

# **Untersuchungen zur Chemie transienter Phosphanoxyverbindungen**

Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)  
der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der  
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

von  
**Tobias Heurich**  
aus  
Bremen

Bonn, September 2017

Dieser Forschungsbericht wurde als Dissertation von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bonn angenommen und ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn [http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss\\_online](http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online) elektronisch publiziert.

1. Gutachter: Prof. Dr. Rainer Streubel

2. Gutachter: Prof. Dr. Olav Schiemann

Tag der Promotion: 18.12.2017

Erscheinungsjahr: 2017

*Meiner Mutter  
Elisabeth*



La science a-t-elle promis le bonheur?  
Je ne le crois pas.  
Elle a promis la vérité, et la question est de savoir  
si l'on fera jamais du bonheur avec de la vérité.

*Émile Zola*  
(\*1840, †1902)



# Vorveröffentlichungen und Konferenzbeiträge

---

## Vorveröffentlichungen

1. „Synthesis and Rearrangement of *P*-Nitroxyl-Substituted P<sup>III</sup> and P<sup>V</sup> Phosphanes: A Combined Experimental and Theoretical Case Study“, T. Heurich, Z.-W. Qu, S. Nožinović, G. Schnakenburg, H. Matsuoka, S. Grimme, O. Schiemann, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 10 102–10 110.
2. „Starker Hinweis auf einen Phosphanoxylkomplex: Bildung, Bindung und Reaktivität komplexgebundener P-Analoga von Nitroxiden“, T. Heurich, V. Nesterov, G. Schnakenburg, Z.-W. Qu, S. Grimme, K. Hazin, D. P. Gates, M. Engeser, R. Streubel, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 14 654–14 658; „Strong Evidence of a Phosphanoxyl Complex: Formation, Bonding and Reactivity of Ligated Phosphorus Analogues of Nitroxides“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14 439–14 443.
3. „Chemistry of Thermally Generated Transient Phosphanoxyl Complexes“, T. Heurich, Z.-W. Qu, G. Schnakenburg, Y. NejatyJahromy, O. Schiemann, S. Grimme, R. Streubel, *Organometallics* **2017**, *36*, 2 877–2 883.

## Konferenzbeiträge

1. T. Heurich, V. Nesterov, R. Streubel, *The 14th International Seminar of PhD Students on Organometallic and Coordination Chemistry*, Admont/Österreich, 9. bis 13. September **2012**: „Synthesis and reactions of *P*-piperidinyloxy substituted phosphane complexes“ (Vortrag).
2. V. Nesterov, T. Heurich, R. Streubel, *9th European Workshop on Phosphorus Chemistry*, Rennes/Frankreich, 22. bis 24. März **2012**: „SET Oxidation of Lithium Phosphinidenoid and Phosphanido Complexes with TEMPO“ (Poster).
3. A. W. Kyri, T. Heurich, R. Streubel, *10th European Workshop on Phosphorus Chemistry*, Regensburg, 18. bis 20. März **2013**: „Searching for phosphanyl and phosphoxyl complexes“ (Poster).
4. T. Heurich, R. Streubel, *MHC-6 PhD Workshop*, Bonn, 5. bis 7. April **2013**: „*P*-TEMPO substituted phosphanes and complexes thereof“ (Vortrag).
5. T. Heurich, A. W. Kyri, R. Streubel, Z.-W. Qu, S. Grimme, S. Saeidpour, O. Schiemann, *SFB 813 Workshop*, Trier, 25. bis 27. September **2013**: „Targeting Phosphoxyl and Phosphanyl Complexes“ (Poster).
6. T. Heurich, R. Streubel, *SFB 813 Workshop*, Trier, 25. bis 27. September **2013**: „Synthesis and reactions of *P*-TEMPO substituted compounds“ (Vortrag).
7. T. Heurich, R. Streubel, *International Conference on Phosphorus Chemistry (ICPC)*, Dublin/Irland, 28. Juni bis 2. Juli **2014**: „Hunting various phosphoxyls“ (Vortrag).

8. V. Nesterov, T. Heurich, R. Streubel, *49th Meeting of Young Chemists*, Kyoto/Japan, 28. bis 30. Juli **2014**: „Generation and Reactivity of Phosphanoxy Radicals“ (Poster).
9. T. Heurich, V. Nesterov, R. Streubel, Z.-W. Qu, S. Grimme, *49th Meeting of Young Chemists*, Kyoto/Japan, 28. bis 30. Juli **2014**: „*P*-TEMPO substituted phosphanes (complexes) and possible access to new radicals“ (Poster).
10. T. Heurich, V. Nesterov, R. Streubel, Z.-W. Qu, S. Grimme, *SFB 813 International Symposium – Chemistry at Spin Centers II*, Bad Honnef, 24. bis 26. September **2014**: „New *P*-TEMPO phosphanes and their complexes: precursors for new radicals – the phosphanoxy“ (Poster).
11. T. Heurich, V. Nesterov, Z.-W. Qu, S. Grimme, R. Streubel, *11th International Conference on Heteroatom Chemistry*, Caen/Frankreich, 14. bis 19. Juni **2015**: „How to access phosphanoxy and their complexes?“ (Poster).
12. T. Heurich, R. Streubel, *Anorganisch Chemisches Kolloquium*, Bonn, 9. Juli **2015**: „Synthesis and reactivity studies of *P*-nitroxyl substituted phosphanes“ (Vortrag).
13. T. Heurich, R. Streubel, *SFB 813 – Graduate Talks on Chemistry at Spin Centers*, Trier, 30. September bis 2. Oktober **2015**: „Phosphanoxy complexes: synthesis and reactions“ (Vortrag).
14. T. Heurich, R. Streubel, *MHC-8 PhD Workshop*, Kassel, 11. bis 13. März **2016**: „*P*-nitroxyl substituted P(III) and P(V) phosphanes“ (Vortrag).
15. T. Heurich, R. Streubel, *42nd International Conference on Coordination Chemistry*, Brest/Frankreich, 3. bis 8. Juli **2016**: „About *P*-TEMPO phosphane(s), their complexes and radicals“ (Vortrag).



