoxide, die  $^3J_{\text{P,H}}$ -Kopplung zu den *ortho*-Phenyl Protonen war etwas größer (14-15 Hz). Die Phosphanselenide wiesen fast identische  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen zu den Phosphanoxiden auf, die  $^1J_{\text{Se,P}}$ -Kopplung lag um 752-765 Hz, womit sie größer war als bei Verbindung **51** aus Kapitel **II.3.4.1** (740 Hz). Auch hier wurden im Proton-gekoppelten Spektrum Quintetts von Dubletts oder Quintetts von Quintetts von Dubletts beobachtet, wobei die  $J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstanten denen der Phosphansulfide entsprachen. Wie schon in Kapitel **II.3.4.1** ausgeführt, hing die Größe der  $^1J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstanten bei den oxidierten Verbindungen stark von der Elektronegativität des an das Phosphoratom gebundenen Elementes ab (O: 113/120-124 Hz, S: 89-92/103-107 Hz, Se: 82/93-99 Hz). Wiederum wurde erwartungsgemäß die größere Kopplung zum Imidazol-Ring beobachtet. Die MS- und IR-Daten deckten sich mit den bereits beschriebenen, die P=S-Valenzschwingung wurde um  $650\text{-}660\text{ cm}^{-1}$  aufgefunden. Von den Verbindungen **153**, **155** und **157** war es möglich, durch Kristallisation aus heißem Toluol für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu gewinnen (vergleiche

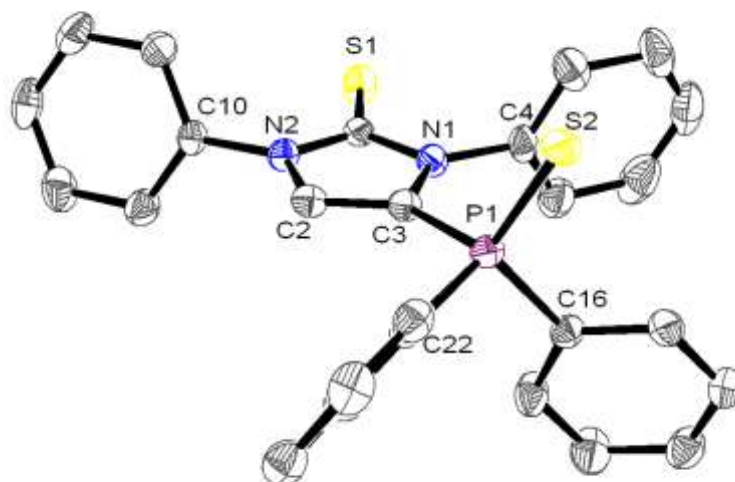
Abbildungen 74-76 und Tabelle 36).

**Tabelle 34:** Ausgewählte analytische Daten der Verbindungen **152-154** (CDCl<sub>3</sub>).

Daten	152	153	154
<sup>31</sup> P	27.2 (qqd, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 14.0, 3.8, 2.5 Hz)	27.5 (quin br, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 13.7 Hz)	26.9 (quind <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 14.6, 2.9 Hz)
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	167.4 (d, <sup>3+4</sup> J <sub>P,C</sub> = 5.4 Hz, C=S) 129.6 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 91.2 Hz, <i>i</i> -Ph) 126.3 (d, <sup>2</sup> J <sub>P,C</sub> = 17.3 Hz, C <sup>5</sup> ) 121.3 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 107.3 Hz, C <sup>4</sup> )	169.9 (d, <sup>3+4</sup> J <sub>P,C</sub> = 3.2 Hz, C=S) 129.9 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 92.1 Hz, <i>P-i</i> -Ph) 128.0 (d, <sup>2</sup> J <sub>P,C</sub> = 17.6 Hz, C <sup>5</sup> ) 124.1 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 102.5 Hz, C <sup>4</sup> )	167.5 (d, <sup>3</sup> J <sub>P,C</sub> = 5.2 Hz, C=S) 130.8 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 88.6 Hz, <i>i</i> -Ph) 122.5 (d, <sup>2</sup> J <sub>P,C</sub> = 18.1 Hz, C <sup>5</sup> ) 122.4 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 107.0 Hz, C <sup>4</sup> )
MS	HR-ESI-MS : 345.0645, ber. 344.0571, als C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> <sup>+</sup> EI: 344 (M <sup>+</sup> , 10%), 256 (M <sup>+</sup> -88, 100%), 192 (M <sup>+</sup> -88-2S, 38%), 127.0 (C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> S <sup>+</sup> , 42%)	HR-EI-MS: 468.0889, ber. 468.0884 EI: 468 (M <sup>+</sup> , 15%)	HR-EI-MS: 372.0878, ber. 372.0884 EI: 372 (M <sup>+</sup> , 100%), 340 (M <sup>+</sup> -S, 20%), 185 (P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , 60%),
IR	3147 (w, ν(C-H)), 1438 (s, ν(P-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )), 1394 (s, ν(C=N)), 1189 (vs, ν(C=S)), 717 und 696 (s, δ-(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )), 648 (s, ν(P=S))	3142 und 3058 (w, ν(C-H)), 1438 (s, ν(P-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )), 1383 (s, ν(C=N)), 1168 (vs, ν(C=S)), 763, 720, 690 (s, δ(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )), 660 (s, ν(P=S))	3054 und 2972 (w, ν(C-H)), 1435 (s, ν(P-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )), 1381 (m, ν(C=N)), 1184 (s, ν(C=S)), 754, 716, 696 (s, δ(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )), 644 (s, ν(P=S))

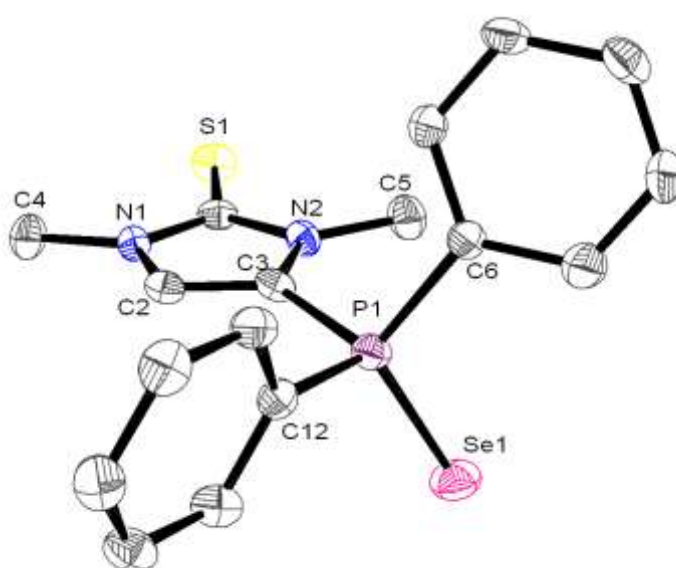
**Tabelle 35:** Ausgewählte analytische Daten der Verbindungen **155-157** (CDCl<sub>3</sub>).

Daten	155	156	157
<sup>31</sup> P	15.3 <sup>1</sup> J <sub>Se,P</sub> = 754.0 Hz (qqd, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 14.0, 3.8, 2.5 Hz)	16.9 <sup>1</sup> J <sub>Se,P</sub> = 764.5 Hz (quind, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 13.7, 3.1 Hz)	16.0 <sup>1</sup> J <sub>Se,P</sub> = 751.5 Hz (quind <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 14.0, 2.5 Hz)
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	167.0 (s, C=S) 127.6 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 82.1 Hz, <i>i</i> -Ph) 125.6 (d, <sup>2</sup> J <sub>P,C</sub> = 16.8 Hz, C <sup>5</sup> ) 118.9 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 98.9 Hz, C <sup>4</sup> )	170.1 (d, <sup>3+4</sup> J <sub>P,C</sub> = 3.2 Hz, C=S) 128.6 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 82.4 Hz, <i>P-i</i> -Ph) 128.4 (d, <sup>2</sup> J <sub>P,C</sub> = 16.8 Hz, C <sup>5</sup> ) 122.0 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 92.9 Hz, C <sup>4</sup> )	167.0 (d, <sup>3</sup> J <sub>P,C</sub> = 4.5 Hz, C=S) 128.8 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 81.5 Hz, <i>i</i> -Ph) 122.4 (d, <sup>2</sup> J <sub>P,C</sub> = 17.5 Hz, C <sup>5</sup> ) 120.2 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 98.9 Hz, C <sup>4</sup> )
MS	HR-ESI-MS: 393.0091, ber. 392.0015, als C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> PSSe <sup>+</sup> EI: 392 (M <sup>+</sup> , 13%), 344 (M <sup>+</sup> -S-CH <sub>3</sub> , 18%), 312 (M <sup>+</sup> -Se, 100%), 221 (M <sup>+</sup> -Se-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub> , 36%), 183 (P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , 15%)	HR-EI-MS: 512.0350, ber. 516.0328 EI: 516 (M <sup>+</sup> , 10%), 436 (M <sup>+</sup> -Se, 48%), 359 (M <sup>+</sup> -Se-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , 18%)	HR-EI-MS: 416.0348, ber. 420.0328 EI: 420 (M <sup>+</sup> , 30%), 340 (M <sup>+</sup> -Se, 100%), 298 (M <sup>+</sup> -Se-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , 20%), 207 (M <sup>+</sup> -Se-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , 38%), 185 (P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , 22%)
IR	3146 (w, ν(C-H)), 1436 (vs, ν(P-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )), 1393 (vs, ν(C=N)), 1198 (s, ν(C=S)), 760, 715 und 691 (s, δ(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ))	3052 (w, ν(C-H)), 1592 (m, ν(C=C)), 1495 (s, ν(P-C=C)), 1439 (s, ν(P-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )), 1380 (s, ν(C=N)), 1168 (m, ν(C=S)), 750, 731, 693 (s, δ(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ))	3154, 3052, 2970 (w, ν(C-H)), 1571 (m, ν(C=C)), 1435 (vs, ν(P-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )), 1381 (s, ν(C=N)), 1182 (s, ν(C=S)), 753, 714, 701 (s, δ(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ))

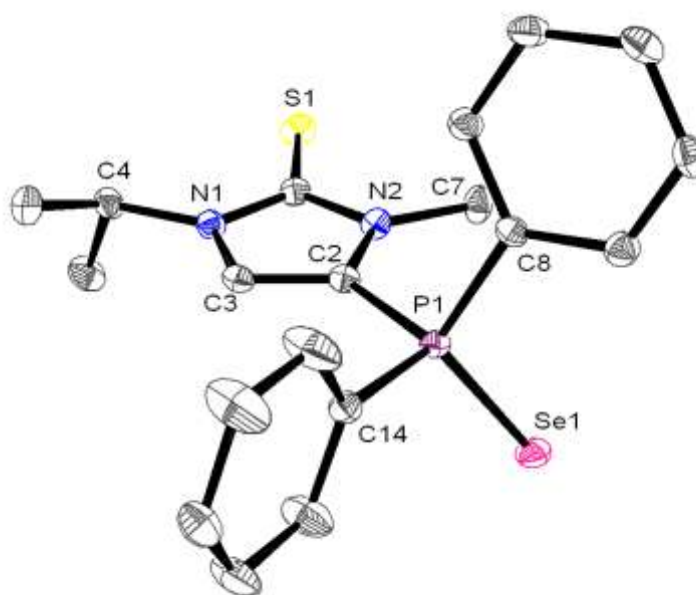


**Abbildung 74:** Molekülstruktur von Verbindung **153** im Kristall. In der Einheitszelle waren zwei unabhängige Moleküle sowie ein Molekül Toluol vorhanden.

Verbindung **153** kristallisierte im triklinen Kristallsystem, Raumgruppe P-1. In der Einheitszelle waren zwei unabhängige Moleküle sowie ein Molekül Toluol vorhanden. Verbindung **155** kristallisierte im orthorhombischen Kristallsystem, Raumgruppe F d d 2, Verbindung **157** im monoklinen Kristallsystem, Raumgruppe C 2/c.



**Abbildung 75:** Molekülstruktur von Verbindung **155** im Kristall.



**Abbildung 76:** Molekülstruktur von Verbindung **157** im Kristall. In der Einheitszelle waren drei unabhängige Moleküle vorhanden.

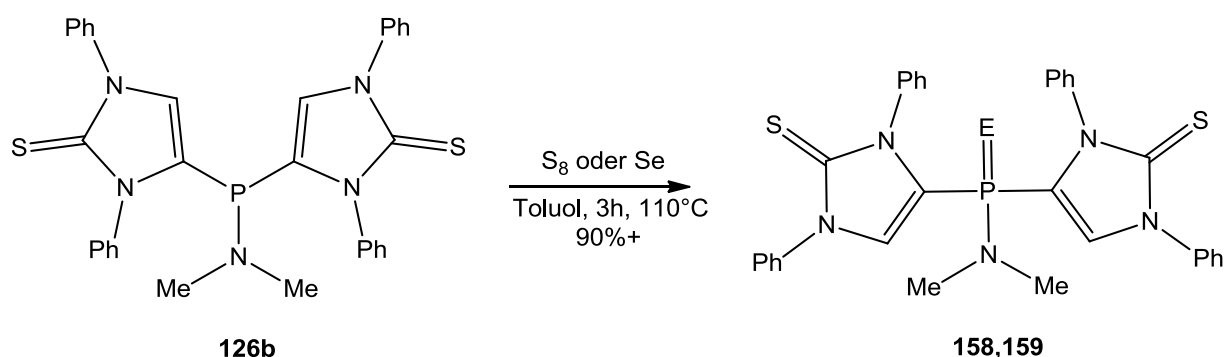
**Tabelle 36:** Ausgewählte Röntgenstrukturanalyse-Daten der Verbindungen **153**, **155**, **157**.

Daten	<b>153</b>	<b>155</b>	<b>157</b>
IdentCode	GSTR079	GSTR113	GSTR117
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	P -1	F d d 2	C 2/c
a [Å]	11.4324(4)	19.7156(9)	49.257(2)
b [Å]	13.1652(5)	35.6210(16)	8.8837(4)
c [Å]	17.5344(6)	9.8574(5)	27.5328(13)
$\alpha$ [°]	92.807(3)	90	90
$\beta$ [°]	90.312(2)	90	105.1780(6)
$\gamma$ [°]	99.283(2)	90	90
V [Å <sup>3</sup> ]	2601.17(16)	6922.7(6)	11627.8(9)
C1-N1 [Å]	1.368(3)	1.360(3)	1.372(3)
C1-N2 [Å]	1.379(2)	1.357(5)	1.364(3)
C2-C3 [Å]	1.352(3)	1.356(5)	1.355(3)
C4-N1 [Å]	1.444(3)	1.461(4)	1.485(3)
C1-S [Å]	1.666(2)	1.679(3)	1.680(2)
P1-C-Imidazol [Å]	1.801(2)	1.782(3)	1.791(2)
P1- <i>ipso</i> -Phenyl [Å]	1.821(2)	1.811(3)	1.814(3)
P1-E [Å]	1.9526(8)	2.1008(9)	2.1083(6)
N-C-P1 [°]	124.78(16)	125.3(2)	124.04(18)

Bei Letzterer waren drei unabhängige Moleküle in der Einheitszelle vorhanden. Die P-S-Bindungslänge lag bei 1.9526(8) Å, die P-Se-Bindungslängen lagen bei durchschnittlich

2.1046(8) Å, womit sie ebenfalls kürzer waren als bei den in Kapitel II.3.4.1 besprochenen Verbindungen.

Neben den Reaktionen der Diphenylphosphino-substituierten Verbindungen **113**, **114** und **117** mit elementarem Schwefel und Selen wurde auch die Oxidation von Verbindung **126b** mit diesen Reagenzien durchgeführt (siehe **Abbildung 77**). Diese erwiesen sich als ausgesprochen selektiv, Farbänderungen, wie in Kapitel II.4.3.2.2 besprochen, traten hierbei nicht auf. Die Produkte kristallisierten aus den Reaktionsmischungen aus und konnten durch Waschen mit *n*-Pentan und Trocknen im Hochvakuum gereinigt werden.



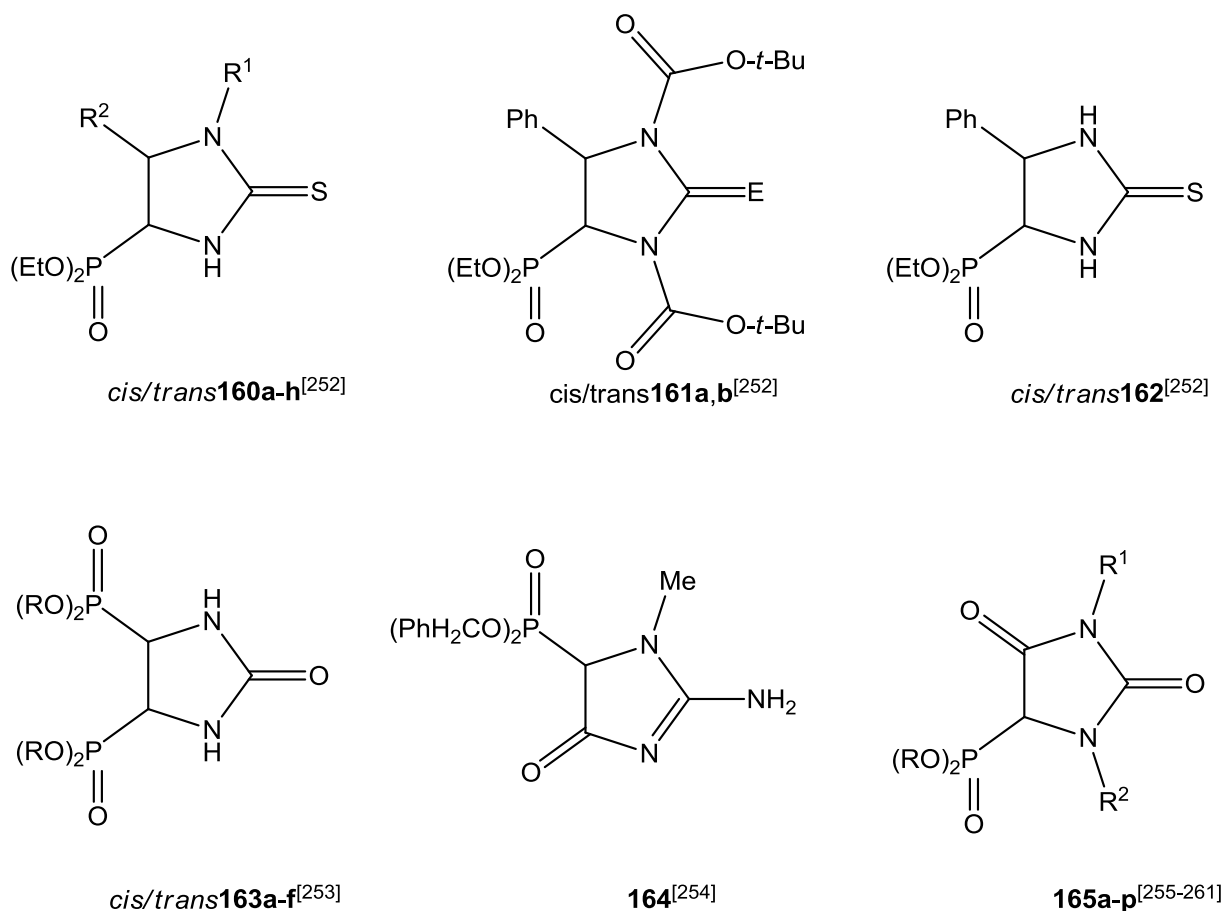
**Abbildung 77:** Reaktionen der Verbindung **126b** mit elementarem Schwefel oder Selen (E = Element [**158**: E = S; **159**: E = Se], Me = Methyl, Ph = Phenyl).

Es handelte sich bei ihnen um gelblich-beige Feststoffe, die knapp unter 200°C schmolzen. Ihre analytischen Daten sind in **Tabelle 37** aufgeführt. Die Verbindungen **158**, **159** wiesen im Vergleich zu den Diphenylphosphino-substituierten Verbindungen **152-157** tieffeldverschobene  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzen auf (**158**: 35.9 ppm, **159**: 29.3 ppm). Die  $^1J_{\text{Se,P}}$ -Kopplung von **159** war mit 807.4 Hz deutlich größer als die von Verbindungen **155-157** (durchschnittlich 759 Hz). An literaturbekannten Vergleichsverbindungen gab es die schon erwähnten Imidazolidin-2-on und Imidazolidin-2-thion-Derivate (**Abbildung 78**). All diese Verbindungen wurden jedoch nicht durch Metallierungsreaktionen erhalten, sondern durch Cyclokondensation. Sofern  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungsdaten angegeben waren, lagen diese zwischen 10 und 20 ppm.<sup>[252-261]</sup>

**Tabelle 37:** Ausgewählte analytische Daten der Verbindungen **158**, **159** (CDCl<sub>3</sub>).

Daten	<b>158</b>	<b>159</b>
<sup>31</sup> P	35.9 (heptd, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 15.1, 3.8 Hz)	29.3 <sup>1</sup> J <sub>Se,P</sub> = 807.4 Hz (heptd, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 16.5, 3.8 Hz)
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	169.8 (s, C=S) 127.9 (s, C <sup>5</sup> ) 120.8 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 141.3 Hz, C <sup>4</sup> )	169.5 (d, <sup>3+4</sup> J <sub>P,C</sub> = 4.2 Hz, C=S) 128.8 (d, <sup>2</sup> J <sub>P,C</sub> = 10.7 Hz, C <sup>5</sup> ) 119.0 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 126.4 Hz, C <sup>4</sup> )
MS	HR-ESI-MS: 632.1149, ber. 632.1137, als C <sub>32</sub> H <sub>28</sub> N <sub>5</sub> PS <sub>3</sub> Na <sup>+</sup>	HR-EI-MS: 653.0711, ber. 657.0689 EI: 657 (M <sup>+</sup> , 65%), 577 (M <sup>+</sup> -Se, 55%), 533 (M <sup>+</sup> -Se-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 100%), 281 (C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> PS <sup>+</sup> , 100%), 251 (C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> S <sup>+</sup> , 68%)
IR	3132 und 3057 (w, v(C-H)), 1595 (m, v(C=C)), 1169 (s, v(C=S)), 663 (s, v(P=S)),	n.b.

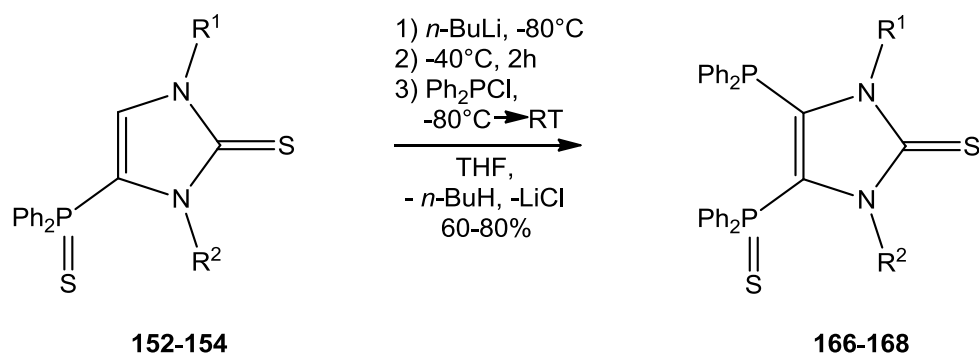




**Abbildung 78:** Beispiele literaturbekannter phosphorhaltiger Imidazolidin-2-thione, Imidazolidin-2-one und 4,5-Dihydro-1H-imidazole (E = Element [**161a**: E = O; **161b**: E = S], Et = Ethyl, Me = Methyl, R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = organischer Rest [**160a**: R<sup>1</sup> = *tert*-Butylester, R<sup>2</sup> = Furanyl; **160b**: R<sup>1</sup> = *tert*-Butylester, R<sup>2</sup> = 4-Methylphenyl; **160c**: R<sup>1</sup> = *tert*-Butylester, R<sup>2</sup> = 2-Methylphenyl; **160d**: R<sup>1</sup> = *tert*-Butylester, R<sup>2</sup> = Phenyl; **160e**: R<sup>1</sup> = *tert*-Butylester, R<sup>2</sup> = Ethyl; **160f**: R<sup>1</sup> = 4-Methylphenylsulfonyl, R<sup>2</sup> = Phenyl; **160g**: R<sup>1</sup> = Diethoxyphosphoryl, R<sup>2</sup> = 4-Methylphenyl; **160h**: R<sup>1</sup> = Diethoxyphosphoryl, R<sup>2</sup> = 4-Methoxyphenyl; **163a**: R = Benzyl; **163b**: R = *n*-Butyl; **163c**: R = Isopropyl; **163d**: R = Ethyl; **163e**: R = Methyl; **163f**: R = 2-Chlorethyl; **165a**: R = R<sup>1</sup> = Ethyl, R<sup>2</sup> = H; **165b**: R = R<sup>2</sup> = H, R<sup>1</sup> = *n*-Butyl; **165c**: R = Ethyl, R<sup>1</sup> = 2,2,2-Trifluorethyl, R<sup>2</sup> = H; **165d**: R = Ethyl, R<sup>1</sup> = 1-Methoxymethyl, R<sup>2</sup> = H; **165e**: R = Ethyl, R<sup>1</sup> = *n*-Hexyl, R<sup>2</sup> = H; **165f**: R = Methyl, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H; **165g**: R = Ethyl, R<sup>1</sup> = *n*-Propyl, R<sup>2</sup> = H; **165h**: R = Ethyl, R<sup>1</sup> = *tert*-Butyl, R<sup>2</sup> = H; **165i**: R = Ethyl, R<sup>1</sup> = Isobutyl, R<sup>2</sup> = H; **165j**: R = Ethyl, R<sup>1</sup> = *n*-Butyl, R<sup>2</sup> = H; **165k**: R = Ethyl, R<sup>1</sup> = Isopropyl, R<sup>2</sup> = H; **165l**: R = Ethyl, R<sup>1</sup> = Methyl, R<sup>2</sup> = H; **165m**: R = Ethyl, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H; **165n**: R = Ethyl, R<sup>1</sup> = Phenyl, R<sup>2</sup> = H; **165o**: R = Methyl, R<sup>1</sup> = Phenyl, R<sup>2</sup> = Methyl; **165p**: R = Methyl, R<sup>1</sup> = 3,4-Dichlorphenyl, R<sup>2</sup> = Methyl], Ph = Phenyl).<sup>[252-261]</sup>

### II.4.3.3 Weitere Funktionalisierung der Oxidationsprodukte

Da, wie in Kapitel II.4.3.2.1 gezeigt wurde, eine direkte Disubstitution von Imidazol-2-thionen nicht möglich war, wurde versucht, dies durch eine mehrstufige Synthese zu erhalten. Da P(V)-Substituenten normalerweise einen größeren -I-Effekt aufweisen als P(III)-Substituenten, wurden die Phosphansulfide **152-154** als Startmaterialien für nachfolgende Metallierungsreaktionen verwendet. Diese wurden ausgesucht, da sie etwas einfacher zugänglich waren als die Phosphanoxide, und Schwefel eine höhere Elektronegativität als Selen aufwies, weswegen der -I-Effekt bei Phosphansulfiden ausgeprägter sein sollte als bei Phosphanseleniden. Die Synthese erfolgte dabei wie in **Abbildung 79** gezeigt und wie in Kapitel II.4.3.2 beschrieben,<sup>[218]</sup> wobei Diphenylchlorphosphan (**11**)<sup>[111,112]</sup> verwendet wurde. Die Reaktion verlief sehr selektiv und das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Reaktionsmischungen zeigte nur ein A,B-System, welches die Bildung der gewünschten Verbindungen **166-168** bestätigte (30/-28 bis -34 ppm <sup>3</sup>J<sub>P,P</sub> = 11-19 Hz). Die Rohprodukte wurden durch Abtrennung des gebildeten Lithiumchlorids und anschließender Umkristallisation aus einem Toluol/*n*-Pentan Zweiphasengemisch in reiner Form und in 60-80% Ausbeute erhalten. Bei den Substanzen handelte es sich um farblose, hochschmelzende Feststoffe (**168**: 232°C, **167**: 260°C).



**Abbildung 79:** Synthese der 4,5-disubstituierten Verbindungen **166-168**

(R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = organischer Rest [**152**, **166**: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Methyl; **153**, **167**: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Phenyl; **154**, **168**: R<sup>1</sup> = Isopropyl, R<sup>2</sup> = Methyl], Ph = Phenyl, THF = Tetrahydrofuran).

Die analytischen Daten von **166-168** sind in **Tabelle 38** aufgeführt. Die Auswertung der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten erwies sich als herausfordernd, jedoch konnte die Zuordnung mit

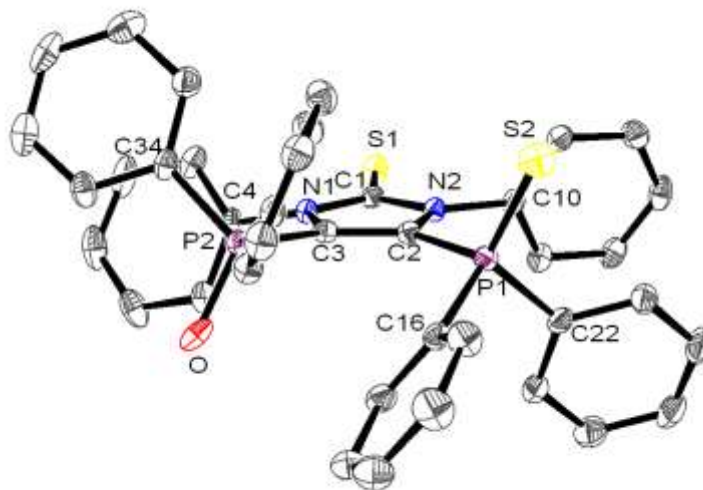
Hilfe von zweidimensionalen Korrelationsexperimenten vollständig durchgeführt werden.

**Tabelle 38:** Ausgewählte analytische Daten der Verbindungen **166-168** (CDCl<sub>3</sub>).

Daten	<b>166</b>	<b>167</b>	<b>168</b>
<sup>31</sup> P	29.9 <sup>3</sup> J <sub>P,P</sub> = 10.5 Hz (m, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 14.3 Hz) -32.9 <sup>3</sup> J <sub>P,P</sub> = 10.5 Hz (m, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 7.7 Hz)	30.3 <sup>3</sup> J <sub>P,P</sub> = 18.6 Hz (m, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 14.3 Hz) -28.4 <sup>3</sup> J <sub>P,P</sub> = 18.6 Hz (m, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 7.7 Hz)	30.2 <sup>3</sup> J <sub>P,P</sub> = 16.5 Hz (m, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 14.0 Hz) -34.3 <sup>3</sup> J <sub>P,P</sub> = 16.5 Hz (m, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 8.2 Hz)
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	169.8 (dd, <sup>3+4</sup> J <sub>P,C</sub> = 4.4 Hz, 1.5 Hz, C=S) 133.8 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 38.7 Hz, P(III)-i-Ph) 133.4 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 102.2 Hz, P(V)-i-Ph) 133.2 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 102.5 Hz, C <sup>4</sup> ) 132.9 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 14.6 Hz, C <sup>5</sup> )	173.6 (dd, <sup>3</sup> J <sub>P,C</sub> = 3.4 Hz, 3.3 Hz, C=S) 137.0 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 74.8 Hz, P(V)-i-Ph) 136.0 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 40.8 Hz, P(III)-i-Ph) 135.3 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 40.5 Hz, C <sup>4</sup> ) 131.7 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 14.9 Hz, C <sup>5</sup> )	167.5 (d, <sup>3</sup> J <sub>P,C</sub> = 5.1 Hz, C=S) 134.4 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 102.6 Hz, P(V)-i-Ph) 133.9 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 42.8 Hz, P(III)-i-Ph) 132.9 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 14.1 Hz, C <sup>5</sup> ) 128.7 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 108.3 Hz, C <sup>4</sup> )
MS	HR-EI-MS: 528.1018, ber. 528.1013 EI: 528 (M <sup>+</sup> , 68%), 496 (M <sup>+</sup> -S, 52%), 451 (M <sup>+</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , 100%), 419 (M <sup>+</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -S, 30%), 183 (P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , 21%)	EI: Substanz war nicht flüchtig genug	HR-EI-MS: 556.1335, ber. 556.1326 EI: 556 (M <sup>+</sup> , 75%), 524 (M <sup>+</sup> -S, 30%), 479 (M <sup>+</sup> -S-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , 100%), 437 (M <sup>+</sup> -2S-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -CH <sub>3</sub> , 100%), 183 (P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , 50%)
IR	3052 (w, v(C-H)), 1582 (w, v(C=C)), 1431 (s, v(P-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )), 1163 (s, v(C=S)), 750, 718, 698 (s, δ(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )), 644 (s, v(P=S))	3052 (w, v(C-H)), 1596 (m, v(C=C)), 1437 (vs, v(P-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )), 1156 (m, v(C=S)), 738, 718, 690 (s, δ(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )), 634 (s, v(P=S))	3049, 2970, 2928 (w, v(C-H)), 1584 (m, v(C=C)), 1436 (vs, v(P-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )), 1176 (s, v(C=S)), 742, 718, 690 (s, δ(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )), 644 (s, v(P=S))

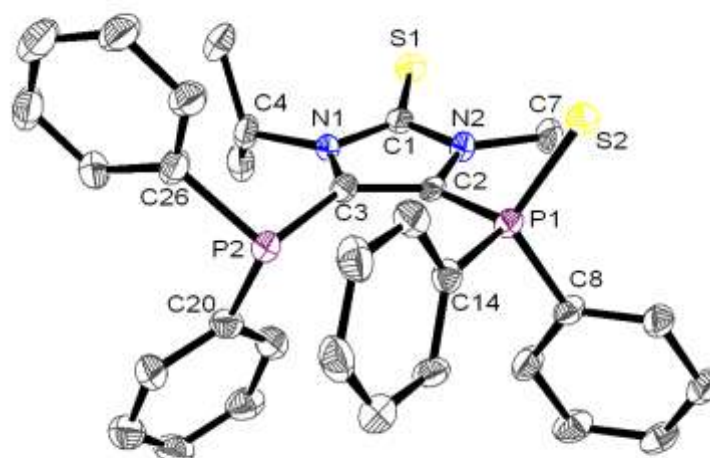
Von den Verbindungen **167** und **168** konnten (nach mehreren Monaten) für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden. Die Festkörperstrukturen sind in den **Abbildungen 80** und **81** aufgeführt, ausgewählte Daten in **Tabelle 39**. Die Kristalle von Verbindung **167** erwiesen sich als eine P(V)/P(V)-Verbindung, d.h. es hatte überraschenderweise eine Oxidation stattgefunden. Sie kristallisierte im orthorhombischen Kristallsystem, Raumgruppe P n a 2<sub>1</sub>. Es gelang jedoch, Verbindung **168** als P(III)/P(V)-Verbindung zu kristallisieren (Kristallsystem monoklin, Raumgruppe C 2/c). Bei dieser Verbindung erwies sich die Strukturlösung als schwierig, d.h. es wurden Restelektronendichten von jeweils einem Elektron an den beiden Schwefelatomen gefunden, so dass es sich theoretisch auch um eine Bis(thiol)-substituierte Verbindung handeln könnte. Dies kann jedoch nahezu ausgeschlossen werden, da die Verbindung vor der Kristallisation

eindeutig identifiziert worden war.



**Abbildung 80:** Molekülstruktur von Verbindung **167** im Kristall. Der Kristallisationsansatz befand sich für ca. 6 Monate bei Raumtemperatur an der Laborluft, was die Oxidation von P2 erklären würde.

Die Bindungslängen ähnelten denen der Phosphansulfide **153** und **154**, aus denen die Verbindungen **167** und **168** entstanden waren.



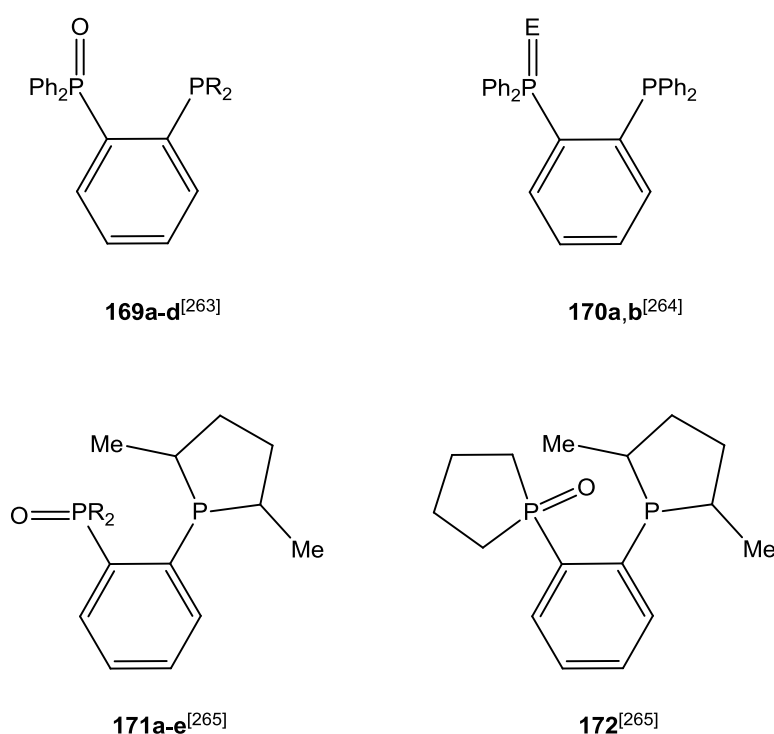
**Abbildung 81:** Molekülstruktur von Verbindung **168** im Kristall.

**Tabelle 39:** Ausgewählte Röntgenstrukturanalyse-Daten der Verbindungen **167** und **168**.

Daten	<b>167</b>	<b>168</b>
IdentCode	GSTR131	GSTR152
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$P n a 2_1$	$C 2/c$
a [Å]	12.4616(3)	31.905(13)
b [Å]	20.6622(6)	11.213(5)
c [Å]	12.8212(4)	16.624(7)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	90	108.131(11)
$\gamma$ [°]	90	90
V [Å <sup>3</sup> ]	3301.26(16)	5652(4)
C1-N1 [Å]	1.376(3)	1.365(7)
C1-N2 [Å]	1.369(3)	1.385(8)
C2-C3 [Å]	1.375(3)	1.390(8)
C4-N1 [Å]	1.453(3)	1.481(7)
C1-S [Å]	1.665(2)	1.664(7)
P1-C-Imidazol [Å]	1.830(2)	1.792(6)
P1- <i>ipso</i> -Phenyl [Å]	1.817(2)	1.808(6)
P2-C-Imidazol [Å]	1.835(2)	1.821(7)
P2- <i>ipso</i> -Phenyl [Å]	1.807(3)	1.825(7)
$\Sigma$ Winkel P2 [°]	-	310
P1-S [Å]	2.1008(9)	2.1083(6)
P2-O [Å]	1.604(2)	-

N1-C3-P2 [°]	118.40(16)	127.5(4)
N2-C2-P1 [°]	120.20(16)	119.5(4)

Die Bindungen im Ring waren abermals (etwas) aufgeweitet, die C1-S-Bindungen jedoch kürzer. Auffallend waren die langen Bindungsabstände zwischen Phosphor und den Sauerstoff bzw. Schwefelzentren, d.h. P2-O mit 1.604(2) Å und P1-S mit 2.1008(9) Å. Um dies und zu prüfen, und ob die Größe der gefundenen  $^3J_{P,P}$ -Kopplungskonstanten in Übereinstimmung mit bekannten Werten war, wurde ein Vergleich mit literaturbekannten P(V)/P(III)-substituierten Verbindungen durchgeführt (siehe **Abbildung 82**). Es waren 61 P(V)/P(III)-substituierte Verbindungen, meist 1,2-disubstituierte Benzolderivate, literaturbekannt, deren  $^3J_{P,P}$ -Kopplungen bestimmt worden waren.<sup>[262]</sup> Die Verbindungen **169a-d** wiesen je nach Substituenten  $^3J_{P,P}$ -Kopplungen zwischen 13 und 18 Hz auf,<sup>[263]</sup> ähnliche Werte wurden auch für Verbindungen **171a-e** beobachtet.<sup>[265]</sup> Verbindung **172** wies etwas zu kleineren Werten ab ( $^3J_{P,P} = 9.5$  Hz).<sup>[265]</sup> Das Phosphansulfid **170a** und das Phosphansenid **170b** wiesen größere  $^3J_{P,P}$ -Kopplungen auf (31.7 bzw. 36.6 Hz).<sup>[264]</sup>



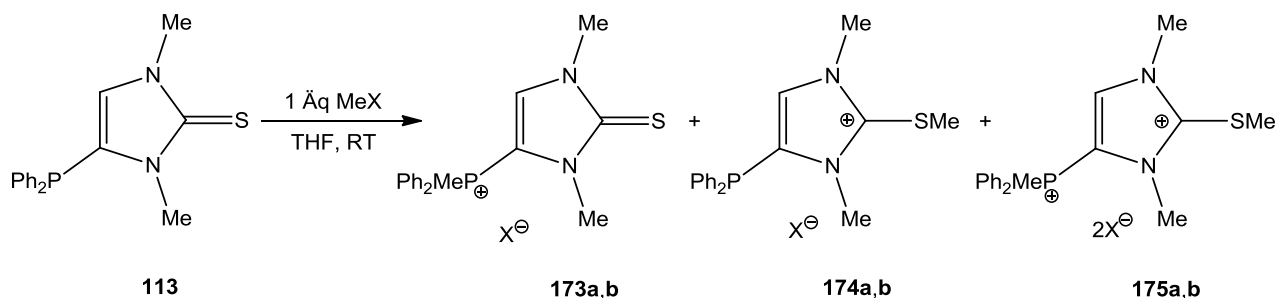
**Abbildung 82:** Literaturbekannte 1,2-disubstituierte P(V)/P(III)-Verbindungen (E = Element [**170a**: E = S; **170b**: E = Se], R = organischer Rest [**169a**, **171a**: R = Phenyl; **169b**, **171b**: R = Ethyl; **169c**, **171c**: R = Isopropyl; **169d**: R = Cyclohexyl; **171d**: R = 4-Methoxyphenyl; **171e**: R = 3,5-Trifluormethyl-

phenyl], Ph = Phenyl).<sup>[263-265]</sup>

Für die ebenfalls beschriebenen doppelt oxidierten Verbindungen wurden keine oder nur sehr geringe  $^3J_{P,P}$ -Kopplungen festgestellt.<sup>[263,264]</sup> Die in der Literatur angegebenen Daten für die  $^3J_{P,P}$ -Kopplung waren somit gut mit denen der neu dargestellten Verbindungen **166-168** vergleichbar, jedoch wurden etwas kürzere P=O-Bindungslängen berichtet (um 1.4 bis 1.5 Å).

#### II.4.3.3.4 Alkylierungsreaktionen

Da Verbindung **113** über zwei potentiell reaktive Zentren in Alkylierungsreaktionen verfügte, wurde die Fragestellung der *P*- versus *S*-Alkylierung untersucht (vergleiche **Abbildung 83**). Hierzu wurde **113** mit jeweils 1 Äquivalent Iodmethan bzw. Methyltrifluormethansulfonat in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur umgesetzt und der Reaktionsfortschritt mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt; die Ergebnisse der Untersuchungen sind in **Tabelle 40** aufgeführt. Aus ihnen wurde ersichtlich, dass die Reaktion mit Iodmethan deutlich langsamer als die mit Methyltrifluormethansulfonat war, d.h. während Erstere 24 Stunden benötigte, war Zweitere schon nach drei Stunden abgeschlossen.



**Abbildung 83:** Alkylierung von Verbindung **113** (Me = Methyl, Ph = Phenyl, X = Anion [**a**: X = I; **b**: X = OTf]).

Die drei in **Abbildung 83** aufgeführten Produkte **173a,b-175a,b** konnten nachgewiesen werden, Produkte **173a,b** entsprachen einer reinen *P*-Alkylierung. Sie zeichneten sich durch eine deutliche Verschiebung des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals zu tiefem Feld ( $\Delta\delta = 40\text{-}50$  ppm) im Vergleich zu Verbindung **113** (-31.5 ppm) aus (vergleiche auch Kapitel **II.3.4.2**). Des Weiteren

wurden Produkte **174a,b** für reine S-Alkylierung, welche im Vergleich zu Verbindung **113** zu hohem Feld verschoben waren (-32 ppm) und auch Bis-Alkylierte Produkte **175a,b** (12-16 ppm) gefunden. Mit Iodmethan wurden alle drei Produkte gebildet, wobei **175a** deutlich das Hauptprodukt nach 24 Stunden war, was auch im Falle von Methyltrifluormethansulfonat (**175b**) beobachtet wurde; hier wurden keine Hinweise auf **174b** gefunden. Die Reaktion mit Methyltrifluormethansulfonat erwies sich als stark exotherm und es kam zu einer Polymerisation des Lösemittels. Daher wurde diese Reaktion in größerer Verdünnung und bei -20°C wiederholt (vierter Tabelleneintrag). Nun war die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich herabgesetzt und nach drei Stunden bildete das Startmaterial das Hauptsignal, jedoch wurden ein Produkt bei 8.5 ppm und **174b** in geringen Anteilen beobachtet. Die bei der Reaktion mit Iodmethan nach 24 Stunden gebildeten Produkte wurden auch mit ein- und zweidimensionaler  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie am Reaktionsgemisch untersucht (vergleiche **Tabelle 41**). Um die Zuordnung der Signale zu verifizieren, wurden 1-Methyl-2-thiomethyl-imidazol<sup>[266]</sup> (S-CH<sub>3</sub>: 2.58 bzw. 16.2 ppm) und bekannte Methyltriphenylphosphonium-Verbindungen<sup>[267,268]</sup> (P-CH<sub>3</sub> unter 15 ppm,  $^1J_{P,C}$ -Kopplung um 60 Hz,  $^2J_{P,H}$ -Kopplung um 15 Hz) als Vergleichsverbindungen herangezogen.

**Tabelle 40:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Parameter der Produkte aus Reaktionen von Verbindung **113** mit Alkylierungsmitteln nach verschiedenen Zeiten.

Reagenz	Zeit nach Zugabe [h]	$^{31}\text{P}$ -NMR [ppm]/Integral
CH <sub>3</sub> I	3	12.0 <b>175a/1</b> , 9.5 <b>173a/2</b> , -30.2 <b>113/46</b> , -31.2 <b>174a/3</b>
CH <sub>3</sub> I	24	13.4 <b>175a/5</b> , 10.3 <b>173a/2</b> , -31.7 <b>174a/1</b>
CH <sub>3</sub> OSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	3	15.6 <b>175b/3</b> , 13.3 <b>173a/1</b>
CH <sub>3</sub> OSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> , verd.	3	8.5/1, -30.5 <b>113/22</b> , -31.3 <b>174b/1</b>

Bei diesem Vergleich zeigte sich, dass die *ipso*-Phenyl Kohlenstoffe bei Methyltriphenylphosphonium-Verbindungen, im Gegensatz zu Diphenylphosphino-Verbindungen, am weitesten zu hohem Feld verschoben waren. Die  $^1J_{P,C}$ -Kopplung lag um 90 Hz. Mit Hilfe dieser Daten konnten die meisten der Signale zugeordnet werden. Eine genaue Zuordnung der Phenyl-Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sowie die der *para*-Phenyl- und C<sup>5</sup>-Kohlenstoffe für Verbindung **174a** gelang jedoch nicht, da die Signale überlagert waren.

**Tabelle 41:** Ausgewählte NMR-Daten der Verbindungen **173a-175a** (DMSO-(d<sub>6</sub>)).



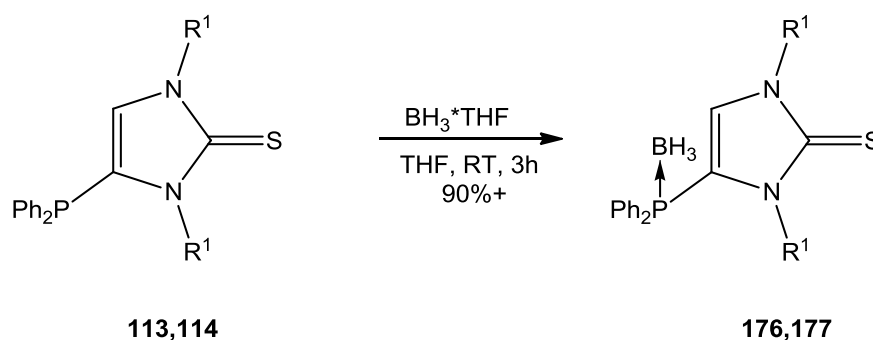
Daten	173a	174a	175a
<sup>31</sup> P	10.3 (m, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 14.0 Hz)	-31.7 (quin br, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 8.9 Hz)	13.4 (m <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 14.0 Hz)
<sup>1</sup> H	3.24 (d, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 14.5 Hz, P-CH <sub>3</sub> )	2.64 (s, 3H, S-CH <sub>3</sub> )	3.44 (d, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 14.7 Hz, P-CH <sub>3</sub> ) 2.77 (s, 3H, S-CH <sub>3</sub> )
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	168.9 (d, <sup>3+4</sup> J <sub>P,C</sub> = 5.4 Hz, C=S) 135.1 (d, <sup>2</sup> J <sub>P,C</sub> = 20.3 Hz, C <sup>5</sup> ) 117.9 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 93.0 Hz, <i>i</i> -Ph) 107.1 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 121.6 Hz, C <sup>4</sup> ) 8.2 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 57.2 Hz, P-CH <sub>3</sub> )	144.9 (s, C-S-CH <sub>3</sub> ) 132.9 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 17.3 Hz, C <sup>4</sup> ) 131.6 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 6.0 Hz, <i>i</i> -Ph) 17.3 (s, S-CH <sub>3</sub> )	151.3 (d, <sup>3+4</sup> J <sub>P,C</sub> = 4.8 Hz, C-S-CH <sub>3</sub> ) 138.5 (d, <sup>2</sup> J <sub>P,C</sub> = 19.7 Hz, C <sup>5</sup> ) 116.2 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 92.4 Hz, <i>i</i> -Ph) 115.9 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 113.2 Hz, C <sup>4</sup> ) 17.7 (s, S-CH <sub>3</sub> ) 8.1 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 55.4 Hz, P-CH <sub>3</sub> )

#### II.4.3.3.5 Komplexbildungsreaktionen

Im Folgenden werden Untersuchungen zu Komplexbildungsreaktionen von **113** und **114** vorgestellt. Die Umsetzung mit Nickel(II)chlorid zeigte eine selektive Reaktion und Bildung eines einzigen Produkts. Die <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Daten (-31.6 ppm) zeigten, dass hier keine Reaktion am Phosphor, sondern eine am Schwefel, stattgefunden hatte. Hätte eine Reaktion am Phosphoratom stattgefunden, so wäre dies durch ein im Vergleich zum Edukt tieffeldverschobenes <sup>31</sup>P-NMR-Signal gekennzeichnet. Während der Reaktion trat eine deutliche Farbänderung der Nickel-Spezies von apfelgrün zu orange auf, das erhaltene Produkt war gut in organischen Solventien löslich und konnte durch Umkristallisation aus Dichlormethan gereinigt werden. Es handelte sich bei ihm um eine pastellorange Feststoff ( $\lambda_{\max} = 301$  nm), welcher bei 210°C schmolz, und sich knapp über dem Schmelzpunkt zersetzte (Schwarzfärbung). Seine NMR-Daten wiesen kaum Unterschiede zum Edukt hinsichtlich Verschiebung und  $J_{P,C}$ -Kopplungskonstanten auf, lediglich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wurde eine leichte Tieffeldverschiebung der Signale im Vergleich zum Edukt beobachtet. Das positive ESI-Massenspektrum zeigte keine Hinweise auf einen gebildeten Komplex mit vier oder sechs Liganden, wie es zu erwarten wäre ( $L_2NiCl^+$ :  $m/z = 965$ ,  $L_4NiCl^+$ :  $m/z = 1837$ ), sondern Kationen bei  $m/z$ -Verhältnissen von 895, 1043, 1331 und 1481, wobei dasjenige bei 895 die größte Intensität aufwies. Eine Zuordnung zu einem bestimmten Koordinationspolyeder war bislang nicht erfolgreich, vielleicht wies die gebildete Verbindung ein Koordinationspolymer auf. Von 1,3-Dimethylimidazol-2-thion (**94**) waren die Komplexe  $[Ni(L)_2X_2]$  und  $[Ni(L)_4Y_2]$  bekannt (X: Cl, Br, I; Y: SCN; NO<sub>3</sub>, BF<sub>4</sub>, ClO<sub>4</sub>).<sup>[269-272]</sup> Erstere wurden als orange bis gelbe Feststoffe

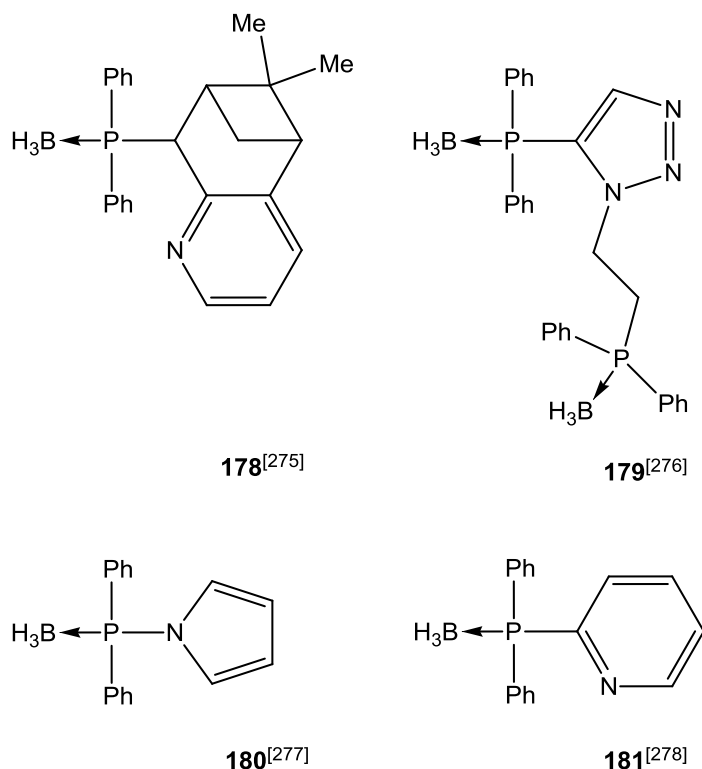
beschrieben, Zweitere als grüne Feststoffe. Die Reaktion mit Silber(I)iodid<sup>[273]</sup> verlief analog unter Reaktion am Schwefel. Da eine Komplexierung am Phosphoratom das gewünschte Ziel war, wurde sie nicht näher untersucht.

Es erschien (daher) als besonders vielversprechend, auch Reaktionen von **113** und **114** mit dem Boran-Tetrahydrofuran-Komplex<sup>[170]</sup> durchzuführen, welche nach drei Stunden vollständig abgeschlossen waren (siehe **Abbildung 84**). Es bildete sich jeweils selektiv ein Produkt, welches durch Entfernen des Lösemittels, Waschen mit *n*-Pentan und anschließendes Trocknen im Vakuum in reiner Form erhalten wurde. Die analytischen Daten der *P*-Boran-Komplexe **176**, **177** sind in **Tabelle 42** aufgeführt. Es handelte sich bei ihnen um farblose Feststoffe, die knapp über 180°C schmolzen. Das Vorliegen der Boran-Gruppe wurde im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (1.10-1.20 ppm), im MS-Spektrum sowie im IR-Spektrum (2340-2390 cm<sup>-1</sup>) bestätigt, obgleich sich eine <sup>1</sup>J<sub>P,B</sub>-Kopplung nicht feststellen ließ, da die Signale sowohl im Protonen-entkoppelten <sup>31</sup>P- als auch im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum als stark verbreiterte Singulets erschienen. Dennoch konnten die Zusammensetzungen der Verbindungen eindeutig mittels Elementaranalyse und HR-ESI-MS bestätigt werden.



**Abbildung 84:** Reaktionen der Verbindungen **113**, **114** mit Boran-Tetrahydrofuran-Komplex ( $R^1$  = organischer Rest [**113**, **176**:  $R^1$  = Methyl; **114**, **177**:  $R^1$  = Phenyl], Ph = Phenyl, THF = Tetrahydrofuran).

Die <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub>-Kopplungskonstanten betragen zwischen 60 und 70 Hz, sie lagen damit zwischen den Werten von unkomplexierten P(III)- und oxidierten P(V)-Verbindungen. In der Literatur waren etwas mehr als 10 Diphenylphosphino-substituierte Boran-Komplexe bekannt, die als weiteren Substituenten am Phosphoratom einen Heterocyclus trugen.<sup>[274]</sup>



**Abbildung 85:** Literaturbekannte Diphenylphosphino-substituierte Boran-Komplexe mit stickstoffhaltigen Heterocyclen (Ph = Phenyl).<sup>[275-278]</sup>

Von diesen enthielten die in **Abbildung 85** gezeigten vier Verbindungen stickstoffhaltige Heterocyclen,<sup>[275-278]</sup> die Übrigen beinhalteten sauerstoff- oder schwefelhaltige Heterocyclen. Leider waren nur für zwei dieser Verbindungen <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebungen angegeben, dass Pinen-Derivat **178** wies eine solche von 27.2 ppm auf,<sup>[275]</sup> das 2-Pyridyl-Derivat **181** eine von 18.7 ppm.<sup>[278]</sup> Angaben zu <sup>11</sup>B-NMR-Verschiebungen fehlten. Diese waren jedoch für einige der sauerstoff- bzw. schwefelhaltigen Verbindungen angegeben: -38 bis -39 ppm.<sup>[279-281]</sup>

**Tabelle 42:** Ausgewählte analytische Daten der Verbindungen **176**, **177** (CDCl<sub>3</sub>).

Daten	<b>176</b>	<b>177</b>
<sup>31</sup> P	8.3 (s vbr)	8.7 (s vbr)
<sup>1</sup> H	1.17 (d vbr, <sup>2</sup> J <sub>P,H</sub> = 15.7 Hz, 3H, BH <sub>3</sub> )	1.10 (s vbr, 3H, BH <sub>3</sub> )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	167.9 (d, $^{3+4}J_{P,C} = 3.2$ Hz, C=S) 128.2 (d, $^2J_{P,C} = 14.2$ Hz, C <sup>5</sup> ) 126.2 (d, $^1J_{P,C} = 60.1$ Hz, P- <i>i</i> -Ph) 118.3 (d, $^1J_{P,C} = 70.5$ Hz, C <sup>4</sup> )	170.0 (s, C=S) 128.4 (d, $^2J_{P,C} = 16.8$ Hz, C <sup>5</sup> ) 126.0 (d, $^1J_{P,C} = 61.4$ Hz, P- <i>i</i> -Ph) 120.2 (d, $^1J_{P,C} = 63.4$ Hz, C <sup>4</sup> )
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$	-41.2 (s br)	-40.5 (s br)
MS	HR-ESI-MS: 349.1073, ber. 349.1070, als C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> BN <sub>2</sub> PSNa <sup>+</sup> EI: 326 (M <sup>+</sup> , 3%), 312 (M <sup>+</sup> -BH <sub>3</sub> , 92%), 221 (M <sup>+</sup> -BH <sub>3</sub> -S-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub> , 49%)	HR-ESI-MS: 473.1391, ber. 473.1383, als C <sub>27</sub> H <sub>24</sub> BN <sub>2</sub> PSNa <sup>+</sup> EI: 450 (M <sup>+</sup> , 10%), 436 (M <sup>+</sup> -BH <sub>3</sub> , 100%), 403 (M <sup>+</sup> -BH <sub>3</sub> -S, 34%)
IR	3150 (w, v(C-H)), 2389 (vs, v(B-H), E), 2347 (s, v(B-H), A'), 1437 (vs, v(P-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )), 1154 (vs, v(C=S)), 694 (s, δ(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ))	3058 (w, v(C-H)), 2363 (vs, v(B-H), E), 2341 (vs, v(B-H), A'), 1438 (vs, v(P-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )), 1167 (m, v(C=S)), 755 und 694 (s, δ(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ))

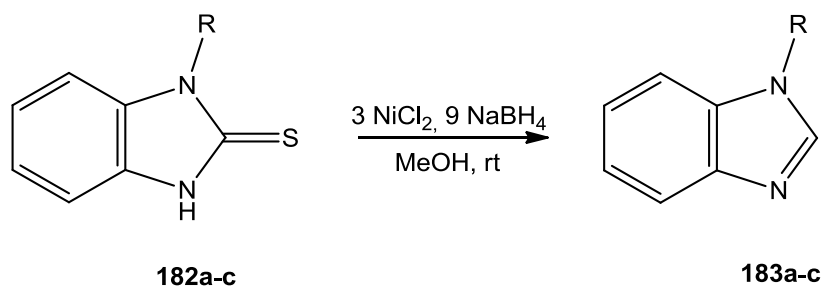
#### II.4.4 Reaktionen zur Entfernung der Schutzgruppe

Nachdem in Kapitel II.4.3.2 gezeigt werden konnte, dass Thion-Schutzgruppen gegenüber *n*-Butyllithium stabil waren und eine selektive Metallierungsreaktion an der C<sup>4</sup>-Position des Rings möglich war, war der nächste Schritt auf dem Weg zu Vorläufermolekülen für *N*-heterocyclische Carbene **8** oder Carben-Metall-Komplexe **7** die Entfernung der Schutzgruppe. Es war daher von besonderem Interesse zu prüfen, auf welche Weise die Entfernung der Schutzgruppe möglich war.

##### II.4.4.1 Reduktive Entschwefelung

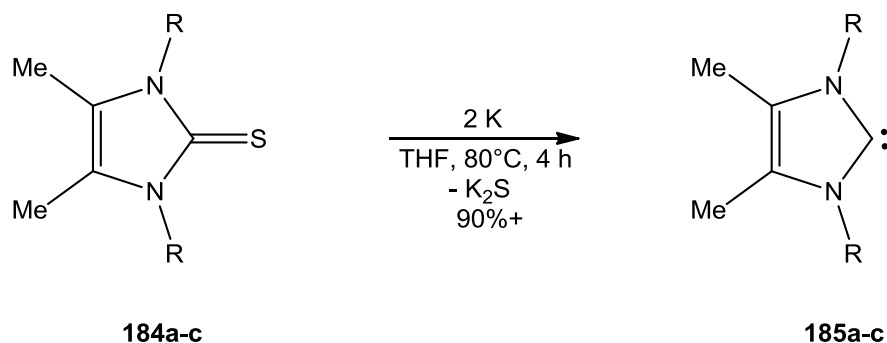
Eine seit langem in der organischen Synthese etablierte Methode zur Entfernung von Thion-Gruppen ist die reduktive Entschwefelung, wobei verschiedene Entschwefelungsreagenzien wie *N*-Bromsuccinimid,<sup>[282]</sup> Brom/Natriumborhydrid,<sup>[283]</sup> Methansulfonylchlorid/Triethylamin/DMAP,<sup>[284]</sup> Thionylchlorid,<sup>[285]</sup> Bis(2-pyridyl)sulfit,<sup>[286]</sup> Bis(2-pyridyl)thionocarbonat/DMAP,<sup>[287]</sup> Raney Nickel,<sup>[288-290]</sup> Natrium<sup>[291]</sup>, Kalium oder Kaliumgraphit,<sup>[292-294]</sup> Natriumamalgam,<sup>[290]</sup> Nickelchlorid/Natriumborhydrid<sup>[295-302]</sup> oder Zink/Ameisensäure.<sup>[290]</sup> bekannt waren; einige wurden zur Entschwefelung von Thioharnstoffen verwendet und als Produkte die korrespondierenden Carbodiimide

erhalten.<sup>[282,284-287]</sup>



**Abbildung 86:** Reduktive Entschwefelung mit Nickelborid an Benzimidazol-2-thionen (MeOH = Methanol, R = organischer Rest [**182a**, **183a**: R = H, Reaktionszeit: 5 min, Ausbeute: 84%; **182b**, **183b**: R = Methyl, Reaktionszeit: 25 min, Ausbeute: 86%; **182c**, **183c**: R = Phenyl, Reaktionszeit: 30 min, Ausbeute: 79%]).<sup>[300]</sup>

Es wurde berichtet, dass es mit Raney-Nickel je nach Substrat zu unterschiedlichen Produkten kommen konnte, Imidazol-2-thione reagierten mit Raney-Nickel in siedendem Ethanol zu den entsprechenden CH<sub>2</sub>-Verbindungen.<sup>[288,289]</sup> Auch bei Verwendung der anderen Reduktionsmittel wurden die CH<sub>2</sub>-Verbindungen aus den Imidazol-2-thionen erhalten, wenn es sich um 1,3-Diorganylsubstituierte Verbindungen handelte. Nur in 1-Position substituierte Imidazol-2-thione reagierten, wie am Beispiel von **Abbildung 86** gezeigt, zu den entsprechenden Imidazolen.<sup>[300]</sup> Wurde Kalium als Reduktionsmittel genutzt, so konnten nach der Methode von *Kuhn et al.* direkt Imidazol-2-ylidene aus den Imidazol-2-thionen gewonnen werden,<sup>[294]</sup> jedoch nur, wenn kein allzu großer Überschuss an Kalium verwendet wurde; ansonsten wurden die CH<sub>2</sub>-Verbindungen als Nebenprodukte erhalten.<sup>[292]</sup>



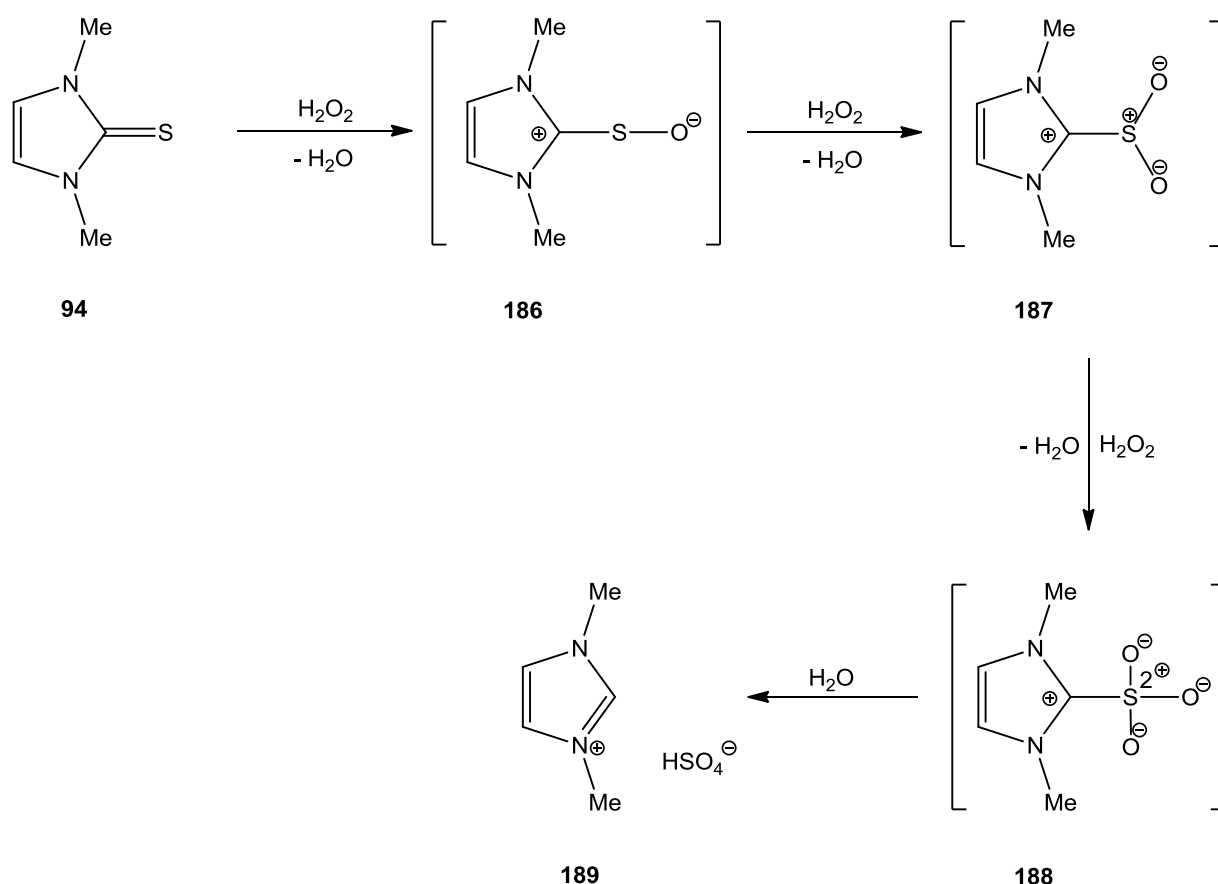
**Abbildung 87:** Reduktive Entschwefelung mit elementarem Kalium nach *Kuhn et al.* (Me = Methyl, R = organischer Rest [**184a**, **185a**: R = Methyl; **184b**, **185b**: R = Ethyl; **184c**, **185c**: R = Isopropyl]), THF = Tetrahydrofuran).<sup>[294]</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Testreaktionen mit Raney-Nickel und elementarem Kalium als Reduktionsmitteln durchgeführt. Diese zeigten jedoch, dass eine reduktive Entschwefelung unter diesen Bedingungen nicht selektiv möglich war, und es zu vielen Konkurrenzreaktionen kam. Daher wurde die im folgenden Kapitel vorgestellte oxidative Entschwefelung als Methode zur Entfernung der Thion-Schutzgruppe eingesetzt.

#### II.4.4.2 Oxidative Entschwefelung

Aufgrund der unselektiven Reaktionen im Falle der reduktiven Entschwefelung, wurde die oxidative Entschwefelung als Methode, die ebenfalls lange bekannt war, als Alternative untersucht. Diese war unter Anderem auch von industrieller Bedeutung, etwa bei der Entschwefelung von Kraftstoffen und Mineralölen.<sup>[303]</sup> In der chemischen Synthese wurden verschiedene Arten an Oxidationsmitteln zur Schwefel-Entfernung eingesetzt: Wasserstoffperoxid,<sup>[96,208,304,305]</sup> organische Peroxide (Dibenzoylperoxid)<sup>[25,306]</sup> und Hydroperoxide (*tert*-Butylhydroperoxid,<sup>[307,308]</sup> Cumolhydroperoxid),<sup>[309]</sup> elementarer Sauerstoff,<sup>[310,311]</sup> sauerstoffhaltige Basen (Kalium-*tert*-butoxid, Kaliumhydroxid, Natriummethanolat),<sup>[312,313]</sup> aber auch Iod,<sup>[314-316]</sup> Iodverbindungen (Iodtrimethylsilan),<sup>[317]</sup> Metallsalze (Blei(II)salze,<sup>[318]</sup> Blei(IV)acetat,<sup>[319]</sup> Kupfer(II)chlorid,<sup>[320]</sup> gelbes Quecksilber(II)oxid),<sup>[321]</sup> Salpetrige und Salpetersäure,<sup>[322-324]</sup> oder organische Verbindungen wie 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin (DBH)<sup>[325]</sup> in Oxidations/Fluorierungs-Sequenzen mit Pyridin\*9HF oder *trans*-2-Phenylsulfonyl-3-phenyloxaziridin (PSO).<sup>[326]</sup> Produkte der oxidativen Entschwefelung von Imidazol-2-thionen waren die korrespondierenden Imidazoliumsalze, wobei die gebildeten Gegenionen vom verwendeten Oxidationsmittel abhingen.<sup>[25,208,322,323]</sup> Wurde Wasserstoffperoxid verwendet, so wurden vom Hydrogensulfat abgeleitete Gegenionen erhalten.<sup>[208]</sup> Der Mechanismus der oxidativen Entschwefelung von Imidazol-2-thionen ist am Beispiel der Oxidation von Verbindung **94** mit Wasserstoffperoxid in **Abbildung 88** gezeigt.<sup>[208]</sup> Es wurden die gezeigten Verbindungen **186-188** als Intermediate bei der stufenweise voranschreitenden Oxidation von **94** postuliert, jedoch konnten *Field et al.* keine spektroskopischen Hinweise auf diese Verbindungen erhalten. Ihre Studien ergaben, dass zur Oxidation von **94** drei Äquivalente Wasserstoffperoxid nötig waren und die Reaktion nach 30 Minuten bei 0-5°C in Methanol abgeschlossen war. Das Produkt **189** erwies

sich als nicht stabil genug für eine vollständige Charakterisierung und wurde daher durch eine Anionenaustausch-Reaktion in das Imidazoliumpikrat überführt, dessen Daten die Identität von Verbindung **189** bestätigten. Neben etwa 80% eines Äquivalents Hydrogensulfat wurde auch die Bildung von Methylsulfat, aller Wahrscheinlichkeit nach aus dem Lösemittel, festgestellt. *Field et al.* führten auch entsprechende Reaktionen mit 1,3-Diphenylimidazol-2-thion (**95**) durch. Diese Verbindung erwies sich in Methanol gegenüber Wasserstoffperoxid als inert. Erst bei Verwendung eines polareren Reaktionsmediums aus *N,N*-Dimethylformamid und Essigsäure konnte die analog verlaufende Oxidation zum Imidazoliumsalz beobachtet werden. Dieses war im Gegensatz zu Verbindung **189** stabil (mp. 168°C).<sup>[208]</sup> Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden verschiedenste Oxidationsmittel verwendet und auf ihre Eignung zur oxidativen Entschwefelung hin getestet, die Verwendung von wässriger Wasserstoffperoxid-Lösung bewährte sich wegen der experimentellen Einfachheit und Schnelle. Es wurde die Umsetzung der Verbindungen **113**, **116** und **117** mit Wasserstoffperoxid in Methanol untersucht (siehe **Abbildung 89**). Im Fall der Verbindung **114** wurde in Methanol keinerlei Reaktion festgestellt, sondern nur in reinem Eisessig. Bei allen Reaktionen wurde das Wasserstoffperoxid bei 0°C zu einer Suspension der Startmaterialien im Lösemittel (Methanol bzw. Eisessig) hinzugegeben. Nach 30 Minuten wurde das Kältebad entfernt und es wurde solange bei Raumtemperatur weitergerührt, bis eine klare Lösung erhalten wurde – dann war die Reaktion vollständig; die Imidazoliumsalze waren im Gegensatz zu den Edukten sehr gut in polaren Medien löslich. Oft reichte schon eine Nachrührzeit von fünf Minuten bei Raumtemperatur für eine vollständige Umsetzung.

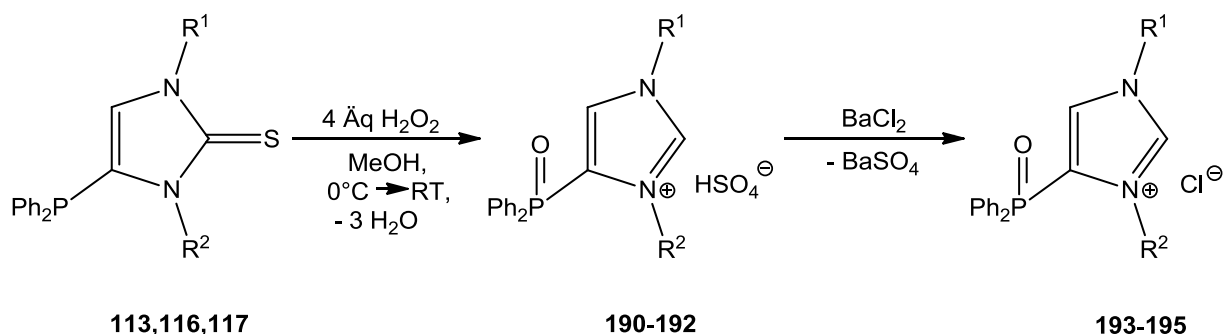


**Abbildung 88:** Mechanismus der oxidativen Entschwefelung mit Wasserstoffperoxid am Beispiel von 1,3-Dimethylimidazol-2-thion (**94**) (Me = Methyl) nach *Field et al.*<sup>[208]</sup>

Es zeigte sich, wie schon in Kapitel II.4.3.3.2 besprochen, dass die erste Oxidation stets am Phosphoratom erfolgte. Es war nicht möglich, das Schwefelatom einer P(III)-Verbindung ohne eine vorherige Oxidation des Phosphoratoms zu oxidieren, so dass insgesamt vier Äquivalente Wasserstoffperoxid zur vollständigen oxidativen Entschwefelung der Verbindungen **113**, **114**, **116** und **117** nötig waren. Wurden stattdessen Phosphanoxide oder Phosphansulfide als Edukte eingesetzt, so konnten in selektiven Reaktionen mit drei Äquivalenten Wasserstoffperoxid die analogen Imidazoliumsalze ohne eine Reaktion am Phosphoratom erhalten werden. Interessanterweise war die P=S-Bindung deutlich unreaktiver gegenüber Wasserstoffperoxid als die C=S-Bindung, sie reagierte erst, wenn ein deutlicher Überschuss Wasserstoffperoxid verwendet wurde (ab ca. sieben Äquivalenten). Die Boran-Komplexe **176** und **177** wurden hinsichtlich ihrer denkbaren Eigenschaft als



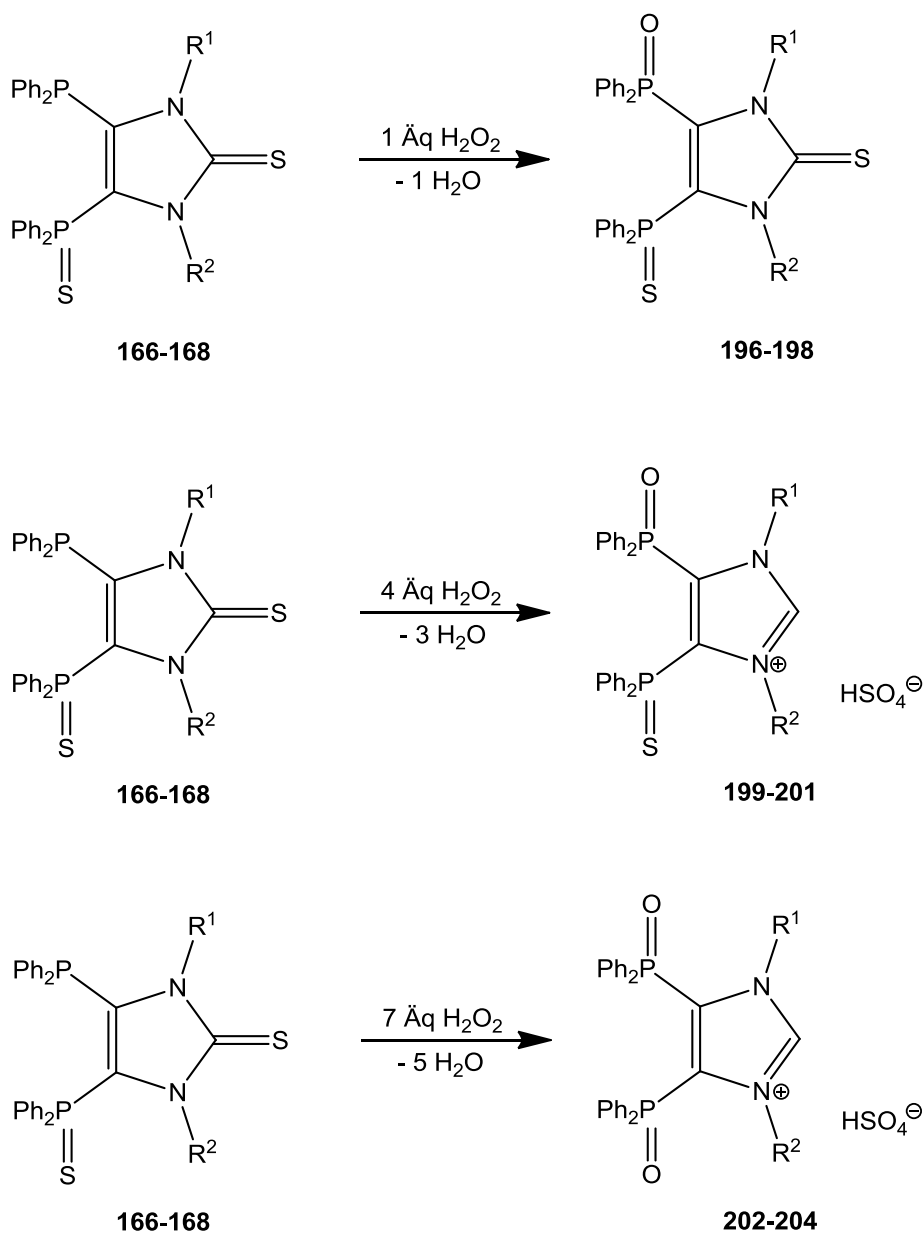
geschützte P(III)-Verbindungen ebenfalls untersucht.



**Abbildung 89:** Reaktionen der Diphenylphosphino-substituierten Verbindungen **113**, **116**, **117** mit Wasserstoffperoxid in Methanol mit anschließendem Anionenaustausch zu den Imidazoliumchloriden **193-195** (MeOH = Methanol,  $\text{R}^1, \text{R}^2$  = organischer Rest [**113**, **190**, **193**:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Methyl}$ ; **116**, **191**, **194**:  $\text{R}^1 = \text{Isopropyl}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Methyl}$ ; **117**, **192**, **195**:  $\text{R}^1 = n\text{-Butyl}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Methyl}$ ]).

Jedoch reagierten auch diese mit Wasserstoffperoxid zuerst am Phosphoratom unter Bildung der korrespondierenden Phosphanoxide **109** und **150**, d.h die Boran-Gruppe erwies sich leider nicht als eine geeignete P(III)-Schutzgruppe im Rahmen dieser Oxidationsreaktion. Es wurden auch Untersuchungen zur Oxidation der P(V)/P(III)-disubstituierten Verbindungen durchgeführt. Diese ergaben wiederum, dass bei Verwendung von nur einem Äquivalent Wasserstoffperoxid selektiv die P(V)/P(V)-Verbindung gebildet wurde, mit Schwefel und Sauerstoff an den Phosphoratomen. Wurden vier Äquivalente Wasserstoffperoxid eingesetzt, so war das Imidazoliumhydrogensulfat mit Schwefel und Sauerstoff an den Phosphoratomen das Produkt (siehe **Tabelle 44**), und schließlich bei Verwendung von sieben oder mehr Äquivalenten Wasserstoffperoxid gelangte man zum Imidazoliumsalz mit zweimal Sauerstoff an den beiden Phosphoratomen (Verbindung **202**: 23.6 ppm (quin,  $^3J_{P,H} = 13.6$  Hz). Die Verbindungen **199-201** bzw. **202-204** waren leicht voneinander zu unterscheiden, da erstere im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zwei Singulets im Bereich von P(V)-Verbindungen (keine  $^3J_{P,P}$ -Kopplung feststellbar), die Bis(phosphanoxide) **202-204** jedoch nur ein Singulett aufwiesen. Da die gebildeten Imidazoliumhydrogensulfate ein Anion enthielten, welches acide Protonen beinhaltete, wurden sie, damit diese die spätere Deprotonierungsreaktion zum *N*-heterocyclischen Carben **8** nicht stören konnten, durch eine Anionenaustausch-Reaktion mit

einer wässrigen Bariumchlorid-Lösung in die Imidazoliumchloride überführt.<sup>[96]</sup>



**Abbildung 90:** Reaktionen der P(V)/P(III)-disubstituierten Verbindungen **166-168** mit verschiedenen Äquivalenten Wasserstoffperoxid ( $\text{R}^1, \text{R}^2$  = organischer Rest [**166, 196, 199, 202**:  $\text{R}^1 = \text{R}^2$  = Methyl; **167, 197, 200, 203**:  $\text{R}^1 = \text{R}^2$  = Phenyl; **168, 198, 201, 204**:  $\text{R}^1$  = Isopropyl,  $\text{R}^2$  = Methyl], Ph = Phenyl).

Laut  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen des Reaktionsverlaufs waren die Umsetzungen quantitativ, jedoch betrug die isolierten Ausbeuten der Imidazoliumchloride **193-195** nur um 50%, da eine aufwendige Abtrennung des gebildeten feinverteilten Bariumsulfats notwendig war (P4-Fritte mit mindestens 5 cm Füllhöhe an Kieselgel oder Celite

545, Aluminiumoxid hielt nicht alles Bariumsulfat zurück).

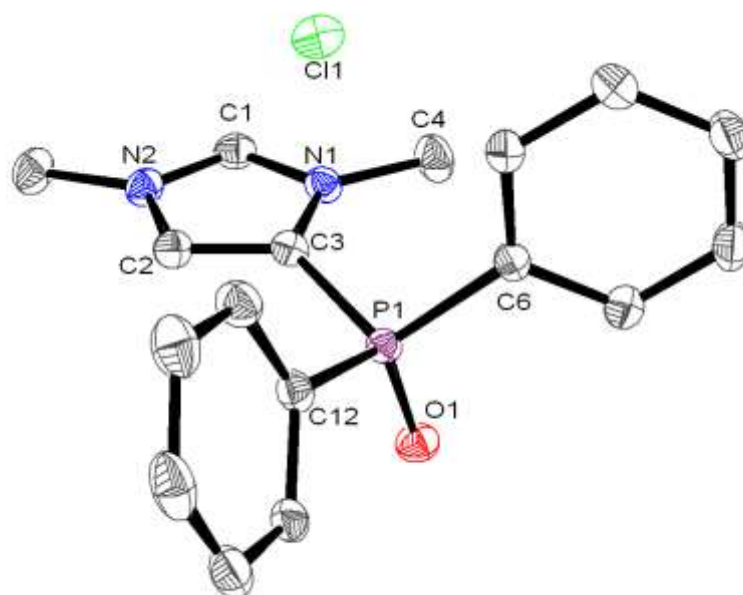
**Tabelle 43:** Ausgewählte analytische Daten der Verbindungen **193-195**  
(**193:** CDCl<sub>3</sub>, **194:** DMSO-(d<sub>6</sub>), **195:** CD<sub>3</sub>OD).

Daten	<b>194</b>	<b>195</b>	<b>196</b>
<sup>31</sup> P	16.4 (quin br)	15.8 (s vbr)	19.4 (quin vbr)
<sup>1</sup> H	9.26 (bs, 1 H, C <sup>2</sup> -H)	9.80 (s, br 1H, C <sup>2</sup> -H)	9.28 (s br, 1H, C <sup>2</sup> -H)
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	144.4 (d, <sup>3+4</sup> J <sub>P,C</sub> = 5.2 Hz, C <sup>2</sup> ) 134.8 (d, <sup>2</sup> J <sub>P,C</sub> = 19.4 Hz, C <sup>5</sup> ) 130.4 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 115.1 Hz, <i>i</i> -Ph) 128.9 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 116.4 Hz, C <sup>4</sup> )	140.6 (s br, C <sup>2</sup> ) 130.1 (d, <sup>2</sup> J <sub>P,C</sub> = 19.4 Hz, C <sup>5</sup> )	143.1 (d, <sup>3+4</sup> J <sub>P,C</sub> = 4.8 Hz, C <sup>2</sup> ) 132.9 (d, <sup>2</sup> J <sub>P,C</sub> = 19.2 Hz, C <sup>5</sup> ) 129.2 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 114.5 Hz, <i>i</i> -Ph) 128.2 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 116.1 Hz, C <sup>4</sup> )
MS	HR-ESI-MS: 297.1160, ber. 297.1151, als C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> OP <sup>+</sup>	HR-ESI-MS: 325.1453, ber: 325.1464, als C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> OP <sup>+</sup>	HR-ESI-MS: 339.1621, ber: 339.1621, als C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> OP <sup>+</sup>

Analytische Daten der Verbindungen **193-195** sind in **Tabelle 43** aufgeführt. Meist wurden die Imidazoliumchloride in Form farbloser bis leicht gelblicher Öle bzw. Pasten erhalten. Versuche, sie durch Umkristallisation aus einem Zweiphasengemisch von Toluol und Dichlormethan umzukristallisieren, funktionierten nur dann, wenn das Filtrat nach dem Abtrennen des Bariumsulfats nicht bis ganz zur Trockne im Vakuum aufkonzentriert oder absichtlich eine geringe Menge an Methanol hinzugefügt wurde. Die so erhaltenen Feststoffe waren deutlich hygroskopisch, Verbindung **193** begann an Laborluft schon nach wenigen Minuten zu einer farblosen Flüssigkeit zu zerfließen. Von Verbindung **193** konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle gewonnen werden (siehe **Abbildung 91** und **Tabelle 45**). Deren Ergebnis zeigte, dass Verbindung **193** zusammen mit Methanol kristallisiert war.

**Tabelle 44:** Ausgewählte NMR-Daten der Verbindung **201**  
(DMSO-(d<sub>6</sub>)).

Daten	<b>201</b>
<sup>31</sup> P	22.9 (qd, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 12.5 Hz) 22.3 (qd, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 12.9 Hz)
<sup>1</sup> H	8.34 (s br, 1 H, C <sup>2</sup> -H)
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	133.4 (d, <sup>3+4</sup> J <sub>P,C</sub> = 19.7 Hz, C <sup>2</sup> ) 130.8 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 115.0 Hz, <i>i</i> -Ph) 130.6 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 116.5 Hz, <i>i</i> -Ph) 129.0 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 116.1 Hz, C <sup>4</sup> ) 128.9 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 116.6 Hz, C <sup>5</sup> )

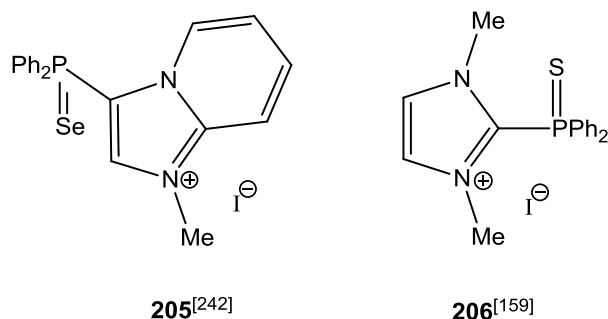


**Abbildung 91:** Molekülstruktur von Verbindung **193** im Kristall. Die Verbindung kristallisierte mit einem Molekül Methanol.

**Tabelle 45:** Ausgewählte Röntgenstrukturanalyse-Daten der Verbindung **193**.

Daten	<b>193</b>
IdentCode	GSTR069
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C 2/c
a [Å]	30.4395(9)
b [Å]	8.7744(3)
c [Å]	14.6886(3)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	115.361(2)
$\gamma$ [°]	90
V [Å <sup>3</sup> ]	3545.07(18)
C1-N1 [Å]	1.332(2)
C1-N2 [Å]	1.332(2)
C2-C3 [Å]	1.364(2)
C4-N1 [Å]	1.464(2)
P1-C3 [Å]	1.8047(16)
P1- <i>ipso</i> -Phenyl [Å]	1.7982(17)
P1-O1 [Å]	1.4843(12)
N1-C3-P1 [°]	125.23(12)

Die Bindungen im Ring waren im Vergleich zum Phosphanoxid **109** deutlich verkürzt, die C1-N1 und C1-N2-Bindungen waren hier innerhalb des Fehlers gleich lang, die Bindungen zum Phosphoratom waren, mit Ausnahme der P1-O1-Bindung, ebenfalls kürzer als im Phosphanoxid **109**. Vermutlich ist die Bindungsverkürzung innerhalb des Imidazol-Rings eine Folge der Rearomatisierung. Wie später, in Kapitel **II.4.4.2.2**, noch gezeigt werden wird, beeinflusste das in den Imidazoliumchloriden vorhandene Methanol stets deren Reaktivität. Daher wurde zunächst nach einem Weg gesucht, diese Methanol-frei zu erhalten. Eine Umkristallisation der erhaltenen Rohprodukte aus siedendem Isopropanol führte zum gewünschten Ergebnis,<sup>[217]</sup> so dass die Verbindungen **193** und **194** in Form farbloser Pulver erhalten werden konnten. Alle zwölf literaturbekannten *P*-Rückgrat-substituierten Imidazolium-Verbindungen,<sup>[327]</sup> waren bicyclische Moleküle, in denen die N<sup>1</sup>-C<sup>2</sup>-Bindung an einen weiteren Ring annelliert war.<sup>[242,328,329]</sup> Ein <sup>31</sup>P-NMR-Vergleich mit verwandten Ph<sub>2</sub>P(E)-substituierten Verbindungen ergab nur **205**, die eine Diphenylselenophosphoryl-Gruppe aufwies (16.7 ppm).<sup>[242]</sup> Es gab jedoch 40 phosphorhaltige C<sup>2</sup>-substituierte Imidazolium-Verbindungen,<sup>[327]</sup> wie z.B. **206** (30.6 ppm)<sup>[159]</sup> (vergleiche **Abbildung 92**).



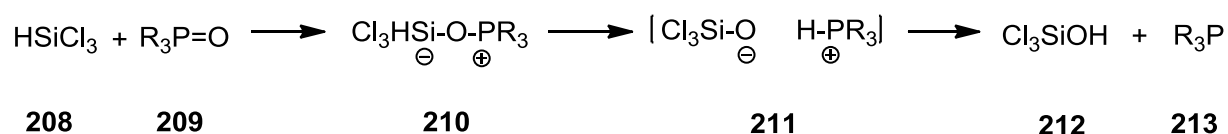
**Abbildung 92:** Bekannte P(V)-C-substituierte Imidazolium-Verbindungen (Me = Methyl).<sup>[159,242]</sup>

#### II.4.4.2.1 Reaktionen der Imidazoliumchloride

Die Reaktivität der neuen Imidazoliumchloride **193-195**, **201**, **202** sowie auch der 1,3-Diphenyl-substituierten Verbindung **207** wurde untersucht, insbesondere ihre Eignung als Vorläufermoleküle zu *N*-heterocyclischen Carbenen **8** oder Carben-Metall-Komplexen **7**.

##### II.4.4.2.1.1 Reduktion am Phosphoratom

Da es nicht möglich gewesen war, im Verlauf der Imidazoliumchlorid-Synthese eine Oxidation am Phosphoratom zu vermeiden, wurde erforscht, ob es möglich war, das Phosphoratom in einer sich anschließenden Reaktion wieder zu P(III) zu reduzieren. P(III)-Imidazoliumsalze könnten gegenüber P(V)-Imidazoliumsalzen gleich mehrere potentielle Vorteile bieten: Ihr Schmelzpunkt sollte generell niedriger sein, so dass es sich bei ihnen, geeignete Substituenten an Phosphor- und Stickstoffatomen vorausgesetzt um ionische Flüssigkeiten handeln könnte. Weiterhin sollten sie aufgrund ihres freien Elektronenpaares zur Ausbildung koordinativer Bindungen befähigt sein. Eine gängige Reduktionsmethode von Phosphanoxiden war die Silicochloroform-Reaktion,<sup>[330,331]</sup> die nach dem eingesetzten Reduktionsmittel, Silicochloroform oder Trichlorsilan (**208**) benannt ist. Das normale Protokoll dieser Reaktion sieht die Verwendung von zwei Äquivalenten Silicochloroform oder je eines Äquivalents Silicochloroform und Triethylamin in hochsiedenden, unpolaren Lösemitteln wie Benzol oder Toluol vor,<sup>[330]</sup> der postulierte Reaktionsmechanismus ist in **Abbildung 93** gezeigt.

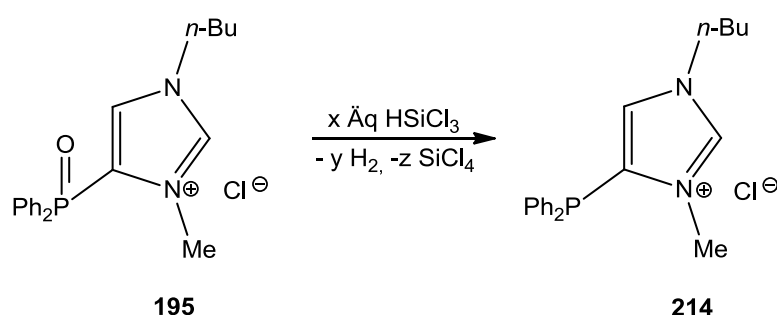


**Abbildung 93:** Erste Schritte der Silicochloroformreaktion (R = organischer Rest).<sup>[330,331]</sup>

Ein Äquivalent Silicochloroform (**208**) reagierte mit dem Phosphanoxid **209** zum Intermediat **210**. Über das zweite Intermediat **211** wurde das Phosphan **213** sowie Trichlorsilanol (**212**) erhalten. Letzteres reagierte weiter zu einem Siloxan und Salzsäure, welche wiederum mit Silicochloroform (**208**) zu Siliciumtetrachlorid und Wasserstoff reagierte. Diese Folgereaktionen des Trichlorsilanols (**212**) verdeutlichten, weswegen zwei Äquivalente Silicochloroform zur Reduktion eines Äquivalents Phosphanoxid **209** nötig waren. Wurde die während der Reaktion gebildete Salzsäure durch Zugabe einer Base wie Triethylamin abgefangen und an der Reaktion mit weiterem Silicochloroform (**208**) gehindert, so konnte die Reaktion mit nur einem Äquivalent Silicochloroform geführt werden. Die Aufarbeitung der Produkte erfolgte durch vorsichtige wässrige Hydrolyse mit anschließender Phasentrennung, wobei die Phosphate sich in der organischen Phase befanden.<sup>[330,331]</sup> Diese Methode war jedoch nicht auf alle Arten an Phosphanoxiden anwendbar. Sie versagte bei

sehr polaren oder sterisch abgeschirmten Molekülen. Während sich 2-(Diphenylphosphoryl)-*N,N,N*-trimethylethanammoniumiodid unter Standardbedingungen mit Silicochloroform (**208**) reduzieren ließ,<sup>[332]</sup> so kam es zu keiner Reaktion bei Tris-(*N,N,N*-trimethylethanammonium)phosphanoxidiodid.<sup>[333]</sup> Als Grund nannten die Autoren die schlechte Löslichkeit des sehr polaren Edukts in den üblichen zur Silicochloroform-Reaktion verwendeten Lösemitteln.<sup>[333]</sup> Auch bei anderen polaren Phosphanoxiden scheiterte die Silicochloroform-Reaktion.<sup>[334]</sup> Daher war es von Interesse, ob und unter welchen Bedingungen eine Reduktion der Imidazoliumchloride am Phosphor mit Silicochloroform möglich war.

In systematischen Studien wurde in einer Vielzahl von Reaktionen (Größenordnung 0.2 mmol Imidazoliumchlorid) in verschiedenen Lösemitteln, Verdünnung und auch Reaktionstemperatur durchgeführt. Weiterhin wurden auch Untersuchungen zur Kombination von Silicochloroform mit Triethylamin durchgeführt. Das Silicochloroform wurde hierbei jeweils bei Raumtemperatur hinzugegeben, danach wurde gegebenenfalls auf die gewünschte Temperatur in einem Ölbad erwärmt.



**Abbildung 94:** Reaktionen von Verbindung **195** mit Silicochloroform (**208**) unter verschiedenen Bedingungen (*n*-Bu = *n*-Butyl, Me = Methyl, Ph = Phenyl).

Jeweils drei Stunden nach Zugabe des Silicochloroforms wurden die Reaktionen mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie untersucht. In den unpolaren Lösemitteln Toluol und Methylcyclohexan wurde selbst bei Verwendung eines zehnfachen Überschusses an Silicochloroform (**208**) keinerlei Reaktion beobachtet d.h. das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigte lediglich das Signal des Startmaterials. In Acetonitril wurde zwar eine teilweise Reaktion beobachtet, jedoch war diese nicht produktiv. Alle neuen Signale lagen im Vergleich zum

Edukt zu tiefem Feld hin verschoben, und nicht, wie für P(III)-Verbindungen zu erwarten, zu hohem Feld. Wurde hingegen *ortho*-Dichlorbenzol als Lösemittel verwendet, so konnte nicht nur eine deutlich verbesserte Löslichkeit der Imidazoliumchloride beobachtet werden, sondern auch die Bildung des gewünschten Reaktionsprodukts **214** ( $^{31}\text{P}$ -NMR: -33.7 ppm). Eine Reaktion konnte, bei Verwendung eines großen Überschusses an Silicochloroform (**208**), ab einer Temperatur von 55°C beobachtet werden, bei Raumtemperatur kam es zu keiner produktiven Reaktion. Die Anzahl der Signale bei Raumtemperatur war jedoch deutlich gegenüber der in Acetonitril verringert, d.h. die unerwünschten Nebenreaktionen waren in *ortho*-Dichlorbenzol im Vergleich zu Acetonitril reduziert. Ein Unterschied zwischen den hier durchgeführten Reaktionen und jenen in der Literatur war, dass jene als sehr selektiv beschrieben wurden,<sup>[330,331]</sup> hier aber stets auch Nebenproduktbildung beobachtet wurde. Der Anteil der Nebenprodukte konnte durch höhere Verdünnung reduziert werden.