# Inhaltsverzeichnis

---

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Das Element Phosphor, Phosphane und ihre Anwendung in der Chemie . . . . .	1
1.2	Radikale als reaktive Moleküle . . . . .	3
1.2.1	Die Entdeckung persistenter Radikale . . . . .	4
1.2.2	Nitroxide . . . . .	4
1.2.3	Radikale in der phosphororganischen Chemie . . . . .	8
1.2.4	Das Abfangen phosphorzentrierter Radikale mit Nitroxiden . . . . .	19
<b>2</b>	<b>Zielsetzung</b>	<b>25</b>
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>27</b>
3.1	Synthese eines P <sup>III</sup> -Phosphans mit einem TEMPO-Substituenten . . . . .	27
3.1.1	Versuch der Synthese von <b>5</b> bei Raumtemperatur . . . . .	27
3.1.2	Erzeugung und Charakterisierung von <b>5</b> bei tiefer Temperatur . . . . .	30
3.2	Synthese des <i>P</i> -OTEMP-substituierten Phosphansulfids . . . . .	42
3.2.1	Synthese von <b>14</b> . . . . .	42
3.2.2	Umlagerungsreaktion von <b>14</b> zu <b>15</b> . . . . .	43
3.2.3	Reaktivität von <b>14</b> in THF . . . . .	45
3.3	Synthese des <i>P</i> -OTEMP-substituierten Phosphanborankomplexes . . . . .	50
3.4	Metallpentacarbonyldiphenylphosphankomplexe mit dem TEMPO-Substituenten . . . . .	54
3.4.1	Synthese des Molybdänderivates <b>24</b> . . . . .	54
3.4.2	DFT-Berechnungen zur Bildung von Komplex <b>LXb</b> . . . . .	56
3.4.3	Thermolyse der Phosphankomplexe [(OC) <sub>5</sub> M(Ph <sub>2</sub> POTEMP)] . . . . .	56
3.5	Nachweis des Phosphanoxylkompleses [(OC) <sub>5</sub> W(Ph <sub>2</sub> PO <sup>•</sup> )] ( <b>E</b> ) . . . . .	65
3.5.1	Versuchter Nachweis von <b>E</b> mittels ESR-Spektroskopie . . . . .	65
3.5.2	Chemischer Nachweis des Phosphanoxylkompleses <b>E</b> . . . . .	66
3.6	Weitere Reaktionen von Komplex <b>LXb</b> . . . . .	74
3.6.1	Reaktion von Komplex <b>LXb</b> mit Thiophenol . . . . .	74
3.6.2	Reaktionen von Komplex <b>LXb</b> mit verschiedenen Abfangreagenzien . . . . .	80
3.7	Untersuchungen zu einem alternativen Substitutionsmuster am Phosphoratom . . . . .	85
3.7.1	Synthese und Reaktivität von <b>49</b> . . . . .	85
3.7.2	Synthese und Reaktivität von <b>55</b> . . . . .	93
3.7.3	Synthese und Reaktivität von <b>62</b> . . . . .	96
3.8	Untersuchungen zu Li und K/Amino-Phosphinidenoidkomplexen . . . . .	107
3.8.1	Phosphinidenoidkomplexe als reaktive Intermediate . . . . .	108
3.8.2	Zum System der zweifach Stickstoff-substituierten Phosphankomplexe . . . . .	109
3.9	Polymerisationen mit <i>P</i> -OTEMP-substituierten Phosphanen und deren Komplexen . . . . .	116
3.9.1	Darstellung von Polystyrol mit <b>LXa,b</b> und <b>24</b> . . . . .	117
3.9.2	Darstellung von Polystyrol mit <b>49</b> . . . . .	120

3.9.3	Darstellung von Polystyrol mit <b>2</b> , <b>14</b> und <b>20</b> als Initiatoren . . . . .	121
3.9.4	Polymerisation anderer Vinylverbindungen mit Komplex <b>LXb</b> . . . . .	122
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>125</b>
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>131</b>
5.1	Allgemeine Arbeitstechniken . . . . .	131
5.2	Messmethoden und verwendete Geräte . . . . .	132
5.2.1	Kernspinresonanzspektroskopie . . . . .	132
5.2.2	Massenspektrometrie . . . . .	135
5.2.3	Elementaranalyse . . . . .	136
5.2.4	Infrarotspektroskopie . . . . .	136
5.2.5	Röntgeneinkristallstrukturanalyse . . . . .	136
5.2.6	Schmelzpunktbestimmung . . . . .	137
5.2.7	Elektronenspinresonanzspektroskopie . . . . .	137
5.2.8	Gelpermeationschromatografie . . . . .	137
5.2.9	Energiedispersive Röntgenspektroskopie . . . . .	138
5.2.10	Differenz-Thermoanalyse und Thermogravimetrie . . . . .	138
5.3	Theoretische Berechnungen und Simulationen . . . . .	138
5.3.1	Quantenchemische Rechnungen . . . . .	138
5.3.2	Simulation von NMR-Spektren und Spinsystemen . . . . .	139
5.4	Listen der verwendeten Chemikalien . . . . .	139
5.5	Entsorgung der Chemikalien . . . . .	141
5.6	Synthese und Charakterisierung der isolierten Verbindungen . . . . .	142
5.6.1	Synthese von <b>2</b> . . . . .	142
5.6.2	Tiefemperatur-NMR-Charakterisierung von <b>5</b> . . . . .	143
5.6.3	Synthese von <b>14</b> . . . . .	144
5.6.4	Synthese von <b>15</b> . . . . .	146
5.6.5	Synthese von <b>17</b> . . . . .	147
5.6.6	Synthese von <b>20</b> . . . . .	149
5.6.7	Synthese von <b>24</b> . . . . .	150
5.6.8	Synthese von <b>25</b> . . . . .	152
5.6.9	Synthese von <b>26</b> . . . . .	153
5.6.10	Synthese von <b>31</b> . . . . .	155
5.6.11	Synthese von <b>33</b> . . . . .	157
5.6.12	Synthese von <b>34</b> . . . . .	158
5.6.13	Synthese von <b>35</b> . . . . .	160
5.6.14	Synthese von <b>36</b> . . . . .	162
5.6.15	Synthese von <b>38</b> . . . . .	163
5.6.16	Synthese von <b>37</b> . . . . .	165
5.6.17	Synthese von <b>48</b> . . . . .	166
5.6.18	Synthese von <b>49</b> . . . . .	168
5.6.19	Synthese von <b>58</b> . . . . .	170
5.6.20	Synthese von <b>59</b> . . . . .	171
5.6.21	Tiefemperatur-NMR-Charakterisierung von <b>64</b> . . . . .	172
5.6.22	Tiefemperatur-NMR-Charakterisierung von <b>65</b> . . . . .	173
5.6.23	Darstellung von Polystyrol unter Verwendung von <b>LXb</b> . . . . .	175
5.6.24	Darstellung von Polystyrol unter Verwendung von <b>49</b> . . . . .	176