**Tabelle 46:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Parameter der Produkte aus Reaktionen der Verbindungen **194**, **195** mit Silicochloroform (**208**) (Cy = Cyclohexan, *o*-DCB = *ortho*-Dichlorbenzol, LM = Lösemittel, Me = Methyl).

Edukt	LM	c(Edukt) [mol/liter]	Bedingungen	$^{31}\text{P}$ -NMR [ppm]/Integral
<b>193</b>	Toluol	0.1	110°C, 2 Äq HSiCl <sub>3</sub>	keine Reaktion
<b>193</b>	Toluol	0.1	110°C, 20 Äq HSiCl <sub>3</sub>	keine Reaktion
<b>193</b>	MeCy	0.1	100°C, 20 Äq HSiCl <sub>3</sub>	keine Reaktion
<b>195</b>	MeCN	0.04	RT, 20 Äq HSiCl <sub>3</sub>	32.5/1, 30.6/3, 27.5/6, 27.2/3, 24.5/6, 22.4/1, 15.5 <b>176/48</b>
<b>195</b>	<i>o</i> -DCB	0.04	110°C, 20 Äq HSiCl <sub>3</sub>	82.2/7, 79.6/1, 42.6/3, 26.1/9, -33.7 <b>196/34</b>
<b>195</b>	<i>o</i> -DCB	0.04	110°C, 10 Äq HSiCl <sub>3</sub> , 10 Äq NEt <sub>3</sub>	36.3/1, 17.2 <b>176/3</b>
<b>195</b>	<i>o</i> -DCB	0.04	55°C, 20 Äq HSiCl <sub>3</sub>	82.2/1, 44.1/13, 26.2/31, 16.6/60, -33.7 <b>196/83</b>
<b>195</b>	<i>o</i> -DCB	0.04	RT, 20 Äq HSiCl <sub>3</sub>	39.8/1, 38.8/1, 18.2 <b>176/22</b>
<b>195</b>	<i>o</i> -DCB	0.005	110°C, 20 Äq HSiCl <sub>3</sub>	19.4 <b>176/5</b> , -33.8 <b>196/3</b>

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung von Verbindung **214** lag im für Diphenylphosphino-substituierte Imidazolium-Verbindungen zu erwartenden Bereich.<sup>[165,167,168,242,335]</sup> Die Identität des Produkts konnte auch durch HR-ESI-MS (positiver Modus) bestätigt werden (323.1672, ber. 323.1672). Weitere Analytik konnte wegen der geringen Ansatzgröße jedoch nicht durchgeführt werden.



#### II.4.4.2.1.2 Reaktionen zur Bildung von *N*-heterocyclischen Carbenen **8**

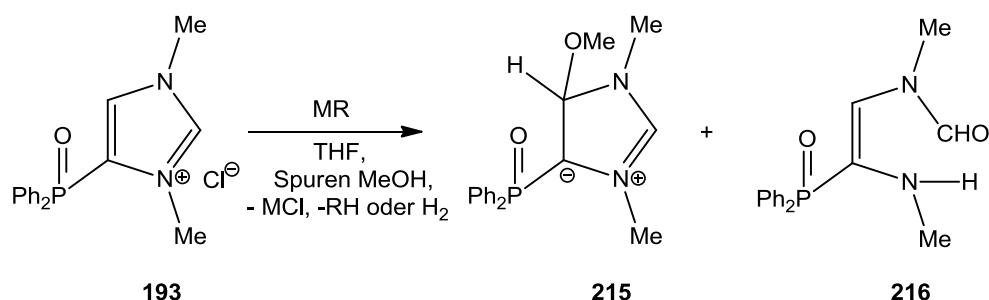
Die Imidazoliumchloride **193** und **194** und das 1,3-Diphenyl-4-(diphenylphosphoryl)-imidazoliumchlorid (**207**) wurden auf ihre Eignung als Vorläufermoleküle für *N*-heterocyclische Carbene **8** hin untersucht. Dabei wurden sowohl reine Deprotonierungsreaktionen, als auch solche in Anwesenheit von Abfangreagenzien durchgeführt. Als Basen zur Deprotonierung wurden Kalium, Kalium-*tert*-butoxid, Natriumbis(trimethylsilyl)amid und Natriumhydrid (95%) verwendet, die getesteten Abfangreagenzien waren Methanol, Schwefel und Selen. Als Lösemittel wurde stets Tetrahydrofuran verwendet. Nach den in **Tabelle 47** angegebenen Zeiten wurden die Reaktionen durch Entfernen des Lösemittels beendet und Proben für NMR-Spektroskopische Untersuchungen angefertigt.

**Tabelle 47:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Parameter der Produkte aus Reaktionen der Verbindungen **193** mit verschiedenen Basen (*t*-Bu = *tert*-Butyl, Me = Methyl).

Base	Bedingungen	$^{31}\text{P}$ -NMR [ppm]/Integral
Kalium	0°C, 5 h	49.6/1, 21.5/7
KO <i>t</i> -Bu	RT, 3 h	26.4/1, 20.0/7
NaN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	RT, 3 h	28.1/1, 26.2/3, 17.0/1, 16.0 <b>193/1</b>
NaN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0°C, 3 h	34.3/1, 28.1/2, 26.3/17, 20.5/1, 17.0/7, 16.0 <b>193/16</b>
NaH	RT, 3 h	30.9/1, 28.8/1, 28.0/2, 26.1/17, 16.9 <b>193/9</b>
NaH	RT, 3 h, verd.	19.6/1, 16.3 <b>193/4</b> ,
NaH	0°C, 3 h	32.0/2, 23.3/1, 21.8/1, 21.0/1, 13.5/6, 13.4/1

In allen Fällen waren mehrere Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum vorhanden, teilweise auch noch Edukt. Zwei der gebildeten Produkte konnten anhand ihrer  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten als die in **Abbildung 95** gezeigten Verbindungen **215** und **216** aus den Reaktionsmischungen identifiziert werden. Diese Produkte wurden in fast allen Reaktionen gebildet, unabhängig von der Wahl der Base, jedoch war ihr Anteil sehr wohl von dieser abhängig. Nachdem bekannt geworden war, dass Verbindung **193** stets mit Methanol zusammen kristallisierte, wurde vermutet, dass die gebildeten Produkte durch Reaktion mit im Edukt vorhandenen Methanol entstanden sein könnten. Um dies zu überprüfen, wurde bei einer Reaktion von Verbindung **193** mit Natriumhydrid absichtlich ein Überschuss Methanol hinzugegeben. Hierbei erwies sich die Reaktion als selektiver als die vorherigen ohne Methanol Zugabe. Es wurden wiederum die zwei Produkte **215** und **216** identifiziert, wobei Verbindung **215** den

deutlichen Hauptanteil darstellte (Verhältnis 21 : 1).



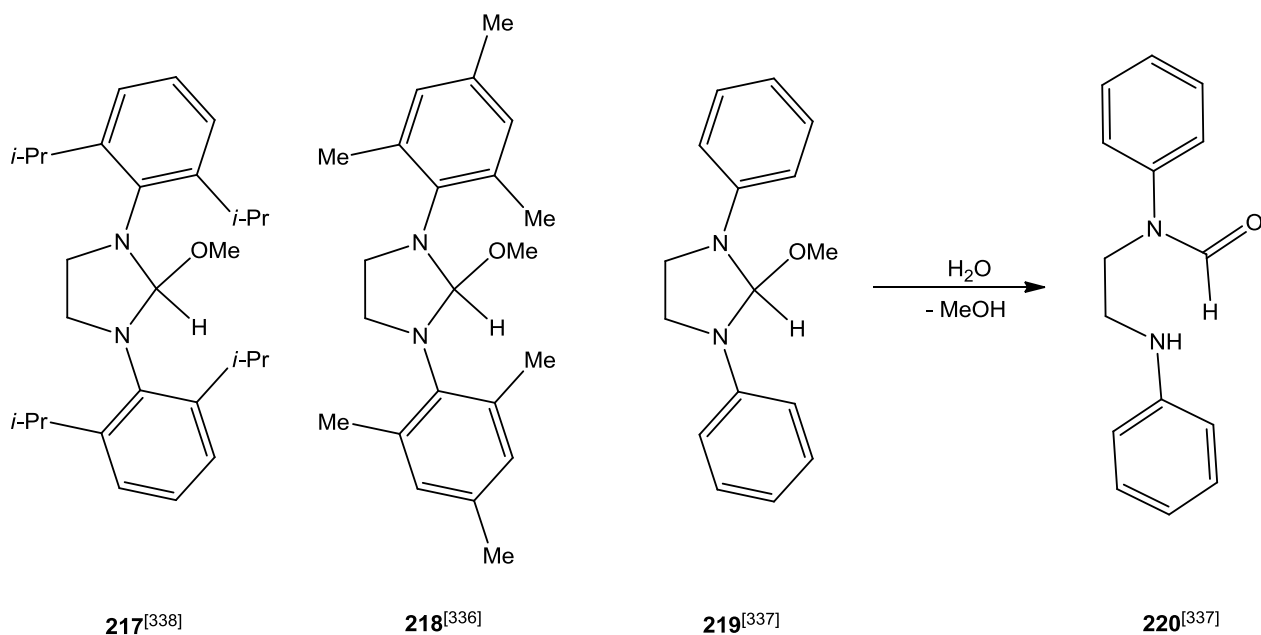
**Abbildung 95:** Reaktionen von Verbindung **193** mit verschiedenen Basen (M = Metall [M = K; Na], R = organischer Rest [R = H; Ot-Bu; N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], Me = Methyl, Ph = Phenyl).

Die beiden Verbindungen **215** und **216** konnten anhand charakteristischer <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungsdaten unterschieden werden (vergleiche **Tabelle 48**). Für Verbindung **215** wurde das Signal einer Methoxy-Gruppe bei einer charakteristischen Verschiebung von 2.72 bzw. 50.0 ppm gefunden.<sup>[33]</sup> Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum spaltete dieses Signal in ein Dublett mit einer <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub>-Kopplung von 5.8 Hz auf, daher musste sich die Methoxy-Gruppe in räumlicher Nähe zum Phosphoratom befinden und konnte nicht in 2-Position lokalisiert sein. Da außerdem das Signal eines Imidazolium-Protons bei einer typischen Tieffeldverschiebung von 7.96 bzw. 149.8 ppm gefunden wurde, musste Verbindung **215** durch eine Deprotonierung an der 5-Position mit anschließender Abfangreaktion des intermediär gebildeten „anormalen“ C<sup>5</sup>-Carbens mit Methanol entstanden sein. Die zwitterionische Struktur von Verbindung **215** wurde durch die auffällige Hochfeldlage des C<sup>4</sup>-Kohlenstoffs bei 99.4 ppm und die auffallend große <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub>-Kopplung von 142.9 Hz unterstützt.

**Tabelle 48:** Ausgewählte NMR-Daten der Verbindungen **215** und **216** (CDCl<sub>3</sub>).

Daten	<b>215</b>	<b>216</b>
<sup>31</sup> P	23.1 (m, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 14.0, 6.2 Hz, <sup>4</sup> J <sub>P,H</sub> = 3.8 Hz)	19.6 (s br)
<sup>1</sup> H	7.96 (d br, <sup>3+4</sup> J <sub>P,H</sub> = 4.7 Hz, 1H, C <sup>2</sup> -H) 2.73 (s br, 3H, O-CH <sub>3</sub> )	9.78 (s br, 1H, CHO)
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	149.8 (d, <sup>3+4</sup> J <sub>P,C</sub> = 34.3 Hz, C <sup>2</sup> ) 133.7 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 102.8 Hz, <i>i</i> -Ph) 127.6 (d, <sup>2</sup> J <sub>P,C</sub> = 11.6 Hz, C <sup>5</sup> ) 99.4 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 142.9 Hz, C <sup>4</sup> ) 50.0 (d, <sup>4</sup> J <sub>P,C</sub> = 5.8 Hz, O-CH <sub>3</sub> )	163.9 (s, CHO) 127.1 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 113.1 Hz, <i>i</i> -Ph) 126.7 (d, <sup>2</sup> J <sub>P,C</sub> = 11.6 Hz, C <sup>5</sup> ) 114.3 (d, <sup>1</sup> J <sub>P,C</sub> = 131.1 Hz, C <sup>4</sup> )

Verbindung **216** wies sowohl im  $^1\text{H}$ -, als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum charakterische Verschiebungen für eine Aldehyd-Gruppe auf (9.78 bzw. 163.9 ppm). Letzteres Signal wurde durch das Dept135-Experiment eindeutig als eine CH-Funktion identifiziert. Das Signal der  $\text{C}^5$ -Protons bzw. Kohlenstoffatoms lag bei 6.92 bzw. 126.7 ppm, diese Werte ähnelten zwar stark denen von geschlossenen Imidazol-Derivaten, doch wurden auch für *P*-substituierte Alkene für das  $\beta$ -Kohlenstoffatom Verschiebungswerte in diesem Bereich angegeben.<sup>[227]</sup> Verbindung **216** war durch die erwünschte Deprotonierung am  $\text{C}^2$ -Kohlenstoff entstanden, das intermediär gebildete *N*-heterocyclische Carben reagierte mit Methanol zur in 2-Position Methoxy- und Proton-substituierten Verbindung.



**Abbildung 96:** Bekannte 2-Methoxy-substituierte Imidazolidin-Derivate (Me = Methyl, *i*-Pr = Isopropyl).<sup>[336-338]</sup>

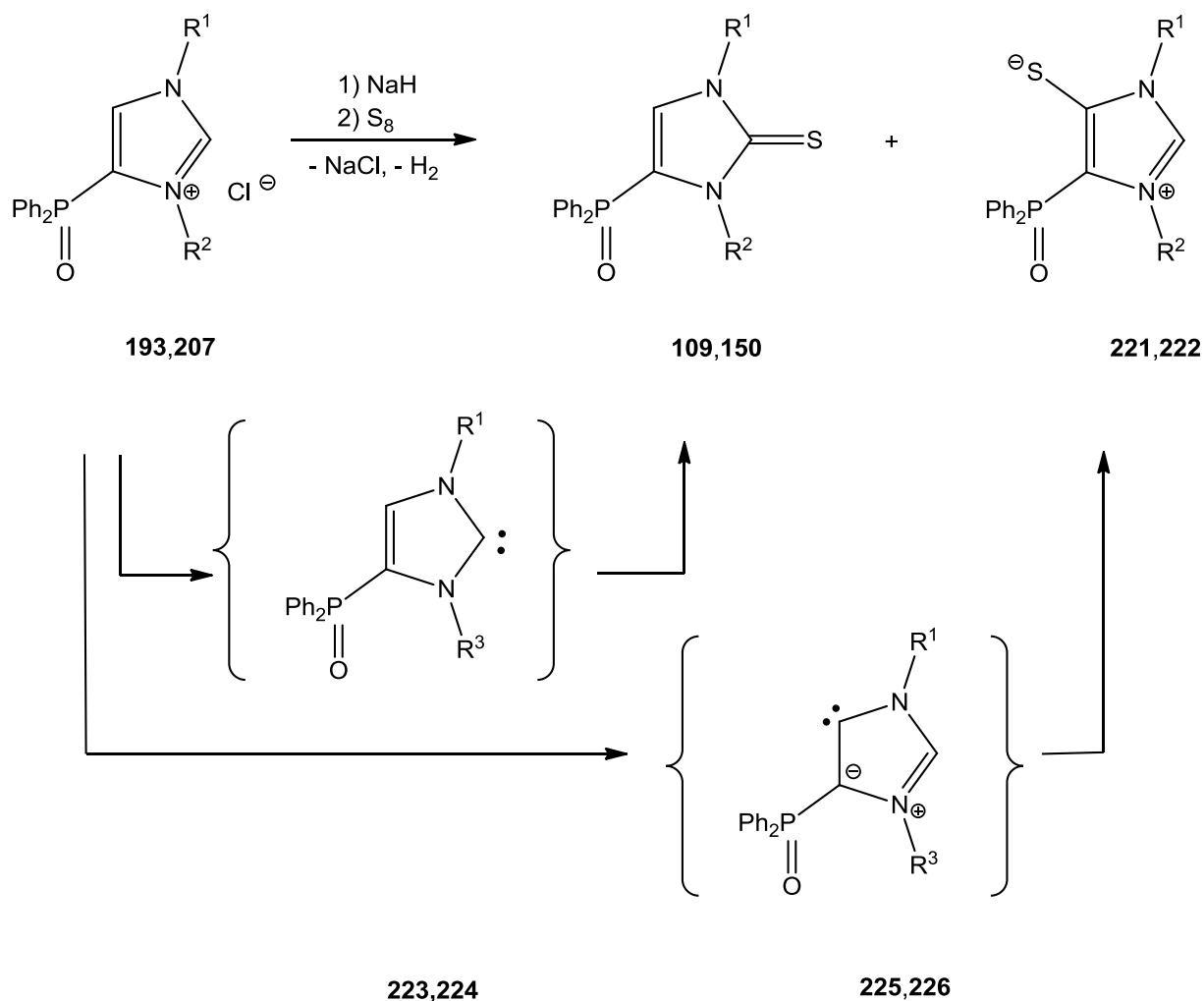
Diese war jedoch nicht unter den Reaktionsbedingungen stabil, schon *Wanzlick et al.* beschrieben 1969 die Hydrolyseempfindlichkeit ähnlicher Verbindungen mit einem gesättigten Rückgrat.<sup>[337]</sup> Anstelle von 2-Methoxy-1,3-diphenylimidazolidin **219** konnten sie nur *N*-Formyl-1,2-dianilinoethan **220** isolieren. Mit sterisch anspruchsvollen Gruppen an den beiden Stickstoffzentren konnten zwei 2-Methoxy-substituierte Imidazolidin-Derivate isoliert

werden: Mit 2,6-Diisopropylphenyl-<sup>[338]</sup> **217** und mit Mesityl-Gruppen **218** (siehe **Abbildung 96**).<sup>[336]</sup> Verbindungen mit ungesättigten Rückgrat wurden als noch instabiler beschrieben, es waren keinerlei 2-Methoxy-substituierten Derivate bekannt.<sup>[181]</sup>

Um das Problem des im Edukt vorhandenen Methanols auszuschalten, wurden Reaktionen mit aus siedendem Isopropanol umkristallisierten Imidazoliumchloriden, welche zudem noch längere Zeit (ca. 6 h) im Hochvakuum getrocknet worden waren, durchgeführt. Nach Zugabe von 1.1 Äquivalenten Natriumhydrid wurden elementarer Schwefel oder Selen als Abfangreagenzien hinzugegeben. Ziel war es zu überprüfen, welcherart und wie viele Produkte in Abwesenheit von Methanol gebildet wurden. Sowohl bei Verwendung von Verbindung **193**, als auch 1,3-Diphenyl-4-diphenylphosphorylimidazoliumchlorid (**207**), wurden bei Reaktion mit Schwefel zwei Produkte erhalten, von denen eines durch Vergleich der NMR-Daten und Zugabe einer authentischen Probe als die schon bekannten Verbindungen **109** bzw. **150** identifiziert werden konnte (siehe **Abbildung 97** und **Tabelle 49**). Das zweite Produkt wies jeweils eine <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebung von etwa 15 ppm auf. Bei Verwendung von Verbindung **193** war dieses zweite Produkt leicht bevorzugt, bei der *N*-1,3-Diphenyl-substituierten Verbindung **207** das zu erwartende Produkt **150**. Für erstere Reaktion konnten auch weitere NMR-Daten des zweiten Produkts gewonnen werden: Die *N*-Methyl-Protonen hatten Resonanzen bei 3.62 bzw. 3.59 ppm, also ähnlich denen von Verbindung **109**. Bei Einsatz von Verbindung **194** als Edukt wurde jedoch nur das erwünschte Produkt **151** erhalten. Zusammenfassend läßt sich festhalten, dass die symmetrisch mit relativ kleinen Resten substituierten Verbindungen **193** und **207** eine Deprotonierungsreaktion sowohl an der erwünschten C<sup>2</sup>- als auch an der „anormalen“ C<sup>5</sup>-Position zuließen. Erstere führten zu den Produkten **109** bzw. **150**, letztere zu den zwitterionischen Produkten **221** und **222** (siehe **Abbildung 97**), wobei die gewünschten Produkte aus den *N*-heterocyclischen Carbenen **223** und **224**, die unerwarteten aus den C<sup>5</sup>-Carbenen **225** und **226** entstanden waren.

**Tabelle 49:** <sup>31</sup>P-NMR-Parameter der Produkte aus Reaktionen der Verbindungen **193**, **194**, **207** mit Natriumhydrid und Schwefel (nach 24 Stunden).

Edukt	<sup>31</sup> P-NMR [ppm]/Integral
<b>193</b>	22.2 <b>109/1</b> , 15.0/ <b>2</b>
<b>194</b>	22.3 <b>151</b>
<b>207</b>	15.1/ <b>1</b> , 11.9 <b>150/2</b>



**Abbildung 97:** Reaktionen der Imidazoliumchloride **193** und **207** mit Natriumhydrid und elementarem Schwefel, beobachtete Verhältnisse: **109** : **221** 1 : 2; **150** : **222** 2 : 1, ( $\text{R}^1, \text{R}^2$  = organischer Rest [**109**, **193**, **221**, **223**, **225**:  $\text{R}^1 = \text{R}^2$  = Methyl; **150**, **207**, **222**, **224**, **226**:  $\text{R}^1 = \text{R}^2$  = Phenyl], Ph = Phenyl).

Die Reaktion am  $\text{C}^5$ -Zentrum wurde wohlmöglich durch die acidifizierende Wirkung der Diphenylphosphoryl-Gruppe auf diese Position verursacht. Verbindung **194** zeigte nur Reaktivität am  $\text{C}^2$ -Zentrum, d.h. hier wurde die Reaktion an  $\text{C}^5$  wahrscheinlich durch die sterisch anspruchsvolle Isopropylgruppe verhindert. Um also zu selektiven Reaktionen an der  $\text{C}^2$ -Position zu erhalten, müsste entweder die  $\text{C}^5$ -Position durch eine sterisch anspruchsvolle  $\text{N}^1$ -Gruppe blockiert werden und/oder die aktivierende Diphenylphosphoryl-Gruppe vor der eigentlichen Deprotonierung zu einer Diphenylphosphino-Gruppe reduziert werden.

Daher erwiesen sich von den getesteten Verbindungen **193** und **207** wegen ihrer

Reaktivität an zwei Positionen als nicht geeignete Vorläufer für *N*-heterocyclische Carbene **8**. Da Verbindung **194** hingegen in selektiver Deprotonierungsreaktion intermediär das *N*-heterocyclische Carben bildete, wurde diese Verbindung für weitere Untersuchungen verwendet.

#### II.4.4.2.1.3 Reaktionen zur Bildung von Carben-Metall-Komplexen **7**

Neben Deprotonierungsreaktionen wurden auch Reaktionen mit Metallsalzen zur direkten Bildung von Carben-Metall-Komplexen **7** studiert. Es wurden Silber- und Quecksilbersalze verwendet, d.h. Silber(I)oxid, Silber(I)acetat, Quecksilber(II)acetat und Phenylquecksilber(I)acetat. Die Reaktionen mit den Silbersalzen wurden in Anlehnung an Literaturvorschriften in Dichlormethan bzw. Dimethylsulfoxid bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss durchgeführt,<sup>[339,340]</sup> die Reaktionen mit den Quecksilbersalzen entweder in siedendem Dichlormethan oder Acetonitril,<sup>[341]</sup> in Tetrahydrofuran mit Spuren an Dimethylsulfoxid,<sup>[342]</sup> oder in reinem Dimethylsulfoxid,<sup>[212]</sup> bei Raumtemperatur. Als Edukte dienten hier die Imidazoliumchloride **193**, **194**, **201** und **202**.

Wie schon im vorherigen Kapitel beschrieben, führten die Reaktionen von Verbindung **193**, insofern eine Reaktion beobachtet wurde, zu mehreren Produkten, jedoch war nach der angegebenen Zeit oft noch unreaktiertes Edukt vorhanden (vergleiche **Tabelle 50**). Bei der Reaktion von Verbindung **201** mit Silber(I)acetat wurde wahrscheinlich ein Produkt gebildet (Farbänderung der Reaktionsmischung), jedoch zersetzte sich dieses bei der Aufarbeitung (Schwarzfärbung der Reaktionsmischung); dies war notwendig, da die Konzentration der Reaktionsmischung für eine NMR-spektroskopische Untersuchung nicht ausreichte. Die Konzentration wurde am Rotationsverdampfer im Wasserbad durchgeführt, da wegen des hohen Siedepunkts und der hohen Polarität des eingesetzten Lösemittels Dimethylsulfoxid ein Entfernen im Hochvakuum sich als kaum praktikabel erwies (zu hoher Zeitaufwand). Hier könnte ggf. geprüft werden, ob die Reaktion auch in anderen Lösemitteln durchgeführt werden kann. Verbindung **202** reagierte nicht mit Phenylquecksilber(I)acetat, dies konnte durch die geringere Reaktivität von Phenylquecksilber(I)acetat gegenüber Quecksilber(II)acetat begründet werden. Bei Reaktionen von Verbindung **194** mit Quecksilber(II)acetat wurde selektiv ein Produkt **227** gebildet (**Abbildung 98**), welches eine

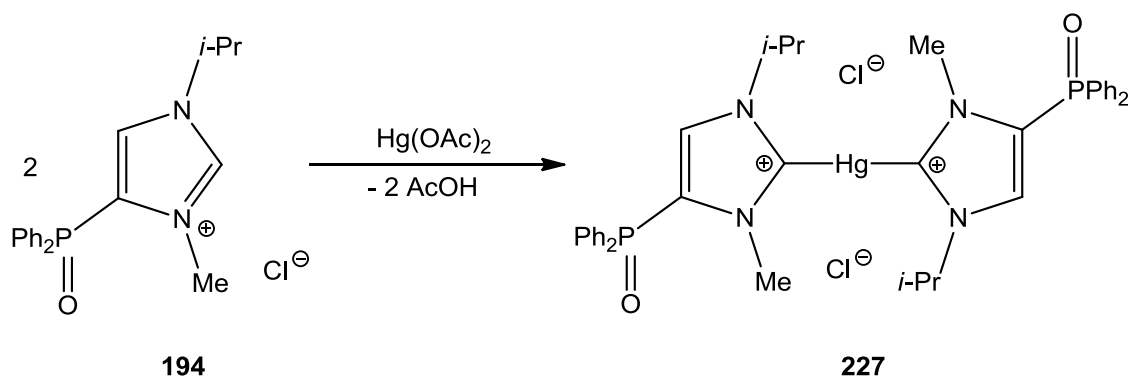
ähnliche Verschiebung wie das Startmaterial aufwies und gegenüber diesem nur um wenige ppm zu tiefem Feld verschoben war. Das Signal dieses Produkts **227** war verbreitert und wies am Fuß zwei Schultern auf,  $^{199}\text{Hg}$ -Satelliten. Die  $^{4+5}J_{\text{Hg,P}}$ -Kopplungskonstante betrug 35.1 Hz.

**Tabelle 50:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Parameter der Produkte aus Reaktionen der Imidazoliumchloride **193**, **195**, **201** und **202** mit Metallsalzen (Ac = Acetat, *t*-Bu = *tert*-Butyl, DCM = Dichlormethan, DMSO = Dimethylsulfoxid, Me = Methyl, Ph = Phenyl, THF = Tetrahydrofuran).

Edukt	Salz	Bedingungen	$^{31}\text{P}$ -NMR [ppm]/Integral
<b>193</b>	Ag <sub>2</sub> O	DCM, RT, 24 h	keine Reaktion
<b>193</b>	Ag <sub>2</sub> O	zuerst KO <i>t</i> -Bu, THF, RT, 3h, dann: Ag <sub>2</sub> O, RT, DCM, 72 h	32.9/ <b>1</b> , 25.7/ <b>3</b> , 15.3 <b>193/5</b>
<b>193</b>	AgOAc	DCM, RT, 24 h	16.7/ <b>1</b> , 15.7/ <b>12</b> , 15.2 <b>193/21</b>
<b>193</b>	Hg(OAc) <sub>2</sub>	MeCN, 80°C, 24 h	35.0, 33.5, 31.5, 22.5, 16.0
<b>193</b>	Hg(OAc) <sub>2</sub>	DCM, 40°C, 24 h	keine Reaktion
<b>193</b>	Hg(OAc) <sub>2</sub>	THF, DMSO kat., RT, 72 h	35.0/ <b>2</b> , 33.7/ <b>2</b> , 31.6/ <b>1</b> , 22.5/ <b>3</b> , 18.9/ <b>2</b> , 16.9 <b>193/10</b>
<b>194</b>	Hg(OAc) <sub>2</sub>	THF, DMSO kat., RT, 72 h	14.9
<b>194</b>	Hg(OAc) <sub>2</sub>	DMSO, RT, 18 d	15.7
<b>194</b>	Hg(OAc) <sub>2</sub>	MeCN, 80°C, 12 h	16.3
<b>201</b>	AgOAc	DMSO, RT, 24 h	Produkt zersetzte sich bei der Aufarbeitung
<b>202</b>	PhHgOAc	THF, DMSO kat., RT, 72 h	32.9/ <b>1</b> , 22.4/ <b>1</b> , 21.9 <b>202/11</b>

Das gebildete Produkt **227** konnte isoliert und seine analytischen Daten gewonnen werden. Obwohl sich das Produkt **227** in Dimethylsulfoxid oder Tetrahydrofuran/Dimethylsulfoxid-Gemischen selektiv bildete, konnte es aus diesen Reaktionsmischungen nicht in für Elementaranalyse oder Infrarot-Spektroskopie ausreichender Qualität gewonnen werden, da sich das Dimethylsulfoxid nicht abtrennen ließ. Versuche zur Sublimation des Produkts **227** aus einer konzentrierten Lösung in Dimethylsulfoxid scheiterten ebenso wie Kristallisationsversuche aus einem Dimethylsulfoxid/Diethylether-Gemisch. Daher wurde nach einer Dimethylsulfoxid-freien Synthesemethode Ausschau gehalten. Wurde Verbindung **194** in Acetonitril in Gegenwart von 0.5 Äquivalenten Quecksilber(II)acetat bis zum Siedepunkt des Lösemittels erhitzt, so war schon nach wenigen Minuten eine erste Farbänderung von blass hellgelb zu mittelbraun zu erkennen. Durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen wurde eine komplette

Umsetzung nach 12 Stunden Erhitzen festgestellt.



**Abbildung 98:** Synthese des Quecksilber-Carben-Komplexes **227** (Ac = Acetat, Me = Methyl, *i*-Pr = Isopropyl, Ph = Phenyl).

Das Produkt **227** wurde durch Filtration von einem gebildeten Beiprodukt, einem anthrazitfarbenen Feststoff, Konzentration im Vakuum, mehrfachem Waschen mit Diethylether und Trocknen im Hochvakuum als beiger Feststoff erhalten. Die analytischen Daten des Quecksilber-Carben-Komplexes **227** sind in **Tabelle 51** aufgeführt, zusammen mit Bis(1,3-dimethylimidazol-2-yliden)quecksilber(II)-chlorid (**228**) als Vergleichsverbindung.<sup>[342]</sup> Verbindung **227** erwies sich als ausgesprochen schwerflüchtig und schwerlöslich, und außer in Dimethylsulfoxid war sie noch in Acetonitril und in Wasser, wenn auch dort nur unter Zersetzung (Bildung eines grauen Niederschlags) löslich. In allen anderen gängigen Lösemitteln löste sie sich nicht (in Methanol war die Verbindung in der Hitze mäßig löslich, jedoch konnten beim langsamen Abkühlen keine Kristalle gewonnen werden). Für eine Schmelzpunktsbestimmung wurde Verbindung **227** bis auf 400°C aufgeheizt, doch wurde kein Schmelzen beobachtet. Bis 300°C war auch keinerlei farbliche Veränderung zu beobachten. Ab etwa 350°C begann sich die beige Probe etwas dunkler zu färben, knapp unter 400°C färbte sie sich dann dunkelbraun. Die NMR-Daten ähnelten denen der Vergleichsverbindung **228**, jedoch konnten im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum, obwohl über eine Messzeit von über drei Stunden Daten an einer konzentrierten Lösung gesammelt wurden, keine <sup>199</sup>Hg-Satelliten beobachtet werden. Dies wurde auch für andere, literaturbekannte Silber- bzw. Quecksilber-Carben-Komplexe beobachtet.<sup>[339,343-347]</sup> Für die C<sup>5</sup>-Protonen konnte eine <sup>3</sup>J<sub>Hg,H</sub>-Kopplung beobachtet werden. Sie lag mit 39.6 Hz etwas mehr als 10 Hz über der für Verbindung **228** angegebenen Kopplung, dies dürfte durch den Einfluss der



Diphenylphosphoryl-Gruppe verursacht worden sein. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebung des Carbenatoms lag bei 172.5 ppm, ebenfalls ähnlich dem Wert von Vergleichsverbindung **228** (178.2 ppm). Im positiven ESI-MS-Spektrum fand sich als Hauptsignal eine exakte Masse von  $m/z = 885.2165$ , welches Verbindung **227** abzüglich eines Chloratoms entsprach ( $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{HgN}_4\text{O}_2\text{P}\text{Cl}^+$ ,  $1 \cdot 10^{-4}$ ).

**Tabelle 51:** Ausgewählte analytische Daten der Verbindungen **227**, **228**  
(**227**: DMSO- $(d_6)$ , **228**:  $\text{CD}_3\text{OD}$ ).<sup>[342]</sup>

Daten	<b>227</b>	<b>228</b>
$^{31}\text{P}$	14.9 $^{4+5}J_{\text{Hg,P}} = 35.1$ Hz (quin, $^3J_{\text{P,H}} = 12.8$ Hz)	-
$^1\text{H}$	7.64 ( $s_{\text{sat}}$ , $^3J_{\text{Hg,H}} = 39.6$ Hz, 2H, $\text{C}^5\text{-H}$ )	7.51 ( $s_{\text{sat}}$ , 4H, $^4J_{\text{Hg,H}} = 27.7$ Hz, $\text{C}^4+\text{C}^5\text{-H}$ )
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	172.5 (s, $\text{C}^2$ ) 130.6 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 115.4$ Hz, $\text{C}^4$ ) 129.9 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 111.7$ Hz, $i\text{-Ph}$ ) 129.0 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 12.9$ Hz, $\text{C}^5$ )	178.2 ( $s_{\text{sat}}$ , $^1J_{\text{Hg,C}} = 2741.2$ Hz, $\text{C}^2$ ) 125.6 ( $s_{\text{sat}}$ , $^3J_{\text{Hg,C}} = 81.2$ Hz, $\text{C}^4+\text{C}^5$ )
MS	HR-ESI-MS : 885.2165, ber. 885.2172, als $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{HgN}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{Cl}^+$	keine Angaben
IR	3129, 3050 und 2980 (w, $\nu(\text{C-H})$ ), 1559 (s, $\nu(\text{C=C})$ ), 1437 (vs, $\nu(\text{P-C}_6\text{H}_5)$ ), 1384 (s, $\nu(\text{C=N})$ ), 758, 731 und 698 (s, $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ ), 566 (vs, $\nu(\text{C-Hg})$ )	keine Angaben

Daneben wurden noch intensitätsschwächere Signale für einen monomeren Quecksilber-Carben-Komplex ( $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{HgN}_2\text{OPCl}^+$ ,  $m/z$  561.1,  $2 \cdot 10^{-5}$ ) sowie für das Imidazolium-Kation ( $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OP}^+$ ,  $m/z$  325.2,  $1 \cdot 10^{-5}$ ) gefunden. Der Nachweis von Chlorkationen im positiven ESI-MS-Spektrum deutete darauf hin, dass jene an das Quecksilberatom gebunden waren. Im IR-Spektrum wurde für Verbindung **227** neben den schon bekannten Banden die Bande für die C-Hg-Valenzschwingung bei  $566\text{ cm}^{-1}$  aufgefunden. Dieser Wert entsprach denen von bereits bekannten Verbindungen mit einem C-Hg-C-Motiv.<sup>[348]</sup> Versuche zur Gewinnung von Kristallen von Verbindung **227** schlugen bisher fehl, jedoch konnten *Arduengo et al.* für Verbindung **228** die Festkörperstruktur durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmen.<sup>[342]</sup>

## II.5 Literaturverzeichnis zu Kapitel II

- [110] M. Song, B. Donnadieu, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 904-908.
- [111] A. Michaelis, L. Gleichmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1883**, *5*, 22-23.
- [112] X. Jia, X. Li, W. S. Lam, S. H. L. Kok, L. Xu, G. Lu, C.-H. Yeung, A. S. C. Chan, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 2273-2278.
- [113] W. Lauter, L. Lichtenstadt, W. Samuel, *Liebigs Ann. Chem.* **1926**, *449*, 213-248.
- [114] Y. Wang, T. Sturm, M. Steurer, V. B. Arion, K. Mereiter, F. Spindler, W. Weissensteiner, *Organometallics* **2008**, *27*, 1119-1127.
- [115] M. G. Barlow, M. Green, R. N. Hazeldine, H. G. Higson, *J. Chem. Soc. B* **1966**, 1025-1030.
- [116] R. Anschütz, W. O. Emery, *J. Chem. Soc.* **1890**, 34-35.
- [117] R. Nolin, L. Juhlin, P. Lind, L. Trogen, *Synthesis* **2005**, 1765-1770.
- [118] A. B. Burg, P. J. Slota Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1107-1109.
- [119] A. A. Prishchenko, Z. S. Novikova, I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* **1980**, *50*, 687-689.
- [120] G. M. Kosolapoff, R. M. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5466-5467.
- [121] J. L. Ferron, *Nature* **1961**, *189*, 916.
- [122] M. M. Kabachnik, A. A. Prishchenko, Z. S. Novikova, I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* **1979**, *49*, 1446-1453.
- [123] H. Noth, J. Vetter, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1505-1516.
- [124] J. H. Hargis, G. A. Mattson, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1597-1602.
- [125] K. Moedritzer, L. Maier, L. C. D. Groenweghe, *J. Chem. Eng. Data* **1962**, *7*, 308-310.
- [126] B. Punji, J. T. Mague, M. S. Balakrishna, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10268-10275.
- [127] A. E. Arbuzov, *Zh. Obshch. Khim.* **1934**, *4*, 898-900.
- [128] A. Kermagoret, F. Tomicki, P. Braunstein, *Dalton Trans.* **2008**, 2945-2955.
- [129] R. B. King, N. D. Sadanani, P. M. Sundaram, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 477-478.
- [130] S. Stadlbauer, R. Frank, I. Maulana, P. Loennecke, B. Kirchner, E. Hey-Hawkins, *Inorg.*

- Chem.* **2009**, *48*, 6072-6082.
- [131] P. Walden, *J. Phys. Chem.* **1901**, *5*, 212.
- [132] A. Müller, E. Niecke, B. Krebs, *Mol. Phys.* **1968**, *14*, 591-594.
- [133] F. M. Jaeger, H. J. Doornbusch, *Z. Anorg. Chem.* **1912**, *75*, 261-271.
- [134] R. L. Carroll, R. P. Carter Jr., *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 401-403.
- [135] C. J. Lovely, H. Du, R. Sivappa, M. R. Bhandari, Y. He, H. V. R. Dias, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3741-3749.
- [136] F. Dehmel, M. Abarbi, P. Knochel, *Synlett* **2000**, *3*, 345-346.
- [137] B. H. Lipshutz, W. Hagen, *Tetrahedron* **1992**, *33*, 5865-5868.
- [138] H. Pauly, E. Arauner, *J. Prakt. Chem.* **1928**, *118*, 33-47.
- [139] J. P. Dickens, R. L. Dyer, B. J. Hamill, T. A. Harrow, R. H. Bible Jr., P. M. Finnegan, K. Henrick, P. G. Owston, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1781-1786.
- [140] N. Y. Shih, A. T. Lupo Jr., R. Aslanian, S. Orlando, J. J. Piwinski, M. J. Green, A. K. Ganguly, M. A. Clark, S. Tozzi, W. Kreutner, *J. Med. Chem.* **1995**, *38*, 1593-1599.
- [141] V. I. Dimitriev, B. V. Timokhin, A. V. Kalabina, V. V. Samorodov, *Zh. Obshch. Khim.* **1978**, *48*, 52-55.
- [142] S. Priya, M. S. Balakrishna, S. M. Mobin, *Polyhedron* **2005**, *24*, 1641-1650.
- [143] R. Rabinowitz, J. Pellon, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 4623-4626.
- [144] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 6. Auflage **2002**.
- [145] M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1900**, *22*, 757-771.
- [146] M. Stankevič, K. M. Pietrusiewicz, *Synthesis* **2005**, *8*, 1279-1290.
- [147] A. Schmidpeter, *Phos. Sulf. Rel. Elem.* **1985**, *22*, 323-325.
- [148] M. El Borai, M. Anwar, F. I. Abdel Hay, *Pol. J. Chem.* **1981**, *55*, 1659-1665.
- [149] B. Iddon, *Heterocycles* **1985**, *23*, 417-443.
- [150] B. Iddon, B. L. Lim, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1983**, 279-283 und 735-739.
- [151] B. Iddon, N. Khan, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1635-1638.
- [152] B. Iddon, N. Khan, B. L. Lim, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1987**, 1437-1443, 1445-1451 und 1453-1455.
- [153] D. S. Carver, S. D. Lindell, E. A. Saville-Stones, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 14481-14496.
- [154] F. Graf, L. Hupfer, *US Patent* **1984**, US4.450.277.
- [155] K. Moedritzer, L. Maier, L. C. D. Groenweghe, *J. Chem. Eng. Data* **1962**, *7*, 308-310.
- [156] T. Ishikawa, *Superbases in Organic Synthesis*, John Wiley and Sons West Sussex, **2009**.

- [157] E. Saxon, J. I. Armstrong, C. R. Bertozzi, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2141-2143.
- [158] A. Burini, B. R. Pietroni, R. Galassi, G. Valle, S. Calogero, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *229*, 299-305.
- [159] A. A. Tolmachev, A. A. Yurchenko, A. S. Merculov, M. G. Semenova, E. V. Zarudnitskii, V. V. Ivanov, A. M. Pinchuk, *Heteroat. Chem.* **1999**, *10*, 585-597.
- [160] H. Hanaoka, M. Yamamoto, F. Goto, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **2008**, JP 2008247745.
- [161] A. Cingolani Effendy, D. Martini, C. Pettinari, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2183-2193.
- [162] N. Wiberg, E. Wiberg, A. F. Holleman, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter Verlag Berlin, 102. Auflage **2007**.
- [163] M. N. Chevykalova, L. F. Manzhukova, N. V. Artemova, Y. N. Luzikov, I. E. Nifant'ev, E. E. Nifant'ev, *Russ. Chem. Bull.* **2003**, *52*, 78-84.
- [164] T. Schulz, C. Torborg, B. Schaeffner, J. Huang, A. Zapf, R. Kadyrov, A. Boerner, M. Beller, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 936-939; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 918-921.
- [165] K. W. Kottsieper, *Amphiphile Phosphane für die Anwendung in neuen polaren Medien*, Dissertation **2004**, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen.
- [166] Y. Yoshida, O. Baba, C. Larriba, G. Saito, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 12204-12210.
- [167] D. J. Brauer, K. W. Kottsieper, C. Liek, O. Stelzer, H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *630*, 177-184.
- [168] M. Azouri, J. Andrieu, M. Piquet, P. Richard, B. Hanquet, I. Tkatchenko, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *31*, 4877-4883.
- [169] E. Almaraz, W. S. Foley, J. A. Denny, J. H. Reibenspies, M. L. Golden, M. Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5288-5295.
- [170] H. E. Wirth, F. E. Massoth, D. X. Gilbert, *J. Phys. Chem.* **1958**, *62*, 870-871.
- [171] R. A. Walton, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 2347-2352.
- [172] W. Strohmeier, G. Schonauer, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1346-1349.
- [173] A. Brück, K. Ruhland, *Organometallics* **2009**, *28*, 6383-6401.
- [174] D. B. Grotjahn, X. Zeng, A. L. Cooksy, W. S. Kassel, A. G. diPasquale, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2007**, *26*, 3385-3402.
- [175] M. Abdul Jalil, T. Yamada, S. Fujinami, T. Honjo, H. Nishikawa, *Polyhedron* **2001**, *20*, 627-633.

- [176] C. Tejel, R. Bravi, M. A. Ciriano, L. A. Oro, M. Bordonaba, C. Graiff, A. Tiripicchio, A. Burini, *Organometallics* **2000**, *19*, 3115-3119.
- [177] I. V. Kormarov, M. Y. Kornilov, A. A. Tolmachev, E. B. Rusanov, A. N. Chernega, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 11271-11280.
- [178] C. Torborg, J. Huang, T. Schulz, B. Schöffner, A. Zapf, A. Spannenberg, A. Börner, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1329-1336.
- [179] A. G. Sergeev, T. Schulz, C. Torborg, A. Spannenberg, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7731-7735; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7595-7599.
- [180] D. B. Grotjahn, Y. Gong, A. G. diPasquale, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2006**, *25*, 5693-5695.
- [181] D. B. Grotjahn, Y. Gong, L. N. Zakharov, J. A. Golen, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 438-453.
- [182] A. Caballero, F. A. Jalon, B. R. Manzano, G. Espino, M. Perez-Manrique, A. Mucientes, F. J. Poblete, M. Maestro, *Organometallics* **2004**, *23*, 5694-5706.
- [183] G. Espino, F. A. Jalon, M. Maestro, B. R. Manzano, M. Perez-Manrique, A. C. Bacigalupe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *12*, 2542-2552.
- [184] R. Galassi, F. Bachechi, A. Burini, *J. Mol. Struct.* **2006**, *791*, 82-88.
- [185] V. Diez, G. Espino, F. A. Jalon, B. L. Manzano, M. Perez-Manrique, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 1482-1495.
- [186] F. Bachechi, A. Burini, R. Galassi, B. R. Pietroni, M. Ricciutelli, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 4349-4357.
- [187] V. J. Catalano, S. J. Horner, *Inorg. Chem.* **2003**, *45*, 8430-8438.
- [188] C. Tejel, M. A. Ciriano, R. Bravi, L. A. Oro, C. Graiff, R. Galassi, A. Burini, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *347*, 129-136.
- [189] C. Boga, E. Del Vecchio, L. Forlani, P. E. Tedesco, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *601*, 233-236.
- [190] N. S. Mani, J. A. Jablonowski, T. K. Jones, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8115-8117.
- [191] M. Yamashita, M. Oda, K. Hayashi, I. Kawasaki, S. Ohta, *Heterocycles* **1998**, *48*, 2543-2550.
- [192] M. Bahnous, C. Mouats, Y. Fort, P. C. Gros, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 1949-1951.
- [193] A. J. Arduengo III, T. P. Bannenberg, D. Tapu, W. J. Marshall, *Tetrahedron Lett.* **2005**,

- 46, 6847-6850.
- [194] C. Brühne, *Synthese der Pilocarpusalkaloide Pilocarpin und Isopilocarpin*, Dissertation **2002**, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.
- [195] B. Liegault, I. Petrov, S. I. Gorelsky, K. Fagnou, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1047-1060.
- [196] K. G. Holden, M. N. Mattson, K. H. Cha, H. Rapoport, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5913-5918.
- [197] F. Foster Mbaiwa, C. A. L. Becker, *Inorg. Chim. Acta.* **2006**, *359*, 1041-1049.
- [198] I. J. Colquhoun, W. McFarlane, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1915-1921.
- [199] S. Yasui, K. Shioji, M. Yoshihara, T. Maeshima, A. Ohno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 2077-2083.
- [200] J. R. M. Giles, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1981**, *9*, 1211-1220.
- [201] T. Choshi, S. Yamada, E. Sugino, T. Kumada, S. Hibino, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5899-5904.
- [202] C. C. Tang, D. Davalian, P. Huang, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3918-3922.
- [203] C. C. Llopart, C. Ferrer, J. A. Joule, *Can. J. Chem.* **2004**, *82*, 1649-1661.
- [204] D. J. Williams, M. R. Fawcett-Brown, R. R. Raye, D. Van Derveer, Y. T. Pang, R. L. Jones, K. L. Bergbauer, *Heteroat. Chem.* **1993**, *4*, 409-414.
- [205] D. M. Khramov, C. W. Bielawski, *Chem. Commun.* **2005**, 4958-4960.
- [206] C. E. I. Knappe, J. M. Neudoerfl, A. Jacobi von Wangelin, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 1695-1705.
- [207] B. L. Benac, E. M. Burgess, A. J. Arduengo III, *Org. Synth.* **1986**, *64*, 92-94.
- [208] D. W. Karkhanis, L. Field, *Phos. Sulf. Sil. Rel. Elem.* **1985**, *22*, 49-57.
- [209] U. Yilmaz, H. Kucukbay, *Asian J. of Chem.* **2009**, *21*, 6149-6155.
- [210] A. J. Arduengo III, *US Pat. Appl. Publ.* **2008**, US 2008171883/A1.
- [211] C. Metallinos, F. B. Barrett, Y. Wang, S. Xu, N. J. Taylor, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 11145-11157.
- [212] H. J. Schönherr, H. W. Wanzlick, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1037-1046.
- [213] D. J. Williams, S. K. Tata, M. C. Koether, V. L. H. Bevilaqua, B. E. Huck, R. E. Hart, *Chem. Educ.* **2002**, *7*, 167-172.
- [214] J. Kister, G. Assef, G. Mille, J. Metzger, *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 813-821.

- [215] N. E. Leadbeater, H. M. Torenius, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3145-3148.
- [216] G. C. Tustin, R. M. Moncier, J. R. Zoeller, *ACS Symposium Series* **2007**, *975*, 128-137.
- [217] Persönliche Mitteilung, A. J. Arduengo III.
- [218] A. J. Arduengo III, T. B. Bannenberg, D. Tapu, W. Marshall, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 1010-1011.
- [219] J. Tong, S. Liu, S. Zhang, S. Z. Li, *Spectrochim. Acta A* **2007**, *67*, 837-846.
- [220] C. Marshall, M. F. Ward, W. T. A. Harrison, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3970-3975.
- [221] Z. Popović, D. Matković-Čalogović, Ž. Soldin, G. Pavlović, N. Davidović, D. Vikić-Topić, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *294*, 35-46.
- [222] Recherche SciFinder, 23.04.2010.
- [223] G. V. Oshovsky, A. Ouali, N. Xia, M. Zablocka, R. T. Boere, C. Duhayon, M. Taillefer, J. P. Majoral, *Organometallics* **2008**, *27*, 5733-5736.
- [224] P. C. Kunz, M. U. Kassack, H. Hamacher, B. Spingler, *Dalton Trans.* **2009**, 7741-7747.
- [225] S. G. A. van Assema, C. G. J. Tazelaar, G. B. de Jong, J. H. van Maarseveen, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, J. C. S. Slootweg, K. Lammerstma, *Organometallics* **2008**, *27*, 3210-3215.
- [226] S. O. Grim, R. P. Molenda, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 250-252.
- [227] C. Xi, X. Yan, C. Lai, *Organometallics* **2007**, *26*, 1084-1088.
- [228] P. C. Kunz, G. J. Reiß, W. Frank, W. Kläui, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3945-3951.
- [229] Recherche SciFinder, 30.04.2010.
- [230] S. P. Ivonin, A. A. Tolmachev, A. N. Chernega, A. M. Pinchuk, *Heteroat. Chem.* **2002**, *13*, 46-52.
- [231] Y. Uchiyama, J. Sugimoto, M. Shibata, G. Yamamoto, Y. Mazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, *82*, 819-828.
- [232] T. V. Kovaleva, *Zh. Obshch. Khim.* **1977**, *47*, 1036-1039.
- [233] K. G. Weinberg, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 3586-3589.
- [234] S. Schardt, K. Hafner, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 3829-3832.
- [235] A. Ishii, R. Yoshioka, J. Nakayama, M. Hoshino, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 8259-8262.
- [236] J. P. Lampin, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *71*, 239-255.
- [237] P. B. Armentrout, D. Braga, A. Dedieu, P. Gisdakis, A. Görling, F. Grepioni, F. Maseras,

- N. Rösch, S. B. Trickey, J. M. Brown, *Organometallic Bonding and Reactivity: Fundamental Studies*, Springer Verlag Berlin, 1. Auflage **1999**.
- [238] T. A. Van der Kaap, T. C. Klebach, F. Visser, F. Bickelhaupt, P. Ros, E. J. Baerends, C. H. Stam, M. Konjin, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 765-776.
- [239] C. Prieto, C. E. Davis, J. T. Shore, R. H. Neilson, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5151-5154.
- [240] J. J. M. De Pater, C. E. P. Maljaars, E. De Wolfe, M. Lutz, A. L. Spek, B.-J. Deelman, C. J. Elsevier, G. Van Koten, *Organometallics* **2005**, *24*, 5299-5310.
- [241] I. V. Komarov, A. V. Strizhak, M. Y. Kornilov, A. N. Kostyuk, A. A. Tolmachev, *Synth. Commun.* **1998**, *28*, 2355-2370.
- [242] A. A. Tolmachev, A. A. Yurchenko, E. S. Kozlov, A. Merkulov, M. G. Semenova, A. M. Pinchuk, *Heteroat. Chem.* **1995**, *6*, 419-432.
- [243] H. Slebocka-Tilk, J. L. Cocho, Z. Frackman, R. S. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2421-2431.
- [244] N. Derrien, C. B. Dousson, S. M. Roberts, U. Berens, M. J. Burke, M. Ohff, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 3341-3352.
- [245] N. G. Andersen, R. McDonald, B. A. Keay, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 263-269.
- [246] E. Lindner, C. Scheydt, P. Wegner, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, 311-323.
- [247] Y. Inoguchi, B. Milewski-Mahrla, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3085-3095.
- [248] V. K. Jain, H. C. Clark, L. Jain, *Ind. J. Chem. A* **2001**, *40A*, 135-143.
- [249] J. Engels, A. Jäger, *Ger. Offen.* **1985**, DE 3332068/A1.
- [250] G. Ferguson, *Acta Cryst. C*, **1990**, *46*, 122-124.
- [251] M. L. Williams, P. C. Healy, N. K. Loh, S. P. C. Dunstam, G. Smith, *Acta Cryst. E*, **2003**, *59*, 596-598.
- [252] R. Blaszczyk, T. Gajda, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 5859-5863.
- [253] J. A. Mikroyannidis, A. K. Tsolis, D. J. Gourghiotis, *Phos. Sulf. Rel. Elem.* **1982**, *13*, 279-289.
- [254] T. Toyama, F. Urano, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **1975**, JP 50135033.
- [255] T. Ota, K. Nakayama, H. Kamato, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **2002**, JP 2002322154/A.
- [256] J. J. Edmunds, S. Klutchko, J. M. Hamby, A. M. Bunker, C. J. C. Connolly, R. T. Winters, J. Quin III, I. Sircar, J. C. Hodges, *J. Med. Chem.* **1995**, *38*, 3759-3771.
- [257] N. A. Meanwell, H. R. Roth, E. C. R. Smith, D. L. Wedding, J. J. K. Wright, *J. Org. Chem.*



- 1991**, 6897-6904.
- [258] Belg. **1986**, BE 904671/A1.
- [259] P. S. Khokhlov, B. A. Kashemirov, A. D. Mikityuk, A. L. Chimishkyan, Y. A. Strepikheev, *Zh. Obshch. Khim.* **1984**, *54*, 2237-3341.
- [260] P. S. Khokhlov, B. A. Kashemirov, A. D. Mikityuk, Y. A. Strepikheev, *Zh. Obshch. Khim.* **1983**, *53*, 2146-2147.
- [261] H. Moser, C. Vogel, *Ger. Offen.* **1972**, DE 2212558.
- [262] Recherche SciFinder, 04.05.2010.
- [263] N. J. Farrer, R. McDonald, T. Piga, J. S. McIndoe, *Polyhedron* **2010**, *29*, 254-261.
- [264] I. Bonnaventure, A. B. Charette, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6330-6340.
- [265] H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, *Polyhedron* **1999**, *18*, 2117-2127.
- [266] G. Roy, G. Muges, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15207-15217.
- [267] P. C. Choi, J. H. Morris, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2119-2125.
- [268] Y. Yamamoto, Z. Kanda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 3436-3438.
- [269] N. Kheddar, J. Protas, N. Le Baccon, R. Guglielmetti, J. E. Guerchais, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1976**, 803-811.
- [270] E. S. Raper, M. E. O'Neill, J. A. Daniels, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *41*, 145-149.
- [271] M. E. O'Neill, E. S. Raper, J. A. Daniels, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *54*, L25-L27.
- [272] M. E. O'Neill, E. S. Raper, I. W. Nowell, J. A. Daniels, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *54*, L243-L247.
- [273] E. L. Norton, K. L. S. Szekely, J. W. Dube, P. G. Bomben, C. L. B. Macdonald, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1196-1203.
- [274] Recherche SciFinder, 11.05.2010.
- [275] X. Meng, X. Li, D. Xu, *Tetrahedron: Asymmetry* **2009**, *20*, 1402-1406.
- [276] F. Dolhem, M. J. Johansson, T. Antonsson, N. Kann, *J. Comb. Chem.* **2007**, *9*, 477-486.
- [277] I. M. Dixon, E. Lebon, G. Lousteau, P. Sutra, L. Vendier, A. Igau, A. Juris, *Dalton Trans.* **2008**, 5627-5365.
- [278] M. Van Overschelde, E. Verwecke, S. G. Modha, S. Cogen, E. Van der Eycken, J. Van der Eycken, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 6410-6415.
- [279] B. Gordillo, Z. J. Dominguez, N. Sanchez, R. Gonzalez, M. Salas, E. Barragan, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 5293-5297.

- [280] A. Lopusinski, B. Bernet, A. Linden, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 94-112.
- [281] E. Juaristi, M. A. Aguilar, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5919-5924.
- [282] S. Furumoto, *Chem. Abstr.* **1970**, *73*, 34714h.
- [283] N. Matsumura, M. Kusamiya, H. Inoue, M. Yasui, F. Iwasaki, *J. Het. Chem.* **1995**, *32*, 1269-1275.
- [284] J. B. Fell, G. M. Coppola, *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 43-47.
- [285] F. L. Piselli, *Chem. Abstr.* **1970**, *72*, 31311t.
- [286] S. Kim, K. Y. Yi, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1925-1928.
- [287] S. Kim, K. Y. Yi, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1661-1664.
- [288] I. J. Kim, K. H. Yoo, K. J. Shin, D. L. Kim, S. W. Park, *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 4001-4010.
- [289] W. B. Whalley, E. L. Andersson, F. Dugan, J. W. Wilson, G. E. Ulliyot, K. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 745-749.
- [290] W. R. Boon, H. C. Carrington, N. Greenhalgh, C. H. Vasey, *J. Chem. Soc.* **1954**, 3263-3272.
- [291] M. A. Davis, S. O. Winthrop, R. A. Thomas, F. Herr, M. P. Charest, R. Gaudry, *J. Med. Chem.* **1964**, *7*, 439-445.
- [292] S. Saravanakumar, A. I. Oprea, M. K. Kindermannn, P. G. Jones, J. Heinicke, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3143-3154.
- [293] M. K. Denk, A. Thadani, K. Hatano, A. J. Lough, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2719-2721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2607-2609.
- [294] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561-562.
- [295] J. M. Khurana, A. Gogia, *Org. Prep. Proced. Int.* **1997**, *29*, 1-32.
- [296] W. E. Truce, F. M. Perry, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 1316-1317.
- [297] T. G. Back, K. Yang, H. R. Krouse, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1986-1990.
- [298] T. G. Back, K. Yang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 819-820.
- [299] D. H. R. Barton, W. Liu, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 2431-2434.
- [300] J. M. Khurana, G. Kukreja, G. Bansal, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **2002**, 2520-2524.
- [301] J. M. Khurana, A. Agrawal, G. Bansal, *J. Het. Chem.* **2009**, *46*, 1007-1010.
- [302] J. M. Khurana, V. Sharma, *Chem. Het. Comp.* **2008**, *44*, 309-313.
- [303] A. Jess, P. Wasserscheid, *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung* **2002**, *14*,

- 145-154.
- [304] M. J. Kalm, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 2925-2929.
- [305] A. Czarnocka-Janowicz, J. Sawlewicz, J. Jakubowski, M. Janowiec, *Acta Pol. Pharmaceut.* **1979**, *36*, 529-537.
- [306] D. M. Wolfe, P. R. Schreiner, *Synthesis* **2007**, 2002-2008.
- [307] A. Chica, G. Gatti, B. Moden, L. Marchese, E. Iglesia, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1960-1967.
- [308] K. J. Stanger, J. W. Wiench, M. Pruski, J. H. Espenson, G. A. Kraus, R. J. Angelici, *J. Mol. Catal. A* **2006**, *243*, 158-169.
- [309] R. S. Davidson, M. D. Walker, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1827-1828.
- [310] F. Shibahara, A. Yoshida, T. Murai, *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 646-647.
- [311] F. Shibahara, A. Suenami, A. Yoshida, T. Murai, *Chem. Commun.* **2007**, 2354-2356.
- [312] P. Metz, M. Fleischer, R. Fröhlich, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 711-732.
- [313] T. J. Wallace, H. Pobiner, A. Schriesheim, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 888-891.
- [314] A. R. Ali, H. Ghosh, B. K. Patel, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 1019-1021.
- [315] J. B. Chattopadhyaya, A. V. R. Rao, *Synthesis* **1974**, 865.
- [316] J. B. Chattopadhyaya, A. V. R. Rao, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 3735-3736.
- [317] M. C. Aversa, A. Baratucci, P. Bonnacorsi, G. Bruno, P. Giannetto, M. Policicchio, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 4441-4445.
- [318] H. Ghosh, S. Sarkar, A. R. Ali, B. K. Patel, *J. Sulfur Chem.* **2010**, *31*, 1-11.
- [319] A. Debroy, N. S. Mazumdar, P. D. Barua, M. P. Mahajan, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 315-316.
- [320] C. Diaz, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1319-1326.
- [321] H. G. Khorana, *Chem. Rev.* **1953**, *53*, 145-166.
- [322] H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 141-142.
- [323] H. J. Schönherr, H. W. Wanzlick, *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, *731*, 176-179.
- [324] W. Hanefeld, Z. E. Guenes, *Arch. Pharm.* **1986**, *319*, 481-487, 521-527 und 1064-1072.
- [325] V. Hugenberg, G. Haufe, *Synlett* **2008**, 106-108.
- [326] E. Sochaka, I. Fratzczak, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6729-6731.
- [327] Recherche SciFinder, 17.05.2010.

- [328] E. V. Zarudnitskii, A. A. Yurchenko, A. S. Merculov, M. G. Semenova, A. M. Pinchuk, A. A. Tolmachev, *Heteroat. Chem.* **2005**, *16*, 648-655.
- [329] C. Vallee, C. Valerio, Y. Chauvin, G. P. Niccolai, J.-M. Basset, C. C. Santini, J.-C. Galland, B. Didillon, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *214*, 71-81.
- [330] H. Fritzsche, U. Hasserodt, F. Korte, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 171-174.
- [331] L. Horner, W. D. Balzer, *Tetrahedron Lett.* **1965**, *17*, 1157-1162.
- [332] R. T. Smith, R. K. Ungar, L. J. Sanderson, M. C. Baird, *Organometallics* **1982**, *2*, 1138-1144.
- [333] F. Bitterer, S. Kucken, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 275-279.
- [334] H. Jänsch, *Sulfonierte Alkyldiphenylphosphan als Liganden in wässrigen Zweiphasensystemen: Darstellung und Reaktivität*, Dissertation **2001**, Philipps-Universität Marburg.
- [335] N. Kuhn, M. Gohner, G. Henkel, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1999**, *625*, 729-734.
- [336] D. A. Culkin, S. Csihony, A. C. Sentman, A. P. Dove, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9079-9084.
- [337] B. Lachmann, H. W. Wanzlick, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *729*, 27-32.
- [338] K. Hagiya, *PCT Int. Appl.* **2010**, WO 2010041767/A1.
- [339] H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1998**, *17*, 972-975.
- [340] K. M. Hindi, T. J. Siciliano, S. Durmus, M. J. Panzner, D. A. Medvetz, D. V. Reddy, L. A. Hogue, C. E. Hovis, J. K. Hilliard, R. J. Mallet, C. A. Tessier, C. L. Cannon, W. J. Youngs, *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 1577-1583.
- [341] K. M. Lee, J. C. C. Chen, I. J. B. Lin, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 364-375.
- [342] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, W. J. Marshall, T. K. Prakasha, *Heteroat. Chem.* **1996**, *7*, 421-426.
- [343] S.-C. Chen, H.-H. Hsueh, C.-H. Chen, C. S. Lee, F.-C. Liu, I. J. B. Lin, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 3343-3350.
- [344] K. M. Lee, H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2852-2856.
- [345] P. L. Arnold, A. C. Scarisbrick, A. J. Blake, C. Wilson, *Chem. Commun.* **2001**, 2340-2341.
- [346] A. A. D. Tulloch, A. A. Danopoulos, S. Winston, S. Kleinhenz, G. Eastham, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 4499-4506.
- [347] J. C. Garrison, R. S. Simons, J. M. Talley, C. Wesdemioris, C. A. Tessier, W. J. Youngs,

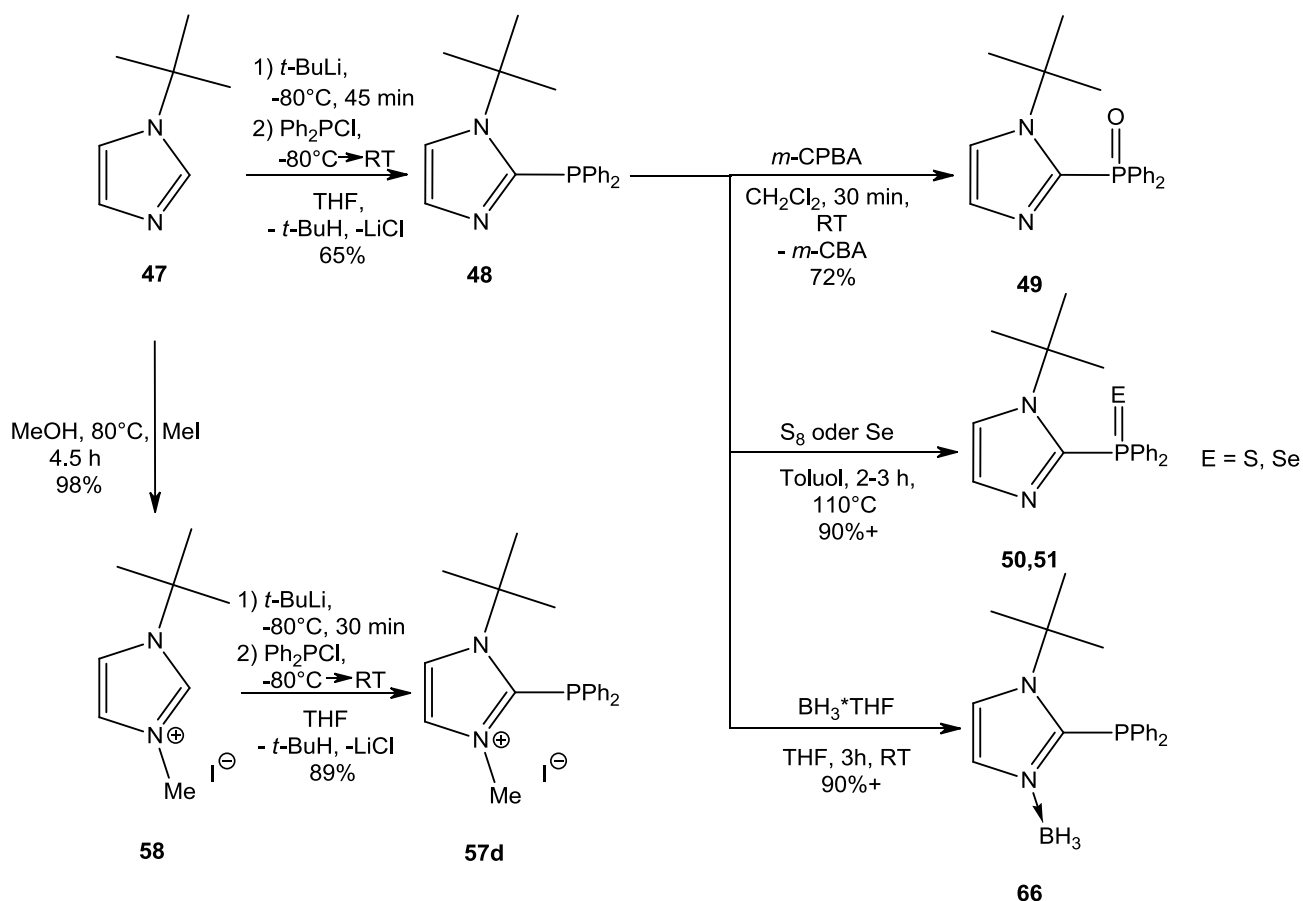
*Organometallics* **2001**, *20*, 1276-1278.

[348] J. Wiedlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II*, Georg Thieme Verlag  
Stuttgart, 1. Auflage **1986**.

### III ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Metallierung von Imidazol-Derivaten systematisch studiert. Es wurden auch selektive Wege gefunden, um in den Positionen 4 und/oder 5 mono- und disubstituierte phosphorhaltige Verbindungen zu erhalten. Deren Reaktivität wurde untersucht.

In Kapitel **II.3** wurde gezeigt, dass durch Reaktion von 1-*tert*-Butylimidazol (**47**) mit *tert*-Butyllithium und Diphenylchlorphosphan (**11**) 1-*tert*-Butyl-2-diphenylphosphino-imidazol (**48**) erhalten und isoliert werden konnte. Des Weiteren wurde die Reaktivität von **48** gegenüber Oxidations-, Alkylierungs- und Komplexmierungsmitteln eingehend untersucht (siehe **Abbildung 99**).

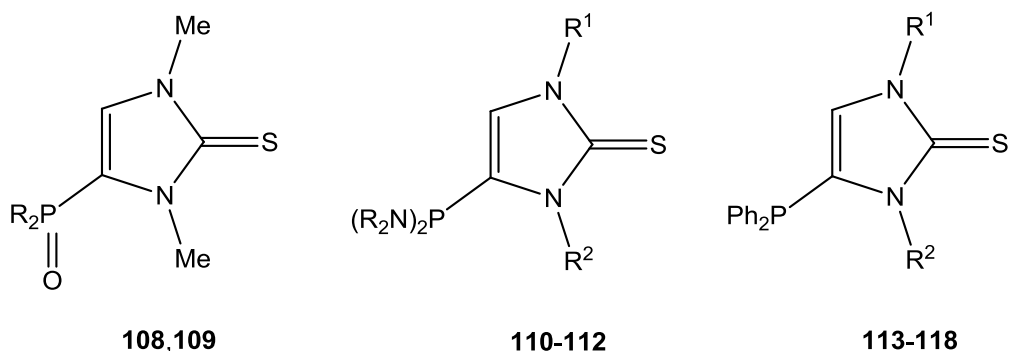


**Abbildung 99:** Reaktionen von 1-*tert*-Butylimidazol (**47**) und 1-*tert*-Butyl-2-diphenylphosphino-imidazol (**48**) (Me = Methyl, Ph = Phenyl).

Die Oxidationsprodukte **49-51** wurden vollständig in Lösung charakterisiert sowie ihre Struktur zusätzlich durch Messungen am Einkristall für den Festkörper bestätigt. Bei den Letzteren handelte es sich um die ersten Beispiele von Diphenylphosphoryl-substituierten Imidazol-Derivaten. 1-*tert*-Butyl-2-diphenylphosphino-3-methylimidazoliumiodid (**57d**) wurde durch Reaktion von 1-*tert*-Butyl-3-methylimidazoliumiodid (**58**) mit *tert*-Butyllithium und Diphenylchlorphosphan (**11**) hergestellt. Die Reaktion von **48** mit Boran-Tetrahydrofuran-Komplex verlief selektiv und führte zum *N*-komplexierten Produkt **66**.

In Kapitel II.4 wurden durch Reaktionen der Imidazol-2-thione **94-99** mit *n*-Butyllithium und diversen Diorganochlorphosphanen oder -phosphanoxiden sowie Organodichlorphosphanen die erwünschten *P*-Rückgrat-substituierten Produkte erhalten und konnten isoliert werden (**Abbildung 100**). Bei den asymmetrisch substituierten Verbindungen gelang es, die phosphorhaltige Gruppe kinetisch gesteuert einzuführen, d.h. immer an der

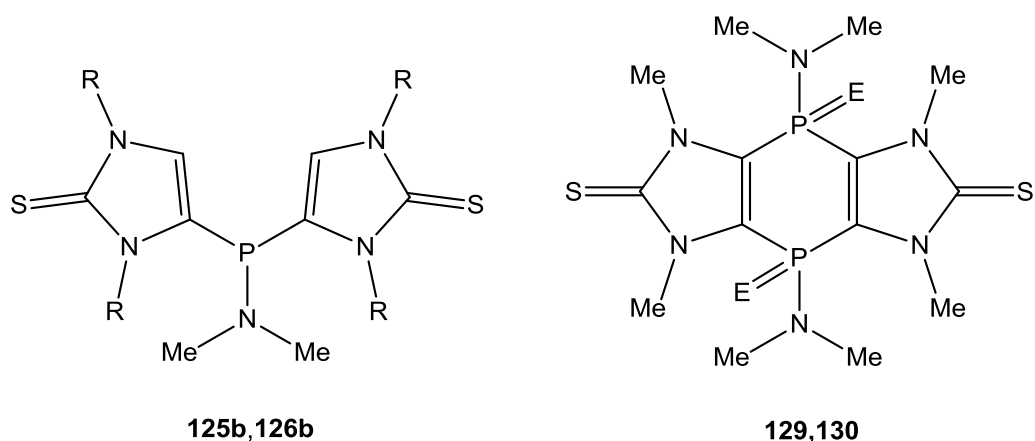
sterisch weniger anspruchsvollen C<sup>4</sup>-Position.



**Abbildung 100:** Isolierte Produkte der Reaktionen der Imidazol-2-thione **94-99** mit *n*-Butyllithium und Diorganochlorphosphanoxiden, Bis(dialkylamino)-chlorphosphanen sowie Diphenylchlorphosphan (**11**) (Me = Methyl, R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = organischer Rest [**108**: R = Methyl; **109**: R = Phenyl; **110**: R = Ethyl, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Methyl; **111**: R = R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Methyl; **112**: R = Methyl, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Phenyl; **113**: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Methyl, **114**: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Phenyl; **115**: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Isopropyl; **116**: R<sup>1</sup> = Isopropyl, R<sup>2</sup> = Methyl; **117**: R<sup>1</sup> = *n*-Butyl, R<sup>2</sup> = Methyl; **118**: R<sup>1</sup> = *tert*-Butyl, R<sup>2</sup> = Methyl], Ph = Phenyl).

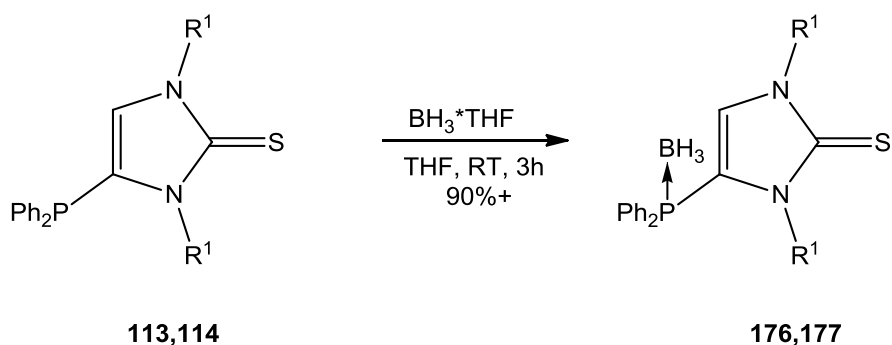
Die Identität von 1,3-Diphenyl-4-bis(dimethylamino)phosphino-imidazol-2-thion (**112**), 1,3-Dimethyl-4-diphenylphosphino-imidazol-2-thion (**113**) sowie 1,3-Diphenyl-4-diphenylphosphino-imidazol-2-thion (**114**) konnte zusätzlich noch durch die Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalysen abgesichert werden.

Reaktion von 1,3-Dimethylimidazol-2-thion (**94**) und 1,3-Diphenylimidazol-2-thion (**95**) mit *n*-Butyllithium und Dimethylaminodichlorphosphan (**21**) ergab nicht nur die erwarteten und isolierten Produkte **125b**, **126b**, sondern auch pastell-pinke Nebenprodukte **129**, **130** (**Abbildung 101**). Von Verbindung **130** (E = lone-pair) konnte die Einkristallröntgenstruktur bestimmt werden.



**Abbildung 101:** Isolierte Produkte der Reaktionen von Imidazol-2-thionen **94**, **95** mit *n*-Butyllithium und Dimethylaminodichlorphosphan (**21**) (E = Element [**129**: E = O; **130**: E = lone-pair], Me = Methyl, R = organischer Rest [**125b**: R = Methyl; **126b**: R = Phenyl]).

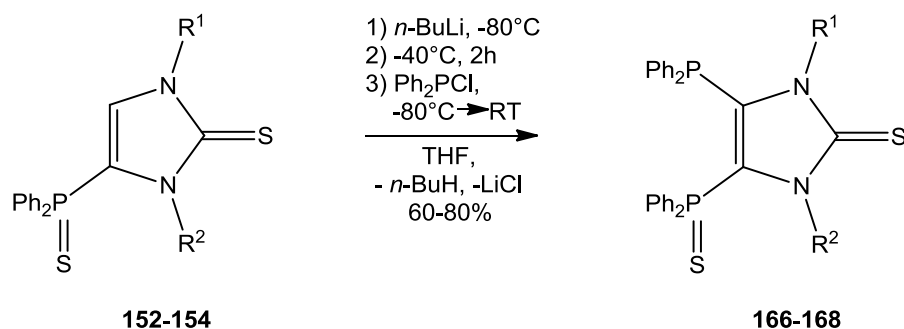
Auch bei den Verbindungen **113**, **114**, **116**, **126b** wurde ihre Reaktivität gegenüber verschiedenen Reagenzien erforscht. Durch Oxidation konnten diverse Phosphanoxide, -sulfide und -selenide isoliert und charakterisiert werden, zum Teil auch durch Einkristallstrukturanalyse (1,3-Dimethyl-4-diphenylphosphoryl-imidazol-2-thion (**109**), 1,3-diphenyl-4-diphenylphosphoryl-imidazol-2-thion (**150**), 1,3-Diphenyl-4-diphenylthiophosphoryl-imidazol-2-thion (**153**), 1,3-Dimethyl-4-diphenylselenophosphoryl-imidazol-2-thion (**155**) und 1-Isopropyl-3-methyl-4-diphenylselenophosphoryl-imidazol-2-thion (**157**)). Mit Boran-Tetrahydrofuran-Komplex wurden selektiv die *P*-komplexierten Produkte **176**, **177** erhalten (**Abbildung 102**).



**Abbildung 102:** Reaktionen der Verbindungen **113**, **114** mit Boran-Tetrahydrofuran-Komplex ( $R^1$  = organischer Rest [**113**, **176**:  $R^1$  = Methyl; **114**, **177**:  $R^1$  = Phenyl], Ph = Phenyl, THF = Tetrahydrofuran).



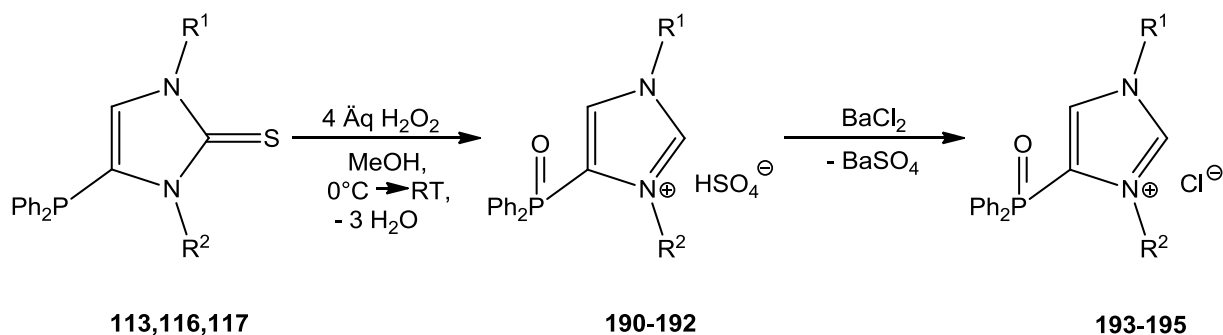
Die Phosphansulfide **152-154** wurden erneut mit *n*-Butyllithium und Diphenylchlorphosphan (**11**) zur Reaktion gebracht und so die 4,5-disubstituierten P(V)/P(III)-Produkte **166-168** selektiv gebildet, die isoliert und charakterisiert wurden (**Abbildung 103**); im Falle von Verbindungen **167** und **168** auch durch Einkristallröntgenstrukturanalyse.



**Abbildung 103:** Synthese der 4,5-disubstituierten Verbindungen **166-168** ( $\text{R}^1, \text{R}^2 =$  organischer Rest [**152, 166**:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 =$  Methyl; **153, 167**:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 =$  Phenyl; **154, 168**:  $\text{R}^1 =$  Isopropyl,  $\text{R}^2 =$  Methyl], Ph = Phenyl, THF = Tetrahydrofuran).

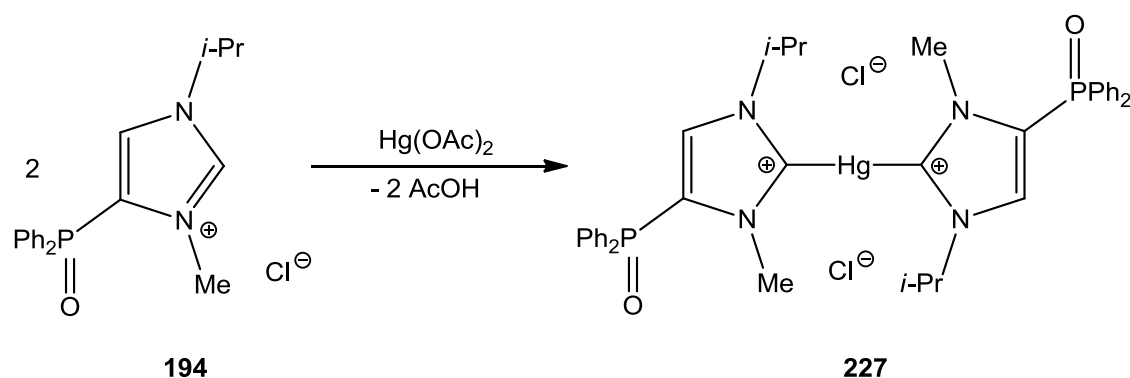
Durch Scrambling-Reaktionen mit Phosphortrichlorid war es möglich, eine oder zwei Dialkylamino-Gruppen gegen Chlor-Funktionen auszutauschen.

Die oxidative Entschwefelung erwies sich als Mittel der Wahl zur Entfernung der Thion-Gruppe. In diversen mono- und disubstituierten Verbindungen konnte der Schwefel entfernt und so die Imidazoliumhydrogensulfate erhalten werden. Diese wurden durch eine Anionen-Austauschreaktion in die Imidazoliumchloride überführt (**Abbildung 104**).



**Abbildung 104:** Synthese der Imidazoliumchloride **193-195** (MeOH = Methanol,  $\text{R}^1, \text{R}^2 =$  organischer Rest [**113, 190, 193**:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 =$  Methyl; **116, 191, 194**:  $\text{R}^1 =$  Isopropyl,  $\text{R}^2 =$  Methyl; **117, 192, 195**:  $\text{R}^1 = n$ -Butyl,  $\text{R}^2 =$  Methyl]).

Die so erhaltenen Imidazoliumchloride **193-195** wurden isoliert und charakterisiert. Von 1,3-Dimethyl-4-diphenylphosphorylimidazoliumchlorid **193** konnte auch die Struktur im Einkristall bestimmt werden. Die Eignung der Imidazoliumchloride als Vorstufen zu Metall-Carben-Komplexen **7** und *N*-heterocyclischen Carbenen **8** wurde eingehend studiert. Hierbei ergab sich, dass die Verbindung **194**, 1-Isopropyl-3-methyl-4-diphenylphosphorylimidazoliumchlorid sich als besonders geeignet erwies. Als Beispiel für einen *P*-Rückgrat-substituierten Metall-Carben-Komplex wurde Verbindung **227** isoliert und charakterisiert (**Abbildung 105**).



**Abbildung 105:** Synthese des Quecksilber-Carben-Komplexes **227** (Ac = Acetat, Me = Methyl, *i*-Pr = Isopropyl, Ph = Phenyl).

## IV EXPERIMENTELLER TEIL

### IV.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Die beschriebenen Umsetzungen wurden, wenn nicht anders angegeben, in konventionellen Glasapparaturen unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit gemäß der Schlenk-Technik durchgeführt. Hierzu wurden die Apparaturen vor der Benutzung evakuiert, mit einer Heißluftpistole entsprechend des Volumens der Apparatur lange ausgeheizt und nach dem Erkalten auf Raumtemperatur mit Schutzgas belüftet. Als Schutzgas diente Argon, welches mit Hilfe eines auf 140°C geheizten BTS-Katalysators (BASF AG) von Sauerstoffspuren befreit und durch Trocknung mit Silicagel und Phosphorpentoxid (Sicapent, Merck) nachgereinigt wurde.

Abgesehen von direkt im NMR-Rohr durchgeführten Versuchen wurden für alle Reaktionen Magnetrührer/KPG-Rührwerke und die entsprechenden Rührkerne/-blätter verwendet. Höhere Temperaturen als Raumtemperatur wurden mit Hilfe eines Paraffinölbads erreicht. Die Einstellung der Temperatur erfolgte mit einer Abweichung von  $\pm 1^\circ\text{C}$  durch einen Ikatron ETS-D4 fuzzy Temperaturregler.

Photochemische Reaktionen wurden unter Zuhilfenahme einer 150 Watt Mitteldruck-Quecksilberdampf-UV-Lampe (Modell TQ150, Hereaus Noblelight, Hanau) in einem Photoreaktor mit Kühlmantel durchgeführt.

Der Verlauf der Reaktionen wurde mit  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie, oder mittels Dünnschichtchromatographie (Silicagel 60, UV<sub>253nm</sub>) überprüft.

Als Filtrierhilfe diente Celite 545 (verschiedene Anbieter). Säulenchromatographische Aufreinigungen wurden zumeist bei Tieftemperatur durchgeführt. Die Kühlung erfolgte hierbei mittels Kühlmantel, welcher über einen Kryostaten mit technischem Ethanol gekühlt wurde. Der Vorteil dieser Art von Chromatographie lag darin, dass das von der stationären Phase (Silicagel 60, Korngröße 0.063-0.2 mm, pH 6.5-7.5, bzw. Aluminiumoxid 90 aktiv, neutral, Merck) absorbierte Wasser ausgefroren wurde und somit kein Problem (z.B. durch

Hydrolyse des Produkts) darstellte. Darüber hinaus nahm auch die chemische Reaktivität des Säulenmaterials ab. Im Folgenden wird immer die eingesetzte Temperatur, der Säulendurchmesser, die Füllhöhe, das Lösemittel, in dem stationäre Phase bereitet wurde, und die Zusammensetzung sowie Menge des Eluenten angegeben.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden gereinigt und über Natriumdraht bzw. Molsieb (4 Å) in Braunglasflaschen unter Schutzatmosphäre gelagert.

Alle eingesetzten Phosphane wurden vor Verwendung durch Destillation aufgereinigt und anschließend unter einer Schutzgasatmosphäre gelagert. Die übrigen Chemikalien wurden wie erhalten verwendet.

## **IV.2 Messmethoden und Geräte**

### **IV.2.1 Schmelzpunktbestimmung**

Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden mit Hilfe einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur des Typs S der Firma Büchi oder vom Typ MPM-H2 der Firma Carl Roth in einseitig abgeschmolzenen Kapillaren bestimmt; sie wurden nicht korrigiert.

### **IV.2.2 Massenspektrometrie**

Die Massenspektren wurden durch die Zentralanalytik der Chemischen Institute der Rheinischen Friedrichs-Wilhelms-Universität Bonn mit einem Kratos MS 50 Spektrometer aufgenommen. Als Ionisierungsmethode wurde die Elektronenstoßionisierung (EI, 70 eV) oder Elektrosprayionisierung (ESI) eingesetzt. Angegeben wird jeweils eine Auswahl der beobachteten Fragmentationen. Für Elemente, die in mehreren Isotopen vorkommen, wird jeweils das Isotop mit der größten relativen Häufigkeit angegeben.

### IV.2.3 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem Spektrometer des Typs Nicolet 380 gemessen. Die Messungen erfolgten standardmäßig an KBr-Presslingen, Ausnahmen wurden speziell gekennzeichnet. Angegeben wurde jeweils eine Auswahl der gemessenen Absorptionen.

### IV.2.4 Elementaranalyse

Elementaranalysen wurden durch die Analytische Abteilung des Instituts für Organische Chemie der Rheinischen Friedrichs-Wilhelms-Universität Bonn ausgeführt. Hierbei wurde ein Gaschromatograph der Firma Elementa (Typ Vario EL) verwendet.

### IV.2.5 Röntgenstrukturanalyse

Die röntgenographischen Messungen erfolgten an einem Nonius Kappa CCD oder Bruker X8-KappaApexII Diffraktometer unter Verwendung von Mo K  $\alpha$  Strahlung bei 123 K. Die Datenauswertung und Verfeinerung erfolgte mit Hilfe der SHEXL-97 Software.

### IV.2.5 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit Spektroskopen vom Typ Bruker AX-300 oder DPX 300 bei Raumtemperatur (25°C) aufgenommen.

<sup>1</sup>H-NMR: Messfrequenz 300.1 MHz, Standard TMS, Referenzierung über das Restprotonensignal des deuterierten Lösungsmittels

<sup>11</sup>B-NMR: Messfrequenz 96.3 MHz, externer Standard BF<sub>3</sub>\*OEt<sub>2</sub>

<sup>13</sup>C-NMR: Messfrequenz 75.0 MHz, Standard TMS, Referenzierung über das Restprotonensignal des deuterierten Lösungsmittels

<sup>31</sup>P-NMR: Messfrequenz 121.5 MHz, externer Standard H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%)

Wenn nicht anders vermerkt, wurden alle <sup>13</sup>C-NMR-Spektren protonenbreitbandentkoppelt aufgenommen. Die Verschiebungswerte wurden in ppm angegeben, wobei

Hochfeldverschiebungen gegenüber dem Standard durch negative und Tieffeldverschiebungen durch positive Vorzeichen gekennzeichnet wurden. Als deuterierte Lösungsmittel wurden [D<sub>1</sub>]-Chloroform, [D<sub>2</sub>]-Dichlormethan, [D<sub>6</sub>]-Dimethylsulfoxid, [D<sub>4</sub>]-Methanol und [D<sub>8</sub>]-Tetrahydrofuran verwendet.

#### IV.2.6 UV/VIS-Spektroskopie

Die UV/VIS-Spektren wurden an einem Zweistrahlenspektrometer vom Typ Shimadzu UV-1650PC aufgenommen. Die Messungen erfolgten an stark verdünnten Lösungen in Quarzglasküvetten.

### IV.3 Chemikalien

Folgende käuflich erhältlichen Chemikalien wurden eingesetzt:

Aceton (Biesterfeld)

Acetonitril (Fisher Scientific)

Ammoniakwasser (Grüssing: 25% Lösung in Wasser)

Anilin (Acros)

Bariumchlorid Dihydrat (Riedel de Haën)

Benzylbromid (Merck)

Bis(phenoxy)chlorphosphanoxid (Alfa Aesar)

Boran-Tetrahydrofuran-Komplex (Alfa Aesar: 1 M Lösung in Tetrahydrofuran)

Brom (Acros)

Brombutan (Acros)

Bromethan (Acros)

2-Brompropan (Acros)

*n*-Butanol (Acros)

*t*-Butylamin (Acros)

1-*n*-Butylimidazol (Alfa Aesar)  
*n*-Butyllithium (Acros: 1.6 M Lösung in Hexanen, Aldrich: 2.1 M in Hexanen)  
*t*-Butyllithium (Acros: 1.5 M Lösung in *n*-Pentan)  
Chloracetaldehyd Diethylacetal (Aldrich)  
Chloroform (Fisher Scientific)  
*m*-Chlorperoxybenzoesäure (Acros)  
2-Chlorpropan (Acros)  
Chlortrimethylsilan (Acros)  
Deuteriochloroform (Eurisotop)  
1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (Acros)  
Dibenzoylperoxid (Aldrich: 97% und 40% in Dibutylphthalat)  
*o*-Dichlorbenzol (Acros)  
Dichlormethan (Biesterfeld)  
Dideuterodichlormethan (Eurisotop)  
Diethylether (VWR)  
Diisopropylamin (Acros)  
Diisopropylchlorphosphan (Acros)  
Dimethylaminodichlorphosphan (Alfa Aesar)  
Dimethylchlorphosphan (Strem)  
Dimethylchlorphosphanoxid (Aldrich)  
Diphenylchlorphosphan (Alfa Aesar)  
Diphenylchlorphosphanoxid (Aldrich)  
*N,N*-Dimethylformamid (Merck)  
Dimethylsulfoxid (Acros)

Diphenyldisulfid (Aldrich)

Eisessig (Merck)

Ethanol (Hofmann: technisch, mit Petrolether vergällt)

Formaldehyd (Grüssing: 37% bzw. 40% in Wasser)

Glyoxal (Acros: 40% in Wasser)

Hexadeuterodimethylsulfoxid (Eurisotop)

Imidazol (ChemPur)

Iod (Grüssing)

Iodethan (Aldrich)

Iodmethan (Acros)

Isopropanol (Biesterfeld)

Kalium (Riedel de Haën)

Kalium-*t*-butoxid (Merck)

Kaliumcarbonat (Riedel de Haën)

Kaliumhydrogenpersulfat (Aldrich)

Kaliumhydroxid (Grüssing)

Kaliumiodid (Riedel der Haen)

12-Krone-4 (Merck)

Magnesium (Merck: Späne nach *Grignard*)

Magnesiumsulfat (Grüssing)

Methanol (Aldrich)

1-Methylimidazol (Acros)

Methylisothiocyanat (Alfa Aesar)

Methylithium (Acros: 1.6 M in Diethylether)



Methyltrifluormethansulfonat (Acros)

Monoperoxyphthalsäure Magnesiumsalz Hexahydrat (Fluka)

Natrium (Riedel de Haën)

Natriumamid (Aldrich)

Natriumborhydrid (Acros)

Natriumhydrid (Aldrich: 97% und 80% in Maschinenöl)

Natriumhydroxid (Grüssing)

Natriumsulfit (Merck)

Nickel(II)chlorid Hexahydrat (Riedel de Haën)

Octadeuterotetrahydrofuran (Eurisotop)

*N,N,N',N',N''*-Pentamethyldiethylentriamin (Aldrich)

*n*-Pentan (Grüssing)

Petrolether 40/60 (Biesterfeld)

Phenyldichlorphosphan (Acros)

Phenylisothiocyanat (Acros)

Phenylquecksilberacetat (Aldrich)

Phosphortribromid (Merck)

Phosphortrichlorid (Fluka)

Phosphortriiodid (Aldrich)

Phosphorylchlorid (Aldrich)

*cis*-[Pt(PhCN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]-Komplex (Strem)

Pyridin (Grüssing)

Quecksilber(II)acetat (Aldrich)

Salzsäure, konzentriert (Merck: 37% in Wasser)

Schwefel, sublimiert (KMF)  
Schwefelsäure, konzentriert (Prolabo: 95-97%)  
Selen (Acros)  
Silber(I)acetat (Aldrich)  
Silber(I)iodid (Acros)  
Silber(I)oxid (Aldrich)  
Tellur (Acros)  
Tetrachlorkohlenstoff (Aldrich)  
Tetradeuteromethanol (Eurisotop)  
Tetrahydrofuran (Fisher Scientific)  
*N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (Aldrich)  
Toluol (Fisher Scientific)  
Triethylamin (Grüssing)  
Triphenylmethylchlorid (Acros)  
Wasserstoffperoxid (Merck: 35% in Wasser)  
Wasserstoffperoxid-Harnstoffaddukt (Fluka)  
Wolframhexacarbonyl (Acros)

Folgende Verbindungen wurden freundlicherweise zur Verfügung gestellt:

Bis(diethylamino)chlorphosphan von Herrn Dietmar Kühlmorgen

Bis(pentafluorphenyl)chlorphosphan

Diisopropylaminodichlorphosphan von Frau Dr. Maren Bode

1,3-Diisopropylimidazol-2-thion von Frau M.Sc. Oana Andreea Cojacaru

Lithiumdiisopropylamid von Frau Dr. Maren Bode

Natriumbis(trimethylsilyl)amid

[W(CO)<sub>5</sub>(MeCN)]-Komplex von Herrn Dietmar Kühlmorgen

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt:

1-*n*-Butyl-3-methylimidazoliumbromid<sup>[349]</sup>

1-*n*-Butyl-3-methylimidazoliumiodid<sup>[216]</sup>

1-*tert*-Butyl-3-methylimidazoliumiodid<sup>[166]</sup>

4,5-Diiodimidazol<sup>[138,139]</sup>

1,3-Dimethylimidazol-2-thion<sup>[25,307]</sup>

1,3-Diphenylimidazol-2-thion<sup>[25]</sup>

Ethylmagnesiumbromid, 2 M Lösung in Diethylether<sup>[350]</sup>

4(5)-Iodimidazol<sup>[114,115]</sup>

Isopropylmagnesiumchlorid, 2 M Lösung in Diethylether<sup>[350]</sup>

1-Isopropyl-3-methylimidazoliumbromid<sup>[215]</sup>

1-Methyl-2-chlorimidazol<sup>[189]</sup>

1-Methyl-4,5-diiodimidazol<sup>[135]</sup>

Methylmagnesiumiodid, 2M Lösung in Diethylether<sup>[350]</sup>

1-Methyl-2-thiophenyl-4,5-dibromimidazol<sup>[150]</sup>

1-Methyl-2,4,5-tribromimidazol<sup>[192]</sup>

[W(CO)<sub>5</sub>(thf)]-Komplex<sup>[169]</sup>

2,4,5-Triiodimidazol<sup>[135]</sup>

1-Triphenylmethyl-4-iodimidazol<sup>[135]</sup>

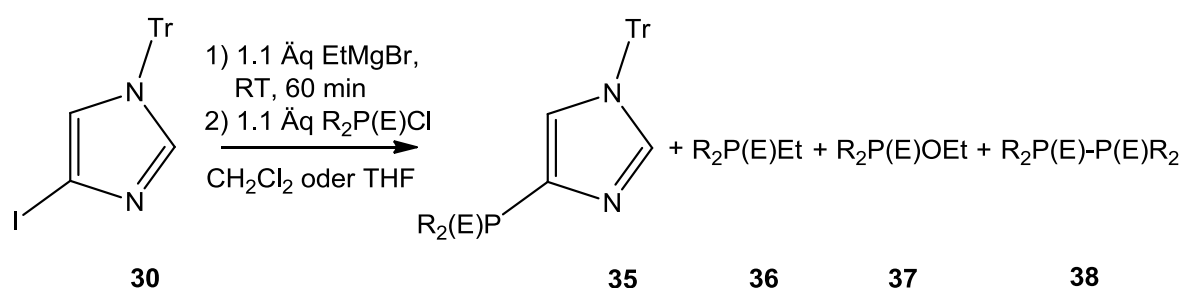
## IV.4 Entsorgung

Alle Arbeiten zur Entsorgung von Chemikalien- und Lösemittelresten wurden unter Beachtung der geltenden Rechtsvorschriften und mit entsprechender Schutzausrüstung in den dafür vorgesehenen Einrichtungen durchgeführt (Laborabzug). Rückstände von Alkalimetallen wurden in reichlich Isopropanol eingegeben, und durch Überführen in die Isopropanolate unschädlich gemacht. Falls möglich, wurden Reste an Lösemitteln durch Destillation zurückgewonnen und wieder verwertet. Anderenfalls wurden die Lösemittelreste gesammelt und der Entsorgung zugeführt. Besondere Vorsicht galt der Entsorgung von Ansätzen, bei denen als kanzerogen eingestuft Verbindungen zum Einsatz kamen. Verwendete Dünnschichtchromatogramme, sowie gebrauchtes Silicagel und Filtrerrückstände, wurden im trockenen Zustand als Feststoffabfälle entsorgt. Leere Chemikalienflaschen wurden mehrfach ausgespült und von allen noch anhaftenden Chemikalienresten befreit, bevor die Etiketten unkenntlich gemacht wurden und die Flaschen als Glas- bzw. Verpackungsmüll entsorgt wurden.