5.6.25	Darstellung von Polyacrylnitril unter Verwendung von <b>LXb</b> . . . . .	177
5.6.26	Darstellung von Polymethylacrylat unter Verwendung von <b>LXb</b> . . . . .	178
5.7	Durchgeführte Reaktionen ohne weitere Isolierung der Produkte . . . . .	180
5.7.1	Umsetzung von <b>1</b> mit TEMPO und anschließende Reaktion mit Thiophenol . .	180
5.7.2	Reaktion von <b>8</b> mit Na[TEMPO] . . . . .	180
5.7.3	Erzeugung von <b>11</b> . . . . .	181
5.7.4	Umsetzung von <b>11</b> mit [TEMPO]BF <sub>4</sub> . . . . .	182
5.7.5	Thermolyse von <b>14</b> in THF- <i>d</i> <sub>8</sub> . . . . .	183
5.7.6	Reaktion von <b>14</b> mit Wasser in CDCl <sub>3</sub> . . . . .	183
5.7.7	Zersetzung von <b>LXa</b> in CDCl <sub>3</sub> . . . . .	184
5.7.8	Thermolyse von <b>LXa</b> in Toluol . . . . .	185
5.7.9	Thermolyse von <b>24</b> in CDCl <sub>3</sub> . . . . .	186
5.7.10	Reaktion von <b>LXb</b> mit Thiophenol . . . . .	187
5.7.11	Reaktion von <b>LXb</b> mit Diphenylphosphanoxid . . . . .	188
5.7.12	Reaktion von <b>LXb</b> mit Diphenyldisulfid . . . . .	189
5.7.13	Reaktion von <b>LXb</b> mit 5,5-Dimethyl-1-pyrrolin- <i>N</i> -oxid (DMPO) . . . . .	190
5.7.14	Reaktion von <b>LXb</b> in 1,4-Cyclohexadien . . . . .	190
5.7.15	Reaktion von <b>LXb</b> mit Nitrosobenzol . . . . .	191
5.7.16	Reaktion von <b>LXb</b> mit <i>tert</i> -Nitrosobutan . . . . .	192
5.7.17	Reaktion von <b>LXb</b> mit Triphenylmethanol . . . . .	193
5.7.18	Reaktion von <b>LXb</b> mit Trifluormethansulfonsäure . . . . .	194
5.7.19	Reaktion von <b>50</b> mit TEMPO . . . . .	195
5.7.20	Reaktion von <b>50</b> mit [TEMPO]BF <sub>4</sub> . . . . .	196
5.7.21	Reaktion von <b>52</b> mit Na[TEMPO] . . . . .	197
5.7.22	Reaktion von <b>54</b> mit TEMPO . . . . .	198
5.7.23	Reaktion von <b>64</b> mit [TEMPO]BF <sub>4</sub> . . . . .	198
5.7.24	Reaktion von <b>64</b> mit TEMPO . . . . .	199
5.7.25	Erzeugung von <b>50</b> . . . . .	200
5.7.26	Reaktion von <b>50</b> mit Me <sub>3</sub> SiCl . . . . .	201
5.7.27	Teilweises Deuterieren von <b>59</b> . . . . .	202
5.7.28	Erzeugung von <b>61</b> . . . . .	203
5.7.29	Reaktion von <b>61</b> mit TEMPO . . . . .	204
5.7.30	Reaktion von <b>61</b> mit [TEMPO]BF <sub>4</sub> . . . . .	205
5.7.31	Reaktion von <b>64</b> mit Methanol . . . . .	206
5.7.32	Reaktion von <b>64</b> mit TEMPO–H . . . . .	207
5.7.33	Reaktion von <b>65</b> mit Methanol . . . . .	208
5.7.34	Reaktion von <b>65</b> mit TEMPO–H . . . . .	209

**Literaturverzeichnis** **211**

**A Hintergrundinformationen** **223**

A.1	Ergänzende NMR-Daten und -Spektren . . . . .	223
A.1.1	Erzeugung, Charakterisierung und Zersetzung von Phosphan <b>5</b> . . . . .	223
A.1.2	Reaktion von Phosphansulfid <b>14</b> mit Wasser in CDCl <sub>3</sub> . . . . .	226
A.1.3	Thermolyse von Phosphanboran <b>20</b> in Toluol . . . . .	226
A.1.4	Phosphankomplex <b>25</b> . . . . .	227
A.1.5	Thermolyse von Phosphankomplex <b>LXa</b> . . . . .	228
A.1.6	Thermolyse von Phosphankomplex <b>24</b> . . . . .	228

A.1.7	Thermolyse von Phosphankomplex <b>LXb</b> in Gegenwart des Trityldimers . . . . .	229
A.1.8	Reaktionen von Phosphankomplex <b>LXb</b> mit Triorganyltetrelhydriden . . . . .	230
A.1.9	Reaktionslösung von Phosphankomplex <b>LXb</b> mit Thiophenol . . . . .	232
A.1.10	Reaktionslösung von Phosphankomplex <b>LXb</b> mit <i>tert</i> -Nitrosobutan . . . . .	232
A.1.11	Reaktionslösungen zur Erzeugung von Phosphankomplex <b>49</b> . . . . .	233
A.1.12	Reaktionslösung aus der Zersetzung von <b>49</b> . . . . .	234
A.1.13	Reaktionslösung von <b>61</b> . . . . .	234
A.1.14	NMR-Spektren der Tieftemperaturverfolgung von <b>50</b> . . . . .	235
A.1.15	Reaktionslösung von <b>64</b> . . . . .	235
A.1.16	Deuterotoluolösung von Polystyrol <b>68</b> . . . . .	236
A.2	Zur Kinetikuntersuchung der Reaktion von Diphenylphosphan mit TEMPO . . . . .	237
A.2.1	Differentielle Geschwindigkeitsgesetze zur Simulation der Ergebnisse . . . . .	237
A.2.2	Diagramme der Kinetikmessungen von Diphenylphosphan mit TEMPO . . . . .	238
A.3	ESR-Spektrum der Thermolyse von <b>LXb</b> nach Abschluss der Messungen . . . . .	241
A.4	Daten der Röntgeneinkristallstrukturanalysen . . . . .	242
A.4.1	Kristallstrukturdaten von <b>2</b> . . . . .	242
A.4.2	Kristallstrukturdaten von <b>14</b> . . . . .	244
A.4.3	Kristallstrukturdaten von <b>15</b> . . . . .	246
A.4.4	Kristallstrukturdaten von <b>17</b> . . . . .	248
A.4.5	Kristallstrukturdaten von <b>20</b> . . . . .	251
A.4.6	Kristallstrukturdaten von <b>24</b> . . . . .	254
A.4.7	Kristallstrukturdaten von <b>25</b> . . . . .	257
A.4.8	Kristallstrukturdaten von <b>26</b> . . . . .	260
A.4.9	Kristallstrukturdaten von <b>31</b> . . . . .	263
A.4.10	Kristallstrukturdaten von <b>34</b> . . . . .	266
A.4.11	Kristallstrukturdaten von <b>35</b> . . . . .	269
A.4.12	Kristallstrukturdaten von <b>36</b> . . . . .	272
A.4.13	Kristallstrukturdaten von <b>37</b> . . . . .	275
A.4.14	Kristallstrukturdaten von <b>38</b> . . . . .	278
A.4.15	Kristallstrukturdaten von <b>48</b> . . . . .	281
A.4.16	Kristallstrukturdaten von <b>49</b> . . . . .	283
A.4.17	Kristallstrukturdaten von <b>58</b> . . . . .	286
A.4.18	Kristallstrukturdaten von <b>59</b> . . . . .	289
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>293</b>
	<b>Verzeichnis der Schemata</b>	<b>297</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>301</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>303</b>

# Abkürzungsverzeichnis

---

<b>[12]Krone-4</b>	1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan, ein Kronenether
<b>[18]Krone-6</b>	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan, ein Kronenether
<b>Å</b>	Ångström ( $1 \text{ Å} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0,1 \text{ nm}$ )
<b>Äq.</b>	Äquivalent
<b>AIBN</b>	Azobis( <i>iso</i> -butyronitril), ein Radikalstarter
<b>Ar</b>	Aryl
<b>ATP</b>	Adenosintriphosphat
<b>ATR</b>	<i>attenuated total reflection</i> , englisch für abgeschwächte Totalreflexion
<b>ATRP</b>	<i>atom transfer radical polymerization</i> , englisch für radikalische Atom-Transfer-Polymerisation
<b>AZADO</b>	2-Azaadamantan- <i>N</i> -oxyl
<b>BAPO</b>	Bisacylphosphanoxid
<b>BDE</b>	Bindungsdissoziationsenergie
<b>BHT</b>	Butylhydroxytoluol, ein Stabilisator für Ether
<b>Bisyl</b>	Bis(trimethylsilyl)methyl
<b>bzw.</b>	beziehungsweise
<b>COSY</b>	<i>correlation spectroscopy</i> , englisch für Korrelationsspektroskopie
<b>ca.</b>	circa
<b>Cp*</b>	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl
<b>CV</b>	Cyclovoltammetrie
<b>Cy</b>	Cyclohexyl
<b>Δ</b>	Thermische Energie
<b>DBPO</b>	Dibenzoylperoxid, ein Radikalstarter
<b>DC</b>	Dünnschichtchromatografie
<b>DCTB</b>	<i>trans</i> -2-[3-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitril, eine Matrixsubstanz für die MALDI-Massenspektrometrie
<b>d. h.</b>	das heißt
<b>DEPT</b>	<i>distortionless enhancement by polarization transfer</i> , englisch für verzugsfreie Verstärkung durch Polarisationstransfer

<b>DFT</b>	Dichtefunktionaltheorie
<b>Dipp</b>	2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl
<b>DMF</b>	Dimethylformamid
<b>DMPO</b>	5,5-Dimethyl-1-pyrrolin- <i>N</i> -oxid
<b>DMSO</b>	Dimethylsulfoxid
<b>DNS</b>	Desoxyribonukleinsäure
<b>EA</b>	Elementaranalyse
<b>EI</b>	Elektronenstoß-Ionisation
<b>ESI</b>	Elektrospray-Ionisation
<b>ESR</b>	Elektronenspinresonanz
<b>Et</b>	Ethyl
<b>GPC</b>	Gelpermeationschromatografie
<b>HALS</b>	<i>hindered amine light stabilizer</i> , englisch für gehinderter Amin-Lichtstabilisator
<b>HAT</b>	<i>hydrogen atom transfer</i> , englisch für Wasserstoffatomübertragung
<b>HMBC</b>	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i> , englisch für heteronukleare Mehrfachbindungskorrelation
<b>HMDS</b>	Hexamethyldisilazan
<b>HSQC</b>	<i>heteronuclear single quantum correlation</i> , englisch für heteronukleare einfache Quantenkorrelation
<b>INEPT</b>	<i>insensitive nuclei enhanced by polarization transfer</i> , englisch für Verbesserung unempfindlicher Kerne durch Polarisationstransfer
<b><sup>i</sup>Pr</b>	<i>iso</i> -Propyl
<b>IR</b>	Infrarot
<b>ISC</b>	<i>intersystem crossing</i> , englisch für Interkombination, ein Begriff aus der Spektroskopie
<b>IUPAC</b>	<i>international union of pure and applied chemistry</i> , englisch für Internationale Union für reine und angewandte Chemie
<b>KHMDS</b>	Kaliumhexamethyldisilazid
<b>LDA</b>	Lithiumdiisopropylamid
<b>LIFDI</b>	<i>liquid injection field desorption ionization</i> , englisch für Flüssigkeits-einspritzende Felddesorptions-Ionisation
<b>Li[TEMPO]</b>	Lithium(2,2,6,6-tetramethylpiperidinolat)
<b>LM</b>	Lösungsmittel
<b>MALDI</b>	<i>matrix-assisted laser desorption/ionization</i> , englisch für Matrix–Assistierte Laser–Desorption–Ionisierung
<b>MAPO</b>	Monoacylphosphanoxid