## IV.5 Beschreibung der durchgeführten Versuche

### IV.5.1 Durchgeführte Versuche zu Kapitel II.2

#### IV.5.1.1 Reaktionen von 1-Triphenylmethyl-4-iodimidazol (**30**) mit *Grignard*-Reagenzien und Diorganochlorphosphanen



In einem Schlenkkolben wurde 1 Äquivalent 1-Triphenylmethyl-4-iodimidazol (**30**) eingewogen, gelöst (Tetrahydrofuran oder Dichlormethan) und 1.1 Äquivalente Ethylmagnesiumbromid-Lösung (2 M in Diethylether) über ein Septum hinzugegeben. Anschließend wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt, bevor 1.1

Äquivalente des jeweiligen Diorganochlorphosphans (Diphenylchlorphosphan (**11**), Diphenylchlorphosphanoxid (**12**), Bis(pentafluorophenyl)chlorphosphan (**13**), Diisopropylchlorphosphan (**17**)) ebenfalls unter Argon über das Septum hinzugegeben und dann bei Raumtemperatur (24 h) nachgerührt wurde.

Ein Ansatz wurde durch Zugabe von 10 mL frisch bereiteter wässriger Ammoniumchlorid-Lösung gequentscht, wodurch eine pinke organische und eine farblose wässrige Phase erhalten wurden. Zum Entfernen der Triphenylmethyl-Schutzgruppe wurden 100 mL verdünnte Essigsäure (12% in Wasser) hinzugefügt, wodurch sich die Farbe der organischen Phase über orange zu einem blassgelb veränderte. Es wurde für 30 min zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Phasen mittels Zugabe von 50 mL 0.1 N Salzsäure und 50 mL Dichlormethan getrennt. Die untere, organische Phase war blassgelb und klar. Die wässrige Phase wurde einmal mit 50 mL Dichlormethan extrahiert, die organische Phase dreimal mit je 50 mL 0.1 N Salzsäure. Alle wässrigen bzw. organischen Phasen wurden vereinigt, die wässrigen Phasen anschließend mit Kaliumhydrogencarbonat neutralisiert. Die vereinigte organische Phase wurde im Hochvakuum aufkonzentriert, ein beiger, schaumartiger Feststoff wurde erhalten. Die neutralisierten wässrigen Phasen wurden erneut mit Dichlormethan extrahiert (4 x 50 mL), die zweiten organischen Phasen wurden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration wurde das Filtrat im Hochvakuum vom Dichlormethan befreit. Ein farbloser, öliger Feststoff wurde erhalten.

#### **Analytik:**

UV/Vis-Spektrum der Reaktionsmischung bei Einsatz von **11** (in DCM):

Maxima[nm]/Absorption: 313.10/1.302, 279.50/1.774, 231.00/1.556, 215.50/0.274

Minima[nm]/Absorption: 337.00/0.018, 222.50/0.196, 195.00/0.057

UV/Vis-Spektrum des Triphenylmethylradikals (in Benzol):

Maxima[nm]/Absorption: 538.00/0.002, 418.00/0.035, 311.80/0.672, 276.10/0.854

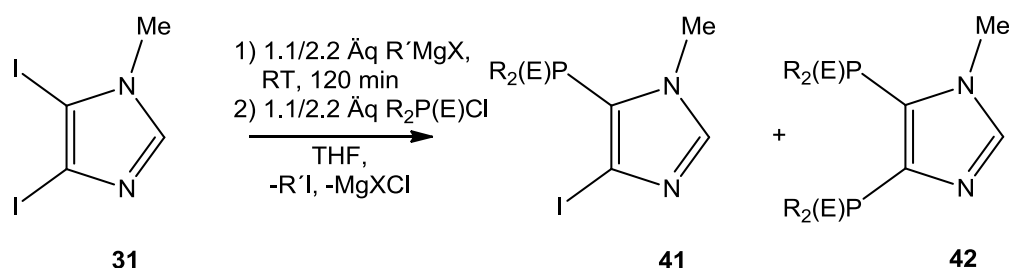
1-Triphenylmethyl-4-diphenylphosphoryl-imidazol (**39**):

$^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 17.2$  (quin br,  $^3J_{\text{P,H}} = 12.7$  Hz)

1-Triphenylmethyl-4-diphenylphosphino-imidazol (40):

$^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = -29.9$  (quin,  $^3J_{\text{P,H}} = 6.4$  Hz)

**IV.5.1.2 Reaktionen von 1-Methyl-4,5-diodimidazol (31) mit Grignard-Reagenzien und Diorganochlorphosphanen**



In einen Schlenkkolben wurde 1 Äquivalent 1-Methyl-4,5-diiodimidazol (**31**) eingewogen und in Tetrahydrofuran gelöst. 1.1 bzw. 2.2 Äquivalente Ethylmagnesiumbromid-, Isopropylmagnesiumchlorid- oder Methylmagnesiumiodid-Lösung (2 M in Diethylether) wurden unter Argon über ein Septum hinzugegeben, anschließend wurde für 2 Stunden nachgerührt, bevor 1.1 bzw. 2.2 Äquivalente des Diorganochlorphosphans (Diphenylchlorphosphan (**11**), Bis(pentafluorophenyl)chlorphosphan (**13**), Bis(phenoxy)chlorphosphanoxid (**14**)) ebenfalls unter Argon über das Septum hinzugegeben wurden. Es wurde für 24 h nachgerührt und der Verlauf der Reaktion per  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie überprüft.

**Analytik:**

1-Methyl-4-iod-5-diphenylphosphino-imidazol (41):

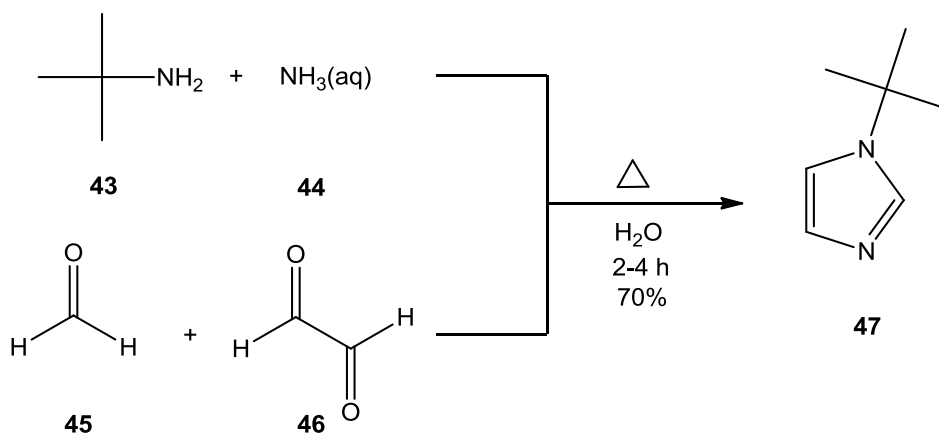
HR-ESI-MS: 392.0012, ber. 393.0018, als  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{IN}_2\text{PH}^+$

$^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = -29.1$

1-Methyl-4,5-bis(diphenylphosphino)-imidazol (42):

$^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = -29.8/-35.9$   $^3J_{\text{P,P}} = 73.8$  Hz

## IV.5.2 Durchgeführte Versuche zu Kapitel II.3

IV.5.2.1 1-*tert*-Butylimidazol (47)

In einen 100 mL Dreihalskolben, verbunden mit zwei Tropftrichtern und einem Rückflusskühler, wurden 50 mL destilliertes Wasser gegeben. In einen Tropftrichter wurden 11.5 mL Glyoxal (40% in Wasser, 0.1 mol) und 8.1 mL Formaldehyd (40% in Wasser, 0.1 mol) gefüllt, in den anderen 10.6 mL *tert*-Butylamin (0.1 mol) und 6.8 mL Ammoniakwasser (25% in Wasser, 0.1 mol). Das Wasser wurde zum Sieden erhitzt, anschließend wurde der Inhalt beider Tropftrichter simultan langsam zutropfen gelassen, wobei sich die Reaktionsmischung braun verfärbte. Nach beendeter Zugabe wurde für 30 min bei 100°C nachgerührt und anschließend auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Das Wasser wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt durch Vakuumdestillation aufgereinigt (Siedepunkt: 53°C/0.9 mbar). Es wurde als sehr schwach blassgelbe Flüssigkeit erhalten.

**Ausbeute:**

8.68 g/9.45 mL = 70%

**Analytik:****Massenspektrometrie:**

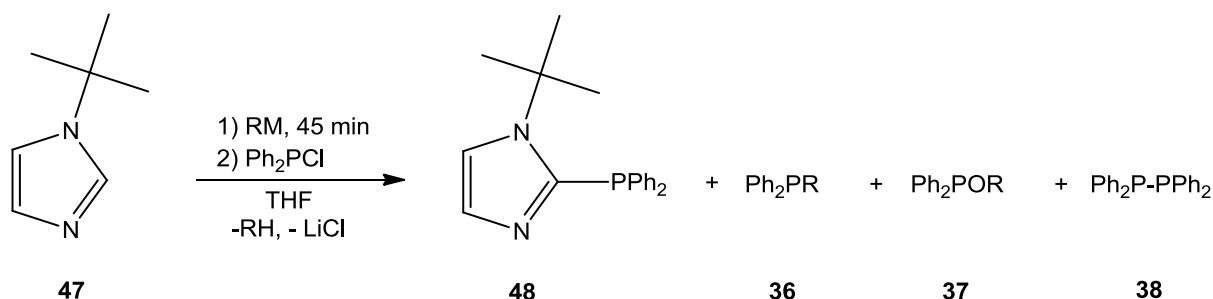
El:  $m/z = 124$  ( $\text{M}^+$ , 92%),  
 $68$  ( $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ , 76%),  
 $57$  ( $\text{C}_4\text{H}_9^+$ , 42%)

NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 7.00$  (s br, 1 H,  $\text{C}^2\text{-H}$ ),  
 6.45 (s br, 1 H,  $\text{C}^5\text{-H}$ ),  
 6.41 (s br, 1H,  $\text{C}^4\text{-H}$ ),  
 0.90 (s, 9H,  $\text{C}_4\text{H}_9$ )

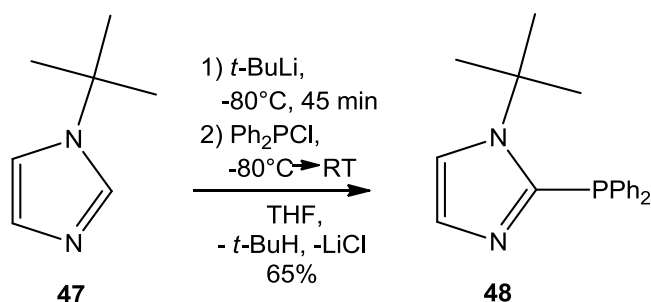
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 134.0$  (s,  $\text{C}^2$ ),  
 128.7 (s,  $\text{C}^5$ ),  
 116.2 (s,  $\text{C}^4$ ),  
 54.4 (s,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{-C}$ ),  
 30.3 (s,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{-CH}_3$ )

**IV.5.2.2 Metallierungsreaktionen an 1-*tert*-Butylimidazol (**47**)**



In ein Schlenkgefäß wurden das Lösemittel (Tetrahydrofuran oder Diethylether) und 1 Äquivalent 1-*tert*-Butylimidazol (**47**) gegeben. Das Schlenkgefäß wurde in einem Kältebad (Ethanol/flüssiger Stickstoff bzw. Eis/Wasser/Salz) auf die entsprechende Temperatur gekühlt und 1 Äquivalent des Metallierungsmittels wurde unter Argon hinzugegeben (Lithiumdiisopropylamid, Natriumbis(trimethylsilyl)amid, Kalium-*tert*-butoxid und die *Lochmann-Schlosser*-Superbase wurden als Lösungen in Tetrahydrofuran hinzugegeben). Ebenso konnte auch eine Lösung von 1-*tert*-Butylimidazol (**47**) zu einer gekühlten Lösung des Metallierungsmittels gegeben werden, ohne dass dies nennenswerten Einfluss auf den Reaktionsverlauf hatte. Es wurde für 45 Minuten bei tiefer Temperatur gerührt, anschließend wurde eine Lösung von Diphenylchlorphosphan (**11**) unter Argon hinzugefügt und es wurde langsam bis auf Raumtemperatur im Kältebad auftauen gelassen. Der Verlauf der Reaktion wurde per  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt.



IV.5.2.3 1-*tert*-Butyl-2-diphenylphosphino-imidazol (**48**)

In einen 250 mL Schlenkkolben mit Septum wurden 100 mL Tetrahydrofuran und 1.35 mL 1-*tert*-Butylimidazol (**47**) (10 mmol) gegeben. Der Kolben wurde in einem Kältebad (Ethanol/flüssiger Stickstoff) auf -80°C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 7 mL *tert*-Butyllithium (1.5 M Lösung in *n*-Pentan, 10.5 mmol) unter Argon hinzugegeben, wobei die Reaktionsmischung sich gelb verfärbte. Es wurde für 45 Minuten bei -80°C gerührt, anschließend wurden 1.85 mL Diphenylchlorphosphan (**11**) (10.3 mmol) unter Argon hinzugegeben, wobei die Reaktionsmischung etwas dunkler wurde. Es wurde langsam im Kältebad bis auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Die Lösemittel wurden im Vakuum entfernt, der hellgelbe Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen und über eine P3-Fritte, welche mit einem Celite-Polster versehen war, filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum aufkonzentriert ( $8 \cdot 10^{-3}$  mbar) und das Rohprodukt wurde anschließend durch Umkristallisation aus 20 mL siedendem Toluol aufgereinigt. Es wurde in Form farbloser Kristalle erhalten.

**Ausbeute:**

2.00 g = 65%

**Analytik:****Schmelzpunkt:**

124°C

**Massenspektrometrie:**

El:  $m/z = 308$  ( $M^+$ , 64%),  
251 ( $M^+ - C_4H_9$ , 100%),  
231 ( $M^+ - C_6H_5$ , 6%),  
183 ( $P(C_6H_5)_2^+$ , 40%),  
174 ( $M^+ - C_4H_9 - C_6H_5$ , 20%),  
69 ( $C_3H_3N_2^+$ , 2%),  
57 ( $C_4H_9^+$ , 3%)

Infrarot-Spektroskopie:

KBr-Pressling:  $\tilde{\nu} = 3102$  und  $2983$  (m,  $\nu(C-H)$ ),  
1434 (vs,  $\nu(P-C_6H_5)$ ),  
1401 (s,  $\nu(C=N)$ ),  
1370 (m,  $\nu(C-C)$ ),  
1246 (vs,  $\delta(C_4H_9)$ ),  
754 und 697 (vs,  $\delta(C_6H_5)$ )

Elementaranalyse:

ber: C 74.01 H 6.86 N 9.08  
gef: C 73.73 H 6.88 N 8.89

Röntgenstrukturanalyse:

IdentCode: GSTR008

Die Verbindung kristallisierte verzwilligt mit zwei unabhängigen Molekülen in der Einheitszelle. Da viele der Reflexe von der Verzwilligung betroffen waren und wegen der Abwesenheit stark streuender Elemente konnte die Strukturlösung nicht vervollständigt werden.

NMR-Spektroskopie:

$^1H$  (THF-( $d_8$ ), RT):  $\delta = 7.58-7.09$  (m, 12 H,  $C^4/C^5-H + C_6H_5$ ),  
1.80 (s, 9H,  $C_4H_9$ )

$^{13}C\{^1H\}$  (THF-( $d_8$ ), RT):  $\delta = 144.5$  (d,  $^1J_{P,C} = 8.7$  Hz,  $C^2$ ),  
138.0 (d,  $^1J_{P,C} = 5.5$  Hz, *ipso*-Phenyl),  
134.3 (d,  $^2J_{P,C} = 21.0$  Hz, *ortho*-Phenyl),  
129.3 (d,  $^{3+4}J_{P,C} = 2.3$  Hz,  $C^5$ ),  
128.6 (s, *para*-Phenyl),

128.1 (d,  $^3J_{P,C} = 7.3$  Hz, *meta*-Phenyl),  
 120.0 (d,  $^{3+4}J_{P,C} = 1.9$  Hz, C<sup>4</sup>),  
 57.0 (d,  $^3J_{P,C} = 1.3$  Hz, *tert*-Butyl-C),  
 31.4 (d,  $^4J_{P,C} = 12.0$  Hz, *tert*-Butyl-CH<sub>3</sub>)

$^{31}\text{P}$  (THF-(d<sub>8</sub>), RT):  $\delta = -23.6$  (quin,  $^3J_{P,H} = 7.6$  Hz)

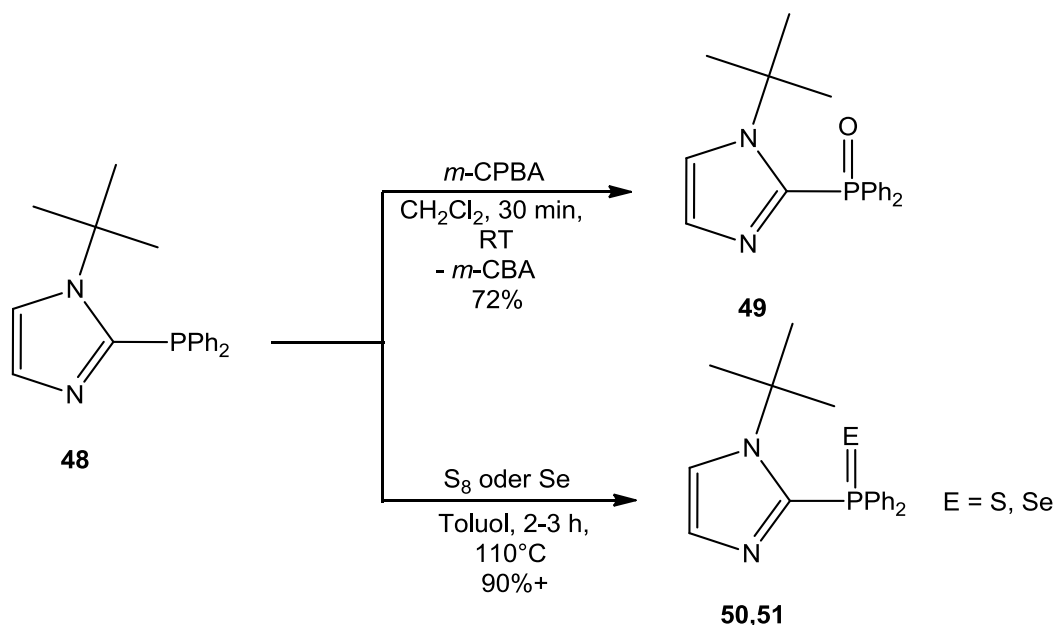
UV/Vis-Spektroskopie:

In *n*-Pentan: Maxima[nm]/Absorption: 251.7/0.5, 228.9/0.4, 220.8/0.5, 207.8/1.0, 204.2/1.1,  
 193.4/0.2

R<sub>f</sub>-Wert :

0.683 (in 1 : 1 Diethylether/Petrolether)

#### IV.5.2.4 1-*tert*-Butyl-2-diphenylphosphoryl-imidazol (**49**)



20 mL Dichlormethan und 617 mg 1-*tert*-Butyl-2-diphenylphosphino-imidazol (**48**) (2 mmol) wurden in einen 50 mL Rundkolben gegeben. 345 mg *meta*-Chlorperoxybenzoesäure (2 mmol) wurden hinzugefügt und es wurde für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (5 cm Aluminiumoxid in Petrolether, -20°C, Durchmesser 3 cm, Argon) aufgereinigt. Als Eluenten wurden Petrolether/Diethylether-Gemische verwendet,

beginnend bei 3 : 1, endend bei reinem Diethylether. Das Produkt befand sich in der fünften 250 mL Fraktion.

**Ausbeute:**

467 mg = 72%

**Analytik:**

**Schmelzpunkt:**

145°C

**Massenspektrometrie:**

HR-EI-MS: 324.1389, ber. 324.1391

EI:  $m/z = 324$  ( $M^+$ , 64%),

268 ( $M^+ - C_4H_9$ , 100%),

191 ( $M^+ - C_4H_9 - C_6H_5$ , 65%)

**Infrarot-Spektroskopie:**

KBr-Pressling:  $\tilde{\nu} = 3049, 2983$  und  $2971$ (w, v(C-H)),

1440 (vs, v(P-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)),

1413 (vs, v(C=N)),

1373 (s, v(C-C)),

1254 (vs, v(P=O))

**Elementaranalyse:**

ber: C 70.36 H 6.53 N 8.64

gef: C 69.01 H 6.37 N 8.65

**Röntgenstrukturanalyse:**

IdentCode: GSTR021

**NMR-Spektroskopie:**

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 7.77\text{-}7.43$  (m, 10 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  
 7.28 (pt, 1H,  $^3\text{+}^4J_{\text{H,H}} = 1.2$  Hz,  $\text{C}^5\text{-H}$ ),  
 7.19 (pt, 1H,  $^3\text{+}^4J_{\text{H,H}} = 1.2$  Hz,  $\text{C}^4\text{-H}$ ),  
 1.76 (s br, 9 H,  $\text{C}_4\text{H}_9$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 139.4$  (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 147.7$  Hz,  $\text{C}^2$ ),  
 133.0 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 113.2$  Hz, *ipso*-Phenyl),  
 130.9 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 9.7$  Hz, *ortho*-Phenyl),  
 130.6 (d,  $^4J_{\text{P,C}} = 2.9$  Hz, *para*-Phenyl),  
 127.5 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 18.1$  Hz,  $\text{C}^5$ ),  
 127.3 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 12.6$  Hz, *meta*-Phenyl),  
 120.8 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 3.2$  Hz,  $\text{C}^4$ ),  
 57.5 (s, *tert*-Butyl-C),  
 30.3 (s, *tert*-Butyl- $\text{CH}_3$ )

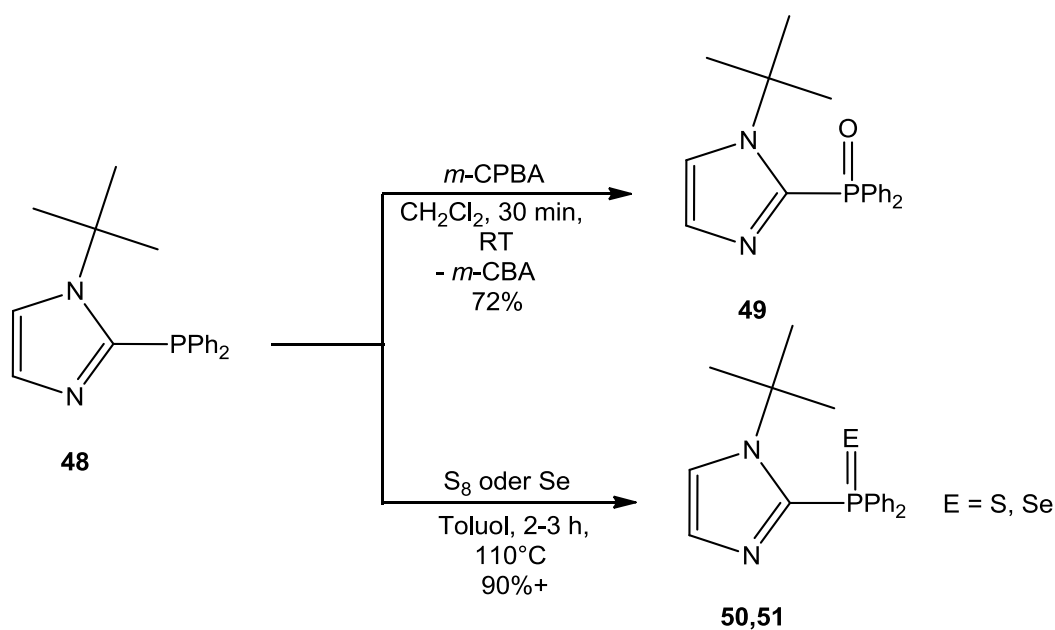
$^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 21.7$  (quin,  $^3J_{\text{P,H}} = 12.1$  Hz)

UV/Vis-Spektroskopie:

In Diethylether: Maxima[nm]/Absorption: 272.80/0.046, 225.80/0.776, 208.60/0.821,  
 200.20/0.205

Minima[nm]/Absorption: 290.20/0.000, 271.00/0.042, 217.00/0.669, 201.60/0.167,  
 190.80/0.131

#### IV.5.2.5 1-*tert*-Butyl-2-diphenylthiophosphoryl-imidazol (50) und 1-*tert*-Butyl-2-diphenylselenophosphoryl-imidazol (51)



In einen 50 mL Rundkolben mit Rückflusskühler wurden 10 mL Toluol, 927 mg 1-*tert*-Butyl-2-diphenylphosphino-imidazol (**48**) ( 3 mmol) und 3 mmol elementarer Schwefel bzw. Selen gegeben. Es wurde für 3 Stunden auf 110°C erhitzt und anschließend langsam auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, wobei das Produkt sich in Form farbloser Kristalle abschied. Die so erhaltenen Kristalle wurden mehrfach mit *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum ( $8 \cdot 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

1-*tert*-Butyl-2-diphenylthiophosphoryl-imidazol (**50**):

**Ausbeute:**

951 mg = 93%

**Analytik:**

Schmelzpunkt:

174°C

Massenspektrometrie:

HR-EI-MS: 340.1160, ber. 340.1163

El:  $m/z$  = 340 ( $M^+$ , 50%),  
307 ( $M^+ - S$ , 5%),  
284 ( $M^+ - C_4H_9$ , 100%)

Infrarot-Spektroskopie:

KBr-Pressling:  $\tilde{\nu}$  = 3103 und 2971 (w,  $\nu(C-H)$ ),  
1436 (vs,  $\nu(P-C_6H_5)$ ),  
1401 (m,  $\nu(C=N)$ ),  
1371 (m,  $\nu(C-C)$ ),  
650 (vs,  $\nu(P=S)$ )

Elementaranalyse:

ber: C 67.04 H 6.22 N 8.23  
gef: C 65.54 H 6.21 N 8.06

Röntgenstrukturanalyse:

IdentCode: GSTR034

NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 7.66\text{-}7.34$  (m, 10 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  
7.27 (pt, 1H,  $^3\text{+}^4J_{\text{H,H}} = 1.4$  Hz,  $\text{C}^5\text{-H}$ ),  
7.05 (pt, 1H,  $^3\text{+}^4J_{\text{H,H}} = 1.4$  Hz,  $\text{C}^4\text{-H}$ ),  
1.72 (s br, 9 H,  $\text{C}_4\text{H}_9$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 138.9$  (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 129.0$  Hz,  $\text{C}^2$ ),  
133.3 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 94.0$  Hz, *ipso*-Phenyl),  
131.1 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 10.6$  Hz, *ortho*-Phenyl),  
130.3 (d,  $^4J_{\text{P,C}} = 3.0$  Hz, *para*-Phenyl),  
127.5 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 18.0$  Hz,  $\text{C}^5$ ),  
127.2 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 13.0$  Hz, *meta*-Phenyl),  
122.4 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 2.5$  Hz,  $\text{C}^4$ ),  
58.3 (s, *tert*-Butyl-C),  
30.6 (s, *tert*-Butyl- $\text{CH}_3$ )

$^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 39.5$  (quin,  $^3J_{\text{P,H}} = 13.3$  Hz)

UV/Vis-Spektroskopie:

In Diethylether: Maxima[nm]/Absorption: 209.20/1.048, 197.40/0.216, 241.80/0.602  
Minima[nm]/Absorption: 315.40/0.007, 200.80/0.183, 191.20/0.159

1-*tert*-Butyl-2-diphenylselenophosphoryl-imidazol (51):

**Ausbeute:**

1.06 g = 91%

**Analytik:**

Schmelzpunkt:

204°C

Massenspektrometrie:

HR-EI-MS: 384.0631, ber. 388.0608

El:  $m/z = 388$  ( $M^+$ , 57%),  
332 ( $M^+ - C_4H_9$ , 52%),  
308 ( $M^+ - Se$ , 44%)

Infrarot-Spektroskopie:

KBr-Pressling:  $\tilde{\nu} = 3102$  und  $2970$  (w,  $\nu(C-H)$ ),  
1436 (vs,  $\nu(P-C_6H_5)$ ),  
1401 (s,  $\nu(C=N)$ ),  
1370 (m,  $\nu(C-C)$ ),  
754 und 686 (vs,  $\delta(C_6H_5)$ )

Elementaranalyse:

ber: C 58.92 H 5.46 N 7.23

gef: C 58.82 H 5.40 N 7.03

Röntgenstrukturanalyse:

IdentCode: GSTR032

NMR-Spektroskopie:

$^1H$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta = 7.77-7.15$  (m, 12 H,  $C^4/C^5-H+C_6H_5$ ),  
1.72 (s br, 9 H,  $C_4H_9$ )

$^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta = 137.2$  (d,  $^1J_{P,C} = 119.0$  Hz,  $C^2$ ),  
132.2 (d,  $^1J_{P,C} = 84.7$  Hz, *ipso*-Phenyl),  
131.7 (d,  $^2J_{P,C} = 11.0$  Hz, *ortho*-Phenyl),  
130.4 (d,  $^4J_{P,C} = 3.2$  Hz, *para*-Phenyl),  
127.7 (d,  $^3J_{P,C} = 17.5$  Hz,  $C^5$ ),  
127.2 (d,  $^3J_{P,C} = 13.3$  Hz, *meta*-Phenyl),  
122.8 (d,  $^3J_{P,C} = 2.3$  Hz,  $C^4$ ),  
58.5 (s, *tert*-Butyl-C),  
30.8 (s, *tert*-Butyl- $CH_3$ )

$^{31}P$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta = 30.6$   $^1J_{Se,P} = 740.0$  Hz (quin,  $^3J_{P,H} = 12.7$  Hz)

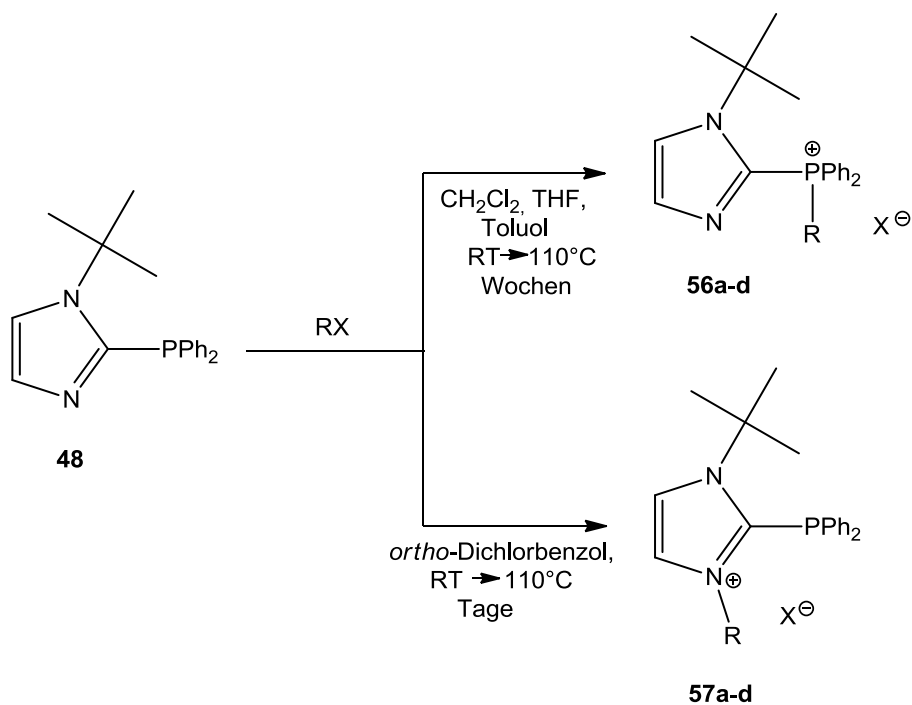


UV/Vis-Spektroskopie:

In Diethylether: Maxima[nm]/Absorption: 209.60/1.248, 193.40/0.236

Minima[nm]/Absorption: 351.60/0.001, 196.20/0.201

**IV.5.2.6 Alkylierungsreaktionen von 1-*tert*-Butyl-2-diphenylphosphino-imidazol (48)**



In ein Schlenkgefäß wurden je 1 Äquivalent 1-*tert*-Butyl-2-diphenylphosphino-imidazol (**48**) und Alkylierungsmittel (**a**) Benzylbromid, **b**) Bromethan, **c**) Iodethan, **d**) Iodmethan)

sowie das Lösemittel (Dichlormethan, Tetrahydrofuran, Toluol, *ortho*-Dichlorbenzol) gegeben. Es wurden sowohl Versuche bei Raumtemperatur, als auch solche bei erhöhten Temperaturen durchgeführt (bis zur jeweiligen Siedetemperatur des Lösemittels). Der Verlauf der Reaktionen wurde per  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie überprüft.

**Analytik:**

1-*tert*-Butyl-2-imidazolylbenzyldiphenylphosphoniumbromid (56a):

$^{31}\text{P}$  (THF, RT):  $\delta = 17.2$

1-*tert*-Butyl-2-imidazolethyldiphenylphosphoniumbromid (56b):

$^{31}\text{P}$  (THF, RT):  $\delta = 17.9$

1-*tert*-Butyl-2-imidazolethyldiphenylphosphoniumiodid (56c):

$^{31}\text{P}$  (THF, RT):  $\delta = 18.3$

1-*tert*-Butyl-2-imidazolymethyldiphenylphosphoniumiodid (56d):

$^{31}\text{P}$  (DCM, RT):  $\delta = 18.8$

1-*tert*-Butyl-2-diphenylphosphino-3-benzylimidazoliumbromid (57a):

$^{31}\text{P}$  (THF, RT):  $\delta = -23.8$

1-*tert*-Butyl-2-diphenylphosphino-3-ethylimidazoliumbromid (57b):

$^{31}\text{P}$  (THF, RT):  $\delta = -25.4$

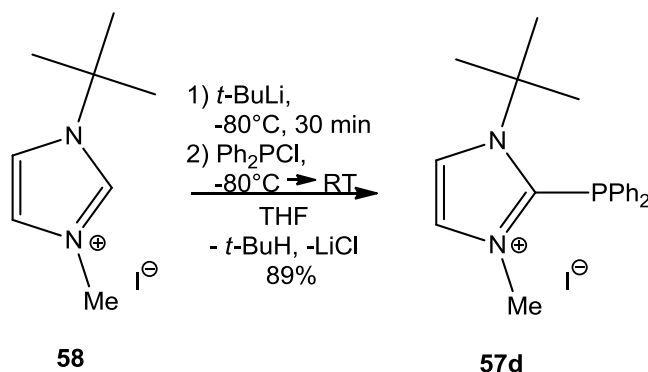
1-*tert*-Butyl-2-diphenylphosphino-3-ethylimidazoliumiodid (57c):

$^{31}\text{P}$  (THF, RT):  $\delta = -26.6$

1-*tert*-Butyl-2-diphenylphosphino-3-methylimidazoliumiodid (57d):

$^{31}\text{P}$  (DCM, RT):  $\delta = -35.0$

#### IV.5.2.7 1-*tert*-Butyl-2-diphenylphosphino-3-methylimidazoliumiodid (**57d**)



100 mL Tetrahydrofuran und 3.87 g 1-*tert*-Butyl-3-methylimidazoliumiodid (**58**) (14.8 mmol), hergestellt durch Reaktion von 1-*tert*-Butylimidazol (**47**) mit Iodmethan in siedendem Methanol,<sup>[166]</sup> wurden in einen vorbereiteten 250 mL Schlenkkolben mit Septum gegeben. Der Kolben wurde in einem Kältebad (Ethanol/flüssiger Stickstoff) auf -80°C gekühlt und 22.2 mL *tert*-Butyllithium (1.5 M Lösung in *n*-Pentan, 14.8 mmol) wurden langsam unter Argon hinzugefügt, wobei die Reaktionsmischung sich tiefrot verfärbte. Nach 45 Minuten Rühren bei -80°C wurden 2.66 mL Diphenylchlorphosphan (**11**) (14.8 mmol) unter Argon hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde langsam bis auf Raumtemperatur im Kältebad auftauen gelassen. Die Lösemittel wurden im Vakuum entfernt und der erhaltene zähflüssige dunkelrote Rückstand wurde in 20 mL destilliertem Wasser aufgenommen, wobei die rote Farbe verschwand. Der so erhaltene hygroskopische, blass pastell-orange Feststoff wurde mehrfach mit Wasser und anschließend *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet ( $8 \cdot 10^{-3}$  mbar).

#### Ausbeute:

5.91 g = 89%

#### Analytik:

#### Schmelzpunkt:

190°C

Massenspektrometrie:

HR-ESI-MS: 323.1674, ber. 323.1672, als C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>P<sup>+</sup>

Infrarot-Spektroskopie:

KBr-Pressling:  $\tilde{\nu}$  = 2978 (w, v(C-H)),  
1434 (s, v(P-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)),  
746 und 700 (vs,  $\delta$ (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>))

Elementaranalyse:

ber: C 53.35 H 5.37 N 6.22 S -  
gef: C 48.80 H 5.62 N 5.58 S 1.60

NMR-Spektroskopie:

<sup>1</sup>H (DMSO-(d<sub>6</sub>), RT):  $\delta$  = 7.57-7.30 (m, 12 H, C<sup>4</sup>/C<sup>5</sup>-H + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),  
3.75 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>),  
1.62 (s br, 9 H, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (DMSO-(d<sub>6</sub>), RT):  $\delta$  = 139.0 (s br, C<sup>2</sup>),  
131.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 5.2 Hz, *ipso*-Phenyl),  
133.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 20.5 Hz, *ortho*-Phenyl),  
130.1 (s, *para*-Phenyl),  
129.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.5 Hz, *meta*-Phenyl),  
128.3 (d, <sup>3+4</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.5 Hz, C<sup>5</sup>),  
125.8 (d, <sup>3+4</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.5 Hz, C<sup>4</sup>),  
60.0 (s, *tert*-Butyl-C),  
34.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 10.0 Hz, N-CH<sub>3</sub>),  
28.9 (s br, *tert*-Butyl-CH<sub>3</sub>)

<sup>31</sup>P (DMSO-(d<sub>6</sub>), RT):  $\delta$  = -35.0 (quin br, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 7.7 Hz)

UV/Vis-Spektroskopie:

In Dichlormethan: Maxima[nm]/Absorption : 394.80/0.008, 231.20/0.988, 222.00/0.294,  
208.40/0.387, 199.80/0.225, 193.60/0.249  
Minima[nm]/Absorption: 320.40/0.017, 222.80/0.283, 220.60/0.264, 200.60/0.196,  
195.60/0.179

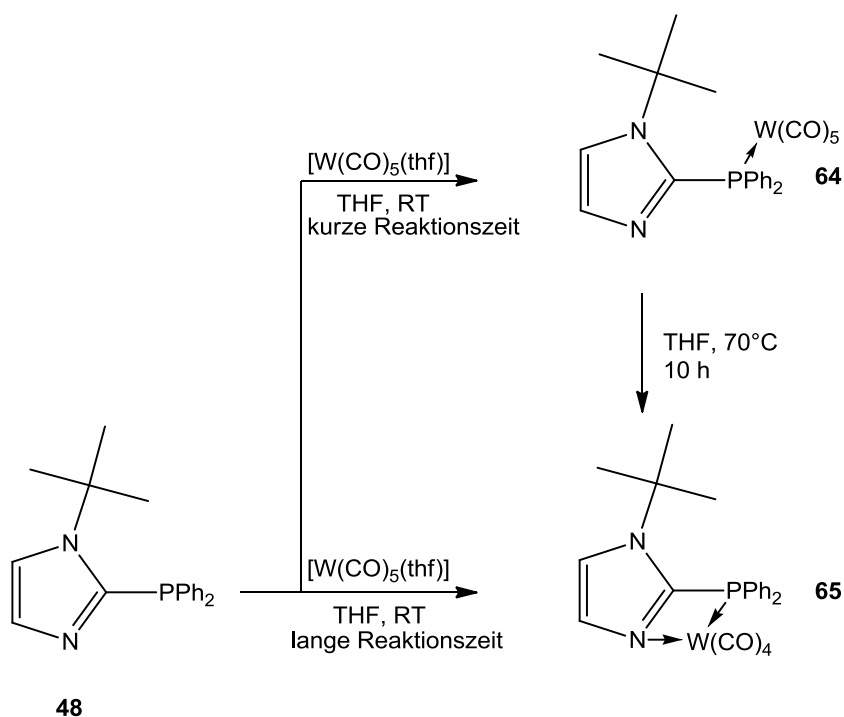
**IV.5.2.8 Reaktionen von 1-*tert*-Butyl-2-diphenylphosphino-3-methylimidazolium-iodid (57d) mit [W(CO)<sub>5</sub>(thf)]-Komplex, Methyltrifluormethansulfonat und Boran-Tetrahydrofuran-Komplex**

In ein vorbereitetes Schlenkrohr wurden 90.1 mg 1-*tert*-Butyl-2-diphenylphosphino-3-methylimidazoliumiodid (**57d**) (0.2 mmol) eingewogen und in 5 mL Tetrahydrofuran suspendiert. Bei Raumtemperatur wurden 0.2 mmol Reagenz ( $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{MeCN})]$ -Komplex, Methyltrifluormethansulfonat oder Boran-Tetrahydrofuran-Komplex [1 M Lösung in Tetrahydrofuran]) hinzugegeben und es wurde für 3 Stunden gerührt. Der Verlauf der Reaktionen wurde per  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie überprüft.

#### IV.5.2.9 Reaktionen von 1-*tert*-Butyl-2-diphenylphosphino-imidazol (**48**) mit $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ -Komplex, $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{MeCN})]$ -Komplex und Wolframhexacarbonyl

Reaktion mit  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ -Komplex:

$[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ -Komplex wurde durch photochemische Reaktion von 1 g Wolframhexacarbonyl (2.84 mmol) mit 250 mL Tetrahydrofuran bei  $-10^\circ\text{C}$  über 30 Minuten in Form einer kräftig hellgelb gefärbten Lösung erhalten.<sup>[169]</sup> Von dieser wurde etwa die Hälfte mittels eines Winkelstücks in einen 250 mL Dreihalskolben mit Tropftrichter umgefüllt. In den Tropftrichter wurde eine Lösung von 154.2 mg 1-*tert*-Butyl-2-diphenylphosphino-imidazol (**48**) (0.5 mmol) in 15 mL Tetrahydrofuran gegeben.



Der Kolben wurde in einem Eis/Wasserbad auf 0°C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde die Lösung langsam hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde langsam im Kältebad auftauen und über Nacht Rühren gelassen. Das Tetrahydrofuran wurde im Vakuum entfernt, ein gelber Feststoff wurde erhalten. Laut  $^{31}\text{P}$ -NMR-Untersuchung enthielt dieser Verbindung **64** als einzige phosphorhaltige Verbindung. Es wurde versucht, diesen säulenchromatographisch aufzureinigen (11 cm Silicagel in Petrolether/Diethylether 1 : 1, -10°C, Durchmesser 1 cm, Argon). Die Fraktionen wurden in 100 mL Schlenkkolben aufgefangen, es handelte sich bei ihnen um abwechselnd je zwei farblose (F1 und F3) bzw. gelbe Fraktionen (F2 und F4). Die Auswertung der NMR-Daten ergab, dass es sich bei Fraktion 1 um Wolframhexacarbonyl, bei Fraktion 2 um ein Gemisch mehrerer Verbindungen, unter Anderem **48** und **65**, handelte, bei Fraktion 3 um Verbindung **48** und bei Fraktion 4 um Verbindung **64**. Versuche zur weiteren Aufreinigung oder Kristallisation von Verbindung **64** schlugen fehl, es wurden lediglich Kristalle von Wolframhexacarbonyl gebildet.

Um die Reaktivität von Verbindung **64** näher zu untersuchen, wurde sie (ca. 100 mg) in 20 mL Tetrahydrofuran gelöst und auf 50°C bzw. später 70°C erhitzt, wobei eine zunehmende Grünbraunfärbung der Reaktionsmischung beobachtet wurde. Der Verlauf der Reaktion wurde mit  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt.

#### Reaktion mit $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{MeCN})]$ -Komplex:

62 mg 1-*tert*-Butyl-2-diphenylphosphino-imidazol (**48**) (0.2 mmol) wurden in einem Schlenkrohr in 5 mL Tetrahydrofuran gelöst. 74 mg  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{MeCN})]$ -Komplex (0.2 mmol) wurden hinzugefügt und es wurde bei Raumtemperatur für 24 Stunden gerührt.

#### Reaktion mit Wolframhexacarbonyl:

308 mg 1-*tert*-Butyl-2-diphenylphosphino-imidazol (**48**) (1 mmol) wurden in einem Schlenkrohr in 10 mL Toluol gelöst. 311 mg Wolframhexacarbonyl (1 mmol) wurden hinzugefügt und es wurde bei 110°C für insgesamt 8 Stunden erhitzt.

**Analytik:**

Pentacarbonyl-[1-*tert*-butylimidazol-2-yl-(diphenylphosphino)-κP]wolfram(0) (64):

Massenspektrometrie:

EI:  $m/z = 604$  ( $M^+ - CO$ , 20%),  
       548 ( $M^+ - 3CO$ , 76%),  
       520 ( $M^+ - 4CO$ , 50%),  
       492 ( $M^+ - 5CO$ , 92%),  
       308 ( $M^+ - W(CO)_5$ , 50%),  
       251 ( $M^+ - W(CO)_5 - C_4H_9$ , 100%),  
       185 ( $P(C_6H_5)_2^+$ , 5%),  
       183 ( $W$ , 40%)

NMR-Spektroskopie:

$^1H$  ( $C_6D_6$ , RT):  $\delta = 7.49-7.42$  (m, 4 H, *ortho*-Phenyl),  
       7.18 (d,  $^3J_{H,H} = 1.3$  Hz, 1H,  $C^5$ -H),  
       6.94 - 6.88 (m, 6H, *meta/para*-Phenyl),  
       6.78 (d,  $^3J_{H,H} = 1.3$  Hz, 1H,  $C^4$ -H),  
       0.67 (s br, 9 H,  $C_4H_9$ )

$^{13}C\{^1H\}$  ( $C_6D_6$ , RT):  $\delta = 200.0$  (d,  $^1J_{W,C} = 24.6$  Hz, *trans*-CO),  
       197.3 (d,  $^1J_{W,C} = 7.1$  Hz, *cis*-CO),  
       139.3 (d,  $^1J_{P,C} = 66.6$  Hz,  $C^2$ ),  
       135.6 (d,  $^1J_{P,C} = 40.1$  Hz, *ipso*-Phenyl),  
       130.7 (d,  $^2J_{P,C} = 11.6$  Hz, *ortho*-Phenyl),  
       129.9 (d,  $^{3+4}J_{P,C} = 1.9$  Hz,  $C^5$ ),  
       128.7 (d,  $^4J_{P,C} = 1.9$  Hz, *para*-Phenyl),  
       127.3 (d,  $^3J_{P,C} = 9.7$  Hz, *meta*-Phenyl),  
       123.9 (s br,  $C^4$ ),  
       57.1 (d,  $^3J_{P,C} = 1.3$  Hz, *tert*-Butyl-C),  
       30.2 (s, *tert*-Butyl- $CH_3$ )

$^{31}P$  ( $C_6D_6$ , RT):  $\delta = 21.3$   $^1J_{W,P} = 254.3$  Hz

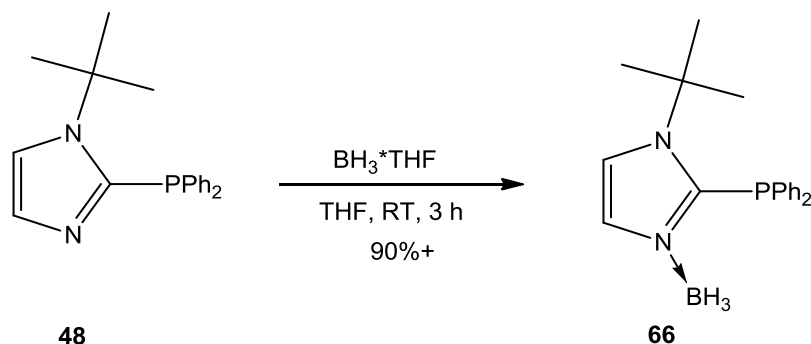
R<sub>f</sub>-Wert: 0.242 (in Diethylether/Petrolether 1 : 1)

Tetracarbonyl-[1-*tert*-butylimidazol-2-yl-(diphenylphosphino)-κN,P]wolfram(0) (65):

$^{31}P$  (THF, RT):  $\delta = 14.4$   $^1J_{W,P} = 193.3$  Hz

$R_f$ -Wert: 0.875 (in Diethylether/Petrolether 1 : 1)

#### IV.5.2.10 1-*tert*-Butyl-2-diphenylphosphino-3-boran-imidazol (66)



617 mg 1-*tert*-Butyl-2-diphenylphosphino-imidazol (**48**) (2 mmol) und 20 mL Tetrahydrofuran wurden in einen 50 mL Schlenkkolben gegeben. 2 mL Boran-Tetrahydrofuran-Komplex (1 M Lösung in Tetrahydrofuran, 2 mmol) wurden hinzugefügt und es wurde bei Raumtemperatur für 3 Stunden gerührt. Das Tetrahydrofuran wurde im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand wurde mehrfach mit *n*-Pentan gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum ( $8 \cdot 10^{-3}$  mbar) wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

#### Ausbeute:

580 mg = 90%

#### Analytik:

#### Schmelzpunkt:

130°C

#### Massenspektrometrie:

HR-ESI-MS: 345.1669, ber. 345.1664, als  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{BN}_2\text{PNa}^+$

#### Infrarot-Spektroskopie:

KBr-Pressling:  $\tilde{\nu} = 3048$  (w,  $\nu(\text{C-H})$ ),  
 2981 (m,  $\nu(\text{C-H})$ ),



2413 (v(B-H) E),  
2363 (v(B-H) A'),  
1435 (vs, v(P-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)),  
756 und 692 (s, δ(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>))

Elementaranalyse:

ber: C 70.83 H 7.51 N 8.69 S -  
gef: C 67.37 H 7.04 N 8.17 S 0.01

NMR-Spektroskopie:

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, RT): δ = 7.57-7.21 (m, 12 H, C<sup>4</sup>/C<sup>5</sup>-H+C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),  
1.89 (s br, 9 H, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>),  
1.66 (s br, 3H, BH<sub>3</sub>)

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, RT): δ = -20.6

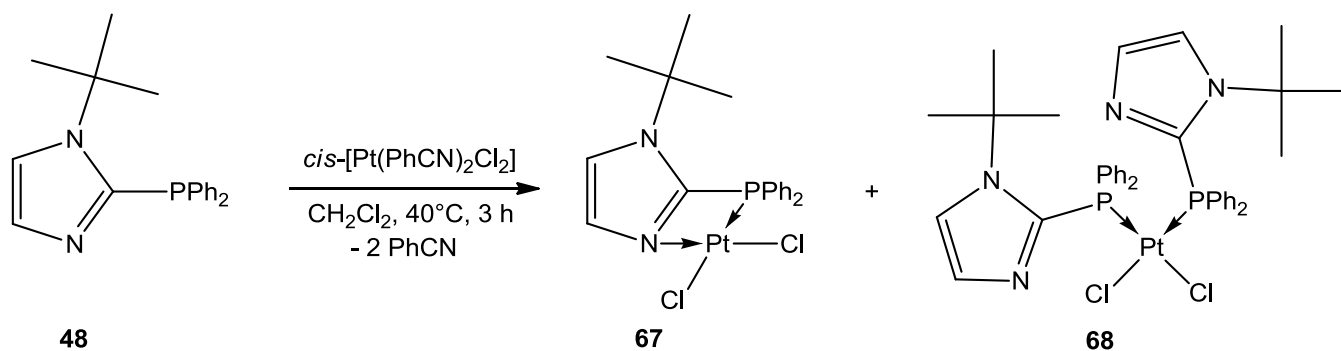
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, RT): δ = 141.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 40.1 Hz, C<sup>2</sup>),  
133.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 21.3 Hz, *ipso*-Phenyl),  
132.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 20.7 Hz, *ortho*-Phenyl),  
131.7 (d, <sup>3+4</sup>J<sub>P,C</sub> = 5.2 Hz, C<sup>5</sup>),  
130.0 (s, *para*-Phenyl),  
127.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 29.1 Hz, *meta*-Phenyl),  
120.0 (d, <sup>3+4</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.2 Hz, C<sup>4</sup>),  
59.5 (s, *tert*-Butyl-C),  
30.6 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 13.6 Hz, *tert*-Butyl-CH<sub>3</sub>)

<sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>, RT): δ = - 19.5 (s br)

UV/Vis-Spektroskopie:

In Diethylether: Maxima[nm]/Absorption: 241.20/0.676, 209.60/1.138, 199.80/0.261  
Minima[nm]/Absorption: 344.40/0.008, 337.80/0.010, 234.20/0.666, 201.00/0.225

**IV.5.2.11 Reaktion von 1-*tert*-Butyl-2-diphenylphosphino-imidazol (48) mit *cis*-[Pt(PhCN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]-Komplex**



10 mL Dichlormethan und 309 mg 1-*tert*-Butyl-2-diphenylphosphino-imidazol (**48**) (1 mmol) wurden in einen Schlenkkolben gegeben. 472 mg *cis*-[Pt(PhCN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]-Komplex (1 mmol) wurden hinzugefügt und die Reaktionsmischung wurde für 3 Stunden auf 40°C erwärmt. Der Verlauf der Reaktion wurde per <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie verfolgt.

### Analytik:

*cis*-Dichlor-[1-*tert*-butyl-2-imidazolyl-(diphenylphosphino)-κN,P]platin(II) (**67**):

HR-ESI-MS: 538.0818, ber. 538.0779, als C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>ClN<sub>2</sub>Ppt<sup>+</sup>

<sup>31</sup>P (DCM, RT): δ = -25.4 <sup>1</sup>J<sub>Pt,P</sub> = 3756.2 Hz

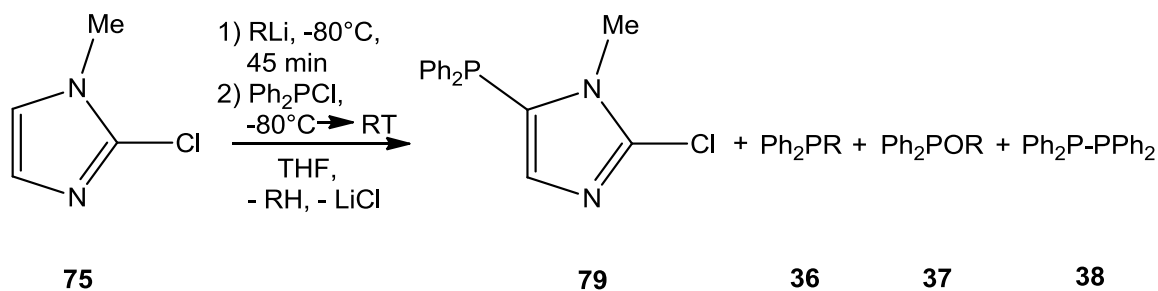
*cis*-Dichlor-bis[1-*tert*-butyl-2-imidazolyl-(diphenylphosphino)-κP]platin(II) (**68**):

HR-ESI-MS: 846.2222, ber. 846.2221, als C<sub>38</sub>H<sub>42</sub>ClN<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pt<sup>+</sup>

<sup>31</sup>P (DCM, RT): δ = 10.9 <sup>1</sup>J<sub>Pt,P</sub> = 3898.6 Hz

## IV.5.3 Durchgeführte Versuche zu Kapitel II.4

### IV.5.3.1 Metallierungsreaktionen an 1-Methyl-2-chlorimidazol (**75**)



1 Äquivalent 1-Methyl-2-chlorimidazol (**75**) wurde in einem Schlenkgefäß im Lösemittel (Diethylether oder Tetrahydrofuran) gelöst. In einem Kältebad (Ethanol/flüssiger Stickstoff) wurde es auf kälter  $-80^\circ\text{C}$  gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde das Metallierungsmittel (*n*-Butyllithium, Lithiumdiisopropylamid wurde als Lösung in Tetrahydrofuran hinzugefügt) hinzugegeben und es wurde bei tiefer Temperatur nachgerührt. Alternativ dazu konnte auch eine Lösung des Imidazols zu einer gekühlten Lösung des Metallierungsmittels gegeben werden, ohne dass dies nennenswert den Reaktionsverlauf beeinflusste. Diphenylchlorphosphan (**11**) wurde pur oder als Lösung im Lösemittel hinzugegeben und es wurde langsam im Kältebad bis auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Der Reaktionsverlauf wurde per  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie überwacht.

Ein Ansatz wurde aufgearbeitet, indem die Lösemittel im Vakuum entfernt wurden. Der gelbliche Rückstand wurde mehrfach mit destilliertem Wasser und anschließend *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum ( $8 \cdot 10^{-3}$  mbar) getrocknet. Ein blassgelber Feststoff wurde erhalten.

### Analytik:

1,1'-Dimethyl-5,5'-bis(diphenylphosphino)-2,2'-bis-1*H*-imidazol (**83**):

Schmelzpunkt:

>>  $220^\circ\text{C}$

Massenspektrometrie:

El:  $m/z = 530$  ( $\text{M}^+$ , 100%),  
 $439$  ( $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3$ , 38%),  
 $265$  ( $1/2 \text{M}^+$ , 12%),

183 (P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 8%)

<sup>31</sup>P (Et<sub>2</sub>O, RT): δ = -16.9

1-Methyl-2-chlor-5-diphenylphosphino-imidazol (79):

HR-ESI-MS: 301.0656, ber. 301.0661, als C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>P<sup>+</sup>

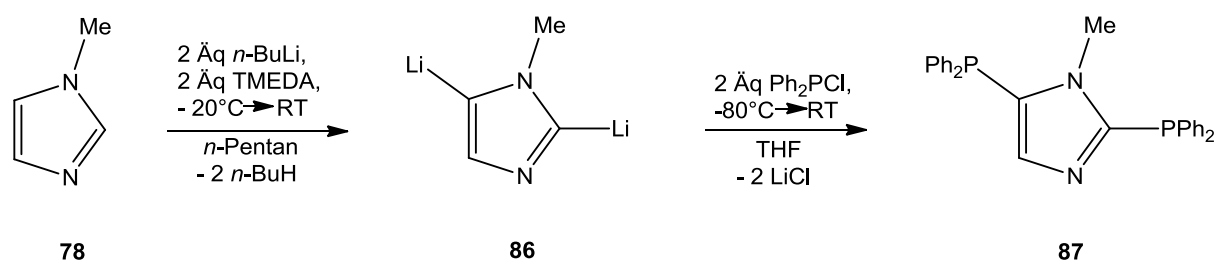
NMR-Spektroskopie:

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, RT) : δ = 7.24 (m, 10 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),  
6.48 (s, 1H, C<sup>4</sup>-H),  
3.38 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, RT) : δ = 136.3 (d, *J*<sub>P,C</sub> = 3.2 Hz, C<sup>4</sup>),  
135.9 (d, *J*<sub>P,C</sub> = 4.0 Hz, C<sup>2</sup>),  
133.9 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>P,C</sub> = 5.6 Hz, *ipso*-Phenyl),  
133.3 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>P,C</sub> = 20.0 Hz, *ortho*-Phenyl),  
129.7 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>P,C</sub> = 8.8 Hz, C<sup>5</sup>),  
129.4 (s, *para*-Phenyl),  
128.8 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>P,C</sub> = 7.2 Hz, *meta*-Phenyl),  
32.2 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>P,C</sub> = 11.2 Hz, N-CH<sub>3</sub>)

<sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>, RT): δ = -32.3 (m br)

#### IV.5.3.2 Reaktion zur Dilithiierung von 1-Methylimidazol (78)<sup>[196]</sup>



In ein Schlenkgefäß wurden 3.75 mL *n*-Pentan und 1.6 mL TMEDA (10.6 mmol) gegeben. Das Gefäß wurde in einem Kältebad (Ethanol, flüssiger Stickstoff) auf -20°C gekühlt. 5.65 mL *n*-Butyllithium (9.04 mmol) wurden unter Argon hinzugefügt, gefolgt von 0.36 mL *N*-Methylimidazol (78) (4.52 mmol). Ein blassgelber Feststoff fiel aus der Reaktionsmischung aus. Nach beendeter Zugabe wurde das Kältebad entfernt und es wurde für 1 h bei

Raumtemperatur nachgerührt. Anschließend wurde das Gefäß in einem Kältebad auf  $-65^{\circ}\text{C}$  gekühlt und die gelbe Suspension wurde in 18 mL Tetrahydrofuran vorsichtig aufgenommen. 1.62 mL Diphenylchlorphosphan (**11**) (9.02 mmol) wurden unter Argon hinzugefügt und es wurde langsam im Kältebad bis auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Die Reaktionsmischung nahm einen orangen Farbton an. Der Verlauf der Reaktion wurde per  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie überwacht. Am nächsten Morgen wurde ein Überschuss Selen zur Reaktionsmischung gegeben und es wurde weiter bei Raumtemperatur gerührt.

**Analytik:**

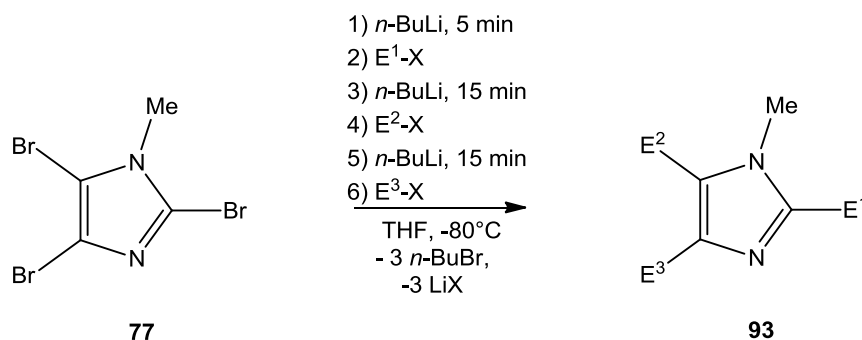
1-Methyl-2,5-bis(diphenylphosphino)imidazol (**87**):

$^{31}\text{P}$  (THF, RT):  $\delta = -30.0/-32.0$   $^{4+5}J_{P,P} = 7.6$  Hz

1-Methyl-2-diphenylselenophosphoryl-5-diphenylphosphino-imidazol:

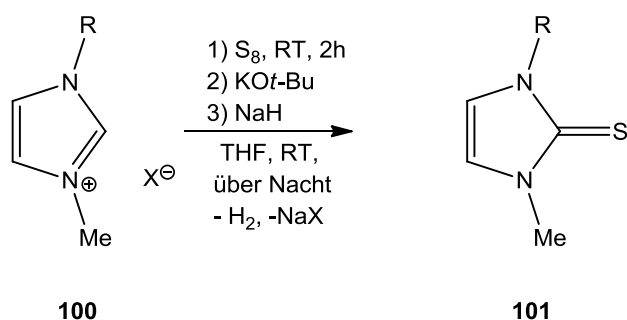
$^{31}\text{P}$  (THF, RT):  $\delta = 16.2/-28.6$   $^{4+5}J_{P,P} = 2.5$  Hz  $^1J_{Se,P} = 760.4$  Hz

**IV.5.3.3 Metallierungsreaktionen an 1-Methyl-2,4,5-tribromimidazol (**77**)**



1 Äquivalent 1-Methyl-2,4,5-tribromimidazol (**77**) wurde in einem Schlenkgefäß in Tetrahydrofuran gelöst und in einem Kältebad (Ethanol/flüssiger Stickstoff) auf  $-80^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Wie in der obigen Abbildung gezeigt, wurden zu verschiedenen Zeiten abwechselnd unter Argon 1 Äquivalent  $n$ -Butyllithium und Elektrophile (Diphenyldisulfid bzw. Diphenylchlorphosphan (**11**)) hinzugegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde langsam im Kältebad bis auf Raumtemperatur auftauen gelassen und der Verlauf der Reaktion mit  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie überprüft.

IV.5.3.4 1-Isopropyl-3-methylimidazol-2-thion (97),<sup>[213]</sup> 1-*n*-Butyl-3-methylimidazol-2-thion (98),<sup>[25]</sup> 1-*tert*-Butyl-3-methylimidazol-2-thion (99)<sup>[214]</sup>



In einen Schlenkkolben wurde das jeweilige Imidazoliumsalz eingewogen. Es wurde in Tetrahydrofuran suspendiert (pro 0.1 mol Edukt ca. 125 mL Tetrahydrofuran). 1 Äquivalent Schwefel (sublimiert) wurde hinzugegeben und es wurde für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt (starken Rührfisch verwenden, da sehr viel Feststoff vorhanden). Anschließend wurde Kalium-*tert*-butoxid (1 mol%) hinzugefügt, wobei ein Teil der Feststoffe sich zu lösen begann und die Reaktionsmischung eine rotbraune Farbe annahm. Der Kolben wurde in ein kaltes Wasserbad gegeben (bei größeren Ansätzen empfiehlt sich ein Eis/Wasser-Bad). 1 Äquivalent Natriumhydrid (am besten 60-80% in Maschieneöl) wurde in Portionen langsam hinzugegeben. Hierbei wurde jeweils gewartet, bis dass die Gasentwicklung so gut wie abgeschlossen war (Blasenzähler). Im Kolben war bei jeder Zugabe heftiges Schäumen sichtbar, verbunden mit einer stufenweisen Farbänderung über dunkelrot und orangebraun zu pastellorange. Im Laufe der Reaktion löste sich das Imidazoliumsalz vollständig auf, dafür begann das Natriumhalogenid auszufallen. Nach der letzten Zugabe an Natriumhydrid wurde solange bei Raumtemperatur nachgerührt, bis dass keine Gasentwicklung mehr feststellbar war (bei Ansatzgröße 0.1 mol über Nacht). Nach beendeter Reaktion war die Reaktionsmischung trübe orange-rosa mit reichlich ausgefallenem, farblosen Feststoff. Von diesem wurde über eine P3-Fritte mit Celite-Polster abfiltriert (die gesamte Aufarbeitung sollte stets im möglichst geschlossenen Abzug erfolgen, da möglicherweise gebildete Nebenprodukte stark unangenehm riechen können, alle verwendeten Kolben sind mit Oxidationsmitteln vor der eigentlichen Reinigung zu behandeln). Das blassgelbe, klare Filtrat wurde aufgefangen und im Vakuum von den Lösemitteln befreit. Der erhaltene Rückstand wurde mehrfach mit *n*-Pentan gewaschen, um die Rückstände an Maschieneöl zu entfernen. Anschließend wurde er im Falle von **97** und **99** aus siedendem Wasser

umkristallisiert. Die gebildeten nadeligen Kristalle (**97**: farblos, **99**: gelb) wurden abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Sie wurde an Luft und später im Vakuum ( $8 \cdot 10^{-3}$  mbar) trocknen gelassen. Im Falle von **98** wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Durchmesser 8 cm, Füllhöhe 10 cm Kieselgel, in Petrolether/Diethylether 2 : 1, RT, ohne Schutzgas). Es wurde zuerst mit 2 : 1 Petrolether/Diethylether eluiert (1200 mL), anschließend mit reinem Diethylether (3800 mL). Die Fraktionen wurden in 1000 mL Kolben aufgefangen. Der farblose Vorlauf wurde verworfen. Das gelbe Produkt befand sich in den Fraktionen 2-5. Die Fraktionen wurden im Vakuum aufkonzentriert. Eine sehr viskose, dunkelgelbe Flüssigkeit wurde erhalten.

1-Isopropyl-3-methylimidazol-2-thion (**97**):

**Ausbeute:**

9.69 g = 62%

**Analytik:**

Schmelzpunkt:

88°C

NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta$  = 6.37 (s br, 2H,  $\text{C}^4+\text{C}^5\text{-H}$ ),  
4.43 (hept,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 1H,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{-CH}$ ),  
3.01 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ),  
0.76 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 6H,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{-CH}_3$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta$  = 160.3 (s, C=S),  
118.0 (s,  $\text{C}^5$ ),  
112.7 (s,  $\text{C}^4$ ),  
48.3 (s,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{-CH}$ ),  
34.3 (s, N- $\text{CH}_3$ ),  
21.3 (s,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{-CH}_3$ )

1-*n*-Butyl-3-methylimidazol-2-thion (**98**):

**Ausbeute:**

110.51 g = 81%

**Analytik:**

Schmelzpunkt:

bei RT flüssig

NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta$  = 6.45 (s br, 2H,  $\text{C}^4+\text{C}^5\text{-H}$ ),  
3.66 (m, 2H,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{-CH}_2$ ),  
3.22 (s br, 3H,  $\text{N-CH}_3$ ),  
1.36 (m, 2H,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{-CH}_2$ ),  
0.98 (m, 2H,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{-CH}_2$ ),  
0.55 (t br,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, 3H,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{-CH}_3$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta$  = 161.4 (s,  $\text{C}=\text{S}$ ),  
117.6 (s,  $\text{C}^5$ ),  
116.5 (s,  $\text{C}^4$ ),  
47.2 (s,  $n\text{-Butyl-CH}_2$ ),  
34.7 (s,  $\text{N-CH}_3$ ),  
30.4 (s,  $n\text{-Butyl-CH}_2$ ),  
19.1 (s,  $n\text{-Butyl-CH}_2$ ),  
13.4 (s,  $n\text{-Butyl-CH}_3$ )

1-tert-Butyl-3-methylimidazol-2-thion (99):

**Ausbeute:**

21.08 g = 77%

**Analytik:**

Schmelzpunkt:

52°C

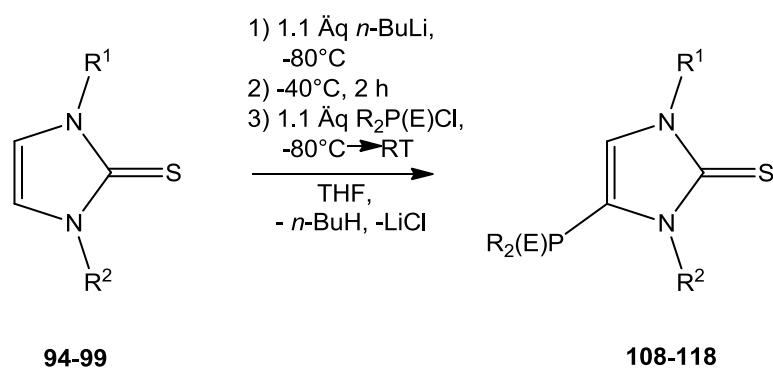
NMR-Spektroskopie:



$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 6.77$  (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.6$  Hz, 1H,  $\text{C}^5\text{-H}$ ),  
 6.65 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.6$  Hz, 1H,  $\text{C}^4\text{-H}$ ),  
 3.50 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ),  
 1.73 (s, 9H,  $\text{C}_4\text{H}_9$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 159.9$  (s, C=S),  
 133.2 (s,  $\text{C}^5$ ),  
 127.6 (s,  $\text{C}^4$ ),  
 58.0 (s, *tert*-Butyl-C),  
 34.0 (s, N- $\text{CH}_3$ ),  
 27.2 (s, *tert*-Butyl- $\text{CH}_3$ )

#### IV.5.3.5 Metallierungsreaktionen an Imidazol-2-thionen mit Diorganochlorphosphanen



In einen Schlenkkolben wurde 1 Äquivalent Imidazol-2-thion gegeben und in Tetrahydrofuran gelöst (pro 10 mmol Edukt 100 mL). Der Kolben wurde in einem Kältebad (Ethanol/fl. Stickstoff) auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 1.1 Äquivalente *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexanen) unter Argon über ein Septum hinzugegeben. Es wurde im Kältebad langsam bis auf  $-40^\circ\text{C}$  auftauen gelassen. Diese Temperatur wurde für 2 Stunden gehalten. Anschließend wurde wieder auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlt und 1.1 Äquivalente des Diorganochlorphosphans wurden unter Argon über das Septum hinzugefügt. Das Septum wurde gegen einen gefetteten Stopfen getauscht und es wurde über Nacht langsam im Kältebad bis auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Das Tetrahydrofuran wurde im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen und über eine P3-Fritte mit Celite-Polster filtriert. Das Filtrat wurde in Vakuum aufkonzentriert und das erhaltene Rohprodukt, mit Ausnahme von **110** und **111**, durch Umkristallisation aus siedendem Toluol aufgereinigt. Farblose bis leicht gelbliche Kristalle wurden erhalten, **110** und **111** waren zähflüssige farblose bis gelbliche Flüssigkeiten. Die erhaltene Produkte

wurden mehrfach mit *n*-Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum ( $8 \cdot 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

1,3-Dimethyl-4-bis(diethylamino)phosphino-imidazol-2-thion (110):

**Ausbeute:**

4.72 g = 78%

**Analytik:**

**Schmelzpunkt:**

bei RT flüssig

**Massenspektrometrie:**

HR-EI-MS: 302.1694, ber. 302.1694

EI:  $m/z = 302$  ( $M^+$ , 91%),  
230 ( $M^+ - N(C_2H_5)_2$ , 100%),  
159 ( $M^+ - 2N(C_2H_5)_2$ , 96%),  
104 ( $N(C_2H_5)_2^+$ , 25%)

**Infrarot-Spektroskopie:**

Nujol:  $\tilde{\nu} = 3136$  (w,  $\nu(C-H)$ ),  
1383 (vs,  $\nu(C=N)$ ),  
1182 (vs,  $\nu(C=S)$ ),  
670 (s,  $\nu(P-N)$ )

**NMR-Spektroskopie:**

$^1H$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta = 6.53$  (d,  $^3J_{P,H} = 2.5$  Hz, 1H,  $C^5-H$ ),  
3.55 (s br, 3H,  $N^1-CH_3$ ),  
3.50 (s br, 3H,  $N^3-CH_3$ ),  
3.01 (dq,  $^2J_{P,H} = 10.7$  Hz,  $^3J_{H,H} = 7.1$  Hz, 8H,  $CH_2$ ),  
1.01 (t,  $^3J_{H,H} = 7.1$  Hz, 12H,  $CH_3$ )

$^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta = 164.5$  (s br,  $C=S$ ),  
129.6 (d,  $^1J_{P,C} = 3.2$  Hz,  $C^4$ ),  
121.3 (d,  $^2J_{P,C} = 8.8$  Hz,  $C^5$ ),

42.8 (d,  $^2J_{P,C} = 17.6$  Hz, CH<sub>2</sub>),  
35.1 (s, N<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>),  
33.6 (d,  $^3J_{P,C} = 5.6$  Hz, N<sup>3</sup>-CH<sub>3</sub>),  
14.5 (d,  $^3J_{P,C} = 4.0$  Hz, CH<sub>3</sub>)

<sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>, RT): δ = 72.9 (nonett,  $^3J_{P,H} = 10.7$  Hz)

UV/Vis-Spektroskopie:

In Dichlormethan: Maxima[nm]/Absorption: 277.40/0.828, 229.60/0.344, 224.60/0.214,  
217.20/0.221, 212.20/0.227, 204.80/0.240  
Minima[nm]/Absorption: 324.60/0.005, 236.40/0.318, 225.40/0.203, 222.60/0.104,  
216.60/0.104, 216.60/0.173, 211.20/0.114

1,3-Dimethyl-4-bis(dimethylamino)phosphino-imidazol-2-thion (111):

**Ausbeute:**

1.97 g = 80%

**Analytik:**

Schmelzpunkt:

bei RT flüssig

Massenspektrometrie:

HR-EI-MS: 246.1065, ber. 246.1068

EI:  $m/z = 246$  (M<sup>+</sup>, 100%),  
202 (M<sup>+</sup>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 92%),  
159 (M<sup>+</sup>-2N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 44%),  
44 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>, 40%)

NMR-Spektroskopie:

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, RT): δ = 6.46 (s br, 1H, C<sup>5</sup>-H),  
3.60 (s br, 3H, N<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>),  
3.30 (s br, 3H, N<sup>3</sup>-CH<sub>3</sub>),  
2.50 (d br,  $^3J_{P,H} = 8.9$  Hz, 12H, P(N-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, RT): δ = 164.4 (s br, C=S),  
128.7 (s br, C<sup>4</sup>),

122.1 (d,  $^2J_{P,C} = 9.1$  Hz, C<sup>5</sup>),  
40.9 (d,  $^2J_{P,C} = 17.5$  Hz, P(N-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  
34.9 (s br, N<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>),  
32.9 (s br, N<sup>3</sup>-CH<sub>3</sub>)

<sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>, RT):  $\delta = 79.7$  (tridecalett,  $^3J_{P,H} = 8.9$  Hz)

1,3-Diphenyl-4-bis(dimethylamino)phosphino-imidazol-2-thion (112):

**Ausbeute:**

2.63 g = 83%

**Analytik:**

Schmelzpunkt:

146°C

Massenspektrometrie:

HR-EI-MS: 370.1374, ber. 370.1381

El:  $m/z = 370$  (M<sup>+</sup>, 84%),  
326 (M<sup>+</sup>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 54%),  
281 (M<sup>+</sup>-2N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 100%),  
44 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>, 24%)

Infrarot-Spektroskopie:

KBr-Pressling:  $\tilde{\nu} = 2962$  (w,  $\nu$ (C-H)),  
1593 (m,  $\nu$ (C=C)),  
1497 (s,  $\nu$ (P-C=C)),  
1382 (m,  $\nu$ (C=N)),  
695 (m,  $\nu$ (P-N))

Elementaranalyse:

ber: C 61.60 H 6.26 N 15.12 S 8.66  
gef: C 61.43 H 6.23 N 14.90 S 8.65

Röntgenstrukturanalyse:

IdentCode: GSTR107

NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 7.61\text{-}7.28$  (m, 10H,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-H}$ ),  
6.82 (d, 1H,  $^3J_{\text{P,H}} = 2.5$  Hz,  $\text{C}^5\text{-H}$ ),  
2.39 (d,  $^3J_{\text{P,H}} = 8.9$  Hz, 12H,  $\text{P}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 165.7$  (s,  $\text{C}=\text{S}$ ),  
137.4 (s, *ipso*-Phenyl),  
137.0 (s, *ipso*-Phenyl),  
129.4 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 4.5$  Hz,  $\text{C}^4$ ),  
128.1 (s, *ortho*-Phenyl),  
127.7 (s, *para*-Phenyl),  
125.2 (s, *meta*-Phenyl),  
122.0 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 8.4$  Hz,  $\text{C}^5$ ),  
40.9 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 18.8$  Hz,  $\text{P}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$ )

$^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 79.4$  (tridecalett,  $^3J_{\text{P,H}} = 8.9$  Hz)

UV/Vis-Spektroskopie:

In *n*-Pentan: Maxima[nm]/Absorption: 289.5/0.379, 231.5/0.767, 212.5/0.191

1,3-Dimethyl-4-diphenylphosphino-imidazol-2-thion (**113**):

**Ausbeute:**

2.47 g = 79%

**Analytik:**

Schmelzpunkt:

187°C

Massenspektrometrie:

HR-EI-MS: 312.0846, ber. 312.0850

EI:  $m/z = 312$  ( $\text{M}^+$ , 100%),  
235 ( $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$ , 5%),  
221 ( $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3$ , 44%),

183 (P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 8%

Infrarot-Spektroskopie:

KBr-Pressling:  $\tilde{\nu}$  = 3155 und 3042 (w, v(C-H)),  
1570 (m, v(C=C)),  
1476 (m, v(P-C=C)),  
1435 (s, v(P-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)),  
1389 (s, v(C=N)),  
1190 (s, v(C=S)),  
755, 743 und 700 (s,  $\delta$ (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>))

Elementaranalyse:

ber: C 65.37 H 5.49 N 8.97 S 10.27  
gef: C 65.32 H 5.51 N 8.95 S 10.32

Röntgenstrukturanalyse:

IdentCode: GSTR058

NMR-Spektroskopie:

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, RT):  $\delta$  = 7.35-7.24 (m, 10H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),  
6.02 (s br, 1H, C<sup>5</sup>-H),  
3.48 (s br, 3H, N<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>),  
3.43 (s br, 3H, N<sup>3</sup>-CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, RT):  $\delta$  = 165.1 (s, C=S),  
133.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 20.3 Hz, *ortho*-Phenyl),  
132.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.2 Hz, *ipso*-Phenyl),  
129.4 (s, *para*-Phenyl),  
128.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.2 Hz, *meta*-Phenyl),  
126.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 10.7 Hz, C<sup>4</sup>),  
124.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.8 Hz, C<sup>5</sup>),  
35.9 (s, N<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>),  
33.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 9.5 Hz, N<sup>3</sup>-CH<sub>3</sub>)

<sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>, RT):  $\delta$  = -31.5 (quin, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 6.4 Hz)

UV/Vis-Spektroskopie:

In Diethylether: Maxima[nm]/Absorption: 267.20/0.600, 209.00/0.909, 198.60/0.279,  
195.20/0.267, 193.60/0.250

Minima[nm]/Absorption: 362.60/0.011, 231.80/0.396, 199.60/0.246, 196.60/0.241,  
194.40/0.240, 191.80/0.210

1,3-Diphenyl-4-diphenylphosphino-imidazol-2-thion (114):

**Ausbeute:**

2.26 g = 82%

**Analytik:**

Schmelzpunkt:

213°C

Massenspektrometrie:

HR-EI-MS: 436.1165, ber. 436.1163

El:  $m/z$  = 436 ( $M^+$ , 100%),  
403 ( $M^+ - S$ , 24%),  
359 ( $M^+ - C_6H_5$ , 28%),  
328 ( $M^+ - S - C_6H_5$ , 4%),  
183 ( $P(C_6H_5)_2^+$ , 10%),  
77 ( $C_6H_5^+$ , 14%)

Infrarot-Spektroskopie:

KBr-Pressling:  $\tilde{\nu}$  = 3064 und 3011 (w,  $\nu(C-H)$ ),  
1593 (m,  $\nu(C=C)$ ),  
1496 (vs,  $\nu(P-C=C)$ ),  
1434 (s,  $\nu(P-C_6H_5)$ ),  
1380 (s,  $\nu(C=N)$ ),  
1152 (m,  $\nu(C=S)$ ),  
764, 751 und 699 (s,  $\delta(C_6H_5)$ )

Elementaranalyse:

ber: C 74.29 H 4.85 N 6.42

gef: C 73.97 H 4.83 N 6.32

Röntgenstrukturanalyse:

IdentCode: GSTR080

NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 7.53$  (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$  Hz, 4H, *P-ortho*-Phenyl),  
7.39 (t br,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$  Hz, 4H, *P-meta*-Phenyl),  
7.33-7.22 (m, 12H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  
7.12 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$  Hz, 2H, *N-ortho*-Phenyl),  
6.32 (s br, 1H,  $\text{C}^5\text{-H}$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 167.3$  (s, C=S),  
138.1 (s, *N-ipso*-Phenyl),  
136.3 (s, *N-ipso*-Phenyl),  
133.7 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 20.8$  Hz, *P-ortho*-Phenyl),  
133.1 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 8.0$  Hz, *P-ipso*-Phenyl),  
129.8 (s, *N-ortho*-Phenyl),  
129.6 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 12.8$  Hz,  $\text{C}^4$ ),  
129.1 (s, *N-para*-Phenyl),  
128.9 (d,  $^4J_{\text{P,C}} = 2.4$  Hz, *P-para*-Phenyl),  
128.8 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 7.2$  Hz, *P-meta*-Phenyl),  
128.5 (s, *N-meta*-Phenyl),  
124.5 (s br,  $\text{C}^5$ )

$^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = -31.7$  (quin br,  $^3J_{\text{P,H}} = 9.2$  Hz)

UV/Vis-Spektroskopie:

In Diethylether: Maxima[nm]/Absorption: 301.20/0.228, 209.20/0.819, 199.80/0.230,  
193.20/0.239

Minima[nm]/Absorption: 353.40/0.009, 279.20/0.180, 200.60/0.205, 197.40/0.193

1,3-Diisopropyl-4-diphenylphosphino-imidazol-2-thion (115):

**Ausbeute:**

482 mg = 1.43%

**Analytik:**

Schmelzpunkt:

186°C



Massenspektrometrie:

HR-EI-MS: 368.1481, ber. 368.1476

El:  $m/z = 368$  ( $M^+$ , 100%),  
 335 ( $M^+ - S$ , 30%),  
 326 ( $M^+ - C_3H_6$ , 68%),  
 291 ( $M^+ - C_6H_5$ , 23%),  
 284 ( $M^+ - 2C_3H_6$ , 34%),  
 183 ( $P(C_6H_5)_2^+$ , 26%),  
 77 ( $C_6H_5^+$ , 8%),  
 43 ( $C_3H_6^+$ , 4%)

Infrarot-Spektroskopie:

KBr-Pressling:  $\tilde{\nu} = 3143$  und  $3079$  (w,  $\nu(C-H)$ ),  
 1433 (s,  $\nu(P-C_6H_5)$ ),  
 1410 (s,  $\nu(C=N)$ ),  
 1171 (m,  $\nu(C=S)$ ),  
 752 und 691 (s,  $\delta(C_6H_5)$ )

NMR-Spektroskopie:

$^1H$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta = 7.75-7.02$  (m, 10H,  $C_6H_5$ ),  
 6.03 (s, 1H,  $C^5-H$ ),  
 5.09 (hept,  $^3J_{H,H} = 6.8$  Hz, 1H,  $C_3H_7-CH$ ),  
 1.29 (d,  $^3J_{H,H} = 6.8$  Hz, 6H,  $C_3H_7-CH_3$ )

$^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta = 164.4$  (s br,  $C=S$ ),  
 132.3 (d,  $^2J_{P,C} = 20.7$  Hz, *ortho*-Phenyl),  
 131.6 (d,  $^1J_{P,C} = 2.7$  Hz, *ipso*-Phenyl),  
 129.7 (d,  $^1J_{P,C} = 11.6$  Hz,  $C^4$ ),  
 128.5 (s, *para*-Phenyl),  
 127.8 (d,  $^3J_{P,C} = 7.8$  Hz, *meta*-Phenyl),  
 127.2 (d,  $^2J_{P,C} = 7.1$  Hz,  $C^5$ ),  
 47.4 (s,  $C_3H_7-CH$ ),  
 20.9 (s,  $C_3H_7-CH_3$ )

$^{31}P$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta = -31.2$  (quin,  $^3J_{P,H} = 5.1$  Hz)

UV/Vis-Spektroskopie:

In Diethylether: Maxima[nm]/Absorption: 268.00/0.788, 210.00/0.346, 201.20/0.243  
 Minima[nm]/Absorption: 340.60/0.022, 231.40/0.260, 202.20/0.226, 199.80/0.226

1-Isopropyl-3-methyl-4-diphenylphosphino-imidazol-2-thion (**116**):

**Ausbeute:**

18.00 g = 85%

**Analytik:**

Schmelzpunkt:

132°C

Massenspektrometrie:

HR-EI-MS: 340.1160, ber. 340.1163

El:  $m/z = 340$  ( $M^+$ , 100%),  
298 ( $M^+ - C_3H_6$ , 20%),  
249 ( $M^+ - C_6H_5 - CH_3$ , 9%),  
221 ( $M^+ - C_3H_6 - C_6H_5$ , 6%),  
215 ( $M^+ - C_6H_5 - CH_3 - S$ , 24%),  
207 ( $M^+ - C_3H_6 - C_6H_5 - CH_3$ , 41%),  
183 ( $P(C_6H_5)_2^+$ , 20%),  
44 ( $C_3H_7^+$ , 16%)

Infrarot-Spektroskopie:

KBr-Pressling:  $\tilde{\nu} = 3143, 3051$  und  $2974$  (w,  $\nu(C-H)$ ),  
1584 (w,  $\nu(C=C)$ ),  
1436 (s,  $\nu(P-C_6H_5)$ ),  
1404 (s,  $\nu(C=N)$ ),  
1179 (vs,  $\nu(C=S)$ ),  
751, 745 und 698 (s,  $\delta(C_6H_5)$ )

Elementaranalyse:

ber: C 67.04 H 6.22 N 8.23

gef: C 67.60 H 5.91 N 6.59

NMR-Spektroskopie:

$^1H$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta = 7.42-7.30$  (m, 10H,  $C_6H_5$ ),

6.19 (s, 1H, C<sup>5</sup>-H),  
5.09 (hept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 1H, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-CH),  
3.50 (s, 3H, N<sup>3</sup>-CH<sub>3</sub>),  
1.28 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, RT): δ = 164.4 (s br, C=S),  
133.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 20.1 Hz, *ortho*-Phenyl),  
133.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.3 Hz, *ipso*-Phenyl),  
129.7 (s, *para*-Phenyl),  
129.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.4 Hz, *meta*-Phenyl),  
126.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 12.0 Hz, C<sup>4</sup>),  
119.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.3 Hz, C<sup>5</sup>),  
49.1 (s, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-CH),  
33.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 9.3 Hz, N<sup>3</sup>-CH<sub>3</sub>),  
21.8 (s, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-CH<sub>3</sub>)

<sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>, RT): δ = -31.6 (quin, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 8.1 Hz)

UV/Vis-Spektroskopie:

In Diethylether: Maxima[nm]/Absorption: 268.40/0.464, 208.80/0.854  
Minima[nm]/Absorption: 348.60/0.007, 241.80/0.382

1-*n*-Butyl-3-methyl-4-diphenylphosphino-imidazol-2-thion (**117a**):

**Ausbeute:**

5.96 g = 84% (Isomeregemisch **117a** und **117b**)

**Analytik:**

Schmelzpunkt:

45°C

Massenspektrometrie:

HR-EI-MS: 354.1320, ber. 354.1320

EI: *m/z* = 354 (M<sup>+</sup>, 39%),  
321 (M<sup>+</sup>-S, 22%),  
298 (M<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, 8%),  
203 (M<sup>+</sup>-2(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 100%),  
183 (P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>, 14%),

170 ( $M^+ - 2(C_6H_5) - P$ , 65%),  
 137 ( $M^+ - 2(C_6H_5) - P - S$ , 36%),  
 114 ( $M^+ - 2(C_6H_5) - P - C_4H_8$ , 36%),  
 84 ( $M^+ - 2(C_6H_5) - P - C_4H_8 - S$ , 17%),  
 57 ( $C_4H_9^+$ , 9%)

Infrarot-Spektroskopie:

Nujol:  $\tilde{\nu}$  = 3158 und 3050 (w,  $\nu(C-H)$ ),  
 1552 (m,  $\nu(C=C)$ ),  
 1439 (vs,  $\nu(P-C_6H_5)$ ),  
 1408 (s,  $\nu(C=N)$ ),  
 1179 (m,  $\nu(C=S)$ ),  
 751 und 695 (s,  $\delta-(C_6H_5)$ )

Elementaranalyse:

ber: C 67.77 H 6.54 N 7.90  
 gef: C 67.76 H 6.30 N 7.29

NMR-Spektroskopie:

$^1H$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta$  = 7.30-7.22 (m, 10H,  $C_6H_5$ ),  
 6.03 (s, 1H,  $C^5-H$ ),  
 3.92 (m, 2H,  $C_4H_9-CH_2$ ),  
 3.41 (s, 3H,  $N^3-CH_3$ ),  
 1.60 (q,  $^3J_{H,H} = 7.7$  Hz, 2H,  $C_4H_9-CH_2$ ),  
 1.21 (q,  $^3J_{H,H} = 7.6$  Hz, 2H,  $C_4H_9-CH_2$ ),  
 0.82 (t,  $^3J_{H,H} = 7.4$  Hz, 3H,  $C_4H_9-CH_3$ )

$^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta$  = 164.6 (s, C=S),  
 132.9 (d,  $^2J_{P,C} = 20.3$  Hz, *ortho*-Phenyl),  
 132.7 (d,  $^1J_{P,C} = 7.2$  Hz, *ipso*-Phenyl),  
 129.4 (s, *para*-Phenyl),  
 128.6 (d,  $^3J_{P,C} = 7.2$  Hz, *meta*-Phenyl),  
 126.0 (d,  $^1J_{P,C} = 11.3$  Hz,  $C^4$ ),  
 123.1 (d,  $^2J_{P,C} = 6.0$  Hz,  $C^5$ ),  
 47.4 (s,  $C_4H_9-CH_2$ ),  
 33.2 (d,  $^3J_{P,C} = 9.5$  Hz,  $N^3-CH_3$ ),  
 30.5 (s,  $C_4H_9-CH_2$ ),  
 19.4 (s,  $C_4H_9-CH_2$ ),  
 13.3 (s,  $C_4H_9-CH_3$ )

$^{31}P$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta$  = -31.6 (quin br,  $^3J_{P,H} = 6.4$  Hz)

UV/Vis-Spektroskopie:

In Dichlormethan: Maxima[nm]/Absorption: 373.40/0.044, 270.60/0.922, 248.80/0.781,  
223.00/0.294, 217.40/0.308, 209.80/0.312,  
204.20/0.362, 201.80/0.338, 200.20/0.346  
Minima[nm]/Absorption: 250.80/0.781, 223.80/0.237, 220.00/0.198, 207.80/0.218,  
202.80/0.322, 201.00/0.323

1-*n*-Butyl-3-methyl-5-diphenylphosphino-imidazol-2-thion (**117b**):

Schmelzpunkt:

Bei RT flüssig

NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 6.02$  (s, 1H,  $\text{C}^5\text{-H}$ ),  
3.43 (s, 3H,  $\text{N}^3\text{-CH}_3$ ),  
0.72 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz, 3H,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{-CH}_3$ )

Die übrigen Signale waren vom Hauptisomer **117a** überlagert.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 164.4$  (s, C=S),  
134.8 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 7.2$  Hz, *ipso*-Phenyl),  
133.1 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 20.9$  Hz, *ortho*-Phenyl),  
129.3 (s, *para*-Phenyl),  
128.5 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 7.8$  Hz, *meta*-Phenyl),  
125.9 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 10.7$  Hz,  $\text{C}^5$ ),  
124.3 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 7.2$  Hz,  $\text{C}^4$ ),  
46.5 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 8.4$  Hz,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{-CH}_2$ ),  
34.7 (s,  $\text{N}^3\text{-CH}_3$ ),  
30.1 (d,  $^4J_{\text{P,C}} = 3.0$  Hz,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{-CH}_2$ ),  
19.5 (s,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{-CH}_2$ ),  
13.3 (s,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{-CH}_3$ )

$^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = -35.3$  (s br)

1-*tert*-Butyl-3-methyl-4-diphenylphosphino-imidazol-2-thion (**118**):

Ausbeute:

1.23 g = 59%

Analytik:

Schmelzpunkt:

163°C

Massenspektrometrie:

HR-EI-MS: 354.1323, ber. 354.1320

El:  $m/z = 354$  ( $M^+$ , 48%),  
 298 ( $M^+ - C_4H_9$ , 100%),  
 207 ( $M^+ - C_4H_9 - C_5H_6 - CH_3$ , 66%),  
 183 ( $P(C_6H_5)_2^+$ , 16%)

Infrarot-Spektroskopie:

KBr-Pressling:  $\tilde{\nu} = 3178, 3066, 2984, 2966$  (w,  $\nu(C-H)$ ),  
 1549 (w,  $\nu(C=C)$ ),  
 1475 (m,  $\nu(P-C=C)$ ),  
 1434 (s,  $\nu(P-C_6H_5)$ ),  
 1397 (s,  $\nu(C=N)$ ),  
 1362 (vs,  $\nu(C-C)$ ),  
 1173 (vs,  $\nu(C=S)$ ),  
 756, 741 und 698 (s,  $\delta(C_6H_5)$ )

Elementaranalyse:

ber: C 67.77 H 6.54 N 7.90

gef: C 67.57 H 6.39 N 7.97

NMR-Spektroskopie:

$^1H$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta = 7.32-7.18$  (m, 10H,  $C_6H_5$ ),

6.21 (s, 1H,  $C^5-H$ ),

3.39 (s br, 3H,  $N^3-CH_3$ ),

1.65 (s br, 9H,  $C_4H_9$ )

$^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta = 163.1$  (s, C=S),

132.2 (d,  $^2J_{P,C} = 20.0$  Hz, *ortho*-Phenyl),

132.2 (d,  $^1J_{P,C} = 7.1$  Hz, *ipso*-Phenyl),

128.6 (s, *para*-Phenyl),

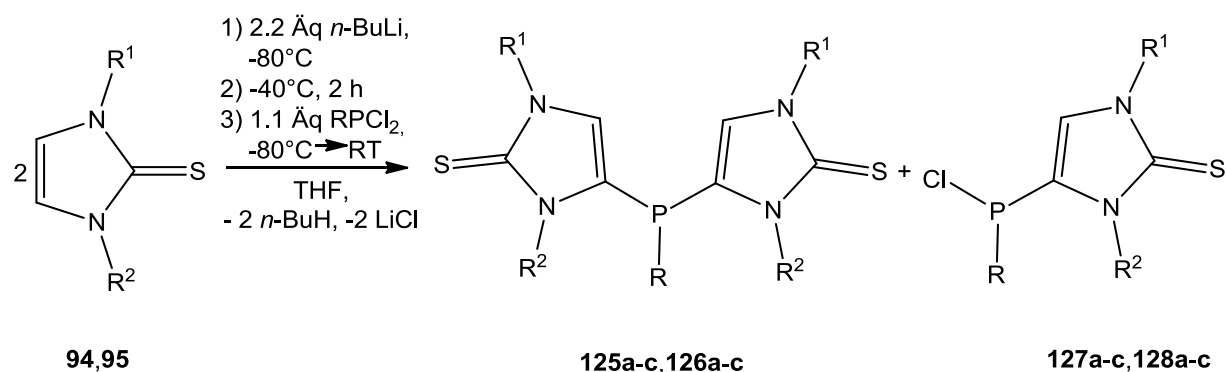
127.9 (d,  $^3J_{P,C} = 7.8$  Hz, *meta*-Phenyl),

123.9 (d,  $^1J_{P,C} = 11.6$  Hz,  $C^4$ ),

120.5 (d,  $^2J_{P,C} = 8.4$  Hz,  $C^5$ ),

58.4 (s,  $C_4H_9-C$ ),

32.4 (d,  $^3J_{P,C} = 9.1$  Hz,  $N^3-CH_3$ ),

27.0 (s, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>)<sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>, RT): δ = -30.3 (quin br, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 8.9 Hz)UV/Vis-Spektroskopie:In Diethylether: Maxima[nm]/Absorption: 283.60/0.524, 273.60/0.540, 248.60/0.448,  
209.00/0.849, 198.80/0.279Minima[nm]/Absorption: 345.40/0.005, 279.60/0.521, 256.00/0.443, 231.60/0.346,  
201.20/0.245**IV.5.3.6 Metallierungsreaktionen an Imidazol-2-thionen mit Organodichlorphosphanen**

In einen Schlenk Kolben wurden 2 Äquivalente Imidazol-2-thion **94**, **95** gegeben und in Tetrahydrofuran gelöst (pro 10 mmol Edukt 100 mL). Der Kolben wurde in einem Kältebad (Ethanol/fl. Stickstoff) auf -80°C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 2.2 Äquivalente *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexanen) unter Argon über ein Septum hinzugegeben. Es wurde im Kältebad langsam bis auf -40°C auftauen gelassen. Diese Temperatur wurde für 2 Stunden gehalten. Anschließend wurde wieder auf -80°C gekühlt und die Lösung des lithiierten Imidazol-2-thions wurde per Umdrückkanüle unter Argon zu einer auf -80°C gekühlten Lösung von 1.1 Äquivalenten des Organodichlorphosphans gegeben. Das Septum wurde gegen einen gefetteten Stopfen getauscht und es wurde über Nacht langsam im Kältebad bis auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Das Tetrahydrofuran wurde im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen und über eine P3-Fritte mit Celite-Polster filtriert. Das Filtrat wurde in Vakuum aufkonzentriert und das erhaltene Rohprodukt durch Umkristallisation aus einem Dichlormethan/*n*-Pentan-Gemisch aufgereinigt. Farblose bis leicht gelbliche Kristalle wurden erhalten. Die erhaltene Produkte

wurden mehrfach mit *n*-Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum ( $8 \cdot 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

Bis(1,3-dimethyl-2-thio-imidazol-4-yl)dimethylaminophosphan (125b):

**Ausbeute:**

2.42 g = 62%

**Analytik:**

Schmelzpunkt:

179°C

Massenspektrometrie:

HR-ESI-MS: 352.0790, ber. 352.0790, als  $C_{12}H_{20}N_5PS_2Na^+$

El:  $m/z = 329$  ( $M^+$ , 100%),

285 ( $M^+ - N(CH_3)_2$ , 72%),

212 ( $M^+ - N(CH_3)_2 - 2S - CH_3$ , 4%)

Infrarot-Spektroskopie:

KBr-Pressling:  $\tilde{\nu} = 3154$  und  $3065$  (w,  $\nu(C-H)$ ),

1574 (m,  $\nu(C=C)$ ),

1492 (s,  $\nu(P-C=C)$ ),

1389 (vs,  $\nu(C=N)$ ),

1181 (s,  $\nu(C=S)$ ),

664 (m,  $\nu(P-N)$ )

Elementaranalyse:

ber: C 43.75 H 6.12 N 21.26 S 19.47

gef: C 43.98 H 6.16 N 20.93 S 19.68

NMR-Spektroskopie:



$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 6.60$  (d,  $^3J_{P,H} = 0.8$  Hz, 2H,  $\text{C}^5\text{-H}$ ),  
3.55 (s br, 3H,  $\text{N}^1\text{-CH}_3$ ),  
3.50 (s br, 3H,  $\text{N}^3\text{-CH}_3$ ),  
2.65 (d,  $^3J_{P,H} = 10.2$  Hz, 6H, P-N- $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 165.5$  (s, C=S),  
125.3 (d,  $^1J_{P,C} = 8.0$  Hz,  $\text{C}^4$ ),  
122.8 (d,  $^2J_{P,C} = 0.8$  Hz,  $\text{C}^5$ ),  
40.8 (d,  $^2J_{P,C} = 16.0$  Hz, P-N- $\text{CH}_3$ ),  
35.2 (s,  $\text{N}^1\text{-CH}_3$ ),  
33.5 (d,  $^3J_{P,C} = 9.6$  Hz,  $\text{N}^1\text{-CH}_3$ )

$^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 14.4$  (hept,  $^3J_{P,H} = 10.2$  Hz)

UV/Vis-Spektroskopie:

In Diethylether: Maxima[nm]/Absorption: 266.40/0.825, 215.40/0.120, 206.40/0.150,  
202.20/0.266

Minima[nm]/Absorption: 341.40/0.006, 221.40/0.105, 205.40/0.137, 192.00/0.210

Bis(1,3-diphenyl-2-thio-imidazol-4-yl)dimethylaminophosphan (**126b**):

**Ausbeute:**

3.85 g = 78%

**Analytik:**

Schmelzpunkt:

217°C

Massenspektrometrie:

HR-EI-MS: 577.1519, ber. 577.1524

El:  $m/z = 577$  ( $\text{M}^+$ , 100%),  
533 ( $\text{M}^+ - \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , 88%),  
326 ( $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{PS}^+$ , 5%),  
251 ( $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{S}^+$ , 20%),  
77 ( $\text{C}_2\text{H}_7\text{NP}^+$ , 15%)

Infrarot-Spektroskopie:

KBr-Pressling:  $\tilde{\nu}$  = 3148 und 3065 (w, v(C-H)),  
1594 (m, v(C=C)),  
1497 (vs, v(P-C=C)),  
1384 (s, v(C=N)),  
1151 (m, v(C=S)),  
691 (s, v(P-N))

NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta$  = 7.54-7.16 (m, 20H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  
6.84 (d,  $^3J_{P,H}$  = 1.1 Hz, 2H,  $\text{C}^5\text{-H}$ ),  
2.38 (d,  $^3J_{P,H}$  = 9.3 Hz, 6H, P-N- $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta$  = 166.9 (s, C=S),  
137.6 (s, N-*ipso*-Phenyl),  
136.6 (s, N-*ipso*-Phenyl),  
129.0 (s, N-*ortho*-Phenyl),  
128.4 (s, N-*para*-Phenyl),  
127.0 (d,  $^1J_{P,C}$  = 12.5 Hz,  $\text{C}^4$ ),  
125.8 (s, N-*meta*-Phenyl),  
123.4 (s,  $\text{C}^5$ ),  
40.8 (d,  $^3J_{P,C}$  = 19.1 Hz, P-N- $\text{CH}_3$ )

$^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta$  = 16.8 (hept,  $^3J_{P,H}$  = 9.3 Hz)

UV/Vis-Spektroskopie:

In Diethylether: Maxima[nm]/Absorption: 392.20/0.010, 305.40/0.413, 277.00/0.295,  
209.40/0.986, 201.60/0.3278, 200.00/0.286  
Minima[nm]/Absorption: 390.20/0.009, 368.20/0.014, 280.00/0.284, 273.60/0.284,  
202.40/0.299, 200.80/0.286

4,8-Bis(dimethylamino)-1,3,5,7-tetramethyl-4,5,7,8-tetrahydro-[1,4]diphosphinino[2,3-*d*:5,6-*d'*]diimidazol-2,6(1*H*,3*H*)-dithion-4,8-dioxid (129):

Schmelzpunkt:

>> 200°C

Massenspektrometrie:

El:  $m/z$  = 434 ( $\text{M}^+$ , 10%),  
418 ( $\text{M}^+ - \text{O}$ , 20%),

- 402 (M<sup>+</sup>-2O, 28%),  
 375 (M<sup>+</sup>-2O-HCN, 5%),  
 358 (M<sup>+</sup>-2O- N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 4%),  
 331 (M<sup>+</sup>-2O- N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-HCN, 18%),  
 314 (M<sup>+</sup>-2O-2N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 100%),  
 281 (M<sup>+</sup>-2O-2N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-S, 13%),  
 258 (M<sup>+</sup>-2O-2N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-S-2CH<sub>3</sub>, 11%),  
 157 (C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>PS<sup>+</sup>, 8%),  
 128 (C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>S<sup>+</sup>, 10%)

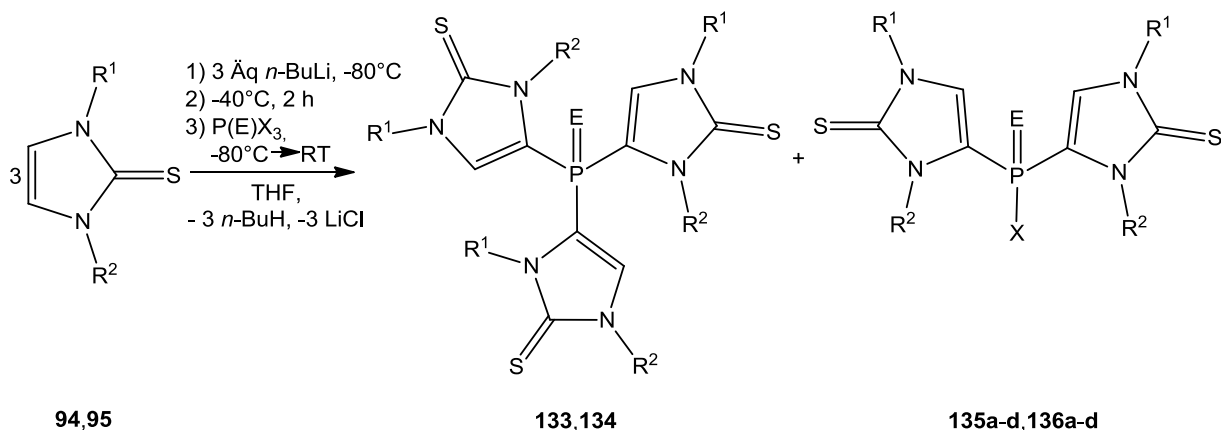
NMR-Spektroskopie:

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, RT): δ = 3.71 (s, 12H, N-CH<sub>3</sub>),  
 2.47 (d br, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 7.6 Hz, 12H, P-N-CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, RT): δ = 166.7 (d, <sup>3+4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.3 Hz, C=S),  
 128.2 (s, C<sup>4</sup>+C<sup>5</sup>),  
 33.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.5 Hz, P-N-CH<sub>3</sub>),  
 33.3 (s, N-CH<sub>3</sub>)

<sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>, RT): δ = 11.3 (hept br, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 7.6 Hz)

**IV.5.3.7 Metallierungsreaktionen an Imidazol-2-thionen mit Trihalogenphosphanen**



In einen Schlenkcolben wurden 4 Äquivalente Imidazol-2-thion gegeben und in Tetrahydrofuran gelöst (pro 10 mmol Edukt 100 mL). Der Kolben wurde in einem Kältebad (Ethanol/fl. Stickstoff) auf -80°C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 4.4 Äquivalente *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexanen) unter Argon über ein Septum hinzugegeben. Es wurde im Kältebad langsam bis auf -40°C auftauen gelassen. Diese Temperatur wurde für 2 Stunden gehalten. Anschließend wurde wieder auf -80°C gekühlt. 1 Äquivalent Trihalogenphosphan

wurden unter Argon über ein Septum hinzugegeben. Das Septum wurde gegen einen gefetteten Stopfen getauscht und es wurde über Nacht langsam im Kältebad bis auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Der Verlauf der Reaktion wurde per  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie überwacht.

### IV.5.3.8 Scrambling-Reaktionen

In einem Schlenkgefäß wurde 1 Äquivalent Edukt gelöst (für Monosubstitutionsreaktionen: Diethylether, ansonsten Tetrahydrofuran oder Dichlormethan). Das Gefäß wurde in einem Kältebad auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt (Ethanol, fl. Stickstoff). Pro auszutauschender *P*-Dialkylamino-Gruppe wurde je ein 1 Äquivalent Phosphortrichlorid (**23**) unter Argon über ein Septum hinzugefügt. Es wurde langsam im Kältebad bis auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt wurde mehrfach mit *n*-Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum ( $8 \cdot 10^{-3}$  mbar) getrocknet. Bei **137-139** handelte es sich um gelbliche Öle, bei **140** und **141** um gelbe Feststoffe und bei **142** und **143** um orange Feststoffe.

#### 1,3-Dimethyl-4-(diethylamino)chlorphosphino-imidazol-2-thion (**137**):

##### NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 7.11$  (d,  $^3J_{\text{P,H}} = 2.5$  Hz, 2H,  $\text{C}^5\text{-H}$ ),  
 3.59 (s, 3H,  $\text{N}^1\text{-CH}_3$ ),  
 3.53 (s, 3H,  $\text{N}^3\text{-CH}_3$ ),  
 3.09 (dq,  $^3J_{\text{P,H}} = 12.7$  Hz,  $^3J_{\text{P,H}} = 7.1$  Hz, 4H,  $\text{P-CH}_2$ ),  
 1.05 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 165.7$  (s,  $\text{C}=\text{S}$ ),  
 125.7 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 29.2$  Hz,  $\text{C}^4$ ),  
 124.8 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 8.3$  Hz,  $\text{C}^5$ ),  
 43.0 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 14.3$  Hz,  $\text{P-CH}_2$ ),  
 35.2 (s,  $\text{N}^1\text{-CH}_3$ ),  
 33.5 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 6.6$  Hz,  $\text{N}^3\text{-CH}_3$ ),  
 13.5 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 6.6$  Hz,  $\text{CH}_3$ )

$^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 106.0$  (quin,  $^3J_{\text{P,H}} = 12.7$  Hz)

#### 1,3-Dimethyl-4-(dimethylamino)chlorphosphino-imidazol-2-thion (**138**):

$^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 110.9$  (hept,  $^3J_{\text{P,H}} = 14.0$  Hz)

1,3-Diphenyl-4-(dimethylamino)chlorphosphino-imidazol-2-thion (139):

$^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 109.7$  (hept,  $^3J_{\text{P,H}} = 12.7$  Hz)

1,3-Dimethyl-4-dichlorphosphino-imidazol-2-thion (140):

**Ausbeute:**

204 mg = 89%

**Analytik:**

Schmelzpunkt:

88°C

Massenspektrometrie:

El:  $m/z = 244$  ( $\text{M}^+$ , 20%),  
229 ( $\text{M}^+ - \text{O}$ , 100%),  
173 ( $\text{M}^+ - 2\text{Cl}$ , 6%),  
158 ( $\text{M}^+ - \text{O} - 2\text{Cl}$ , 8%),  
128 ( $\text{C}_5\text{H}_7\text{NS}^+$ , 44%),  
115 ( $\text{POCl}_2^+$ , 9%),  
95 ( $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2^+$ , 8%)

NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 7.30$  (d,  $^3J_{\text{P,H}} = 3.0$  Hz, 1H,  $\text{C}^5\text{-H}$ ),  
3.83 (s, 3H,  $\text{N}^1\text{-CH}_3$ ),  
3.59 (s, 3H,  $\text{N}^3\text{-CH}_3$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 169.0$  (s,  $\text{C}=\text{S}$ ),  
128.1 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 63.3$  Hz,  $\text{C}^5$ ),  
125.2 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 76.9$  Hz,  $\text{C}^4$ ),  
35.5 (s,  $\text{N}^1\text{-CH}_3$ ),  
34.0 (s,  $\text{N}^3\text{-CH}_3$ )

$^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 117.7$  (s br)

UV/Vis-Spektroskopie:

In Diethylether: Maxima[nm]/Absorption: 320.20/0.761, 260.40/0.825, 212.00/0.662,  
198.40/0.349  
Minima[nm]/Absorption: 395.40/0.008, 284.40/0.285, 227.80/0.436, 201.60/0.322,  
192.60/0.295

1,3-Diphenyl-4-dichlorphosphino-imidazol-2-thion (141):

**Ausbeute:**

339 mg = 93%

**Analytik:**

Schmelzpunkt:

122°C

Massenspektrometrie:

El:  $m/z = 281$  ( $C_{15}H_{11}N_2PS^+$ , 50%),  
251 ( $C_{15}H_{11}N_2S^+$ , 5%),  
221 ( $C_{15}H_{11}N_2^+$ , 4%)

NMR-Spektroskopie:

$^1H$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta = 7.61-7.38$  (m, 10H,  $C_6H_5$ ),  
7.20 (s, 1H,  $C^5-H$ )

$^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta = 168.2$  (s, C=S),  
136.4 (s,  $N^1$ -*ipso*-Phenyl),  
134.7 (d,  $^1J_{P,C} = 1.9$  Hz,  $N^3$ -*ipso*-Phenyl),  
128.4 (s, *ortho*-Phenyl),  
128.1 (d,  $^1J_{P,C} = 22.6$  Hz,  $C^4$ ),  
127.9 (s, *para*-Phenyl),  
125.2 (s, *meta*-Phenyl),  
125.2 (d,  $^2J_{P,C} = 18.1$  Hz,  $C^5$ )

$^{31}P$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta = 127.5$  (s br)

UV/Vis-Spektroskopie:

In Diethylether: Maxima[nm]/Absorption: 302.00/0.279, 209.40/0.900, 196.40/0.259,

193.20/0.271

Minima[nm]/Absorption: 275.80/0.193, 198.20/0.241, 195.40/0.232

Bis(1,3-dimethyl-2-thio-imidazol-4-yl)chlorphosphan (142):

**Ausbeute:**

1.05 g = 91%

**Analytik:**

Schmelzpunkt:

129°C

Infrarot-Spektroskopie:

KBr-Pressling:  $\tilde{\nu}$  = 3115 (w, v(C-H)),  
1466 (vs, v(P-C=C)),  
1394 (vs, v(C=N)),  
1182 (s, v(C=S)),  
461 (vs, v (P-Cl))

NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta$  = 6.90 (s br, 2H,  $\text{C}^5\text{-H}$ ),  
3.63 (s br, 6H,  $\text{N}^1\text{-CH}_3$ ),  
3.58 (s br, 6H,  $\text{N}^3\text{-CH}_3$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta$  = 168.1 (s, C=S),  
126.7 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 23.3$  Hz,  $\text{C}^4$ ),  
121.6 (s,  $\text{C}^5$ ),  
35.6 (s,  $\text{N}^1\text{-CH}_3$ ),  
34.6 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 37.5$  Hz,  $\text{N}^3\text{-CH}_3$ )

$^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta$  = 14.4 (s br)

UV/Vis-Spektroskopie:

In Dichlormethan: Maxima[nm]/Absorption: 413.40/0.008, 267.20/0.990, 223.60/0.254,  
221.60/0.222, 216.40/0.257, 212.20/0.258,  
210.60/0.269, 209.00/0.293, 199.60/0.326,  
192.20/0.271

Minima[nm]/Absorption: 399.20/0.009, 224.60/0.164, 222.40/0.181, 220.80/0.215,  
215.60/0.206, 211.40/0.207, 209.80/0.188, 206.60/0.219,  
195.40/0.240

Bis(1,3-diphenyl-2-thio-imidazol-4-yl)chlorphosphan (143):

**Ausbeute:**

1.70 g = 92%

**Analytik:**

Schmelzpunkt:

249°C

Massenspektrometrie:

HR-EI-MS: 568.0716, ber. 568.0712

El:  $m/z$  = 568 ( $M^+$ , 100%),  
534 ( $M^+ - Cl$ , 62%),  
317 ( $C_{15}H_{11}ClN_2PS^+$ , 8%),  
281 ( $C_{15}H_{11}N_2PS^+$ , 25%),  
251 ( $C_{15}H_{11}N_2S^+$ , 30%),  
77 ( $C_6H_5^+$ , 40%)

Infrarot-Spektroskopie:

KBr-Pressling:  $\tilde{\nu}$  = 3116 und 3062 (w,  $\nu(C-H)$ ),  
1385 (s,  $\nu(C=N)$ ),  
1168 (m,  $\nu(C=S)$ ),  
773, 762 und 693 (s,  $\delta(C_6H_5)$ ),  
471 (m,  $\nu(P-Cl)$ )

NMR-Spektroskopie:

$^1H$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta$  = 7.54-7.24 (m, 20 H,  $C_6H_5$ ),  
6.90 (s br, 2H,  $C^5-H$ )

$^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta$  = 168.3 (d,  $^{3+4}J_{P,C} = 1.2$  Hz, C=S),  
137.0 (s,  $N^1$ -ipso-Phenyl),  
135.8 (d,  $^3J_{P,C} = 1.2$  Hz,  $N^3$ -ipso-Phenyl),



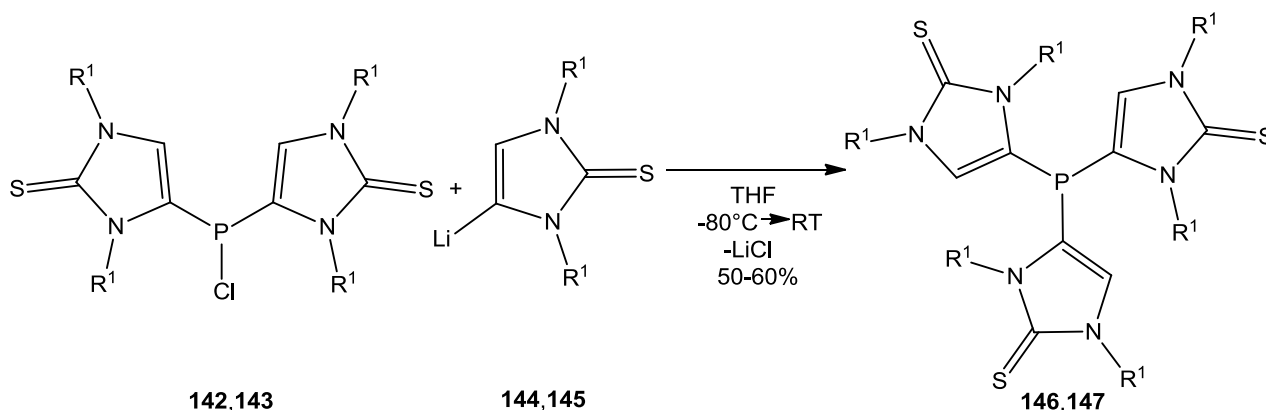
129.4 (s, N-*para*-Phenyl),  
 129.1 (s, N-*ortho*-Phenyl),  
 129.0 (s, N-*ortho*-Phenyl),  
 128.7 (s, N-*para*-Phenyl),  
 127.0 (d,  $^1J_{P,C} = 23.3$  Hz, C<sup>4</sup>),  
 125.6 (s, N-*meta*-Phenyl),  
 122.3 (s, C<sup>5</sup>)

$^{31}\text{P}$  (CDCl<sub>3</sub>, RT):  $\delta = 19.9$  (s br)

UV/Vis-Spektroskopie:

In Diethylether: Maxima[nm]/Absorption: 304.20/0.268, 209.00/0.866, 200.00/0.290  
 Minima[nm]/Absorption: 398.40/0.008, 276.60/0.241, 202.20/0.256, 190.80/0.230

**IV.5.3.9 Reaktionen zur Bildung von Tris(1,3-diorganyl-2-thio-imidazol-4-yl)-phosphanen 146, 147**



In einen Schlenkkolben wurde 1 Äquivalent Imidazol-2-thion gegeben und in Tetrahydrofuran gelöst (pro 10 mmol Edukt 100 mL). Der Kolben wurde in einem Kältebad (Ethanol/fl. Stickstoff) auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 1.1 Äquivalente *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexanen) unter Argon über ein Septum hinzugegeben. Es wurde im Kältebad langsam bis auf  $-40^\circ\text{C}$  auftauen gelassen. Diese Temperatur wurde für 2 Stunden gehalten. Anschließend wurde wieder auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlt. 1.1 Äquivalente Bis(1,3-dimethyl-2-thio-imidazol-4-yl)chlorophosphan (**142**) oder Bis(1,3-diphenyl-2-thio-imidazol-4-yl)chlorophosphan (**143**) wurden unter Argon über ein Septum hinzugegeben. Das Septum wurde gegen einen gefetteten Stopfen getauscht und es wurde über Nacht langsam im Kältebad bis auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Der Verlauf der Reaktion wurde per  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie überwacht.

Tris(1,3-dimethyl-2-thio-imidazol-4-yl)phosphan (146):

$^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = -81.4$  (s br)

Tris(1,3-diphenyl-2-thio-imidazol-4-yl)phosphan (147):

Schmelzpunkt:

253°C (dec.)

NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 7.52-7.33$  (m, 24H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  
6.96-6.93 (m, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  
6.82 (s, 3H,  $\text{C}^5\text{-H}$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 166.6$  (s, C=S),  
135.6 (s,  $\text{N}^1\text{-ipso-Phenyl}$ ),  
134.2 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 1.9$  Hz,  $\text{N}^3\text{-ipso-Phenyl}$ ),  
128.0 (s, N-*para*-Phenyl),  
127.7 (s, N-*ortho*-Phenyl),  
126.3 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 2.6$  Hz,  $\text{C}^5$ ),  
124.3 (s, N-*meta*-Phenyl),  
119.6 (s,  $\text{C}^4$ )

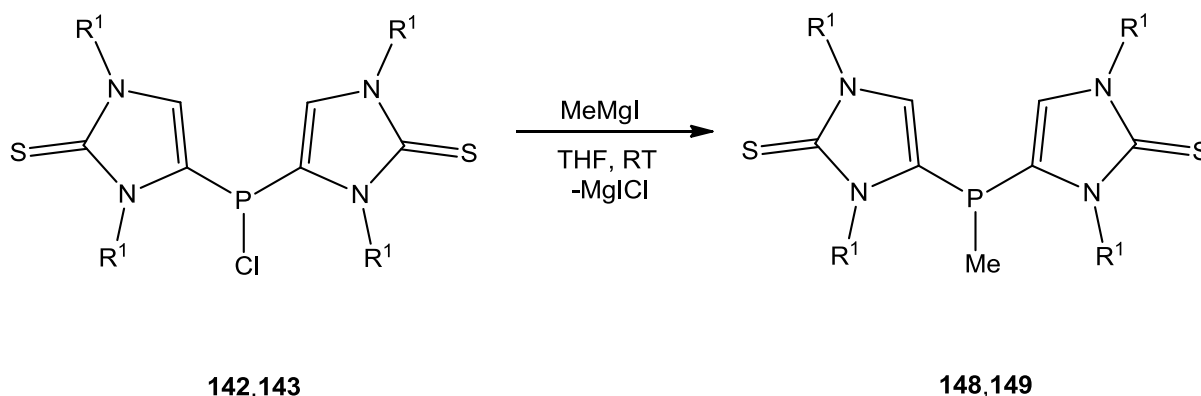
$^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = -83.8$  (s br)

UV/Vis-Spektroskopie:

In Dichlormethan: Maxima[nm]/Absorption: 302.00/0.400, 230.00/0.598, 222.80/0.198,  
218.40/0.199, 213.00/0.246, 209.00/0.207,  
202.20/0.254, 200.60/0.259

Minima[nm]/Absorption: 405.00/0.006, 375.00/0.011, 266.20/0.273, 224.20/0.181,  
221.40/0.118, 215.80/0.128, 211.00/0.138, 208.20/0.163,  
210.40/0.218, 195.40/0.178

**IV.5.3.10 Reaktionen zur Bildung von Bis(1,3-diorganyl-2-thio-imidazol-4-yl)-methylphosphanen 148, 149**



In ein Schlenkgefäß wurde 1 Äquivalent Bis(1,3-diorganyl-2-thio-imidazol-4-yl)chlorophosphan **142**, **143** gegeben und in Tetrahydrofuran gelöst. 1.1 Äquivalente Methylmagnesiumiodid (2 M in Diethylether) wurden unter Argon über ein Septum hinzugegeben. Es wurde für 3 Stunden gerührt, anschließend wurde die Reaktion durch vorsichtige Wasserzugabe beendet. Die organische Phase wurde abgetrennt und im Vakuum konzentriert. Das erhaltene Rohprodukt wurde mehrmals mit *n*-Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum ( $8 \cdot 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

Bis(1,3-dimethyl-2-thio-imidazol-4-yl)methylphosphan (**148**):

$^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = -75.2$  (s br)

Bis(1,3-diphenyl-2-thio-imidazol-4-yl)methylphosphan (**149**):

Schmelzpunkt:

190°C

NMR-Spektroskopie:

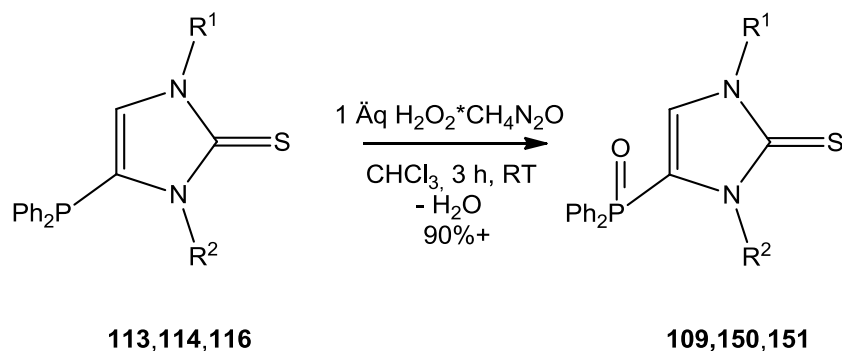
$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 7.68\text{-}7.44$  (m, 20 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  
 5.77 (s, 2H,  $\text{C}^5\text{-H}$ ),  
 1.49 (d,  $^3J_{\text{P,H}} = 5.3$  Hz, 3H, P- $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 166.0$  (s, C=S),  
 137.9 (s, N-*ipso*-Phenyl),  
 136.9 (s, N-*ipso*-Phenyl),  
 128.9 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 2.6$  Hz,  $\text{C}^5$ ),  
 128.8 (s, N-*ortho*-Phenyl),

126.3 (s, N-*meta*-Phenyl),  
 126.2 (s, N-*para*-Phenyl),  
 125.5 (d,  $^1J_{P,C} = 12.2$  Hz, C<sup>4</sup>),  
 10.0 (d,  $^1J_{P,C} = 2.6$  Hz, P-CH<sub>3</sub>)

$^{31}\text{P}$  (CDCl<sub>3</sub>, RT):  $\delta = -70.4$  (q,  $^3J_{P,H} = 5.3$  Hz)

#### IV.5.3.11 Oxidationsreaktionen mit Wasserstoffperoxid-Harnstoffaddukt



1 Äquivalent zu oxidierende Verbindung wurde in einem Rundkolben in Chloroform (pro 1 mmol 10 mL) gelöst. 1 Äquivalent Wasserstoffperoxid-Harnstoffaddukt wurde hinzugefügt. Es wurde solange bei Raumtemperatur gerührt, bis dass vollständige Umsetzung erreicht wurde (ca. 3 Stunden). Nach Filtration des Harnstoffs wurde das Filtrat im Vakuum konzentriert und das erhaltene, schaumartige Rohprodukt durch Umkristallisation aus siedendem Toluol aufgereinigt. Farblose Kristalle wurden erhalten. Diese wurden mehrfach *n*-Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum ( $8 \cdot 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

1,3-Dimethyl-4-dimethylphosphoryl-imidazol-2-thion (**108**):

**Ausbeute:**

92 mg = 58%

**Analytik:**

Schmelzpunkt:

200°C (dec.)

Massenspektrometrie:

HR-EI-MS: 204.0485, ber. 204.0486

EI:  $m/z = 204$  ( $M^+$ , 100%),  
189 ( $M^+-O$ , 12%),  
174 ( $M^+-S$ , 6%),  
128 ( $C_5H_7N_2S^+$ , 20%)

NMR-Spektroskopie:

$^1H$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta = 6.99$  (d,  $^3J_{P,H} = 2.3$  Hz, 1H,  $C^5-H$ ),  
3.77 (s, 3H,  $N^1-CH_3$ ),  
3.56 (s, 3H,  $N^3-CH_3$ ),  
1.75 (d br,  $^2J_{P,H} = 13.6$  Hz, 6H,  $P(O)(CH_3)_2$ )

$^{31}P$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta = 26.8$  (m br)

1,3-Dimethyl-4-diphenylphosphoryl-imidazol-2-thion (109):

**Ausbeute:**

717 mg = 56% durch Metallierung mit  $Ph_2P(O)Cl$   
926 mg = 94% durch Oxidation von **113**

**Analytik:**

Schmelzpunkt:

156°C

Massenspektrometrie:

HR-ESI-MS: 351.0692, ber. 351.0691, als  $C_{17}H_{17}N_2OPSNa^+$

EI:  $m/z = 328$  ( $M^+$ , 8%),  
312 ( $M^+-O$ , 100%),  
279 ( $M^+-O-S$ , 3%),  
235 ( $M^+-O-C_6H_5$ , 6%),  
221 ( $M^+-O-C_6H_5-CH_3$ , 49%),  
183 ( $P(C_6H_5)_2^+$ , 5%)

Infrarot-Spektroskopie:

KBr-Pressling:  $\tilde{\nu} = 3129$  und  $3075$  (w,  $\nu(C-H)$ ),

1589 (w,  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ),  
 1479 (s,  $\nu(\text{P}-\text{C}=\text{C})$ ),  
 1439 (s,  $\nu(\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5)$ ),  
 1398 (s,  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ),  
 1304 (m,  $\nu(\text{P}=\text{O})$ ),  
 1189 (vs,  $\nu(\text{C}=\text{S})$ ),  
 751, 723 und 695 (s,  $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ )

Elementaranalyse:

ber: C 62.18 H 5.22 N 8.53 S 9.76

gef: C 62.37 H 5.27 N 8.56 S 9.87

Röntgenstrukturanalyse:

IdentCode: GSTR143

NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 7.64$  (ddd, 4H,  $^3J_{\text{P,H}} = 12.8$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.3$  Hz, *ortho*-Phenyl),  
 7.58-7.25 (m, 6H, *meta/para*-Phenyl),  
 6.34 (d,  $^3J_{\text{P,H}} = 2.8$  Hz, 1H,  $\text{C}^5\text{-H}$ ),  
 3.52 (s, 3H,  $\text{N}^1\text{-CH}_3$ ),  
 3.50 (s, 3H,  $\text{N}^3\text{-CH}_3$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 167.6$  (d,  $^{3+4}J_{\text{P,C}} = 4.8$  Hz,  $\text{C}=\text{S}$ ),  
 133.0 (d,  $^4J_{\text{P,C}} = 3.2$  Hz, *para*-Phenyl),  
 131.8 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 10.4$  Hz, *ortho*-Phenyl),  
 130.0 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 112.9$  Hz, *ipso*-Phenyl),  
 129.0 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 12.8$  Hz, *meta*-Phenyl),  
 127.7 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 19.2$  Hz,  $\text{C}^5$ ),  
 122.4 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 124.2$  Hz,  $\text{C}^4$ ),  
 35.5 (s,  $\text{N}^1\text{-CH}_3$ ),  
 34.5 (s,  $\text{N}^3\text{-CH}_3$ )

$^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 15.8$  (quin br,  $^3J_{\text{P,H}} = 12.8$  Hz)

UV/Vis-Spektroskopie:

In *n*-Pentan: Maxima[nm]/Absorption: 272.40/0.594, 267.80/0.588, 229.40/0.523,  
 222.20/0.168, 209.80/0.228, 199.60/0.176,  
 193.20/0.162

Minima[nm]/Absorption: 338.60/0.004, 269.20/0.587, 241.60/0.258, 233.00/0.130,  
 221.00/0.150, 202.40/0.115, 197.80/0.129, 192.00/0.115

1,3-Diphenyl-4-diphenylphosphoryl-imidazol-2-thion (150):

**Ausbeute:**

1.26 g = 93%

**Analytik:**

Schmelzpunkt:

266°C

Massenspektrometrie:

HR-ESI-MS: 475.1008, ber. 475.1004, als  $C_{27}H_{21}N_2OPSNa^+$

El:  $m/z = 452$  ( $M^+$ , 100%),  
375 ( $M^+ - C_6H_5$ , 10%),  
183 ( $P(C_6H_5)_2^+$ , 3%)

Infrarot-Spektroskopie:

KBr-Pressling:  $\tilde{\nu} = 3061$  (w,  $\nu(C-H)$ ),  
1594 (w,  $\nu(C=C)$ ),  
1498 (s,  $\nu(P-C=C)$ ),  
1437 (s,  $\nu(P-C_6H_5)$ ),  
1386 (s,  $\nu(C=N)$ ),  
1234 (m,  $\nu(P=O)$ ),  
1196 (vs,  $\nu(C=S)$ ),  
760, 726 und 693 (s,  $\delta(C_6H_5)$ )

Elementaranalyse:

ber: C 71.66 H 4.68 N 6.19  
gef: C 69.64 H 4.76 N 5.72

Röntgenstrukturanalyse:

IdentCode: GSTR156

NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 7.73\text{-}7.07$  (m, 21H,  $\text{C}^5\text{-H}+\text{C}_6\text{H}_5$ ),  
6.84 (d,  $^3J_{\text{P,H}} = 3.8$  Hz, 1H,  $\text{C}^5\text{-H}$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 165.2$  (d,  $^{3+4}J_{\text{P,C}} = 3.9$  Hz, C=S),  
134.3 (s, N-*ipso*-Phenyl),  
133.1 (s, N-*ipso*-Phenyl),  
129.1 (d,  $^4J_{\text{P,C}} = 2.6$  Hz, P-*para*-Phenyl),  
128.2 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 9.7$  Hz, P-*ortho*-Phenyl),  
126.9 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 112.5$  Hz, P-*ipso*-Phenyl),  
125.8 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 20.0$  Hz, P-*meta*-Phenyl),  
125.4 (s, N-*para*-Phenyl),  
125.3 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 3.2$  Hz,  $\text{C}^5$ ),  
125.2 (s, N-*ortho*-Phenyl),  
124.9 (s, N-*meta*-Phenyl),  
121.1 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 119.6$  Hz,  $\text{C}^4$ )

$^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 9.0$  (quind,  $^3J_{\text{P,H}} = 12.7$  Hz, 3.8 Hz)

UV/Vis-Spektroskopie:

In Diethylether: Maxima[nm]/Absorption: 293.80/0.867, 231.20/1.547, 214.60/0.355,  
209.80/0.366, 199.40/0.310

Minima[nm]/Absorption: 257.80/0.513, 221.20/0.266, 212.40/0.306, 202.40/0.252,  
195.60/0.233

1-Isopropyl-3-methyl-4-diphenylphosphoryl-imidazol-2-thion (**151**):

**Ausbeute:**

1.03 g = 96%

**Analytik:**

Schmelzpunkt:

157°C

Massenspektrometrie:

HR-ESI-MS: 357.1187, ber. 357.1190, als  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{OPSH}^+$

El:  $m/z = 356$  ( $\text{M}^+$ , 100%),  
323 ( $\text{M}^+ - \text{S}$ , 4%),  
314 ( $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$ , 17%),



281 ( $M^+ - C_3H_6 - S$ , 2%),  
 265 ( $M^+ - C_6H_5 - CH_3$ , 10%),  
 223 ( $M^+ - C_6H_5 - CH_3 - C_3H_6$ , 25%),  
 183 ( $P(C_6H_5)_2^+$ , 7%)

Infrarot-Spektroskopie:

KBr-Pressling:  $\tilde{\nu}$  = 3140, 3077 und 2961 (w,  $\nu(C-H)$ ),  
 1590 (w,  $\nu(C=C)$ ),  
 1483 (w,  $\nu(P-C=C)$ ),  
 1437 (s,  $\nu(P-C_6H_5)$ ),  
 1413 (s,  $\nu(C=N)$ ),  
 1276 (s,  $\nu(P=O)$ ),  
 1195 (vs,  $\nu(C=S)$ ),  
 750, 723 und 699 (s,  $\delta(C_6H_5)$ )

Elementaranalyse:

ber: C 64.03 H 5.94 N 7.86 S 9.00  
 gef: C 63.79 H 5.97 N 7.85 S 9.10

NMR-Spektroskopie:

$^1H$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta$  = 7.64 (ddd,  $^3J_{P,H} = 12.8$  Hz,  $^3J_{H,H} = 7.1$  Hz,  $^4J_{H,H} = 1.3$  Hz, 4H, *ortho*-Phenyl),  
 7.56-7.44 (m, 6H, *meta/para*-Phenyl),  
 6.38 (d,  $^3J_{P,H} = 2.8$  Hz, 1H,  $C^5-H$ ),  
 4.99 (hept,  $^3J_{H,H} = 6.8$  Hz, 1H,  $C_3H_7-CH$ ),  
 3.51 (s, 3H,  $N^3-CH_3$ ),  
 1.21 (d,  $^3J_{H,H} = 6.8$  Hz,  $C_3H_7-CH_3$ )

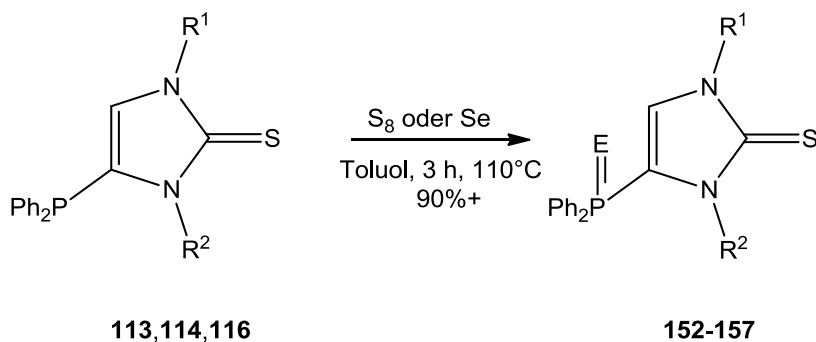
$^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta$  = 166.5 (d,  $^{3+4}J_{P,C} = 4.8$  Hz,  $C=S$ ),  
 133.0 (d,  $^4J_{P,C} = 3.2$  Hz, *para*-Phenyl),  
 131.6 (d,  $^2J_{P,C} = 10.4$  Hz, *ortho*-Phenyl),  
 130.1 (d,  $^1J_{P,C} = 112.9$  Hz, *ipso*-Phenyl),  
 129.0 (d,  $^3J_{P,C} = 12.8$  Hz, *meta*-Phenyl),  
 123.2 (d,  $^2J_{P,C} = 19.2$  Hz,  $C^5$ ),  
 122.8 (d,  $^1J_{P,C} = 124.2$  Hz,  $C^4$ ),  
 49.5 (s,  $C_3H_7-CH$ ),  
 34.1 (s,  $N^3-CH_3$ ),  
 21.7 (s,  $C_3H_7-CH_3$ )

$^{31}P$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta$  = 15.9 (quin br,  $^3J_{P,H} = 12.8$  Hz)

UV/Vis-Spektroskopie:

In Diethylether: Maxima[nm]/Absorption: 272.60/1.079, 229.60/0.927, 213.60/0.227,  
209.60/0.264, 206.20/0.257, 193.40/0.218  
Minima[nm]/Absorption: 340.80/0.002, 242.40/0.441, 224.60/0.167, 211.60/0.224,  
207.40/0.224, 196.60/0.158, 191.40/0.197

#### IV.5.3.12 Oxidationsreaktionen mit elementarem Schwefel oder Selen



In einen 50 mL Rundkolben mit Rückflusskühler wurden 10 mL Toluol, 3 mmol zu oxidierende Verbindung und 3 mmol elementarer Schwefel bzw. Selen gegeben. Es wurde für 3 Stunden auf 110°C erhitzt und anschließend langsam auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, wobei das Produkt sich in Form farbloser bis gelblicher Kristalle abschied. Die so erhaltenen Kristalle wurden mehrfach mit *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum ( $8 \cdot 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

#### 1,3-Dimethyl-4-diphenylthiophosphoryl-imidazol-2-thion (152):

##### **Ausbeute:**

0.94 g = 91%

##### **Analytik:**

##### Schmelzpunkt:

227°C

##### Massenspektrometrie:

HR-ESI-MS: 345.0645, ber. 344.0571, als  $C_{17}H_{18}N_2PS_2^+$   
EI:  $m/z = 344$  ( $M^+$ , 10%),

312 (M<sup>+</sup>-S, 2%),  
 298 (M<sup>+</sup>-S-CH<sub>3</sub>, 3%),  
 256 (M<sup>+</sup>-88, 100%),  
 224 (M<sup>+</sup>-88-S, 8%),  
 192 (M<sup>+</sup>-88-2S, 38%),  
 127 (C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>S<sup>+</sup>, 42%)

Infrarot-Spektroskopie:

KBr-Pressling:  $\tilde{\nu}$  = 3147 (w, v(C-H)),  
 1438 (s, v(P-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)),  
 1394 (s, v(C=N)),  
 1189 (vs, v(C=S)),  
 717 und 696 (s,  $\delta$ (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)),  
 648 (s, v(P=S))

Elementaranalyse:

ber: C 59.28 H 4.97 N 8.13 S 18.62  
 gef: C 58.53 H 5.00 N 8.06 S 18.23

NMR-Spektroskopie:

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, RT):  $\delta$  = 7.78-7.70 (m, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 14.0 Hz, 4H, *ortho*-Phenyl),  
 7.56-7.42 (m, 6 H, *meta/para*-Phenyl),  
 6.21 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 2.5 Hz, 1H, C<sup>5</sup>-H),  
 3.53 (s, 3H, N<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>),  
 3.47 (s, 3H, N<sup>3</sup>-CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, RT):  $\delta$  = 167.4 (d, <sup>3+4</sup>J<sub>P,C</sub> = 5.4 Hz, C=S),  
 132.3 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.0 Hz, *para*-Phenyl),  
 131.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 11.3 Hz, *ortho*-Phenyl),  
 129.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 91.2 Hz, *ipso*-Phenyl),  
 128.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 13.1 Hz, *meta*-Phenyl),  
 126.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 17.3 Hz, C<sup>5</sup>),  
 121.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 107.3 Hz, C<sup>4</sup>),  
 35.1 (s, N<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>),  
 34.2 (s, N<sup>3</sup>-CH<sub>3</sub>)

<sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>, RT):  $\delta$  = 27.2 (qqd, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 14.0, 3.8, 2.5 Hz)

UV/Vis-Spektroskopie:

In Diethylether: Maxima[nm]/Absorption: 268.40/0.592, 209.20/1.080, 198.40/0.293,  
 191.00/0.254

Minima[nm]/Absorption: 381.60/0.003, 364.00/0.005, 241.60/0.368, 199.20/0.254,  
191.80/0.244

1,3-Diphenyl-4-diphenylthiophosphoryl-imidazol-2-thion (153):

**Ausbeute:**

1.31 g = 93%

**Analytik:**

Schmelzpunkt:

234°C

Massenspektrometrie:

HR-EI-MS: 468.0889, ber. 468.0884

El:  $m/z$  = 468 ( $M^+$ , 15%),  
436 ( $M^+-S$ , 3%),  
359 ( $M^+-S-C_6H_5$ , 5%),  
283 ( $M^+-S-2C_6H_5$ , 2%),  
185 ( $P(C_6H_5)_2^+$ , 3%)

Infrarot-Spektroskopie:

KBr-Pressling:  $\tilde{\nu}$  = 3142 und 3058 (w,  $\nu(C-H)$ ),  
1591 (m,  $\nu(C=C)$ ),  
1496 (s,  $\nu(P-C=C)$ ),  
1438 (s,  $\nu(P-C_6H_5)$ ),  
1383 (s,  $\nu(C=N)$ ),  
1168 (vs,  $\nu(C=S)$ ),  
763, 720 und 690 (s,  $\delta(C_6H_5)$ ),  
660 (s,  $\nu(P=S)$ )

Elementaranalyse:

ber: C 69.21 H 4.52 N 5.98 S 13.69  
gef: C 70.43 H 4.88 N 5.71 S 13.00

Röntgenstrukturanalyse:

IdentCode: GSTR079

NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 7.74\text{-}7.69$  (dd,  $^3J_{P,H} = 13.7$  Hz,  $^3J_{H,H} = 7.6$  Hz, 4H, P-ortho-Phenyl),  
7.51-6.96 (m, 16H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  
6.74 (d,  $^3J_{P,H} = 3.3$  Hz, 1H,  $\text{C}^5\text{-H}$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 169.9$  (d,  $^{3+4}J_{P,C} = 3.2$  Hz, C=S),  
137.6 (s, N-*ipso*-Phenyl),  
135.9 (s, N-*ipso*-Phenyl),  
132.4 (d,  $^4J_{P,C} = 2.4$  Hz, P-*para*-Phenyl),  
132.2 (d,  $^2J_{P,C} = 11.2$  Hz, P-*ortho*-Phenyl),  
129.9 (d,  $^1J_{P,C} = 92.1$  Hz, P-*ipso*-Phenyl),  
128.8 (d,  $^3J_{P,C} = 12.8$  Hz, P-*meta*-Phenyl),  
128.5 (s, N-*para*-Phenyl),  
128.0 (d,  $^2J_{P,C} = 17.6$  Hz,  $\text{C}^5$ ),  
125.2 (s, N-*ortho*-Phenyl),  
124.9 (s, N-*meta*-Phenyl),  
124.1 (d,  $^1J_{P,C} = 102.5$  Hz,  $\text{C}^4$ )

$^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 27.5$  (quin br,  $^3J_{P,H} = 13.7$  Hz)

UV/Vis-Spektroskopie:

In Dichlormethan: Maxima[nm]/Absorption: 294.20/0.602, 230.40/0.981, 224.80/0.361,  
212.80/0.318, 211.20/0.309, 199.60/0.269,  
193.40/0.251

Minima[nm]/Absorption: 259.00/0.417, 225.60/0.276, 222.80/0.220, 212.00/0.290,  
202.60/0.237, 196.60/0.202

1-Isopropyl-3-methyl-4-diphenylthiophosphoryl-imidazol-2-thion (154):

**Ausbeute:**

1.06 g = 95%

**Analytik:**

Schmelzpunkt:

178°C

Massenspektrometrie:

HR-EI-MS: 372.0878, ber. 372.0884

El:  $m/z = 372$  ( $M^+$ , 100%),  
 340 ( $M^+-S$ , 20%),  
 326 ( $M^+-S-CH_3$ , 8%),  
 298 ( $M^+-S-C_3H_7$ , 5%),  
 185 ( $P(C_6H_5)_2^+$ , 60%),  
 77 ( $C_6H_5^+$ , 5%),  
 42 ( $C_3H_6^+$ , 5%)

Infrarot-Spektroskopie:

KBr-Pressling:  $\tilde{\nu} = 3054$  und  $2972$  (w,  $\nu(C-H)$ ),  
 1435 (s,  $\nu(P-C_6H_5)$ ),  
 1381 (m,  $\nu(C=N)$ ),  
 1184 (s,  $\nu(C=S)$ ),  
 754, 716 und 696 (s,  $\delta(C_6H_5)$ ),  
 644 (s,  $\nu(P=S)$ )

Elementaranalyse:

ber: C 61.26 H 5.68 N 7.52 S 17.22

gef: C 61.25 H 5.70 N 7.52 S 16.97

NMR-Spektroskopie:

$^1H$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta = 8.12$  (ddd,  $^3J_{P,H} = 14.6$  Hz,  $^3J_{H,H} = 7.3$ ,  $^4J_{H,H} = 1.3$  Hz, 4H, *ortho*-Phenyl),  
 7.42-7.30 (m, 6H, *meta/para*-Phenyl),  
 6.60 (d,  $^3J_{P,H} = 2.9$  Hz, 1H,  $C^5-H$ ),  
 5.35 (hep,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 1H,  $C_3H_7-CH$ ),  
 3.93 (s, 3H,  $N-CH_3$ ),  
 1.44 (d,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz,  $C_3H_7-CH_3$ )

$^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta = 167.5$  (d,  $^3J_{P,C} = 5.2$  Hz,  $C=S$ ),  
 132.8 (d,  $^4J_{P,C} = 3.3$  Hz, *para*-Phenyl),  
 132.2 (d,  $^2J_{P,C} = 11.8$  Hz, *ortho*-Phenyl),  
 130.8 (d,  $^1J_{P,C} = 88.6$  Hz, *ipso*-Phenyl),  
 129.2 (d,  $^3J_{P,C} = 12.9$  Hz, *meta*-Phenyl),  
 122.5 (d,  $^2J_{P,C} = 18.1$  Hz,  $C^5$ ),  
 122.4 (d,  $^1J_{P,C} = 107.0$  Hz,  $C^4$ ),  
 49.8 (s,  $C_3H_7-CH$ ),  
 34.3 (s,  $N-CH_3$ ),  
 21.7 (s,  $C_3H_7-CH_3$ )

$^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 26.9$  (quint  $^3J_{\text{P,H}} = 14.6, 2.9$  Hz)

UV/Vis-Spektroskopie:

In Diethylether: Maxima[nm]/Absorption: 270.20/0.642, 209.20/0.939, 201.80/0.288

Minima[nm]/Absorption: 362.40/0.003, 242.60/0.331, 202.60/0.280

1,3-Dimethyl-4-diphenylselenophosphoryl-imidazol-2-thion (155):

**Ausbeute:**

1.14 g = 97%

**Analytik:**

Schmelzpunkt:

206°C

Massenspektrometrie:

HR-ESI-MS: 393.0091, ber. 392.0015, als  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{PSSe}^+$

El:  $m/z = 392$  ( $\text{M}^+$ , 13%),

344 ( $\text{M}^+ - \text{S} - \text{CH}_3$ , 18%),

312 ( $\text{M}^+ - \text{Se}$ , 100%),

235 ( $\text{M}^+ - \text{Se} - \text{C}_6\text{H}_5$ , 10%),

221 ( $\text{M}^+ - \text{Se} - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3$ , 36%),

183 ( $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$ , 15%)

Infrarot-Spektroskopie:

KBr-Pressling:  $\tilde{\nu} = 3146$  (w,  $\nu(\text{C-H})$ ),

1436 (vs,  $\nu(\text{P-C}_6\text{H}_5)$ ),

1393 (vs,  $\nu(\text{C=N})$ ),

1198 (s,  $\nu(\text{C=S})$ ),

760, 715 und 691 (s,  $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ )

Elementaranalyse:

ber: C 52.18 H 4.38 N 7.16 S 8.19

gef: C 52.04 H 4.39 N 7.13 S 8.25

Röntgenstrukturanalyse:

IdentCode: GSTR113

NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 7.79\text{-}7.71$  (m,  $^3J_{P,H} = 14.0$  Hz, 4H, *ortho*-Phenyl),  
7.56-7.41 (m, 6 H, *meta/para*-Phenyl),  
6.18 (d,  $^3J_{P,H} = 2.5$  Hz, 1H,  $\text{C}^5\text{-H}$ ),  
3.53 (s, 3H,  $\text{N}^1\text{-CH}_3$ ),  
3.48 (s, 3H,  $\text{N}^3\text{-CH}_3$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 167.0$  (s, C=S),  
131.7 (d,  $^4J_{P,C} = 3.2$  Hz, *para*-Phenyl),  
131.5 (d,  $^2J_{P,C} = 11.6$  Hz, *ortho*-Phenyl),  
127.6 (d,  $^1J_{P,C} = 82.1$  Hz, *ipso*-Phenyl),  
128.0 (d,  $^3J_{P,C} = 12.9$  Hz, *meta*-Phenyl),  
125.6 (d,  $^2J_{P,C} = 16.8$  Hz,  $\text{C}^5$ ),  
118.9 (d,  $^1J_{P,C} = 98.9$  Hz,  $\text{C}^4$ ),  
34.5 (s,  $\text{N}^1\text{-CH}_3$ ),  
33.6 (s,  $\text{N}^3\text{-CH}_3$ )

$^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 15.3$   $^1J_{Se,P} = 754.0$  Hz (qqd,  $^3J_{P,H} = 14.0, 3.8, 2.5$  Hz)

UV/Vis-Spektroskopie:

In Diethylether: Maxima[nm]/Absorption: 270.20/0.393, 208.40/0.613

Minima[nm]/Absorption: 361.00/0.026, 241.20/0.227

1,3-Diphenyl-4-diphenylselenophosphoryl-imidazol-2-thion (156):

**Ausbeute:**

1.52 g = 98%

**Analytik:**

Schmelzpunkt:

244°C



Massenspektrometrie:

HR-EI-MS: 512.0350, ber. 516.0328

EI:  $m/z = 516$  ( $M^+$ , 10%),  
 436 ( $M^+-Se$ , 48%),  
 403 ( $M^+-Se-S$ , 14%),  
 359 ( $M^+-Se-C_6H_5$ , 18%),  
 218 ( $M^+-Se-2C_6H_5-2S$ , 6%),  
 183 ( $P(C_6H_5)_2^+$ , 8%)

Infrarot-Spektroskopie:

KBr-Pressling:  $\tilde{\nu} = 3052$  (w,  $\nu(C-H)$ ),  
 1592 (m,  $\nu(C=C)$ ),  
 1495 (s,  $\nu(P-C=C)$ ),  
 1439 (s,  $\nu(P-C_6H_5)$ ),  
 1380 (s,  $\nu(C=N)$ ),  
 1168 (m,  $\nu(C=S)$ ),  
 750, 731 und 693 (s,  $\delta(C_6H_5)$ )

Elementaranalyse:

ber: C 62.91 H 4.11 N 5.43 S 6.22

gef: C 62.79 H 4.15 N 5.34 S 6.19

NMR-Spektroskopie:

$^1H$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta = 7.74-7.68$  (ddd,  $^3J_{P,H} = 13.7$  Hz,  $^3J_{H,H} = 7.1$  Hz,  $^4J_{H,H} = 1.3$  Hz, 4H, P-ortho-Phenyl),  
 7.51-6.94 (m, 16H,  $C_6H_5$ ),  
 6.74 (d,  $^3J_{P,H} = 3.5$  Hz, 1H,  $C^5-H$ )

$^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta = 170.1$  (d,  $^{3+4}J_{P,C} = 3.2$  Hz, C=S),  
 137.5 (s, N-*ipso*-Phenyl),  
 135.8 (s, N-*ipso*-Phenyl),  
 132.4 (d,  $^4J_{P,C} = 3.2$  Hz, P-*para*-Phenyl),  
 132.7 (d,  $^2J_{P,C} = 12.0$  Hz, P-*ortho*-Phenyl),  
 128.7 (d,  $^3J_{P,C} = 12.8$  Hz, P-*meta*-Phenyl),  
 128.6 (d,  $^1J_{P,C} = 82.4$  Hz, P-*ipso*-Phenyl),  
 128.5 (s, N-*para*-Phenyl),  
 128.4 (d,  $^2J_{P,C} = 16.8$  Hz,  $C^5$ ),  
 125.2 (s, N-*ortho*-Phenyl),  
 124.9 (s, N-*meta*-Phenyl),  
 122.0 (d,  $^1J_{P,C} = 92.9$  Hz,  $C^4$ )

$^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 16.9$   $^1J_{\text{Se,P}} = 764.5$  Hz (quind,  $^3J_{\text{P,H}} = 13.7, 3.1$  Hz)

UV/Vis-Spektroskopie:

In Diethylether: Maxima[nm]/Absorption: 299.00/0.356, 209.00/0.930, 199.20/0.264

Minima[nm]/Absorption: 364.60/0.039, 260.60/0.246, 200.20/0.239

1-Isopropyl-3-methyl-4-diphenylselenophosphoryl-imidazol-2-thion (157):

**Ausbeute:**

1.22 g = 97%

**Analytik:**

Schmelzpunkt:

199°C

Massenspektrometrie:

HR-EI-MS: 416.0348, ber. 420.0328

EI:  $m/z = 420$  ( $\text{M}^+$ , 30%),  
372 ( $\text{M}^+ - \text{S-CH}_3$ , 8%),  
340 ( $\text{M}^+ - \text{Se}$ , 100%),  
326 ( $\text{M}^+ - \text{Se-CH}_3$ , 5%),  
298 ( $\text{M}^+ - \text{Se-C}_3\text{H}_7$ , 20%),  
249 ( $\text{M}^+ - \text{Se-CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_5$ , 9%),  
207 ( $\text{M}^+ - \text{Se-CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_3\text{H}_7$ , 38%),  
185 ( $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$ , 22%)

Infrarot-Spektroskopie:

KBr-Pressling:  $\tilde{\nu} = 3154, 3052$  und  $2970$  (w,  $\nu(\text{C-H})$ ),  
1571 (m,  $\nu(\text{C=C})$ ),  
1435 (vs,  $\nu(\text{P-C}_6\text{H}_5)$ ),  
1381 (s,  $\nu(\text{C=N})$ ),  
1182 (s,  $\nu(\text{C=S})$ ),  
753, 714 und 701 (s,  $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ )

Elementaranalyse:

ber: C 54.41 H 5.05 N 6.68 S 7.65

gef: C 54.48 H 5.06 N 6.70 S 7.78

Röntgenstrukturanalyse:

IdentCode: GSTR117

NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 7.73$  (ddd,  $^3J_{P,H} = 14.0$  Hz,  $^3J_{H,H} = 6.8$ ,  $^4J_{H,H} = 1.5$  Hz, 4H, *ortho*-Phenyl),  
7.55-7.41 (m, 6H, *meta/para*-Phenyl),  
6.21 (d,  $^3J_{P,H} = 2.5$  Hz, 1H,  $\text{C}^5\text{-H}$ ),  
5.00 (hept,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 1H,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{-CH}$ ),  
3.53 (s, 3H,  $\text{N-CH}_3$ ),  
1.20 (d,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{-CH}_3$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 167.0$  (d,  $^3J_{P,C} = 4.5$  Hz,  $\text{C}=\text{S}$ ),  
132.7 (d,  $^4J_{P,C} = 3.2$  Hz, *para*-Phenyl),  
132.4 (d,  $^2J_{P,C} = 11.6$  Hz, *ortho*-Phenyl),  
129.1 (d,  $^3J_{P,C} = 12.9$  Hz, *meta*-Phenyl),  
128.8 (d,  $^1J_{P,C} = 81.5$  Hz, *ipso*-Phenyl),  
122.4 (d,  $^2J_{P,C} = 17.5$  Hz,  $\text{C}^5$ ),  
120.2 (d,  $^1J_{P,C} = 98.9$  Hz,  $\text{C}^4$ ),  
49.6 (s,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{-CH}$ ),  
34.3 (s,  $^3J_{P,C} = 1.3$  Hz,  $\text{N-CH}_3$ ),  
21.7 (s,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{-CH}_3$ )

$^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 16.0$   $^1J_{Se,P} = 751.5$  Hz (quind  $^3J_{P,H} = 14.0, 2.5$  Hz)

UV/Vis-Spektroskopie:

In Dichlormethan: Maxima[nm]/Absorption: 280.60/0.597, 229.40/0.588, 220.00/0.196,  
210.00/0.234, 203.80/0.189, 199.60/0.206,  
191.00/0.175

Minima[nm]/Absorption: 245.20/0.322, 225.20/0.147, 219.20/0.176, 204.80/0.180,  
202.41/0.149, 192.60/0.135

Bis(1,3-diphenyl-2-thio-imidazol-4-yl)dimethylaminophosphansulfid (158):

**Ausbeute:**

1.65 g = 90%

**Analytik:**

Schmelzpunkt:

195°C

Massenspektrometrie:

HR-ESI-MS: 632.1149, ber. 632.1137, als  $C_{32}H_{28}N_5PS_3Na^+$

Infrarot-Spektroskopie:

KBr-Pressling:  $\tilde{\nu}$  = 3132 und 3057 (w,  $\nu(C-H)$ ),  
1595 (m,  $\nu(C=C)$ ),  
1169 (s,  $\nu(C=S)$ ),  
663 (s,  $\nu(P=S)$ )

NMR-Spektroskopie:

$^1H$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta$  = 7.49-7.09 (m, 20H,  $C_6H_5$ ),  
6.90 (d br,  $^3J_{P,H}$  = 3.8 Hz, 2H,  $C^5-H$ ),  
2.45 (d,  $^3J_{P,H}$  = 15.1 Hz, 6H, P-N- $CH_3$ )

$^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta$  = 169.8 (s, C=S),  
136.9 (s, N-*ipso*-Phenyl),  
136.2 (s, N-*ipso*-Phenyl),  
129.5 (s, N-*para*-Phenyl),  
129.0 (s, N-*ortho*-Phenyl),  
127.9 (s,  $C^5$ ),  
125.6 (s, N-*meta*-Phenyl),  
120.8 (d,  $^1J_{P,C}$  = 141.3 Hz,  $C^4$ ),  
37.3 (d,  $^2J_{P,C}$  = 2.4 Hz, P-N- $CH_3$ )

$^{31}P$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta$  = 35.9 (heptd,  $^3J_{P,H}$  = 15.1, 3.8 Hz)

UV/Vis-Spektroskopie:

In Dimethylsulfoxid: Maxima[nm]/Absorption: 298.00/0.859, 259.00/0.536, 248.80/0.308,  
246.80/0.286, 245.00/0.278, 236.20/0.256,  
227.20/0.203, 211.40/0.228, 206.40/0.243,  
196.80/0.233

Minima[nm]/Absorption: 399.00/0.013, 261.40/0.533, 249.60/0.241, 248.00/0.228,  
246.00/0.231, 237.20/0.176, 229.80/0.141, 224.00/0.086,  
209.80/0.154, 204.60/0.160, 192.20/0.167

Bis(1,3-diphenyl-2-thio-imidazol-4-yl)dimethylaminophosphanselenid (159):

**Ausbeute:**

1.81 g = 92%

**Analytik:**

Schmelzpunkt:

190°C

Massenspektrometrie:

HR-EI-MS: 653.0711, ber. 657.0689

El:  $m/z = 657$  ( $M^+$ , 65%),  
577 ( $M^+$ -Se, 55%),  
533 ( $M^+$ -Se-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 100%),  
281 (C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>PS<sup>+</sup>, 100%),  
251 (C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>S<sup>+</sup>, 68%)

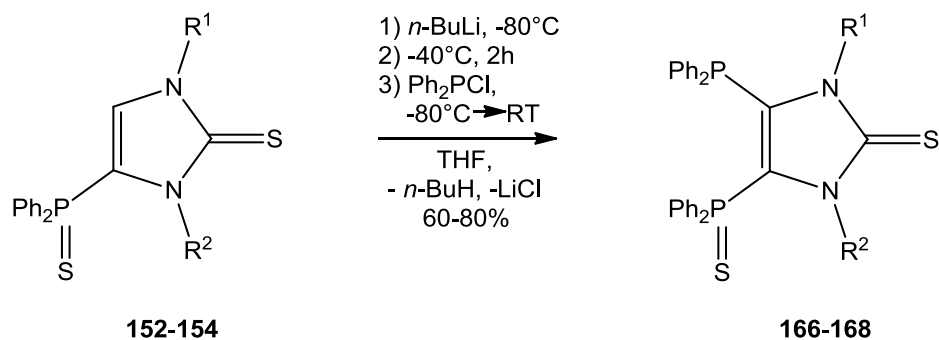
NMR-Spektroskopie:

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, RT):  $\delta = 7.48-7.09$  (m, 20H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),  
6.87 (d br, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 3.8 Hz, 2H, C<sup>5</sup>-H),  
2.37 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 16.5 Hz, 6H, P-N-CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, RT):  $\delta = 169.5$  (d, <sup>3+4</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.2 Hz, C=S),  
136.8 (s, N-*ipso*-Phenyl),  
136.0 (s, N-*ipso*-Phenyl),  
129.6 (s, N-*para*-Phenyl),  
129.0 (s, N-*ortho*-Phenyl),  
128.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 10.7 Hz, C<sup>5</sup>),  
125.6 (s, N-*meta*-Phenyl),  
119.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 126.4 Hz, C<sup>4</sup>),  
38.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.0 Hz, P-N-CH<sub>3</sub>)

<sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>, RT):  $\delta = 29.3$  <sup>1</sup>J<sub>Se,P</sub> = 807.4 Hz (heptd, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 16.5, 3.8 Hz)

**IV.5.3.13 Weitere Funktionalisierung der Oxidationsprodukte**



In einen Schlenk Kolben wurde 1 Äquivalent 1,3-Diorganyl-4-diphenylthiophosphorylimidazol-2-thion **152-154** gegeben und in Tetrahydrofuran gelöst (pro 10 mmol Edukt 100 mL). Der Kolben wurde in einem Kältebad (Ethanol/fl. Stickstoff) auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 1.1 Äquivalente *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexanen) unter Argon über ein Septum hinzugegeben. Es wurde im Kältebad langsam bis auf  $-40^\circ\text{C}$  auftauen gelassen. Diese Temperatur wurde für 2 Stunden gehalten. Anschließend wurde wieder auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlt und 1.1 Äquivalente Diphenylchlorphosphan (**11**) wurden unter Argon über das Septum hinzugefügt. Das Septum wurde gegen einen gefetteten Stopfen getauscht und es wurde über Nacht langsam im Kältebad bis auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Das Tetrahydrofuran wurde im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen und über eine P3-Fritte mit Celite-Polster filtriert. Das Filtrat wurde in Vakuum aufkonzentriert und das erhaltene Rohprodukt durch Umkristallisation aus einem Toluol/*n*-Pentan-Gemisch aufgereinigt. Farblose Kristalle wurden erhalten. Diese wurden mehrfach mit *n*-Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum ( $8 \cdot 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

1,3-Dimethyl-4-diphenylthiophosphoryl-5-diphenylphosphino-imidazol-2-thion (**166**):

**Ausbeute:**

1.54 g = 63%

**Analytik:**

Schmelzpunkt:

245°C

Massenspektrometrie:

HR-EI-MS: 528.1018, ber. 528.1013

El:  $m/z = 528$  ( $M^+$ , 68%),  
 496 ( $M^+-S$ , 52%),  
 451 ( $M^+-C_6H_5$ , 100%),  
 419 ( $M^+-C_6H_5-S$ , 30%),  
 405 ( $M^+-C_6H_5-S-CH_3$ , 8%),  
 344 ( $M^+-P(C_6H_5)_2$ , 8%),  
 329 ( $M^+-P(C_6H_5)_2-CH_3$ , 5%),  
 312 ( $M^+-P(C_6H_5)_2-S$ , 5%),  
 183 ( $P(C_6H_5)_2^+$ , 21%)

Infrarot-Spektroskopie:

KBr-Pressling:  $\tilde{\nu} = 3052$  (w,  $\nu(C-H)$ ),  
 1582 (w,  $\nu(C=C)$ ),  
 1431 (s,  $\nu(P-C_6H_5)$ ),  
 1372 (vs,  $\nu(C=N)$ ),  
 1163 (s,  $\nu(C=S)$ ),  
 750, 718 und 698 (s,  $\delta(C_6H_5)$ ),  
 644 (s,  $\nu(P=S)$ )

Elementaranalyse:

ber: C 65.89 H 4.96 N 5.30 S 12.13

gef: C 64.79 H 5.02 N 5.12 S 11.82

NMR-Spektroskopie:

$^1H$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta = 7.87$  (ddd,  $^3J_{P,H} = 14.3$  Hz,  $^3J_{H,H} = 8.2$  Hz,  $^4J_{H,H} = 1.1$  Hz, 4H, P(V)-*ortho*-Phenyl),  
 7.48 (td,  $^3J_{H,H} = 7.5$  Hz,  $^4J_{P,H} = 1.7$  Hz, 4H, P(V)-*meta*-Phenyl),  
 7.38-7.32 (m, 8H,  $C_6H_5$ ),  
 7.13 (td,  $^3J_{P,H} = 7.7$  Hz,  $^3J_{H,H} = 7.1$  Hz,  $^4J_{H,H} = 2.6$  Hz, 4H, P(III)-*ortho*-Phenyl),  
 3.65 (s, 3H,  $N^3-CH_3$ ),  
 3.02 (s, 3H,  $N^1-CH_3$ )

$^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta = 169.8$  (dd,  $^3J_{P,C} = 4.4$  Hz,  $^4J_{P,C} = 1.5$  Hz, C=S),  
 133.8 (d,  $^1J_{P,C} = 38.7$  Hz, P(III)-*ipso*-Phenyl),  
 133.4 (d,  $^1J_{P,C} = 102.2$  Hz, P(V)-*ipso*-Phenyl),  
 133.2 (d,  $^1J_{P,C} = 102.5$  Hz,  $C^4$ ),  
 132.9 (d,  $^1J_{P,C} = 14.6$  Hz,  $C^5$ ),  
 132.4 (d,  $^4J_{P,C} = 3.2$  Hz, P(V)-*para*-Phenyl),  
 132.2 (d,  $^2J_{P,C} = 3.1$  Hz, P(V)-*ortho*-Phenyl),

131.1 (d,  $^2J_{P,C} = 19.0$  Hz, P(III)-*ortho*-Phenyl),  
129.0 (s, P(III)-*para*-Phenyl),  
129.0 (d,  $^3J_{P,C} = 18.8$  Hz, P(V)-*meta*-Phenyl),  
128.7 (d,  $^3J_{P,C} = 11.2$  Hz, P(III)-*meta*-Phenyl),  
36.3 (s br, N<sup>3</sup>-CH<sub>3</sub>),  
36.0 (s br, N<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>)

$^{31}\text{P}$  (CDCl<sub>3</sub>, RT):  $\delta = 29.9$   $^3J_{P,P} = 10.5$  Hz (m,  $^3J_{P,H} = 14.3$  Hz),  
 $-32.9$   $^3J_{P,P} = 10.5$  Hz (m,  $^3J_{P,H} = 7.7$  Hz)

UV/Vis-Spektroskopie:

In Diethylether: Maxima[nm]/Absorption: 271.60/1.047, 229.80/0.643, 223.40/0.357,  
215.0/0.438, 209.0/0.449, 195.0/0.300  
Minima[nm]/Absorption: 364.60/0.004, 238.60/0.574, 224.20/0.319, 221.40/0.302,  
214.20/0.393, 201.60/0.262, 190.80/0.219

1,3-Diphenyl-4-diphenylthiophosphoryl-5-diphenylphosphino-imidazol-2-thion (167):

**Ausbeute:**

653 mg = 80%

**Analytik:**

Schmelzpunkt:

260°C

Infrarot-Spektroskopie:

KBr-Pressling:  $\tilde{\nu} = 3052$  (w,  $\nu(\text{C-H})$ ),  
1596 (m,  $\nu(\text{C=C})$ ),  
1437 (vs,  $\nu(\text{P-C}_6\text{H}_5)$ ),  
1156 (m,  $\nu(\text{C=S})$ ),  
738, 718 und 690 (s,  $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ ),  
634 (s,  $\nu(\text{P=S})$ )

Elementaranalyse:

ber: C 71.76 H 4.63 N 4.29 S 9.82  
gef: C 71.96 H 4.89 N 4.16 S 9.88



Röntgenstrukturanalyse:

IdentCode: GSTR131

NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 7.93$  (ddd,  $^3J_{P,H} = 14.3$  Hz,  $^3J_{H,H} = 7.2$  Hz,  $^4J_{H,H} = 1.3$  Hz, 4H, P(V)-*ortho*-Phenyl),  
 7.36-7.10 (m, 27H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  
 7.00 (td,  $^3J_{P,H} = 7.7$  Hz,  $^3J_{H,H} = 7.1$  Hz,  $^4J_{H,H} = 1.3$  Hz, 4H, P(III)-*ortho*-Phenyl),  
 6.92 (t,  $^3J_{H,H} = 7.5$  Hz, 2H, N-*meta*-Phenyl),  
 6.66 (dd,  $^3J_{H,H} = 8.3$  Hz,  $^4J_{H,H} = 1.3$  Hz, 2H, N-*ortho*-Phenyl)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 173.6$  (dd,  $^3J_{P,C} = 3.4$  Hz, 3.3 Hz, C=S),  
 137.0 (d,  $^1J_{P,C} = 74.8$  Hz, P(V)-*ipso*-Phenyl),  
 136.0 (d,  $^1J_{P,C} = 40.8$  Hz, P(III)-*ipso*-Phenyl),  
 135.3 (d,  $^1J_{P,C} = 40.5$  Hz,  $\text{C}^4$ ),  
 132.6 (d,  $^3J_{P,C} = 2.1$  Hz, N-*ipso*-Phenyl),  
 132.2 (d,  $^2J_{P,C} = 2.6$  Hz, P(V)-*ortho*-Phenyl),  
 132.1 (d,  $^4J_{P,C} = 2.4$  Hz, N<sup>1</sup>-*ortho*-Phenyl),  
 132.1 (d,  $^2J_{P,C} = 19.7$  Hz, P(III)-*ortho*-Phenyl),  
 131.9 (d,  $^3J_{P,C} = 2.5$  Hz, N-*ipso*-Phenyl),  
 131.7 (d,  $^1J_{P,C} = 14.9$  Hz,  $\text{C}^5$ ),  
 131.5 (d,  $^4J_{P,C} = 2.9$  Hz, P(V)-*para*-Phenyl),  
 130.1 (s, P(III)-*para*-Phenyl),  
 129.3 (s, N<sup>3</sup>-*ortho*-Phenyl),  
 129.0 (s, N-*para*-Phenyl),  
 128.6 (s, N<sup>3</sup>-*meta*-Phenyl),  
 128.6 (s, N-*para*-Phenyl),  
 128.4 (s, N<sup>1</sup>-*meta*-Phenyl),  
 128.4 (d,  $^3J_{P,C} = 18.4$  Hz, P(V)-*meta*-Phenyl),  
 128.2 (d,  $^3J_{P,C} = 6.1$  Hz, P(III)-*meta*-Phenyl)

$^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 30.3$   $^3J_{P,P} = 18.6$  Hz (m,  $^3J_{P,H} = 14.3$  Hz),  
 -28.4  $^3J_{P,P} = 18.6$  Hz (m,  $^3J_{P,H} = 7.7$  Hz)

UV/Vis-Spektroskopie:

In Diethylether: Maxima[nm]/Absorption: 271.60/0.175, 265.00/0.183, 209.00/0.796,  
 200.20/0.195, 198.60/0.195, 191.40/0.169

Minima[nm]/Absorption: 375.40/0.008, 269.60/0.175, 252.00/0.174, 201.00/0.171,  
 199.40/0.180, 192.20/0.141

1-Isopropyl-3-methyl-4-diphenylthiophosphoryl-5-diphenylphosphino-imidazol-2-thion

**(168):**

**Ausbeute:**

1.79 g = 59%

**Analytik:**

Schmelzpunkt:

232°C

Massenspektrometrie:

HR-EI-MS: 556.1335, ber. 556.1326

El:  $m/z$  = 556 ( $M^+$ , 75%),  
524 ( $M^+ - S$ , 30%),  
479 ( $M^+ - S - C_3H_7$ , 100%),  
437 ( $M^+ - 2S - C_3H_7 - CH_3$ , 100%),  
183 ( $P(C_6H_5)_2^+$ , 50%)

Infrarot-Spektroskopie:

KBr-Pressling:  $\tilde{\nu}$  = 3049, 2970 und 2928 (w,  $\nu(C-H)$ ),  
1584 (m,  $\nu(C=C)$ ),  
1436 (vs,  $\nu(P-C_6H_5)$ ),  
1385 (m,  $\nu(C=N)$ ),  
1176 (s,  $\nu(C=S)$ ),  
742, 718 und 690 (s,  $\delta(C_6H_5)$ ),  
644 (s,  $\nu(P=S)$ )

Elementaranalyse:

ber: C 66.89 H 5.43 N 5.03 S 11.52

gef: C 66.41 H 5.43 N 4.91 S 11.68

Röntgenstrukturanalyse:

IdentCode: GSTR152

NMR-Spektroskopie:

$^1H$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta$  = 7.93 (dd,  $^3J_{P,H} = 14.0$  Hz,  $^3J_{H,H} = 8.1$  Hz, 4H, P(V)-ortho-Phenyl),

7.41-7.29 (m, 12H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),  
 7.25 (dd, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 8.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 4H, P(III)-*ortho*-Phenyl),  
 4.11 (hept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 1H, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-CH),  
 3.50 (s br, 3H, N-CH<sub>3</sub>),  
 1.13 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 6H, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, RT): δ = 167.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 5.1 Hz, C=S),  
 134.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 102.6 Hz, P(V)-*ipso*-Phenyl),  
 133.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 42.8 Hz, P(III)-*ipso*-Phenyl),  
 132.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 14.1 Hz, C<sup>5</sup>),  
 132.2 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.4 Hz, P(III)-*para*-Phenyl),  
 131.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 11.0 Hz, P(V)-*ortho*-Phenyl),  
 131.8 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.5 Hz, P(V)-*para*-Phenyl),  
 131.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 19.1 Hz, P(III)-*ortho*-Phenyl),  
 129.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 13.2 Hz, P(V)-*meta*-Phenyl),  
 128.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 108.3 Hz, C<sup>4</sup>),  
 128.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 13.0 Hz, P(III)-*meta*-Phenyl),  
 52.7 (s, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-CH),  
 35.4 (s, N-CH<sub>3</sub>),  
 17.6 (s, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-CH<sub>3</sub>)

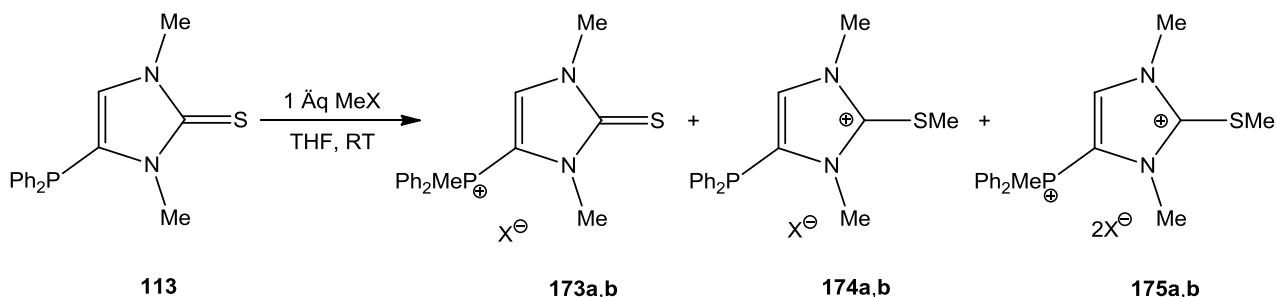
<sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>, RT): δ = 30.2 <sup>3</sup>J<sub>P,P</sub> = 16.5 Hz (m, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 14.0 Hz),  
 -34.3 <sup>3</sup>J<sub>P,P</sub> = 16.5 Hz (m, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 8.2 Hz)

UV/Vis-Spektroskopie:

In Diethylether: Maxima[nm]/Absorption: 275.80/0.397, 208.60/0.853, 198.80/0.229,  
 194.40/0.230

Minima[nm]/Absorption: 367.00/0.003, 244.00/0.219, 199.60/0.188, 195.40/0.186,  
 193.60/0.183

**IV.5.3.14 Alkylierungsreaktionen**



In ein Schlenkgefäß wurde 1 Äquivalent 1,3-Dimethyl-4-diphenylphosphino-imidazol-2-thion (**113**) (63 mg, 0.2 mmol) gegeben und in 2 mL Tetrahydrofuran gelöst. 1 Äquivalent Alkylierungsmittel (Iodmethan oder Methyltrifluormethansulfonat, je 0.2 mmol) wurde

hinzugefügt. Es wurde bei Raumtemperatur gerührt und der Verlauf der Reaktion wurde per  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie überwacht.

1,3-Dimethyl-2-thio-imidazol-4-yl-methyldiphenylphosphoniumiodid (173a):

NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H}$  (DMSO- $(d_6)$ , RT):  $\delta = 7.77$  (d,  $^3J_{P,H} = 3.6$  Hz, 1H, C<sup>5</sup>-H),  
 4.02 (s, 3H, N<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>),  
 3.40 (s, 3H, N<sup>3</sup>-CH<sub>3</sub>),  
 3.24 (d,  $^3J_{P,H} = 14.5$  Hz, P-CH<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (DMSO- $(d_6)$ , RT):  $\delta = 168.9$  (d,  $^{3+4}J_{P,C} = 5.4$  Hz, C=S),  
 135.6 (d,  $^4J_{P,C} = 3.6$  Hz, *para*-Phenyl),  
 135.1 (d,  $^2J_{P,C} = 20.3$  Hz, C<sup>5</sup>),  
 133.7 (d,  $^2J_{P,C} = 10.7$  Hz, *ortho*-Phenyl),  
 130.4 (d,  $^3J_{P,C} = 10.7$  Hz, *meta*-Phenyl),  
 117.9 (d,  $^1J_{P,C} = 93.0$  Hz, *ipso*-Phenyl),  
 107.1 (d,  $^1J_{P,C} = 121.6$  Hz, C<sup>4</sup>),  
 36.4 (s, N<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>),  
 34.7 (s, N<sup>3</sup>-CH<sub>3</sub>),  
 8.2 (d,  $^1J_{P,C} = 57.2$  Hz, P-CH<sub>3</sub>)

$^{31}\text{P}$  (DMSO- $(d_6)$ , RT):  $\delta = 10.3$  (m,  $^3J_{P,H} = 14.0$  Hz)

1,3-Dimethyl-2-thio-imidazol-4-yl-methyldiphenylphosphoniumtrifluormethansulfonat (173b):

$^{31}\text{P}$  (THF, RT):  $\delta = 13.3$

1,3-Dimethyl-4-diphenylphosphino-2-thiomethylimidazoliumiodid (174a):

NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H}$  (DMSO- $(d_6)$ , RT):  $\delta = 7.42$  (s br, 1H, C<sup>5</sup>-H),  
 3.94 (s, 3H, N<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>),  
 3.84 (s, 3H, N<sup>3</sup>-CH<sub>3</sub>),  
 2.64 (s, 3H, S-CH<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (DMSO- $(d_6)$ , RT):  $\delta = 144.9$  (s, C-S-CH<sub>3</sub>),  
 133.3 (d,  $^2J_{P,C} = 12.7$  Hz, *ortho*-Phenyl),  
 132.9 (d,  $^1J_{P,C} = 17.3$  Hz, C<sup>4</sup>),  
 131.6 (d,  $^1J_{P,C} = 6.0$  Hz, *ipso*-Phenyl),

129.4 (d,  $^3J_{P,C} = 7.7$  Hz, *meta*-Phenyl),  
35.5 (s, N<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>),  
35.1 (d,  $^3J_{P,C} = 11.3$  Hz, N<sup>3</sup>-CH<sub>3</sub>),  
17.3 (s, S-CH<sub>3</sub>)

<sup>31</sup>P (DMSO-(d<sub>6</sub>), RT):  $\delta = -31.7$  (quin br,  $^3J_{P,H} = 8.9$  Hz)

1,3-Dimethyl-4-diphenylphosphino-2-thiomethylimidazoliumtrifluormethansulfonat (174b):

<sup>31</sup>P (THF, RT):  $\delta = -31.3$

1,3-Dimethyl-2-thiomethyl-imidazol-4-iummethyldiphenylphosphoniumiodid (175a):

NMR-Spektroskopie:

<sup>1</sup>H (DMSO-(d<sub>6</sub>), RT):  $\delta = 8.37$  (d,  $^3J_{P,H} = 2.8$  Hz, 1H, C<sup>5</sup>-H),  
4.02 (s, 3H, N<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>),  
3.53 (s, 3H, N<sup>3</sup>-CH<sub>3</sub>),  
3.44 (d,  $^3J_{P,H} = 14.7$  Hz, P-CH<sub>3</sub>),  
2.77 (s, 3H, S-CH<sub>3</sub>)

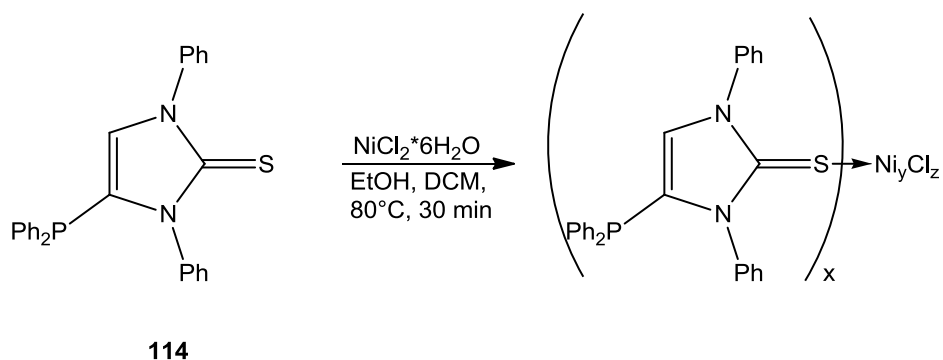
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (DMSO-(d<sub>6</sub>), RT):  $\delta = 151.3$  (d,  $^{3+4}J_{P,C} = 4.8$  Hz, C-S-CH<sub>3</sub>),  
138.5 (d,  $^2J_{P,C} = 19.7$  Hz, C<sup>5</sup>),  
136.1 (d,  $^4J_{P,C} = 3.0$  Hz, *para*-Phenyl),  
133.5 (d,  $^2J_{P,C} = 19.1$  Hz, *ortho*-Phenyl),  
130.6 (d,  $^3J_{P,C} = 13.7$  Hz, *meta*-Phenyl),  
116.2 (d,  $^1J_{P,C} = 92.4$  Hz, *ipso*-Phenyl),  
115.9 (d,  $^1J_{P,C} = 113.2$  Hz, C<sup>4</sup>),  
37.4 (d,  $^3J_{P,C} = 1.2$  Hz, N<sup>3</sup>-CH<sub>3</sub>),  
37.3 (s, N<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>),  
17.7 (s, S-CH<sub>3</sub>),  
8.1 (d,  $^1J_{P,C} = 55.4$  Hz, P-CH<sub>3</sub>)

<sup>31</sup>P (DMSO-(d<sub>6</sub>), RT):  $\delta = 13.4$  (m  $^3J_{P,H} = 14.0$  Hz)

1,3-Dimethyl-2-thiomethyl-imidazol-4-iummethyldiphenylphosphoniumtrifluormethylsulfonat (175b):

<sup>31</sup>P (THF, RT):  $\delta = 15.6$

#### IV.5.3.15 Reaktion mit Nickel(II)chlorid Hexahydrat



In einem Becherglas wurden 0.13 g Nickel(II)chlorid Hexahydrat (0.55 mmol) in 10 mL Ethanol gelöst und zum Sieden erwärmt. 0.5 g 1,3-Diphenyl-4-diphenylphosphino-imidazol-2-thion (**114**) (1.1 mmol) wurden in 10 mL Dichlormethan gelöst und ebenfalls zum Sieden erwärmt. Mit einer Spritze wurde die Lösung von **114** zu der des Nickel(II)chlorids gegeben, dabei fand eine Farbänderung von apfelgrün zu rotbraun statt. Es wurde langsam auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, wobei sich feinverteilte aprikosenfarbige Nadeln aus der Reaktionsmischung abschieden. Diese wurden abfiltriert, mehrfach mit *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum ( $8 \cdot 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

### Analytik:

#### Schmelzpunkt:

210°C

#### Massenspektrometrie:

ESI:  $m/z = 1481$   
 1331  
 1043  
 895

#### NMR-Spektroskopie:

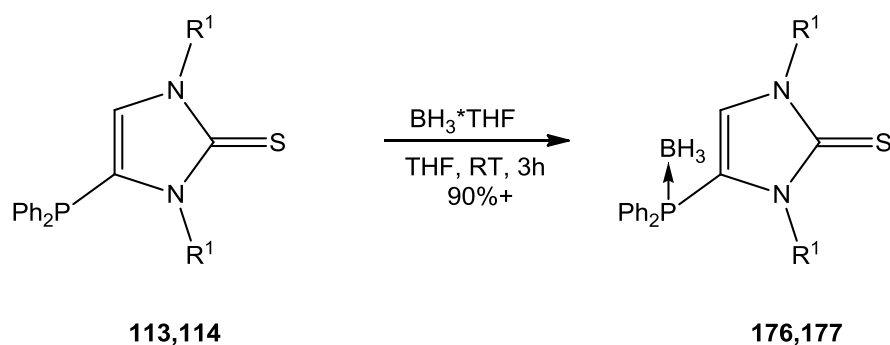
$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 7.65\text{-}7.22$  (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  
 6.43 (s br,  $\text{C}^5\text{-H}$ )

$^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = -31.6$  (s br)

#### UV/Vis-Spektroskopie:

In Diethylether: Maxima[nm]/Absorption: 301.40/0.203, 208.20/0.734, 191.20/0.214  
 Minima[nm]/Absorption: 356.20/0.004, 279.20/0.163, 194.20/0.176

#### IV.5.3.16 Reaktionen mit Boran-Tetrahydrofuran-Komplex



500 mg 1,3-Diorganyl-4-diphenylphosphino-imidazol-2-thion **113**, **114** (1.6 bzw. 1.1 mmol) und 20 mL Tetrahydrofuran wurden in einen 50 mL Schlenkkolben gegeben. 1 Äquivalent Boran-Tetrahydrofuran-Komplex (1 M Lösung in Tetrahydrofuran) wurde hinzugefügt und es wurde bei Raumtemperatur für 3 Stunden gerührt. Das Tetrahydrofuran wurde im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand wurde mehrfach mit *n*-Pentan gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum ( $8 \cdot 10^{-3}$  mbar) wurden farblose Feststoffe erhalten.

[1,3-Dimethyl-2-thio-imidazol-4-yl-diphenylphosphino-κP]boran (**176**):

#### Ausbeute:

470 mg = 90%

#### Analytik:

#### Schmelzpunkt:

184°C

#### Massenspektrometrie:

HR-ESI-MS: 349.1073, ber. 349.1070, als  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{BN}_2\text{PSNa}^+$

El:  $m/z = 326$  ( $\text{M}^+$ , 3%),

312 ( $\text{M}^+ - \text{BH}_3$ , 92%),

279 ( $\text{M}^+ - \text{BH}_3 - \text{S}$ , 3%),

221 ( $M^+ - BH_3 - S - C_6H_5 - CH_3$ , 49%),  
 199 ( $C_{12}H_{13}BP^+$ , 6%),  
 183 ( $P(C_6H_5)_2^+$ , 8%)

Infrarot-Spektroskopie:

KBr-Pressling:  $\tilde{\nu} = 3150$  (w,  $\nu(C-H)$ ),  
 2389 (vs,  $\nu(B-H)$ , E),  
 2347 (s,  $\nu(B-H)$ , A'),  
 1437 (vs,  $\nu(P-C_6H_5)$ ),  
 1393 (vs,  $\nu(C=N)$ ),  
 1154 (vs,  $\nu(C=S)$ ),  
 694 (s,  $\delta(C_6H_5)$ )

NMR-Spektroskopie:

$^1H$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta = 7.60-7.40$  (m, 10 H,  $C_6H_5$ ),  
 6.47 (d,  $^3J_{P,H} = 2.6$  Hz, 1H,  $C^5-H$ ),  
 3.51 (s, 3H,  $N^1-CH_3$ ),  
 3.37 (s, 3H,  $N^3-CH_3$ ),  
 1.17 (d vbr,  $^2J_{P,H} = 15.7$  Hz, 3H,  $BH_3$ )

$^{11}B\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta = -41.2$  (s br)

$^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta = 167.9$  (d,  $^{3+4}J_{P,C} = 3.2$  Hz, C=S),  
 132.8 (d,  $^2J_{P,C} = 10.3$  Hz, *ortho*-Phenyl),  
 132.4 (d,  $^4J_{P,C} = 2.6$  Hz, *para*-Phenyl),  
 129.4 (d,  $^3J_{P,C} = 10.3$  Hz, *meta*-Phenyl),  
 128.2 (d,  $^2J_{P,C} = 14.2$  Hz,  $C^5$ ),  
 126.2 (d,  $^1J_{P,C} = 60.1$  Hz, *ipso*-Phenyl),  
 118.3 (d,  $^1J_{P,C} = 70.5$  Hz,  $C^4$ ),  
 35.6 (s,  $N^1-CH_3$ ),  
 35.1 (s,  $N^3-CH_3$ )

$^{31}P$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta = 8.3$  (s vbr)

UV/Vis-Spektroskopie:

In Diethylether: Maxima[nm]/Absorption: 271.80/0.614, 227.40/0.603, 208.80/0.730,  
 199.80/0.273, 197.20/0.270

Minima[nm]/Absorption: 356.40/0.037, 243.40/0.305, 220.00/0.573, 200.60/0.251,  
 199.00/0.245

[1,3-Diphenyl-2-thio-imidazol-4-yl-diphenylphosphino- $\kappa P$ ]boran (**177**):



**Ausbeute:**

466 mg = 94%

**Analytik:**

Schmelzpunkt:

186°C

Massenspektrometrie:

HR-ESI-MS: 473.1391, ber. 473.1383, als  $C_{27}H_{24}BN_2PSNa^+$

El:  $m/z = 450 (M^+, 10\%),$

436 ( $M^+-BH_3, 100\%),$

403 ( $M^+-BH_3-S, 34\%),$

359 ( $M^+-BH_3-C_6H_5, 30\%),$

327 ( $M^+-BH_3-C_6H_5-S, 2\%),$

281 ( $M^+-BH_3-2C_6H_5, 2\%),$

251 ( $C_{15}H_{11}N_2S^+, 20\%),$

199 ( $C_{12}H_{13}BP^+, 10\%),$

183 ( $P(C_6H_5)_2^+, 20\%$ )

Infrarot-Spektroskopie:

KBr-Pressling:  $\tilde{\nu} = 3058 (w, \nu(C-H)),$

2363 ( $vs, \nu(BH_3), E),$

2341 ( $vs, \nu(BH_3), A'),$

1438 ( $vs, \nu(P-C_6H_5),$

1381 ( $s, \nu(C=N),$

1167 ( $m, \nu(C=S),$

755 und 694 ( $s, \delta(C_6H_5)$ )

Elementaranalyse:

ber: C 72.01 H 5.37 N 6.22 S 7.12

gef: C 71.04 H 5.39 N 6.06 S 7.04

NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 7.68\text{--}7.15$  (m, 20 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  
 6.92 (d,  $^3J_{\text{P,H}} = 7.9$  Hz, 1H,  $\text{C}^5\text{-H}$ ),  
 1.10 (s vbr, 3H,  $\text{BH}_3$ )

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = -40.5$  (s br)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 170.0$  (s, C=S),  
 137.6 (s, N-*ipso*-Phenyl),  
 136.3 (s, N-*ipso*-Phenyl),  
 133.0 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 10.3$  Hz, P-*ortho*-Phenyl),  
 132.0 (d,  $^4J_{\text{P,C}} = 2.6$  Hz, P-*para*-Phenyl),  
 129.5 (s, N-*ortho*-Phenyl),  
 129.0 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 7.1$  Hz, P-*meta*-Phenyl),  
 128.9 (s, N-*para*-Phenyl),  
 128.4 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 16.8$  Hz,  $\text{C}^5$ ),  
 125.2 (s, N-*meta*-Phenyl),  
 126.0 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 61.4$  Hz, P-*ipso*-Phenyl),  
 120.2 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 63.4$  Hz,  $\text{C}^4$ )

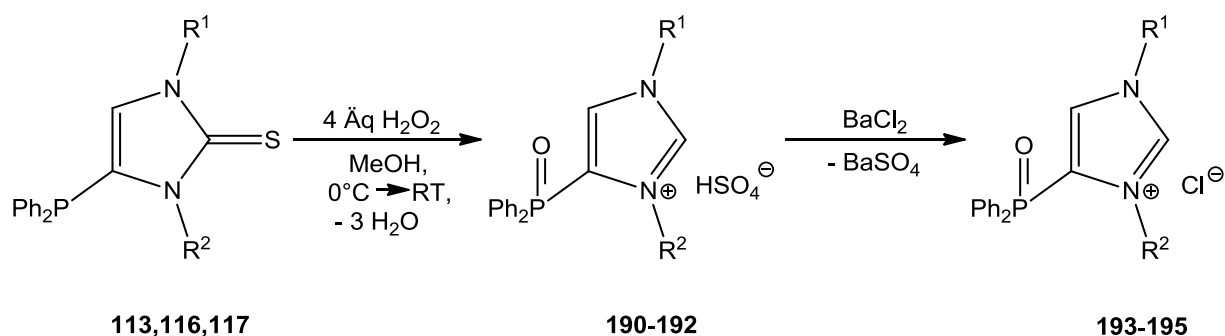
$^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 8.7$  (s vbr)

UV/Vis-Spektroskopie:

In Diethylether: Maxima[nm]/Absorption: 298.40/0.336, 274.60/0.241, 268.00/0.237,  
 209.40/1.102, 202.00/0.255, 194.60/0.230

Minima[nm]/Absorption: 277.40/0.239, 270.60/0.234, 263.40/0.231, 202.80/0.221,  
 196.40/0.211, 190.80/0.186

**IV.5.3.17 Oxidative Entschwefelung**



In einen Rundkolben wurde 1 Äquivalent Edukt gegeben und im Lösemittel (Methanol oder Eisessig, pro mmol Substanz 5 mL) suspendiert. Der Kolben wurde in einem Eis/Wasser-Bad auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt. Wasserstoffperoxid-Lösung (35% in Wasser) wurde per Spritze hinzugegeben (pro zu oxidierenden Phosphor 1 Äquivalent, pro zu oxidierenden Schwefel 3

Äquivalente). Nach Zugabe der Wasserstoffperoxid-Lösung wurde für 30 min im Kältebad nachgerührt. Anschließend wurde das Kältebad entfernt und es wurde solange bei Raumtemperatur gerührt, bis dass die Reaktionsmischung vollkommen klar war. Eine Lösung von 1 Äquivalent Bariumchlorid Dihydrat in wenig Wasser wurde hinzugegeben, wobei sich die Reaktionsmischung schlagartig eintrübte. Es wurde für 5 Minuten gerührt, dann wurde die Reaktionsmischung über eine P4-Fritte mit ca. 5 cm Celite oder Kieselgel-Polster (kein Aluminiumoxid verwenden, ebenso keinen Unterdruck) filtriert. Das klare, je nach Edukt farblose bis gelbliche Filtrat wurde aufgefangen und im Vakuum aufkonzentriert. Das erhaltene, oft ölige Rohprodukt wurde durch Umkristallisation aus siedendem Isopropanol aufgereinigt und in Form farbloser Pulver erhalten.