<b>Me</b>	Methyl
<b>Mes</b>	2,4,6-Trimethylphenyl, auch Mesityl
<b>Mes*</b>	2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl, auch Supermesityl
<b>MS</b>	Massenspektrometrie
<b>Na[TEMPO]</b>	Natrium(2,2,6,6-tetramethylpiperidinolat)
<b><sup>n</sup>Bu</b>	<i>n</i> -Butyl
<b>NHC</b>	<i>N</i> -Heterozyklisches Carben
<b>NMP</b>	<i>nitroxide-mediated polymerization</i> , englisch für Nitroxid-vermittelte Polymerisation
<b>NMR</b>	<i>nuclear magnetic resonance</i> , englisch für Kernspinresonanz
<b>NOESY</b>	<i>nuclear overhauser enhancement and exchange spectroscopy</i> , englisch für Kern-OVERHAUSER-Effekt-Spektroskopie
<b>PDI</b>	Polydispersitätsindex
<b>Ph</b>	Phenyl
<b>ppm</b>	<i>parts per million</i> , Einheit der chemischen Verschiebung
<b>PRE</b>	<i>persistent radical effect</i> , englisch für persistenter Radikaleffekt
<b>RAFT</b>	<i>reversible addition-fragmentation chain transfer (polymerization)</i> , englisch für reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungs-Polymerisation
<b>RDRP</b>	<i>reversible-deactivation radical polymerization</i> , englisch für radikalische reversible Deaktivierungspolymerisation
<b>RHF</b>	<i>restricted HARTREE-FOCK</i> , englisch für Geschlossene-Schalen-HARTREE-FOCK
<b>RT</b>	Raumtemperatur
<b>SET</b>	<i>single electron transfer</i> , englisch für Einelektronenübertragung
<b>SFRP</b>	<i>stable free radical polymerization</i> , englisch für stabile freie Radikalpolymerisation
<b>SOMO</b>	<i>singly occupied molecular orbital</i> , englisch für einfach besetztes Molekülorbital
<b><sup>t</sup>Bu</b>	<i>tert</i> -Butyl
<b>TEMP-H</b>	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin
<b>TEMPO-H<sub>2</sub><sup>+</sup></b>	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinium
<b>TEMP</b>	2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl
<b>[TEMPO]BF<sub>4</sub></b>	(2,2,6,6-Tetramethyl- <i>N</i> -oxo-piperidinium)tetrafluoroborat
<b>TEMPO-H</b>	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinol
<b>TEMPO</b>	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy
<b>THF</b>	Tetrahydrofuran
<b>TMS</b>	Trimethylsilyl
<b>TOF</b>	<i>time of flight</i> , englisch für Flugzeit

<b>Triflat</b>	Trifluormethansulfonat (OTf)
<b>Tripp</b>	2,4,6-Tri- <i>iso</i> -propylphenyl
<b>Trt</b>	Triphenylmethyl, auch Trityl
<b>UHF</b>	<i>unrestricted</i> HARTREE-FOCK, englisch für Offene-Schalen-HARTREE-FOCK
<b>VT</b>	Variable Temperatur
<b>z. B.</b>	zum Beispiel

**IR-spezifische Abkürzungen der Intensität einer Bande:**

<b>w</b>	<i>weak</i> , englisch für schwach
<b>m</b>	<i>medium</i> , englisch für mittel
<b>s</b>	<i>strong</i> , englisch für stark
<b>vs</b>	<i>very strong</i> , englisch für sehr stark

**NMR-spezifische Abkürzungen der Signalmultiplizitäten:**

<b>s</b>	Singulett
<b>br</b>	breit
<b>d</b>	Dublett
<b>dd</b>	Dublett von Dubletts
<b>t</b>	Triplet
<b>q</b>	Quartett
<b>quint</b>	Quintett
<b>sext</b>	Sextett
<b>sept</b>	Septett
<b>m</b>	Multipllett
<b>Sat</b>	Satelliten
<b>q*</b>	Quartett mit gleichen Intensitäten



---

# Einleitung

---

## 1.1 Das Element Phosphor, Phosphane und ihre Anwendung in der anorganischen und organischen Chemie

Phosphor steht als 15. Element im Periodensystem der Elemente in der Gruppe der sogenannten *Pentete*, auch *Pnicogene* genannt.<sup>[1]</sup> Ihm wurde das Elementsymbol P zugeordnet und er liegt als Reinelement vor; besitzt demnach nur ein natürlich vorkommendes, stabiles Isotop, das  $^{31}\text{P}$ . Die Entdeckung wird dem Alchemisten HENNIG BRAND zugeschrieben, der im Jahr 1669 aus Urin eine farblose Substanz isolieren konnte, die im Dunkeln aufgrund von Chemolumineszenz durch Oxidation leuchtete: den weißen Phosphor.<sup>[2]</sup> Da Phosphor in der Natur nicht gediegen vorkommt, sondern nur in Form von Verbindungen – meist Phosphaten wie dem Apatit  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$  (X = OH, F oder Cl) – ist die Gewinnung aufwendig. So wird weißer Phosphor durch Reduktion von Kalziumphosphat mit Koks bei  $1\,400\text{ °C}$  im Lichtbogenofen hergestellt und anschließend durch Kondensation abgeschieden.<sup>[3]</sup> Phosphor selbst kommt in mehreren Allotropen (Modifikationen) vor: dem aus tetraedrischen  $\text{P}_4$ -Molekülen aufgebauten weißen Phosphor, der aufgrund der hohen Ringspannung sehr reaktiv ist; dem roten Phosphor, einer polymeren, amorphen Form; dem violetten oder auch HITTORFSchen Phosphor und dem thermodynamisch stabilen Allotrop, dem schwarzen Phosphor. Die einzelnen Allotrope können teilweise ineinander überführt werden. So wird roter Phosphor durch Erhitzen von weißem Phosphor unter Luftausschluss bei Temperaturen von  $180\text{ °C}$  bis  $400\text{ °C}$  hergestellt. Hierbei kann katalytisch eingesetztes Iod die Umwandlung beschleunigen. Wird roter Phosphor weiter bis auf  $550\text{ °C}$  erhitzt, so entsteht die violette Form, die aus dreidimensional verknüpften Röhren aufgebaut ist. Durch Erhitzen von weißem Phosphor auf  $200\text{ °C}$  unter hohem Druck (12 kbar) wird schwarzer Phosphor dargestellt, der aus gewellten Doppelschichten von untereinander verknüpften  $\text{P}_6$ -Ringen besteht. Weißer Phosphor ist als einzige Modifikation sehr giftig, ist in organischen Lösungsmitteln löslich (z. B.  $\text{CS}_2$ ) und entzündet sich (in fein verteilter Form) an Luft selbst, kann aber unter Wasser sicher aufbewahrt werden.