1,3-Dimethyl-4-diphenylphosphoryl-imidazoliumchlorid (193):

**Ausbeute:**

600 mg = 55%

**Analytik:**

Schmelzpunkt:

104°C

Massenspektrometrie:

HR-ESI-MS: 297.1160, ber. 297.1151, als  $C_{17}H_{18}N_2OP^+$

Röntgenstrukturanalyse :

IdentCode: GSTR069

NMR-Spektroskopie:

$^1H$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta$  = 9.26 (bs, 1 H, C<sup>2</sup>-H),  
7.92-7.53 (m, 11 H, C<sup>5</sup>-H+C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),  
3.94 (s br, 3H, N<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>),  
3.88 (s br, 3H, N<sup>3</sup>-CH<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 144.4$  (d,  $^{3+4}J_{P,C} = 5.2$  Hz,  $\text{C}^2$ ),  
135.3 (d,  $^4J_{P,C} = 2.6$  Hz, *para*-Phenyl),  
134.8 (d,  $^2J_{P,C} = 19.4$  Hz,  $\text{C}^5$ ),  
133.1 (d,  $^2J_{P,C} = 11.0$  Hz, *ortho*-Phenyl),  
130.9 (d,  $^3J_{P,C} = 13.6$  Hz, *meta*-Phenyl),  
130.4 (d,  $^1J_{P,C} = 115.1$  Hz, *ipso*-Phenyl),  
128.9 (d,  $^1J_{P,C} = 116.4$  Hz,  $\text{C}^4$ ),  
37.4 (s,  $\text{N}^1\text{-CH}_3$ ),  
37.2 (d,  $^3J_{P,C} = 1.3$  Hz,  $\text{N}^3\text{-CH}_3$ )

$^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta = 16.4$  (quin br)

UV/Vis-Spektroskopie:

In Wasser: Maxima[nm]/Absorption: 341.40/0.022, 273.20/0.056, 267.20/0.054  
Minima[nm]/Absorption: 340.20/0.021, 269.20/0.054, 249.20/0.040

1-Isopropyl-3-methyl-4-diphenylphosphoryl-imidazoliumchlorid (194):

**Ausbeute:**

206 mg = 57%

**Analytik:**

Massenspektrometrie:

HR-ESI-MS: 325.1453, ber: 325.1464, als  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OP}^+$

NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-}(d_6)$ , RT):  $\delta = 9.80$  (s, br 1H,  $\text{C}^2\text{-H}$ ),  
7.82-7.58 (m, 11H,  $\text{C}^5\text{-H} + \text{C}_6\text{H}_5$ ),  
4.63 (s vbr, 1H,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{-CH}$ ),  
3.74 (s br, 3H,  $\text{N-CH}_3$ ),  
1.03 (s br,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{-CH}_3$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{DMSO-}(d_6)$ , RT):  $\delta =$  Probe zu dünn für C-quartär  
140.6 (s br,  $\text{C}^2$ ),  
133.4 (s br, *para*-Phenyl),  
131.4 (d,  $^2J_{P,C} = 11.6$  Hz, *ortho*-Phenyl),  
130.1 (d,  $^2J_{P,C} = 19.4$  Hz,  $\text{C}^5$ ),  
129.4 (d,  $^3J_{P,C} = 12.9$  Hz, *meta*-Phenyl),

62.0 (s, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-CH),  
40.0 (s, N-CH<sub>3</sub>),  
25.4 (s, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-CH<sub>3</sub>)

<sup>31</sup>P (DMSO-(d<sub>6</sub>), RT): δ = 15.8 (s vbr)

1-*n*-Butyl-3-methyl-4-diphenylphosphoryl-imidazoliumchlorid (195):

**Ausbeute:**

2.17 g = 58%

**Analytik:**

Schmelzpunkt:

bei RT zähflüssig

Massenspektrometrie:

HR-ESI-MS: 339.1621, ber: 339.1621, als C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>OP<sup>+</sup>

NMR-Spektroskopie:

<sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>OD, RT): δ = 9.28 (s br, 1H, C<sup>2</sup>-H),  
7.74-7.41 (m, 11H, C<sup>5</sup>-H+C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),  
4.13 (m, 2H, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-CH<sub>2</sub>),  
3.78 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>),  
1.76 (m, 2H, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-CH<sub>2</sub>),  
1.29 (m, 2H, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-CH<sub>2</sub>),  
0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 76 Hz, 3H, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CD<sub>3</sub>OD, RT): δ = 143.1 (d, <sup>3+4</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.8 Hz, C<sup>2</sup>),  
134.9 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.2 Hz, *para*-Phenyl),  
132.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 19.2 Hz, C<sup>5</sup>),  
132.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 11.2 Hz, *ortho*-Phenyl),  
130.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 13.6 Hz, *meta*-Phenyl),  
129.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 114.5 Hz, *ipso*-Phenyl),  
128.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 116.1 Hz, C<sup>4</sup>),  
50.8 (s, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-CH<sub>2</sub>),  
36.6 (s, N-CH<sub>3</sub>),  
32.6 (s, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-CH<sub>2</sub>),  
20.1 (s, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-CH<sub>2</sub>),

13.4 (s, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>)

<sup>31</sup>P (CD<sub>3</sub>OD, RT): δ = 19.4 (quin vbr)

UV/Vis-Spektroskopie:

In Wasser: Maxima[nm]/Absorption: 273.40/0.034, 266.80/0.031, 223.00/0.422,  
195.00/1.026

Minima[nm]/Absorption: 296.60/0.014, 270.00/0.026, 248.40/0.006, 216.40/0.406

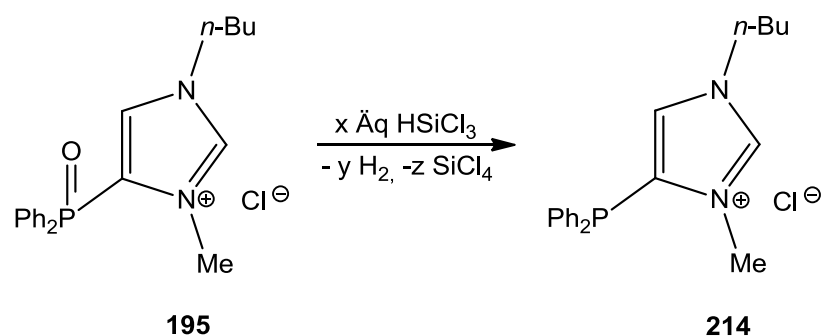
1-Isopropyl-3-methyl-4-diphenylthiophosphoryl-5-diphenylphosphoryl-imidazoliumchlorid (201):

<sup>1</sup>H (DMSO-(d<sub>6</sub>), RT): δ = 8.34 (s br, 1 H, C<sup>2</sup>-H),  
7.66-7.32 (m, 20 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),  
4.92 (hept br, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 1H, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-CH),  
3.66 (s br, 3H, N-CH<sub>3</sub>),  
1.25 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 6H, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (DMSO-(d<sub>6</sub>), RT): δ = 133.4 (d, <sup>3+4</sup>J<sub>P,C</sub> = 19.7 Hz, C<sup>2</sup>),  
133.3 (s br, *para*-Phenyl),  
132.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 11.3 Hz, *ortho*-Phenyl),  
132.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 12.1 Hz, *ortho*-Phenyl),  
130.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 115.0 Hz, *ipso*-Phenyl),  
130.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 116.5 Hz, *ipso*-Phenyl),  
129.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 116.1 Hz, C<sup>4</sup>),  
128.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 116.6 Hz, C<sup>5</sup>),  
127.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 12.0 Hz, *meta*-Phenyl),  
54.0 (s, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-CH),  
31.4 (s, N-CH<sub>3</sub>),  
24.4 (s, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-CH<sub>3</sub>)

<sup>31</sup>P (DMSO-(d<sub>6</sub>), RT): δ = 22.9 (quind, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 12.5 Hz),  
22.3 (quind, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 12.9 Hz)

#### IV.5.3.18 Silicochloroformreaktion



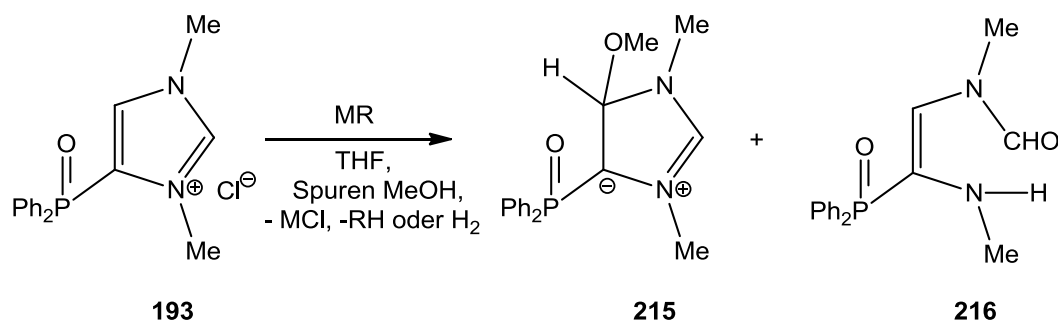
In ein 50 mL Schlenkrohr wurden 75 mg 1-*n*-Butyl-3-methyl-4-diphenylphosphoryl-imidazoliumchlorid (**195**) (0.2 mmol) und 40 mL *ortho*-Dichlorbenzol gegeben. Bei Raumtemperatur wurden 0.4 mL Silicochloroform (**208**) (20 Äquivalente) hinzugefügt. Das Schlenkrohr wurde in einem Paraffinölbad bis auf 110°C erhitzt. Diese Temperatur wurde für 3 Stunden gehalten. Die gebildeten Produkte wurden durch Zugabe von *n*-Pentan aus der Reaktionsmischung ausgefällt, mit diesem gewaschen und anschließend im Vakuum ( $8 \cdot 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

1-*n*-Butyl-3-methyl-4-diphenylphosphino-imidazoliumchlorid (**214**):

HR-ESI-MS: 323.1672, ber. 323.1672, als  $C_{20}H_{24}N_2P^+$

$^{31}P$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta = -33.8$  (quin br)

**IV.5.3.19 Reaktionen zur Bildung von *N*-heterocyclischen Carbenen 8**



In ein Schlenkgefäß wurde 1 Äquivalent Imidazoliumchlorid eingefüllt und in Tetrahydrofuran (0.1 mmol in 10 mL) suspendiert. Natriumhydrid (95%) wurde im Überschuss hinzugegeben. Es wurde gewartet, bis dass die Gasentwicklung nachließ, dann wurde ein Überschuss Methanol (30 Äquivalente) hinzugegeben. Es wurde für 1 Stunde gerührt und anschließend über eine P4-Fritte mit Celite-Polster filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum aufkonzentriert und der erhaltene Rückstand wurde zur weiteren Untersuchung in einem deuterierten Lösemittel aufgenommen.

1,3-Dimethyl-4-diphenylphosphoryl-5-methoxy-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-ium-4-ide (**215**):

$^1H$  ( $CDCl_3$ , RT):  $\delta = 7.96$  (d br,  $^{3+4}J_{P,H} = 4.7$  Hz, 1H,  $C^2-H$ ),  
7.80-7.35 (m, 10 H,  $C_6H_5$ ),

6.66 (d,  $^3J_{P,H} = 6.2$  Hz, 1H, C<sup>5</sup>-H),  
 3.64 (s, 3H, N<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>),  
 3.60 (s, 3H, N<sup>3</sup>-CH<sub>3</sub>),  
 2.73 (s br, 3H, O-CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, RT):  $\delta = 149.8$  (d,  $^{3+4}J_{P,C} = 34.3$  Hz, C<sup>2</sup>),  
 133.7 (d,  $^1J_{P,C} = 102.8$  Hz, *ipso*-Phenyl),  
 131.6 (d,  $^2J_{P,C} = 9.7$  Hz, *ortho*-Phenyl),  
 130.6 (d,  $^4J_{P,C} = 3.2$  Hz, *para*-Phenyl),  
 127.9 (d,  $^3J_{P,C} = 12.9$  Hz, *meta*-Phenyl),  
 127.6 (d,  $^2J_{P,C} = 11.6$  Hz, C<sup>5</sup>),  
 99.4 (d,  $^1J_{P,C} = 142.9$  Hz, C<sup>4</sup>),  
 50.0 (d,  $^4J_{P,C} = 5.8$  Hz, O-CH<sub>3</sub>),  
 33.1 (s, N<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>),  
 30.8 (s, N<sup>3</sup>-CH<sub>3</sub>)

<sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>, RT):  $\delta = 23.1$  (m,  $^3J_{P,H} = 14.0$  Hz, 6.2 Hz,  $^4J_{P,H} = 3.8$  Hz)

(E)-N-(2-diphenylphosphoryl)-2-(methylamino)vinyl)-N-methylformamid (216):

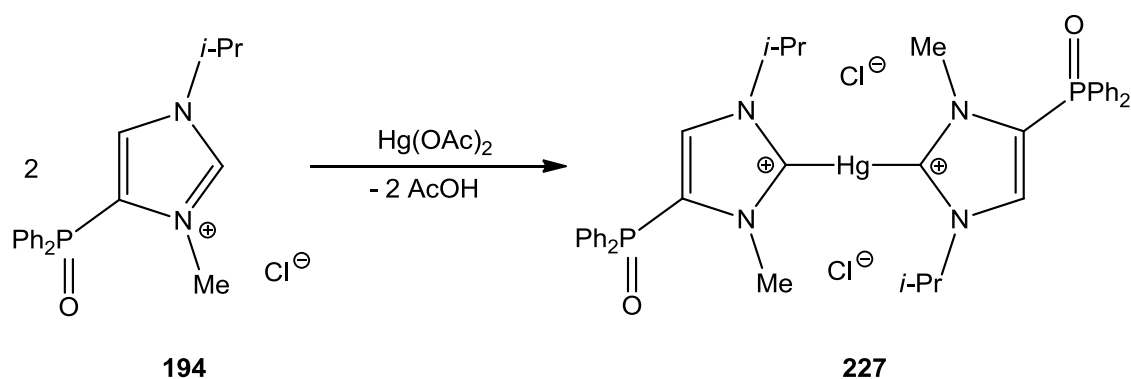
<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, RT):  $\delta = 9.78$  (s br, 1H, CHO),  
 7.77-7.38 (m, 10 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),  
 6.92 (s br, 1H, C<sup>5</sup>-H),  
 3.83 (s br, N<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>),  
 3.59 (s br, N<sup>3</sup>-CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, RT):  $\delta = 163.9$  (s, CHO),  
 131.7 (d,  $^4J_{P,C} = 2.6$  Hz, *para*-Phenyl),  
 130.1 (d,  $^2J_{P,C} = 9.7$  Hz, *ortho*-Phenyl),  
 127.8 (d,  $^2J_{P,C} = 12.9$  Hz, *meta*-Phenyl),  
 127.1 (d,  $^1J_{P,C} = 113.1$  Hz, *ipso*-Phenyl),  
 126.7 (d,  $^2J_{P,C} = 11.6$  Hz, C<sup>5</sup>),  
 114.3 (d,  $^1J_{P,C} = 131.1$  Hz, C<sup>4</sup>),  
 29.9 (s, N<sup>1</sup>-CH<sub>3</sub>),  
 28.9 (s, N<sup>3</sup>-CH<sub>3</sub>)

<sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>, RT):  $\delta = 19.6$  (s br)



#### IV.5.3.20 Bis(1-isopropyl-3-methyl-4-diphenylphosphoryl-imidazol-2-yliden)-quecksilber(II)chlorid (**227**)



1.73 g 1-Isopropyl-3-methyl-4-diphenylphosphoryl-imidazoliumchlorid (**194**) (5 mmol, 2 Äquivalente) wurden in einen Rundkolben mit Rückflusskühler gegeben und in 100 mL Acetonitril nahezu vollständig gelöst. 0.8 g Quecksilber(II)acetat (2.5 mmol, 1 Äquivalent) wurden hinzugefügt. Es wurde im Ölbad für insgesamt 12 Stunden auf 80°C erhitzt, wobei sich die Farbe von blass hellgelb zu graubraun änderte. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde filtriert, um einen dunkelgrauen Feststoff abzutrennen, das braune Filtrat wurde im Vakuum aufkonzentriert. Das beige Rohprodukt wurde mehrfach mit Diethylether und *n*-Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet ( $8 \cdot 10^{-3}$  mbar).

#### Ausbeute:

4.09 g = 89%

#### Analytik:

#### Schmelzpunkt:

400°C (dec.)

#### Massenspektrometrie:

HR-ESI-MS: 885.2165, ber. 885.2172, als  $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{HgN}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{Cl}^+$

#### Infrarot-Spektroskopie:

KBr-Pressling:  $\tilde{\nu}$  = 3129, 3050 und 2980 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ),  
 1559 (s,  $\nu(\text{C=C})$ ),  
 1437 (vs,  $\nu(\text{P-C}_6\text{H}_5)$ ),  
 1384 (s,  $\nu(\text{C=N})$ ),  
 758, 731 und 698 (s,  $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ ),  
 566 (vs,  $\nu(\text{C-Hg})$ )

Elementaranalyse:

ber: C 49.60 H 4.60 N 6.09 S -  
 gef: C 49.99 H 4.69 N 5.90 S 0.23

NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H}$  (DMSO-(d<sub>6</sub>), RT):  $\delta$  = 7.90-7.21 (m, 20H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),  
 7.64 (s<sub>sat</sub>,  $^3J_{\text{Hg,H}} = 39.6$  Hz, 2H, C<sup>5</sup>-H),  
 4.95 (hept,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$  Hz, 2H, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-CH),  
 3.80 (s, 6H, N-CH<sub>3</sub>),  
 1.87 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$  Hz, 12H, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-CH<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (DMSO-(d<sub>6</sub>), RT):  $\delta$  = 172.5 (s, C<sup>2</sup>),  
 133.7 (d,  $^4J_{\text{P,C}} = 2.1$  Hz, *para*-Phenyl),  
 131.8 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 10.8$  Hz, *ortho*-Phenyl),  
 130.6 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 115.4$  Hz, C<sup>4</sup>),  
 129.9 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 111.7$  Hz, *ipso*-Phenyl),  
 129.7 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 12.6$  Hz, *meta*-Phenyl),  
 129.0 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 12.9$  Hz, C<sup>5</sup>),  
 54.8 (s, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-CH),  
 38.1 (s, N-CH<sub>3</sub>),  
 22.5 (s, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-CH<sub>3</sub>)

$^{31}\text{P}$  (DMSO-(d<sub>6</sub>), RT):  $\delta$  = 14.9  $^{4+5}J_{\text{Hg,P}} = 35.1$  Hz (quin,  $^3J_{\text{P,H}} = 12.8$  Hz)

UV/Vis-Spektroskopie:

In Dimethylsulfoxid: Maxima[nm]/Absorption: 274.20/0.513, 267.40/0.641, 260.60/0.597,  
 248.40/1.555, 246.20/0.170, 232.80/0.152,  
 227.60/0.132, 218.00/0.112, 211.10/0.123,  
 206.00/0.155, 198.00/0.145, 194.40/0.130

Minima[nm]/Absorption: 340.60/0.030, 271.60/0.438, 264.00/0.547, 249.00/0.121,  
 247.00/0.130, 244.80/0.135, 234.60/0.095, 230.00/0.049,  
 225.40/0.020, 214.80/0.075, 210.80/0.071, 204.20/0.062,  
 195.40/0.091, 192.40/0.057

## IV.6 Literaturverzeichnis zu Kapitel IV

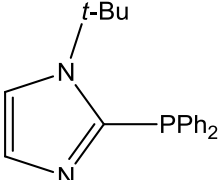
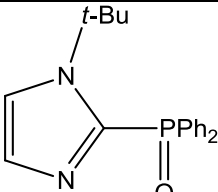
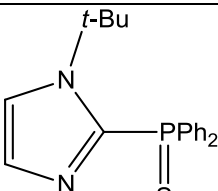
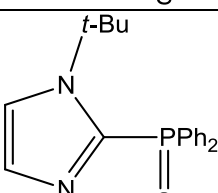
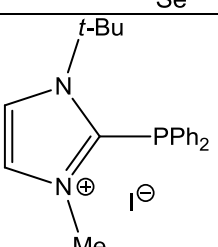
[349] T. Rajkumar, G. R. Rao, *Mat. Chem. Phys.* **2008**, *112*, 853-857.

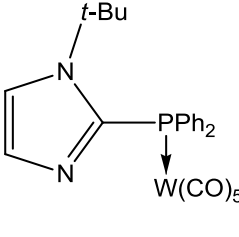
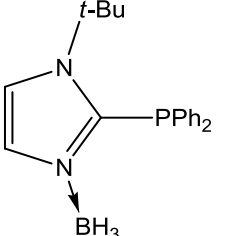
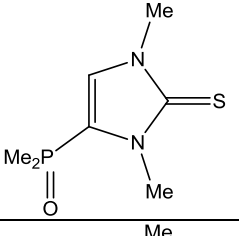
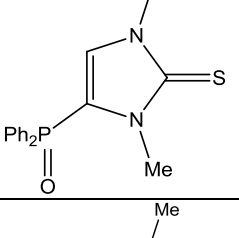
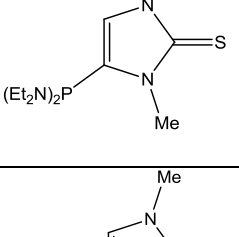
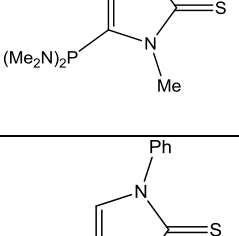
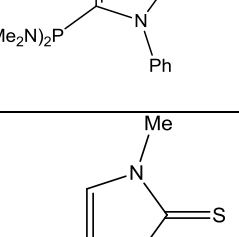
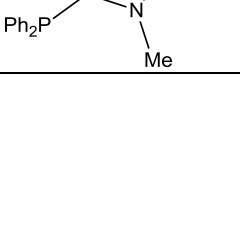
[350] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner Verlag Wiesbaden, 5. Auflage **2005**.

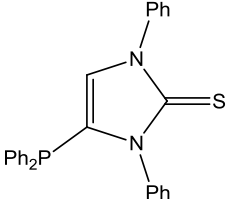
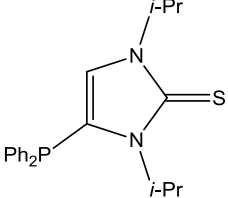
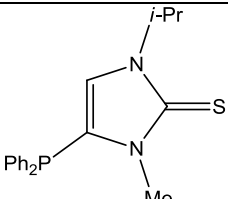
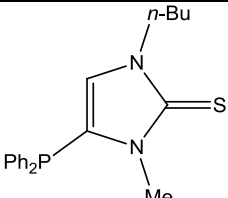
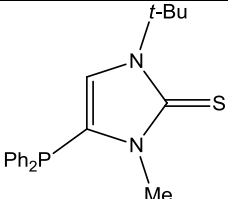
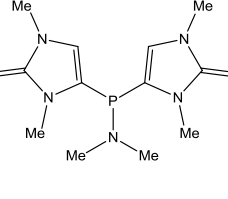
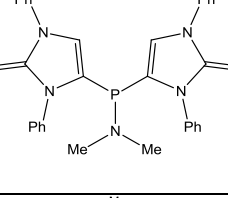
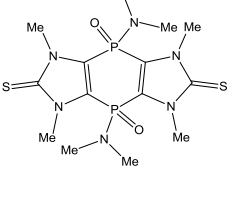
[351] D. J. Chadwick, R. I. Ngochindo, *J. Chem Soc. Perkin Trans. I* **1984**, 481-486.

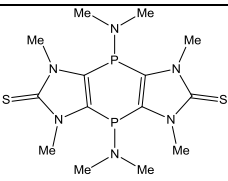
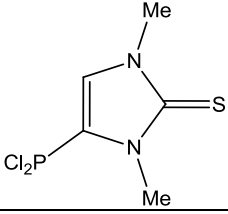
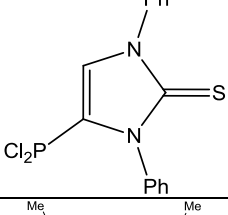
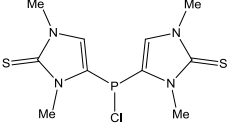
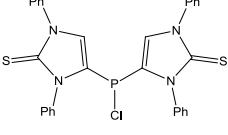
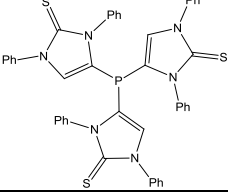
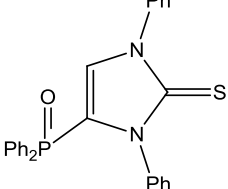
## IV.7 Anhang

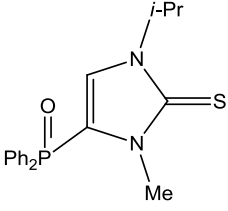
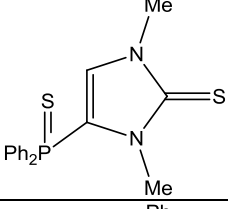
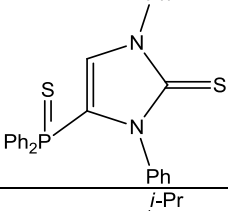
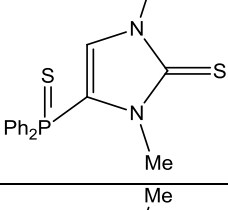
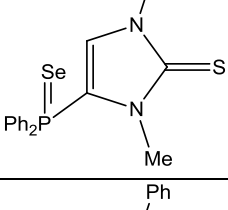
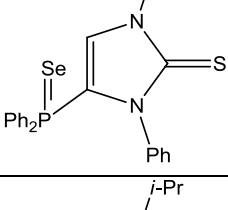
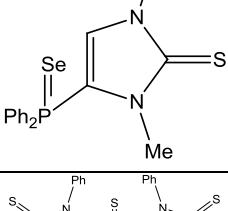
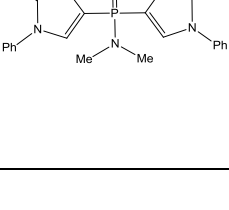
## IV.8 Verzeichnis der neuen isolierten Verbindungen

Nummer	Schema	<sup>31</sup> P-NMR	Name	Kapitel Diskussion	Kapitel Darstellung	X-Ray
48		-23.6 (quin, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 7.6 Hz) CDCl <sub>3</sub>	1- <i>tert</i> -Butyl-2-diphenylphosphinoimidazol	II.3.3	IV.5.2.3	GSTR008
49		21.7 (quin, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 12.1 Hz) CDCl <sub>3</sub>	1- <i>tert</i> -Butyl-2-diphenylphosphorylimidazol	II.3.4.1	IV.5.2.4	GSTR021
50		39.5 (quin, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 13.3 Hz) CDCl <sub>3</sub>	1- <i>tert</i> -Butyl-2-diphenylthiophosphorylimidazol	II.3.4.1	IV.5.2.5	GSTR034
51		30.6 <sup>1</sup> J <sub>Se,P</sub> = 740.0 Hz (quin, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 12.7 Hz) CDCl <sub>3</sub>	1- <i>tert</i> -Butyl-2-diphenylselenophosphorylimidazol	II.3.4.1	IV.5.2.5	GSTR032
57d		-35.0 (quin, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 7.7 Hz) CDCl <sub>3</sub>	1- <i>tert</i> -Butyl-2-diphenylphosphino-3-methylimidazoliumiodid	II.3.4.2	IV.5.2.7	-

64		21.3 $^1J_{W,P}$ = 254.3 Hz $C_6D_6$	Pentacarbonyl -[1- <i>tert</i> -butyl- imidazol-2-yl- (diphenyl- phosphino)- $\kappa P$ ]wolfram(0)	II.3.4.3	IV.5.2.9	-
66		-19.5 (s br) $CDCl_3$	1- <i>tert</i> -Butyl-2- diphenyl- phosphino-3- boran- imidazol	II.3.4.3	IV.5.2.10	-
108		26.8 (m br) $CDCl_3$	1,3-Dimethyl- 4-dimethyl- phosphoryl- imidazol-2- thion	II.4.3.2.1 II.4.3.3.2	IV.5.3.11	-
109		15.8 (quin br, $^3J_{P,H}$ = 12.8 Hz) $CDCl_3$	1,3-Dimethyl- 4-diphenyl- phosphoryl- imidazol-2- thion	II.4.3.2.1 II.4.3.3.2	IV.5.3.11	GSTR143
110		72.9 (nonett, $^3J_{P,H}$ = 10.7 Hz) $CDCl_3$	1,3-Dimethyl- 4-bis(diethyl- amino)- phosphino- imidazol-2- thion	II.4.3.2.1	IV.5.3.5	-
111		79.7 (tridecalett, $^3J_{P,H}$ = 8.9 Hz) $CDCl_3$	1,3-Dimethyl- 4-bis- (dimethylamin o)-phosphino- imidazol-2- thion	II.4.3.2.1	IV.5.3.5	-
112		79.4 (tridecalett, $^3J_{P,H}$ = 8.9 Hz) $CDCl_3$	1,3-Diphenyl- 4-bis- (dimethylamin o)-phosphino- imidazol-2- thion	II.4.3.2.1	IV.5.3.5	GSTR107
113		-31.5 (quin, $^3J_{P,H}$ = 6.4 Hz) $CDCl_3$	1,3-Dimethyl- 4-diphenyl- phosphino- imidazol-2- thion	II.4.3.2.1	IV.5.3.5	GSTR058

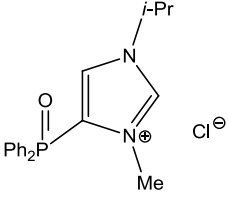
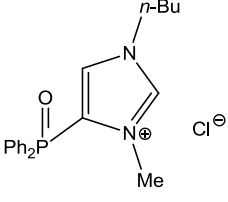
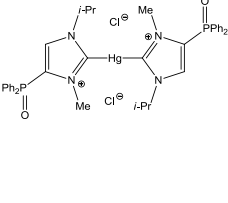
<b>114</b>		-31.7 (quin, $^3J_{P,H} = 9.2$ Hz) $\text{CDCl}_3$	1,3-Diphenyl-4-diphenylphosphinoimidazol-2-thion	II.4.3.2.1	IV.5.3.5	GSTR080
<b>115</b>		-31.2 (quin, $^3J_{P,H} = 5.1$ Hz) $\text{CDCl}_3$	1,3-Diisopropyl-4-diphenylphosphinoimidazol-2-thion	II.4.3.2.1	IV.5.3.5	-
<b>116</b>		-31.6 (quin, $^3J_{P,H} = 8.1$ Hz) $\text{CDCl}_3$	1-Isopropyl-3-methyl-4-diphenylphosphinoimidazol-2-thion	II.4.3.2.1	IV.5.3.5	-
<b>117a</b>		-31.6 (quin, $^3J_{P,H} = 6.4$ Hz) $\text{CDCl}_3$	1-n-Butyl-3-methyl-4-diphenylphosphinoimidazol-2-thion	II.4.3.2.1	IV.5.3.5	-
<b>118</b>		-30.3 (quin, $^3J_{P,H} = 8.9$ Hz) $\text{CDCl}_3$	1-tert-Butyl-3-methyl-4-diphenylphosphinoimidazol-2-thion	II.4.3.2.1	IV.5.3.5	-
<b>125b</b>		14.4 (hept, $^3J_{P,H} = 10.2$ Hz) $\text{CDCl}_3$	Bis(1,3-dimethyl-2-thioimidazol-4-yl)dimethylaminophosphane	II.4.3.2.2	IV.5.3.6	-
<b>126b</b>		16.8 (hept, $^3J_{P,H} = 9.3$ Hz) $\text{CDCl}_3$	Bis(1,3-diphenyl-2-thioimidazol-4-yl)dimethylaminophosphane	II.4.3.2.2	IV.5.3.6	-
<b>129</b>		11.3 (hept br, $^3J_{P,H} = 7.6$ Hz) $\text{CDCl}_3$	4,8-Bis(dimethylamino)-1,3,5,7-tetramethyl-4,5,7,8-tetrahydro[1,4]-diphosphino[2,3-d:5,6-d']diimidazol	II.4.3.2.2	IV.5.3.6	-

			2,6(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> )- dithion-4,8- dioxid			
<b>130</b>			4,8-Bis- (dimethylamino)-1,3,5,7- tetramethyl- 4,5,7,8- tetrahydro- [1,4]- diphosphino [2,3- <i>d</i> :5,6- <i>d'</i> ]- diimidazol- 2,6(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> )- dithion	II.4.3.2.2	IV.5.3.6	GSTR163
<b>140</b>		117.7 (s br) CDCl <sub>3</sub>	1,3-Dimethyl- 4-dichlor- phosphino- imidazol-2- thion	II.4.3.3.1	IV.5.3.8	-
<b>141</b>		127.5 (s br) CDCl <sub>3</sub>	1,3-Diphenyl- 4-dichlor- phosphino- imidazol-2- thion	II.4.3.3.1	IV.5.3.8	-
<b>142</b>		14.4 (s br) CDCl <sub>3</sub>	Bis(1,3-di- methyl-2-thio- imidazol-4-yl)- chlorophosphan	II.4.3.3.1	IV.5.3.8	-
<b>143</b>		19.9 (s br) CDCl <sub>3</sub>	Bis(1,3-di- phenyl-2-thio- imidazol-4-yl)- chlorophosphan	II.4.3.3.1	IV.5.3.8	-
<b>147</b>		-83.8 (s br) CDCl <sub>3</sub>	Tris(1,3-di- phenyl-2-thio- imidazol-4- yl)phosphan	II.4.3.3.1	IV.5.3.9	-
<b>150</b>		9.0 (quind, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 12.7, 3.8 Hz) CDCl <sub>3</sub>	1,3-Diphenyl- 4-diphenyl- phosphoryl- imidazol-2- thion	II.4.3.3.2	IV.5.3.11	GSTR156

151		15.9 (quint, $^3J_{P,H} = 12.8$ Hz) $CDCl_3$	1-Isopropyl-3-methyl-4-diphenylphosphorylimidazol-2-thion	II.4.3.3.2	IV.5.3.11	-
152		27.2 (qqd, $^3J_{P,H} = 14.0, 3.8, 2.5$ Hz) $CDCl_3$	1,3-Dimethyl-4-diphenylthiophosphorylimidazol-2-thion	II.4.3.3.2	IV.5.3.12	-
153		27.5 (quint, $^3J_{P,H} = 13.7$ Hz) $CDCl_3$	1,3-Diphenyl-4-diphenylthiophosphorylimidazol-2-thion	II.4.3.3.2	IV.5.3.12	GSTR079
154		26.9 (quint, $^3J_{P,H} = 14.6, 2.9$ Hz) $CDCl_3$	1-Isopropyl-3-methyl-4-diphenylthiophosphorylimidazol-2-thion	II.4.3.3.2	IV.5.3.12	-
155		15.3 ( $^1J_{Se,P} = 754.0$ Hz) (qqd, $^3J_{P,H} = 14.0, 3.8, 2.5$ Hz) $CDCl_3$	1,3-Dimethyl-4-diphenylselenophosphorylimidazol-2-thion	II.4.3.3.2	IV.5.3.12	GSTR113
156		16.9 ( $^1J_{Se,P} = 764.5$ Hz) (quint, $^3J_{P,H} = 13.7, 3.1$ Hz) $CDCl_3$	1,3-Diphenyl-4-diphenylselenophosphorylimidazol-2-thion	II.4.3.3.2	IV.5.3.12	-
157		16.0 ( $^1J_{Se,P} = 751.5$ Hz) (quint, $^3J_{P,H} = 14.0, 2.5$ Hz) $CDCl_3$	1-Isopropyl-3-methyl-4-diphenylselenophosphorylimidazol-2-thion	II.4.3.3.2	IV.5.3.12	GSTR117
158		35.9 (heptd, $^3J_{P,H} = 15.1, 3.8$ Hz) $CDCl_3$	Bis(1,3-diphenyl-2-thioimidazol-4-yl)dimethylaminophosphane sulfide	II.4.3.3.2	IV.5.3.12	-

159		29.3 $^1J_{Se,P}$ = 807.4 Hz (heptd, $^3J_{P,H}$ = 16.5, 3.8 Hz) $CDCl_3$	Bis(1,3-diphenyl-2-thioimidazol-4-yl)-dimethylaminophosphane selenid	II.4.3.3.2	IV.5.3.12	-
166		29.9 (m, $^3J_{P,H}$ = 14.3 Hz) -32.9 (m, $^3J_{P,H}$ = 7.7 Hz) $^3J_{P,P}$ = 10.5 Hz $CDCl_3$	1,3-Dimethyl-4-diphenylthio phosphoryl-5-diphenylphosphinoimidazol-2-thion	II.4.3.3.3	IV.5.3.13	-
167		30.3 (m, $^3J_{P,H}$ = 14.3 Hz) -28.4 (m, $^3J_{P,H}$ = 7.7 Hz) $^3J_{P,P}$ = 18.6 Hz $CDCl_3$	1,3-Diphenyl-4-diphenylthio phosphoryl-5-diphenylphosphinoimidazol-2-thion	II.4.3.3.3	IV.5.3.13	GSTR131
168		30.2 (m, $^3J_{P,H}$ = 14.0 Hz) -34.3 (m, $^3J_{P,H}$ = 8.2 Hz) $^3J_{P,P}$ = 16.5 Hz $CDCl_3$	1-Isopropyl-3-methyl-4-diphenylthio phosphoryl-5-diphenylphosphinoimidazol-2-thion	II.4.3.3.3	IV.5.3.13	GSTR152
176		8.3 (s vbr) $CDCl_3$	[1,3-Dimethyl-2-thioimidazol-4-yl]-diphenylphosphino- $\kappa P$ ]boran	II.4.3.3.5	IV.5.3.16	-
177		8.7 (s vbr) $CDCl_3$	[1,3-Diphenyl-2-thioimidazol-4-yl]-diphenylphosphino- $\kappa P$ ]boran	II.4.3.3.5	IV.5.3.16	-
193		16.4 (quin br) $CDCl_3$	1,3-Dimethyl-4-diphenylphosphorylimidazolium-chlorid	II.4.4.2	IV.5.3.17	GSTR069



<p><b>194</b></p>		<p>15.8 (s vbr) DMSO-d<sub>6</sub></p>	<p>1-Isopropyl-3-methyl-4-diphenylphosphorylimidazoliumchlorid</p>	<p>II.4.4.2</p>	<p>IV.5.3.17</p>	<p>-</p>
<p><b>195</b></p>		<p>19.4 (quin vbr) CD<sub>3</sub>OD</p>	<p>1-n-Butyl-3-methyl-4-diphenylphosphorylimidazoliumchlorid</p>	<p>II.4.4.2</p>	<p>IV.5.3.17</p>	<p>-</p>
<p><b>227</b></p>		<p>14.9 <sup>4+5</sup>J<sub>Hg,P</sub> = 35.1 Hz (quin, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 12.8 Hz) DMSO-d<sub>6</sub></p>	<p>Bis(1-isopropyl-3-methyl-4-diphenylphosphorylimidazol-2-ylidene)quecksilber(II)chlorid</p>	<p>II.4.4.2.1.3</p>	<p>IV.5.3.20</p>	<p>-</p>

## IV.9 Verzeichnis der Röntgenstrukturanalyse-Daten:

Name der Verbindung:	Seite:
IV.9.1 1- <i>tert</i> -Butyl-2-diphenylphosphoryl-imidazol ( <b>49</b> ).....	278
IV.9.2 1- <i>tert</i> -Butyl-2-diphenylthiophosphoryl-imidazol ( <b>50</b> ).....	285
IV.9.3 1- <i>tert</i> -Butyl-2-diphenylselenophosphoryl-imidazol ( <b>51</b> ).....	292
IV.9.4 1,3-Diphenyl-4-bis(dimethylamino)phosphino-imidazol-2-thion ( <b>112</b> ).....	299
IV.9.5 1,3-Dimethyl-4-diphenylphosphino-imidazol-2-thion ( <b>113</b> ).....	306
IV.9.6 1,3-Diphenyl-4-diphenylphosphino-imidazol-2-thion ( <b>114</b> ).....	312
IV.9.7 4,8-Bis(dimethylamino)-1,3,5,7-tetramethyl-4,5,7,8-tetrahydro-[1,4]- diphosphinino[2,3- <i>d</i> :5,6- <i>d'</i> ]diimidazol-2,6(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> )-dithion ( <b>130</b> ).....	320
IV.9.8 1,3-Dimethyl-4-diphenylphosphoryl-imidazol-2-thion ( <b>109</b> ).....	325
IV.9.9 1,3-Diphenyl-4-diphenylphosphoryl-imidazol-2-thion ( <b>150</b> ).....	331
IV.9.10 1,3-Diphenyl-4-diphenylthiophosphoryl-imidazol-2-thion ( <b>153</b> ).....	339
IV.9.11 1,3-Dimethyl-4-diphenylselenophosphoryl-imidazol-2-thion ( <b>155</b> ).....	353
IV.9.12 1-Isopropyl-3-methyl-4-diphenylselenophosphoryl-imidazol-2-thion ( <b>157</b> ).....	359
IV.9.13 1,3-Diphenyl-4-diphenylthiophosphoryl-5-diphenylphosphino-imidazol-2- thion ( <b>167</b> ).....	374
IV.9.14 1-Isopropyl-3-methyl-4-diphenylthiophosphoryl-5-diphenylphosphino- imidazol-2-thion ( <b>168</b> ).....	384
IV.9.15 1,3-Dimethyl-4-diphenylphosphoryl-imidazoliumchlorid ( <b>193</b> ).....	393

IV.9.1 1-*tert*-Butyl-2-diphenylphosphoryl-imidazol (**49**):

Ausgezeichnete Struktur, keine Probleme. AA1. G. S. 16.7.2007

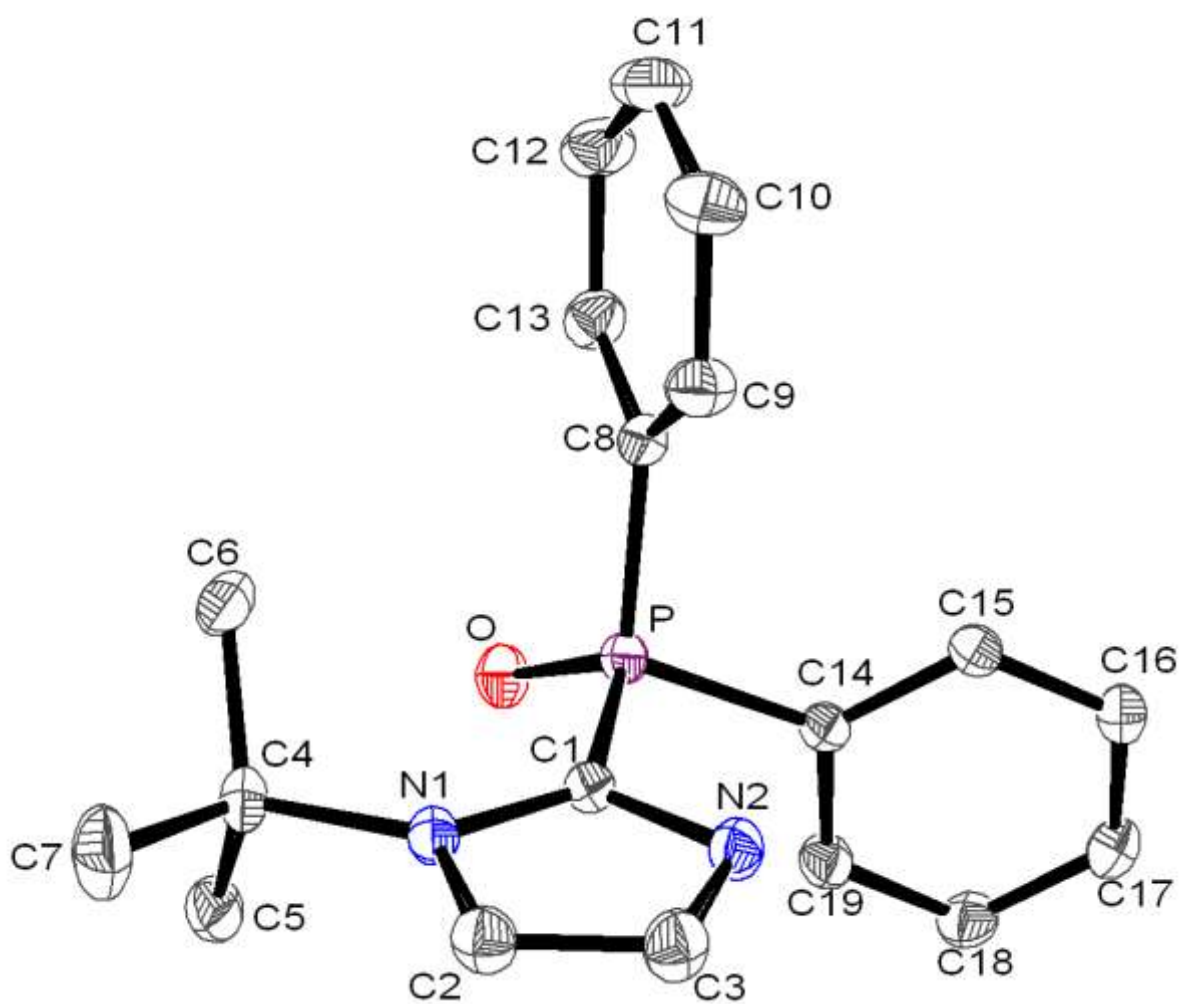


Table 1. Crystal data and structure refinement for SUS-70.2F5.

Identification code	GSTR021
Empirical formula	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O P

## IV Experimenteller Teil

---

Formula weight	324.35
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 8.8311(3) Å    alpha = 83.341(2) deg. b = 8.9032(3) Å    beta = 81.834(2) deg. c = 11.3574(4) Å    gamma = 75.385(2) deg.
Volume	852.32(5) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.264 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.167 mm <sup>-1</sup>
F(000)	344
Crystal size	0.44 x 0.32 x 0.14 mm
Theta range for data collection	2.87 to 32.50 deg.
Limiting indices	-13<=h<=13, -13<=k<=13, -17<=l<=17
Reflections collected / unique	15099 / 6173 [R(int) = 0.0524]
Completeness to theta = 32.50	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.99163 and 0.90945
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6173 / 0 / 292
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.974
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0422, wR2 = 0.1001
R indices (all data)	R1 = 0.0681, wR2 = 0.1088
Largest diff. peak and hole	0.323 and -0.428 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for SUS-70.2F5. U(eq) is defined as one third of the trace of the Orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	8834(1)	8448(1)	2298(1)	17(1)
C(2)	11099(1)	8988(2)	2426(1)	23(1)

*IV Experimenteller Teil*

---

C (3)	9939 (1)	9827 (2)	3178 (1)	25 (1)
C (4)	11259 (1)	7015 (1)	921 (1)	22 (1)
C (5)	10746 (2)	7757 (2)	-285 (1)	27 (1)
C (6)	10861 (2)	5439 (2)	1240 (1)	25 (1)
C (7)	13034 (2)	6792 (2)	909 (2)	36 (1)
C (8)	7256 (1)	6016 (1)	3129 (1)	18 (1)
C (9)	7899 (2)	5894 (2)	4202 (1)	25 (1)
C (10)	7968 (2)	4565 (2)	4979 (1)	31 (1)
C (11)	7411 (2)	3348 (2)	4694 (1)	33 (1)
C (12)	6761 (2)	3458 (2)	3637 (1)	32 (1)
C (13)	6683 (2)	4787 (2)	2857 (1)	25 (1)
C (14)	5542 (1)	9204 (1)	2488 (1)	17 (1)
C (15)	4753 (1)	9252 (1)	3644 (1)	18 (1)
C (16)	3489 (1)	10506 (1)	3926 (1)	21 (1)
C (17)	3018 (2)	11691 (2)	3064 (1)	24 (1)
C (18)	3784 (2)	11647 (2)	1904 (1)	26 (1)
C (19)	5040 (1)	10399 (2)	1623 (1)	22 (1)
N (1)	10416 (1)	8092 (1)	1863 (1)	18 (1)
N (2)	8530 (1)	9501 (1)	3102 (1)	21 (1)
O	7201 (1)	7269 (1)	811 (1)	23 (1)
P	7217 (1)	7667 (1)	2041 (1)	17 (1)

---

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for SUS-70.2F5.

---

C (1) -N (2)	1.3368 (13)
C (1) -N (1)	1.3825 (14)
C (1) -P	1.8097 (12)
C (2) -C (3)	1.3601 (16)
C (2) -N (1)	1.3717 (15)
C (2) -H (2)	0.954 (14)
C (3) -N (2)	1.3642 (15)
C (3) -H (3)	0.969 (14)
C (4) -N (1)	1.5063 (13)
C (4) -C (6)	1.5231 (18)
C (4) -C (5)	1.5271 (18)
C (4) -C (7)	1.5274 (18)
C (5) -H (5A)	0.981 (15)
C (5) -H (5B)	0.974 (14)
C (5) -H (5C)	1.011 (16)
C (6) -H (6A)	0.940 (15)
C (6) -H (6B)	0.982 (13)
C (6) -H (6C)	0.987 (15)
C (7) -H (7A)	0.961 (16)
C (7) -H (7B)	0.991 (17)
C (7) -H (7C)	1.000 (14)
C (8) -C (13)	1.3967 (17)
C (8) -C (9)	1.3979 (16)
C (8) -P	1.8037 (13)
C (9) -C (10)	1.3850 (19)
C (9) -H (9)	0.949 (15)
C (10) -C (11)	1.384 (2)
C (10) -H (10)	0.986 (17)
C (11) -C (12)	1.386 (2)
C (11) -H (11)	0.945 (17)
C (12) -C (13)	1.3867 (19)
C (12) -H (12)	0.969 (16)
C (13) -H (13)	0.954 (14)

## IV Experimenteller Teil

---

C(14)-C(19)	1.3915 (16)
C(14)-C(15)	1.3960 (15)
C(14)-P	1.8015 (11)
C(15)-C(16)	1.3953 (16)
C(15)-H(15)	0.994 (14)
C(16)-C(17)	1.3782 (18)
C(16)-H(16)	0.945 (14)
C(17)-C(18)	1.3931 (17)
C(17)-H(17)	0.963 (15)
C(18)-C(19)	1.3880 (17)
C(18)-H(18)	0.925 (15)
C(19)-H(19)	0.981 (15)
O-P	1.4840 (8)

N(2)-C(1)-N(1)	110.92 (10)
N(2)-C(1)-P	117.14 (8)
N(1)-C(1)-P	131.81 (8)
C(3)-C(2)-N(1)	107.07 (10)
C(3)-C(2)-H(2)	129.5 (8)
N(1)-C(2)-H(2)	123.4 (8)
C(2)-C(3)-N(2)	110.47 (10)
C(2)-C(3)-H(3)	127.1 (9)
N(2)-C(3)-H(3)	122.3 (9)
N(1)-C(4)-C(6)	108.86 (9)
N(1)-C(4)-C(5)	108.28 (10)
C(6)-C(4)-C(5)	111.85 (11)
N(1)-C(4)-C(7)	108.85 (10)
C(6)-C(4)-C(7)	108.54 (11)
C(5)-C(4)-C(7)	110.41 (11)
C(4)-C(5)-H(5A)	109.9 (9)
C(4)-C(5)-H(5B)	110.6 (8)
H(5A)-C(5)-H(5B)	109.0 (12)
C(4)-C(5)-H(5C)	109.2 (9)
H(5A)-C(5)-H(5C)	109.1 (12)
H(5B)-C(5)-H(5C)	109.2 (12)
C(4)-C(6)-H(6A)	109.0 (9)

C(4)-C(6)-H(6B)	110.1 (9)
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.6 (12)
C(4)-C(6)-H(6C)	112.2 (8)
H(6A)-C(6)-H(6C)	107.0 (12)
H(6B)-C(6)-H(6C)	108.9 (11)
C(4)-C(7)-H(7A)	111.0 (9)
C(4)-C(7)-H(7B)	111.8 (9)
H(7A)-C(7)-H(7B)	107.3 (13)
C(4)-C(7)-H(7C)	107.1 (9)
H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5 (13)
H(7B)-C(7)-H(7C)	110.3 (12)
C(13)-C(8)-C(9)	119.18 (12)
C(13)-C(8)-P	118.23 (9)
C(9)-C(8)-P	122.53 (9)
C(10)-C(9)-C(8)	120.07 (12)
C(10)-C(9)-H(9)	118.8 (9)
C(8)-C(9)-H(9)	121.2 (9)
C(11)-C(10)-C(9)	120.26 (14)
C(11)-C(10)-H(10)	120.6 (10)
C(9)-C(10)-H(10)	119.1 (10)
C(10)-C(11)-C(12)	120.25 (14)
C(10)-C(11)-H(11)	119.1 (9)
C(12)-C(11)-H(11)	120.7 (9)

C(11)-C(12)-C(13)	119.83 (13)
C(11)-C(12)-H(12)	122.7 (10)
C(13)-C(12)-H(12)	117.4 (10)
C(12)-C(13)-C(8)	120.41 (13)
C(12)-C(13)-H(13)	120.8 (9)
C(8)-C(13)-H(13)	118.8 (9)
C(19)-C(14)-C(15)	119.47 (10)
C(19)-C(14)-P	117.16 (8)
C(15)-C(14)-P	123.37 (9)
C(16)-C(15)-C(14)	119.86 (11)
C(16)-C(15)-H(15)	118.0 (7)
C(14)-C(15)-H(15)	122.1 (7)
C(17)-C(16)-C(15)	120.03 (11)
C(17)-C(16)-H(16)	119.7 (9)
C(15)-C(16)-H(16)	120.2 (9)
C(16)-C(17)-C(18)	120.65 (11)
C(16)-C(17)-H(17)	119.1 (9)
C(18)-C(17)-H(17)	120.2 (9)
C(19)-C(18)-C(17)	119.31 (12)
C(19)-C(18)-H(18)	119.0 (8)
C(17)-C(18)-H(18)	121.7 (8)
C(18)-C(19)-C(14)	120.68 (11)
C(18)-C(19)-H(19)	119.1 (10)
C(14)-C(19)-H(19)	120.2 (9)
C(2)-N(1)-C(1)	105.96 (9)
C(2)-N(1)-C(4)	125.16 (10)
C(1)-N(1)-C(4)	128.82 (9)
C(1)-N(2)-C(3)	105.58 (9)
O-P-C(14)	111.87 (5)
O-P-C(8)	112.56 (5)
C(14)-P-C(8)	108.36 (5)
O-P-C(1)	116.83 (5)
C(14)-P-C(1)	101.51 (5)
C(8)-P-C(1)	104.82 (5)

---

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for SUS-70.2F5. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	18 (1)	16 (1)	17 (1)	-1 (1)	0 (1)	-3 (1)
C(2)	19 (1)	26 (1)	25 (1)	-4 (1)	-3 (1)	-8 (1)
C(3)	24 (1)	27 (1)	26 (1)	-9 (1)	-2 (1)	-9 (1)
C(4)	19 (1)	23 (1)	21 (1)	-6 (1)	2 (1)	-1 (1)
C(5)	32 (1)	27 (1)	18 (1)	-2 (1)	3 (1)	-3 (1)
C(6)	28 (1)	18 (1)	24 (1)	-4 (1)	-3 (1)	1 (1)
C(7)	20 (1)	43 (1)	42 (1)	-15 (1)	4 (1)	-2 (1)
C(8)	18 (1)	16 (1)	20 (1)	-2 (1)	0 (1)	-3 (1)
C(9)	31 (1)	23 (1)	23 (1)	0 (1)	-5 (1)	-9 (1)
C(10)	37 (1)	31 (1)	26 (1)	7 (1)	-7 (1)	-9 (1)
C(11)	33 (1)	24 (1)	39 (1)	10 (1)	-3 (1)	-8 (1)
C(12)	31 (1)	22 (1)	45 (1)	0 (1)	-2 (1)	-12 (1)
C(13)	23 (1)	23 (1)	29 (1)	-3 (1)	-4 (1)	-7 (1)
C(14)	17 (1)	18 (1)	17 (1)	-1 (1)	-2 (1)	-5 (1)

*IV Experimenteller Teil*

C (15)	18 (1)	20 (1)	18 (1)	0 (1)	-3 (1)	-5 (1)
C (16)	19 (1)	24 (1)	20 (1)	-6 (1)	-1 (1)	-5 (1)
C (17)	23 (1)	21 (1)	27 (1)	-6 (1)	-4 (1)	-1 (1)
C (18)	30 (1)	20 (1)	24 (1)	3 (1)	-6 (1)	-1 (1)
C (19)	25 (1)	23 (1)	18 (1)	0 (1)	-2 (1)	-4 (1)
N (1)	17 (1)	19 (1)	18 (1)	-3 (1)	0 (1)	-4 (1)
N (2)	21 (1)	21 (1)	21 (1)	-6 (1)	1 (1)	-6 (1)
O	26 (1)	27 (1)	17 (1)	-6 (1)	-2 (1)	-5 (1)
P	18 (1)	17 (1)	16 (1)	-2 (1)	-1 (1)	-4 (1)

Table 5. Hydrogen coordinates (  $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for SUS-70.2F5.

	x	y	z	U(eq)
H (2)	12182 (17)	9012 (16)	2255 (12)	27 (4)
H (3)	10033 (17)	10615 (18)	3667 (13)	33 (4)
H (5A)	11277 (18)	7074 (18)	-914 (13)	38 (4)
H (5B)	9611 (17)	7925 (16)	-272 (11)	25 (4)
H (5C)	11042 (17)	8792 (19)	-465 (13)	34 (4)
H (6A)	11073 (17)	5087 (17)	2026 (13)	31 (4)
H (6B)	11496 (17)	4684 (17)	690 (12)	27 (4)
H (6C)	9734 (18)	5499 (16)	1212 (12)	29 (4)
H (7A)	13353 (18)	6414 (18)	1684 (14)	35 (4)
H (7B)	13362 (18)	7780 (20)	676 (14)	40 (4)
H (7C)	13563 (18)	6007 (18)	325 (13)	33 (4)
H (9)	8303 (17)	6707 (18)	4411 (12)	29 (4)
H (10)	8388 (19)	4513 (19)	5746 (15)	45 (5)
H (11)	7487 (18)	2442 (18)	5228 (14)	37 (4)
H (12)	6379 (19)	2624 (19)	3398 (14)	42 (4)
H (13)	6263 (16)	4869 (16)	2116 (12)	26 (4)
H (15)	5069 (16)	8422 (16)	4288 (12)	23 (3)
H (16)	2948 (17)	10542 (17)	4706 (13)	30 (4)
H (17)	2112 (18)	12522 (18)	3262 (13)	34 (4)
H (18)	3487 (17)	12436 (17)	1317 (13)	28 (4)
H (19)	5581 (18)	10375 (18)	807 (14)	38 (4)

Table 6. Torsion angles [deg] for SUS-70.2F5.

N (1)-C (2)-C (3)-N (2)	-0.61 (15)
C (13)-C (8)-C (9)-C (10)	0.22 (18)
P-C (8)-C (9)-C (10)	-176.83 (10)
C (8)-C (9)-C (10)-C (11)	0.4 (2)
C (9)-C (10)-C (11)-C (12)	-0.9 (2)
C (10)-C (11)-C (12)-C (13)	0.7 (2)
C (11)-C (12)-C (13)-C (8)	0.00 (19)
C (9)-C (8)-C (13)-C (12)	-0.44 (18)
P-C (8)-C (13)-C (12)	176.73 (9)
C (19)-C (14)-C (15)-C (16)	-1.02 (16)
P-C (14)-C (15)-C (16)	178.36 (8)
C (14)-C (15)-C (16)-C (17)	0.19 (17)
C (15)-C (16)-C (17)-C (18)	0.58 (18)
C (16)-C (17)-C (18)-C (19)	-0.51 (19)
C (17)-C (18)-C (19)-C (14)	-0.33 (19)
C (15)-C (14)-C (19)-C (18)	1.09 (17)



*IV Experimenteller Teil*

---

P-C (14) -C (19) -C (18)	-178.32 (10)
C (3) -C (2) -N (1) -C (1)	0.72 (14)
C (3) -C (2) -N (1) -C (4)	177.95 (11)
N (2) -C (1) -N (1) -C (2)	-0.60 (14)
P-C (1) -N (1) -C (2)	-176.10 (10)
N (2) -C (1) -N (1) -C (4)	-177.70 (11)
P-C (1) -N (1) -C (4)	6.80 (19)
C (6) -C (4) -N (1) -C (2)	131.36 (12)
C (5) -C (4) -N (1) -C (2)	-106.84 (13)
C (7) -C (4) -N (1) -C (2)	13.21 (17)
C (6) -C (4) -N (1) -C (1)	-52.05 (16)
C (5) -C (4) -N (1) -C (1)	69.75 (15)
C (7) -C (4) -N (1) -C (1)	-170.20 (13)
N (1) -C (1) -N (2) -C (3)	0.23 (14)
P-C (1) -N (2) -C (3)	176.47 (9)
C (2) -C (3) -N (2) -C (1)	0.23 (15)
C (19) -C (14) -P-O	-37.81 (10)
C (15) -C (14) -P-O	142.80 (9)
C (19) -C (14) -P-C (8)	-162.47 (9)
C (15) -C (14) -P-C (8)	18.15 (11)
C (19) -C (14) -P-C (1)	87.50 (9)
C (15) -C (14) -P-C (1)	-91.89 (10)
C (13) -C (8) -P-O	-23.76 (11)
C (9) -C (8) -P-O	153.31 (9)
C (13) -C (8) -P-C (14)	100.48 (9)
C (9) -C (8) -P-C (14)	-82.45 (11)
C (13) -C (8) -P-C (1)	-151.75 (9)
C (9) -C (8) -P-C (1)	25.32 (11)
N (2) -C (1) -P-O	146.49 (9)
N (1) -C (1) -P-O	-38.24 (13)
N (2) -C (1) -P-C (14)	24.56 (11)
N (1) -C (1) -P-C (14)	-160.17 (11)
N (2) -C (1) -P-C (8)	-88.17 (10)
N (1) -C (1) -P-C (8)	87.11 (12)

---

Table 7. Hydrogen bonds for SUS-70.2F5 [A and deg.].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
---------	--------	----------	----------	--------

IV.9.2 1-*tert*-Butyl-2-diphenylthiophosphoryl-imidazol (50):

Die Kristallstrukturverfeinerung ist mit „1A“ zu bezeichnen. Alle H-Atome wurden in der Differenzfourier gefunden. 24.10.07 J.D.

---

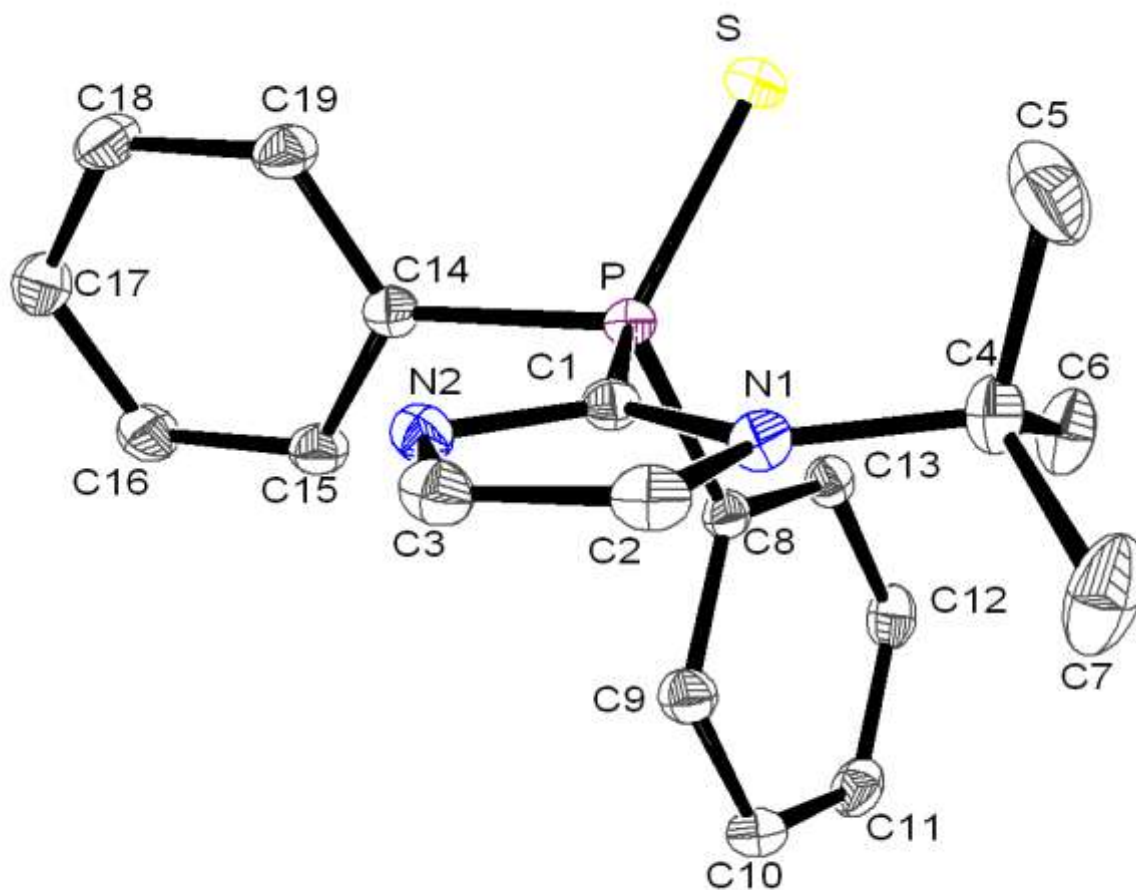


Table 1. Crystal data and structure refinement for SUS-86F6.

Identification code

joerg54/GSTR034

*IV Experimenteller Teil*

---

Empirical formula	C19 H21 N2 P S
Formula weight	340.41
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1
Unit cell dimensions	a = 8.6397(3) Å    alpha = 87.327(2) deg. b = 9.3631(3) Å    beta = 73.242(2) deg. c = 11.7671(3) Å    gamma = 73.673(2) deg.
Volume	874.10(5) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.293 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.277 mm <sup>-1</sup>
F(000)	360
Crystal size	0.37 x 0.22 x 0.10 mm
Theta range for data collection	2.68 to 27.49 deg.
Limiting indices	-11<=h<=11, -12<=k<=12, -15<=l<=15
Reflections collected / unique	17206 / 3973 [R(int) = 0.0358]
Completeness to theta = 27.49	99.1 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9728 and 0.9040
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3973 / 0 / 292
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.049
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0325, wR2 = 0.0806
R indices (all data)	R1 = 0.0421, wR2 = 0.0848
Largest diff. peak and hole	0.272 and -0.487 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for joerg54. U(eq) is defined as one third of the trace of the Orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
S	2406(1)	6401(1)	3010(1)	18(1)
P	3300(1)	7862(1)	1979(1)	13(1)

*IV Experimenteller Teil*

---

N(1)	6666 (1)	7330 (1)	2291 (1)	15 (1)
N(2)	6410 (1)	7302 (1)	448 (1)	16 (1)
C(1)	5578 (2)	7504 (1)	1597 (1)	14 (1)
C(2)	8260 (2)	6977 (2)	1501 (1)	19 (1)
C(3)	8080 (2)	6970 (2)	393 (1)	19 (1)
C(4)	6403 (2)	7321 (2)	3614 (1)	20 (1)
C(5)	6697 (3)	5693 (2)	3963 (2)	38 (1)
C(6)	4659 (2)	8237 (2)	4297 (1)	24 (1)
C(7)	7667 (2)	8011 (3)	3882 (2)	38 (1)
C(8)	2449 (2)	9784 (1)	2534 (1)	14 (1)
C(9)	3341 (2)	10818 (2)	2065 (1)	18 (1)
C(10)	2691 (2)	12298 (2)	2468 (1)	21 (1)
C(11)	1161 (2)	12747 (2)	3336 (1)	20 (1)
C(12)	264 (2)	11729 (2)	3802 (1)	19 (1)
C(13)	907 (2)	10246 (2)	3401 (1)	15 (1)
C(14)	2914 (2)	7855 (1)	544 (1)	15 (1)
C(15)	2376 (2)	9166 (2)	-14 (1)	19 (1)
C(16)	2072 (2)	9112 (2)	-1106 (1)	22 (1)
C(17)	2333 (2)	7751 (2)	-1657 (1)	22 (1)
C(18)	2852 (2)	6444 (2)	-1094 (1)	23 (1)
C(19)	3123 (2)	6486 (2)	6 (1)	20 (1)

---

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for joerg54.

---

S-P	1.9600 (5)
P-C (14)	1.8142 (14)
P-C (8)	1.8150 (13)
P-C (1)	1.8219 (13)
N(1)-C(2)	1.3803 (18)
N(1)-C(1)	1.3865 (17)
N(1)-C(4)	1.5064 (17)
N(2)-C(1)	1.3293 (17)
N(2)-C(3)	1.3707 (19)
C(2)-C(3)	1.357 (2)
C(2)-H(2)	0.948 (17)
C(3)-H(3)	0.947 (18)
C(4)-C(6)	1.514 (2)
C(4)-C(7)	1.525 (2)
C(4)-C(5)	1.530 (2)
C(5)-H(5A)	0.95 (2)
C(5)-H(5B)	0.99 (2)
C(5)-H(5C)	1.04 (2)
C(6)-H(6A)	0.959 (19)
C(6)-H(6B)	1.008 (19)
C(6)-H(6C)	0.944 (18)
C(7)-H(7A)	0.98 (2)
C(7)-H(7B)	0.93 (2)
C(7)-H(7C)	1.00 (2)
C(8)-C(13)	1.3915 (19)
C(8)-C(9)	1.3999 (19)
C(9)-C(10)	1.3903 (19)
C(9)-H(9)	0.920 (17)
C(10)-C(11)	1.384 (2)
C(10)-H(10)	0.960 (17)
C(11)-C(12)	1.390 (2)
C(11)-H(11)	0.932 (17)
C(12)-C(13)	1.3914 (19)

## IV Experimenteller Teil

---

C(12)-H(12)	0.953(18)
C(13)-H(13)	0.950(16)
C(14)-C(15)	1.3908(19)
C(14)-C(19)	1.3986(19)
C(15)-C(16)	1.389(2)
C(15)-H(15)	0.970(16)
C(16)-C(17)	1.388(2)
C(16)-H(16)	0.970(19)
C(17)-C(18)	1.388(2)
C(17)-H(17)	0.980(17)
C(18)-C(19)	1.384(2)
C(18)-H(18)	0.966(18)
C(19)-H(19)	0.966(18)
C(14)-P-C(8)	105.54(6)
C(14)-P-C(1)	103.22(6)
C(8)-P-C(1)	105.12(6)
C(14)-P-S	111.20(4)
C(8)-P-S	115.87(5)
C(1)-P-S	114.72(4)
C(2)-N(1)-C(1)	105.29(11)
C(2)-N(1)-C(4)	121.42(11)
C(1)-N(1)-C(4)	132.99(11)
C(1)-N(2)-C(3)	105.55(12)
N(2)-C(1)-N(1)	111.48(11)
N(2)-C(1)-P	116.46(10)
N(1)-C(1)-P	131.99(10)
C(3)-C(2)-N(1)	107.30(13)
C(3)-C(2)-H(2)	130.3(10)
N(1)-C(2)-H(2)	122.4(10)
C(2)-C(3)-N(2)	110.37(13)
C(2)-C(3)-H(3)	129.1(10)
N(2)-C(3)-H(3)	120.5(10)
N(1)-C(4)-C(6)	112.39(12)
N(1)-C(4)-C(7)	108.04(13)
C(6)-C(4)-C(7)	107.51(13)
N(1)-C(4)-C(5)	106.86(12)
C(6)-C(4)-C(5)	110.54(14)
C(7)-C(4)-C(5)	111.53(16)
C(4)-C(5)-H(5A)	107.3(12)
C(4)-C(5)-H(5B)	107.4(12)
H(5A)-C(5)-H(5B)	108.8(17)
C(4)-C(5)-H(5C)	110.0(12)
H(5A)-C(5)-H(5C)	112.0(17)
H(5B)-C(5)-H(5C)	111.2(17)
C(4)-C(6)-H(6A)	105.8(11)
C(4)-C(6)-H(6B)	109.4(11)
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.0(15)
C(4)-C(6)-H(6C)	112.0(11)
H(6A)-C(6)-H(6C)	109.7(15)
H(6B)-C(6)-H(6C)	110.8(15)
C(4)-C(7)-H(7A)	108.5(11)
C(4)-C(7)-H(7B)	112.5(13)
H(7A)-C(7)-H(7B)	105.5(16)
C(4)-C(7)-H(7C)	109.2(13)
H(7A)-C(7)-H(7C)	108.2(17)
H(7B)-C(7)-H(7C)	112.7(18)
C(13)-C(8)-C(9)	119.74(12)
C(13)-C(8)-P	120.80(10)
C(9)-C(8)-P	119.45(10)

*IV Experimenteller Teil*

---

C(10)-C(9)-C(8)	120.06(13)
C(10)-C(9)-H(9)	119.7(10)
C(8)-C(9)-H(9)	120.3(10)
C(11)-C(10)-C(9)	119.83(13)
C(11)-C(10)-H(10)	121.0(10)
C(9)-C(10)-H(10)	119.2(10)
C(10)-C(11)-C(12)	120.45(13)
C(10)-C(11)-H(11)	120.5(10)
C(12)-C(11)-H(11)	119.0(10)
C(11)-C(12)-C(13)	119.99(13)
C(11)-C(12)-H(12)	118.2(10)
C(13)-C(12)-H(12)	121.7(10)
C(12)-C(13)-C(8)	119.93(13)
C(12)-C(13)-H(13)	120.9(10)
C(8)-C(13)-H(13)	119.2(10)
C(15)-C(14)-C(19)	119.53(13)
C(15)-C(14)-P	121.93(10)
C(19)-C(14)-P	118.51(10)
C(16)-C(15)-C(14)	120.10(13)
C(16)-C(15)-H(15)	117.9(9)
C(14)-C(15)-H(15)	122.0(9)
C(17)-C(16)-C(15)	120.29(13)
C(17)-C(16)-H(16)	119.6(11)
C(15)-C(16)-H(16)	120.2(11)
C(18)-C(17)-C(16)	119.57(13)
C(18)-C(17)-H(17)	119.5(9)
C(16)-C(17)-H(17)	120.9(9)
C(19)-C(18)-C(17)	120.60(13)
C(19)-C(18)-H(18)	119.3(10)
C(17)-C(18)-H(18)	120.1(10)
C(18)-C(19)-C(14)	119.86(13)
C(18)-C(19)-H(19)	121.3(10)
C(14)-C(19)-H(19)	118.8(10)

---

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for joerg54.  
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S	20(1)	16(1)	19(1)	4(1)	-5(1)	-8(1)
P	12(1)	12(1)	15(1)	1(1)	-4(1)	-4(1)
N(1)	12(1)	15(1)	18(1)	-1(1)	-4(1)	-3(1)
N(2)	16(1)	14(1)	17(1)	1(1)	-3(1)	-3(1)
C(1)	14(1)	12(1)	16(1)	1(1)	-5(1)	-3(1)
C(2)	13(1)	17(1)	25(1)	1(1)	-4(1)	-3(1)
C(3)	15(1)	17(1)	21(1)	1(1)	0(1)	-3(1)
C(4)	19(1)	26(1)	16(1)	0(1)	-7(1)	-4(1)
C(5)	49(1)	31(1)	24(1)	8(1)	-8(1)	3(1)
C(6)	20(1)	35(1)	19(1)	-5(1)	-7(1)	-6(1)
C(7)	22(1)	68(1)	29(1)	-12(1)	-8(1)	-15(1)
C(8)	16(1)	14(1)	14(1)	1(1)	-6(1)	-4(1)
C(9)	18(1)	18(1)	18(1)	0(1)	-2(1)	-6(1)
C(10)	26(1)	16(1)	22(1)	1(1)	-7(1)	-10(1)
C(11)	26(1)	15(1)	20(1)	-2(1)	-10(1)	-2(1)
C(12)	17(1)	22(1)	16(1)	-3(1)	-5(1)	-1(1)

*IV Experimenteller Teil*

C (13)	14 (1)	18 (1)	15 (1)	1 (1)	-6 (1)	-5 (1)
C (14)	12 (1)	16 (1)	17 (1)	1 (1)	-4 (1)	-4 (1)
C (15)	21 (1)	14 (1)	21 (1)	2 (1)	-7 (1)	-5 (1)
C (16)	26 (1)	18 (1)	23 (1)	5 (1)	-11 (1)	-5 (1)
C (17)	24 (1)	25 (1)	21 (1)	2 (1)	-11 (1)	-8 (1)
C (18)	30 (1)	17 (1)	26 (1)	-2 (1)	-13 (1)	-7 (1)
C (19)	24 (1)	14 (1)	24 (1)	1 (1)	-11 (1)	-4 (1)

Table 5. Hydrogen coordinates (  $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for joerg54.

	x	y	z	U(eq)
H (2)	9250 (20)	6790 (18)	1751 (14)	23 (4)
H (3)	8920 (20)	6763 (19)	-349 (16)	27 (4)
H (5A)	6620 (30)	5670 (20)	4789 (19)	44 (6)
H (5B)	7860 (30)	5150 (20)	3510 (19)	48 (6)
H (5C)	5810 (30)	5250 (20)	3774 (19)	50 (6)
H (6A)	4650 (20)	8210 (20)	5115 (17)	34 (5)
H (6B)	4480 (20)	9300 (20)	4036 (16)	34 (5)
H (6C)	3810 (20)	7839 (19)	4203 (15)	28 (4)
H (7A)	7450 (20)	8070 (20)	4744 (18)	38 (5)
H (7B)	8770 (30)	7420 (20)	3588 (19)	45 (6)
H (7C)	7490 (30)	9050 (30)	3580 (20)	53 (6)
H (9)	4350 (20)	10524 (17)	1484 (15)	18 (4)
H (10)	3300 (20)	13001 (19)	2121 (15)	26 (4)
H (11)	730 (20)	13729 (19)	3633 (14)	21 (4)
H (12)	-750 (20)	12064 (19)	4430 (16)	25 (4)
H (13)	320 (20)	9534 (18)	3724 (14)	18 (4)
H (15)	2190 (20)	10138 (18)	340 (14)	20 (4)
H (16)	1680 (20)	10030 (20)	-1488 (16)	33 (5)
H (17)	2140 (20)	7701 (18)	-2433 (15)	25 (4)
H (18)	2980 (20)	5490 (20)	-1454 (16)	29 (4)
H (19)	3470 (20)	5580 (20)	411 (16)	29 (4)

Table 6. Torsion angles [deg] for joerg54.

C (3) -N (2) -C (1) -N (1)	0.78 (14)
C (3) -N (2) -C (1) -P	-176.56 (9)
C (2) -N (1) -C (1) -N (2)	-0.96 (14)
C (4) -N (1) -C (1) -N (2)	-174.58 (13)
C (2) -N (1) -C (1) -P	175.84 (10)
C (4) -N (1) -C (1) -P	2.2 (2)
C (14) -P -C (1) -N (2)	-1.13 (11)
C (8) -P -C (1) -N (2)	-111.53 (10)
S -P -C (1) -N (2)	120.01 (9)
C (14) -P -C (1) -N (1)	-177.80 (12)
C (8) -P -C (1) -N (1)	71.80 (13)
S -P -C (1) -N (1)	-56.66 (13)
C (1) -N (1) -C (2) -C (3)	0.74 (14)
C (4) -N (1) -C (2) -C (3)	175.27 (12)
N (1) -C (2) -C (3) -N (2)	-0.30 (16)
C (1) -N (2) -C (3) -C (2)	-0.29 (15)

## IV Experimenteller Teil

---

C (2) -N (1) -C (4) -C (6)	159.65 (13)
C (1) -N (1) -C (4) -C (6)	-27.6 (2)
C (2) -N (1) -C (4) -C (7)	41.20 (18)
C (1) -N (1) -C (4) -C (7)	-146.02 (15)
C (2) -N (1) -C (4) -C (5)	-78.93 (17)
C (1) -N (1) -C (4) -C (5)	93.85 (17)
C (14) -P-C (8) -C (13)	102.67 (11)
C (1) -P-C (8) -C (13)	-148.61 (11)
S-P-C (8) -C (13)	-20.83 (12)
C (14) -P-C (8) -C (9)	-76.08 (12)
C (1) -P-C (8) -C (9)	32.64 (13)
S-P-C (8) -C (9)	160.42 (10)
C (13) -C (8) -C (9) -C (10)	0.3 (2)
P-C (8) -C (9) -C (10)	179.02 (10)
C (8) -C (9) -C (10) -C (11)	0.1 (2)
C (9) -C (10) -C (11) -C (12)	-0.4 (2)
C (10) -C (11) -C (12) -C (13)	0.3 (2)
C (11) -C (12) -C (13) -C (8)	0.0 (2)
C (9) -C (8) -C (13) -C (12)	-0.3 (2)
P-C (8) -C (13) -C (12)	-179.05 (10)
C (8) -P-C (14) -C (15)	11.05 (13)
C (1) -P-C (14) -C (15)	-99.04 (12)
S-P-C (14) -C (15)	137.46 (11)
C (8) -P-C (14) -C (19)	-167.22 (11)
C (1) -P-C (14) -C (19)	82.69 (12)
S-P-C (14) -C (19)	-40.81 (12)
C (19) -C (14) -C (15) -C (16)	-0.8 (2)
P-C (14) -C (15) -C (16)	-179.10 (11)
C (14) -C (15) -C (16) -C (17)	-1.3 (2)
C (15) -C (16) -C (17) -C (18)	2.0 (2)
C (16) -C (17) -C (18) -C (19)	-0.5 (2)
C (17) -C (18) -C (19) -C (14)	-1.6 (2)
C (15) -C (14) -C (19) -C (18)	2.3 (2)
P-C (14) -C (19) -C (18)	-179.43 (12)

---



IV.9.3 1-*tert*-Butyl-2-diphenylselenophosphoryl-imidazol (**51**):

Die Strukturverfeinerung ist mit „1A“ zu bezeichnen. Alle H-Atome wurden in der Differenzfourier gefunden. 19.10.2007 J.D.

---

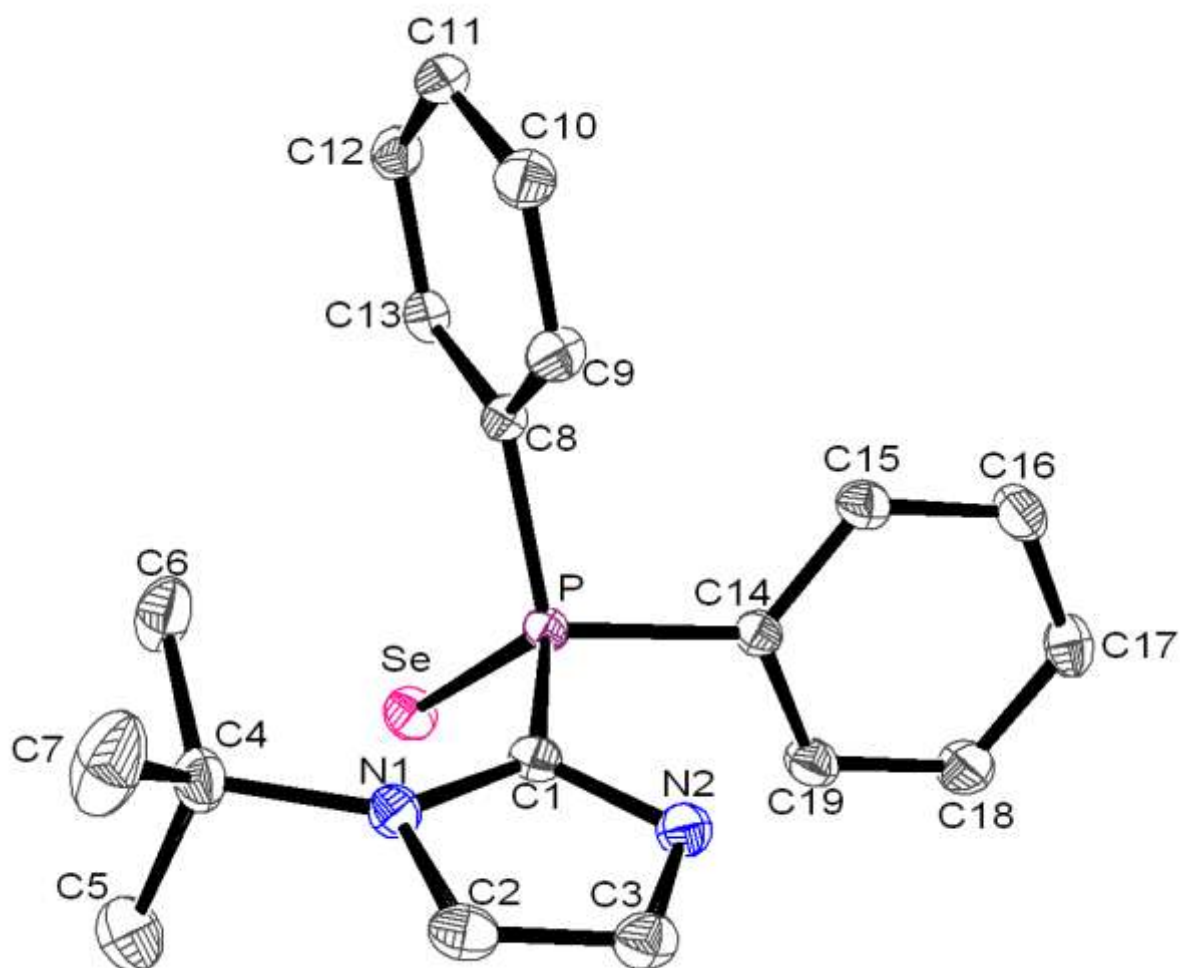


Table 1. Crystal data and structure refinement for SUS-KS8F2A.

Identification code	joerg50/GSTR032
Empirical formula	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> P Se

## IV Experimenteller Teil

---

Formula weight	387.31
Temperature	163(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1
Unit cell dimensions	a = 8.6754(2) Å    alpha = 87.3260(10) deg. b = 9.4666(2) Å    beta = 73.3950(10) deg. c = 11.7580(3) Å    gamma = 74.0410(10) deg.
Volume	889.18(4) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.447 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	2.202 mm <sup>-1</sup>
F(000)	396
Crystal size	0.30 x 0.12 x 0.05 mm
Theta range for data collection	3.05 to 30.03 deg.
Limiting indices	-12<=h<=12, -13<=k<=12, -15<=l<=16
Reflections collected / unique	21159 / 5117 [R(int) = 0.0425]
Completeness to theta = 30.03	98.1 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.8979 and 0.5579
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5117 / 0 / 292
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.022
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0292, wR2 = 0.0628
R indices (all data)	R1 = 0.0413, wR2 = 0.0656
Largest diff. peak and hole	0.771 and -0.611 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for joerg50. U(eq) is defined as one third of the trace of the Orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Se	7351(1)	6257(1)	8042(1)	21(1)
P	8310(1)	7840(1)	6954(1)	14(1)
N(1)	11634(2)	7349(1)	7293(1)	17(1)

## IV Experimenteller Teil

---

N(2)	11408 (2)	7290 (1)	5443 (1)	19 (1)
C(1)	10573 (2)	7499 (2)	6585 (1)	16 (1)
C(2)	13224 (2)	7005 (2)	6513 (2)	21 (1)
C(3)	13061 (2)	6980 (2)	5399 (2)	21 (1)
C(4)	11365 (2)	7368 (2)	8616 (1)	23 (1)
C(5)	11682 (3)	5762 (2)	8980 (2)	46 (1)
C(6)	9615 (2)	8241 (2)	9294 (2)	29 (1)
C(7)	12582 (3)	8108 (3)	8882 (2)	44 (1)
C(8)	7451 (2)	9733 (2)	7512 (1)	15 (1)
C(9)	8327 (2)	10766 (2)	7059 (1)	20 (1)
C(10)	7673 (2)	12222 (2)	7466 (1)	23 (1)
C(11)	6147 (2)	12648 (2)	8335 (1)	22 (1)
C(12)	5269 (2)	11622 (2)	8785 (1)	20 (1)
C(13)	5909 (2)	10169 (2)	8383 (1)	17 (1)
C(14)	7932 (2)	7832 (2)	5512 (1)	16 (1)
C(15)	7384 (2)	9136 (2)	4962 (1)	20 (1)
C(16)	7079 (2)	9080 (2)	3871 (2)	24 (1)
C(17)	7343 (2)	7747 (2)	3317 (2)	25 (1)
C(18)	7872 (2)	6447 (2)	3870 (2)	26 (1)
C(19)	8142 (2)	6489 (2)	4970 (2)	22 (1)

---

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for joerg50.

---

Se-P	2.1151 (4)
P-C(8)	1.8146 (15)
P-C(14)	1.8180 (15)
P-C(1)	1.8229 (14)
N(1)-C(2)	1.382 (2)
N(1)-C(1)	1.3837 (19)
N(1)-C(4)	1.505 (2)
N(2)-C(1)	1.3258 (19)
N(2)-C(3)	1.369 (2)
C(2)-C(3)	1.359 (2)
C(2)-H(2)	0.950 (19)
C(3)-H(3)	0.944 (18)
C(4)-C(6)	1.518 (2)
C(4)-C(7)	1.523 (3)
C(4)-C(5)	1.531 (3)
C(5)-H(5A)	0.96 (3)
C(5)-H(5B)	1.00 (3)
C(5)-H(5C)	1.06 (3)
C(6)-H(6A)	1.01 (2)
C(6)-H(6B)	1.00 (2)
C(6)-H(6C)	0.96 (2)
C(7)-H(7A)	0.98 (2)
C(7)-H(7B)	0.93 (2)
C(7)-H(7C)	1.02 (3)
C(8)-C(9)	1.395 (2)
C(8)-C(13)	1.400 (2)
C(9)-C(10)	1.388 (2)
C(9)-H(9)	0.942 (18)
C(10)-C(11)	1.390 (2)
C(10)-H(10)	0.948 (19)
C(11)-C(12)	1.390 (2)
C(11)-H(11)	0.965 (19)
C(12)-C(13)	1.384 (2)
C(12)-H(12)	0.936 (18)

## IV Experimenteller Teil

---

C(13)-H(13)	0.924 (18)
C(14)-C(19)	1.392 (2)
C(14)-C(15)	1.395 (2)
C(15)-C(16)	1.388 (2)
C(15)-H(15)	0.94 (2)
C(16)-C(17)	1.379 (2)
C(16)-H(16)	0.96 (2)
C(17)-C(18)	1.390 (2)
C(17)-H(17)	0.93 (2)
C(18)-C(19)	1.383 (2)
C(18)-H(18)	0.94 (2)
C(19)-H(19)	0.97 (2)
C(8)-P-C(14)	105.54 (7)
C(8)-P-C(1)	105.40 (7)
C(14)-P-C(1)	103.38 (7)
C(8)-P-Se	116.23 (5)
C(14)-P-Se	110.48 (5)
C(1)-P-Se	114.66 (5)
C(2)-N(1)-C(1)	105.04 (12)
C(2)-N(1)-C(4)	121.19 (12)
C(1)-N(1)-C(4)	133.53 (12)
C(1)-N(2)-C(3)	105.62 (13)
N(2)-C(1)-N(1)	111.79 (12)
N(2)-C(1)-P	116.51 (11)
N(1)-C(1)-P	131.64 (11)
C(3)-C(2)-N(1)	107.36 (14)
C(3)-C(2)-H(2)	130.7 (11)
N(1)-C(2)-H(2)	122.0 (11)
C(2)-C(3)-N(2)	110.18 (14)
C(2)-C(3)-H(3)	129.7 (11)
N(2)-C(3)-H(3)	120.1 (11)
N(1)-C(4)-C(6)	112.70 (13)
N(1)-C(4)-C(7)	108.11 (14)
C(6)-C(4)-C(7)	107.19 (16)
N(1)-C(4)-C(5)	106.58 (15)
C(6)-C(4)-C(5)	110.09 (16)
C(7)-C(4)-C(5)	112.23 (18)
C(4)-C(5)-H(5A)	107.5 (16)
C(4)-C(5)-H(5B)	109.2 (14)
H(5A)-C(5)-H(5B)	106 (2)
C(4)-C(5)-H(5C)	111.4 (14)
H(5A)-C(5)-H(5C)	110 (2)
H(5B)-C(5)-H(5C)	112 (2)
C(4)-C(6)-H(6A)	105.7 (11)
C(4)-C(6)-H(6B)	109.4 (12)
H(6A)-C(6)-H(6B)	107.7 (17)
C(4)-C(6)-H(6C)	110.6 (12)
H(6A)-C(6)-H(6C)	109.1 (17)
H(6B)-C(6)-H(6C)	114.0 (17)
C(4)-C(7)-H(7A)	106.1 (14)
C(4)-C(7)-H(7B)	110.8 (15)
H(7A)-C(7)-H(7B)	102.1 (19)
C(4)-C(7)-H(7C)	111.1 (15)
H(7A)-C(7)-H(7C)	111 (2)
H(7B)-C(7)-H(7C)	115 (2)
C(9)-C(8)-C(13)	119.74 (14)
C(9)-C(8)-P	119.63 (11)
C(13)-C(8)-P	120.62 (11)
C(10)-C(9)-C(8)	120.24 (14)

C(10)-C(9)-H(9)	120.4(11)
C(8)-C(9)-H(9)	119.4(11)
C(9)-C(10)-C(11)	119.81(15)
C(9)-C(10)-H(10)	121.1(11)
C(11)-C(10)-H(10)	119.1(11)
C(10)-C(11)-C(12)	120.08(15)
C(10)-C(11)-H(11)	120.5(10)
C(12)-C(11)-H(11)	119.4(10)
C(13)-C(12)-C(11)	120.51(15)
C(13)-C(12)-H(12)	121.0(11)
C(11)-C(12)-H(12)	118.5(11)
C(12)-C(13)-C(8)	119.62(14)
C(12)-C(13)-H(13)	121.5(11)
C(8)-C(13)-H(13)	118.9(10)
C(19)-C(14)-C(15)	119.69(14)
C(19)-C(14)-P	118.77(11)
C(15)-C(14)-P	121.50(12)
C(16)-C(15)-C(14)	119.61(16)
C(16)-C(15)-H(15)	118.0(11)
C(14)-C(15)-H(15)	122.4(11)
C(17)-C(16)-C(15)	120.55(15)
C(17)-C(16)-H(16)	119.0(13)
C(15)-C(16)-H(16)	120.4(13)
C(16)-C(17)-C(18)	119.86(16)
C(16)-C(17)-H(17)	119.2(13)
C(18)-C(17)-H(17)	121.0(13)
C(19)-C(18)-C(17)	120.15(16)
C(19)-C(18)-H(18)	120.2(12)
C(17)-C(18)-H(18)	119.7(12)
C(18)-C(19)-C(14)	120.09(14)
C(18)-C(19)-H(19)	121.6(12)
C(14)-C(19)-H(19)	118.3(12)

---

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for joerg50.  
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Se	25(1)	17(1)	21(1)	5(1)	-5(1)	-9(1)
P	14(1)	13(1)	15(1)	1(1)	-4(1)	-4(1)
N(1)	15(1)	18(1)	18(1)	0(1)	-6(1)	-4(1)
N(2)	19(1)	18(1)	18(1)	1(1)	-4(1)	-5(1)
C(1)	16(1)	13(1)	18(1)	1(1)	-6(1)	-4(1)
C(2)	14(1)	20(1)	28(1)	1(1)	-5(1)	-4(1)
C(3)	16(1)	21(1)	22(1)	2(1)	0(1)	-4(1)
C(4)	22(1)	30(1)	19(1)	0(1)	-9(1)	-5(1)
C(5)	64(2)	36(1)	27(1)	9(1)	-13(1)	3(1)
C(6)	24(1)	43(1)	21(1)	-5(1)	-7(1)	-8(1)
C(7)	27(1)	77(2)	33(1)	-14(1)	-10(1)	-16(1)
C(8)	16(1)	15(1)	15(1)	0(1)	-5(1)	-4(1)
C(9)	21(1)	18(1)	20(1)	0(1)	-2(1)	-7(1)
C(10)	29(1)	17(1)	23(1)	2(1)	-7(1)	-10(1)
C(11)	30(1)	16(1)	20(1)	-3(1)	-10(1)	-2(1)
C(12)	18(1)	23(1)	18(1)	-2(1)	-5(1)	-2(1)
C(13)	16(1)	20(1)	16(1)	3(1)	-6(1)	-6(1)

*IV Experimenteller Teil*

C(14)	14(1)	17(1)	17(1)	1(1)	-6(1)	-4(1)
C(15)	23(1)	15(1)	22(1)	1(1)	-7(1)	-5(1)
C(16)	30(1)	21(1)	24(1)	6(1)	-12(1)	-6(1)
C(17)	28(1)	30(1)	20(1)	3(1)	-12(1)	-9(1)
C(18)	34(1)	20(1)	27(1)	-4(1)	-14(1)	-6(1)
C(19)	26(1)	16(1)	25(1)	2(1)	-11(1)	-4(1)

Table 5. Hydrogen coordinates (  $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for joerg50.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	14190(20)	6840(20)	6778(16)	29(5)
H(3)	13890(20)	6800(20)	4660(16)	22(4)
H(5A)	11610(30)	5750(30)	9810(20)	62(7)
H(5B)	12860(30)	5210(30)	8550(20)	57(7)
H(5C)	10780(30)	5280(30)	8830(20)	65(8)
H(6A)	9600(20)	8230(20)	10152(19)	41(6)
H(6B)	9420(20)	9290(20)	9048(18)	38(5)
H(6C)	8800(30)	7780(20)	9200(18)	37(5)
H(7A)	12370(30)	8110(30)	9750(20)	53(7)
H(7B)	13670(30)	7520(30)	8620(20)	53(7)
H(7C)	12400(30)	9160(30)	8590(20)	70(9)
H(9)	9380(20)	10460(20)	6488(16)	23(5)
H(10)	8270(20)	12930(20)	7181(16)	26(5)
H(11)	5700(20)	13650(20)	8643(15)	22(4)
H(12)	4250(20)	11930(20)	9374(16)	23(5)
H(13)	5340(20)	9480(20)	8673(15)	18(4)
H(15)	7170(20)	10070(20)	5318(16)	23(5)
H(16)	6670(20)	9970(20)	3495(18)	39(6)
H(17)	7150(20)	7730(20)	2581(18)	37(6)
H(18)	8050(20)	5540(20)	3491(17)	30(5)
H(19)	8450(20)	5600(20)	5393(17)	32(5)

Table 6. Torsion angles [deg] for joerg50.

C(3)-N(2)-C(1)-N(1)	0.59(17)
C(3)-N(2)-C(1)-P	-176.74(11)
C(2)-N(1)-C(1)-N(2)	-0.81(17)
C(4)-N(1)-C(1)-N(2)	-175.09(15)
C(2)-N(1)-C(1)-P	175.99(12)
C(4)-N(1)-C(1)-P	1.7(3)
C(8)-P-C(1)-N(2)	-112.35(12)
C(14)-P-C(1)-N(2)	-1.80(13)
Se-P-C(1)-N(2)	118.53(10)
C(8)-P-C(1)-N(1)	70.96(15)
C(14)-P-C(1)-N(1)	-178.48(14)
Se-P-C(1)-N(1)	-58.15(15)
C(1)-N(1)-C(2)-C(3)	0.69(17)
C(4)-N(1)-C(2)-C(3)	175.84(14)
N(1)-C(2)-C(3)-N(2)	-0.36(18)
C(1)-N(2)-C(3)-C(2)	-0.13(18)

## IV Experimenteller Teil

---

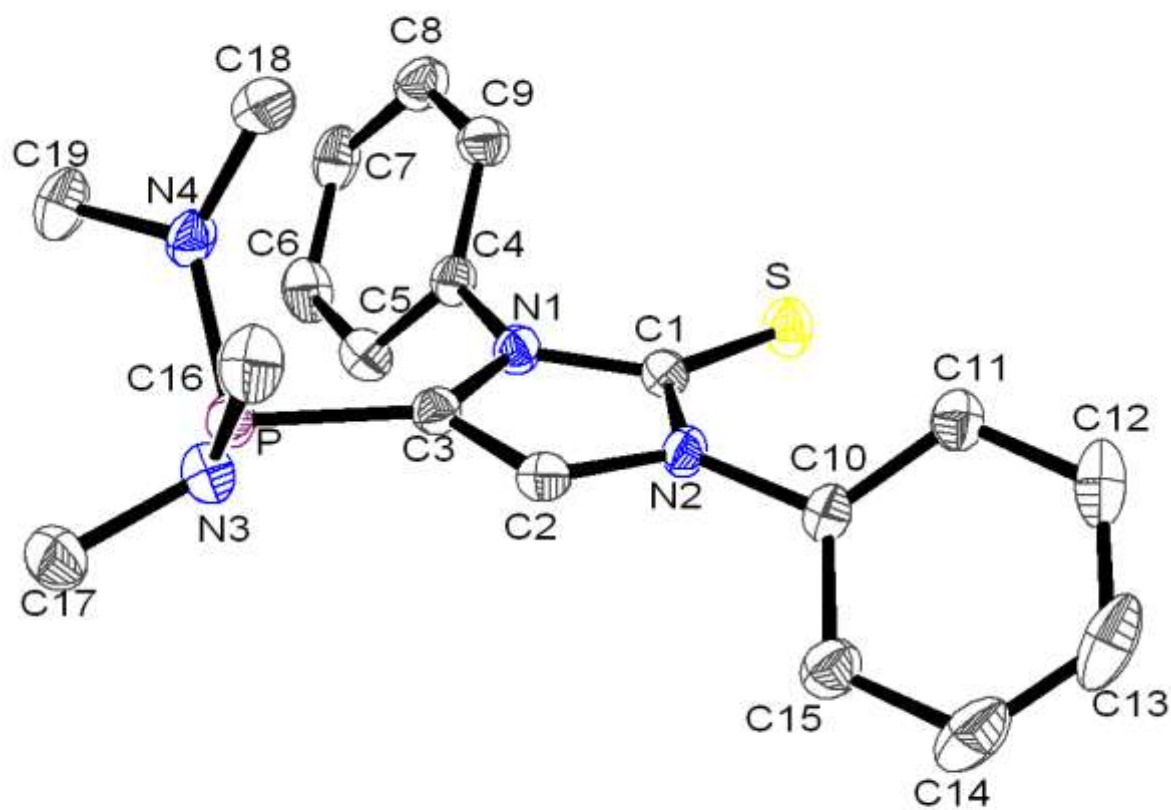
C(2)-N(1)-C(4)-C(6)	160.72(15)
C(1)-N(1)-C(4)-C(6)	-25.7(2)
C(2)-N(1)-C(4)-C(7)	42.4(2)
C(1)-N(1)-C(4)-C(7)	-144.04(18)
C(2)-N(1)-C(4)-C(5)	-78.4(2)
C(1)-N(1)-C(4)-C(5)	95.1(2)
C(14)-P-C(8)-C(9)	-76.51(13)
C(1)-P-C(8)-C(9)	32.50(14)
Se-P-C(8)-C(9)	160.68(11)
C(14)-P-C(8)-C(13)	102.80(12)
C(1)-P-C(8)-C(13)	-148.20(12)
Se-P-C(8)-C(13)	-20.01(14)
C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	-0.2(2)
P-C(8)-C(9)-C(10)	179.11(12)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	0.6(2)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-0.8(2)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	0.6(2)
C(11)-C(12)-C(13)-C(8)	-0.2(2)
C(9)-C(8)-C(13)-C(12)	0.0(2)
P-C(8)-C(13)-C(12)	-179.28(11)
C(8)-P-C(14)-C(19)	-166.99(12)
C(1)-P-C(14)-C(19)	82.56(13)
Se-P-C(14)-C(19)	-40.58(13)
C(8)-P-C(14)-C(15)	10.84(14)
C(1)-P-C(14)-C(15)	-99.62(13)
Se-P-C(14)-C(15)	137.25(11)
C(19)-C(14)-C(15)-C(16)	-1.0(2)
P-C(14)-C(15)-C(16)	-178.77(12)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-1.2(2)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	1.9(3)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	-0.3(3)
C(17)-C(18)-C(19)-C(14)	-1.9(2)
C(15)-C(14)-C(19)-C(18)	2.5(2)
P-C(14)-C(19)-C(18)	-179.62(13)

---

IV.9.4 1,3-Diphenyl-4-bis(dimethylamino)phosphino-imidazol-2-thion (**112**):

Sehr gute Struktur! Alles in Ordnung. AA1. GS 10.8.2009

---



---

Table 1. Crystal data and structure refinement for SUS-CG04.

Identification code

GSTR107, Greg1011

Device Type

Nonius KappaCCD



*IV Experimenteller Teil*

---

Empirical formula	C19 H23 N4 P S
Formula weight	370.44
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 9.7988(6) Å    alpha = 105.267(4) deg. b = 10.1907(10) Å    beta = 112.457(4) deg. c = 11.1482(9) Å    gamma = 99.755(4) deg.
Volume	945.88(13) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.301 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.265 mm <sup>-1</sup>
F(000)	392
Crystal size	0.19 x 0.18 x 0.09 mm
Theta range for data collection	2.43 to 28.00 deg.
Limiting indices	-12<=h<=12, -12<=k<=13, -14<=l<=14
Reflections collected / unique	12007 / 4498 [R(int) = 0.0973]
Completeness to theta = 28.00	98.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9776 and 0.9509
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4498 / 0 / 231
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.891
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0460, wR2 = 0.0856
R indices (all data)	R1 = 0.1022, wR2 = 0.0979
Extinction coefficient	0.0055(14)
Largest diff. peak and hole	0.363 and -0.404 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for SUS-CG04. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

---

x	y	z	U(eq)
---	---	---	-------

---

*IV Experimenteller Teil*

---

C (1)	12456 (2)	7604 (2)	4825 (2)	22 (1)
C (2)	11448 (2)	7675 (2)	6354 (2)	21 (1)
C (3)	10219 (2)	7088 (2)	5074 (2)	20 (1)
C (4)	9995 (2)	6462 (3)	2645 (2)	21 (1)
C (5)	9159 (2)	5040 (3)	2003 (2)	27 (1)
C (6)	8265 (2)	4480 (3)	568 (2)	31 (1)
C (7)	8256 (2)	5345 (3)	-206 (2)	31 (1)
C (8)	9108 (2)	6764 (3)	448 (2)	30 (1)
C (9)	9989 (2)	7343 (3)	1887 (2)	26 (1)
C (10)	14310 (2)	8586 (3)	7380 (2)	21 (1)
C (11)	15383 (2)	9744 (3)	7497 (2)	25 (1)
C (12)	16815 (2)	10314 (3)	8671 (2)	34 (1)
C (13)	17141 (3)	9731 (3)	9702 (2)	42 (1)
C (14)	16052 (3)	8576 (3)	9565 (2)	41 (1)
C (15)	14630 (2)	7984 (3)	8399 (2)	29 (1)
C (16)	8573 (2)	8628 (3)	6752 (2)	32 (1)
C (17)	7046 (2)	6329 (3)	6414 (2)	33 (1)
C (18)	7891 (2)	8547 (3)	3614 (2)	32 (1)
C (19)	5862 (2)	6246 (3)	2255 (2)	35 (1)
N (1)	10869 (2)	7054 (2)	4142 (2)	20 (1)
N (2)	12798 (2)	8000 (2)	6213 (2)	20 (1)
N (3)	8259 (2)	7086 (2)	6158 (2)	24 (1)
N (4)	7369 (2)	7067 (2)	3454 (2)	24 (1)
P	8183 (1)	6288 (1)	4584 (1)	23 (1)
S	13684 (1)	7721 (1)	4127 (1)	27 (1)

---

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for SUS-CG04.

---

C (1) -N (1)	1.374 (2)
C (1) -N (2)	1.378 (3)
C (1) -S	1.668 (2)
C (2) -C (3)	1.356 (3)
C (2) -N (2)	1.386 (2)
C (2) -H (2A)	0.9500
C (3) -N (1)	1.408 (3)
C (3) -P	1.823 (2)
C (4) -C (5)	1.374 (3)
C (4) -C (9)	1.385 (3)
C (4) -N (1)	1.444 (2)
C (5) -C (6)	1.390 (3)
C (5) -H (5A)	0.9500
C (6) -C (7)	1.385 (3)
C (6) -H (6A)	0.9500
C (7) -C (8)	1.375 (3)
C (7) -H (7A)	0.9500
C (8) -C (9)	1.393 (3)
C (8) -H (8A)	0.9500
C (9) -H (9A)	0.9500
C (10) -C (11)	1.382 (3)
C (10) -C (15)	1.387 (3)
C (10) -N (2)	1.436 (2)
C (11) -C (12)	1.392 (3)
C (11) -H (11A)	0.9500
C (12) -C (13)	1.386 (3)
C (12) -H (12A)	0.9500
C (13) -C (14)	1.379 (4)

## IV Experimenteller Teil

---

C(13)-H(13A)	0.9500
C(14)-C(15)	1.384(3)
C(14)-H(14A)	0.9500
C(15)-H(15A)	0.9500
C(16)-N(3)	1.461(3)
C(16)-H(16A)	0.9800
C(16)-H(16B)	0.9800
C(16)-H(16C)	0.9800
C(17)-N(3)	1.467(3)
C(17)-H(17A)	0.9800
C(17)-H(17B)	0.9800
C(17)-H(17C)	0.9800
C(18)-N(4)	1.448(3)
C(18)-H(18A)	0.9800
C(18)-H(18B)	0.9800
C(18)-H(18C)	0.9800
C(19)-N(4)	1.467(3)
C(19)-H(19A)	0.9800
C(19)-H(19B)	0.9800
C(19)-H(19C)	0.9800
N(3)-P	1.6959(19)
N(4)-P	1.6806(17)
N(1)-C(1)-N(2)	104.09(17)
N(1)-C(1)-S	127.71(16)
N(2)-C(1)-S	128.18(15)
C(3)-C(2)-N(2)	109.21(19)
C(3)-C(2)-H(2A)	125.4
N(2)-C(2)-H(2A)	125.4
C(2)-C(3)-N(1)	104.73(17)
C(2)-C(3)-P	129.47(17)
N(1)-C(3)-P	125.37(15)
C(5)-C(4)-C(9)	121.3(2)
C(5)-C(4)-N(1)	119.22(18)
C(9)-C(4)-N(1)	119.4(2)
C(4)-C(5)-C(6)	119.4(2)
C(4)-C(5)-H(5A)	120.3
C(6)-C(5)-H(5A)	120.3
C(7)-C(6)-C(5)	120.0(2)
C(7)-C(6)-H(6A)	120.0
C(5)-C(6)-H(6A)	120.0
C(8)-C(7)-C(6)	120.1(2)
C(8)-C(7)-H(7A)	120.0
C(6)-C(7)-H(7A)	120.0
C(7)-C(8)-C(9)	120.5(2)
C(7)-C(8)-H(8A)	119.7
C(9)-C(8)-H(8A)	119.7
C(4)-C(9)-C(8)	118.7(2)
C(4)-C(9)-H(9A)	120.6
C(8)-C(9)-H(9A)	120.6
C(11)-C(10)-C(15)	121.55(19)
C(11)-C(10)-N(2)	120.54(18)
C(15)-C(10)-N(2)	117.9(2)
C(10)-C(11)-C(12)	118.7(2)
C(10)-C(11)-H(11A)	120.6
C(12)-C(11)-H(11A)	120.6
C(13)-C(12)-C(11)	120.2(2)
C(13)-C(12)-H(12A)	119.9
C(11)-C(12)-H(12A)	119.9
C(14)-C(13)-C(12)	120.1(2)

C (14) -C (13) -H (13A)	119.9
C (12) -C (13) -H (13A)	119.9
C (13) -C (14) -C (15)	120.5 (2)
C (13) -C (14) -H (14A)	119.7
C (15) -C (14) -H (14A)	119.7
C (14) -C (15) -C (10)	118.9 (2)
C (14) -C (15) -H (15A)	120.6
C (10) -C (15) -H (15A)	120.6
N (3) -C (16) -H (16A)	109.5
N (3) -C (16) -H (16B)	109.5
H (16A) -C (16) -H (16B)	109.5
N (3) -C (16) -H (16C)	109.5
H (16A) -C (16) -H (16C)	109.5
H (16B) -C (16) -H (16C)	109.5
N (3) -C (17) -H (17A)	109.5
N (3) -C (17) -H (17B)	109.5
H (17A) -C (17) -H (17B)	109.5
N (3) -C (17) -H (17C)	109.5
H (17A) -C (17) -H (17C)	109.5
H (17B) -C (17) -H (17C)	109.5
N (4) -C (18) -H (18A)	109.5
N (4) -C (18) -H (18B)	109.5
H (18A) -C (18) -H (18B)	109.5
N (4) -C (18) -H (18C)	109.5
H (18A) -C (18) -H (18C)	109.5
H (18B) -C (18) -H (18C)	109.5
N (4) -C (19) -H (19A)	109.5
N (4) -C (19) -H (19B)	109.5
H (19A) -C (19) -H (19B)	109.5
N (4) -C (19) -H (19C)	109.5
H (19A) -C (19) -H (19C)	109.5
H (19B) -C (19) -H (19C)	109.5
C (1) -N (1) -C (3)	111.88 (16)
C (1) -N (1) -C (4)	123.44 (17)
C (3) -N (1) -C (4)	124.63 (16)
C (1) -N (2) -C (2)	110.07 (16)
C (1) -N (2) -C (10)	126.97 (17)
C (2) -N (2) -C (10)	122.86 (17)
C (16) -N (3) -C (17)	110.48 (19)
C (16) -N (3) -P	121.81 (15)
C (17) -N (3) -P	114.79 (15)
C (18) -N (4) -C (19)	114.30 (17)
C (18) -N (4) -P	126.93 (14)
C (19) -N (4) -P	118.28 (16)
N (4) -P -N (3)	111.65 (10)
N (4) -P -C (3)	99.59 (9)
N (3) -P -C (3)	96.73 (9)

---

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for SUS-CG04. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C (1)	20 (1)	18 (1)	24 (1)	8 (1)	8 (1)	4 (1)
C (2)	24 (1)	22 (2)	21 (1)	9 (1)	11 (1)	9 (1)

*IV Experimenteller Teil*

---

C (3)	21 (1)	21 (2)	22 (1)	9 (1)	10 (1)	8 (1)
C (4)	19 (1)	23 (2)	18 (1)	5 (1)	7 (1)	5 (1)
C (5)	29 (1)	24 (2)	29 (1)	10 (1)	14 (1)	6 (1)
C (6)	28 (1)	22 (2)	30 (1)	-3 (1)	12 (1)	0 (1)
C (7)	21 (1)	41 (2)	20 (1)	3 (1)	5 (1)	5 (1)
C (8)	27 (1)	38 (2)	24 (1)	14 (1)	9 (1)	11 (1)
C (9)	26 (1)	23 (2)	24 (1)	8 (1)	9 (1)	6 (1)
C (10)	18 (1)	25 (2)	18 (1)	5 (1)	7 (1)	6 (1)
C (11)	22 (1)	26 (2)	27 (1)	7 (1)	11 (1)	7 (1)
C (12)	20 (1)	32 (2)	36 (1)	-5 (1)	12 (1)	2 (1)
C (13)	24 (1)	59 (2)	22 (1)	-4 (1)	2 (1)	14 (1)
C (14)	35 (1)	63 (2)	23 (1)	16 (1)	9 (1)	22 (1)
C (15)	27 (1)	33 (2)	25 (1)	11 (1)	10 (1)	10 (1)
C (16)	28 (1)	32 (2)	30 (1)	3 (1)	14 (1)	8 (1)
C (17)	30 (1)	41 (2)	32 (1)	19 (1)	16 (1)	8 (1)
C (18)	30 (1)	34 (2)	33 (1)	17 (1)	10 (1)	12 (1)
C (19)	21 (1)	41 (2)	28 (1)	5 (1)	3 (1)	6 (1)
N (1)	19 (1)	22 (1)	17 (1)	6 (1)	6 (1)	4 (1)
N (2)	16 (1)	24 (1)	17 (1)	8 (1)	5 (1)	4 (1)
N (3)	22 (1)	23 (1)	26 (1)	8 (1)	12 (1)	4 (1)
N (4)	18 (1)	26 (1)	21 (1)	6 (1)	3 (1)	4 (1)
P	19 (1)	22 (1)	24 (1)	7 (1)	8 (1)	4 (1)
S	23 (1)	34 (1)	24 (1)	10 (1)	12 (1)	5 (1)

---

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for SUS-CG04.

	x	y	z	U(eq)
H (2A)	11393	7837	7211	26
H (5A)	9191	4445	2536	33
H (6A)	7660	3504	118	37
H (7A)	7661	4957	-1188	37
H (8A)	9095	7353	-87	35
H (9A)	10574	8325	2341	31
H (11A)	15148	10145	6791	30
H (12A)	17571	11104	8764	41
H (13A)	18115	10128	10505	50
H (14A)	16281	8183	10278	49
H (15A)	13886	7180	8298	34
H (16A)	8897	8919	7755	47
H (16B)	7632	8882	6309	47
H (16C)	9401	9118	6591	47
H (17A)	6092	6567	5982	49
H (17B)	7385	6615	7419	49
H (17C)	6851	5297	6013	49
H (18A)	7256	9068	3915	49
H (18B)	7794	8603	2722	49
H (18C)	8978	8972	4312	49
H (19A)	5946	6176	1394	52
H (19B)	5089	6727	2304	52
H (19C)	5544	5286	2266	52

---

Table 6. Torsion angles [deg] for SUS-CG04.

---

*IV Experimenteller Teil*

---

N (2) -C (2) -C (3) -N (1)	0.5 (2)
N (2) -C (2) -C (3) -P	173.23 (17)
C (9) -C (4) -C (5) -C (6)	-1.3 (3)
N (1) -C (4) -C (5) -C (6)	177.34 (19)
C (4) -C (5) -C (6) -C (7)	1.7 (3)
C (5) -C (6) -C (7) -C (8)	-1.2 (3)
C (6) -C (7) -C (8) -C (9)	0.2 (4)
C (5) -C (4) -C (9) -C (8)	0.2 (3)
N (1) -C (4) -C (9) -C (8)	-178.35 (19)
C (7) -C (8) -C (9) -C (4)	0.3 (3)
C (15) -C (10) -C (11) -C (12)	-0.1 (4)
N (2) -C (10) -C (11) -C (12)	177.6 (2)
C (10) -C (11) -C (12) -C (13)	-0.7 (4)
C (11) -C (12) -C (13) -C (14)	0.6 (4)
C (12) -C (13) -C (14) -C (15)	0.2 (4)
C (13) -C (14) -C (15) -C (10)	-0.9 (4)
C (11) -C (10) -C (15) -C (14)	0.8 (4)
N (2) -C (10) -C (15) -C (14)	-176.9 (2)
N (2) -C (1) -N (1) -C (3)	-0.6 (2)
S -C (1) -N (1) -C (3)	178.01 (18)
N (2) -C (1) -N (1) -C (4)	-178.15 (18)
S -C (1) -N (1) -C (4)	0.4 (3)
C (2) -C (3) -N (1) -C (1)	0.1 (3)
P -C (3) -N (1) -C (1)	-173.06 (16)
C (2) -C (3) -N (1) -C (4)	177.60 (19)
P -C (3) -N (1) -C (4)	4.5 (3)
C (5) -C (4) -N (1) -C (1)	116.0 (2)
C (9) -C (4) -N (1) -C (1)	-65.3 (3)
C (5) -C (4) -N (1) -C (3)	-61.2 (3)
C (9) -C (4) -N (1) -C (3)	117.4 (2)
N (1) -C (1) -N (2) -C (2)	0.9 (2)
S -C (1) -N (2) -C (2)	-177.70 (18)
N (1) -C (1) -N (2) -C (10)	177.3 (2)
S -C (1) -N (2) -C (10)	-1.3 (3)
C (3) -C (2) -N (2) -C (1)	-0.9 (3)
C (3) -C (2) -N (2) -C (10)	-177.49 (19)
C (11) -C (10) -N (2) -C (1)	51.1 (3)
C (15) -C (10) -N (2) -C (1)	-131.2 (2)
C (11) -C (10) -N (2) -C (2)	-132.9 (2)
C (15) -C (10) -N (2) -C (2)	44.8 (3)
C (18) -N (4) -P -N (3)	58.7 (2)
C (19) -N (4) -P -N (3)	-112.72 (17)
C (18) -N (4) -P -C (3)	-42.5 (2)
C (19) -N (4) -P -C (3)	146.04 (17)
C (16) -N (3) -P -N (4)	-37.03 (18)
C (17) -N (3) -P -N (4)	100.71 (16)
C (16) -N (3) -P -C (3)	66.11 (16)
C (17) -N (3) -P -C (3)	-156.15 (16)
C (2) -C (3) -P -N (4)	134.2 (2)
N (1) -C (3) -P -N (4)	-54.4 (2)
C (2) -C (3) -P -N (3)	20.8 (2)
N (1) -C (3) -P -N (3)	-167.81 (19)

---

IV.9.5 1,3-Dimethyl-4-diphenylphosphino-imidazol-2-thion (**113**):

Sehr gute Struktur. AA1. Keine Probleme. G.S. 21.5.2008

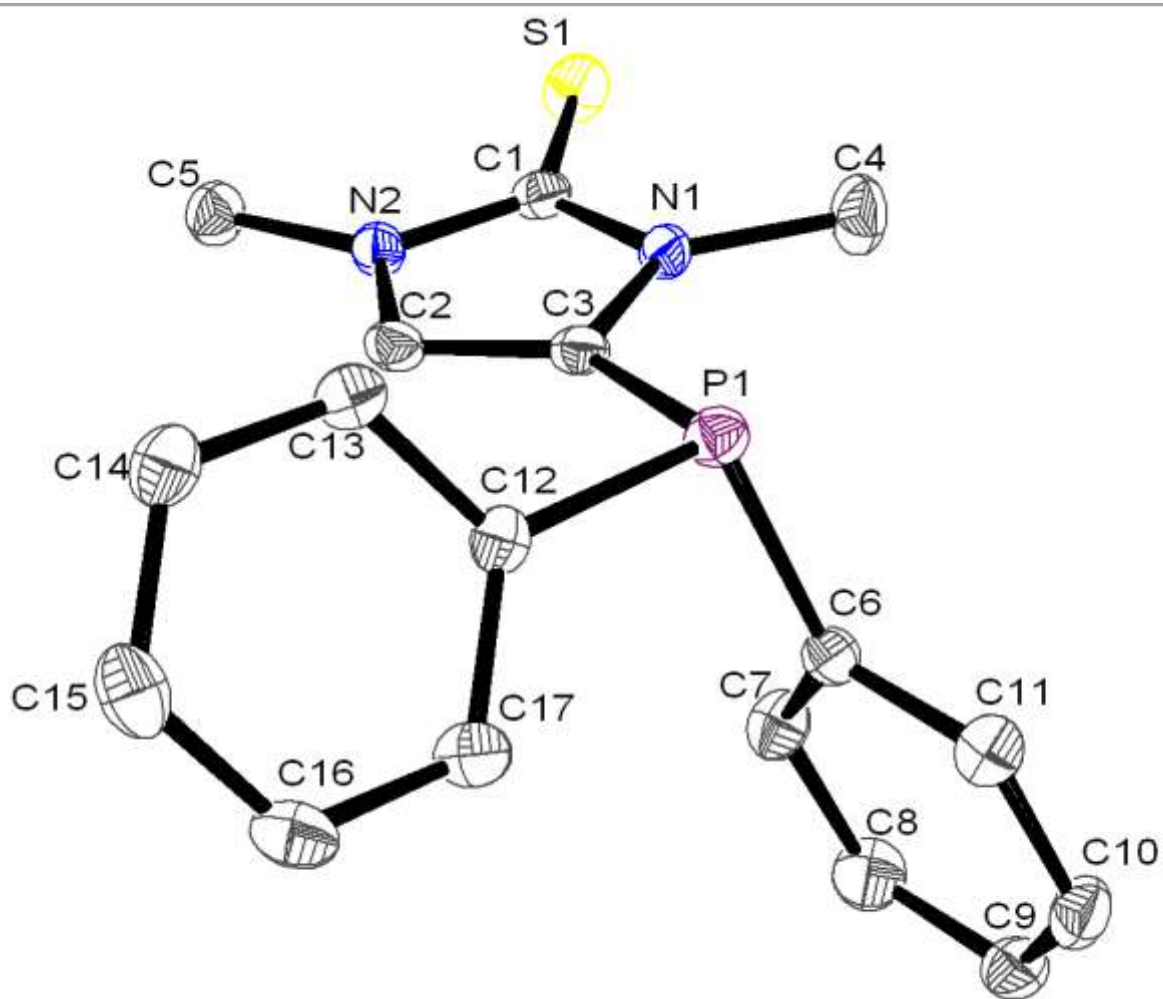


Table 1. Crystal data and structure refinement for SUS-119.

Identification code	GSTR058, Greg483
Device Type	Nonius KappaCCD

## IV Experimenteller Teil

---

Empirical formula	C17 H17 N2 P S
Formula weight	312.36
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/c
Unit cell dimensions	a = 9.7040(6) Å    alpha = 90 deg. b = 9.7271(5) Å    beta = 103.674(3) deg. c = 17.0059(10) Å    gamma = 90 deg.
Volume	1559.72(16) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.330 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.304 mm <sup>-1</sup>
F(000)	656
Crystal size	0.32 x 0.07 x 0.04 mm
Theta range for data collection	2.43 to 29.12 deg.
Limiting indices	-13<=h<=10, -11<=k<=13, -22<=l<=23
Reflections collected / unique	13970 / 4121 [R(int) = 0.0712]
Completeness to theta = 29.12	98.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.99331 and 0.94648
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4121 / 0 / 241
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.869
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0404, wR2 = 0.0662
R indices (all data)	R1 = 0.0966, wR2 = 0.0763
Largest diff. peak and hole	0.305 and -0.298 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for SUS-119. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	6855(2)	8897(2)	-325(1)	19(1)
C(2)	5254(2)	7625(2)	112(1)	18(1)



## IV Experimenteller Teil

---

C(3)	6507(2)	7421(2)	645(1)	17(1)
C(4)	8984(2)	8363(2)	769(1)	29(1)
C(5)	4375(2)	9037(2)	-1154(1)	23(1)
C(6)	7878(2)	5000(2)	1381(1)	18(1)
C(7)	7902(2)	4587(2)	599(1)	24(1)
C(8)	8646(2)	3416(2)	481(1)	28(1)
C(9)	9362(2)	2645(2)	1130(1)	25(1)
C(10)	9343(2)	3043(2)	1908(1)	24(1)
C(11)	8621(2)	4221(2)	2034(1)	22(1)
C(12)	5199(2)	5917(2)	1636(1)	17(1)
C(13)	4171(2)	6887(2)	1705(1)	19(1)
C(14)	2825(2)	6482(2)	1741(1)	22(1)
C(15)	2478(2)	5094(2)	1725(1)	26(1)
C(16)	3494(2)	4119(2)	1676(1)	25(1)
C(17)	4837(2)	4525(2)	1630(1)	23(1)
N(1)	7496(2)	8222(1)	365(1)	17(1)
N(2)	5462(2)	8528(1)	-476(1)	17(1)
P(1)	6967(1)	6546(1)	1617(1)	18(1)
S(1)	7594(1)	9966(1)	-886(1)	27(1)

---

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for SUS-119.

---

C(1)-N(1)	1.360(2)
C(1)-N(2)	1.363(2)
C(1)-S(1)	1.6821(18)
C(2)-C(3)	1.349(2)
C(2)-N(2)	1.380(2)
C(2)-H(2)	0.927(19)
C(3)-N(1)	1.403(2)
C(3)-P(1)	1.8185(18)
C(4)-N(1)	1.452(2)
C(4)-H(4A)	0.97(2)
C(4)-H(4B)	0.95(2)
C(4)-H(4C)	1.03(2)
C(5)-N(2)	1.453(2)
C(5)-H(5A)	0.995(19)
C(5)-H(5B)	0.981(19)
C(5)-H(5C)	0.88(2)
C(6)-C(7)	1.394(2)
C(6)-C(11)	1.396(2)
C(6)-P(1)	1.8368(18)
C(7)-C(8)	1.389(3)
C(7)-H(7)	0.958(18)
C(8)-C(9)	1.378(3)
C(8)-H(8)	0.934(18)
C(9)-C(10)	1.383(3)
C(9)-H(9)	0.918(18)
C(10)-C(11)	1.386(3)
C(10)-H(10)	0.966(18)
C(11)-H(11)	0.978(17)
C(12)-C(13)	1.398(2)
C(12)-C(17)	1.399(2)
C(12)-P(1)	1.8287(19)
C(13)-C(14)	1.380(3)
C(13)-H(13)	0.946(18)
C(14)-C(15)	1.390(3)
C(14)-H(14)	0.956(18)

## IV Experimenteller Teil

---

C(15)-C(16)	1.385(3)
C(15)-H(15)	0.911(19)
C(16)-C(17)	1.382(3)
C(16)-H(16)	0.929(18)
C(17)-H(17)	0.928(18)
N(1)-C(1)-N(2)	105.45(14)
N(1)-C(1)-S(1)	128.17(15)
N(2)-C(1)-S(1)	126.38(14)
C(3)-C(2)-N(2)	108.48(17)
C(3)-C(2)-H(2)	131.4(11)
N(2)-C(2)-H(2)	120.1(11)
C(2)-C(3)-N(1)	105.73(15)
C(2)-C(3)-P(1)	131.92(15)
N(1)-C(3)-P(1)	121.81(13)
N(1)-C(4)-H(4A)	110.9(12)
N(1)-C(4)-H(4B)	112.4(13)
H(4A)-C(4)-H(4B)	105.8(18)
N(1)-C(4)-H(4C)	110.4(12)
H(4A)-C(4)-H(4C)	107.7(16)
H(4B)-C(4)-H(4C)	109.4(16)
N(2)-C(5)-H(5A)	109.3(11)
N(2)-C(5)-H(5B)	111.0(11)
H(5A)-C(5)-H(5B)	108.7(15)
N(2)-C(5)-H(5C)	108.6(13)
H(5A)-C(5)-H(5C)	107.3(16)
H(5B)-C(5)-H(5C)	111.9(18)
C(7)-C(6)-C(11)	118.74(17)
C(7)-C(6)-P(1)	124.17(14)
C(11)-C(6)-P(1)	117.06(13)
C(8)-C(7)-C(6)	120.03(18)
C(8)-C(7)-H(7)	118.4(11)
C(6)-C(7)-H(7)	121.5(11)
C(9)-C(8)-C(7)	120.79(19)
C(9)-C(8)-H(8)	120.9(11)
C(7)-C(8)-H(8)	118.3(11)
C(8)-C(9)-C(10)	119.68(19)
C(8)-C(9)-H(9)	120.0(12)
C(10)-C(9)-H(9)	120.3(12)
C(9)-C(10)-C(11)	120.07(18)
C(9)-C(10)-H(10)	119.2(11)
C(11)-C(10)-H(10)	120.7(11)
C(10)-C(11)-C(6)	120.67(18)
C(10)-C(11)-H(11)	121.6(10)
C(6)-C(11)-H(11)	117.7(10)
C(13)-C(12)-C(17)	118.07(18)
C(13)-C(12)-P(1)	117.84(14)
C(17)-C(12)-P(1)	124.00(15)
C(14)-C(13)-C(12)	120.90(18)
C(14)-C(13)-H(13)	118.2(11)
C(12)-C(13)-H(13)	120.9(11)
C(13)-C(14)-C(15)	120.26(19)
C(13)-C(14)-H(14)	120.2(11)
C(15)-C(14)-H(14)	119.6(11)
C(16)-C(15)-C(14)	119.6(2)
C(16)-C(15)-H(15)	118.9(12)
C(14)-C(15)-H(15)	121.5(12)
C(17)-C(16)-C(15)	120.16(19)
C(17)-C(16)-H(16)	121.6(12)
C(15)-C(16)-H(16)	118.2(12)

*IV Experimenteller Teil*

C(16)-C(17)-C(12)	121.01 (19)
C(16)-C(17)-H(17)	119.9 (12)
C(12)-C(17)-H(17)	119.1 (12)
C(1)-N(1)-C(3)	110.49 (15)
C(1)-N(1)-C(4)	124.32 (16)
C(3)-N(1)-C(4)	125.14 (15)
C(1)-N(2)-C(2)	109.85 (15)
C(1)-N(2)-C(5)	124.08 (15)
C(2)-N(2)-C(5)	126.06 (17)
C(3)-P(1)-C(12)	98.22 (8)
C(3)-P(1)-C(6)	102.23 (8)
C(12)-P(1)-C(6)	103.40 (8)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for SUS-119.  
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
C(1)	21 (1)	14 (1)	22 (1)	-1 (1)	8 (1)	1 (1)
C(2)	18 (1)	14 (1)	24 (1)	-1 (1)	8 (1)	-3 (1)
C(3)	17 (1)	12 (1)	24 (1)	-1 (1)	9 (1)	-1 (1)
C(4)	15 (1)	34 (1)	37 (1)	9 (1)	4 (1)	-2 (1)
C(5)	22 (1)	24 (1)	23 (1)	4 (1)	3 (1)	1 (1)
C(6)	14 (1)	17 (1)	24 (1)	2 (1)	6 (1)	-2 (1)
C(7)	23 (1)	26 (1)	21 (1)	2 (1)	5 (1)	4 (1)
C(8)	31 (1)	29 (1)	25 (1)	-6 (1)	8 (1)	3 (1)
C(9)	21 (1)	20 (1)	34 (1)	-4 (1)	8 (1)	3 (1)
C(10)	17 (1)	25 (1)	29 (1)	6 (1)	5 (1)	5 (1)
C(11)	21 (1)	24 (1)	21 (1)	2 (1)	7 (1)	2 (1)
C(12)	17 (1)	20 (1)	13 (1)	2 (1)	3 (1)	2 (1)
C(13)	22 (1)	18 (1)	19 (1)	0 (1)	6 (1)	1 (1)
C(14)	20 (1)	27 (1)	22 (1)	0 (1)	8 (1)	4 (1)
C(15)	19 (1)	35 (1)	26 (1)	1 (1)	8 (1)	-6 (1)
C(16)	30 (1)	19 (1)	28 (1)	0 (1)	10 (1)	-6 (1)
C(17)	25 (1)	18 (1)	25 (1)	0 (1)	8 (1)	0 (1)
N(1)	14 (1)	16 (1)	23 (1)	2 (1)	5 (1)	-1 (1)
N(2)	16 (1)	16 (1)	18 (1)	2 (1)	4 (1)	-1 (1)
P(1)	19 (1)	17 (1)	20 (1)	1 (1)	6 (1)	0 (1)
S(1)	25 (1)	26 (1)	33 (1)	11 (1)	12 (1)	-1 (1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for SUS-119.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	4360 (20)	7278 (17)	91 (10)	21
H(4A)	9490 (20)	8880 (20)	439 (12)	43
H(4B)	9460 (20)	7500 (20)	865 (12)	43
H(4C)	9090 (20)	8880 (20)	1307 (12)	43
H(5A)	4670 (20)	8864 (19)	-1666 (11)	35
H(5B)	4230 (20)	10030 (20)	-1104 (11)	35
H(5C)	3590 (20)	8570 (20)	-1180 (11)	35
H(7)	7390 (20)	5076 (18)	133 (11)	28
H(8)	8650 (20)	3166 (18)	-48 (11)	34

H(9)	9870 (20)	1883 (18)	1045 (11)	30
H(10)	9870 (20)	2512 (18)	2360 (11)	29
H(11)	8604 (19)	4531 (17)	2579 (11)	26
H(13)	4374 (19)	7839 (19)	1718 (10)	23
H(14)	2120 (20)	7155 (18)	1774 (10)	27
H(15)	1590 (20)	4807 (18)	1740 (11)	31
H(16)	3250 (20)	3197 (19)	1685 (11)	30
H(17)	5510 (20)	3868 (18)	1597 (10)	27

---

Table 6. Torsion angles [deg] for SUS-119.

N(2)-C(2)-C(3)-N(1)	-0.20 (19)
N(2)-C(2)-C(3)-P(1)	171.21 (13)
C(11)-C(6)-C(7)-C(8)	0.4 (3)
P(1)-C(6)-C(7)-C(8)	178.60 (16)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	0.4 (3)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-0.2 (3)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-0.8 (3)
C(9)-C(10)-C(11)-C(6)	1.5 (3)
C(7)-C(6)-C(11)-C(10)	-1.3 (3)
P(1)-C(6)-C(11)-C(10)	-179.67 (15)
C(17)-C(12)-C(13)-C(14)	-2.0 (3)
P(1)-C(12)-C(13)-C(14)	-178.56 (13)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	1.3 (3)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	0.3 (3)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-1.1 (3)
C(15)-C(16)-C(17)-C(12)	0.4 (3)
C(13)-C(12)-C(17)-C(16)	1.2 (3)
P(1)-C(12)-C(17)-C(16)	177.50 (14)
N(2)-C(1)-N(1)-C(3)	0.44 (18)
S(1)-C(1)-N(1)-C(3)	-179.57 (13)
N(2)-C(1)-N(1)-C(4)	-177.24 (17)
S(1)-C(1)-N(1)-C(4)	2.8 (3)
C(2)-C(3)-N(1)-C(1)	-0.15 (19)
P(1)-C(3)-N(1)-C(1)	-172.64 (12)
C(2)-C(3)-N(1)-C(4)	177.50 (17)
P(1)-C(3)-N(1)-C(4)	5.0 (2)
N(1)-C(1)-N(2)-C(2)	-0.57 (18)
S(1)-C(1)-N(2)-C(2)	179.44 (13)
N(1)-C(1)-N(2)-C(5)	178.79 (15)
S(1)-C(1)-N(2)-C(5)	-1.2 (2)
C(3)-C(2)-N(2)-C(1)	0.5 (2)
C(3)-C(2)-N(2)-C(5)	-178.85 (16)
C(2)-C(3)-P(1)-C(12)	3.28 (19)
N(1)-C(3)-P(1)-C(12)	173.54 (14)
C(2)-C(3)-P(1)-C(6)	109.00 (18)
N(1)-C(3)-P(1)-C(6)	-80.74 (15)
C(13)-C(12)-P(1)-C(3)	-67.67 (14)
C(17)-C(12)-P(1)-C(3)	115.99 (16)
C(13)-C(12)-P(1)-C(6)	-172.41 (13)
C(17)-C(12)-P(1)-C(6)	11.25 (17)
C(7)-C(6)-P(1)-C(3)	-10.45 (19)
C(11)-C(6)-P(1)-C(3)	167.78 (15)
C(7)-C(6)-P(1)-C(12)	91.21 (17)
C(11)-C(6)-P(1)-C(12)	-90.56 (15)

---

Table 7. Hydrogen bonds for SUS-119 [A and deg.].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
---------	--------	----------	----------	--------

IV.9.6 1,3-Diphenyl-4-diphenylphosphino-imidazol-2-thion (**114**):

Ausgezeichnete Struktur, keine Probleme. AA1. GS, 9.1.2009

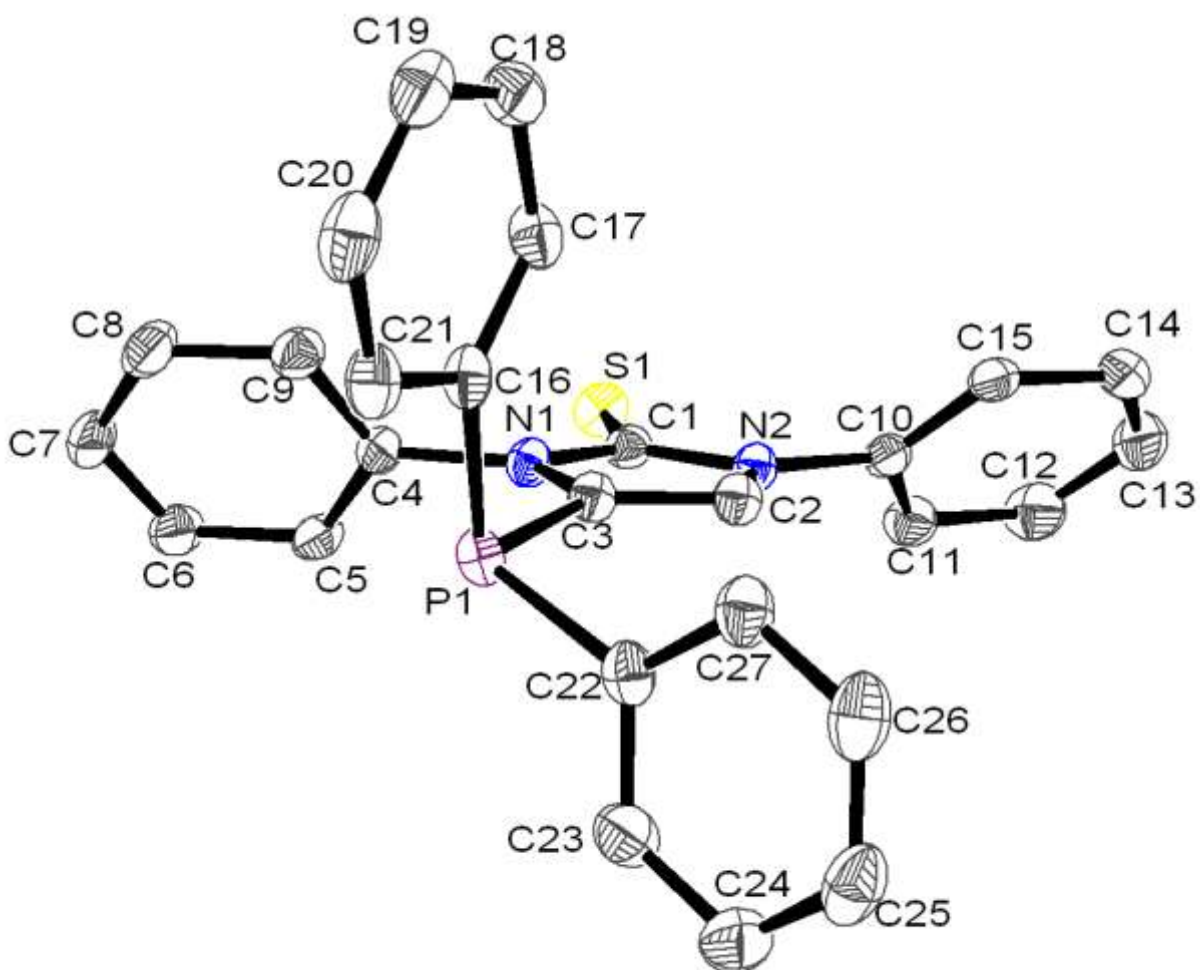


Table 1. Crystal data and structure refinement for SUS-160.

## IV Experimenteller Teil

---

Identification code	GSTR080, Greg768
Device Type	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C27 H21 N2 P S
Formula weight	436.49
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/n
Unit cell dimensions	a = 5.88510(10) Å    alpha = 90 deg. b = 21.3076(6) Å    beta = 98.1495(16) deg. c = 17.9758(5) Å    gamma = 90 deg.
Volume	2231.35(10) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.299 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.234 mm <sup>-1</sup>
F(000)	912
Crystal size	0.56 x 0.27 x 0.14 mm
Theta range for data collection	2.98 to 28.00 deg.
Limiting indices	-7<=h<=7, -28<=k<=25, -23<=l<=21
Reflections collected / unique	24110 / 5244 [R(int) = 0.0525]
Completeness to theta = 28.00	97.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.99350 and 0.89179
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5244 / 0 / 280
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.017
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0392, wR2 = 0.0926
R indices (all data)	R1 = 0.0575, wR2 = 0.1012
Largest diff. peak and hole	0.299 and -0.305 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for SUS-160. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

---

*IV Experimenteller Teil*

	x	y	z	U (eq)
C (1)	8839 (2)	3348 (1)	1255 (1)	21 (1)
C (2)	9426 (3)	2488 (1)	562 (1)	22 (1)
C (3)	8140 (2)	2294 (1)	1084 (1)	20 (1)
C (4)	6495 (2)	2826 (1)	2134 (1)	21 (1)
C (5)	4563 (3)	3204 (1)	2110 (1)	24 (1)
C (6)	3240 (3)	3163 (1)	2688 (1)	30 (1)
C (7)	3832 (3)	2750 (1)	3278 (1)	32 (1)
C (8)	5766 (3)	2379 (1)	3297 (1)	33 (1)
C (9)	7127 (3)	2420 (1)	2727 (1)	26 (1)
C (10)	11269 (3)	3472 (1)	220 (1)	22 (1)
C (11)	10539 (3)	4043 (1)	-101 (1)	29 (1)
C (12)	11911 (3)	4351 (1)	-554 (1)	36 (1)
C (13)	13956 (3)	4085 (1)	-694 (1)	39 (1)
C (14)	14664 (3)	3514 (1)	-378 (1)	33 (1)
C (15)	13328 (3)	3207 (1)	88 (1)	25 (1)
C (16)	8836 (3)	1093 (1)	1774 (1)	23 (1)
C (17)	11039 (3)	1305 (1)	2052 (1)	27 (1)
C (18)	12539 (3)	922 (1)	2522 (1)	32 (1)
C (19)	11867 (3)	327 (1)	2705 (1)	34 (1)
C (20)	9698 (3)	110 (1)	2426 (1)	35 (1)
C (21)	8179 (3)	492 (1)	1971 (1)	29 (1)
C (22)	6731 (3)	1225 (1)	252 (1)	25 (1)
C (23)	4776 (3)	1305 (1)	-280 (1)	33 (1)
C (24)	4662 (3)	1055 (1)	-997 (1)	39 (1)
C (25)	6489 (3)	712 (1)	-1188 (1)	37 (1)
C (26)	8441 (3)	629 (1)	-668 (1)	37 (1)
C (27)	8577 (3)	885 (1)	49 (1)	29 (1)
N (1)	7804 (2)	2830 (1)	1514 (1)	20 (1)
N (2)	9861 (2)	3124 (1)	664 (1)	21 (1)
P (1)	6653 (1)	1558 (1)	1189 (1)	22 (1)
S (1)	8888 (1)	4076 (1)	1596 (1)	27 (1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for SUS-160.

C (1) -N (1)	1.373 (2)
C (1) -N (2)	1.3773 (19)
C (1) -S (1)	1.6683 (16)
C (2) -C (3)	1.352 (2)
C (2) -N (2)	1.388 (2)
C (2) -H (2A)	0.9500
C (3) -N (1)	1.4087 (19)
C (3) -P (1)	1.8190 (15)
C (4) -C (9)	1.383 (2)
C (4) -C (5)	1.389 (2)
C (4) -N (1)	1.4419 (19)
C (5) -C (6)	1.387 (2)
C (5) -H (5A)	0.9500
C (6) -C (7)	1.384 (3)
C (6) -H (6A)	0.9500
C (7) -C (8)	1.381 (2)
C (7) -H (7A)	0.9500
C (8) -C (9)	1.389 (2)
C (8) -H (8A)	0.9500
C (9) -H (9A)	0.9500

## *IV Experimenteller Teil*

---

C(10)-C(15)	1.387(2)
C(10)-C(11)	1.388(2)
C(10)-N(2)	1.4354(19)
C(11)-C(12)	1.390(2)
C(11)-H(11A)	0.9500
C(12)-C(13)	1.385(3)
C(12)-H(12A)	0.9500
C(13)-C(14)	1.383(3)
C(13)-H(13A)	0.9500
C(14)-C(15)	1.391(2)
C(14)-H(14A)	0.9500
C(15)-H(15A)	0.9500
C(16)-C(17)	1.397(2)
C(16)-C(21)	1.398(2)
C(16)-P(1)	1.8318(16)
C(17)-C(18)	1.395(2)
C(17)-H(17A)	0.9500
C(18)-C(19)	1.382(3)
C(18)-H(18A)	0.9500
C(19)-C(20)	1.384(3)
C(19)-H(19A)	0.9500
C(20)-C(21)	1.387(2)
C(20)-H(20A)	0.9500
C(21)-H(21A)	0.9500
C(22)-C(27)	1.396(2)
C(22)-C(23)	1.398(2)
C(22)-P(1)	1.8337(17)
C(23)-C(24)	1.387(3)
C(23)-H(23A)	0.9500
C(24)-C(25)	1.382(3)
C(24)-H(24A)	0.9500
C(25)-C(26)	1.385(3)
C(25)-H(25A)	0.9500
C(26)-C(27)	1.392(3)
C(26)-H(26A)	0.9500
C(27)-H(27A)	0.9500
N(1)-C(1)-N(2)	104.32(13)
N(1)-C(1)-S(1)	127.43(12)
N(2)-C(1)-S(1)	128.24(12)
C(3)-C(2)-N(2)	108.50(13)
C(3)-C(2)-H(2A)	125.7
N(2)-C(2)-H(2A)	125.7
C(2)-C(3)-N(1)	105.61(13)
C(2)-C(3)-P(1)	131.30(12)
N(1)-C(3)-P(1)	122.42(11)
C(9)-C(4)-C(5)	121.10(14)
C(9)-C(4)-N(1)	118.95(13)
C(5)-C(4)-N(1)	119.86(14)
C(6)-C(5)-C(4)	118.97(15)
C(6)-C(5)-H(5A)	120.5
C(4)-C(5)-H(5A)	120.5
C(7)-C(6)-C(5)	120.46(15)
C(7)-C(6)-H(6A)	119.8
C(5)-C(6)-H(6A)	119.8
C(8)-C(7)-C(6)	119.97(15)
C(8)-C(7)-H(7A)	120.0
C(6)-C(7)-H(7A)	120.0
C(7)-C(8)-C(9)	120.37(16)
C(7)-C(8)-H(8A)	119.8



## IV Experimenteller Teil

---

C (9) -C (8) -H (8A)	119.8
C (4) -C (9) -C (8)	119.11 (15)
C (4) -C (9) -H (9A)	120.4
C (8) -C (9) -H (9A)	120.4
C (15) -C (10) -C (11)	120.85 (15)
C (15) -C (10) -N (2)	118.15 (14)
C (11) -C (10) -N (2)	120.92 (14)
C (10) -C (11) -C (12)	119.06 (16)
C (10) -C (11) -H (11A)	120.5
C (12) -C (11) -H (11A)	120.5
C (13) -C (12) -C (11)	120.41 (18)
C (13) -C (12) -H (12A)	119.8
C (11) -C (12) -H (12A)	119.8
C (14) -C (13) -C (12)	120.20 (16)
C (14) -C (13) -H (13A)	119.9
C (12) -C (13) -H (13A)	119.9
C (13) -C (14) -C (15)	119.98 (16)
C (13) -C (14) -H (14A)	120.0
C (15) -C (14) -H (14A)	120.0
C (10) -C (15) -C (14)	119.47 (16)
C (10) -C (15) -H (15A)	120.3
C (14) -C (15) -H (15A)	120.3
C (17) -C (16) -C (21)	118.80 (15)
C (17) -C (16) -P (1)	124.78 (12)
C (21) -C (16) -P (1)	116.37 (12)
C (18) -C (17) -C (16)	120.18 (16)
C (18) -C (17) -H (17A)	119.9
C (16) -C (17) -H (17A)	119.9
C (19) -C (18) -C (17)	120.19 (17)
C (19) -C (18) -H (18A)	119.9
C (17) -C (18) -H (18A)	119.9
C (18) -C (19) -C (20)	120.13 (16)
C (18) -C (19) -H (19A)	119.9
C (20) -C (19) -H (19A)	119.9
C (19) -C (20) -C (21)	120.07 (16)
C (19) -C (20) -H (20A)	120.0
C (21) -C (20) -H (20A)	120.0
C (20) -C (21) -C (16)	120.61 (16)
C (20) -C (21) -H (21A)	119.7
C (16) -C (21) -H (21A)	119.7
C (27) -C (22) -C (23)	118.67 (16)
C (27) -C (22) -P (1)	124.17 (13)
C (23) -C (22) -P (1)	117.12 (12)
C (24) -C (23) -C (22)	121.04 (16)
C (24) -C (23) -H (23A)	119.5
C (22) -C (23) -H (23A)	119.5
C (25) -C (24) -C (23)	119.74 (18)
C (25) -C (24) -H (24A)	120.1
C (23) -C (24) -H (24A)	120.1
C (24) -C (25) -C (26)	120.03 (17)
C (24) -C (25) -H (25A)	120.0
C (26) -C (25) -H (25A)	120.0
C (25) -C (26) -C (27)	120.49 (17)
C (25) -C (26) -H (26A)	119.8
C (27) -C (26) -H (26A)	119.8
C (26) -C (27) -C (22)	120.02 (17)
C (26) -C (27) -H (27A)	120.0
C (22) -C (27) -H (27A)	120.0
C (1) -N (1) -C (3)	111.21 (12)

*IV Experimenteller Teil*

C(1)-N(1)-C(4)	125.33 (13)
C(3)-N(1)-C(4)	123.45 (12)
C(1)-N(2)-C(2)	110.34 (12)
C(1)-N(2)-C(10)	126.91 (13)
C(2)-N(2)-C(10)	122.70 (13)
C(3)-P(1)-C(16)	102.53 (7)
C(3)-P(1)-C(22)	99.42 (7)
C(16)-P(1)-C(22)	102.26 (7)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for SUS-160. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	21 (1)	22 (1)	20 (1)	2 (1)	1 (1)	2 (1)
C(2)	23 (1)	20 (1)	23 (1)	0 (1)	5 (1)	2 (1)
C(3)	21 (1)	19 (1)	22 (1)	0 (1)	4 (1)	3 (1)
C(4)	23 (1)	24 (1)	18 (1)	-2 (1)	4 (1)	0 (1)
C(5)	26 (1)	27 (1)	18 (1)	-1 (1)	0 (1)	5 (1)
C(6)	27 (1)	41 (1)	23 (1)	-4 (1)	4 (1)	8 (1)
C(7)	32 (1)	47 (1)	20 (1)	-1 (1)	9 (1)	4 (1)
C(8)	38 (1)	40 (1)	20 (1)	6 (1)	5 (1)	6 (1)
C(9)	26 (1)	29 (1)	23 (1)	1 (1)	3 (1)	6 (1)
C(10)	23 (1)	25 (1)	18 (1)	2 (1)	1 (1)	-5 (1)
C(11)	29 (1)	28 (1)	27 (1)	6 (1)	2 (1)	-2 (1)
C(12)	40 (1)	32 (1)	35 (1)	13 (1)	2 (1)	-7 (1)
C(13)	36 (1)	51 (1)	30 (1)	10 (1)	7 (1)	-16 (1)
C(14)	22 (1)	49 (1)	28 (1)	2 (1)	3 (1)	-7 (1)
C(15)	24 (1)	31 (1)	20 (1)	2 (1)	-1 (1)	-3 (1)
C(16)	27 (1)	20 (1)	24 (1)	1 (1)	11 (1)	2 (1)
C(17)	26 (1)	24 (1)	33 (1)	4 (1)	11 (1)	1 (1)
C(18)	28 (1)	35 (1)	33 (1)	2 (1)	8 (1)	7 (1)
C(19)	43 (1)	34 (1)	29 (1)	6 (1)	13 (1)	16 (1)
C(20)	51 (1)	21 (1)	35 (1)	6 (1)	20 (1)	4 (1)
C(21)	35 (1)	24 (1)	31 (1)	1 (1)	13 (1)	-3 (1)
C(22)	27 (1)	19 (1)	29 (1)	-2 (1)	9 (1)	-4 (1)
C(23)	27 (1)	36 (1)	37 (1)	-7 (1)	5 (1)	-2 (1)
C(24)	38 (1)	44 (1)	33 (1)	-6 (1)	1 (1)	-8 (1)
C(25)	54 (1)	31 (1)	28 (1)	-7 (1)	13 (1)	-11 (1)
C(26)	49 (1)	28 (1)	37 (1)	-1 (1)	20 (1)	3 (1)
C(27)	33 (1)	27 (1)	30 (1)	2 (1)	10 (1)	4 (1)
N(1)	22 (1)	19 (1)	19 (1)	0 (1)	5 (1)	2 (1)
N(2)	23 (1)	20 (1)	20 (1)	2 (1)	4 (1)	0 (1)
P(1)	22 (1)	21 (1)	25 (1)	0 (1)	8 (1)	-1 (1)
S(1)	34 (1)	19 (1)	28 (1)	-2 (1)	4 (1)	0 (1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for SUS-160.

x	y	z	U (eq)
---	---	---	--------

H (2A)	9945	2232	187	26
H (5A)	4153	3486	1704	29
H (6A)	1920	3421	2680	36
H (7A)	2908	2720	3669	39
H (8A)	6168	2096	3702	39
H (9A)	8473	2171	2744	31
H (11A)	9120	4220	-13	34
H (12A)	11443	4746	-768	43
H (13A)	14876	4297	-1009	47
H (14A)	16062	3332	-479	40
H (15A)	13823	2818	315	30
H (17A)	11517	1711	1921	33
H (18A)	14026	1071	2716	38
H (19A)	12896	67	3022	41
H (20A)	9248	-302	2546	41
H (21A)	6679	344	1792	35
H (23A)	3506	1533	-148	40
H (24A)	3333	1119	-1355	46
H (25A)	6406	534	-1675	44
H (26A)	9696	395	-802	44
H (27A)	9925	828	401	35

Table 6. Torsion angles [deg] for SUS-160.

N (2) -C (2) -C (3) -N (1)	-0.23 (16)
N (2) -C (2) -C (3) -P (1)	170.31 (12)
C (9) -C (4) -C (5) -C (6)	-0.8 (2)
N (1) -C (4) -C (5) -C (6)	175.77 (14)
C (4) -C (5) -C (6) -C (7)	-0.4 (3)
C (5) -C (6) -C (7) -C (8)	0.8 (3)
C (6) -C (7) -C (8) -C (9)	0.0 (3)
C (5) -C (4) -C (9) -C (8)	1.6 (2)
N (1) -C (4) -C (9) -C (8)	-175.03 (15)
C (7) -C (8) -C (9) -C (4)	-1.2 (3)
C (15) -C (10) -C (11) -C (12)	-0.6 (3)
N (2) -C (10) -C (11) -C (12)	-177.31 (15)
C (10) -C (11) -C (12) -C (13)	1.3 (3)
C (11) -C (12) -C (13) -C (14)	-0.8 (3)
C (12) -C (13) -C (14) -C (15)	-0.5 (3)
C (11) -C (10) -C (15) -C (14)	-0.7 (2)
N (2) -C (10) -C (15) -C (14)	176.14 (14)
C (13) -C (14) -C (15) -C (10)	1.2 (3)
C (21) -C (16) -C (17) -C (18)	-0.5 (2)
P (1) -C (16) -C (17) -C (18)	177.18 (13)
C (16) -C (17) -C (18) -C (19)	1.1 (3)
C (17) -C (18) -C (19) -C (20)	-0.3 (3)
C (18) -C (19) -C (20) -C (21)	-1.0 (3)
C (19) -C (20) -C (21) -C (16)	1.6 (3)
C (17) -C (16) -C (21) -C (20)	-0.8 (2)
P (1) -C (16) -C (21) -C (20)	-178.68 (13)
C (27) -C (22) -C (23) -C (24)	-0.3 (3)
P (1) -C (22) -C (23) -C (24)	-178.36 (15)
C (22) -C (23) -C (24) -C (25)	1.1 (3)
C (23) -C (24) -C (25) -C (26)	-1.1 (3)
C (24) -C (25) -C (26) -C (27)	0.4 (3)

## *IV Experimenteller Teil*

---

C (25) -C (26) -C (27) -C (22)	0.4 (3)
C (23) -C (22) -C (27) -C (26)	-0.4 (3)
P (1) -C (22) -C (27) -C (26)	177.44 (13)
N (2) -C (1) -N (1) -C (3)	-0.98 (16)
S (1) -C (1) -N (1) -C (3)	-179.66 (11)
N (2) -C (1) -N (1) -C (4)	-179.78 (12)
S (1) -C (1) -N (1) -C (4)	1.5 (2)
C (2) -C (3) -N (1) -C (1)	0.78 (16)
P (1) -C (3) -N (1) -C (1)	-170.81 (11)
C (2) -C (3) -N (1) -C (4)	179.60 (13)
P (1) -C (3) -N (1) -C (4)	8.01 (19)
C (9) -C (4) -N (1) -C (1)	-124.21 (17)
C (5) -C (4) -N (1) -C (1)	59.1 (2)
C (9) -C (4) -N (1) -C (3)	57.1 (2)
C (5) -C (4) -N (1) -C (3)	-119.51 (16)
N (1) -C (1) -N (2) -C (2)	0.83 (16)
S (1) -C (1) -N (2) -C (2)	179.49 (12)
N (1) -C (1) -N (2) -C (10)	-176.73 (13)
S (1) -C (1) -N (2) -C (10)	1.9 (2)
C (3) -C (2) -N (2) -C (1)	-0.38 (17)
C (3) -C (2) -N (2) -C (10)	177.30 (13)
C (15) -C (10) -N (2) -C (1)	132.47 (16)
C (11) -C (10) -N (2) -C (1)	-50.7 (2)
C (15) -C (10) -N (2) -C (2)	-44.8 (2)
C (11) -C (10) -N (2) -C (2)	132.03 (16)
C (2) -C (3) -P (1) -C (16)	90.43 (16)
N (1) -C (3) -P (1) -C (16)	-100.37 (13)
C (2) -C (3) -P (1) -C (22)	-14.48 (17)
N (1) -C (3) -P (1) -C (22)	154.72 (12)
C (17) -C (16) -P (1) -C (3)	0.95 (16)
C (21) -C (16) -P (1) -C (3)	178.66 (12)
C (17) -C (16) -P (1) -C (22)	103.65 (15)
C (21) -C (16) -P (1) -C (22)	-78.64 (13)
C (27) -C (22) -P (1) -C (3)	84.79 (15)
C (23) -C (22) -P (1) -C (3)	-97.31 (14)
C (27) -C (22) -P (1) -C (16)	-20.35 (16)
C (23) -C (22) -P (1) -C (16)	157.55 (13)

---

IV.9.7 4,8-Bis(dimethylamino)-1,3,5,7-tetramethyl-4,5,7,8-tetrahydro-[1,4]-diphosphinino[2,3-d:5,6-d']diimidazol-2,6(1H,3H)-dithion (130):

Sehr gute Struktur. Im zentralen Ring liegt ein Inversionszentrum. A2, GS, 15.6.2010

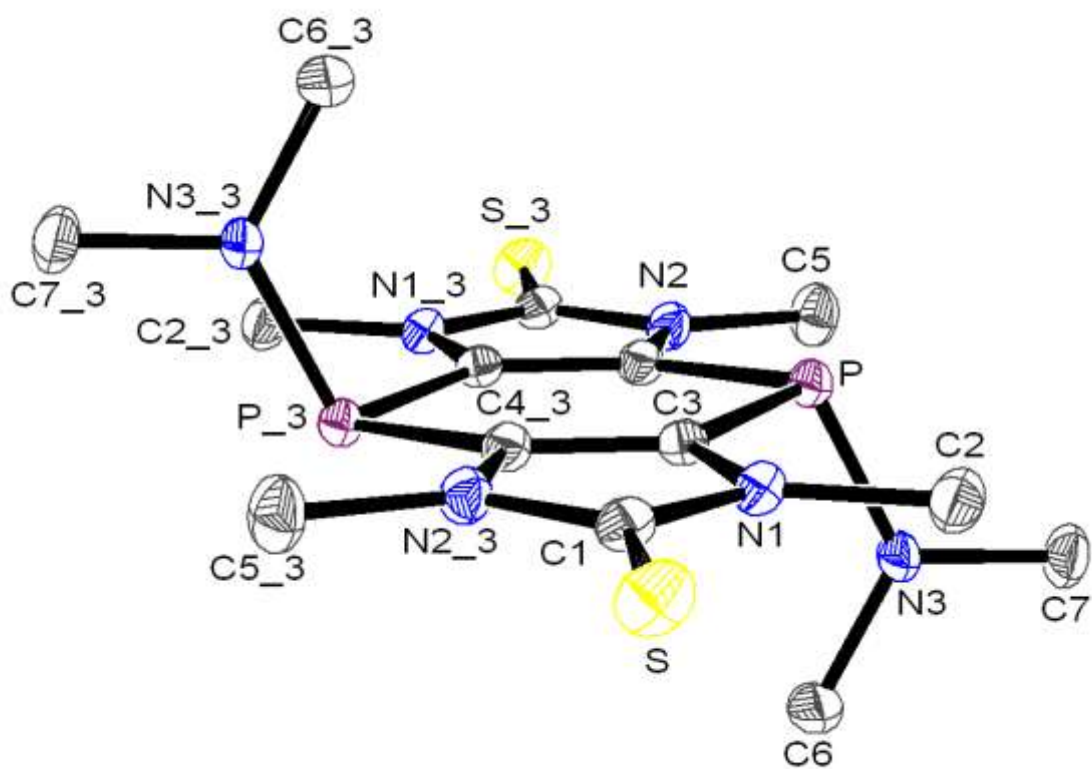


Table 1. Crystal data and structure refinement for SUS-124.3WP.

## IV Experimenteller Teil

---

Identification code	GSTR163, Greg1340f
Device Type	Bruker X8-KappaApexII
Empirical formula	C14 H24 N6 P2 S2
Formula weight	402.45
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/c
Unit cell dimensions	a = 5.7782(12) Å    alpha = 90 deg. b = 15.814(4) Å    beta = 92.824(6) deg. c = 10.658(2) Å    gamma = 90 deg.
Volume	972.7(4) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.374 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.448 mm <sup>-1</sup>
F(000)	424
Crystal size	0.32 x 0.10 x 0.10 mm
Theta range for data collection	3.21 to 28.00 deg.
Limiting indices	-4<=h<=7, -20<=k<=19, -14<=l<=14
Reflections collected / unique	7426 / 2340 [R(int) = 0.0570]
Completeness to theta = 28.00	99.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9566 and 0.8700
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2340 / 0 / 113
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.025
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0438, wR2 = 0.0955
R indices (all data)	R1 = 0.0733, wR2 = 0.1074
Largest diff. peak and hole	0.417 and -0.283 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for SUS-124.3WP. U(eq) is defined as one third of the trace of the Orthogonalized Uij tensor.

---

x	y	z	U(eq)
---	---	---	-------

*IV Experimenteller Teil*

---

C (1)	8211 (4)	2884 (2)	5001 (2)	19 (1)
C (2)	5450 (4)	3441 (2)	6520 (2)	22 (1)
C (3)	8486 (4)	4290 (2)	5423 (2)	15 (1)
C (4)	9886 (4)	5901 (2)	5420 (2)	16 (1)
C (5)	8730 (5)	7242 (2)	6553 (2)	26 (1)
C (6)	10648 (4)	4895 (2)	8086 (2)	24 (1)
C (7)	6861 (4)	5472 (2)	8566 (2)	25 (1)
N (1)	7341 (3)	3536 (1)	5671 (2)	17 (1)
N (2)	10087 (3)	6766 (1)	5673 (2)	18 (1)
N (3)	8396 (3)	5190 (1)	7613 (2)	21 (1)
P	7607 (1)	5284 (1)	6098 (1)	16 (1)
S	7370 (1)	1868 (1)	5021 (1)	26 (1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for SUS-124.3WP

C (1) -N (2) #1	1.363 (3)
C (1) -N (1)	1.365 (3)
C (1) -S	1.679 (3)
C (2) -N (1)	1.460 (3)
C (2) -H (2C)	0.9800
C (2) -H (2B)	0.9800
C (2) -H (2A)	0.9800
C (3) -C (4) #1	1.367 (3)
C (3) -N (1)	1.395 (3)
C (3) -P	1.810 (2)
C (4) -C (3) #1	1.367 (3)
C (4) -N (2)	1.398 (3)
C (4) -P	1.818 (2)
C (5) -N (2)	1.460 (3)
C (5) -H (5A)	0.9800
C (5) -H (5B)	0.9800
C (5) -H (5C)	0.9800
C (6) -N (3)	1.450 (3)
C (6) -H (6A)	0.9800
C (6) -H (6B)	0.9800
C (6) -H (6C)	0.9800
C (7) -N (3)	1.451 (3)
C (7) -H (7A)	0.9800
C (7) -H (7B)	0.9800
C (7) -H (7C)	0.9800
N (2) -C (1) #1	1.363 (3)
N (3) -P	1.663 (2)
N (2) #1 -C (1) -N (1)	105.3 (2)
N (2) #1 -C (1) -S	127.71 (19)
N (1) -C (1) -S	127.02 (19)
N (1) -C (2) -H (2C)	109.5
N (1) -C (2) -H (2B)	109.5
H (2C) -C (2) -H (2B)	109.5
N (1) -C (2) -H (2A)	109.5
H (2C) -C (2) -H (2A)	109.5
H (2B) -C (2) -H (2A)	109.5
C (4) #1 -C (3) -N (1)	106.4 (2)
C (4) #1 -C (3) -P	132.01 (19)
N (1) -C (3) -P	121.41 (16)
C (3) #1 -C (4) -N (2)	106.9 (2)

*IV Experimenteller Teil*

---

C (3) #1-C (4) -P	132.7 (2)
N (2) -C (4) -P	120.27 (16)
N (2) -C (5) -H (5A)	109.5
N (2) -C (5) -H (5B)	109.5
H (5A) -C (5) -H (5B)	109.5
N (2) -C (5) -H (5C)	109.5
H (5A) -C (5) -H (5C)	109.5
H (5B) -C (5) -H (5C)	109.5
N (3) -C (6) -H (6A)	109.5
N (3) -C (6) -H (6B)	109.5
H (6A) -C (6) -H (6B)	109.5
N (3) -C (6) -H (6C)	109.5
H (6A) -C (6) -H (6C)	109.5
H (6B) -C (6) -H (6C)	109.5
N (3) -C (7) -H (7A)	109.5
N (3) -C (7) -H (7B)	109.5
H (7A) -C (7) -H (7B)	109.5
N (3) -C (7) -H (7C)	109.5
H (7A) -C (7) -H (7C)	109.5
H (7B) -C (7) -H (7C)	109.5
C (1) -N (1) -C (3)	110.88 (19)
C (1) -N (1) -C (2)	123.5 (2)
C (3) -N (1) -C (2)	125.6 (2)
C (1) #1-N (2) -C (4)	110.52 (19)
C (1) #1-N (2) -C (5)	123.6 (2)
C (4) -N (2) -C (5)	125.8 (2)
C (6) -N (3) -C (7)	115.1 (2)
C (6) -N (3) -P	124.38 (16)
C (7) -N (3) -P	120.32 (17)
N (3) -P-C (3)	103.87 (11)
N (3) -P-C (4)	105.31 (11)
C (3) -P-C (4)	94.89 (10)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
 #1 -x+2, -y+1, -z+1

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for SUS-124.3WP. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

---

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C (1)	20 (1)	22 (1)	15 (1)	0 (1)	-1 (1)	1 (1)
C (2)	23 (2)	24 (1)	20 (1)	2 (1)	6 (1)	-1 (1)
C (3)	16 (1)	17 (1)	13 (1)	0 (1)	-1 (1)	0 (1)
C (4)	18 (1)	17 (1)	14 (1)	-1 (1)	0 (1)	2 (1)
C (5)	31 (2)	21 (1)	25 (1)	-4 (1)	9 (1)	3 (1)
C (6)	21 (2)	32 (2)	18 (1)	0 (1)	-2 (1)	5 (1)
C (7)	24 (2)	35 (2)	18 (1)	-4 (1)	7 (1)	0 (1)
N (1)	18 (1)	19 (1)	14 (1)	0 (1)	2 (1)	1 (1)
N (2)	21 (1)	17 (1)	16 (1)	-1 (1)	3 (1)	2 (1)
N (3)	17 (1)	32 (1)	14 (1)	-3 (1)	2 (1)	6 (1)
P	16 (1)	18 (1)	14 (1)	-1 (1)	2 (1)	2 (1)
S	35 (1)	17 (1)	26 (1)	2 (1)	3 (1)	-3 (1)



## IV Experimenteller Teil

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for SUS-124.3WP.

	x	y	z	U(eq)
H(2C)	4450	3941	6460	33
H(2B)	6090	3380	7384	33
H(2A)	4543	2937	6284	33
H(5A)	9407	7168	7407	38
H(5B)	7131	7033	6512	38
H(5C)	8741	7843	6330	38
H(6A)	10460	4377	8575	36
H(6B)	11385	5331	8624	36
H(6C)	11621	4778	7379	36
H(7A)	7651	5900	9097	38
H(7B)	6439	4990	9085	38
H(7C)	5458	5717	8160	38

Table 6. Torsion angles [deg] for SUS-124.3WP.

N(2) #1-C(1)-N(1)-C(3)	-0.1(3)
S-C(1)-N(1)-C(3)	179.34(18)
N(2) #1-C(1)-N(1)-C(2)	179.5(2)
S-C(1)-N(1)-C(2)	-1.1(3)
C(4) #1-C(3)-N(1)-C(1)	-0.2(3)
P-C(3)-N(1)-C(1)	176.17(17)
C(4) #1-C(3)-N(1)-C(2)	-179.7(2)
P-C(3)-N(1)-C(2)	-3.4(3)
C(3) #1-C(4)-N(2)-C(1) #1	0.4(3)
P-C(4)-N(2)-C(1) #1	-175.41(17)
C(3) #1-C(4)-N(2)-C(5)	-178.1(2)
P-C(4)-N(2)-C(5)	6.0(3)
C(6)-N(3)-P-C(3)	47.5(2)
C(7)-N(3)-P-C(3)	-137.4(2)
C(6)-N(3)-P-C(4)	-51.7(2)
C(7)-N(3)-P-C(4)	123.5(2)
C(4) #1-C(3)-P-N(3)	-114.1(2)
N(1)-C(3)-P-N(3)	70.6(2)
C(4) #1-C(3)-P-C(4)	-7.0(3)
N(1)-C(3)-P-C(4)	177.75(18)
C(3) #1-C(4)-P-N(3)	112.9(2)
N(2)-C(4)-P-N(3)	-72.6(2)
C(3) #1-C(4)-P-C(3)	7.0(3)
N(2)-C(4)-P-C(3)	-178.40(18)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
 #1  $-x+2, -y+1, -z+1$

IV.9.8 1,3-Dimethyl-4-diphenylphosphoryl-imidazol-2-thion (109):

Gute Struktur. Die Sauerstofflage ist nur zu 53% besetzt! A(1,53). G.S. 30.03.2010

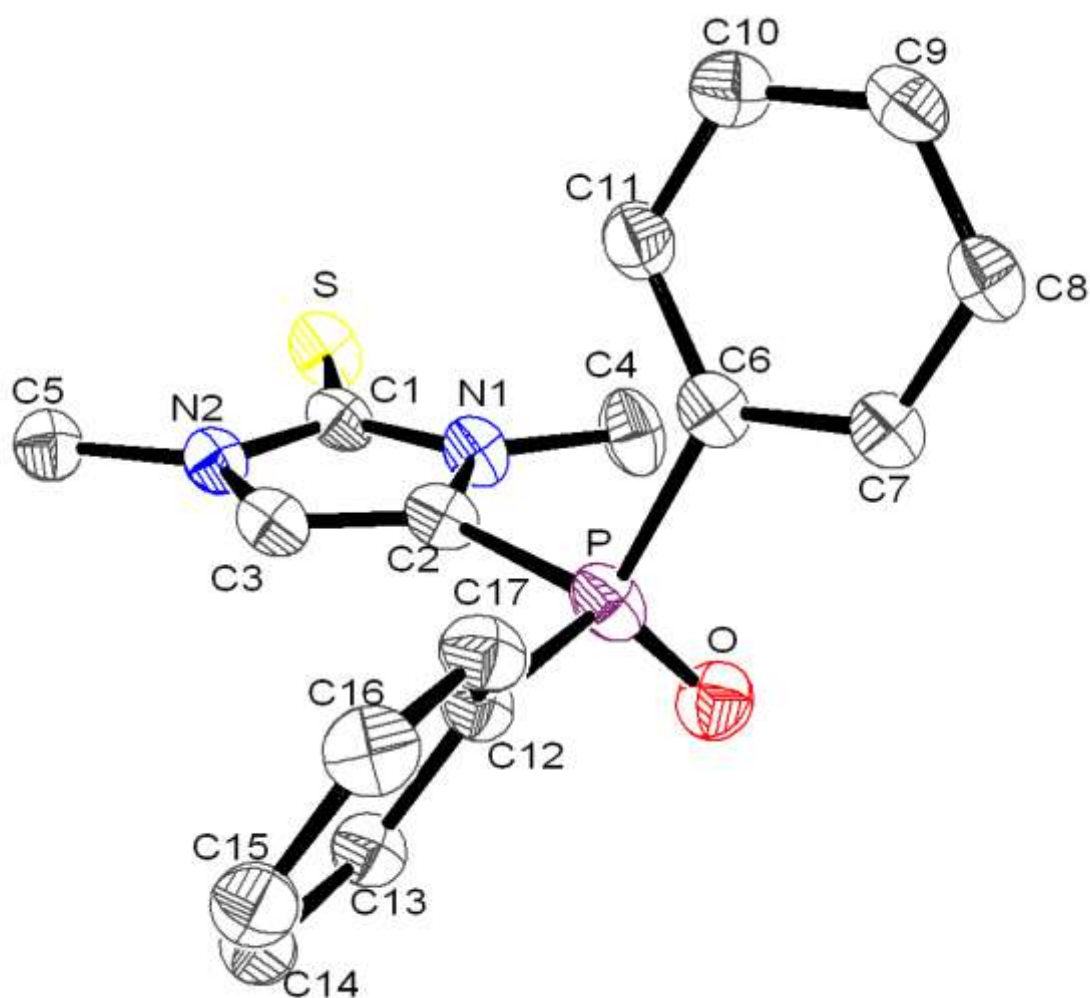


Table 1. Crystal data and structure refinement for SUS-PKM6.

Identification code

SUS-PKM6 Greg1232

*IV Experimenteller Teil*

---

Device Type	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C17 H17 N2 O0.53 P S
Formula weight	320.91
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/c
Unit cell dimensions	a = 9.7373(7) Å    alpha = 90 deg. b = 9.7935(11) Å    beta = 103.334(6) deg. c = 17.1548(17) Å    gamma = 90 deg.
Volume	1591.8(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.339 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.303 mm <sup>-1</sup>
F(000)	673
Crystal size	0.03 x 0.02 x 0.02 mm
Theta range for data collection	2.86 to 27.49 deg.
Limiting indices	-10<=h<=12, -11<=k<=12, -22<=l<=18
Reflections collected / unique	10873 / 3550 [R(int) = 0.0814]
Completeness to theta = 27.49	97.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9951 and 0.9903
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3550 / 0 / 202
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.988
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0500, wR2 = 0.1092
R indices (all data)	R1 = 0.0929, wR2 = 0.1212
Largest diff. peak and hole	0.237 and -0.406 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for SUS-PKM6. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

---

x	y	z	U(eq)
---	---	---	-------

---

*IV Experimenteller Teil*

---

C (1)	6852 (2)	6086 (2)	-346 (2)	30 (1)
C (2)	6487 (2)	7571 (2)	605 (2)	29 (1)
C (3)	5242 (2)	7339 (2)	81 (2)	29 (1)
C (4)	8972 (2)	6639 (3)	734 (2)	42 (1)
C (5)	4391 (3)	5940 (3)	-1171 (2)	34 (1)
C (6)	7843 (2)	9988 (3)	1339 (2)	29 (1)
C (7)	8599 (2)	10723 (3)	1995 (2)	32 (1)
C (8)	9344 (3)	11892 (3)	1884 (2)	35 (1)
C (9)	9353 (3)	12324 (3)	1119 (2)	36 (1)
C (10)	8611 (3)	11598 (3)	462 (2)	39 (1)
C (11)	7866 (3)	10431 (3)	570 (2)	35 (1)
C (12)	5167 (2)	9075 (3)	1600 (2)	28 (1)
C (13)	4165 (2)	8101 (3)	1685 (1)	30 (1)
C (14)	2835 (2)	8508 (3)	1749 (2)	33 (1)
C (15)	2495 (3)	9867 (3)	1743 (2)	35 (1)
C (16)	3481 (3)	10852 (3)	1670 (2)	36 (1)
C (17)	4802 (3)	10450 (3)	1599 (2)	33 (1)
N (1)	7483 (2)	6773 (2)	332 (1)	30 (1)
N (2)	5461 (2)	6444 (2)	-496 (1)	28 (1)
O	7634 (3)	7733 (3)	2152 (2)	38 (1)
P	6908 (1)	8477 (1)	1544 (1)	34 (1)
S	7601 (1)	5007 (1)	-886 (1)	39 (1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for SUS-PKM6.

C (1) -N (1)	1.361 (3)
C (1) -N (2)	1.365 (3)
C (1) -S	1.679 (2)
C (2) -C (3)	1.351 (3)
C (2) -N (1)	1.407 (3)
C (2) -P	1.802 (3)
C (3) -N (2)	1.375 (3)
C (3) -H (3)	0.9500
C (4) -N (1)	1.461 (3)
C (4) -H (4A)	0.9800
C (4) -H (4B)	0.9800
C (4) -H (4C)	0.9800
C (5) -N (2)	1.454 (3)
C (5) -H (5A)	0.9800
C (5) -H (5B)	0.9800
C (5) -H (5C)	0.9800
C (6) -C (11)	1.392 (4)
C (6) -C (7)	1.395 (4)
C (6) -P	1.815 (3)
C (7) -C (8)	1.392 (3)
C (7) -H (7)	0.9500
C (8) -C (9)	1.381 (4)
C (8) -H (8)	0.9500
C (9) -C (10)	1.386 (4)
C (9) -H (9)	0.9500
C (10) -C (11)	1.389 (4)
C (10) -H (10)	0.9500
C (11) -H (11)	0.9500
C (12) -C (17)	1.392 (3)
C (12) -C (13)	1.396 (3)
C (12) -P	1.816 (2)

## IV Experimenteller Teil

---

C(13)-C(14)	1.383(3)
C(13)-H(13)	0.9500
C(14)-C(15)	1.370(4)
C(14)-H(14)	0.9500
C(15)-C(16)	1.387(4)
C(15)-H(15)	0.9500
C(16)-C(17)	1.377(3)
C(16)-H(16)	0.9500
C(17)-H(17)	0.9500
O-P	1.333(3)
N(1)-C(1)-N(2)	105.5(2)
N(1)-C(1)-S	127.97(18)
N(2)-C(1)-S	126.56(19)
C(3)-C(2)-N(1)	105.5(2)
C(3)-C(2)-P	131.45(19)
N(1)-C(2)-P	122.60(18)
C(2)-C(3)-N(2)	108.8(2)
C(2)-C(3)-H(3)	125.6
N(2)-C(3)-H(3)	125.6
N(1)-C(4)-H(4A)	109.5
N(1)-C(4)-H(4B)	109.5
H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5
N(1)-C(4)-H(4C)	109.5
H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5
N(2)-C(5)-H(5A)	109.5
N(2)-C(5)-H(5B)	109.5
H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5
N(2)-C(5)-H(5C)	109.5
H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5
H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5
C(11)-C(6)-C(7)	118.9(2)
C(11)-C(6)-P	123.81(19)
C(7)-C(6)-P	117.30(19)
C(8)-C(7)-C(6)	120.6(2)
C(8)-C(7)-H(7)	119.7
C(6)-C(7)-H(7)	119.7
C(9)-C(8)-C(7)	120.0(2)
C(9)-C(8)-H(8)	120.0
C(7)-C(8)-H(8)	120.0
C(8)-C(9)-C(10)	119.9(2)
C(8)-C(9)-H(9)	120.0
C(10)-C(9)-H(9)	120.0
C(9)-C(10)-C(11)	120.2(3)
C(9)-C(10)-H(10)	119.9
C(11)-C(10)-H(10)	119.9
C(10)-C(11)-C(6)	120.4(2)
C(10)-C(11)-H(11)	119.8
C(6)-C(11)-H(11)	119.8
C(17)-C(12)-C(13)	118.4(2)
C(17)-C(12)-P	123.56(18)
C(13)-C(12)-P	117.93(19)
C(14)-C(13)-C(12)	120.1(2)
C(14)-C(13)-H(13)	120.0
C(12)-C(13)-H(13)	120.0
C(15)-C(14)-C(13)	120.6(2)
C(15)-C(14)-H(14)	119.7
C(13)-C(14)-H(14)	119.7
C(14)-C(15)-C(16)	120.3(2)

*IV Experimenteller Teil*

C(14)-C(15)-H(15)	119.8
C(16)-C(15)-H(15)	119.8
C(17)-C(16)-C(15)	119.3(3)
C(17)-C(16)-H(16)	120.4
C(15)-C(16)-H(16)	120.4
C(16)-C(17)-C(12)	121.3(2)
C(16)-C(17)-H(17)	119.3
C(12)-C(17)-H(17)	119.3
C(1)-N(1)-C(2)	110.43(19)
C(1)-N(1)-C(4)	124.2(2)
C(2)-N(1)-C(4)	125.3(2)
C(1)-N(2)-C(3)	109.8(2)
C(1)-N(2)-C(5)	124.1(2)
C(3)-N(2)-C(5)	126.1(2)
O-P-C(2)	113.58(17)
O-P-C(6)	113.49(17)
C(2)-P-C(6)	104.38(11)
O-P-C(12)	117.96(16)
C(2)-P-C(12)	100.54(11)
C(6)-P-C(12)	105.27(11)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for SUS-PKM6. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	30(1)	19(1)	41(2)	-1(1)	11(1)	-1(1)
C(2)	30(1)	21(1)	39(2)	-2(1)	14(1)	1(1)
C(3)	28(1)	21(1)	40(2)	0(1)	12(1)	2(1)
C(4)	25(1)	44(2)	54(2)	-11(2)	6(1)	1(1)
C(5)	36(1)	25(1)	39(2)	-2(1)	7(1)	-1(1)
C(6)	27(1)	25(1)	36(2)	-4(1)	9(1)	1(1)
C(7)	29(1)	30(2)	37(2)	-2(1)	9(1)	-1(1)
C(8)	30(1)	31(2)	43(2)	-7(1)	9(1)	-5(1)
C(9)	30(1)	30(2)	49(2)	4(1)	10(1)	-5(1)
C(10)	39(2)	37(2)	39(2)	5(1)	9(1)	-3(1)
C(11)	31(1)	37(2)	36(2)	-6(1)	8(1)	-5(1)
C(12)	32(1)	23(1)	30(1)	-5(1)	9(1)	-4(1)
C(13)	33(1)	24(1)	33(2)	-3(1)	9(1)	-1(1)
C(14)	30(1)	36(2)	33(2)	-1(1)	9(1)	-4(1)
C(15)	32(1)	41(2)	35(2)	-3(1)	13(1)	7(1)
C(16)	41(2)	29(2)	40(2)	-2(1)	14(1)	8(1)
C(17)	39(1)	25(2)	37(2)	-3(1)	13(1)	-4(1)
N(1)	28(1)	23(1)	39(1)	-6(1)	9(1)	1(1)
N(2)	28(1)	21(1)	36(1)	-1(1)	7(1)	0(1)
O	39(2)	34(2)	38(2)	4(2)	5(2)	4(2)
P	31(1)	28(1)	44(1)	-10(1)	14(1)	-4(1)
S	36(1)	33(1)	51(1)	-14(1)	16(1)	0(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for SUS-PKM6.

	x	y	z	U(eq)
--	---	---	---	-------

H (3)	4361	7729	107	35
H (4A)	9052	6231	1265	63
H (4B)	9415	7543	793	63
H (4C)	9446	6053	415	63
H (5A)	4702	6090	-1668	50
H (5B)	3503	6428	-1197	50
H (5C)	4246	4961	-1102	50
H (7)	8606	10423	2523	38
H (8)	9845	12394	2334	42
H (9)	9868	13118	1043	43
H (10)	8611	11900	-64	46
H (11)	7370	9932	118	42
H (13)	4397	7158	1700	36
H (14)	2151	7841	1796	39
H (15)	1580	10135	1790	42
H (16)	3248	11794	1669	43
H (17)	5478	11124	1549	39

Table 6. Torsion angles [deg] for SUS-PKM6.

N (1) -C (2) -C (3) -N (2)	-0.5 (3)
P -C (2) -C (3) -N (2)	-172.38 (19)
C (11) -C (6) -C (7) -C (8)	1.1 (4)
P -C (6) -C (7) -C (8)	179.94 (19)
C (6) -C (7) -C (8) -C (9)	-0.9 (4)
C (7) -C (8) -C (9) -C (10)	0.6 (4)
C (8) -C (9) -C (10) -C (11)	-0.5 (4)
C (9) -C (10) -C (11) -C (6)	0.8 (4)
C (7) -C (6) -C (11) -C (10)	-1.1 (4)
P -C (6) -C (11) -C (10)	-179.84 (19)
C (17) -C (12) -C (13) -C (14)	1.5 (4)
P -C (12) -C (13) -C (14)	178.52 (19)
C (12) -C (13) -C (14) -C (15)	-1.3 (4)
C (13) -C (14) -C (15) -C (16)	0.3 (4)
C (14) -C (15) -C (16) -C (17)	0.3 (4)
C (15) -C (16) -C (17) -C (12)	0.0 (4)
C (13) -C (12) -C (17) -C (16)	-0.9 (4)
P -C (12) -C (17) -C (16)	-177.7 (2)
N (2) -C (1) -N (1) -C (2)	-0.4 (3)
S -C (1) -N (1) -C (2)	-179.76 (19)
N (2) -C (1) -N (1) -C (4)	176.9 (2)
S -C (1) -N (1) -C (4)	-2.5 (4)
C (3) -C (2) -N (1) -C (1)	0.6 (3)
P -C (2) -N (1) -C (1)	173.31 (18)
C (3) -C (2) -N (1) -C (4)	-176.7 (2)
P -C (2) -N (1) -C (4)	-4.0 (3)
N (1) -C (1) -N (2) -C (3)	0.0 (3)
S -C (1) -N (2) -C (3)	179.43 (19)
N (1) -C (1) -N (2) -C (5)	-180.0 (2)
S -C (1) -N (2) -C (5)	-0.5 (4)
C (2) -C (3) -N (2) -C (1)	0.3 (3)
C (2) -C (3) -N (2) -C (5)	-179.7 (2)
C (3) -C (2) -P -O	125.2 (3)
N (1) -C (2) -P -O	-45.5 (3)
C (3) -C (2) -P -C (6)	-110.7 (3)
N (1) -C (2) -P -C (6)	78.6 (2)

C (3) -C (2) -P-C (12)	-1.8 (3)
N (1) -C (2) -P-C (12)	-172.4 (2)
C (11) -C (6) -P-O	138.0 (2)
C (7) -C (6) -P-O	-40.7 (3)
C (11) -C (6) -P-C (2)	13.9 (2)
C (7) -C (6) -P-C (2)	-164.87 (18)
C (11) -C (6) -P-C (12)	-91.5 (2)
C (7) -C (6) -P-C (12)	89.7 (2)
C (17) -C (12) -P-O	119.2 (3)
C (13) -C (12) -P-O	-57.6 (3)
C (17) -C (12) -P-C (2)	-116.8 (2)
C (13) -C (12) -P-C (2)	66.4 (2)
C (17) -C (12) -P-C (6)	-8.6 (2)
C (13) -C (12) -P-C (6)	174.6 (2)

**IV.9.9 1,3-Diphenyl-4-diphenylphosphoryl-imidazol-2-thion (150):**

Gute Struktur. Alles in Ordnung. Ein Lösungsmittelmolekül wurde per „Squeezing“-Technik behandelt. B1. GS, 25.5.2010

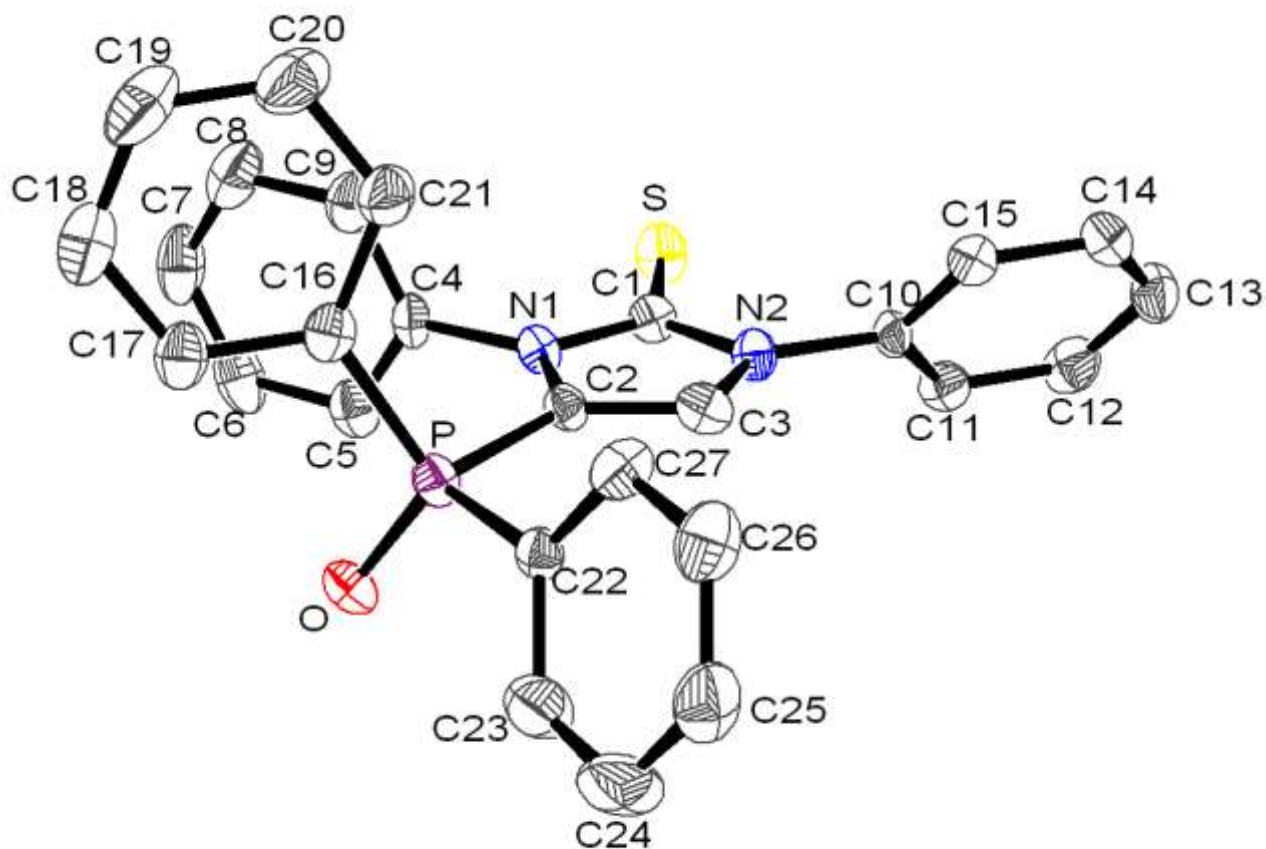


Table 1. Crystal data and structure refinement for SUS-PKM33.