Phosphor ist essentiell für viele Organismen – auch den Menschen – und ist hauptsächlich in den Knochen, der Desoxyribonukleinsäure (DNS) und in Adenosintriphosphat (ATP) in Form von Phosphaten bzw. Phosphorsäureestern enthalten, aber nur zu 0,1 % in der Litho- und Biosphäre vertreten.<sup>[1]</sup> Da Phosphor (in Form von Phosphaten) als Dünger immens wichtig für die Lebensmittelproduktion ist, die Vorkommen jedoch stark begrenzt sind, wird in näherer Zukunft der *Peak Phosphor* überschritten, an dem die weltweite Förderung ihr Maximum erreicht (um das Jahr 2033).<sup>[4]</sup> Nur einige wenige Länder haben noch genügend Phosphorreserven (Marokko, China und die USA), wobei diese nach und nach abgebaut werden und sich am Ende des Phosphorkreislaufs in Gewässern und letztendlich im Meer anreichern. Deshalb wird es immer wichtiger werden, Phosphor wiederzuverwerten, z. B. aus Abwässern.<sup>[5]</sup>

Auch für die Chemie hat Phosphor eine große Bedeutung, was in der Vielzahl der Anwendungen

sichtbar wird. In Verbindungen kann er in den formalen Oxidationsstufen von  $-III$  bis  $+V$  vorliegen.<sup>[3]</sup> Ein Beispiel für eine  $P^{-III}$ -Verbindung ist das Monophosphan  $PH_3$ , eine  $P^{III}$ -Verbindung ist z. B. Triphenylphosphan  $PPh_3$  und ein sehr häufiger Verbindungstyp sind die  $P^V$ -Phosphate, hier ist als Beispiel die *ortho*-Phosphorsäure ( $H_3PO_4$ ) zu nennen. An den Phosphaten ist auch gut die Oxophilie des Phosphors zu erkennen, d. h. die Neigung, mit Sauerstoff zu reagieren – demnach oxidiert zu werden.

Eine unrühmliche Verwendung von Organophosphorverbindungen (in Form von Phosphorsäure- und Phosphonsäureesterderivaten) erlangten zur Zeit des Zweiten Weltkrieges die Nervengiftkampfstoffe *Sarin*, *Tabun* und *Soman*.<sup>[6]</sup> Heutzutage werden ähnliche Verbindungen als Insektizide eingesetzt.

Eine nützliche Anwendung ist im Einsatz als Flammschutzmittel in Kunststoffen gegeben. Die hier verwendeten Organo-Phosphate bilden z. B. bei der Verbrennung eine Schutzschicht aus Phosphorsäure, die das brennbare Material vom Sauerstoff abschirmt.<sup>[7]</sup>

Der große Nutzen für die organische Chemie und Organometallchemie liegt in der Einbeziehung des freien Elektronenpaares von Phosphanen  $PR_3$  (wobei R einen organischen Substituenten darstellt) in die Koordination zu Metallkomplexen, die dann einen Einsatz unter anderem in der Katalyse finden. Hier seien als Beispiel die Verwendung in Übergangsmetall-vermittelten C,C-Knüpfungsreaktionen genannt.<sup>[8]</sup>

Phosphate stellen nicht nur gute  $\sigma$ -Donoren dar, sondern sind gleichzeitig auch gute  $\pi$ -Akzeptoren, da sie für eine Rückdonierung von Elektronendichte vom Metallzentrum unbesetzte  $\sigma^*$ -Orbitale besitzen.<sup>[9]</sup> Als Beispiel für eine Verbindung, die sich diesen Effekt zu eigen macht, sei der WILKINSON-Katalysator<sup>[10]</sup>  $[CIRh(PPh_3)_3]$  genannt, mit dem Alkene und Alkine bei Normaldruck und Raumtemperatur (RT) hydriert werden können. Ein weiteres Beispiel für den Einsatz von Phosphanliganden an Metallzentren stellt die Olefinmetathese mit dem GRUBBS-Katalysator<sup>[11]</sup>  $[Cl_2Ru(PCy_3)_2(CHPh)]$  dar, bei dem in der zweiten Generation ein Phosphanligand durch ein *N*-Heterozyklisches Carben (NHC) ersetzt wurde.<sup>[12]</sup>

Ein anderer Verbindungstyp, der eine sehr breite Anwendung gefunden hat, sind die Phosphonium-Ylide, die in der WITTIG-Olefinierung<sup>[13]</sup> eingesetzt werden. Hiermit lassen sich in der Umsetzung mit Carbonylverbindungen diastereoselektiv C=C-Doppelbindungen ausbilden.<sup>[8]</sup> Das hierbei eingesetzte Phosphonium-Ylid<sup>[14]</sup> wird aus z. B. Triphenylphosphan mit einem Alkylhalogenid und anschließender Deprotonierung mit einer starken Base erzeugt. Während der WITTIG-Reaktion treten 1,2-Oxaphosphetane sowie Betaine als Intermediate auf, welche zu einem Alken und Triphenylphosphinoxid zerfallen, wobei der Abbau der Ringspannung und die Bildung thermodynamisch günstiger Produkte die Triebkraft der Reaktion sind.