Identification code	GSTR156, Greg1293
Device Type	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C <sub>27</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O P S
Formula weight	452.49
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 6.1718(5) Å    alpha = 90.656(4) deg. b = 11.5856(10) Å    beta = 91.442(5) deg. c = 17.6005(16) Å    gamma = 100.489(6) deg.
Volume	1236.92(18) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.215 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.216 mm <sup>-1</sup>
F(000)	472
Crystal size	0.40 x 0.07 x 0.07 mm
Theta range for data collection	1.79 to 26.00 deg.
Limiting indices	-7<=h<=7, -14<=k<=13, -21<=l<=21
Reflections collected / unique	14155 / 4850 [R(int) = 0.0998]
Completeness to theta = 26.00	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9857 and 0.9177
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4850 / 0 / 289
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.825
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0470, wR2 = 0.0892
R indices (all data)	R1 = 0.1082, wR2 = 0.0998
Largest diff. peak and hole	0.253 and -0.336 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for SUS-PKM33. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U (eq)
C (1)	273 (4)	1022 (2)	1913 (2)	24 (1)
C (2)	1980 (4)	2743 (2)	2486 (2)	21 (1)
C (3)	614 (4)	2989 (2)	1924 (2)	25 (1)
C (4)	2791 (4)	824 (2)	3001 (2)	24 (1)
C (5)	4739 (4)	474 (3)	2816 (2)	33 (1)
C (6)	5683 (5)	-211 (3)	3327 (2)	42 (1)
C (7)	4696 (5)	-520 (3)	3999 (2)	45 (1)
C (8)	2743 (5)	-169 (3)	4178 (2)	44 (1)
C (9)	1780 (5)	511 (3)	3678 (2)	35 (1)
C (10)	-2072 (4)	1892 (2)	979 (2)	22 (1)
C (11)	-1830 (5)	1339 (2)	294 (2)	28 (1)
C (12)	-3447 (5)	1281 (3)	-261 (2)	35 (1)
C (13)	-5284 (5)	1780 (3)	-143 (2)	36 (1)
C (14)	-5484 (4)	2341 (3)	540 (2)	34 (1)
C (15)	-3880 (4)	2416 (2)	1104 (2)	27 (1)
C (16)	2989 (4)	3481 (2)	4032 (2)	26 (1)
C (17)	4606 (5)	3565 (2)	4605 (2)	31 (1)
C (18)	4039 (6)	3370 (3)	5351 (2)	42 (1)
C (19)	1868 (6)	3083 (3)	5531 (2)	50 (1)
C (20)	227 (6)	3007 (3)	4969 (2)	51 (1)
C (21)	773 (5)	3208 (3)	4218 (2)	35 (1)
C (22)	3466 (4)	5140 (2)	2787 (2)	22 (1)
C (23)	5208 (5)	5843 (3)	2437 (2)	43 (1)
C (24)	5047 (5)	6958 (3)	2195 (2)	57 (1)
C (25)	3131 (5)	7374 (3)	2311 (2)	44 (1)
C (26)	1396 (5)	6691 (3)	2658 (2)	39 (1)
C (27)	1543 (5)	5571 (3)	2901 (2)	31 (1)
N (1)	1752 (3)	1513 (2)	2472 (1)	23 (1)
N (2)	-408 (3)	1964 (2)	1575 (1)	23 (1)
O	6231 (3)	3561 (2)	2994 (1)	29 (1)
P	3907 (1)	3715 (1)	3076 (1)	23 (1)
S	-514 (1)	-407 (1)	1712 (1)	33 (1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for SUS-PKM33

C (1) -N (1)	1.370 (3)
C (1) -N (2)	1.375 (3)
C (1) -S	1.670 (3)
C (2) -C (3)	1.349 (3)
C (2) -N (1)	1.407 (3)
C (2) -P	1.785 (3)
C (3) -N (2)	1.370 (3)
C (3) -H (3A)	0.9500
C (4) -C (9)	1.381 (4)
C (4) -C (5)	1.381 (3)
C (4) -N (1)	1.446 (3)
C (5) -C (6)	1.391 (4)
C (5) -H (5A)	0.9500
C (6) -C (7)	1.367 (4)
C (6) -H (6A)	0.9500
C (7) -C (8)	1.383 (4)
C (7) -H (7A)	0.9500

## IV Experimenteller Teil

---

C (8) -C (9)	1.381 (4)
C (8) -H (8A)	0.9500
C (9) -H (9A)	0.9500
C (10) -C (11)	1.383 (4)
C (10) -C (15)	1.384 (3)
C (10) -N (2)	1.440 (3)
C (11) -C (12)	1.372 (4)
C (11) -H (11A)	0.9500
C (12) -C (13)	1.382 (4)
C (12) -H (12A)	0.9500
C (13) -C (14)	1.379 (4)
C (13) -H (13A)	0.9500
C (14) -C (15)	1.376 (4)
C (14) -H (14A)	0.9500
C (15) -H (15A)	0.9500
C (16) -C (17)	1.391 (4)
C (16) -C (21)	1.395 (4)
C (16) -P	1.796 (3)
C (17) -C (18)	1.379 (4)
C (17) -H (17A)	0.9500
C (18) -C (19)	1.366 (4)
C (18) -H (18A)	0.9500
C (19) -C (20)	1.388 (4)
C (19) -H (19A)	0.9500
C (20) -C (21)	1.385 (4)
C (20) -H (20A)	0.9500
C (21) -H (21A)	0.9500
C (22) -C (23)	1.387 (4)
C (22) -C (27)	1.387 (3)
C (22) -P	1.799 (3)
C (23) -C (24)	1.385 (4)
C (23) -H (23A)	0.9500
C (24) -C (25)	1.375 (4)
C (24) -H (24A)	0.9500
C (25) -C (26)	1.371 (4)
C (25) -H (25A)	0.9500
C (26) -C (27)	1.388 (4)
C (26) -H (26A)	0.9500
C (27) -H (27A)	0.9500
O-P	1.4875 (17)
N (1) -C (1) -N (2)	104.5 (2)
N (1) -C (1) -S	126.7 (2)
N (2) -C (1) -S	128.9 (2)
C (3) -C (2) -N (1)	105.1 (2)
C (3) -C (2) -P	129.7 (2)
N (1) -C (2) -P	124.96 (18)
C (2) -C (3) -N (2)	109.3 (2)
C (2) -C (3) -H (3A)	125.3
N (2) -C (3) -H (3A)	125.3
C (9) -C (4) -C (5)	121.5 (3)
C (9) -C (4) -N (1)	118.8 (2)
C (5) -C (4) -N (1)	119.8 (2)
C (4) -C (5) -C (6)	118.8 (3)
C (4) -C (5) -H (5A)	120.6
C (6) -C (5) -H (5A)	120.6
C (7) -C (6) -C (5)	120.1 (3)
C (7) -C (6) -H (6A)	119.9
C (5) -C (6) -H (6A)	119.9

## IV Experimenteller Teil

---

C (6) -C (7) -C (8)	120.6 (3)
C (6) -C (7) -H (7A)	119.7
C (8) -C (7) -H (7A)	119.7
C (9) -C (8) -C (7)	120.1 (3)
C (9) -C (8) -H (8A)	119.9
C (7) -C (8) -H (8A)	119.9
C (4) -C (9) -C (8)	118.9 (3)
C (4) -C (9) -H (9A)	120.5
C (8) -C (9) -H (9A)	120.5
C (11) -C (10) -C (15)	121.2 (2)
C (11) -C (10) -N (2)	120.5 (2)
C (15) -C (10) -N (2)	118.3 (2)
C (12) -C (11) -C (10)	119.1 (3)
C (12) -C (11) -H (11A)	120.4
C (10) -C (11) -H (11A)	120.4
C (11) -C (12) -C (13)	120.6 (3)
C (11) -C (12) -H (12A)	119.7
C (13) -C (12) -H (12A)	119.7
C (14) -C (13) -C (12)	119.5 (3)
C (14) -C (13) -H (13A)	120.2
C (12) -C (13) -H (13A)	120.2
C (15) -C (14) -C (13)	121.0 (3)
C (15) -C (14) -H (14A)	119.5
C (13) -C (14) -H (14A)	119.5
C (14) -C (15) -C (10)	118.5 (3)
C (14) -C (15) -H (15A)	120.7
C (10) -C (15) -H (15A)	120.7
C (17) -C (16) -C (21)	119.5 (3)
C (17) -C (16) -P	117.1 (2)
C (21) -C (16) -P	123.4 (2)
C (18) -C (17) -C (16)	120.7 (3)
C (18) -C (17) -H (17A)	119.7
C (16) -C (17) -H (17A)	119.7
C (19) -C (18) -C (17)	119.8 (3)
C (19) -C (18) -H (18A)	120.1
C (17) -C (18) -H (18A)	120.1
C (18) -C (19) -C (20)	120.5 (3)
C (18) -C (19) -H (19A)	119.8
C (20) -C (19) -H (19A)	119.8
C (21) -C (20) -C (19)	120.3 (3)
C (21) -C (20) -H (20A)	119.8
C (19) -C (20) -H (20A)	119.8
C (20) -C (21) -C (16)	119.2 (3)
C (20) -C (21) -H (21A)	120.4
C (16) -C (21) -H (21A)	120.4
C (23) -C (22) -C (27)	119.1 (3)
C (23) -C (22) -P	116.4 (2)
C (27) -C (22) -P	124.5 (2)
C (24) -C (23) -C (22)	121.1 (3)
C (24) -C (23) -H (23A)	119.4
C (22) -C (23) -H (23A)	119.4
C (25) -C (24) -C (23)	119.1 (3)
C (25) -C (24) -H (24A)	120.5
C (23) -C (24) -H (24A)	120.5
C (26) -C (25) -C (24)	120.5 (3)
C (26) -C (25) -H (25A)	119.8
C (24) -C (25) -H (25A)	119.8
C (25) -C (26) -C (27)	120.8 (3)
C (25) -C (26) -H (26A)	119.6
C (27) -C (26) -H (26A)	119.6

*IV Experimenteller Teil*

---

C(22)-C(27)-C(26)	119.4 (3)
C(22)-C(27)-H(27A)	120.3
C(26)-C(27)-H(27A)	120.3
C(1)-N(1)-C(2)	111.0 (2)
C(1)-N(1)-C(4)	123.0 (2)
C(2)-N(1)-C(4)	125.8 (2)
C(3)-N(2)-C(1)	110.1 (2)
C(3)-N(2)-C(10)	124.3 (2)
C(1)-N(2)-C(10)	125.5 (2)
O-P-C(2)	113.79 (11)
O-P-C(16)	112.32 (12)
C(2)-P-C(16)	106.09 (13)
O-P-C(22)	112.70 (12)
C(2)-P-C(22)	102.83 (12)
C(16)-P-C(22)	108.45 (12)

---

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for SUS-PKM33. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	25 (2)	21 (2)	25 (2)	-1 (1)	0 (1)	5 (1)
C(2)	18 (1)	18 (2)	25 (2)	1 (1)	-2 (1)	4 (1)
C(3)	26 (2)	16 (2)	32 (2)	-5 (1)	2 (1)	2 (1)
C(4)	26 (2)	23 (2)	24 (2)	0 (1)	-9 (1)	6 (1)
C(5)	33 (2)	30 (2)	38 (2)	-1 (2)	-5 (1)	7 (2)
C(6)	38 (2)	40 (2)	53 (2)	-8 (2)	-15 (2)	20 (2)
C(7)	62 (2)	27 (2)	45 (2)	0 (2)	-24 (2)	14 (2)
C(8)	61 (2)	39 (2)	32 (2)	7 (2)	-5 (2)	9 (2)
C(9)	40 (2)	30 (2)	33 (2)	1 (2)	-4 (2)	8 (2)
C(10)	20 (1)	23 (2)	21 (2)	0 (1)	-6 (1)	1 (1)
C(11)	29 (2)	25 (2)	28 (2)	-1 (1)	1 (1)	3 (1)
C(12)	43 (2)	35 (2)	24 (2)	-4 (2)	-3 (2)	-2 (2)
C(13)	32 (2)	41 (2)	32 (2)	4 (2)	-10 (1)	3 (2)
C(14)	23 (2)	44 (2)	35 (2)	5 (2)	-1 (1)	7 (2)
C(15)	27 (2)	29 (2)	26 (2)	2 (1)	0 (1)	5 (1)
C(16)	31 (2)	21 (2)	27 (2)	1 (1)	-1 (1)	9 (1)
C(17)	37 (2)	27 (2)	30 (2)	-1 (1)	-6 (2)	9 (1)
C(18)	57 (2)	43 (2)	30 (2)	-3 (2)	-8 (2)	20 (2)
C(19)	74 (3)	59 (3)	27 (2)	9 (2)	11 (2)	37 (2)
C(20)	48 (2)	71 (3)	43 (2)	23 (2)	18 (2)	34 (2)
C(21)	34 (2)	42 (2)	32 (2)	9 (2)	2 (1)	15 (2)
C(22)	24 (2)	18 (2)	24 (2)	-1 (1)	-5 (1)	0 (1)
C(23)	30 (2)	38 (2)	60 (2)	13 (2)	-1 (2)	5 (2)
C(24)	38 (2)	35 (2)	95 (3)	30 (2)	2 (2)	-4 (2)
C(25)	54 (2)	24 (2)	52 (2)	9 (2)	-13 (2)	3 (2)
C(26)	50 (2)	34 (2)	37 (2)	0 (2)	-2 (2)	18 (2)
C(27)	38 (2)	30 (2)	28 (2)	4 (1)	6 (1)	10 (2)
N(1)	20 (1)	23 (2)	25 (1)	-3 (1)	-3 (1)	4 (1)
N(2)	25 (1)	23 (1)	22 (1)	-3 (1)	-3 (1)	6 (1)
O	19 (1)	31 (1)	36 (1)	-2 (1)	-1 (1)	4 (1)
P	22 (1)	22 (1)	26 (1)	-2 (1)	-4 (1)	4 (1)
S	38 (1)	21 (1)	38 (1)	-3 (1)	-8 (1)	4 (1)

*IV Experimenteller Teil*

---

Table 5. Hydrogen coordinates (  $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for SUS-PKM33.

	x	y	z	U(eq)
H(3A)	396	3752	1792	30
H(5A)	5420	697	2349	40
H(6A)	7017	-464	3208	51
H(7A)	5358	-982	4348	54
H(8A)	2063	-395	4645	53
H(9A)	442	759	3798	41
H(11A)	-561	1003	210	33
H(12A)	-3303	895	-731	42
H(13A)	-6400	1736	-530	43
H(14A)	-6750	2681	621	41
H(15A)	-4010	2818	1570	32
H(17A)	6117	3760	4481	37
H(18A)	5154	3434	5739	50
H(19A)	1479	2935	6044	60
H(20A)	-1278	2815	5100	61
H(21A)	-350	3161	3833	42
H(23A)	6534	5555	2363	52
H(24A)	6244	7429	1951	69
H(25A)	3008	8140	2151	53
H(26A)	78	6987	2732	47
H(27A)	337	5105	3144	38

Table 6. Torsion angles [deg] for SUS-PKM33.

N(1)-C(2)-C(3)-N(2)	-0.2(3)
P-C(2)-C(3)-N(2)	173.90(18)
C(9)-C(4)-C(5)-C(6)	0.2(4)
N(1)-C(4)-C(5)-C(6)	-178.6(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.4(4)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	0.6(5)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-0.6(5)
C(5)-C(4)-C(9)-C(8)	-0.2(4)
N(1)-C(4)-C(9)-C(8)	178.6(3)
C(7)-C(8)-C(9)-C(4)	0.4(5)
C(15)-C(10)-C(11)-C(12)	-1.9(4)
N(2)-C(10)-C(11)-C(12)	179.8(3)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	0.7(5)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	0.1(5)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	0.3(5)
C(13)-C(14)-C(15)-C(10)	-1.4(4)
C(11)-C(10)-C(15)-C(14)	2.2(4)
N(2)-C(10)-C(15)-C(14)	-179.4(3)
C(21)-C(16)-C(17)-C(18)	0.7(4)
P-C(16)-C(17)-C(18)	-178.4(2)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	0.4(4)
C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	-1.1(5)
C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	0.7(5)
C(19)-C(20)-C(21)-C(16)	0.4(5)
C(17)-C(16)-C(21)-C(20)	-1.1(4)

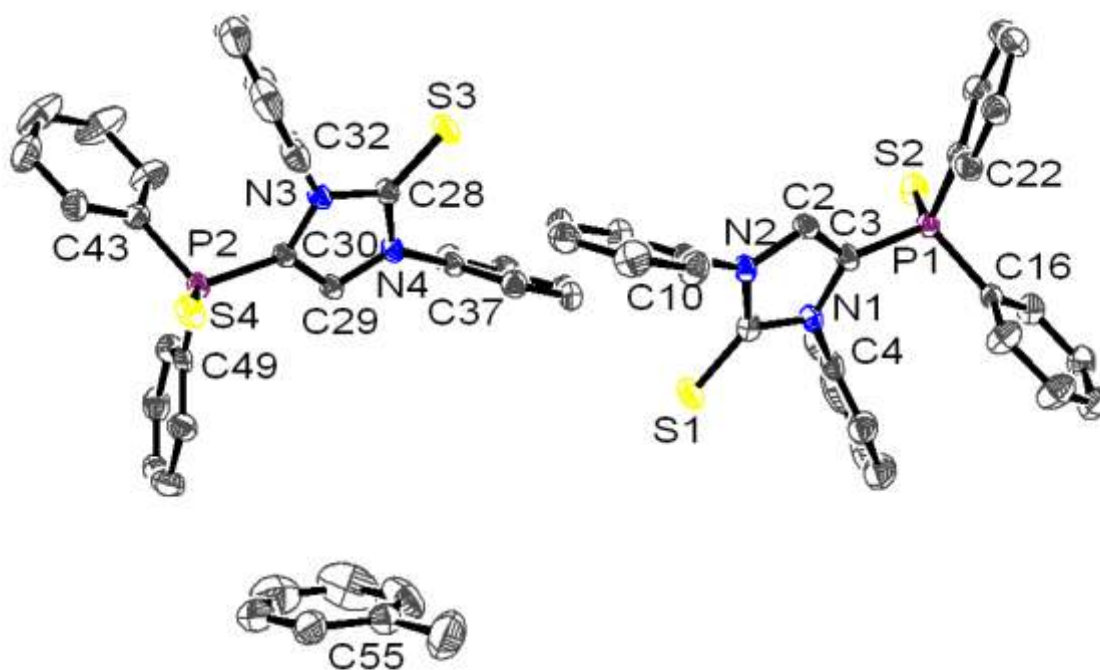
P-C (16) -C (21) -C (20)	178.0 (2)
C (27) -C (22) -C (23) -C (24)	-0.7 (5)
P-C (22) -C (23) -C (24)	-179.8 (3)
C (22) -C (23) -C (24) -C (25)	0.7 (5)
C (23) -C (24) -C (25) -C (26)	-0.5 (5)
C (24) -C (25) -C (26) -C (27)	0.4 (5)
C (23) -C (22) -C (27) -C (26)	0.5 (4)
P-C (22) -C (27) -C (26)	179.5 (2)
C (25) -C (26) -C (27) -C (22)	-0.4 (5)
N (2) -C (1) -N (1) -C (2)	0.4 (3)
S-C (1) -N (1) -C (2)	-178.78 (18)
N (2) -C (1) -N (1) -C (4)	176.3 (2)
S-C (1) -N (1) -C (4)	-2.8 (4)
C (3) -C (2) -N (1) -C (1)	-0.1 (3)
P-C (2) -N (1) -C (1)	-174.58 (18)
C (3) -C (2) -N (1) -C (4)	-175.9 (2)
P-C (2) -N (1) -C (4)	9.6 (4)
C (9) -C (4) -N (1) -C (1)	-90.4 (3)
C (5) -C (4) -N (1) -C (1)	88.4 (3)
C (9) -C (4) -N (1) -C (2)	85.0 (3)
C (5) -C (4) -N (1) -C (2)	-96.2 (3)
C (2) -C (3) -N (2) -C (1)	0.5 (3)
C (2) -C (3) -N (2) -C (10)	176.2 (2)
N (1) -C (1) -N (2) -C (3)	-0.5 (3)
S-C (1) -N (2) -C (3)	178.63 (19)
N (1) -C (1) -N (2) -C (10)	-176.2 (2)
S-C (1) -N (2) -C (10)	2.9 (4)
C (11) -C (10) -N (2) -C (3)	125.7 (3)
C (15) -C (10) -N (2) -C (3)	-52.7 (4)
C (11) -C (10) -N (2) -C (1)	-59.2 (4)
C (15) -C (10) -N (2) -C (1)	122.5 (3)
C (3) -C (2) -P-O	-118.3 (2)
N (1) -C (2) -P-O	54.7 (2)
C (3) -C (2) -P-C (16)	117.7 (3)
N (1) -C (2) -P-C (16)	-69.3 (2)
C (3) -C (2) -P-C (22)	3.9 (3)
N (1) -C (2) -P-C (22)	176.9 (2)
C (17) -C (16) -P-O	19.9 (3)
C (21) -C (16) -P-O	-159.2 (2)
C (17) -C (16) -P-C (2)	144.9 (2)
C (21) -C (16) -P-C (2)	-34.3 (3)
C (17) -C (16) -P-C (22)	-105.3 (2)
C (21) -C (16) -P-C (22)	75.6 (3)
C (23) -C (22) -P-O	8.2 (3)
C (27) -C (22) -P-O	-170.8 (2)
C (23) -C (22) -P-C (2)	-114.7 (2)
C (27) -C (22) -P-C (2)	66.3 (3)
C (23) -C (22) -P-C (16)	133.2 (2)
C (27) -C (22) -P-C (16)	-45.8 (3)

---

IV.9.10 1,3-Diphenyl-4-diphenylthiophosphoryl-imidazol-2-thion (153):

Alles in Ordnung. Keine großen Probleme. B1. GS, 6.1.2009

---



---

Table 1. Crystal data and structure refinement for SUS-GME5.



## IV Experimenteller Teil

---

Identification code	GSTR079, Greg764		
Device Type	Nonius KappaCCD		
Empirical formula	C61 H50 N4 P2 S4		
Formula weight	1029.23		
Temperature	123(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system, space group	Triclinic, P -1		
Unit cell dimensions	a = 11.4324(4) Å	alpha = 92.807(3) deg.	
	b = 13.1652(5) Å	beta = 90.312(2) deg.	
	c = 17.5344(6) Å	gamma = 99.283(2) deg.	
Volume	2601.17(16) Å <sup>3</sup>		
Z, Calculated density	2, 1.314 Mg/m <sup>3</sup>		
Absorption coefficient	0.289 mm <sup>-1</sup>		
F(000)	1076		
Crystal size	0.56 x 0.39 x 0.09 mm		
Theta range for data collection	3.51 to 26.00 deg.		
Limiting indices	-14<=h<=13, -14<=k<=16, -20<=l<=21		
Reflections collected / unique	30756 / 10096 [R(int) = 0.0821]		
Completeness to theta = 26.00	98.6 %		
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents		
Max. and min. transmission	0.95431 and 0.83107		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>		
Data / restraints / parameters	10096 / 18 / 641		
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.008		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0453, wR2 = 0.1115		
R indices (all data)	R1 = 0.0715, wR2 = 0.1234		
Largest diff. peak and hole	0.413 and -0.378 e.Å <sup>-3</sup>		

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for SUS-GME5. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

---

x	y	z	U(eq)
---	---	---	-------

## IV Experimenteller Teil

---

C (1)	-1134 (2)	2523 (2)	-2003 (1)	23 (1)
C (2)	-3123 (2)	2179 (2)	-1846 (1)	22 (1)
C (3)	-2877 (2)	1588 (2)	-2458 (1)	22 (1)
C (4)	-945 (2)	1318 (2)	-3098 (1)	27 (1)
C (5)	-661 (2)	365 (2)	-2953 (2)	36 (1)
C (6)	53 (3)	-77 (2)	-3478 (2)	50 (1)
C (7)	449 (3)	426 (3)	-4112 (2)	55 (1)
C (8)	150 (3)	1368 (3)	-4246 (2)	55 (1)
C (9)	-557 (2)	1830 (2)	-3730 (2)	38 (1)
C (10)	-1934 (2)	3481 (2)	-923 (1)	22 (1)
C (11)	-1432 (2)	3237 (2)	-252 (1)	29 (1)
C (12)	-1255 (2)	3964 (2)	350 (1)	36 (1)
C (13)	-1570 (2)	4919 (2)	280 (2)	37 (1)
C (14)	-2100 (3)	5147 (2)	-384 (2)	39 (1)
C (15)	-2282 (2)	4421 (2)	-995 (1)	32 (1)
C (16)	-3602 (2)	915 (2)	-4014 (1)	22 (1)
C (17)	-3530 (3)	1907 (2)	-4256 (1)	35 (1)
C (18)	-3369 (3)	2097 (2)	-5023 (2)	43 (1)
C (19)	-3284 (2)	1290 (2)	-5550 (2)	37 (1)
C (20)	-3363 (2)	305 (2)	-5314 (1)	33 (1)
C (21)	-3524 (2)	110 (2)	-4543 (1)	29 (1)
C (22)	-5323 (2)	910 (2)	-2776 (1)	22 (1)
C (23)	-6182 (2)	100 (2)	-2571 (1)	28 (1)
C (24)	-7324 (2)	269 (2)	-2412 (1)	33 (1)
C (25)	-7611 (2)	1243 (2)	-2445 (1)	32 (1)
C (26)	-6761 (2)	2049 (2)	-2643 (1)	29 (1)
C (27)	-5621 (2)	1894 (2)	-2816 (1)	27 (1)
C (28)	864 (2)	2560 (2)	1998 (1)	23 (1)
C (29)	2864 (2)	2868 (2)	1897 (1)	22 (1)
C (30)	2590 (2)	3439 (2)	2516 (1)	20 (1)
C (31)	646 (2)	3683 (2)	3141 (1)	26 (1)
C (32)	279 (2)	4616 (2)	3022 (2)	34 (1)
C (33)	-424 (2)	5012 (2)	3576 (2)	46 (1)
C (34)	-752 (2)	4481 (3)	4215 (2)	51 (1)
C (35)	-386 (3)	3551 (3)	4322 (2)	50 (1)
C (36)	318 (2)	3143 (2)	3778 (2)	35 (1)
C (37)	1722 (2)	1626 (2)	920 (1)	23 (1)
C (38)	1191 (2)	1870 (2)	258 (1)	28 (1)
C (39)	1077 (2)	1167 (2)	-365 (1)	34 (1)
C (40)	1494 (2)	245 (2)	-321 (1)	35 (1)
C (41)	2039 (2)	23 (2)	340 (2)	34 (1)
C (42)	2161 (2)	715 (2)	969 (1)	30 (1)
C (43)	3393 (2)	3978 (2)	4070 (1)	24 (1)
C (44)	3503 (2)	4733 (2)	4660 (1)	32 (1)
C (45)	3404 (3)	4453 (3)	5412 (2)	46 (1)
C (46)	3212 (3)	3434 (3)	5571 (2)	62 (1)
C (47)	3098 (3)	2674 (3)	4989 (2)	60 (1)
C (48)	3187 (3)	2940 (2)	4231 (2)	39 (1)
C (49)	5023 (2)	4232 (2)	2790 (1)	22 (1)
C (50)	5541 (2)	3381 (2)	2977 (1)	30 (1)
C (51)	6682 (2)	3316 (2)	2751 (2)	35 (1)
C (52)	7317 (2)	4080 (2)	2339 (2)	37 (1)
C (53)	6817 (2)	4926 (2)	2156 (2)	39 (1)
C (54)	5666 (2)	5001 (2)	2377 (1)	31 (1)
C (55)	4480 (2)	7907 (2)	-409 (2)	37 (1)
C (56)	4609 (3)	6890 (3)	-504 (2)	58 (1)
C (57)	5331 (4)	6481 (3)	0 (3)	85 (1)
C (58)	5928 (3)	7095 (3)	590 (2)	70 (1)

*IV Experimenteller Teil*

---

C (59)	5789 (3)	8092 (3)	680 (2)	49 (1)
C (60)	5077 (3)	8491 (2)	185 (2)	43 (1)
C (61)	3729 (3)	8366 (3)	-964 (2)	69 (1)
N (1)	-1640 (2)	1801 (1)	-2545 (1)	22 (1)
N (2)	-2069 (2)	2739 (1)	-1564 (1)	22 (1)
N (3)	1351 (2)	3251 (1)	2567 (1)	22 (1)
N (4)	1819 (2)	2339 (1)	1578 (1)	21 (1)
P (1)	-3860 (1)	624 (1)	-3018 (1)	21 (1)
P (2)	3549 (1)	4389 (1)	3100 (1)	20 (1)
S (1)	290 (1)	3042 (1)	-1904 (1)	31 (1)
S (2)	-3689 (1)	-792 (1)	-2820 (1)	30 (1)
S (3)	-566 (1)	2095 (1)	1852 (1)	30 (1)
S (4)	3221 (1)	5784 (1)	3001 (1)	29 (1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for SUS-GME5.

C (1) -N (1)	1.368 (3)
C (1) -N (2)	1.379 (3)
C (1) -S (1)	1.666 (2)
C (2) -C (3)	1.352 (3)
C (2) -N (2)	1.383 (3)
C (2) -H (2A)	0.9500
C (3) -N (1)	1.407 (3)
C (3) -P (1)	1.801 (2)
C (4) -C (9)	1.364 (4)
C (4) -C (5)	1.381 (4)
C (4) -N (1)	1.444 (3)
C (5) -C (6)	1.399 (4)
C (5) -H (5A)	0.9500
C (6) -C (7)	1.364 (5)
C (6) -H (6A)	0.9500
C (7) -C (8)	1.369 (5)
C (7) -H (7A)	0.9500
C (8) -C (9)	1.398 (4)
C (8) -H (8A)	0.9500
C (9) -H (9A)	0.9500
C (10) -C (15)	1.370 (3)
C (10) -C (11)	1.381 (3)
C (10) -N (2)	1.443 (3)
C (11) -C (12)	1.382 (3)
C (11) -H (11A)	0.9500
C (12) -C (13)	1.373 (4)
C (12) -H (12A)	0.9500
C (13) -C (14)	1.378 (4)
C (13) -H (13A)	0.9500
C (14) -C (15)	1.392 (3)
C (14) -H (14A)	0.9500
C (15) -H (15A)	0.9500
C (16) -C (17)	1.382 (3)
C (16) -C (21)	1.388 (3)
C (16) -P (1)	1.822 (2)
C (17) -C (18)	1.388 (4)
C (17) -H (17A)	0.9500
C (18) -C (19)	1.390 (4)
C (18) -H (18A)	0.9500
C (19) -C (20)	1.370 (4)
C (19) -H (19A)	0.9500
C (20) -C (21)	1.395 (4)

## *IV Experimenteller Teil*

---

C (20) -H (20A)	0.9500
C (21) -H (21A)	0.9500
C (22) -C (23)	1.391 (3)
C (22) -C (27)	1.397 (3)
C (22) -P (1)	1.820 (2)
C (23) -C (24)	1.387 (4)
C (23) -H (23A)	0.9500
C (24) -C (25)	1.378 (4)
C (24) -H (24A)	0.9500
C (25) -C (26)	1.377 (4)
C (25) -H (25A)	0.9500
C (26) -C (27)	1.383 (3)
C (26) -H (26A)	0.9500
C (27) -H (27A)	0.9500
C (28) -N (3)	1.370 (3)
C (28) -N (4)	1.382 (3)
C (28) -S (3)	1.665 (2)
C (29) -C (30)	1.356 (3)
C (29) -N (4)	1.383 (3)
C (29) -H (29A)	0.9500
C (30) -N (3)	1.402 (3)
C (30) -P (2)	1.799 (2)
C (31) -C (36)	1.375 (4)
C (31) -C (32)	1.384 (4)
C (31) -N (3)	1.444 (3)
C (32) -C (33)	1.399 (4)
C (32) -H (32A)	0.9500
C (33) -C (34)	1.372 (5)
C (33) -H (33A)	0.9500
C (34) -C (35)	1.377 (5)
C (34) -H (34A)	0.9500
C (35) -C (36)	1.395 (4)
C (35) -H (35A)	0.9500
C (36) -H (36A)	0.9500
C (37) -C (42)	1.379 (3)
C (37) -C (38)	1.382 (3)
C (37) -N (4)	1.444 (3)
C (38) -C (39)	1.388 (3)
C (38) -H (38A)	0.9500
C (39) -C (40)	1.378 (4)
C (39) -H (39A)	0.9500
C (40) -C (41)	1.379 (4)
C (40) -H (40A)	0.9500
C (41) -C (42)	1.387 (3)
C (41) -H (41A)	0.9500
C (42) -H (42A)	0.9500
C (43) -C (44)	1.390 (3)
C (43) -C (48)	1.392 (4)
C (43) -P (2)	1.811 (2)
C (44) -C (45)	1.387 (4)
C (44) -H (44A)	0.9500
C (45) -C (46)	1.366 (5)
C (45) -H (45A)	0.9500
C (46) -C (47)	1.385 (5)
C (46) -H (46A)	0.9500
C (47) -C (48)	1.391 (4)
C (47) -H (47A)	0.9500
C (48) -H (48A)	0.9500
C (49) -C (54)	1.388 (3)
C (49) -C (50)	1.400 (3)

## *IV Experimenteller Teil*

---

C (49) -P (2)	1.814 (2)
C (50) -C (51)	1.380 (4)
C (50) -H (50A)	0.9500
C (51) -C (52)	1.378 (4)
C (51) -H (51A)	0.9500
C (52) -C (53)	1.382 (4)
C (52) -H (52A)	0.9500
C (53) -C (54)	1.392 (4)
C (53) -H (53A)	0.9500
C (54) -H (54A)	0.9500
C (55) -C (56)	1.373 (4)
C (55) -C (60)	1.373 (4)
C (55) -C (61)	1.504 (4)
C (56) -C (57)	1.391 (6)
C (56) -H (56A)	0.9500
C (57) -C (58)	1.386 (6)
C (57) -H (57A)	0.9500
C (58) -C (59)	1.350 (5)
C (58) -H (58A)	0.9500
C (59) -C (60)	1.365 (4)
C (59) -H (59A)	0.9500
C (60) -H (60A)	0.9500
C (61) -H (61C)	0.9800
C (61) -H (61B)	0.9800
C (61) -H (61A)	0.9800
P (1) -S (2)	1.9526 (8)
P (2) -S (4)	1.9478 (8)
N (1) -C (1) -N (2)	104.61 (19)
N (1) -C (1) -S (1)	127.73 (17)
N (2) -C (1) -S (1)	127.65 (16)
C (3) -C (2) -N (2)	108.2 (2)
C (3) -C (2) -H (2A)	125.9
N (2) -C (2) -H (2A)	125.9
C (2) -C (3) -N (1)	106.04 (19)
C (2) -C (3) -P (1)	128.95 (18)
N (1) -C (3) -P (1)	124.78 (16)
C (9) -C (4) -C (5)	122.1 (2)
C (9) -C (4) -N (1)	119.3 (2)
C (5) -C (4) -N (1)	118.5 (2)
C (4) -C (5) -C (6)	118.0 (3)
C (4) -C (5) -H (5A)	121.0
C (6) -C (5) -H (5A)	121.0
C (7) -C (6) -C (5)	120.4 (3)
C (7) -C (6) -H (6A)	119.8
C (5) -C (6) -H (6A)	119.8
C (6) -C (7) -C (8)	120.5 (3)
C (6) -C (7) -H (7A)	119.7
C (8) -C (7) -H (7A)	119.7
C (7) -C (8) -C (9)	120.2 (3)
C (7) -C (8) -H (8A)	119.9
C (9) -C (8) -H (8A)	119.9
C (4) -C (9) -C (8)	118.6 (3)
C (4) -C (9) -H (9A)	120.7
C (8) -C (9) -H (9A)	120.7
C (15) -C (10) -C (11)	121.2 (2)
C (15) -C (10) -N (2)	119.7 (2)
C (11) -C (10) -N (2)	119.1 (2)

## IV Experimenteller Teil

---

C (10) -C (11) -C (12)	119.1 (2)
C (10) -C (11) -H (11A)	120.4
C (12) -C (11) -H (11A)	120.4
C (13) -C (12) -C (11)	120.4 (2)
C (13) -C (12) -H (12A)	119.8
C (11) -C (12) -H (12A)	119.8
C (12) -C (13) -C (14)	120.1 (2)
C (12) -C (13) -H (13A)	120.0
C (14) -C (13) -H (13A)	120.0
C (13) -C (14) -C (15)	120.0 (3)
C (13) -C (14) -H (14A)	120.0
C (15) -C (14) -H (14A)	120.0
C (10) -C (15) -C (14)	119.1 (2)
C (10) -C (15) -H (15A)	120.4
C (14) -C (15) -H (15A)	120.4
C (17) -C (16) -C (21)	119.7 (2)
C (17) -C (16) -P (1)	121.55 (17)
C (21) -C (16) -P (1)	118.71 (19)
C (16) -C (17) -C (18)	120.1 (2)
C (16) -C (17) -H (17A)	120.0
C (18) -C (17) -H (17A)	120.0
C (17) -C (18) -C (19)	120.1 (3)
C (17) -C (18) -H (18A)	120.0
C (19) -C (18) -H (18A)	120.0
C (20) -C (19) -C (18)	120.0 (2)
C (20) -C (19) -H (19A)	120.0
C (18) -C (19) -H (19A)	120.0
C (19) -C (20) -C (21)	120.2 (2)
C (19) -C (20) -H (20A)	119.9
C (21) -C (20) -H (20A)	119.9
C (16) -C (21) -C (20)	120.0 (2)
C (16) -C (21) -H (21A)	120.0
C (20) -C (21) -H (21A)	120.0
C (23) -C (22) -C (27)	119.3 (2)
C (23) -C (22) -P (1)	117.96 (18)
C (27) -C (22) -P (1)	122.70 (18)
C (24) -C (23) -C (22)	120.2 (2)
C (24) -C (23) -H (23A)	119.9
C (22) -C (23) -H (23A)	119.9
C (25) -C (24) -C (23)	120.2 (2)
C (25) -C (24) -H (24A)	119.9
C (23) -C (24) -H (24A)	119.9
C (26) -C (25) -C (24)	119.7 (2)
C (26) -C (25) -H (25A)	120.1
C (24) -C (25) -H (25A)	120.1
C (25) -C (26) -C (27)	121.0 (2)
C (25) -C (26) -H (26A)	119.5
C (27) -C (26) -H (26A)	119.5
C (26) -C (27) -C (22)	119.5 (2)
C (26) -C (27) -H (27A)	120.3
C (22) -C (27) -H (27A)	120.3
N (3) -C (28) -N (4)	104.73 (18)
N (3) -C (28) -S (3)	127.16 (17)
N (4) -C (28) -S (3)	128.11 (16)
C (30) -C (29) -N (4)	108.1 (2)
C (30) -C (29) -H (29A)	126.0
N (4) -C (29) -H (29A)	126.0
C (29) -C (30) -N (3)	106.32 (19)
C (29) -C (30) -P (2)	128.78 (18)

## IV Experimenteller Teil

---

N (3) -C (30) -P (2)	124.43 (16)
C (36) -C (31) -C (32)	121.5 (2)
C (36) -C (31) -N (3)	119.4 (2)
C (32) -C (31) -N (3)	119.1 (2)
C (31) -C (32) -C (33)	118.3 (3)
C (31) -C (32) -H (32A)	120.9
C (33) -C (32) -H (32A)	120.9
C (34) -C (33) -C (32)	120.7 (3)
C (34) -C (33) -H (33A)	119.7
C (32) -C (33) -H (33A)	119.7
C (33) -C (34) -C (35)	120.3 (3)
C (33) -C (34) -H (34A)	119.9
C (35) -C (34) -H (34A)	119.9
C (34) -C (35) -C (36)	120.0 (3)
C (34) -C (35) -H (35A)	120.0
C (36) -C (35) -H (35A)	120.0
C (31) -C (36) -C (35)	119.2 (3)
C (31) -C (36) -H (36A)	120.4
C (35) -C (36) -H (36A)	120.4
C (42) -C (37) -C (38)	121.6 (2)
C (42) -C (37) -N (4)	119.0 (2)
C (38) -C (37) -N (4)	119.4 (2)
C (37) -C (38) -C (39)	118.8 (2)
C (37) -C (38) -H (38A)	120.6
C (39) -C (38) -H (38A)	120.6
C (40) -C (39) -C (38)	120.2 (2)
C (40) -C (39) -H (39A)	119.9
C (38) -C (39) -H (39A)	119.9
C (39) -C (40) -C (41)	120.1 (2)
C (39) -C (40) -H (40A)	120.0
C (41) -C (40) -H (40A)	120.0
C (40) -C (41) -C (42)	120.6 (2)
C (40) -C (41) -H (41A)	119.7
C (42) -C (41) -H (41A)	119.7
C (37) -C (42) -C (41)	118.6 (2)
C (37) -C (42) -H (42A)	120.7
C (41) -C (42) -H (42A)	120.7
C (44) -C (43) -C (48)	120.2 (2)
C (44) -C (43) -P (2)	118.06 (19)
C (48) -C (43) -P (2)	121.71 (18)
C (45) -C (44) -C (43)	120.0 (3)
C (45) -C (44) -H (44A)	120.0
C (43) -C (44) -H (44A)	120.0
C (46) -C (45) -C (44)	119.9 (3)
C (46) -C (45) -H (45A)	120.1
C (44) -C (45) -H (45A)	120.1
C (45) -C (46) -C (47)	120.8 (3)
C (45) -C (46) -H (46A)	119.6
C (47) -C (46) -H (46A)	119.6
C (46) -C (47) -C (48)	120.2 (3)
C (46) -C (47) -H (47A)	119.9
C (48) -C (47) -H (47A)	119.9
C (47) -C (48) -C (43)	119.0 (3)
C (47) -C (48) -H (48A)	120.5
C (43) -C (48) -H (48A)	120.5
C (54) -C (49) -C (50)	119.4 (2)
C (54) -C (49) -P (2)	118.49 (18)
C (50) -C (49) -P (2)	122.06 (18)
C (51) -C (50) -C (49)	119.8 (2)
C (51) -C (50) -H (50A)	120.1

## *IV Experimenteller Teil*

---

C (49) -C (50) -H (50A)	120.1
C (52) -C (51) -C (50)	120.7 (3)
C (52) -C (51) -H (51A)	119.7
C (50) -C (51) -H (51A)	119.7
C (51) -C (52) -C (53)	120.0 (2)
C (51) -C (52) -H (52A)	120.0
C (53) -C (52) -H (52A)	120.0
C (52) -C (53) -C (54)	120.1 (3)
C (52) -C (53) -H (53A)	120.0
C (54) -C (53) -H (53A)	120.0
C (49) -C (54) -C (53)	120.0 (3)
C (49) -C (54) -H (54A)	120.0
C (53) -C (54) -H (54A)	120.0
C (56) -C (55) -C (60)	118.4 (3)
C (56) -C (55) -C (61)	120.0 (3)
C (60) -C (55) -C (61)	121.5 (3)
C (55) -C (56) -C (57)	119.5 (3)
C (55) -C (56) -H (56A)	120.2
C (57) -C (56) -H (56A)	120.2
C (58) -C (57) -C (56)	120.5 (3)
C (58) -C (57) -H (57A)	119.8
C (56) -C (57) -H (57A)	119.8
C (59) -C (58) -C (57)	119.4 (4)
C (59) -C (58) -H (58A)	120.3
C (57) -C (58) -H (58A)	120.3
C (58) -C (59) -C (60)	119.9 (3)
C (58) -C (59) -H (59A)	120.0
C (60) -C (59) -H (59A)	120.0
C (59) -C (60) -C (55)	122.2 (3)
C (59) -C (60) -H (60A)	118.9
C (55) -C (60) -H (60A)	118.9
C (55) -C (61) -H (61C)	109.5
C (55) -C (61) -H (61B)	109.5
H (61C) -C (61) -H (61B)	109.5
C (55) -C (61) -H (61A)	109.5
H (61C) -C (61) -H (61A)	109.5
H (61B) -C (61) -H (61A)	109.5
C (1) -N (1) -C (3)	110.82 (17)
C (1) -N (1) -C (4)	122.29 (19)
C (3) -N (1) -C (4)	126.84 (18)
C (1) -N (2) -C (2)	110.27 (18)
C (1) -N (2) -C (10)	123.31 (18)
C (2) -N (2) -C (10)	126.38 (18)
C (28) -N (3) -C (30)	110.69 (18)
C (28) -N (3) -C (31)	122.66 (18)
C (30) -N (3) -C (31)	126.63 (18)
C (28) -N (4) -C (29)	110.15 (17)
C (28) -N (4) -C (37)	124.06 (18)
C (29) -N (4) -C (37)	125.76 (18)
C (3) -P (1) -C (22)	103.22 (10)
C (3) -P (1) -C (16)	106.42 (10)
C (22) -P (1) -C (16)	107.50 (10)
C (3) -P (1) -S (2)	114.17 (8)
C (22) -P (1) -S (2)	112.54 (8)
C (16) -P (1) -S (2)	112.32 (8)
C (30) -P (2) -C (43)	106.33 (11)
C (30) -P (2) -C (49)	103.56 (10)
C (43) -P (2) -C (49)	107.48 (10)
C (30) -P (2) -S (4)	113.21 (8)
C (43) -P (2) -S (4)	112.58 (8)



*IV Experimenteller Teil*

C(49)-P(2)-S(4)

113.01(8)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for SUS-GME5. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [ h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	26(1)	20(1)	22(1)	0(1)	-3(1)	6(1)
C(2)	22(1)	16(1)	28(1)	3(1)	-2(1)	-1(1)
C(3)	22(1)	18(1)	26(1)	0(1)	-4(1)	1(1)
C(4)	22(1)	28(1)	31(1)	-12(1)	-5(1)	4(1)
C(5)	27(1)	31(2)	48(2)	-12(1)	-9(1)	4(1)
C(6)	36(2)	45(2)	69(2)	-33(2)	-20(2)	16(1)
C(7)	34(2)	80(3)	51(2)	-38(2)	-9(1)	20(2)
C(8)	39(2)	92(3)	34(2)	-9(2)	5(1)	11(2)
C(9)	33(2)	49(2)	32(1)	-4(1)	0(1)	10(1)
C(10)	21(1)	20(1)	22(1)	-3(1)	0(1)	-1(1)
C(11)	28(1)	30(1)	28(1)	-1(1)	-3(1)	4(1)
C(12)	33(1)	49(2)	23(1)	-4(1)	-4(1)	0(1)
C(13)	36(2)	37(2)	31(1)	-14(1)	7(1)	-9(1)
C(14)	51(2)	24(1)	41(2)	-5(1)	5(1)	5(1)
C(15)	43(2)	26(1)	27(1)	-1(1)	-3(1)	5(1)
C(16)	21(1)	22(1)	23(1)	-1(1)	-3(1)	0(1)
C(17)	57(2)	22(1)	28(1)	1(1)	5(1)	6(1)
C(18)	67(2)	26(2)	35(2)	7(1)	6(1)	7(1)
C(19)	48(2)	36(2)	26(1)	3(1)	1(1)	4(1)
C(20)	39(2)	31(2)	29(1)	-7(1)	-3(1)	7(1)
C(21)	33(1)	22(1)	31(1)	-1(1)	-3(1)	6(1)
C(22)	25(1)	19(1)	21(1)	2(1)	-5(1)	-1(1)
C(23)	35(1)	23(1)	26(1)	1(1)	-2(1)	0(1)
C(24)	31(1)	30(2)	33(1)	1(1)	4(1)	-8(1)
C(25)	25(1)	40(2)	30(1)	-1(1)	-1(1)	0(1)
C(26)	29(1)	29(1)	29(1)	4(1)	-3(1)	7(1)
C(27)	26(1)	25(1)	29(1)	5(1)	-3(1)	-1(1)
C(28)	25(1)	18(1)	24(1)	-1(1)	-1(1)	1(1)
C(29)	22(1)	16(1)	26(1)	1(1)	-2(1)	-1(1)
C(30)	20(1)	16(1)	24(1)	2(1)	-2(1)	0(1)
C(31)	20(1)	24(1)	30(1)	-10(1)	0(1)	-1(1)
C(32)	26(1)	28(2)	45(2)	-10(1)	-5(1)	3(1)
C(33)	30(2)	44(2)	64(2)	-27(2)	-10(1)	14(1)
C(34)	29(2)	71(2)	50(2)	-32(2)	-1(1)	13(2)
C(35)	40(2)	72(2)	36(2)	-6(2)	10(1)	6(2)
C(36)	34(2)	37(2)	35(1)	-4(1)	3(1)	4(1)
C(37)	22(1)	19(1)	23(1)	-3(1)	0(1)	-3(1)
C(38)	29(1)	25(1)	28(1)	1(1)	-2(1)	2(1)
C(39)	32(1)	40(2)	25(1)	0(1)	-4(1)	-5(1)
C(40)	38(2)	31(2)	30(1)	-11(1)	4(1)	-7(1)
C(41)	43(2)	21(1)	37(1)	-6(1)	3(1)	3(1)
C(42)	35(1)	28(1)	26(1)	0(1)	0(1)	4(1)
C(43)	21(1)	28(1)	25(1)	1(1)	1(1)	7(1)
C(44)	28(1)	39(2)	30(1)	-7(1)	-2(1)	6(1)
C(45)	42(2)	71(2)	26(1)	-5(1)	-4(1)	21(2)
C(46)	78(2)	93(3)	28(2)	20(2)	14(2)	53(2)
C(47)	95(3)	54(2)	45(2)	29(2)	27(2)	47(2)
C(48)	55(2)	31(2)	34(1)	7(1)	14(1)	19(1)

*IV Experimenteller Teil*

C (49)	23 (1)	19 (1)	22 (1)	-4 (1)	-6 (1)	-1 (1)
C (50)	31 (1)	30 (1)	30 (1)	0 (1)	-1 (1)	5 (1)
C (51)	29 (1)	43 (2)	35 (1)	-5 (1)	-7 (1)	13 (1)
C (52)	24 (1)	48 (2)	35 (1)	-13 (1)	-1 (1)	1 (1)
C (53)	33 (2)	37 (2)	42 (2)	-3 (1)	9 (1)	-4 (1)
C (54)	31 (1)	28 (1)	33 (1)	1 (1)	3 (1)	0 (1)
C (55)	34 (2)	43 (2)	34 (1)	-1 (1)	5 (1)	0 (1)
C (56)	41 (2)	46 (2)	81 (2)	-23 (2)	5 (2)	-2 (2)
C (57)	75 (3)	43 (2)	141 (3)	9 (2)	21 (2)	22 (2)
C (58)	51 (2)	84 (3)	79 (2)	29 (2)	9 (2)	21 (2)
C (59)	40 (2)	64 (2)	41 (2)	11 (2)	3 (1)	0 (2)
C (60)	55 (2)	36 (2)	34 (2)	0 (1)	3 (1)	-5 (1)
C (61)	72 (2)	93 (3)	43 (2)	4 (2)	-8 (2)	16 (2)
N (1)	21 (1)	20 (1)	25 (1)	-3 (1)	-3 (1)	2 (1)
N (2)	24 (1)	18 (1)	23 (1)	-2 (1)	-3 (1)	1 (1)
N (3)	20 (1)	19 (1)	25 (1)	-4 (1)	-1 (1)	0 (1)
N (4)	23 (1)	16 (1)	24 (1)	-4 (1)	-2 (1)	0 (1)
P (1)	24 (1)	16 (1)	23 (1)	0 (1)	-5 (1)	0 (1)
P (2)	22 (1)	15 (1)	22 (1)	-1 (1)	-3 (1)	0 (1)
S (1)	22 (1)	34 (1)	36 (1)	-11 (1)	-3 (1)	0 (1)
S (2)	39 (1)	17 (1)	33 (1)	2 (1)	-8 (1)	4 (1)
S (3)	21 (1)	30 (1)	36 (1)	-8 (1)	-2 (1)	-3 (1)
S (4)	32 (1)	16 (1)	38 (1)	1 (1)	-5 (1)	3 (1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for SUS-GME5.

	x	y	z	U (eq)
H (2A)	-3889	2204	-1645	26
H (5A)	-941	19	-2510	43
H (6A)	263	-732	-3392	60
H (7A)	936	121	-4462	66
H (8A)	424	1709	-4692	66
H (9A)	-763	2485	-3818	45
H (11A)	-1211	2577	-205	34
H (12A)	-914	3803	815	43
H (13A)	-1422	5423	691	44
H (14A)	-2342	5799	-425	47
H (15A)	-2643	4575	-1455	39
H (17A)	-3589	2459	-3896	42
H (18A)	-3318	2779	-5188	51
H (19A)	-3171	1421	-6075	44
H (20A)	-3308	-246	-5675	40
H (21A)	-3580	-574	-4381	34
H (23A)	-5987	-571	-2540	34
H (24A)	-7911	-288	-2280	40
H (25A)	-8392	1359	-2333	39
H (26A)	-6960	2720	-2661	34
H (27A)	-5046	2453	-2961	32
H (29A)	3639	2838	1715	26
H (32A)	500	4977	2575	40
H (33A)	-677	5655	3508	55
H (34A)	-1234	4757	4586	61
H (35A)	-614	3188	4766	60
H (36A)	568	2499	3846	42

*IV Experimenteller Teil*

---

H (38A)	908	2507	230	34
H (39A)	711	1321	-823	40
H (40A)	1406	-237	-746	42
H (41A)	2334	-609	365	41
H (42A)	2538	564	1424	36
H (44A)	3646	5441	4548	39
H (45A)	3469	4968	5816	55
H (46A)	3157	3245	6088	74
H (47A)	2959	1968	5107	72
H (48A)	3109	2422	3830	46
H (50A)	5109	2850	3259	36
H (51A)	7033	2740	2880	42
H (52A)	8099	4024	2182	44
H (53A)	7260	5456	1879	46
H (54A)	5320	5579	2245	37
H (56A)	4208	6469	-911	69
H (57A)	5416	5775	-61	102
H (58A)	6431	6816	928	84
H (59A)	6185	8517	1087	59
H (60A)	4992	9195	254	52
H (61C)	3620	9054	-768	103
H (61B)	2954	7925	-1026	103
H (61A)	4122	8418	-1459	103

Table 6. Torsion angles [deg] for SUS-GME5.

N (2) -C (2) -C (3) -N (1)	0.0 (3)
N (2) -C (2) -C (3) -P (1)	174.64 (17)
C (9) -C (4) -C (5) -C (6)	0.2 (4)
N (1) -C (4) -C (5) -C (6)	-177.5 (2)
C (4) -C (5) -C (6) -C (7)	-0.1 (4)
C (5) -C (6) -C (7) -C (8)	-0.3 (4)
C (6) -C (7) -C (8) -C (9)	0.6 (4)
C (5) -C (4) -C (9) -C (8)	0.1 (4)
N (1) -C (4) -C (9) -C (8)	177.7 (2)
C (7) -C (8) -C (9) -C (4)	-0.5 (4)
C (15) -C (10) -C (11) -C (12)	-1.4 (4)
N (2) -C (10) -C (11) -C (12)	177.2 (2)
C (10) -C (11) -C (12) -C (13)	-0.3 (4)
C (11) -C (12) -C (13) -C (14)	2.1 (4)
C (12) -C (13) -C (14) -C (15)	-2.1 (4)
C (11) -C (10) -C (15) -C (14)	1.4 (4)
N (2) -C (10) -C (15) -C (14)	-177.2 (2)
C (13) -C (14) -C (15) -C (10)	0.4 (4)
C (21) -C (16) -C (17) -C (18)	-0.5 (4)
P (1) -C (16) -C (17) -C (18)	-178.0 (2)
C (16) -C (17) -C (18) -C (19)	0.1 (4)
C (17) -C (18) -C (19) -C (20)	0.3 (4)
C (18) -C (19) -C (20) -C (21)	-0.3 (4)
C (17) -C (16) -C (21) -C (20)	0.5 (4)
P (1) -C (16) -C (21) -C (20)	178.05 (19)
C (19) -C (20) -C (21) -C (16)	-0.1 (4)
C (27) -C (22) -C (23) -C (24)	0.3 (3)
P (1) -C (22) -C (23) -C (24)	-177.32 (18)
C (22) -C (23) -C (24) -C (25)	-0.9 (4)
C (23) -C (24) -C (25) -C (26)	0.5 (4)
C (24) -C (25) -C (26) -C (27)	0.6 (4)

*IV Experimenteller Teil*

---

C (25) -C (26) -C (27) -C (22)	-1.2 (4)
C (23) -C (22) -C (27) -C (26)	0.7 (3)
P (1) -C (22) -C (27) -C (26)	178.27 (18)
N (4) -C (29) -C (30) -N (3)	-0.3 (3)
N (4) -C (29) -C (30) -P (2)	-172.53 (17)
C (36) -C (31) -C (32) -C (33)	1.0 (4)
N (3) -C (31) -C (32) -C (33)	178.7 (2)
C (31) -C (32) -C (33) -C (34)	-0.8 (4)
C (32) -C (33) -C (34) -C (35)	0.4 (4)
C (33) -C (34) -C (35) -C (36)	-0.2 (4)
C (32) -C (31) -C (36) -C (35)	-0.9 (4)
N (3) -C (31) -C (36) -C (35)	-178.5 (2)
C (34) -C (35) -C (36) -C (31)	0.5 (4)
C (42) -C (37) -C (38) -C (39)	1.3 (4)
N (4) -C (37) -C (38) -C (39)	-178.5 (2)
C (37) -C (38) -C (39) -C (40)	-0.3 (4)
C (38) -C (39) -C (40) -C (41)	-0.8 (4)
C (39) -C (40) -C (41) -C (42)	0.8 (4)
C (38) -C (37) -C (42) -C (41)	-1.3 (4)
N (4) -C (37) -C (42) -C (41)	178.5 (2)
C (40) -C (41) -C (42) -C (37)	0.2 (4)
C (48) -C (43) -C (44) -C (45)	-0.2 (4)
P (2) -C (43) -C (44) -C (45)	-179.2 (2)
C (43) -C (44) -C (45) -C (46)	0.8 (4)
C (44) -C (45) -C (46) -C (47)	-0.9 (5)
C (45) -C (46) -C (47) -C (48)	0.5 (5)
C (46) -C (47) -C (48) -C (43)	0.1 (5)
C (44) -C (43) -C (48) -C (47)	-0.2 (4)
P (2) -C (43) -C (48) -C (47)	178.8 (2)
C (54) -C (49) -C (50) -C (51)	0.0 (3)
P (2) -C (49) -C (50) -C (51)	-177.60 (18)
C (49) -C (50) -C (51) -C (52)	-0.2 (4)
C (50) -C (51) -C (52) -C (53)	0.6 (4)
C (51) -C (52) -C (53) -C (54)	-0.9 (4)
C (50) -C (49) -C (54) -C (53)	-0.3 (3)
P (2) -C (49) -C (54) -C (53)	177.41 (19)
C (52) -C (53) -C (54) -C (49)	0.7 (4)
C (60) -C (55) -C (56) -C (57)	0.1 (5)
C (61) -C (55) -C (56) -C (57)	178.3 (3)
C (55) -C (56) -C (57) -C (58)	-0.7 (6)
C (56) -C (57) -C (58) -C (59)	1.0 (6)
C (57) -C (58) -C (59) -C (60)	-0.9 (5)
C (58) -C (59) -C (60) -C (55)	0.4 (5)
C (56) -C (55) -C (60) -C (59)	0.0 (4)
C (61) -C (55) -C (60) -C (59)	-178.1 (3)
N (2) -C (1) -N (1) -C (3)	1.4 (2)
S (1) -C (1) -N (1) -C (3)	-177.51 (18)
N (2) -C (1) -N (1) -C (4)	-176.2 (2)
S (1) -C (1) -N (1) -C (4)	4.8 (3)
C (2) -C (3) -N (1) -C (1)	-0.9 (3)
P (1) -C (3) -N (1) -C (1)	-175.86 (17)
C (2) -C (3) -N (1) -C (4)	176.6 (2)
P (1) -C (3) -N (1) -C (4)	1.7 (3)
C (9) -C (4) -N (1) -C (1)	-80.8 (3)
C (5) -C (4) -N (1) -C (1)	97.0 (3)
C (9) -C (4) -N (1) -C (3)	101.9 (3)
C (5) -C (4) -N (1) -C (3)	-80.3 (3)
N (1) -C (1) -N (2) -C (2)	-1.4 (2)
S (1) -C (1) -N (2) -C (2)	177.49 (18)

## *IV Experimenteller Teil*

---

N(1)-C(1)-N(2)-C(10)	-179.2(2)
S(1)-C(1)-N(2)-C(10)	-0.3(3)
C(3)-C(2)-N(2)-C(1)	1.0(3)
C(3)-C(2)-N(2)-C(10)	178.6(2)
C(15)-C(10)-N(2)-C(1)	105.0(3)
C(11)-C(10)-N(2)-C(1)	-73.7(3)
C(15)-C(10)-N(2)-C(2)	-72.4(3)
C(11)-C(10)-N(2)-C(2)	108.9(3)
N(4)-C(28)-N(3)-C(30)	-1.5(2)
S(3)-C(28)-N(3)-C(30)	178.51(18)
N(4)-C(28)-N(3)-C(31)	-180.0(2)
S(3)-C(28)-N(3)-C(31)	0.0(3)
C(29)-C(30)-N(3)-C(28)	1.1(3)
P(2)-C(30)-N(3)-C(28)	173.81(17)
C(29)-C(30)-N(3)-C(31)	179.5(2)
P(2)-C(30)-N(3)-C(31)	-7.8(3)
C(36)-C(31)-N(3)-C(28)	84.3(3)
C(32)-C(31)-N(3)-C(28)	-93.4(3)
C(36)-C(31)-N(3)-C(30)	-93.9(3)
C(32)-C(31)-N(3)-C(30)	88.4(3)
N(3)-C(28)-N(4)-C(29)	1.3(2)
S(3)-C(28)-N(4)-C(29)	-178.68(19)
N(3)-C(28)-N(4)-C(37)	179.2(2)
S(3)-C(28)-N(4)-C(37)	-0.8(3)
C(30)-C(29)-N(4)-C(28)	-0.7(3)
C(30)-C(29)-N(4)-C(37)	-178.5(2)
C(42)-C(37)-N(4)-C(28)	-111.7(3)
C(38)-C(37)-N(4)-C(28)	68.1(3)
C(42)-C(37)-N(4)-C(29)	65.9(3)
C(38)-C(37)-N(4)-C(29)	-114.3(3)
C(2)-C(3)-P(1)-C(22)	17.7(3)
N(1)-C(3)-P(1)-C(22)	-168.53(19)
C(2)-C(3)-P(1)-C(16)	130.7(2)
N(1)-C(3)-P(1)-C(16)	-55.5(2)
C(2)-C(3)-P(1)-S(2)	-104.8(2)
N(1)-C(3)-P(1)-S(2)	69.0(2)
C(23)-C(22)-P(1)-C(3)	-130.88(18)
C(27)-C(22)-P(1)-C(3)	51.6(2)
C(23)-C(22)-P(1)-C(16)	116.88(18)
C(27)-C(22)-P(1)-C(16)	-60.7(2)
C(23)-C(22)-P(1)-S(2)	-7.3(2)
C(27)-C(22)-P(1)-S(2)	175.14(16)
C(17)-C(16)-P(1)-C(3)	-45.9(2)
C(21)-C(16)-P(1)-C(3)	136.55(19)
C(17)-C(16)-P(1)-C(22)	64.1(2)
C(21)-C(16)-P(1)-C(22)	-113.40(19)
C(17)-C(16)-P(1)-S(2)	-171.57(19)
C(21)-C(16)-P(1)-S(2)	10.9(2)
C(29)-C(30)-P(2)-C(43)	-124.0(2)
N(3)-C(30)-P(2)-C(43)	65.0(2)
C(29)-C(30)-P(2)-C(49)	-10.9(2)
N(3)-C(30)-P(2)-C(49)	178.14(19)
C(29)-C(30)-P(2)-S(4)	111.9(2)
N(3)-C(30)-P(2)-S(4)	-59.1(2)
C(44)-C(43)-P(2)-C(30)	-147.64(18)
C(48)-C(43)-P(2)-C(30)	33.3(2)
C(44)-C(43)-P(2)-C(49)	101.96(19)
C(48)-C(43)-P(2)-C(49)	-77.1(2)
C(44)-C(43)-P(2)-S(4)	-23.1(2)
C(48)-C(43)-P(2)-S(4)	157.83(19)

C (54) - C (49) - P (2) - C (30)	109.69 (19)
C (50) - C (49) - P (2) - C (30)	-72.7 (2)
C (54) - C (49) - P (2) - C (43)	-138.03 (18)
C (50) - C (49) - P (2) - C (43)	39.6 (2)
C (54) - C (49) - P (2) - S (4)	-13.2 (2)
C (50) - C (49) - P (2) - S (4)	164.47 (16)

**IV.9.11 1,3-Dimethyl-4-diphenylselenophosphoryl-imidazol-2-thion (155):**

Ausgezeichnete Struktur. AA1, GS, 19.1.2010

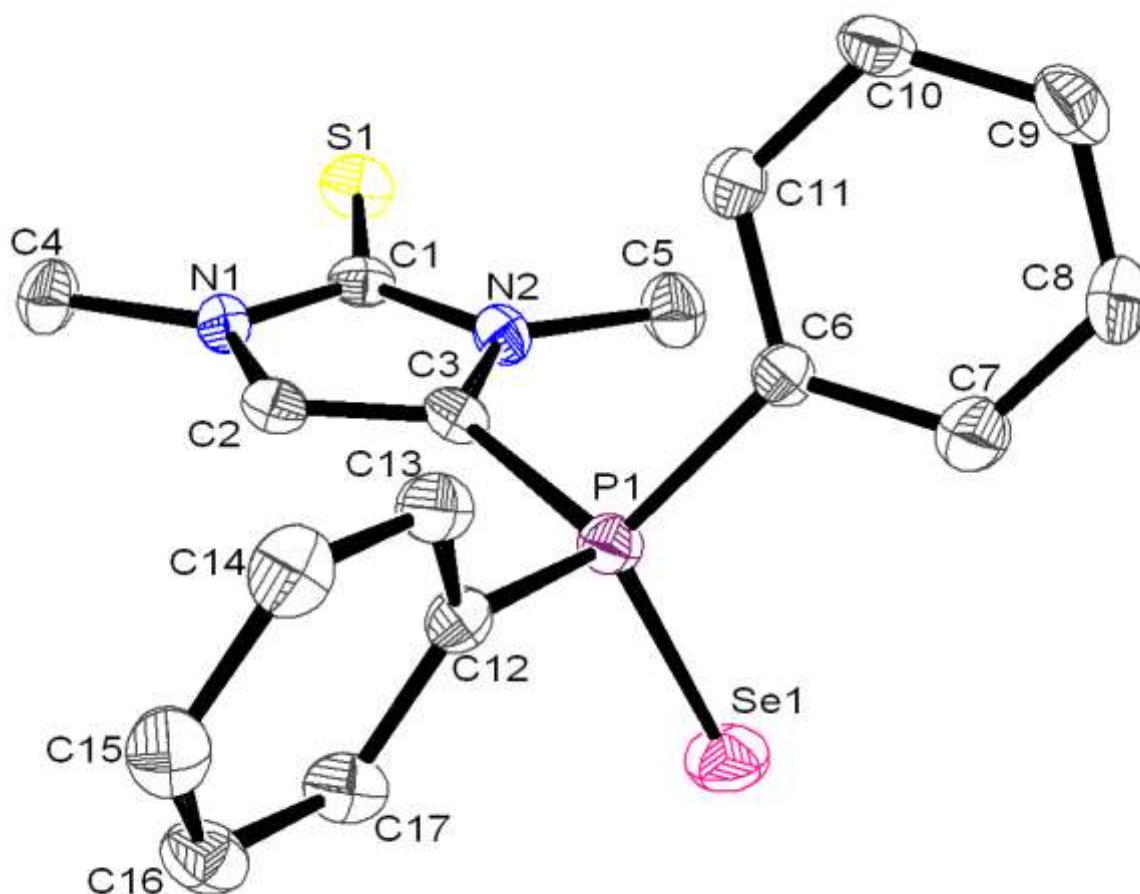


Table 1. Crystal data and structure refinement for SUS-127.

## IV Experimenteller Teil

---

Identification code	GSTR113, Greg1159
Device Type	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C17 H17 N2 P S Se
Formula weight	391.32
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, F d d 2
Unit cell dimensions	a = 19.7156(9) Å    alpha = 90 deg. b = 35.6210(16) Å    beta = 90 deg. c = 9.8574(5) Å    gamma = 90 deg.
Volume	6922.7(6) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	16, 1.502 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	2.380 mm <sup>-1</sup>
F(000)	3168
Crystal size	0.20 x 0.09 x 0.08 mm
Theta range for data collection	2.38 to 25.25 deg.
Limiting indices	-21<=h<=23, -40<=k<=42, -11<=l<=11
Reflections collected / unique	9161 / 3077 [R(int) = 0.0431]
Completeness to theta = 25.25	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.82296 and 0.79187
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3077 / 1 / 202
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.935
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0284, wR2 = 0.0499
R indices (all data)	R1 = 0.0368, wR2 = 0.0519
Absolute structure parameter	-0.013(7)
Extinction coefficient	0.000102(15)
Largest diff. peak and hole	0.279 and -0.385 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic

## IV Experimenteller Teil

displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for SUS-127.  
 $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the  
orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U (eq)
C (1)	3692 (1)	855 (1)	8336 (4)	21 (1)
C (2)	2708 (2)	737 (1)	7290 (3)	20 (1)
C (3)	3205 (2)	633 (1)	6416 (3)	19 (1)
C (4)	2652 (2)	1034 (1)	9608 (3)	29 (1)
C (5)	4496 (2)	633 (1)	6566 (3)	31 (1)
C (6)	3531 (1)	46 (1)	4554 (3)	21 (1)
C (7)	3843 (2)	-55 (1)	3344 (4)	32 (1)
C (8)	4158 (2)	-402 (1)	3236 (4)	37 (1)
C (9)	4167 (2)	-646 (1)	4314 (4)	32 (1)
C (10)	3860 (2)	-548 (1)	5527 (3)	27 (1)
C (11)	3544 (1)	-200 (1)	5652 (3)	24 (1)
C (12)	2222 (2)	433 (1)	4516 (3)	22 (1)
C (13)	1912 (2)	88 (1)	4746 (3)	25 (1)
C (14)	1212 (2)	53 (1)	4667 (3)	29 (1)
C (15)	815 (2)	366 (1)	4403 (3)	30 (1)
C (16)	1120 (2)	711 (1)	4174 (3)	29 (1)
C (17)	1813 (2)	745 (1)	4230 (3)	28 (1)
N (1)	3005 (1)	873 (1)	8442 (3)	20 (1)
N (2)	3819 (1)	709 (1)	7090 (3)	21 (1)
P (1)	3128 (1)	502 (1)	4678 (1)	22 (1)
S (1)	4259 (1)	982 (1)	9521 (1)	29 (1)
Se (1)	3530 (1)	898 (1)	3319 (1)	35 (1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for SUS-127.

C (1)-N (2)	1.357 (5)
C (1)-N (1)	1.360 (3)
C (1)-S (1)	1.679 (3)
C (2)-C (3)	1.356 (4)
C (2)-N (1)	1.366 (4)
C (2)-H (2A)	0.9500
C (3)-N (2)	1.407 (4)
C (3)-P (1)	1.782 (3)
C (4)-N (1)	1.461 (4)
C (4)-H (4A)	0.9800
C (4)-H (4B)	0.9800
C (4)-H (4C)	0.9800
C (5)-N (2)	1.458 (4)
C (5)-H (5C)	0.9800
C (5)-H (5B)	0.9800
C (5)-H (5A)	0.9800
C (6)-C (7)	1.390 (4)
C (6)-C (11)	1.393 (4)
C (6)-P (1)	1.811 (3)
C (7)-C (8)	1.386 (4)
C (7)-H (7A)	0.9500
C (8)-C (9)	1.373 (5)
C (8)-H (8A)	0.9500
C (9)-C (10)	1.385 (5)



## IV Experimenteller Teil

---

C (9) -H (9A)	0.9500
C (10) -C (11)	1.392 (4)
C (10) -H (10A)	0.9500
C (11) -H (11A)	0.9500
C (12) -C (13)	1.391 (4)
C (12) -C (17)	1.399 (4)
C (12) -P (1)	1.811 (3)
C (13) -C (14)	1.388 (4)
C (13) -H (13A)	0.9500
C (14) -C (15)	1.388 (4)
C (14) -H (14A)	0.9500
C (15) -C (16)	1.387 (4)
C (15) -H (15A)	0.9500
C (16) -C (17)	1.373 (4)
C (16) -H (16A)	0.9500
C (17) -H (17A)	0.9500
P (1) -Se (1)	2.1008 (9)
N (2) -C (1) -N (1)	105.7 (3)
N (2) -C (1) -S (1)	127.6 (2)
N (1) -C (1) -S (1)	126.7 (3)
C (3) -C (2) -N (1)	108.5 (3)
C (3) -C (2) -H (2A)	125.8
N (1) -C (2) -H (2A)	125.8
C (2) -C (3) -N (2)	105.5 (2)
C (2) -C (3) -P (1)	128.4 (2)
N (2) -C (3) -P (1)	125.3 (2)
N (1) -C (4) -H (4A)	109.5
N (1) -C (4) -H (4B)	109.5
H (4A) -C (4) -H (4B)	109.5
N (1) -C (4) -H (4C)	109.5
H (4A) -C (4) -H (4C)	109.5
H (4B) -C (4) -H (4C)	109.5
N (2) -C (5) -H (5C)	109.5
N (2) -C (5) -H (5B)	109.5
H (5C) -C (5) -H (5B)	109.5
N (2) -C (5) -H (5A)	109.5
H (5C) -C (5) -H (5A)	109.5
H (5B) -C (5) -H (5A)	109.5
C (7) -C (6) -C (11)	119.8 (3)
C (7) -C (6) -P (1)	118.9 (2)
C (11) -C (6) -P (1)	121.3 (2)
C (8) -C (7) -C (6)	119.6 (3)
C (8) -C (7) -H (7A)	120.2
C (6) -C (7) -H (7A)	120.2
C (9) -C (8) -C (7)	120.7 (3)
C (9) -C (8) -H (8A)	119.6
C (7) -C (8) -H (8A)	119.6
C (8) -C (9) -C (10)	120.2 (3)
C (8) -C (9) -H (9A)	119.9
C (10) -C (9) -H (9A)	119.9
C (9) -C (10) -C (11)	119.8 (3)
C (9) -C (10) -H (10A)	120.1
C (11) -C (10) -H (10A)	120.1
C (10) -C (11) -C (6)	119.9 (3)
C (10) -C (11) -H (11A)	120.1
C (6) -C (11) -H (11A)	120.1
C (13) -C (12) -C (17)	118.8 (3)
C (13) -C (12) -P (1)	122.5 (2)
C (17) -C (12) -P (1)	118.6 (2)

*IV Experimenteller Teil*

---

C(14)-C(13)-C(12)	120.5 (3)
C(14)-C(13)-H(13A)	119.8
C(12)-C(13)-H(13A)	119.8
C(13)-C(14)-C(15)	119.9 (3)
C(13)-C(14)-H(14A)	120.0
C(15)-C(14)-H(14A)	120.0
C(16)-C(15)-C(14)	119.9 (3)
C(16)-C(15)-H(15A)	120.1
C(14)-C(15)-H(15A)	120.1
C(17)-C(16)-C(15)	120.1 (3)
C(17)-C(16)-H(16A)	119.9
C(15)-C(16)-H(16A)	119.9
C(16)-C(17)-C(12)	120.8 (3)
C(16)-C(17)-H(17A)	119.6
C(12)-C(17)-H(17A)	119.6
C(1)-N(1)-C(2)	110.2 (3)
C(1)-N(1)-C(4)	123.5 (3)
C(2)-N(1)-C(4)	126.1 (2)
C(1)-N(2)-C(3)	110.1 (2)
C(1)-N(2)-C(5)	124.1 (2)
C(3)-N(2)-C(5)	125.7 (3)
C(3)-P(1)-C(12)	101.78 (14)
C(3)-P(1)-C(6)	105.17 (14)
C(12)-P(1)-C(6)	107.83 (13)
C(3)-P(1)-Se(1)	113.91 (10)
C(12)-P(1)-Se(1)	114.00 (10)
C(6)-P(1)-Se(1)	113.16 (10)

---

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for SUS-127.  
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	27 (2)	14 (1)	22 (2)	0 (2)	-6 (2)	-2 (1)
C(2)	18 (2)	18 (2)	23 (2)	1 (1)	-5 (1)	-2 (1)
C(3)	17 (2)	16 (2)	24 (2)	-1 (1)	-7 (1)	-1 (1)
C(4)	29 (2)	35 (2)	22 (2)	-7 (2)	3 (2)	-1 (2)
C(5)	22 (2)	37 (2)	35 (2)	-3 (2)	0 (2)	2 (2)
C(6)	22 (2)	21 (2)	18 (2)	-3 (2)	-3 (2)	1 (1)
C(7)	41 (2)	31 (2)	24 (2)	-2 (2)	-1 (2)	5 (2)
C(8)	45 (2)	39 (2)	26 (2)	-7 (2)	8 (2)	12 (2)
C(9)	35 (2)	23 (2)	37 (2)	-6 (2)	-2 (2)	9 (2)
C(10)	31 (2)	22 (2)	26 (2)	2 (2)	-7 (2)	6 (1)
C(11)	28 (2)	25 (2)	19 (2)	-3 (2)	1 (2)	2 (1)
C(12)	24 (2)	25 (2)	15 (2)	-3 (1)	-3 (1)	0 (1)
C(13)	31 (2)	21 (2)	22 (2)	-2 (2)	-3 (2)	2 (1)
C(14)	32 (2)	27 (2)	28 (2)	-6 (2)	-1 (2)	-6 (2)
C(15)	26 (2)	39 (2)	26 (2)	-8 (2)	-5 (2)	-1 (2)
C(16)	30 (2)	29 (2)	28 (2)	-4 (2)	-10 (2)	4 (2)
C(17)	32 (2)	23 (2)	28 (2)	0 (2)	-7 (2)	-1 (2)
N(1)	18 (1)	20 (1)	22 (1)	-1 (1)	1 (1)	0 (1)
N(2)	18 (1)	21 (1)	25 (1)	-1 (1)	0 (1)	1 (1)
P(1)	24 (1)	20 (1)	21 (1)	0 (1)	-2 (1)	2 (1)
S(1)	28 (1)	29 (1)	30 (1)	-3 (1)	-10 (1)	-5 (1)
Se(1)	38 (1)	31 (1)	36 (1)	12 (1)	2 (1)	-2 (1)

## IV Experimenteller Teil

Table 5. Hydrogen coordinates (  $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for SUS-127.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	2234	719	7129	24
H(4A)	2726	1306	9627	34
H(4B)	2828	922	10445	34
H(4C)	2165	983	9534	34
H(5C)	4501	673	5582	37
H(5B)	4620	372	6766	37
H(5A)	4823	803	6996	37
H(7A)	3840	113	2594	38
H(8A)	4371	-471	2408	44
H(9A)	4384	-883	4226	38
H(10A)	3866	-717	6271	32
H(11A)	3337	-130	6486	29
H(13A)	2182	-125	4960	29
H(14A)	1006	-185	4793	35
H(15A)	335	344	4379	36
H(16A)	849	925	3978	35
H(17A)	2018	982	4073	33

Table 6. Torsion angles [deg] for SUS-127.

N(1)-C(2)-C(3)-N(2)	0.2(3)
N(1)-C(2)-C(3)-P(1)	-169.9(2)
C(11)-C(6)-C(7)-C(8)	0.7(4)
P(1)-C(6)-C(7)-C(8)	179.5(2)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-0.2(5)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-0.2(5)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-0.1(5)
C(9)-C(10)-C(11)-C(6)	0.7(5)
C(7)-C(6)-C(11)-C(10)	-1.0(4)
P(1)-C(6)-C(11)-C(10)	-179.7(2)
C(17)-C(12)-C(13)-C(14)	1.3(5)
P(1)-C(12)-C(13)-C(14)	177.2(2)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-2.3(5)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	2.2(5)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-1.1(5)
C(15)-C(16)-C(17)-C(12)	0.1(5)
C(13)-C(12)-C(17)-C(16)	-0.2(5)
P(1)-C(12)-C(17)-C(16)	-176.3(2)
N(2)-C(1)-N(1)-C(2)	0.6(3)
S(1)-C(1)-N(1)-C(2)	-178.4(2)
N(2)-C(1)-N(1)-C(4)	-176.4(3)
S(1)-C(1)-N(1)-C(4)	4.6(4)
C(3)-C(2)-N(1)-C(1)	-0.5(3)
C(3)-C(2)-N(1)-C(4)	176.4(3)
N(1)-C(1)-N(2)-C(3)	-0.4(3)
S(1)-C(1)-N(2)-C(3)	178.6(2)
N(1)-C(1)-N(2)-C(5)	-178.4(3)
S(1)-C(1)-N(2)-C(5)	0.6(4)

C (2) -C (3) -N (2) -C (1)	0.1 (3)
P (1) -C (3) -N (2) -C (1)	170.7 (2)
C (2) -C (3) -N (2) -C (5)	178.0 (3)
P (1) -C (3) -N (2) -C (5)	-11.4 (4)
C (2) -C (3) -P (1) -C (12)	-13.4 (3)
N (2) -C (3) -P (1) -C (12)	178.2 (2)
C (2) -C (3) -P (1) -C (6)	-125.8 (3)
N (2) -C (3) -P (1) -C (6)	65.9 (3)
C (2) -C (3) -P (1) -Se (1)	109.7 (3)
N (2) -C (3) -P (1) -Se (1)	-58.6 (3)
C (13) -C (12) -P (1) -C (3)	-90.1 (3)
C (17) -C (12) -P (1) -C (3)	85.8 (3)
C (13) -C (12) -P (1) -C (6)	20.2 (3)
C (17) -C (12) -P (1) -C (6)	-163.8 (2)
C (13) -C (12) -P (1) -Se (1)	146.8 (2)
C (17) -C (12) -P (1) -Se (1)	-37.3 (3)
C (7) -C (6) -P (1) -C (3)	-149.6 (2)
C (11) -C (6) -P (1) -C (3)	29.1 (3)
C (7) -C (6) -P (1) -C (12)	102.4 (2)
C (11) -C (6) -P (1) -C (12)	-78.9 (3)
C (7) -C (6) -P (1) -Se (1)	-24.6 (3)
C (11) -C (6) -P (1) -Se (1)	154.1 (2)

---

**IV.9.12 1-Isopropyl-3-methyl-4-diphenylselenophosphoryl-imidazol-2-thion (157):**

Dafür, dass es so viele unabhängige Moleküle sind, ist die Struktur recht gut. B1, GS,  
24.11.2009

---

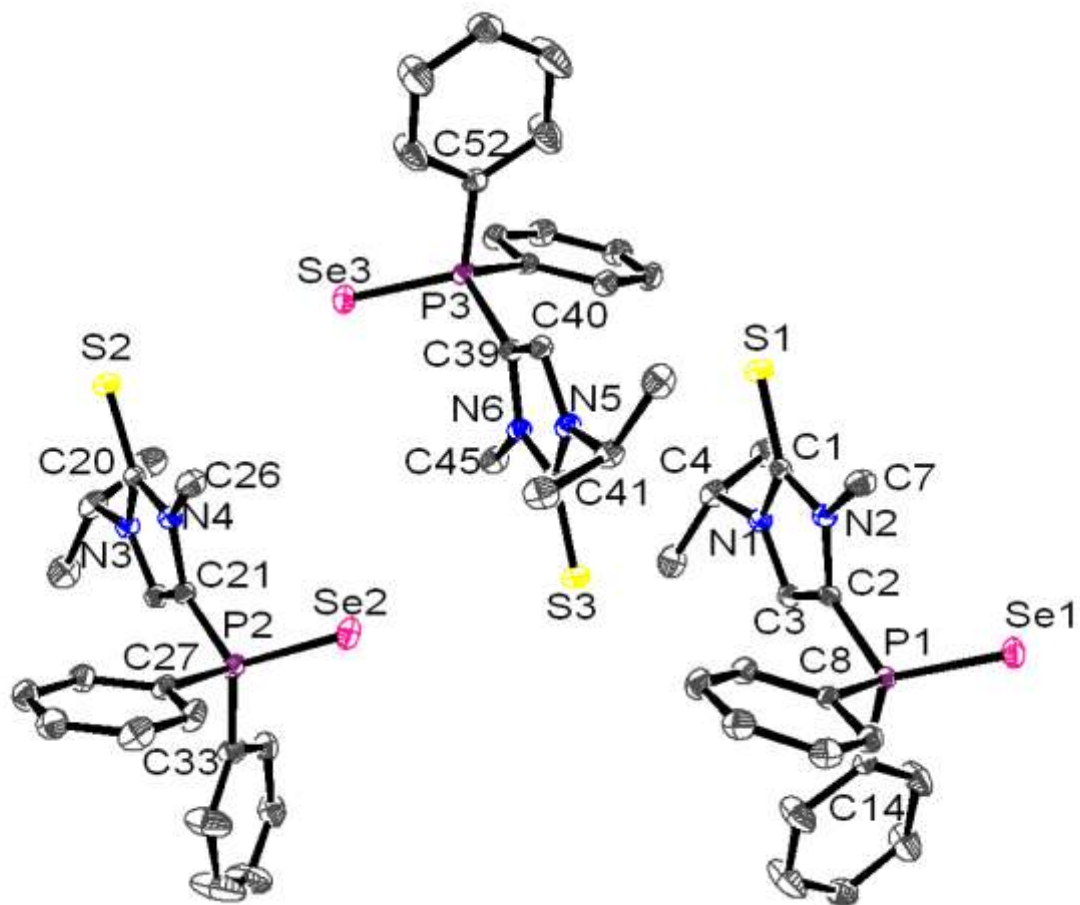


Table 1. Crystal data and structure refinement for SUS-EK4a.

Identification code	GSTR117, Greg1066f
Device Type	Bruker X8-KappaApexII
Empirical formula	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> P S Se
Formula weight	419.37
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C 2/c
Unit cell dimensions	a = 49.257(2) Å    alpha = 90 deg. b = 8.8837(4) Å    beta = 105.1780(10) deg. c = 27.5328(13) Å    gamma = 90 deg.
Volume	11627.8(9) Å <sup>3</sup>

## IV Experimenteller Teil

---

Z, Calculated density	24, 1.437 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	2.131 mm <sup>-1</sup>
F(000)	5136
Crystal size	0.40 x 0.10 x 0.10 mm
Theta range for data collection	1.55 to 28.00 deg.
Limiting indices	-62<=h<=64, -9<=k<=11, -36<=l<=35
Reflections collected / unique	35352 / 14008 [R(int) = 0.0334]
Completeness to theta = 28.00	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8152 and 0.4828
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	14008 / 0 / 658
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.015
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0390, wR2 = 0.0928
R indices (all data)	R1 = 0.0557, wR2 = 0.1007
Largest diff. peak and hole	1.367 and -0.567 e.A <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for SUS-EK4a. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	3144(1)	4892(3)	961(1)	15(1)
C(2)	2716(1)	5915(3)	895(1)	14(1)
C(3)	2902(1)	7056(3)	920(1)	15(1)
C(4)	3433(1)	7242(3)	1002(1)	19(1)
C(5)	3421(1)	8802(3)	1218(1)	25(1)
C(6)	3501(1)	7281(3)	493(1)	25(1)
C(7)	2759(1)	3045(3)	905(1)	21(1)
C(8)	2300(1)	5183(3)	1402(1)	14(1)
C(9)	2040(1)	4579(3)	1416(1)	18(1)
C(10)	2008(1)	3904(3)	1853(1)	21(1)
C(11)	2234(1)	3833(3)	2278(1)	22(1)
C(12)	2492(1)	4463(3)	2269(1)	21(1)
C(13)	2526(1)	5138(3)	1833(1)	18(1)
C(14)	2273(1)	7995(3)	845(1)	15(1)
C(15)	2284(1)	8726(3)	1298(1)	34(1)
C(16)	2215(1)	10244(3)	1300(1)	41(1)
C(17)	2135(1)	11031(3)	853(1)	25(1)
C(18)	2129(1)	10327(3)	406(1)	32(1)
C(19)	2197(1)	8812(3)	403(1)	30(1)

## IV Experimenteller Teil

---

C(20)	4823(1)	9761(3)	4297(1)	17(1)
C(21)	4384(1)	10689(3)	4182(1)	16(1)
C(22)	4563(1)	11865(3)	4220(1)	18(1)
C(23)	5095(1)	12164(3)	4346(1)	23(1)
C(24)	5180(1)	12183(4)	3851(1)	33(1)
C(25)	5065(1)	13724(3)	4540(1)	30(1)
C(26)	4447(1)	7833(3)	4212(1)	24(1)
C(27)	3958(1)	9894(3)	4657(1)	17(1)
C(28)	4161(1)	10131(3)	5109(1)	21(1)
C(29)	4121(1)	9544(3)	5552(1)	24(1)
C(30)	3878(1)	8738(3)	5548(1)	26(1)
C(31)	3676(1)	8517(3)	5101(1)	27(1)
C(32)	3714(1)	9083(3)	4654(1)	24(1)
C(33)	3907(1)	12625(3)	4063(1)	21(1)
C(34)	3730(1)	13095(4)	4349(1)	44(1)
C(35)	3622(1)	14551(4)	4287(2)	60(1)
C(36)	3696(1)	15538(4)	3954(1)	46(1)
C(37)	3866(1)	15059(3)	3666(1)	27(1)
C(38)	3970(1)	13598(3)	3713(1)	23(1)
C(39)	3956(1)	4121(3)	2401(1)	15(1)
C(40)	3772(1)	2997(3)	2412(1)	16(1)
C(41)	3532(1)	5167(3)	2356(1)	15(1)
C(42)	3250(1)	2836(3)	2379(1)	19(1)
C(43)	3211(1)	2772(3)	2910(1)	26(1)
C(44)	3245(1)	1296(3)	2142(1)	25(1)
C(45)	3917(1)	6987(3)	2354(1)	20(1)
C(46)	4368(1)	4804(3)	1878(1)	15(1)
C(47)	4145(1)	4741(3)	1444(1)	20(1)
C(48)	4177(1)	5362(3)	997(1)	22(1)
C(49)	4427(1)	6056(3)	986(1)	23(1)
C(50)	4650(1)	6100(3)	1415(1)	22(1)
C(51)	4622(1)	5466(3)	1861(1)	19(1)
C(52)	4400(1)	2020(3)	2451(1)	17(1)
C(53)	4501(1)	1254(3)	2894(1)	40(1)
C(54)	4575(1)	-253(3)	2896(1)	43(1)
C(55)	4549(1)	-996(3)	2456(1)	29(1)
C(56)	4440(1)	-268(4)	2005(1)	57(1)
C(57)	4365(1)	1238(4)	2000(1)	48(1)
N(1)	3163(1)	6433(2)	957(1)	15(1)
N(2)	2868(1)	4575(2)	920(1)	16(1)
N(3)	4831(1)	11296(2)	4285(1)	17(1)
N(4)	4547(1)	9382(2)	4231(1)	17(1)
N(5)	3514(1)	3639(2)	2384(1)	16(1)
N(6)	3805(1)	5470(2)	2366(1)	16(1)
P(1)	2345(1)	5999(1)	824(1)	13(1)
P(2)	4009(1)	10670(1)	4078(1)	16(1)
P(3)	4326(1)	4019(1)	2462(1)	14(1)
S(1)	3404(1)	3636(1)	1002(1)	21(1)
S(2)	5095(1)	8565(1)	4373(1)	23(1)
S(3)	3272(1)	6429(1)	2321(1)	20(1)
Se(1)	2106(1)	4912(1)	170(1)	20(1)
Se(2)	3799(1)	9491(1)	3421(1)	23(1)
Se(3)	4569(1)	5113(1)	3112(1)	19(1)

---

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for SUS-EK4a.

---

C(1)-N(2)	1.364(3)
C(1)-N(1)	1.372(3)

## *IV Experimenteller Teil*

---

C (1) -S (1)	1.680 (2)
C (2) -C (3)	1.355 (3)
C (2) -N (2)	1.398 (3)
C (2) -P (1)	1.791 (2)
C (3) -N (1)	1.380 (3)
C (3) -H (3A)	0.9500
C (4) -N (1)	1.485 (3)
C (4) -C (5)	1.515 (4)
C (4) -C (6)	1.524 (3)
C (4) -H (4A)	1.0000
C (5) -H (5A)	0.9800
C (5) -H (5B)	0.9800
C (5) -H (5C)	0.9800
C (6) -H (6A)	0.9800
C (6) -H (6B)	0.9800
C (6) -H (6C)	0.9800
C (7) -N (2)	1.459 (3)
C (7) -H (7A)	0.9800
C (7) -H (7B)	0.9800
C (7) -H (7C)	0.9800
C (8) -C (9)	1.397 (3)
C (8) -C (13)	1.400 (3)
C (8) -P (1)	1.815 (2)
C (9) -C (10)	1.390 (3)
C (9) -H (9A)	0.9500
C (10) -C (11)	1.389 (3)
C (10) -H (10A)	0.9500
C (11) -C (12)	1.392 (4)
C (11) -H (11A)	0.9500
C (12) -C (13)	1.392 (3)
C (12) -H (12A)	0.9500
C (13) -H (13A)	0.9500
C (14) -C (19)	1.382 (3)
C (14) -C (15)	1.395 (3)
C (14) -P (1)	1.812 (3)
C (15) -C (16)	1.392 (4)
C (15) -H (15A)	0.9500
C (16) -C (17)	1.380 (4)
C (16) -H (16A)	0.9500
C (17) -C (18)	1.374 (4)
C (17) -H (17A)	0.9500
C (18) -C (19)	1.387 (4)
C (18) -H (18A)	0.9500
C (19) -H (19A)	0.9500
C (20) -N (4)	1.363 (3)
C (20) -N (3)	1.365 (3)
C (20) -S (2)	1.679 (2)
C (21) -C (22)	1.354 (3)
C (21) -N (4)	1.399 (3)
C (21) -P (2)	1.794 (2)
C (22) -N (3)	1.380 (3)
C (22) -H (22A)	0.9500
C (23) -N (3)	1.484 (3)
C (23) -C (25)	1.506 (4)
C (23) -C (24)	1.526 (4)
C (23) -H (23A)	1.0000
C (24) -H (24A)	0.9800
C (24) -H (24B)	0.9800
C (24) -H (24C)	0.9800
C (25) -H (25A)	0.9800



## IV Experimenteller Teil

---

C (25) -H (25B)	0.9800
C (25) -H (25C)	0.9800
C (26) -N (4)	1.459 (3)
C (26) -H (26A)	0.9800
C (26) -H (26B)	0.9800
C (26) -H (26C)	0.9800
C (27) -C (28)	1.395 (3)
C (27) -C (32)	1.398 (3)
C (27) -P (2)	1.813 (2)
C (28) -C (29)	1.390 (3)
C (28) -H (28A)	0.9500
C (29) -C (30)	1.390 (4)
C (29) -H (29A)	0.9500
C (30) -C (31)	1.380 (4)
C (30) -H (30A)	0.9500
C (31) -C (32)	1.388 (4)
C (31) -H (31A)	0.9500
C (32) -H (32A)	0.9500
C (33) -C (34)	1.384 (4)
C (33) -C (38)	1.389 (3)
C (33) -P (2)	1.805 (3)
C (34) -C (35)	1.393 (5)
C (34) -H (34A)	0.9500
C (35) -C (36)	1.385 (5)
C (35) -H (35A)	0.9500
C (36) -C (37)	1.362 (4)
C (36) -H (36A)	0.9500
C (37) -C (38)	1.389 (4)
C (37) -H (37A)	0.9500
C (38) -H (38A)	0.9500
C (39) -C (40)	1.357 (3)
C (39) -N (6)	1.402 (3)
C (39) -P (3)	1.788 (2)
C (40) -N (5)	1.375 (3)
C (40) -H (40A)	0.9500
C (41) -N (6)	1.361 (3)
C (41) -N (5)	1.364 (3)
C (41) -S (3)	1.687 (2)
C (42) -N (5)	1.482 (3)
C (42) -C (44)	1.513 (4)
C (42) -C (43)	1.526 (3)
C (42) -H (42A)	1.0000
C (43) -H (43A)	0.9800
C (43) -H (43B)	0.9800
C (43) -H (43C)	0.9800
C (44) -H (44A)	0.9800
C (44) -H (44B)	0.9800
C (44) -H (44C)	0.9800
C (45) -N (6)	1.460 (3)
C (45) -H (45A)	0.9800
C (45) -H (45B)	0.9800
C (45) -H (45C)	0.9800
C (46) -C (51)	1.395 (3)
C (46) -C (47)	1.396 (3)
C (46) -P (3)	1.813 (2)
C (47) -C (48)	1.393 (3)
C (47) -H (47A)	0.9500
C (48) -C (49)	1.388 (4)
C (48) -H (48A)	0.9500
C (49) -C (50)	1.386 (3)

## IV Experimenteller Teil

---

C (49) -H (49A)	0.9500
C (50) -C (51)	1.390 (3)
C (50) -H (50A)	0.9500
C (51) -H (51A)	0.9500
C (52) -C (53)	1.372 (4)
C (52) -C (57)	1.393 (4)
C (52) -P (3)	1.814 (3)
C (53) -C (54)	1.386 (4)
C (53) -H (53A)	0.9500
C (54) -C (55)	1.356 (4)
C (54) -H (54A)	0.9500
C (55) -C (56)	1.378 (4)
C (55) -H (55A)	0.9500
C (56) -C (57)	1.388 (4)
C (56) -H (56A)	0.9500
C (57) -H (57A)	0.9500
P (1) -Se (1)	2.1083 (6)
P (2) -Se (2)	2.1108 (7)
P (3) -Se (3)	2.1096 (6)
N (2) -C (1) -N (1)	105.9 (2)
N (2) -C (1) -S (1)	126.47 (19)
N (1) -C (1) -S (1)	127.65 (18)
C (3) -C (2) -N (2)	106.8 (2)
C (3) -C (2) -P (1)	129.13 (19)
N (2) -C (2) -P (1)	124.04 (18)
C (2) -C (3) -N (1)	107.9 (2)
C (2) -C (3) -H (3A)	126.1
N (1) -C (3) -H (3A)	126.1
N (1) -C (4) -C (5)	110.5 (2)
N (1) -C (4) -C (6)	109.9 (2)
C (5) -C (4) -C (6)	112.4 (2)
N (1) -C (4) -H (4A)	107.9
C (5) -C (4) -H (4A)	107.9
C (6) -C (4) -H (4A)	107.9
C (4) -C (5) -H (5A)	109.5
C (4) -C (5) -H (5B)	109.5
H (5A) -C (5) -H (5B)	109.5
C (4) -C (5) -H (5C)	109.5
H (5A) -C (5) -H (5C)	109.5
H (5B) -C (5) -H (5C)	109.5
C (4) -C (6) -H (6A)	109.5
C (4) -C (6) -H (6B)	109.5
H (6A) -C (6) -H (6B)	109.5
C (4) -C (6) -H (6C)	109.5
H (6A) -C (6) -H (6C)	109.5
H (6B) -C (6) -H (6C)	109.5
N (2) -C (7) -H (7A)	109.5
N (2) -C (7) -H (7B)	109.5
H (7A) -C (7) -H (7B)	109.5
N (2) -C (7) -H (7C)	109.5
H (7A) -C (7) -H (7C)	109.5
H (7B) -C (7) -H (7C)	109.5
C (9) -C (8) -C (13)	119.8 (2)
C (9) -C (8) -P (1)	119.98 (17)
C (13) -C (8) -P (1)	120.16 (18)
C (10) -C (9) -C (8)	120.2 (2)
C (10) -C (9) -H (9A)	119.9
C (8) -C (9) -H (9A)	119.9
C (11) -C (10) -C (9)	120.0 (2)

## *IV Experimenteller Teil*

---

C (11) -C (10) -H (10A)	120.0
C (9) -C (10) -H (10A)	120.0
C (10) -C (11) -C (12)	120.0 (2)
C (10) -C (11) -H (11A)	120.0
C (12) -C (11) -H (11A)	120.0
C (11) -C (12) -C (13)	120.4 (2)
C (11) -C (12) -H (12A)	119.8
C (13) -C (12) -H (12A)	119.8
C (12) -C (13) -C (8)	119.5 (2)
C (12) -C (13) -H (13A)	120.3
C (8) -C (13) -H (13A)	120.3
C (19) -C (14) -C (15)	118.8 (2)
C (19) -C (14) -P (1)	119.73 (19)
C (15) -C (14) -P (1)	121.44 (19)
C (16) -C (15) -C (14)	120.1 (3)
C (16) -C (15) -H (15A)	119.9
C (14) -C (15) -H (15A)	119.9
C (17) -C (16) -C (15)	120.0 (3)
C (17) -C (16) -H (16A)	120.0
C (15) -C (16) -H (16A)	120.0
C (18) -C (17) -C (16)	120.2 (3)
C (18) -C (17) -H (17A)	119.9
C (16) -C (17) -H (17A)	119.9
C (17) -C (18) -C (19)	119.9 (3)
C (17) -C (18) -H (18A)	120.1
C (19) -C (18) -H (18A)	120.1
C (14) -C (19) -C (18)	120.9 (2)
C (14) -C (19) -H (19A)	119.5
C (18) -C (19) -H (19A)	119.5
N (4) -C (20) -N (3)	106.1 (2)
N (4) -C (20) -S (2)	126.49 (19)
N (3) -C (20) -S (2)	127.37 (19)
C (22) -C (21) -N (4)	106.6 (2)
C (22) -C (21) -P (2)	130.00 (19)
N (4) -C (21) -P (2)	123.39 (18)
C (21) -C (22) -N (3)	108.0 (2)
C (21) -C (22) -H (22A)	126.0
N (3) -C (22) -H (22A)	126.0
N (3) -C (23) -C (25)	110.8 (2)
N (3) -C (23) -C (24)	109.9 (2)
C (25) -C (23) -C (24)	112.4 (2)
N (3) -C (23) -H (23A)	107.9
C (25) -C (23) -H (23A)	107.9
C (24) -C (23) -H (23A)	107.9
C (23) -C (24) -H (24A)	109.5
C (23) -C (24) -H (24B)	109.5
H (24A) -C (24) -H (24B)	109.5
C (23) -C (24) -H (24C)	109.5
H (24A) -C (24) -H (24C)	109.5
H (24B) -C (24) -H (24C)	109.5
C (23) -C (25) -H (25A)	109.5
C (23) -C (25) -H (25B)	109.5
H (25A) -C (25) -H (25B)	109.5
C (23) -C (25) -H (25C)	109.5
H (25A) -C (25) -H (25C)	109.5
H (25B) -C (25) -H (25C)	109.5
N (4) -C (26) -H (26A)	109.5
N (4) -C (26) -H (26B)	109.5
H (26A) -C (26) -H (26B)	109.5
N (4) -C (26) -H (26C)	109.5

## *IV Experimenteller Teil*

---

H (26A) -C (26) -H (26C)	109.5
H (26B) -C (26) -H (26C)	109.5
C (28) -C (27) -C (32)	119.9 (2)
C (28) -C (27) -P (2)	119.55 (18)
C (32) -C (27) -P (2)	120.54 (18)
C (29) -C (28) -C (27)	119.4 (2)
C (29) -C (28) -H (28A)	120.3
C (27) -C (28) -H (28A)	120.3
C (30) -C (29) -C (28)	120.4 (2)
C (30) -C (29) -H (29A)	119.8
C (28) -C (29) -H (29A)	119.8
C (31) -C (30) -C (29)	120.1 (2)
C (31) -C (30) -H (30A)	120.0
C (29) -C (30) -H (30A)	120.0
C (30) -C (31) -C (32)	120.2 (2)
C (30) -C (31) -H (31A)	119.9
C (32) -C (31) -H (31A)	119.9
C (31) -C (32) -C (27)	119.9 (2)
C (31) -C (32) -H (32A)	120.0
C (27) -C (32) -H (32A)	120.0
C (34) -C (33) -C (38)	119.7 (3)
C (34) -C (33) -P (2)	119.3 (2)
C (38) -C (33) -P (2)	120.3 (2)
C (33) -C (34) -C (35)	119.1 (3)
C (33) -C (34) -H (34A)	120.4
C (35) -C (34) -H (34A)	120.4
C (36) -C (35) -C (34)	120.8 (3)
C (36) -C (35) -H (35A)	119.6
C (34) -C (35) -H (35A)	119.6
C (37) -C (36) -C (35)	119.7 (3)
C (37) -C (36) -H (36A)	120.1
C (35) -C (36) -H (36A)	120.1
C (36) -C (37) -C (38)	120.3 (3)
C (36) -C (37) -H (37A)	119.8
C (38) -C (37) -H (37A)	119.8
C (37) -C (38) -C (33)	120.2 (3)
C (37) -C (38) -H (38A)	119.9
C (33) -C (38) -H (38A)	119.9
C (40) -C (39) -N (6)	106.4 (2)
C (40) -C (39) -P (3)	129.28 (19)
N (6) -C (39) -P (3)	124.19 (18)
C (39) -C (40) -N (5)	107.9 (2)
C (39) -C (40) -H (40A)	126.0
N (5) -C (40) -H (40A)	126.0
N (6) -C (41) -N (5)	105.9 (2)
N (6) -C (41) -S (3)	126.86 (19)
N (5) -C (41) -S (3)	127.20 (18)
N (5) -C (42) -C (44)	110.7 (2)
N (5) -C (42) -C (43)	109.7 (2)
C (44) -C (42) -C (43)	112.8 (2)
N (5) -C (42) -H (42A)	107.8
C (44) -C (42) -H (42A)	107.8
C (43) -C (42) -H (42A)	107.8
C (42) -C (43) -H (43A)	109.5
C (42) -C (43) -H (43B)	109.5
H (43A) -C (43) -H (43B)	109.5
C (42) -C (43) -H (43C)	109.5
H (43A) -C (43) -H (43C)	109.5
H (43B) -C (43) -H (43C)	109.5
C (42) -C (44) -H (44A)	109.5

## *IV Experimenteller Teil*

---

C (42) -C (44) -H (44B)	109.5
H (44A) -C (44) -H (44B)	109.5
C (42) -C (44) -H (44C)	109.5
H (44A) -C (44) -H (44C)	109.5
H (44B) -C (44) -H (44C)	109.5
N (6) -C (45) -H (45A)	109.5
N (6) -C (45) -H (45B)	109.5
H (45A) -C (45) -H (45B)	109.5
N (6) -C (45) -H (45C)	109.5
H (45A) -C (45) -H (45C)	109.5
H (45B) -C (45) -H (45C)	109.5
C (51) -C (46) -C (47)	119.9 (2)
C (51) -C (46) -P (3)	120.16 (17)
C (47) -C (46) -P (3)	119.89 (18)
C (48) -C (47) -C (46)	119.7 (2)
C (48) -C (47) -H (47A)	120.1
C (46) -C (47) -H (47A)	120.1
C (49) -C (48) -C (47)	120.0 (2)
C (49) -C (48) -H (48A)	120.0
C (47) -C (48) -H (48A)	120.0
C (50) -C (49) -C (48)	120.3 (2)
C (50) -C (49) -H (49A)	119.8
C (48) -C (49) -H (49A)	119.8
C (49) -C (50) -C (51)	120.1 (2)
C (49) -C (50) -H (50A)	119.9
C (51) -C (50) -H (50A)	119.9
C (50) -C (51) -C (46)	119.8 (2)
C (50) -C (51) -H (51A)	120.1
C (46) -C (51) -H (51A)	120.1
C (53) -C (52) -C (57)	118.4 (3)
C (53) -C (52) -P (3)	119.9 (2)
C (57) -C (52) -P (3)	121.7 (2)
C (52) -C (53) -C (54)	121.1 (3)
C (52) -C (53) -H (53A)	119.5
C (54) -C (53) -H (53A)	119.5
C (55) -C (54) -C (53)	120.2 (3)
C (55) -C (54) -H (54A)	119.9
C (53) -C (54) -H (54A)	119.9
C (54) -C (55) -C (56)	120.0 (3)
C (54) -C (55) -H (55A)	120.0
C (56) -C (55) -H (55A)	120.0
C (55) -C (56) -C (57)	120.0 (3)
C (55) -C (56) -H (56A)	120.0
C (57) -C (56) -H (56A)	120.0
C (56) -C (57) -C (52)	120.2 (3)
C (56) -C (57) -H (57A)	119.9
C (52) -C (57) -H (57A)	119.9
C (1) -N (1) -C (3)	109.7 (2)
C (1) -N (1) -C (4)	122.9 (2)
C (3) -N (1) -C (4)	127.4 (2)
C (1) -N (2) -C (2)	109.7 (2)
C (1) -N (2) -C (7)	123.2 (2)
C (2) -N (2) -C (7)	127.10 (19)
C (20) -N (3) -C (22)	109.6 (2)
C (20) -N (3) -C (23)	123.2 (2)
C (22) -N (3) -C (23)	127.2 (2)
C (20) -N (4) -C (21)	109.6 (2)
C (20) -N (4) -C (26)	123.6 (2)
C (21) -N (4) -C (26)	126.8 (2)
C (41) -N (5) -C (40)	110.1 (2)

C(41)-N(5)-C(42)	123.3(2)
C(40)-N(5)-C(42)	126.6(2)
C(41)-N(6)-C(39)	109.7(2)
C(41)-N(6)-C(45)	124.0(2)
C(39)-N(6)-C(45)	126.30(19)
C(2)-P(1)-C(14)	103.90(11)
C(2)-P(1)-C(8)	104.04(10)
C(14)-P(1)-C(8)	107.05(11)
C(2)-P(1)-Se(1)	113.56(8)
C(14)-P(1)-Se(1)	113.92(8)
C(8)-P(1)-Se(1)	113.42(8)
C(21)-P(2)-C(33)	105.20(12)
C(21)-P(2)-C(27)	103.72(11)
C(33)-P(2)-C(27)	106.50(11)
C(21)-P(2)-Se(2)	113.26(8)
C(33)-P(2)-Se(2)	112.82(8)
C(27)-P(2)-Se(2)	114.46(8)
C(39)-P(3)-C(46)	104.18(10)
C(39)-P(3)-C(52)	104.52(11)
C(46)-P(3)-C(52)	106.98(11)
C(39)-P(3)-Se(3)	113.24(8)
C(46)-P(3)-Se(3)	113.81(8)
C(52)-P(3)-Se(3)	113.25(8)

---

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for SUS-EK4a. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	17(1)	17(1)	13(1)	-2(1)	5(1)	1(1)
C(2)	17(1)	15(1)	12(1)	-1(1)	5(1)	3(1)
C(3)	18(1)	15(1)	13(1)	2(1)	5(1)	2(1)
C(4)	17(1)	20(1)	22(1)	4(1)	6(1)	-1(1)
C(5)	23(1)	24(1)	28(1)	1(1)	5(1)	-7(1)
C(6)	23(1)	30(2)	26(1)	7(1)	13(1)	1(1)
C(7)	18(1)	14(1)	32(1)	-2(1)	6(1)	-1(1)
C(8)	17(1)	13(1)	14(1)	1(1)	5(1)	2(1)
C(9)	16(1)	20(1)	18(1)	0(1)	4(1)	0(1)
C(10)	19(1)	20(1)	26(1)	3(1)	11(1)	-3(1)
C(11)	27(1)	23(1)	19(1)	6(1)	11(1)	4(1)
C(12)	21(1)	28(1)	14(1)	4(1)	3(1)	2(1)
C(13)	17(1)	20(1)	17(1)	2(1)	5(1)	0(1)
C(14)	13(1)	16(1)	17(1)	0(1)	4(1)	2(1)
C(15)	63(2)	21(2)	20(1)	2(1)	13(1)	8(1)
C(16)	78(3)	23(2)	23(1)	-2(1)	19(2)	9(2)
C(17)	30(1)	17(1)	28(1)	3(1)	10(1)	3(1)
C(18)	54(2)	19(1)	20(1)	6(1)	5(1)	3(1)
C(19)	54(2)	20(1)	16(1)	0(1)	8(1)	5(1)
C(20)	17(1)	20(1)	14(1)	0(1)	5(1)	2(1)
C(21)	16(1)	17(1)	15(1)	2(1)	4(1)	3(1)
C(22)	18(1)	18(1)	17(1)	2(1)	5(1)	2(1)
C(23)	17(1)	22(1)	29(1)	6(1)	5(1)	-3(1)
C(24)	26(1)	37(2)	41(2)	14(1)	19(1)	3(1)
C(25)	26(1)	24(2)	39(2)	2(1)	6(1)	-9(1)
C(26)	19(1)	17(1)	34(1)	-2(1)	1(1)	-1(1)

*IV Experimenteller Teil*

---

C(27)	16(1)	17(1)	18(1)	5(1)	5(1)	3(1)
C(28)	18(1)	23(1)	21(1)	1(1)	6(1)	-1(1)
C(29)	23(1)	32(2)	18(1)	2(1)	6(1)	1(1)
C(30)	28(1)	29(2)	22(1)	8(1)	11(1)	5(1)
C(31)	22(1)	27(2)	35(2)	10(1)	11(1)	-2(1)
C(32)	17(1)	29(2)	23(1)	6(1)	1(1)	-2(1)
C(33)	21(1)	20(1)	22(1)	6(1)	7(1)	4(1)
C(34)	66(2)	33(2)	47(2)	16(2)	40(2)	18(2)
C(35)	97(3)	40(2)	64(2)	20(2)	60(2)	35(2)
C(36)	72(2)	23(2)	55(2)	13(2)	37(2)	20(2)
C(37)	38(2)	21(1)	21(1)	5(1)	5(1)	-3(1)
C(38)	26(1)	25(1)	17(1)	1(1)	5(1)	0(1)
C(39)	17(1)	18(1)	12(1)	0(1)	5(1)	3(1)
C(40)	17(1)	17(1)	14(1)	1(1)	4(1)	3(1)
C(41)	15(1)	19(1)	13(1)	0(1)	4(1)	1(1)
C(42)	14(1)	20(1)	24(1)	5(1)	7(1)	-1(1)
C(43)	24(1)	28(2)	28(1)	5(1)	14(1)	-1(1)
C(44)	22(1)	24(2)	30(1)	1(1)	6(1)	-5(1)
C(45)	17(1)	17(1)	25(1)	2(1)	5(1)	-2(1)
C(46)	16(1)	14(1)	16(1)	2(1)	6(1)	2(1)
C(47)	17(1)	21(1)	20(1)	2(1)	5(1)	1(1)
C(48)	20(1)	27(2)	17(1)	4(1)	2(1)	3(1)
C(49)	27(1)	25(1)	21(1)	7(1)	12(1)	6(1)
C(50)	20(1)	22(1)	27(1)	4(1)	10(1)	-1(1)
C(51)	17(1)	20(1)	19(1)	1(1)	5(1)	-1(1)
C(52)	14(1)	18(1)	19(1)	0(1)	5(1)	1(1)
C(53)	80(2)	23(2)	18(1)	1(1)	13(1)	11(2)
C(54)	81(3)	22(2)	21(1)	6(1)	8(2)	10(2)
C(55)	41(2)	17(1)	31(1)	2(1)	11(1)	5(1)
C(56)	119(4)	25(2)	24(2)	-2(1)	14(2)	18(2)
C(57)	90(3)	28(2)	20(1)	1(1)	3(2)	15(2)
N(1)	15(1)	17(1)	14(1)	1(1)	5(1)	0(1)
N(2)	15(1)	15(1)	17(1)	-2(1)	4(1)	1(1)
N(3)	15(1)	20(1)	17(1)	2(1)	5(1)	0(1)
N(4)	15(1)	19(1)	18(1)	-1(1)	3(1)	1(1)
N(5)	13(1)	19(1)	17(1)	1(1)	5(1)	0(1)
N(6)	15(1)	17(1)	16(1)	1(1)	5(1)	1(1)
P(1)	13(1)	15(1)	12(1)	1(1)	3(1)	1(1)
P(2)	14(1)	17(1)	17(1)	3(1)	4(1)	1(1)
P(3)	13(1)	16(1)	14(1)	2(1)	4(1)	1(1)
S(1)	16(1)	22(1)	24(1)	-2(1)	5(1)	5(1)
S(2)	18(1)	25(1)	24(1)	-3(1)	4(1)	6(1)
S(3)	17(1)	21(1)	23(1)	-1(1)	6(1)	5(1)
Se(1)	22(1)	20(1)	14(1)	-1(1)	0(1)	-1(1)
Se(2)	22(1)	23(1)	19(1)	3(1)	-1(1)	-2(1)
Se(3)	19(1)	20(1)	16(1)	0(1)	1(1)	-1(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for SUS-EK4a.

	x	y	z	U(eq)
H(3A)	2860	8101	913	18
H(4A)	3585	6667	1241	23
H(5A)	3288	9427	973	38
H(5B)	3608	9259	1295	38

## *IV Experimenteller Teil*

---

H (5C)	3358	8728	1528	38
H (6A)	3685	7753	531	37
H (6B)	3356	7863	254	37
H (6C)	3505	6251	368	37
H (7A)	2717	2815	1226	32
H (7B)	2900	2334	849	32
H (7C)	2587	2957	631	32
H (9A)	1885	4629	1126	22
H (10A)	1831	3491	1861	25
H (11A)	2213	3354	2574	27
H (12A)	2644	4431	2563	26
H (13A)	2702	5565	1828	21
H (15A)	2339	8186	1606	41
H (16A)	2223	10740	1609	49
H (17A)	2084	12062	854	30
H (18A)	2079	10877	99	38
H (19A)	2191	8329	92	36
H (22A)	4513	12900	4204	21
H (23A)	5247	11635	4603	27
H (24A)	5365	12655	3904	49
H (24B)	5041	12758	3600	49
H (24C)	5188	11149	3732	49
H (25A)	4935	14308	4278	45
H (25B)	5249	14220	4630	45
H (25C)	4992	13659	4838	45
H (26A)	4608	7146	4297	36
H (26B)	4331	7608	3873	36
H (26C)	4335	7703	4455	36
H (28A)	4327	10690	5113	25
H (29A)	4260	9696	5861	29
H (30A)	3852	8337	5852	31
H (31A)	3509	7976	5100	33
H (32A)	3575	8921	4347	28
H (34A)	3683	12432	4585	53
H (35A)	3496	14871	4474	72
H (36A)	3629	16545	3926	56
H (37A)	3914	15729	3432	32
H (38A)	4083	13263	3504	27
H (40A)	3813	1951	2434	19
H (42A)	3090	3432	2166	23
H (43A)	3364	2179	3126	38
H (43B)	3030	2301	2902	38
H (43C)	3215	3795	3045	38
H (44A)	3057	860	2085	38
H (44B)	3382	642	2367	38
H (44C)	3293	1389	1820	38
H (45A)	3987	7101	2054	30
H (45B)	4071	7152	2656	30
H (45C)	3768	7725	2344	30
H (47A)	3973	4275	1453	23
H (48A)	4026	5311	700	26
H (49A)	4447	6502	684	28
H (50A)	4822	6564	1404	27
H (51A)	4776	5483	2154	22
H (53A)	4521	1764	3204	48
H (54A)	4643	-766	3206	51
H (55A)	4605	-2019	2459	35
H (56A)	4417	-797	1697	68
H (57A)	4289	1737	1689	57



Table 6. Torsion angles [deg] for SUS-EK4a.