Da es eine mannigfaltige Zahl phosphororganischer Verbindungen  $PR_z$  mit unterschiedlicher Anzahl  $z$  an Substituenten gibt, wurde zur eindeutigen Benennung eine Nomenklatur eingeführt, die sowohl Koordinationspartner als auch die Zahl der ausgebildeten Bindungen angibt. Zur Beschreibung der Koordinationszahl wird  $\sigma^n$  verwendet,  $\lambda^m$  gibt die Valenzelektronenzahl aller  $\pi$ -Bindungen, also die Valenz des Phosphoratoms an.<sup>[1, 6]</sup> Eine Übersicht mit ausgewählten Phosphororganen  $PR_z$  ist in Abbildung 1.1 gezeigt.

Eine Besonderheit von niederkoordiniertem Phosphor ist die Ähnlichkeit – aufgrund seiner Schrägbeziehung – zu Kohlenstoff, und weniger zu seinem leichteren Homologen, dem Stickstoff. Das zeigt sich z. B. bei den Phosphinidenen<sup>[15]</sup>, die den Carbenen ähneln, was sich gut durch das Konzept isolobaler Verbindungen von HOFFMANN<sup>[16]</sup> beschreiben lässt. Demnach sind Verbindungen dann isolobal, wenn sie in Anzahl, Symmetrie und elektronischer Besetzung der Grenzorbitale gleich sind und eine ähnliche Energie aufweisen. Diese Ähnlichkeit kann im Vergleich der Phosphaalkene mit Alkenen sowie der Phosphaalkine mit Alkinen gesehen werden, die ähnliche Reaktivitäten aufweisen. Diese Analogien werden im Buch „Phosphorus: The Carbon Copy“ von DILLON, MATHEY und NIXON beschrieben.<sup>[17]</sup>

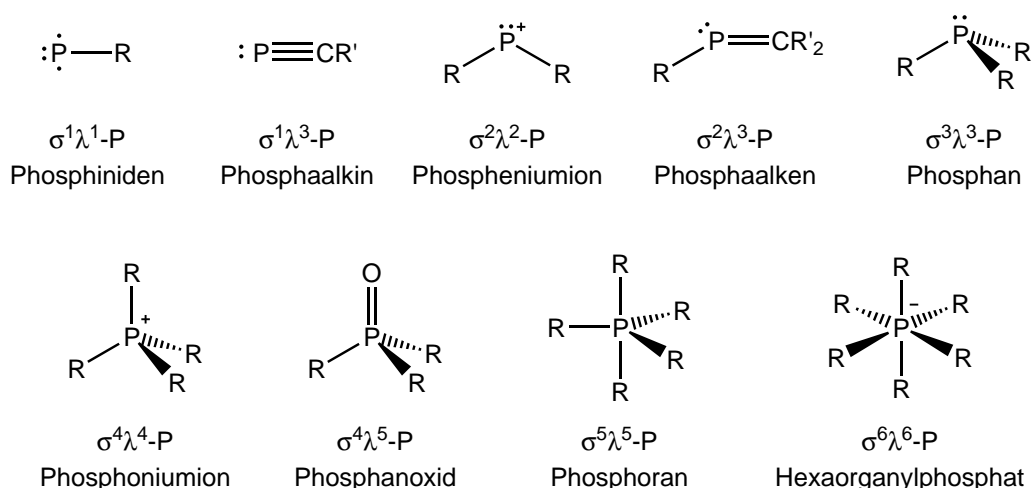


Abbildung 1.1: Auswahl phosphororganischer Verbindungen unterschiedlicher Koordinationszahlen.

## 1.2 Radikale als reaktive Moleküle

Werden Radikale erwähnt, dann ist meist zuerst die Rede von den sogenannten reaktiven Sauerstoffspezies. Hiermit sind im weitesten Sinne Sauerstoffradikale gemeint, die im Organismus (auch dem menschlichen) Zellen schädigen können. Die während des Zellmetabolismus entstehenden reaktiven Sauerstoffspezies stellen normalerweise kein Problem dar, da der Körper sie durch geeignete Abwehrmaßnahmen neutralisiert.<sup>[18]</sup> Wenn aber durch äußere Einflüsse die Konzentration ansteigt, können Probleme wie kardiovaskuläre Erkrankungen auftreten.<sup>[19]</sup>

Radikale sind meist hochreaktive und daher kurzlebige Atome oder Moleküle. Sie können ein oder mehrere (hierzu gehört das Sauerstoffdiradikal) ungepaarte Elektronen enthalten. Da dadurch die Valenz der jeweiligen Atome nicht gesättigt ist – weshalb auch von offenschaligen Verbindungen gesprochen wird – versucht das System, durch geeignete Prozesse (Dimerisierung, Wasserstoffatomabstraktion oder Disproportionierung) den normalen, geschlossenschaligen Zustand zu erreichen. Dieser ist meist thermodynamisch stark bevorzugt und wird noch durch eine nur sehr kleine oder nicht vorhandene Aktivierungsbarriere begünstigt. Das impliziert, dass viele Radikale nur als transiente Intermediate auftreten und nicht isoliert oder charakterisiert werden können. Es gibt aber auch persistente, langlebige oder sogar lange Zeit stabile Radikale, die dann in Synthesen Anwendung finden.<sup>[20, 21]</sup> Persistente Radikale können nach einer Definition von INGOLD<sup>[22]</sup> nicht isoliert werden, sind also labil, können jedoch mit geeigneten spektroskopischen Methoden nachgewiesen werden, da sie durch kinetische Stabilisierung eine gewisse Lebensdauer haben. Stabile Radikale können in purer Form isoliert und gehandhabt werden – hier liegt thermodynamische Stabilität vor.