N(2)-C(2)-C(3)-N(1)	0.2(2)
P(1)-C(2)-C(3)-N(1)	-177.86(16)
C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	-1.4(4)
P(1)-C(8)-C(9)-C(10)	177.65(19)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	0.2(4)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	1.2(4)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-1.4(4)
C(11)-C(12)-C(13)-C(8)	0.1(4)
C(9)-C(8)-C(13)-C(12)	1.3(4)
P(1)-C(8)-C(13)-C(12)	-177.8(2)
C(19)-C(14)-C(15)-C(16)	1.1(5)
P(1)-C(14)-C(15)-C(16)	-177.0(3)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	0.0(5)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-1.4(5)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	1.7(5)
C(15)-C(14)-C(19)-C(18)	-0.9(4)
P(1)-C(14)-C(19)-C(18)	177.3(2)
C(17)-C(18)-C(19)-C(14)	-0.5(5)
N(4)-C(21)-C(22)-N(3)	0.6(3)
P(2)-C(21)-C(22)-N(3)	-178.17(17)
C(32)-C(27)-C(28)-C(29)	0.6(4)
P(2)-C(27)-C(28)-C(29)	179.5(2)
C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	-0.5(4)
C(28)-C(29)-C(30)-C(31)	-0.2(4)
C(29)-C(30)-C(31)-C(32)	0.8(4)
C(30)-C(31)-C(32)-C(27)	-0.7(4)
C(28)-C(27)-C(32)-C(31)	0.0(4)
P(2)-C(27)-C(32)-C(31)	-178.9(2)
C(38)-C(33)-C(34)-C(35)	-1.4(5)
P(2)-C(33)-C(34)-C(35)	-171.4(3)
C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	-1.8(7)
C(34)-C(35)-C(36)-C(37)	3.2(7)
C(35)-C(36)-C(37)-C(38)	-1.4(5)
C(36)-C(37)-C(38)-C(33)	-1.9(4)
C(34)-C(33)-C(38)-C(37)	3.2(4)
P(2)-C(33)-C(38)-C(37)	173.2(2)
N(6)-C(39)-C(40)-N(5)	0.0(2)
P(3)-C(39)-C(40)-N(5)	175.81(17)
C(51)-C(46)-C(47)-C(48)	-1.1(4)
P(3)-C(46)-C(47)-C(48)	179.2(2)
C(46)-C(47)-C(48)-C(49)	-0.7(4)
C(47)-C(48)-C(49)-C(50)	1.7(4)
C(48)-C(49)-C(50)-C(51)	-0.8(4)
C(49)-C(50)-C(51)-C(46)	-0.9(4)
C(47)-C(46)-C(51)-C(50)	1.9(4)
P(3)-C(46)-C(51)-C(50)	-178.4(2)
C(57)-C(52)-C(53)-C(54)	1.7(5)
P(3)-C(52)-C(53)-C(54)	-176.1(3)
C(52)-C(53)-C(54)-C(55)	0.4(6)
C(53)-C(54)-C(55)-C(56)	-2.1(6)
C(54)-C(55)-C(56)-C(57)	1.8(6)
C(55)-C(56)-C(57)-C(52)	0.3(7)
C(53)-C(52)-C(57)-C(56)	-2.0(5)
P(3)-C(52)-C(57)-C(56)	175.7(3)
N(2)-C(1)-N(1)-C(3)	0.7(2)

## IV Experimenteller Teil

---

S (1) -C (1) -N (1) -C (3)	-179.73 (17)
N (2) -C (1) -N (1) -C (4)	179.07 (19)
S (1) -C (1) -N (1) -C (4)	-1.3 (3)
C (2) -C (3) -N (1) -C (1)	-0.6 (3)
C (2) -C (3) -N (1) -C (4)	-178.9 (2)
C (5) -C (4) -N (1) -C (1)	-154.4 (2)
C (6) -C (4) -N (1) -C (1)	81.0 (3)
C (5) -C (4) -N (1) -C (3)	23.7 (3)
C (6) -C (4) -N (1) -C (3)	-100.9 (3)
N (1) -C (1) -N (2) -C (2)	-0.5 (2)
S (1) -C (1) -N (2) -C (2)	179.86 (17)
N (1) -C (1) -N (2) -C (7)	179.4 (2)
S (1) -C (1) -N (2) -C (7)	-0.2 (3)
C (3) -C (2) -N (2) -C (1)	0.2 (2)
P (1) -C (2) -N (2) -C (1)	178.40 (16)
C (3) -C (2) -N (2) -C (7)	-179.8 (2)
P (1) -C (2) -N (2) -C (7)	-1.6 (3)
N (4) -C (20) -N (3) -C (22)	1.0 (3)
S (2) -C (20) -N (3) -C (22)	-179.54 (18)
N (4) -C (20) -N (3) -C (23)	179.7 (2)
S (2) -C (20) -N (3) -C (23)	-0.8 (3)
C (21) -C (22) -N (3) -C (20)	-1.0 (3)
C (21) -C (22) -N (3) -C (23)	-179.7 (2)
C (25) -C (23) -N (3) -C (20)	-155.2 (2)
C (24) -C (23) -N (3) -C (20)	80.0 (3)
C (25) -C (23) -N (3) -C (22)	23.3 (3)
C (24) -C (23) -N (3) -C (22)	-101.5 (3)
N (3) -C (20) -N (4) -C (21)	-0.6 (3)
S (2) -C (20) -N (4) -C (21)	179.92 (17)
N (3) -C (20) -N (4) -C (26)	179.0 (2)
S (2) -C (20) -N (4) -C (26)	-0.5 (3)
C (22) -C (21) -N (4) -C (20)	0.0 (3)
P (2) -C (21) -N (4) -C (20)	178.86 (16)
C (22) -C (21) -N (4) -C (26)	-179.6 (2)
P (2) -C (21) -N (4) -C (26)	-0.7 (3)
N (6) -C (41) -N (5) -C (40)	0.0 (3)
S (3) -C (41) -N (5) -C (40)	-179.49 (17)
N (6) -C (41) -N (5) -C (42)	-179.35 (19)
S (3) -C (41) -N (5) -C (42)	1.2 (3)
C (39) -C (40) -N (5) -C (41)	0.0 (3)
C (39) -C (40) -N (5) -C (42)	179.3 (2)
C (44) -C (42) -N (5) -C (41)	149.7 (2)
C (43) -C (42) -N (5) -C (41)	-85.1 (3)
C (44) -C (42) -N (5) -C (40)	-29.5 (3)
C (43) -C (42) -N (5) -C (40)	95.7 (3)
N (5) -C (41) -N (6) -C (39)	0.1 (2)
S (3) -C (41) -N (6) -C (39)	179.53 (17)
N (5) -C (41) -N (6) -C (45)	-178.7 (2)
S (3) -C (41) -N (6) -C (45)	0.8 (3)
C (40) -C (39) -N (6) -C (41)	-0.1 (2)
P (3) -C (39) -N (6) -C (41)	-176.10 (16)
C (40) -C (39) -N (6) -C (45)	178.7 (2)
P (3) -C (39) -N (6) -C (45)	2.6 (3)
C (3) -C (2) -P (1) -C (14)	-4.7 (2)
N (2) -C (2) -P (1) -C (14)	177.54 (18)
C (3) -C (2) -P (1) -C (8)	-116.6 (2)
N (2) -C (2) -P (1) -C (8)	65.6 (2)
C (3) -C (2) -P (1) -Se (1)	119.6 (2)
N (2) -C (2) -P (1) -Se (1)	-58.2 (2)
C (19) -C (14) -P (1) -C (2)	92.2 (2)

C (15) -C (14) -P (1) -C (2)	-89.7 (2)
C (19) -C (14) -P (1) -C (8)	-158.1 (2)
C (15) -C (14) -P (1) -C (8)	20.0 (3)
C (19) -C (14) -P (1) -Se (1)	-31.9 (2)
C (15) -C (14) -P (1) -Se (1)	146.2 (2)
C (9) -C (8) -P (1) -C (2)	-157.6 (2)
C (13) -C (8) -P (1) -C (2)	21.5 (2)
C (9) -C (8) -P (1) -C (14)	92.8 (2)
C (13) -C (8) -P (1) -C (14)	-88.1 (2)
C (9) -C (8) -P (1) -Se (1)	-33.7 (2)
C (13) -C (8) -P (1) -Se (1)	145.37 (18)
C (22) -C (21) -P (2) -C (33)	-3.1 (3)
N (4) -C (21) -P (2) -C (33)	178.32 (19)
C (22) -C (21) -P (2) -C (27)	-114.8 (2)
N (4) -C (21) -P (2) -C (27)	66.6 (2)
C (22) -C (21) -P (2) -Se (2)	120.6 (2)
N (4) -C (21) -P (2) -Se (2)	-58.0 (2)
C (34) -C (33) -P (2) -C (21)	-131.2 (3)
C (38) -C (33) -P (2) -C (21)	58.8 (2)
C (34) -C (33) -P (2) -C (27)	-21.5 (3)
C (38) -C (33) -P (2) -C (27)	168.5 (2)
C (34) -C (33) -P (2) -Se (2)	104.8 (2)
C (38) -C (33) -P (2) -Se (2)	-65.1 (2)
C (28) -C (27) -P (2) -C (21)	30.1 (2)
C (32) -C (27) -P (2) -C (21)	-151.0 (2)
C (28) -C (27) -P (2) -C (33)	-80.7 (2)
C (32) -C (27) -P (2) -C (33)	98.3 (2)
C (28) -C (27) -P (2) -Se (2)	153.96 (18)
C (32) -C (27) -P (2) -Se (2)	-27.1 (2)
C (40) -C (39) -P (3) -C (46)	120.4 (2)
N (6) -C (39) -P (3) -C (46)	-64.5 (2)
C (40) -C (39) -P (3) -C (52)	8.3 (2)
N (6) -C (39) -P (3) -C (52)	-176.66 (18)
C (40) -C (39) -P (3) -Se (3)	-115.4 (2)
N (6) -C (39) -P (3) -Se (3)	59.6 (2)
C (51) -C (46) -P (3) -C (39)	154.1 (2)
C (47) -C (46) -P (3) -C (39)	-26.2 (2)
C (51) -C (46) -P (3) -C (52)	-95.6 (2)
C (47) -C (46) -P (3) -C (52)	84.1 (2)
C (51) -C (46) -P (3) -Se (3)	30.3 (2)
C (47) -C (46) -P (3) -Se (3)	-150.02 (18)
C (53) -C (52) -P (3) -C (39)	-97.5 (2)
C (57) -C (52) -P (3) -C (39)	84.8 (3)
C (53) -C (52) -P (3) -C (46)	152.4 (2)
C (57) -C (52) -P (3) -C (46)	-25.3 (3)
C (53) -C (52) -P (3) -Se (3)	26.2 (3)
C (57) -C (52) -P (3) -Se (3)	-151.5 (2)

---

**IV.9.13 1,3-Diphenyl-4-diphenylthiophosphoryl-5-diphenylphosphino-imidazol-2-thion (167):**

Gute Struktur. B2. GS, 13.1.2010

---

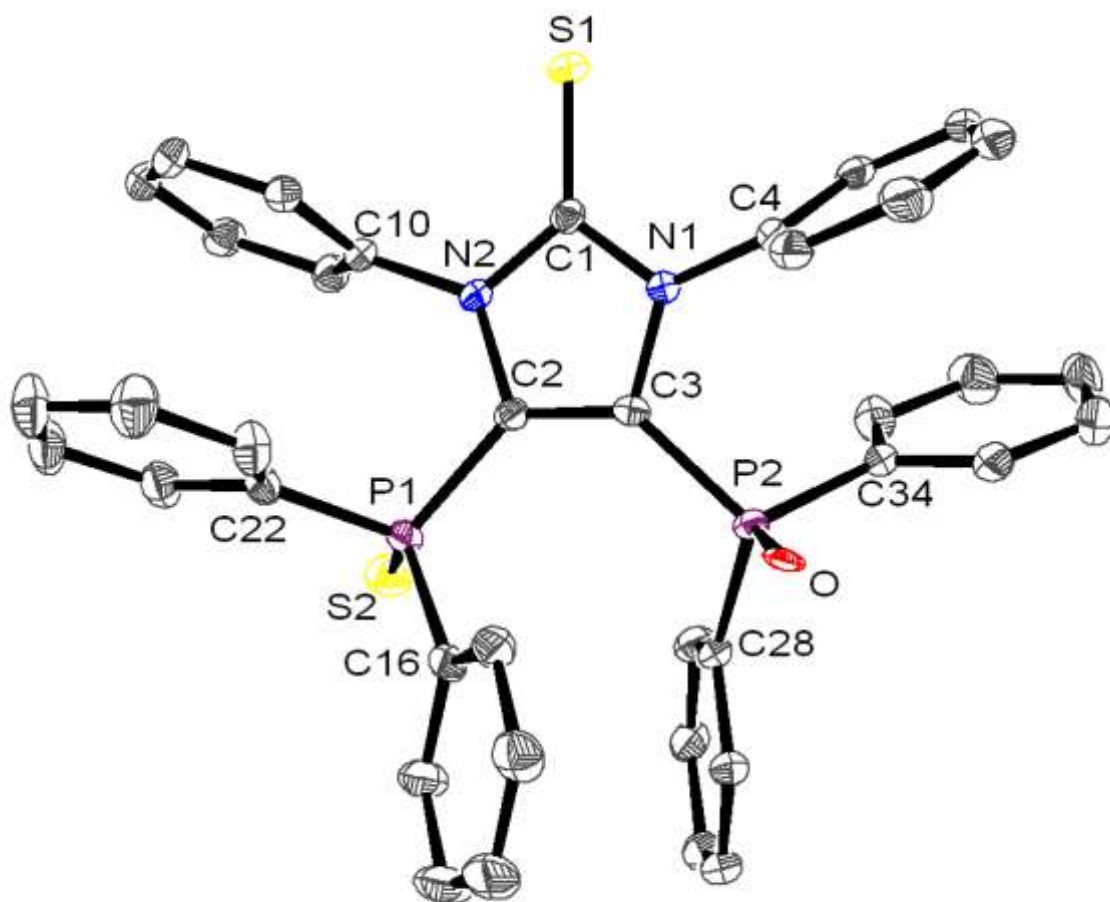


Table 1. Crystal data and structure refinement for SUS-222.

Identification code	GSTR131, Greg1148f	
Device Type	Bruker X8-KappaApexII	
Empirical formula	C <sub>39</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O P <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	
Formula weight	668.71	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Orthorhombic, P n a 21	
Unit cell dimensions	a = 12.4616(3) Å	alpha = 90 deg.
	b = 20.6622(6) Å	beta = 90 deg.
	c = 12.8212(4) Å	gamma = 90 deg.
Volume	3301.26(16) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	4, 1.345 Mg/m <sup>3</sup>	

## IV Experimenteller Teil

---

Absorption coefficient	0.294 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1392
Crystal size	0.32 x 0.32 x 0.16 mm
Theta range for data collection	3.18 to 28.00 deg.
Limiting indices	-16<=h<=9, -27<=k<=27, -16<=l<=16
Reflections collected / unique	17943 / 7777 [R(int) = 0.0415]
Completeness to theta = 28.00	99.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9545 and 0.9119
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	7777 / 1 / 416
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.038
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0411, wR2 = 0.1012
R indices (all data)	R1 = 0.0459, wR2 = 0.1046
Absolute structure parameter	0.03(6)
Largest diff. peak and hole	0.458 and -0.487 e.A <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for SUS-222. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	6772(2)	4266(1)	6319(2)	15(1)
C(2)	7883(2)	4874(1)	5291(2)	15(1)
C(3)	7278(2)	5297(1)	5873(2)	15(1)
C(4)	6071(2)	5141(1)	7445(2)	18(1)
C(5)	4962(2)	5092(1)	7514(2)	24(1)
C(6)	4468(2)	5334(1)	8402(3)	32(1)
C(7)	5055(3)	5612(1)	9190(3)	35(1)
C(8)	6158(3)	5633(1)	9125(2)	32(1)
C(9)	6682(2)	5401(1)	8239(2)	23(1)
C(10)	7951(2)	3637(1)	5167(2)	17(1)
C(11)	8611(2)	3266(1)	5802(2)	20(1)
C(12)	9032(2)	2688(1)	5421(2)	24(1)
C(13)	8776(2)	2485(1)	4426(2)	26(1)
C(14)	8084(2)	2850(1)	3808(2)	23(1)
C(15)	7663(2)	3431(1)	4174(2)	20(1)
C(16)	9610(2)	5744(1)	4633(2)	20(1)
C(17)	9786(2)	5945(1)	5659(2)	22(1)
C(18)	10386(2)	6505(1)	5847(3)	30(1)

*IV Experimenteller Teil*

---

C (19)	10820 (2)	6846 (2)	5022 (3)	35 (1)
C (20)	10658 (2)	6639 (1)	4009 (3)	35 (1)
C (21)	10047 (2)	6090 (1)	3806 (2)	27 (1)
C (22)	9959 (2)	4394 (1)	4672 (2)	20 (1)
C (23)	10407 (2)	4380 (1)	5662 (2)	26 (1)
C (24)	11181 (2)	3926 (2)	5909 (3)	33 (1)
C (25)	11536 (2)	3490 (2)	5157 (3)	35 (1)
C (26)	11113 (2)	3513 (1)	4161 (3)	33 (1)
C (27)	10323 (2)	3961 (1)	3914 (2)	25 (1)
C (28)	7381 (2)	6501 (1)	4634 (2)	18 (1)
C (29)	8030 (2)	7057 (1)	4604 (2)	20 (1)
C (30)	8154 (2)	7393 (1)	3675 (2)	24 (1)
C (31)	7628 (2)	7191 (1)	2780 (2)	24 (1)
C (32)	6983 (2)	6643 (1)	2808 (2)	23 (1)
C (33)	6861 (2)	6299 (1)	3723 (2)	23 (1)
C (34)	5662 (2)	6290 (1)	6055 (2)	19 (1)
C (35)	4897 (2)	6000 (1)	5420 (2)	26 (1)
C (36)	3816 (2)	6137 (2)	5569 (3)	35 (1)
C (37)	3506 (2)	6567 (2)	6336 (3)	36 (1)
C (38)	4271 (2)	6867 (1)	6964 (3)	34 (1)
C (39)	5343 (2)	6725 (1)	6821 (2)	25 (1)
N (1)	6625 (2)	4915 (1)	6516 (2)	15 (1)
N (2)	7552 (2)	4246 (1)	5568 (2)	15 (1)
O	7749 (1)	6535 (1)	6820 (2)	20 (1)
P (1)	8948 (1)	4988 (1)	4327 (1)	16 (1)
P (2)	7100 (1)	6178 (1)	5906 (1)	16 (1)
S (1)	6123 (1)	3649 (1)	6868 (1)	22 (1)
S (2)	8458 (1)	4903 (1)	2917 (1)	30 (1)

---

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for SUS-222.

---

C (1) -N (2)	1.369 (3)
C (1) -N (1)	1.376 (3)
C (1) -S (1)	1.665 (2)
C (2) -C (3)	1.375 (3)
C (2) -N (2)	1.407 (3)
C (2) -P (1)	1.830 (2)
C (3) -N (1)	1.402 (3)
C (3) -P (2)	1.835 (2)
C (4) -C (9)	1.380 (4)
C (4) -C (5)	1.388 (3)
C (4) -N (1)	1.453 (3)
C (5) -C (6)	1.388 (4)
C (5) -H (5A)	0.9500
C (6) -C (7)	1.374 (5)
C (6) -H (6A)	0.9500
C (7) -C (8)	1.378 (4)
C (7) -H (7A)	0.9500
C (8) -C (9)	1.396 (4)
C (8) -H (8A)	0.9500
C (9) -H (9A)	0.9500
C (10) -C (11)	1.389 (3)
C (10) -C (15)	1.390 (4)
C (10) -N (2)	1.447 (3)
C (11) -C (12)	1.392 (3)
C (11) -H (11A)	0.9500
C (12) -C (13)	1.380 (4)

## *IV Experimenteller Teil*

---

C (12) -H (12A)	0.9500
C (13) -C (14)	1.394 (4)
C (13) -H (13A)	0.9500
C (14) -C (15)	1.390 (3)
C (14) -H (14A)	0.9500
C (15) -H (15A)	0.9500
C (16) -C (21)	1.391 (4)
C (16) -C (17)	1.396 (4)
C (16) -P (1)	1.808 (2)
C (17) -C (18)	1.398 (4)
C (17) -H (17A)	0.9500
C (18) -C (19)	1.382 (4)
C (18) -H (18A)	0.9500
C (19) -C (20)	1.382 (5)
C (19) -H (19A)	0.9500
C (20) -C (21)	1.390 (4)
C (20) -H (20A)	0.9500
C (21) -H (21A)	0.9500
C (22) -C (23)	1.386 (4)
C (22) -C (27)	1.395 (4)
C (22) -P (1)	1.815 (2)
C (23) -C (24)	1.383 (4)
C (23) -H (23A)	0.9500
C (24) -C (25)	1.391 (5)
C (24) -H (24A)	0.9500
C (25) -C (26)	1.382 (5)
C (25) -H (25A)	0.9500
C (26) -C (27)	1.388 (4)
C (26) -H (26A)	0.9500
C (27) -H (27A)	0.9500
C (28) -C (33)	1.399 (4)
C (28) -C (29)	1.404 (3)
C (28) -P (2)	1.796 (3)
C (29) -C (30)	1.388 (4)
C (29) -H (29A)	0.9500
C (30) -C (31)	1.387 (4)
C (30) -H (30A)	0.9500
C (31) -C (32)	1.390 (4)
C (31) -H (31A)	0.9500
C (32) -C (33)	1.379 (4)
C (32) -H (32A)	0.9500
C (33) -H (33A)	0.9500
C (34) -C (39)	1.389 (3)
C (34) -C (35)	1.390 (4)
C (34) -P (2)	1.817 (2)
C (35) -C (36)	1.389 (4)
C (35) -H (35A)	0.9500
C (36) -C (37)	1.380 (5)
C (36) -H (36A)	0.9500
C (37) -C (38)	1.393 (5)
C (37) -H (37A)	0.9500
C (38) -C (39)	1.379 (4)
C (38) -H (38A)	0.9500
C (39) -H (39A)	0.9500
O-P (2)	1.604 (2)
P (1) -S (2)	1.9169 (10)
N (2) -C (1) -N (1)	104.67 (19)
N (2) -C (1) -S (1)	128.21 (18)
N (1) -C (1) -S (1)	127.12 (18)

## IV Experimenteller Teil

---

C (3) -C (2) -N (2)	106.78 (19)
C (3) -C (2) -P (1)	133.02 (17)
N (2) -C (2) -P (1)	120.20 (16)
C (2) -C (3) -N (1)	106.20 (18)
C (2) -C (3) -P (2)	135.22 (18)
N (1) -C (3) -P (2)	118.40 (16)
C (9) -C (4) -C (5)	122.0 (2)
C (9) -C (4) -N (1)	117.9 (2)
C (5) -C (4) -N (1)	120.1 (2)
C (6) -C (5) -C (4)	117.9 (3)
C (6) -C (5) -H (5A)	121.0
C (4) -C (5) -H (5A)	121.0
C (7) -C (6) -C (5)	121.1 (3)
C (7) -C (6) -H (6A)	119.4
C (5) -C (6) -H (6A)	119.4
C (6) -C (7) -C (8)	120.0 (3)
C (6) -C (7) -H (7A)	120.0
C (8) -C (7) -H (7A)	120.0
C (7) -C (8) -C (9)	120.3 (3)
C (7) -C (8) -H (8A)	119.8
C (9) -C (8) -H (8A)	119.8
C (4) -C (9) -C (8)	118.4 (2)
C (4) -C (9) -H (9A)	120.8
C (8) -C (9) -H (9A)	120.8
C (11) -C (10) -C (15)	121.4 (2)
C (11) -C (10) -N (2)	118.3 (2)
C (15) -C (10) -N (2)	120.2 (2)
C (10) -C (11) -C (12)	119.4 (2)
C (10) -C (11) -H (11A)	120.3
C (12) -C (11) -H (11A)	120.3
C (13) -C (12) -C (11)	119.9 (2)
C (13) -C (12) -H (12A)	120.0
C (11) -C (12) -H (12A)	120.0
C (12) -C (13) -C (14)	120.2 (2)
C (12) -C (13) -H (13A)	119.9
C (14) -C (13) -H (13A)	119.9
C (15) -C (14) -C (13)	120.6 (3)
C (15) -C (14) -H (14A)	119.7
C (13) -C (14) -H (14A)	119.7
C (10) -C (15) -C (14)	118.4 (2)
C (10) -C (15) -H (15A)	120.8
C (14) -C (15) -H (15A)	120.8
C (21) -C (16) -C (17)	120.2 (2)
C (21) -C (16) -P (1)	117.2 (2)
C (17) -C (16) -P (1)	122.24 (19)
C (16) -C (17) -C (18)	119.5 (3)
C (16) -C (17) -H (17A)	120.2
C (18) -C (17) -H (17A)	120.2
C (19) -C (18) -C (17)	120.0 (3)
C (19) -C (18) -H (18A)	120.0
C (17) -C (18) -H (18A)	120.0
C (18) -C (19) -C (20)	120.2 (3)
C (18) -C (19) -H (19A)	119.9
C (20) -C (19) -H (19A)	119.9
C (19) -C (20) -C (21)	120.6 (3)
C (19) -C (20) -H (20A)	119.7
C (21) -C (20) -H (20A)	119.7
C (20) -C (21) -C (16)	119.5 (3)
C (20) -C (21) -H (21A)	120.3
C (16) -C (21) -H (21A)	120.3



## IV Experimenteller Teil

---

C (23) -C (22) -C (27)	119.6 (2)
C (23) -C (22) -P (1)	121.0 (2)
C (27) -C (22) -P (1)	119.3 (2)
C (24) -C (23) -C (22)	120.3 (3)
C (24) -C (23) -H (23A)	119.9
C (22) -C (23) -H (23A)	119.9
C (23) -C (24) -C (25)	120.1 (3)
C (23) -C (24) -H (24A)	119.9
C (25) -C (24) -H (24A)	119.9
C (26) -C (25) -C (24)	119.8 (3)
C (26) -C (25) -H (25A)	120.1
C (24) -C (25) -H (25A)	120.1
C (25) -C (26) -C (27)	120.3 (3)
C (25) -C (26) -H (26A)	119.9
C (27) -C (26) -H (26A)	119.9
C (26) -C (27) -C (22)	119.9 (3)
C (26) -C (27) -H (27A)	120.1
C (22) -C (27) -H (27A)	120.1
C (33) -C (28) -C (29)	119.2 (2)
C (33) -C (28) -P (2)	123.79 (18)
C (29) -C (28) -P (2)	116.2 (2)
C (30) -C (29) -C (28)	119.8 (2)
C (30) -C (29) -H (29A)	120.1
C (28) -C (29) -H (29A)	120.1
C (31) -C (30) -C (29)	120.4 (2)
C (31) -C (30) -H (30A)	119.8
C (29) -C (30) -H (30A)	119.8
C (30) -C (31) -C (32)	119.8 (3)
C (30) -C (31) -H (31A)	120.1
C (32) -C (31) -H (31A)	120.1
C (33) -C (32) -C (31)	120.3 (3)
C (33) -C (32) -H (32A)	119.8
C (31) -C (32) -H (32A)	119.8
C (32) -C (33) -C (28)	120.4 (2)
C (32) -C (33) -H (33A)	119.8
C (28) -C (33) -H (33A)	119.8
C (39) -C (34) -C (35)	119.8 (2)
C (39) -C (34) -P (2)	116.04 (19)
C (35) -C (34) -P (2)	124.1 (2)
C (36) -C (35) -C (34)	119.8 (3)
C (36) -C (35) -H (35A)	120.1
C (34) -C (35) -H (35A)	120.1
C (37) -C (36) -C (35)	120.0 (3)
C (37) -C (36) -H (36A)	120.0
C (35) -C (36) -H (36A)	120.0
C (36) -C (37) -C (38)	120.4 (3)
C (36) -C (37) -H (37A)	119.8
C (38) -C (37) -H (37A)	119.8
C (39) -C (38) -C (37)	119.5 (3)
C (39) -C (38) -H (38A)	120.3
C (37) -C (38) -H (38A)	120.3
C (38) -C (39) -C (34)	120.5 (3)
C (38) -C (39) -H (39A)	119.7
C (34) -C (39) -H (39A)	119.7
C (1) -N (1) -C (3)	111.33 (19)
C (1) -N (1) -C (4)	121.77 (19)
C (3) -N (1) -C (4)	125.18 (19)
C (1) -N (2) -C (2)	110.96 (19)
C (1) -N (2) -C (10)	121.36 (19)
C (2) -N (2) -C (10)	127.7 (2)

*IV Experimenteller Teil*

---

C(16)-P(1)-C(22)	102.41(11)
C(16)-P(1)-C(2)	107.22(11)
C(22)-P(1)-C(2)	104.55(11)
C(16)-P(1)-S(2)	115.46(9)
C(22)-P(1)-S(2)	112.89(9)
C(2)-P(1)-S(2)	113.19(8)
O-P(2)-C(28)	113.22(10)
O-P(2)-C(34)	111.22(10)
C(28)-P(2)-C(34)	103.95(11)
O-P(2)-C(3)	114.32(10)
C(28)-P(2)-C(3)	108.94(11)
C(34)-P(2)-C(3)	104.34(10)

---

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for SUS-222.  
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	15(1)	15(1)	16(1)	2(1)	-1(1)	1(1)
C(2)	14(1)	13(1)	17(1)	1(1)	-1(1)	0(1)
C(3)	15(1)	15(1)	15(1)	2(1)	1(1)	-3(1)
C(4)	23(1)	13(1)	19(1)	1(1)	8(1)	2(1)
C(5)	20(1)	13(1)	38(2)	6(1)	7(1)	-1(1)
C(6)	31(1)	15(1)	49(2)	7(1)	23(1)	2(1)
C(7)	49(2)	18(1)	39(2)	0(1)	24(2)	0(1)
C(8)	50(2)	24(1)	22(2)	-3(1)	11(1)	-5(1)
C(9)	29(1)	19(1)	22(1)	2(1)	6(1)	0(1)
C(10)	18(1)	13(1)	21(1)	2(1)	3(1)	1(1)
C(11)	22(1)	20(1)	20(1)	4(1)	4(1)	3(1)
C(12)	24(1)	20(1)	29(2)	7(1)	2(1)	7(1)
C(13)	27(1)	14(1)	36(2)	0(1)	10(1)	2(1)
C(14)	26(1)	18(1)	25(1)	-2(1)	1(1)	-3(1)
C(15)	18(1)	18(1)	25(1)	0(1)	-1(1)	0(1)
C(16)	14(1)	19(1)	26(1)	-2(1)	3(1)	-2(1)
C(17)	17(1)	23(1)	27(1)	1(1)	0(1)	-2(1)
C(18)	22(1)	32(1)	35(2)	-5(1)	-2(1)	-5(1)
C(19)	26(1)	30(2)	49(2)	-5(1)	4(1)	-14(1)
C(20)	36(2)	31(2)	38(2)	1(1)	11(1)	-15(1)
C(21)	28(1)	25(1)	27(1)	1(1)	6(1)	-7(1)
C(22)	14(1)	21(1)	24(1)	0(1)	2(1)	0(1)
C(23)	21(1)	31(1)	26(1)	-4(1)	-1(1)	7(1)
C(24)	30(1)	41(2)	29(2)	0(1)	-7(1)	10(1)
C(25)	23(1)	40(2)	43(2)	-2(1)	0(1)	15(1)
C(26)	26(1)	29(1)	44(2)	-8(1)	7(1)	8(1)
C(27)	22(1)	25(1)	29(1)	-6(1)	4(1)	-1(1)
C(28)	20(1)	12(1)	22(1)	2(1)	5(1)	1(1)
C(29)	19(1)	16(1)	25(1)	1(1)	3(1)	-2(1)
C(30)	26(1)	16(1)	30(1)	4(1)	6(1)	-1(1)
C(31)	25(1)	21(1)	25(1)	6(1)	3(1)	4(1)
C(32)	29(1)	19(1)	21(1)	0(1)	0(1)	2(1)
C(33)	28(1)	16(1)	25(1)	0(1)	2(1)	-3(1)
C(34)	20(1)	14(1)	24(1)	3(1)	6(1)	2(1)
C(35)	26(1)	28(1)	24(1)	-1(1)	1(1)	4(1)
C(36)	23(1)	43(2)	40(2)	5(1)	-2(1)	0(1)
C(37)	26(1)	39(2)	43(2)	10(1)	11(1)	16(1)

*IV Experimenteller Teil*

C (38)	39 (2)	26 (1)	38 (2)	1 (1)	13 (1)	9 (1)
C (39)	31 (1)	17 (1)	26 (1)	-1 (1)	7 (1)	-1 (1)
N (1)	15 (1)	13 (1)	17 (1)	1 (1)	2 (1)	0 (1)
N (2)	15 (1)	11 (1)	18 (1)	1 (1)	1 (1)	0 (1)
O	11 (1)	21 (1)	27 (1)	16 (1)	7 (1)	1 (1)
P (1)	16 (1)	17 (1)	14 (1)	1 (1)	1 (1)	-1 (1)
P (2)	19 (1)	12 (1)	18 (1)	0 (1)	3 (1)	-2 (1)
S (1)	24 (1)	15 (1)	27 (1)	6 (1)	6 (1)	-1 (1)
S (2)	32 (1)	30 (1)	27 (1)	6 (1)	1 (1)	-1 (1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for SUS-222.

	x	y	z	U (eq)
H (5A)	4555	4899	6970	28
H (6A)	3710	5307	8466	38
H (7A)	4701	5789	9780	42
H (8A)	6564	5807	9686	39
H (9A)	7442	5421	8183	28
H (11A)	8775	3405	6490	24
H (12A)	9494	2434	5845	29
H (13A)	9073	2094	4162	31
H (14A)	7898	2702	3131	28
H (15A)	7190	3681	3755	24
H (17A)	9500	5703	6224	27
H (18A)	10494	6650	6541	36
H (19A)	11233	7224	5151	42
H (20A)	10966	6873	3447	42
H (21A)	9929	5953	3108	32
H (23A)	10181	4685	6172	31
H (24A)	11470	3911	6594	40
H (25A)	12067	3178	5328	42
H (26A)	11365	3221	3643	39
H (27A)	10031	3974	3230	30
H (29A)	8382	7202	5219	24
H (30A)	8603	7765	3653	29
H (31A)	7707	7427	2149	28
H (32A)	6624	6504	2194	28
H (33A)	6422	5924	3735	28
H (35A)	5111	5710	4885	31
H (36A)	3290	5935	5143	42
H (37A)	2766	6658	6437	43
H (38A)	4057	7166	7486	41
H (39A)	5867	6927	7249	30

Table 6. Torsion angles [deg] for SUS-222.

N (2) - C (2) - C (3) - N (1)	2.1 (2)
P (1) - C (2) - C (3) - N (1)	-177.05 (19)
N (2) - C (2) - C (3) - P (2)	-172.82 (19)
P (1) - C (2) - C (3) - P (2)	8.0 (4)
C (9) - C (4) - C (5) - C (6)	2.0 (4)
N (1) - C (4) - C (5) - C (6)	-177.9 (2)

*IV Experimenteller Teil*

---

C (4) -C (5) -C (6) -C (7)	-0.1 (4)
C (5) -C (6) -C (7) -C (8)	-2.4 (4)
C (6) -C (7) -C (8) -C (9)	3.0 (4)
C (5) -C (4) -C (9) -C (8)	-1.4 (4)
N (1) -C (4) -C (9) -C (8)	178.6 (2)
C (7) -C (8) -C (9) -C (4)	-1.1 (4)
C (15) -C (10) -C (11) -C (12)	2.7 (3)
N (2) -C (10) -C (11) -C (12)	-178.0 (2)
C (10) -C (11) -C (12) -C (13)	-1.0 (4)
C (11) -C (12) -C (13) -C (14)	-1.1 (4)
C (12) -C (13) -C (14) -C (15)	1.6 (4)
C (11) -C (10) -C (15) -C (14)	-2.3 (3)
N (2) -C (10) -C (15) -C (14)	178.5 (2)
C (13) -C (14) -C (15) -C (10)	0.1 (4)
C (21) -C (16) -C (17) -C (18)	1.3 (4)
P (1) -C (16) -C (17) -C (18)	174.34 (19)
C (16) -C (17) -C (18) -C (19)	-1.5 (4)
C (17) -C (18) -C (19) -C (20)	0.5 (4)
C (18) -C (19) -C (20) -C (21)	0.7 (5)
C (19) -C (20) -C (21) -C (16)	-0.9 (5)
C (17) -C (16) -C (21) -C (20)	-0.1 (4)
P (1) -C (16) -C (21) -C (20)	-173.5 (2)
C (27) -C (22) -C (23) -C (24)	-2.4 (4)
P (1) -C (22) -C (23) -C (24)	-179.6 (2)
C (22) -C (23) -C (24) -C (25)	1.8 (4)
C (23) -C (24) -C (25) -C (26)	0.0 (5)
C (24) -C (25) -C (26) -C (27)	-1.1 (5)
C (25) -C (26) -C (27) -C (22)	0.5 (4)
C (23) -C (22) -C (27) -C (26)	1.3 (4)
P (1) -C (22) -C (27) -C (26)	178.6 (2)
C (33) -C (28) -C (29) -C (30)	-0.6 (4)
P (2) -C (28) -C (29) -C (30)	-170.34 (19)
C (28) -C (29) -C (30) -C (31)	1.1 (4)
C (29) -C (30) -C (31) -C (32)	-0.9 (4)
C (30) -C (31) -C (32) -C (33)	0.2 (4)
C (31) -C (32) -C (33) -C (28)	0.4 (4)
C (29) -C (28) -C (33) -C (32)	-0.1 (4)
P (2) -C (28) -C (33) -C (32)	168.8 (2)
C (39) -C (34) -C (35) -C (36)	-1.3 (4)
P (2) -C (34) -C (35) -C (36)	-177.3 (2)
C (34) -C (35) -C (36) -C (37)	0.9 (4)
C (35) -C (36) -C (37) -C (38)	0.2 (5)
C (36) -C (37) -C (38) -C (39)	-0.8 (5)
C (37) -C (38) -C (39) -C (34)	0.3 (4)
C (35) -C (34) -C (39) -C (38)	0.7 (4)
P (2) -C (34) -C (39) -C (38)	177.0 (2)
N (2) -C (1) -N (1) -C (3)	2.0 (2)
S (1) -C (1) -N (1) -C (3)	-177.27 (18)
N (2) -C (1) -N (1) -C (4)	-163.8 (2)
S (1) -C (1) -N (1) -C (4)	17.0 (3)
C (2) -C (3) -N (1) -C (1)	-2.6 (3)
P (2) -C (3) -N (1) -C (1)	173.34 (16)
C (2) -C (3) -N (1) -C (4)	162.5 (2)
P (2) -C (3) -N (1) -C (4)	-21.5 (3)
C (9) -C (4) -N (1) -C (1)	105.0 (3)
C (5) -C (4) -N (1) -C (1)	-75.0 (3)
C (9) -C (4) -N (1) -C (3)	-58.7 (3)
C (5) -C (4) -N (1) -C (3)	121.3 (3)
N (1) -C (1) -N (2) -C (2)	-0.6 (2)
S (1) -C (1) -N (2) -C (2)	178.66 (18)

N(1)-C(1)-N(2)-C(10)	178.6(2)
S(1)-C(1)-N(2)-C(10)	-2.2(3)
C(3)-C(2)-N(2)-C(1)	-1.0(3)
P(1)-C(2)-N(2)-C(1)	178.30(16)
C(3)-C(2)-N(2)-C(10)	179.9(2)
P(1)-C(2)-N(2)-C(10)	-0.8(3)
C(11)-C(10)-N(2)-C(1)	-72.9(3)
C(15)-C(10)-N(2)-C(1)	106.4(3)
C(11)-C(10)-N(2)-C(2)	106.1(3)
C(15)-C(10)-N(2)-C(2)	-74.6(3)
C(21)-C(16)-P(1)-C(22)	100.9(2)
C(17)-C(16)-P(1)-C(22)	-72.3(2)
C(21)-C(16)-P(1)-C(2)	-149.3(2)
C(17)-C(16)-P(1)-C(2)	37.4(2)
C(21)-C(16)-P(1)-S(2)	-22.2(2)
C(17)-C(16)-P(1)-S(2)	164.62(18)
C(23)-C(22)-P(1)-C(16)	55.3(2)
C(27)-C(22)-P(1)-C(16)	-121.9(2)
C(23)-C(22)-P(1)-C(2)	-56.4(2)
C(27)-C(22)-P(1)-C(2)	126.4(2)
C(23)-C(22)-P(1)-S(2)	-179.89(18)
C(27)-C(22)-P(1)-S(2)	2.9(2)
C(3)-C(2)-P(1)-C(16)	27.6(3)
N(2)-C(2)-P(1)-C(16)	-151.49(18)
C(3)-C(2)-P(1)-C(22)	135.9(2)
N(2)-C(2)-P(1)-C(22)	-43.3(2)
C(3)-C(2)-P(1)-S(2)	-100.9(2)
N(2)-C(2)-P(1)-S(2)	80.01(19)
C(33)-C(28)-P(2)-O	-175.61(19)
C(29)-C(28)-P(2)-O	-6.4(2)
C(33)-C(28)-P(2)-C(34)	-54.8(2)
C(29)-C(28)-P(2)-C(34)	114.42(19)
C(33)-C(28)-P(2)-C(3)	56.0(2)
C(29)-C(28)-P(2)-C(3)	-134.79(18)
C(39)-C(34)-P(2)-O	8.4(2)
C(35)-C(34)-P(2)-O	-175.5(2)
C(39)-C(34)-P(2)-C(28)	-113.7(2)
C(35)-C(34)-P(2)-C(28)	62.4(2)
C(39)-C(34)-P(2)-C(3)	132.1(2)
C(35)-C(34)-P(2)-C(3)	-51.8(2)
C(2)-C(3)-P(2)-O	-100.8(3)
N(1)-C(3)-P(2)-O	84.70(19)
C(2)-C(3)-P(2)-C(28)	27.0(3)
N(1)-C(3)-P(2)-C(28)	-147.53(18)
C(2)-C(3)-P(2)-C(34)	137.5(2)
N(1)-C(3)-P(2)-C(34)	-37.0(2)

**IV.9.14 1-Isopropyl-3-methyl-4-diphenylthiophosphoryl-5-diphenylphosphino-  
imidazol-2-thion (168):**

Mäßige Struktur. Einige Unklarheiten bei der Verfeinerung. So sind z.B. die 2 höchsten Restpeaks an den beiden Schwefelatomen, und sie korrespondieren mit jeweils einem Elektron. Es könnte sich demnach also statt um Schwefelgruppen (=S) auch um Thiolgruppen (-SH) handeln, was zu einer Zwitterionischen Struktur führt. CD1-2, G.S. 9.04.2010

---

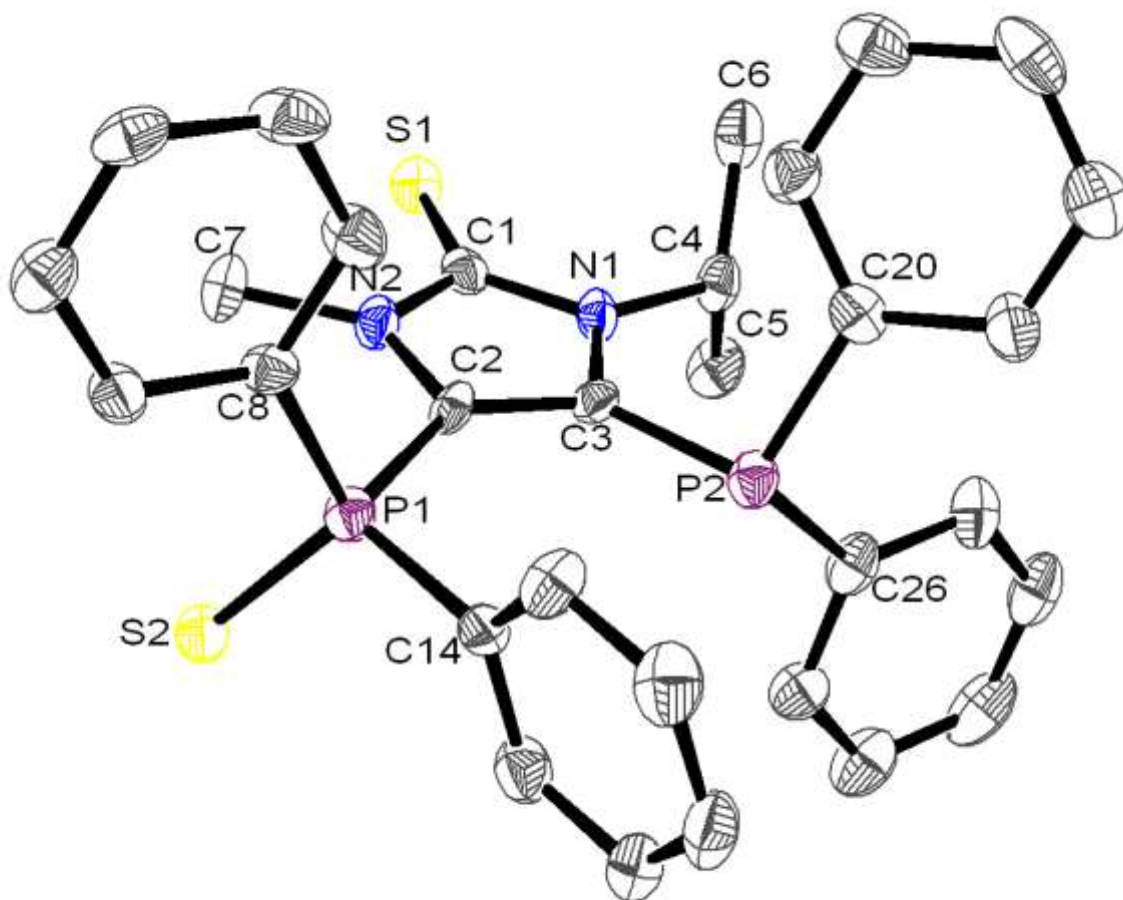


Table 1. Crystal data and structure refinement for SUS-229.

Identification code	Greg1260, GSTR152
Device Type	Bruker X8-KappaApex II
Empirical formula	C <sub>31</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Formula weight	556.63
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C 2/c
Unit cell dimensions	a = 31.905(13) Å    alpha = 90 deg. b = 11.213(5) Å    beta = 108.131(11) deg. c = 16.624(7) Å    gamma = 90 deg.
Volume	5652(4) Å <sup>3</sup>

## IV Experimenteller Teil

---

Z, Calculated density	8, 1.308 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.325 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2336
Crystal size	0.40 x 0.12 x 0.04 mm
Theta range for data collection	1.94 to 28.00 deg.
Limiting indices	-42<=h<=41, -14<=k<=7, -21<=l<=15
Reflections collected / unique	11708 / 6754 [R(int) = 0.1256]
Completeness to theta = 28.00	98.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9871 and 0.8809
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6754 / 0 / 337
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.943
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0862, wR2 = 0.1684
R indices (all data)	R1 = 0.2390, wR2 = 0.2272
Largest diff. peak and hole	0.896 and -0.891 e.A <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for SUS-229. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	8179(2)	348(6)	4182(3)	22(2)
C(2)	8819(2)	1091(6)	5087(3)	21(1)
C(3)	8670(2)	1880(6)	4413(3)	20(1)
C(4)	8005(2)	1973(7)	3076(3)	27(2)
C(5)	8077(2)	1332(7)	2319(3)	35(2)
C(6)	7533(2)	2142(7)	3024(4)	35(2)
C(7)	8500(2)	-842(6)	5481(3)	30(2)
C(8)	9118(2)	1133(6)	6886(3)	22(2)
C(9)	8778(2)	1893(7)	6869(3)	31(2)
C(10)	8644(2)	2019(7)	7585(4)	34(2)
C(11)	8858(2)	1382(7)	8316(3)	31(2)
C(12)	9193(2)	624(7)	8331(3)	32(2)
C(13)	9330(2)	499(7)	7613(3)	27(2)
C(14)	9651(2)	2244(6)	5970(3)	23(2)
C(15)	9637(2)	3281(7)	6429(3)	29(2)
C(16)	9899(2)	4231(8)	6382(4)	37(2)
C(17)	10181(2)	4185(7)	5891(4)	36(2)
C(18)	10200(2)	3160(7)	5457(4)	35(2)

## IV Experimenteller Teil

---

C (19)	9938 (2)	2178 (7)	5492 (4)	32 (2)
C (20)	8481 (2)	4326 (7)	4391 (3)	26 (2)
C (21)	8146 (2)	3984 (7)	4719 (4)	32 (2)
C (22)	7848 (2)	4812 (8)	4833 (4)	37 (2)
C (23)	7874 (2)	6009 (8)	4619 (4)	39 (2)
C (24)	8203 (2)	6337 (8)	4287 (4)	37 (2)
C (25)	8508 (2)	5543 (7)	4188 (4)	33 (2)
C (26)	8934 (2)	3409 (7)	3245 (3)	29 (2)
C (27)	8659 (2)	4108 (7)	2597 (4)	35 (2)
C (28)	8733 (2)	4146 (7)	1816 (4)	39 (2)
C (29)	9064 (2)	3507 (8)	1671 (4)	45 (2)
C (30)	9341 (2)	2801 (8)	2303 (4)	40 (2)
C (31)	9274 (2)	2772 (7)	3091 (4)	31 (2)
N (1)	8278 (2)	1430 (5)	3881 (3)	22 (1)
N (2)	8505 (2)	173 (5)	4929 (3)	23 (1)
P (1)	9312 (1)	976 (2)	5973 (1)	23 (1)
P (2)	8917 (1)	3325 (2)	4347 (1)	25 (1)
S (1)	7768 (1)	-595 (2)	3744 (1)	28 (1)
S (2)	9611 (1)	-530 (2)	5919 (1)	26 (1)

---

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for SUS-229.

---

C (1) -N (2)	1.365 (7)
C (1) -N (1)	1.385 (8)
C (1) -S (1)	1.664 (7)
C (2) -C (3)	1.390 (8)
C (2) -N (2)	1.403 (8)
C (2) -P (1)	1.792 (6)
C (3) -N (1)	1.384 (7)
C (3) -P (2)	1.821 (7)
C (4) -N (1)	1.481 (7)
C (4) -C (6)	1.495 (8)
C (4) -C (5)	1.527 (8)
C (4) -H (4)	1.0000
C (5) -H (5A)	0.9800
C (5) -H (5B)	0.9800
C (5) -H (5C)	0.9800
C (6) -H (6A)	0.9800
C (6) -H (6B)	0.9800
C (6) -H (6C)	0.9800
C (7) -N (2)	1.465 (8)
C (7) -H (7A)	0.9800
C (7) -H (7B)	0.9800
C (7) -H (7C)	0.9800
C (8) -C (9)	1.371 (9)
C (8) -C (13)	1.384 (8)
C (8) -P (1)	1.818 (5)
C (9) -C (10)	1.391 (8)
C (9) -H (9)	0.9500
C (10) -C (11)	1.391 (9)
C (10) -H (10)	0.9500
C (11) -C (12)	1.362 (9)
C (11) -H (11)	0.9500
C (12) -C (13)	1.399 (8)
C (12) -H (12)	0.9500
C (13) -H (13)	0.9500
C (14) -C (19)	1.388 (8)



## IV Experimenteller Teil

---

C (14) -C (15)	1.399 (9)
C (14) -P (1)	1.788 (7)
C (15) -C (16)	1.370 (10)
C (15) -H (15)	0.9500
C (16) -C (17)	1.392 (9)
C (16) -H (16)	0.9500
C (17) -C (18)	1.368 (10)
C (17) -H (17)	0.9500
C (18) -C (19)	1.396 (10)
C (18) -H (18)	0.9500
C (19) -H (19)	0.9500
C (20) -C (21)	1.396 (8)
C (20) -C (25)	1.414 (10)
C (20) -P (2)	1.807 (7)
C (21) -C (22)	1.382 (9)
C (21) -H (21)	0.9500
C (22) -C (23)	1.397 (11)
C (22) -H (22)	0.9500
C (23) -C (24)	1.380 (9)
C (23) -H (23)	0.9500
C (24) -C (25)	1.365 (9)
C (24) -H (24)	0.9500
C (25) -H (25)	0.9500
C (26) -C (31)	1.386 (9)
C (26) -C (27)	1.399 (9)
C (26) -P (2)	1.852 (6)
C (27) -C (28)	1.391 (9)
C (27) -H (27)	0.9500
C (28) -C (29)	1.358 (10)
C (28) -H (28)	0.9500
C (29) -C (30)	1.392 (10)
C (29) -H (29)	0.9500
C (30) -C (31)	1.392 (8)
C (30) -H (30)	0.9500
C (31) -H (31)	0.9500
P (1) -S (2)	1.955 (3)
N (2) -C (1) -N (1)	105.0 (5)
N (2) -C (1) -S (1)	125.5 (5)
N (1) -C (1) -S (1)	129.5 (4)
C (3) -C (2) -N (2)	105.7 (5)
C (3) -C (2) -P (1)	134.5 (5)
N (2) -C (2) -P (1)	119.5 (4)
N (1) -C (3) -C (2)	107.4 (6)
N (1) -C (3) -P (2)	127.5 (4)
C (2) -C (3) -P (2)	124.7 (4)
N (1) -C (4) -C (6)	113.7 (5)
N (1) -C (4) -C (5)	110.8 (5)
C (6) -C (4) -C (5)	114.7 (5)
N (1) -C (4) -H (4)	105.5
C (6) -C (4) -H (4)	105.5
C (5) -C (4) -H (4)	105.5
C (4) -C (5) -H (5A)	109.5
C (4) -C (5) -H (5B)	109.5
H (5A) -C (5) -H (5B)	109.5
C (4) -C (5) -H (5C)	109.5
H (5A) -C (5) -H (5C)	109.5
H (5B) -C (5) -H (5C)	109.5
C (4) -C (6) -H (6A)	109.5
C (4) -C (6) -H (6B)	109.5

## *IV Experimenteller Teil*

---

H (6A) -C (6) -H (6B)	109.5
C (4) -C (6) -H (6C)	109.5
H (6A) -C (6) -H (6C)	109.5
H (6B) -C (6) -H (6C)	109.5
N (2) -C (7) -H (7A)	109.5
N (2) -C (7) -H (7B)	109.5
H (7A) -C (7) -H (7B)	109.5
N (2) -C (7) -H (7C)	109.5
H (7A) -C (7) -H (7C)	109.5
H (7B) -C (7) -H (7C)	109.5
C (9) -C (8) -C (13)	120.4 (5)
C (9) -C (8) -P (1)	121.0 (4)
C (13) -C (8) -P (1)	118.6 (4)
C (8) -C (9) -C (10)	119.8 (6)
C (8) -C (9) -H (9)	120.1
C (10) -C (9) -H (9)	120.1
C (9) -C (10) -C (11)	119.9 (6)
C (9) -C (10) -H (10)	120.1
C (11) -C (10) -H (10)	120.1
C (12) -C (11) -C (10)	120.3 (5)
C (12) -C (11) -H (11)	119.8
C (10) -C (11) -H (11)	119.8
C (11) -C (12) -C (13)	119.9 (6)
C (11) -C (12) -H (12)	120.1
C (13) -C (12) -H (12)	120.1
C (8) -C (13) -C (12)	119.8 (6)
C (8) -C (13) -H (13)	120.1
C (12) -C (13) -H (13)	120.1
C (19) -C (14) -C (15)	119.6 (6)
C (19) -C (14) -P (1)	117.8 (6)
C (15) -C (14) -P (1)	122.5 (4)
C (16) -C (15) -C (14)	119.5 (6)
C (16) -C (15) -H (15)	120.3
C (14) -C (15) -H (15)	120.3
C (15) -C (16) -C (17)	121.4 (7)
C (15) -C (16) -H (16)	119.3
C (17) -C (16) -H (16)	119.3
C (18) -C (17) -C (16)	119.0 (7)
C (18) -C (17) -H (17)	120.5
C (16) -C (17) -H (17)	120.5
C (17) -C (18) -C (19)	120.9 (6)
C (17) -C (18) -H (18)	119.5
C (19) -C (18) -H (18)	119.5
C (14) -C (19) -C (18)	119.6 (7)
C (14) -C (19) -H (19)	120.2
C (18) -C (19) -H (19)	120.2
C (21) -C (20) -C (25)	118.0 (6)
C (21) -C (20) -P (2)	122.5 (6)
C (25) -C (20) -P (2)	119.0 (5)
C (22) -C (21) -C (20)	120.7 (7)
C (22) -C (21) -H (21)	119.7
C (20) -C (21) -H (21)	119.7
C (21) -C (22) -C (23)	120.9 (7)
C (21) -C (22) -H (22)	119.5
C (23) -C (22) -H (22)	119.5
C (24) -C (23) -C (22)	118.0 (7)
C (24) -C (23) -H (23)	121.0
C (22) -C (23) -H (23)	121.0
C (25) -C (24) -C (23)	122.2 (8)
C (25) -C (24) -H (24)	118.9

C (23) -C (24) -H (24)	118.9
C (24) -C (25) -C (20)	120.1 (7)
C (24) -C (25) -H (25)	119.9
C (20) -C (25) -H (25)	119.9
C (31) -C (26) -C (27)	119.1 (5)
C (31) -C (26) -P (2)	115.0 (5)
C (27) -C (26) -P (2)	125.8 (5)
C (28) -C (27) -C (26)	119.1 (7)
C (28) -C (27) -H (27)	120.4
C (26) -C (27) -H (27)	120.4
C (29) -C (28) -C (27)	121.2 (7)
C (29) -C (28) -H (28)	119.4
C (27) -C (28) -H (28)	119.4
C (28) -C (29) -C (30)	120.8 (6)
C (28) -C (29) -H (29)	119.6
C (30) -C (29) -H (29)	119.6
C (31) -C (30) -C (29)	118.5 (7)
C (31) -C (30) -H (30)	120.8
C (29) -C (30) -H (30)	120.8
C (26) -C (31) -C (30)	121.3 (7)
C (26) -C (31) -H (31)	119.3
C (30) -C (31) -H (31)	119.3
C (3) -N (1) -C (1)	110.6 (5)
C (3) -N (1) -C (4)	126.0 (5)
C (1) -N (1) -C (4)	123.4 (5)
C (1) -N (2) -C (2)	111.3 (5)
C (1) -N (2) -C (7)	121.8 (5)
C (2) -N (2) -C (7)	126.8 (5)
C (14) -P (1) -C (2)	108.5 (3)
C (14) -P (1) -C (8)	106.8 (3)
C (2) -P (1) -C (8)	103.9 (2)
C (14) -P (1) -S (2)	112.5 (2)
C (2) -P (1) -S (2)	109.9 (2)
C (8) -P (1) -S (2)	114.9 (2)
C (20) -P (2) -C (3)	101.4 (3)
C (20) -P (2) -C (26)	105.6 (3)
C (3) -P (2) -C (26)	104.6 (3)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for SUS-229. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C (1)	27 (3)	22 (4)	20 (3)	0 (3)	10 (2)	8 (3)
C (2)	32 (3)	19 (4)	16 (2)	-1 (3)	15 (2)	-2 (3)
C (3)	21 (3)	23 (4)	19 (3)	1 (3)	9 (2)	-1 (3)
C (4)	33 (3)	28 (5)	18 (3)	7 (3)	5 (3)	-2 (3)
C (5)	42 (4)	45 (6)	19 (3)	3 (3)	8 (3)	-1 (4)
C (6)	40 (4)	29 (5)	30 (3)	7 (3)	2 (3)	-5 (4)
C (7)	43 (4)	23 (5)	25 (3)	5 (3)	10 (3)	-5 (3)
C (8)	21 (3)	29 (4)	18 (3)	-2 (3)	8 (2)	2 (3)
C (9)	32 (3)	40 (5)	18 (3)	2 (3)	4 (3)	9 (4)
C (10)	30 (3)	46 (6)	29 (3)	-7 (4)	15 (3)	7 (4)
C (11)	32 (3)	43 (5)	22 (3)	-7 (3)	16 (3)	-6 (4)
C (12)	40 (4)	40 (5)	18 (3)	1 (3)	11 (3)	-2 (4)
C (13)	30 (3)	30 (4)	23 (3)	2 (3)	10 (2)	8 (3)

*IV Experimenteller Teil*

C(14)	22(3)	25(4)	23(3)	4(3)	8(2)	4(3)
C(15)	40(4)	27(4)	22(3)	-6(3)	17(3)	-6(4)
C(16)	50(4)	36(5)	26(3)	0(3)	11(3)	1(4)
C(17)	41(4)	26(5)	37(3)	7(4)	7(3)	-6(4)
C(18)	38(4)	31(5)	39(3)	10(4)	16(3)	2(4)
C(19)	39(4)	27(5)	32(3)	3(3)	14(3)	7(4)
C(20)	27(3)	25(4)	26(3)	-4(3)	5(3)	1(3)
C(21)	38(4)	27(4)	33(3)	1(3)	15(3)	1(4)
C(22)	35(4)	44(6)	31(3)	-6(4)	11(3)	7(4)
C(23)	44(4)	30(5)	37(3)	-10(4)	3(3)	14(4)
C(24)	43(4)	32(5)	33(3)	-2(3)	5(3)	3(4)
C(25)	42(4)	26(4)	32(3)	4(3)	13(3)	6(4)
C(26)	37(4)	31(5)	20(3)	2(3)	9(3)	-6(4)
C(27)	48(4)	26(5)	28(3)	5(3)	9(3)	1(4)
C(28)	52(4)	38(5)	25(3)	7(3)	9(3)	-12(4)
C(29)	63(5)	51(6)	26(3)	-7(4)	20(3)	-24(5)
C(30)	54(4)	42(5)	31(3)	-6(4)	23(3)	-9(4)
C(31)	34(4)	33(5)	29(3)	-3(3)	13(3)	-2(4)
N(1)	32(3)	18(3)	18(2)	3(2)	11(2)	5(3)
N(2)	29(3)	23(3)	19(2)	4(2)	9(2)	2(3)
P(1)	29(1)	24(1)	17(1)	1(1)	10(1)	2(1)
P(2)	31(1)	24(1)	20(1)	2(1)	10(1)	2(1)
S(1)	33(1)	26(1)	25(1)	-2(1)	8(1)	0(1)
S(2)	33(1)	25(1)	24(1)	1(1)	13(1)	5(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for SUS-229.

	x	y	z	U(eq)
H(4)	8126	2794	3070	33
H(5A)	8393	1277	2397	53
H(5B)	7932	1779	1801	53
H(5C)	7951	528	2274	53
H(6A)	7378	1375	2904	53
H(6B)	7394	2709	2570	53
H(6C)	7516	2454	3564	53
H(7A)	8195	-1107	5380	46
H(7B)	8627	-600	6074	46
H(7C)	8674	-1497	5358	46
H(9)	8635	2332	6371	37
H(10)	8408	2539	7574	41
H(11)	8769	1477	8807	37
H(12)	9335	181	8829	39
H(13)	9567	-19	7625	32
H(15)	9448	3327	6770	34
H(16)	9887	4937	6691	45
H(17)	10358	4854	5859	43
H(18)	10395	3116	5127	42
H(19)	9955	1469	5191	38
H(21)	8122	3174	4865	38
H(22)	7623	4565	5059	44
H(23)	7671	6581	4701	47
H(24)	8218	7143	4121	45
H(25)	8738	5807	3982	39
H(27)	8424	4550	2689	42

*IV Experimenteller Teil*

H(28)	8550	4629	1377	47
H(29)	9106	3541	1130	54
H(30)	9571	2349	2200	48
H(31)	9464	2307	3532	37

Table 6. Torsion angles [deg] for SUS-229.

N(2)-C(2)-C(3)-N(1)	0.3(6)
P(1)-C(2)-C(3)-N(1)	174.0(5)
N(2)-C(2)-C(3)-P(2)	172.8(4)
P(1)-C(2)-C(3)-P(2)	-13.6(9)
C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	-0.5(11)
P(1)-C(8)-C(9)-C(10)	-178.3(6)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	0.6(11)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-0.8(11)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	1.1(11)
C(9)-C(8)-C(13)-C(12)	0.8(10)
P(1)-C(8)-C(13)-C(12)	178.6(6)
C(11)-C(12)-C(13)-C(8)	-1.1(11)
C(19)-C(14)-C(15)-C(16)	1.7(9)
P(1)-C(14)-C(15)-C(16)	-178.5(5)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-0.4(9)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-0.9(10)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	0.9(10)
C(15)-C(14)-C(19)-C(18)	-1.7(9)
P(1)-C(14)-C(19)-C(18)	178.5(5)
C(17)-C(18)-C(19)-C(14)	0.4(9)
C(25)-C(20)-C(21)-C(22)	0.5(9)
P(2)-C(20)-C(21)-C(22)	172.4(5)
C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	0.3(9)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	0.4(9)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-2.1(9)
C(23)-C(24)-C(25)-C(20)	3.0(9)
C(21)-C(20)-C(25)-C(24)	-2.2(9)
P(2)-C(20)-C(25)-C(24)	-174.3(4)
C(31)-C(26)-C(27)-C(28)	-0.1(11)
P(2)-C(26)-C(27)-C(28)	175.2(6)
C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	0.9(11)
C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	-0.7(12)
C(28)-C(29)-C(30)-C(31)	-0.4(11)
C(27)-C(26)-C(31)-C(30)	-1.0(11)
P(2)-C(26)-C(31)-C(30)	-176.8(6)
C(29)-C(30)-C(31)-C(26)	1.3(11)
C(2)-C(3)-N(1)-C(1)	-2.1(6)
P(2)-C(3)-N(1)-C(1)	-174.3(4)
C(2)-C(3)-N(1)-C(4)	-179.1(5)
P(2)-C(3)-N(1)-C(4)	8.7(8)
N(2)-C(1)-N(1)-C(3)	3.0(6)
S(1)-C(1)-N(1)-C(3)	-175.1(5)
N(2)-C(1)-N(1)-C(4)	-179.9(5)
S(1)-C(1)-N(1)-C(4)	2.1(8)
C(6)-C(4)-N(1)-C(3)	-127.4(6)
C(5)-C(4)-N(1)-C(3)	101.6(7)
C(6)-C(4)-N(1)-C(1)	55.9(8)
C(5)-C(4)-N(1)-C(1)	-75.1(7)
N(1)-C(1)-N(2)-C(2)	-2.8(6)
S(1)-C(1)-N(2)-C(2)	175.4(4)

## IV Experimenteller Teil

---

N(1)-C(1)-N(2)-C(7)	175.1 (5)
S(1)-C(1)-N(2)-C(7)	-6.8 (8)
C(3)-C(2)-N(2)-C(1)	1.6 (6)
P(1)-C(2)-N(2)-C(1)	-173.2 (4)
C(3)-C(2)-N(2)-C(7)	-176.2 (5)
P(1)-C(2)-N(2)-C(7)	9.1 (8)
C(19)-C(14)-P(1)-C(2)	-86.7 (5)
C(15)-C(14)-P(1)-C(2)	93.5 (5)
C(19)-C(14)-P(1)-C(8)	161.9 (4)
C(15)-C(14)-P(1)-C(8)	-17.9 (6)
C(19)-C(14)-P(1)-S(2)	35.1 (5)
C(15)-C(14)-P(1)-S(2)	-144.7 (5)
C(3)-C(2)-P(1)-C(14)	4.5 (7)
N(2)-C(2)-P(1)-C(14)	177.4 (4)
C(3)-C(2)-P(1)-C(8)	117.8 (6)
N(2)-C(2)-P(1)-C(8)	-69.3 (5)
C(3)-C(2)-P(1)-S(2)	-118.9 (6)
N(2)-C(2)-P(1)-S(2)	54.1 (5)
C(9)-C(8)-P(1)-C(14)	78.2 (6)
C(13)-C(8)-P(1)-C(14)	-99.7 (6)
C(9)-C(8)-P(1)-C(2)	-36.4 (6)
C(13)-C(8)-P(1)-C(2)	145.8 (6)
C(9)-C(8)-P(1)-S(2)	-156.4 (5)
C(13)-C(8)-P(1)-S(2)	25.8 (6)
C(21)-C(20)-P(2)-C(3)	20.7 (5)
C(25)-C(20)-P(2)-C(3)	-167.5 (5)
C(21)-C(20)-P(2)-C(26)	129.6 (5)
C(25)-C(20)-P(2)-C(26)	-58.6 (6)
N(1)-C(3)-P(2)-C(20)	57.1 (5)
C(2)-C(3)-P(2)-C(20)	-113.8 (5)
N(1)-C(3)-P(2)-C(26)	-52.6 (6)
C(2)-C(3)-P(2)-C(26)	136.6 (5)
C(31)-C(26)-P(2)-C(20)	175.0 (5)
C(27)-C(26)-P(2)-C(20)	-0.4 (7)
C(31)-C(26)-P(2)-C(3)	-78.4 (6)
C(27)-C(26)-P(2)-C(3)	106.1 (6)

---

### IV.9.15 1,3-Dimethyl-4-diphenylphosphoryl-imidazoliumchlorid (193):

Alles wunderbar. A1.G.S. 8.9.2008

---

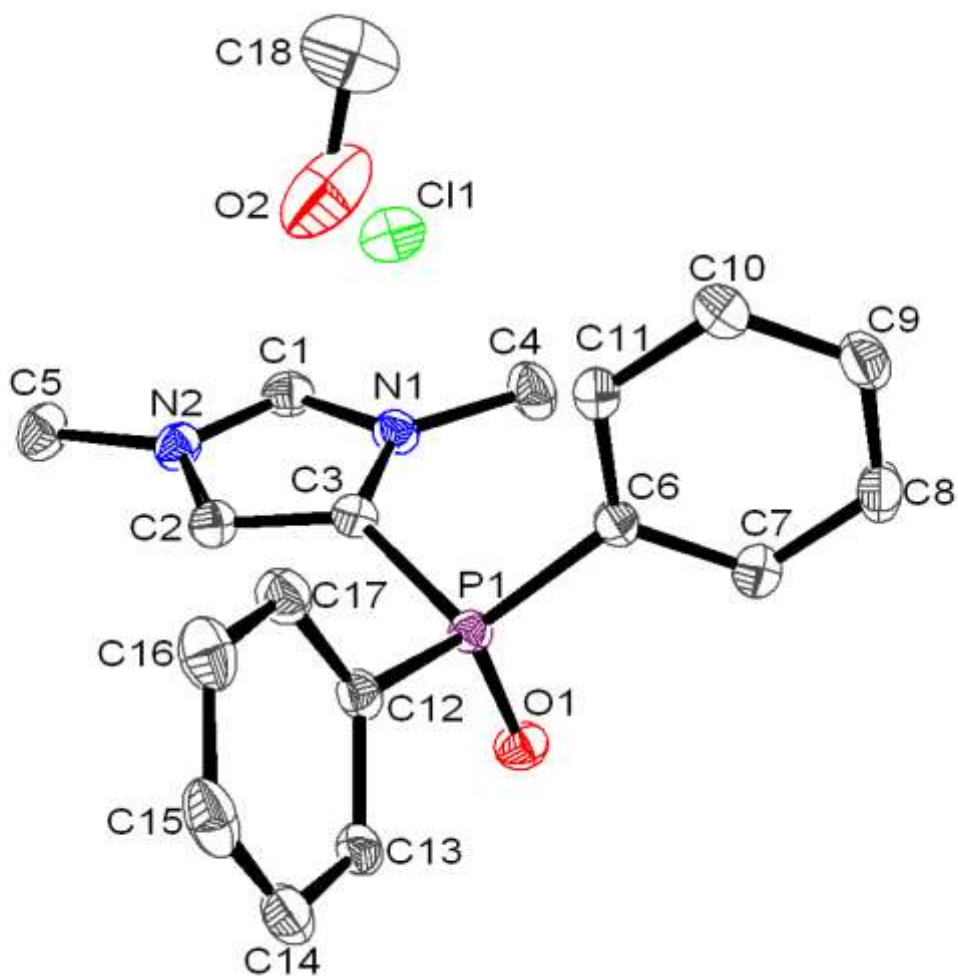


Table 1. Crystal data and structure refinement for SUS-TGM-031.

Identification code	GSTR069, Greg628
Device Type	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C18 H22 Cl N2 O2 P
Formula weight	364.80
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C 2/c
Unit cell dimensions	a = 30.4395(9) Å    alpha = 90 deg. b = 8.7744(3) Å    beta = 115.361(2) deg. c = 14.6886(3) Å    gamma = 90 deg.
Volume	3545.07(18) Å <sup>3</sup>

## IV Experimenteller Teil

---

Z, Calculated density	8, 1.367 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.319 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1536
Crystal size	1.36 x 0.96 x 0.80 mm
Theta range for data collection	2.71 to 28.00 deg.
Limiting indices	-37<=h<=39, -10<=k<=11, -18<=l<=19
Reflections collected / unique	15404 / 4279 [R(int) = 0.0376]
Completeness to theta = 28.00	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.868 and 0.735
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4279 / 1 / 223
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.055
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0419, wR2 = 0.1178
R indices (all data)	R1 = 0.0491, wR2 = 0.1233
Largest diff. peak and hole	0.682 and -0.658 e.A <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for SUS-TGM-031. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1871(1)	1509(2)	4248(1)	23(1)
C(2)	1745(1)	830(2)	2716(1)	21(1)
C(3)	1375(1)	1779(2)	2633(1)	19(1)
C(4)	1176(1)	3227(2)	3921(1)	31(1)
C(5)	2481(1)	-299(2)	4154(1)	30(1)
C(6)	651(1)	4030(2)	1480(1)	18(1)
C(7)	183(1)	4388(2)	1362(1)	24(1)
C(8)	39(1)	5901(2)	1300(1)	28(1)
C(9)	357(1)	7056(2)	1342(1)	28(1)
C(10)	820(1)	6706(2)	1446(1)	29(1)
C(11)	970(1)	5200(2)	1521(1)	25(1)
C(12)	962(1)	1663(2)	503(1)	20(1)
C(13)	650(1)	700(2)	-252(1)	23(1)
C(14)	704(1)	528(2)	-1137(1)	31(1)
C(15)	1072(1)	1295(2)	-1261(1)	33(1)
C(16)	1396(1)	2213(2)	-497(2)	32(1)



## IV Experimenteller Teil

---

C (17)	1343 (1)	2399 (2)	388 (1)	26 (1)
C (18)	2332 (1)	5923 (3)	3546 (2)	57 (1)
Cl (1)	2017 (1)	2312 (1)	6638 (1)	37 (1)
N (1)	1463 (1)	2188 (2)	3611 (1)	21 (1)
N (2)	2047 (1)	676 (2)	3723 (1)	22 (1)
O (1)	421 (1)	1042 (1)	1560 (1)	24 (1)
O (2)	2123 (1)	4585 (3)	3284 (2)	68 (1)
P (1)	807 (1)	2049 (1)	1534 (1)	17 (1)

---

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for SUS-TGM-031.

---

C (1) -N (2)	1.332 (2)
C (1) -N (1)	1.332 (2)
C (1) -H (1A)	0.9500
C (2) -C (3)	1.364 (2)
C (2) -N (2)	1.372 (2)
C (2) -H (2A)	0.9500
C (3) -N (1)	1.391 (2)
C (3) -P (1)	1.8047 (16)
C (4) -N (1)	1.464 (2)
C (4) -H (4A)	0.9800
C (4) -H (4B)	0.9800
C (4) -H (4C)	0.9800
C (5) -N (2)	1.469 (2)
C (5) -H (5A)	0.9800
C (5) -H (5B)	0.9800
C (5) -H (5C)	0.9800
C (6) -C (7)	1.395 (2)
C (6) -C (11)	1.396 (2)
C (6) -P (1)	1.7951 (17)
C (7) -C (8)	1.389 (2)
C (7) -H (7A)	0.9500
C (8) -C (9)	1.385 (3)
C (8) -H (8A)	0.9500
C (9) -C (10)	1.384 (3)
C (9) -H (9A)	0.9500
C (10) -C (11)	1.388 (2)
C (10) -H (10A)	0.9500
C (11) -H (11A)	0.9500
C (12) -C (13)	1.395 (2)
C (12) -C (17)	1.398 (2)
C (12) -P (1)	1.8003 (16)
C (13) -C (14)	1.388 (3)
C (13) -H (13A)	0.9500
C (14) -C (15)	1.383 (3)
C (14) -H (14A)	0.9500
C (15) -C (16)	1.391 (3)
C (15) -H (15A)	0.9500
C (16) -C (17)	1.388 (2)
C (16) -H (16A)	0.9500
C (17) -H (17A)	0.9500
C (18) -O (2)	1.312 (4)
C (18) -H (18A)	0.9800
C (18) -H (18B)	0.9800
C (18) -H (18C)	0.9800
O (1) -P (1)	1.4843 (12)
O (2) -H (19)	0.803 (5)

## IV Experimenteller Teil

---

N(2)-C(1)-N(1)	108.86 (14)
N(2)-C(1)-H(1A)	125.6
N(1)-C(1)-H(1A)	125.6
C(3)-C(2)-N(2)	107.64 (14)
C(3)-C(2)-H(2A)	126.2
N(2)-C(2)-H(2A)	126.2
C(2)-C(3)-N(1)	106.13 (14)
C(2)-C(3)-P(1)	126.77 (12)
N(1)-C(3)-P(1)	125.23 (12)
N(1)-C(4)-H(4A)	109.5
N(1)-C(4)-H(4B)	109.5
H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5
N(1)-C(4)-H(4C)	109.5
H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5
N(2)-C(5)-H(5A)	109.5
N(2)-C(5)-H(5B)	109.5
H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5
N(2)-C(5)-H(5C)	109.5
H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5
H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5
C(7)-C(6)-C(11)	119.63 (15)
C(7)-C(6)-P(1)	117.38 (13)
C(11)-C(6)-P(1)	122.96 (12)
C(8)-C(7)-C(6)	120.02 (16)
C(8)-C(7)-H(7A)	120.0
C(6)-C(7)-H(7A)	120.0
C(9)-C(8)-C(7)	120.06 (16)
C(9)-C(8)-H(8A)	120.0
C(7)-C(8)-H(8A)	120.0
C(10)-C(9)-C(8)	120.13 (17)
C(10)-C(9)-H(9A)	119.9
C(8)-C(9)-H(9A)	119.9
C(9)-C(10)-C(11)	120.31 (17)
C(9)-C(10)-H(10A)	119.8
C(11)-C(10)-H(10A)	119.8
C(10)-C(11)-C(6)	119.83 (16)
C(10)-C(11)-H(11A)	120.1
C(6)-C(11)-H(11A)	120.1
C(13)-C(12)-C(17)	120.12 (15)
C(13)-C(12)-P(1)	116.60 (13)
C(17)-C(12)-P(1)	122.93 (12)
C(14)-C(13)-C(12)	119.74 (17)
C(14)-C(13)-H(13A)	120.1
C(12)-C(13)-H(13A)	120.1
C(15)-C(14)-C(13)	119.95 (17)
C(15)-C(14)-H(14A)	120.0
C(13)-C(14)-H(14A)	120.0
C(14)-C(15)-C(16)	120.69 (17)
C(14)-C(15)-H(15A)	119.7
C(16)-C(15)-H(15A)	119.7
C(17)-C(16)-C(15)	119.75 (19)
C(17)-C(16)-H(16A)	120.1
C(15)-C(16)-H(16A)	120.1
C(16)-C(17)-C(12)	119.67 (17)
C(16)-C(17)-H(17A)	120.2
C(12)-C(17)-H(17A)	120.2
O(2)-C(18)-H(18A)	109.5
O(2)-C(18)-H(18B)	109.5

H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
O(2)-C(18)-H(18C)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
C(1)-N(1)-C(3)	108.67(14)
C(1)-N(1)-C(4)	124.08(14)
C(3)-N(1)-C(4)	127.22(14)
C(1)-N(2)-C(2)	108.69(14)
C(1)-N(2)-C(5)	125.45(15)
C(2)-N(2)-C(5)	125.80(15)
C(18)-O(2)-H(19)	95(4)
O(1)-P(1)-C(6)	112.34(7)
O(1)-P(1)-C(12)	113.90(7)
C(6)-P(1)-C(12)	107.71(7)
O(1)-P(1)-C(3)	111.41(7)
C(6)-P(1)-C(3)	107.50(7)
C(12)-P(1)-C(3)	103.41(7)

---

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for SUS-TGM-031. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	24(1)	25(1)	18(1)	0(1)	6(1)	-2(1)
C(2)	21(1)	20(1)	19(1)	2(1)	7(1)	1(1)
C(3)	21(1)	18(1)	18(1)	-1(1)	8(1)	-1(1)
C(4)	35(1)	33(1)	24(1)	-6(1)	12(1)	8(1)
C(5)	23(1)	31(1)	30(1)	8(1)	6(1)	7(1)
C(6)	20(1)	18(1)	16(1)	0(1)	7(1)	2(1)
C(7)	22(1)	25(1)	25(1)	1(1)	11(1)	2(1)
C(8)	23(1)	30(1)	30(1)	0(1)	10(1)	9(1)
C(9)	31(1)	21(1)	28(1)	0(1)	9(1)	7(1)
C(10)	29(1)	20(1)	35(1)	-2(1)	13(1)	0(1)
C(11)	21(1)	22(1)	31(1)	-1(1)	11(1)	2(1)
C(12)	22(1)	18(1)	18(1)	1(1)	7(1)	4(1)
C(13)	23(1)	20(1)	24(1)	-2(1)	6(1)	6(1)
C(14)	31(1)	31(1)	22(1)	-6(1)	4(1)	12(1)
C(15)	43(1)	36(1)	22(1)	2(1)	16(1)	18(1)
C(16)	38(1)	31(1)	34(1)	3(1)	23(1)	6(1)
C(17)	28(1)	25(1)	26(1)	-3(1)	14(1)	-1(1)
C(18)	83(2)	44(1)	32(1)	9(1)	13(1)	-4(1)
C1(1)	41(1)	43(1)	28(1)	5(1)	15(1)	-8(1)
N(1)	23(1)	20(1)	18(1)	-2(1)	7(1)	0(1)
N(2)	19(1)	22(1)	22(1)	3(1)	6(1)	1(1)
O(1)	23(1)	23(1)	25(1)	2(1)	10(1)	-4(1)
O(2)	38(1)	93(2)	63(1)	31(1)	13(1)	-4(1)
P(1)	18(1)	16(1)	17(1)	0(1)	6(1)	0(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for SUS-TGM-031.

---

*IV Experimenteller Teil*

---

	x	y	z	U (eq)
H (1A)	2012	1603	4961	28
H (2A)	1787	359	2176	25
H (4A)	1214	4272	3730	46
H (4B)	1289	3169	4653	46
H (4C)	832	2935	3587	46
H (5A)	2390	-1352	3931	44
H (5B)	2618	-254	4891	44
H (5C)	2722	59	3928	44
H (7A)	-37	3596	1324	28
H (8A)	-278	6143	1228	34
H (9A)	258	8090	1299	34
H (10A)	1036	7502	1467	34
H (11A)	1289	4965	1600	29
H (13A)	400	164	-161	28
H (14A)	490	-116	-1657	37
H (15A)	1103	1194	-1875	39
H (16A)	1654	2711	-581	38
H (17A)	1563	3024	913	31
H (18A)	2598	6001	3341	85
H (18B)	2462	6040	4279	85
H (18C)	2093	6726	3216	85
H (19)	2366 (10)	4150 (50)	3350 (30)	124 (18)

---

Table 6. Torsion angles [deg] for SUS-TGM-031.

N (2) -C (2) -C (3) -N (1)	0.04 (18)
N (2) -C (2) -C (3) -P (1)	-164.93 (12)
C (11) -C (6) -C (7) -C (8)	-0.9 (2)
P (1) -C (6) -C (7) -C (8)	-179.05 (13)
C (6) -C (7) -C (8) -C (9)	0.8 (3)
C (7) -C (8) -C (9) -C (10)	0.0 (3)
C (8) -C (9) -C (10) -C (11)	-0.8 (3)
C (9) -C (10) -C (11) -C (6)	0.7 (3)
C (7) -C (6) -C (11) -C (10)	0.1 (2)
P (1) -C (6) -C (11) -C (10)	178.18 (13)
C (17) -C (12) -C (13) -C (14)	-2.8 (2)
P (1) -C (12) -C (13) -C (14)	170.60 (13)
C (12) -C (13) -C (14) -C (15)	0.8 (3)
C (13) -C (14) -C (15) -C (16)	1.6 (3)
C (14) -C (15) -C (16) -C (17)	-1.9 (3)
C (15) -C (16) -C (17) -C (12)	-0.1 (3)
C (13) -C (12) -C (17) -C (16)	2.5 (3)
P (1) -C (12) -C (17) -C (16)	-170.55 (14)
N (2) -C (1) -N (1) -C (3)	-0.25 (19)
N (2) -C (1) -N (1) -C (4)	-178.41 (16)
C (2) -C (3) -N (1) -C (1)	0.12 (19)
P (1) -C (3) -N (1) -C (1)	165.39 (13)
C (2) -C (3) -N (1) -C (4)	178.21 (16)
P (1) -C (3) -N (1) -C (4)	-16.5 (2)
N (1) -C (1) -N (2) -C (2)	0.28 (19)
N (1) -C (1) -N (2) -C (5)	-177.13 (15)
C (3) -C (2) -N (2) -C (1)	-0.20 (19)
C (3) -C (2) -N (2) -C (5)	177.19 (15)
C (7) -C (6) -P (1) -O (1)	-6.54 (15)

*IV Experimenteller Teil*

---

C(11)-C(6)-P(1)-O(1)	175.35(13)
C(7)-C(6)-P(1)-C(12)	119.68(13)
C(11)-C(6)-P(1)-C(12)	-58.42(15)
C(7)-C(6)-P(1)-C(3)	-129.46(13)
C(11)-C(6)-P(1)-C(3)	52.43(15)
C(13)-C(12)-P(1)-O(1)	11.96(15)
C(17)-C(12)-P(1)-O(1)	-174.81(13)
C(13)-C(12)-P(1)-C(6)	-113.35(13)
C(17)-C(12)-P(1)-C(6)	59.89(16)
C(13)-C(12)-P(1)-C(3)	133.03(13)
C(17)-C(12)-P(1)-C(3)	-53.73(16)
C(2)-C(3)-P(1)-O(1)	93.75(16)
N(1)-C(3)-P(1)-O(1)	-68.50(16)
C(2)-C(3)-P(1)-C(6)	-142.76(15)
N(1)-C(3)-P(1)-C(6)	54.99(16)
C(2)-C(3)-P(1)-C(12)	-28.99(17)
N(1)-C(3)-P(1)-C(12)	168.76(14)

---

Table 7. Hydrogen bonds for SUS-TGM-031 [Å and deg.].

---

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(2)-H(19)...Cl(1)#1	0.803(5)	2.266(9)	3.062(3)	172(5)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
 #1 -x+1/2, -y+1/2, -z+1

---