Es ist nachvollziehbar, dass das Einsatz- und Anwendungsgebiet solcher Radikale vielfältig ist. So werden sie als Spinlabel in der Biologie eingesetzt, haben aber auch Einzug in die Materialwissenschaften<sup>[23]</sup> gefunden. In Reaktionen werden sie z. B. für Oxidationen benutzt. Eine großindustrielle Anwendung finden Radikale in der Kunststoffherstellung. Hier sei die lebende radikalische Polymerisation erwähnt, wodurch Polymere mit besser definierten Eigenschaften erhalten werden können.<sup>[24]</sup> Hierauf wird aber im weiteren Verlauf noch einmal etwas detaillierter eingegangen.

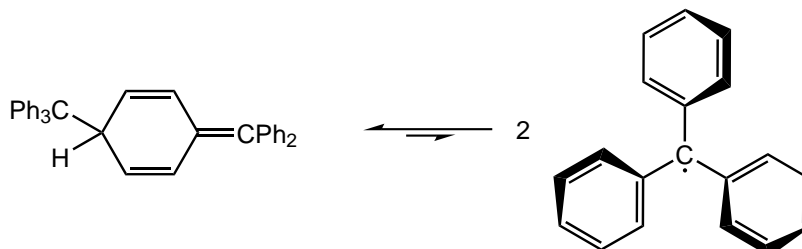
Radikale können durch Oxidation oder Reduktion aus geeigneten Vorläuferverbindungen erzeugt werden. Eine andere Möglichkeit besteht darin, durch thermische oder photochemische Energie eine labile Bindung homolytisch zu spalten und so ein Radikalpaar zu erzeugen. Dies wird z. B. bei Azobisisobutyronitril (AIBN) und Dibenzoylperoxid (DBPO) genutzt, die in radikalischen Substituti-

onsreaktionen oder auch Polymerisationen eingesetzt werden.<sup>[8]</sup> Um Radikale zu detektieren, wird die Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR-Spektroskopie) eingesetzt. Hierbei sorgt ein äußeres Magnetfeld für eine Aufspaltung entarteter Energieniveaus (ZEEMAN-Aufspaltung) und durch Einstrahlung von Mikrowellen kommt es zur Absorption von Energie, welche detektiert wird. Daraus lässt sich dann ein Rückschluss auf das Radikal und seine Umgebung aufgrund des *g*-Faktors und der Hyperfeinstruktur des Signals ableiten.<sup>[25]</sup>

### 1.2.1 Die Entdeckung persistenter Radikale

GOMBERG entdeckte im Jahr 1900 das erste persistente Radikal, welches nach ihm benannt wurde.<sup>[26]</sup> In Schema 1.1 ist das Triphenylmethylradikal (Tritylradikal) zu sehen, die drei Phenylringe haben eine propellerartige Struktur. Es wurde auch weiterführende Chemie von GOMBERG mit diesem Radikal gezeigt.<sup>[27]</sup> Durch die sterische Abschirmung des zentralen Kohlenstoffatoms durch die Phenylringe und die Verteilung eines Teils der Spindichte über die Phenylringe, erklärt sich die Persistenz des Radikals. Wenn es in sauerstofffreier Lösung vorliegt, dimerisiert es, aber nicht wie zuerst von GOMBERG angenommen durch eine Radikalkupplung am zentralen Kohlenstoffatom zum Hexaphenylethan, sondern zu der chinoiden Struktur in Schema 1.1, die erst im Jahr 1968 nachgewiesen wurde.<sup>[28, 29]</sup> Dies wird durch die Kupplung des zentralen Kohlenstoffatoms mit einem *para*-Kohlenstoffatom eines der Phenylsubstituenten erreicht. Das Dimer ist farblos, das Radikal verursacht aber in Lösung eine gelbe Färbung.

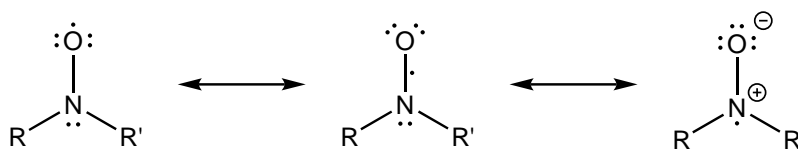
Wird das Phenylgerüst mit *tert*-Butylgruppen an den *meta*-Positionen der Phenylringe modifiziert, dann kann aus dem Radikal trotz des höheren sterischen Anspruchs das Hexaarylethan entstehen.<sup>[30]</sup> Durch die sterische Überfrachtung wird jedoch die Dimerisierung über ein *para*-Kohlenstoffatom verhindert. Rechnungen dazu zeigen, dass das Hexaarylethan durch LONDON-Dispersionskräfte zwischen den großen Substituenten stabilisiert wird.<sup>[31]</sup>



**Schema 1.1:** GOMBERG-Dimer und die aus dessen Dissoziation resultierenden Triphenylmethylradikale.

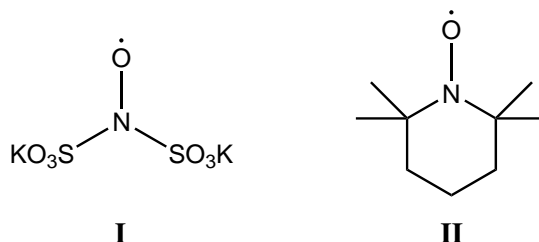
### 1.2.2 Nitroxide

Beim Wechsel von den rein Kohlenwasserstoff-basierten Radikalen hin zur Gruppe der sogenannten Nitroxide (auch Nitroxyle oder Aminoxyle genannt), eröffnet sich eine Verbindungsklasse, die eine breite Anwendung in der gesamten Chemie gefunden hat.<sup>[21, 32]</sup> Nitroxide sind *N,N*-disubstituierte offenschalige Verbindungen, bei denen das ungepaarte Elektron zwischen dem Stickstoff- und dem Sauerstoffatom delokalisiert ist, was durch die in Schema 1.2 gezeigten Resonanzformen ausgedrückt werden kann.<sup>[32]</sup> Die mittlere Form gibt die Situation mit einer Bindungsordnung von 1,5 für die N–O-Bindung recht gut wieder, wie ESR-Experimente zeigen konnten. Allgemein ist die Spindichte am Sauerstoffatom etwas höher als am Stickstoffatom und liegt je nach Substitutionsmuster bei 0,2 *e* bis 0,5 *e* am Stickstoff und 0,35 *e* bis 0,55 *e* am Sauerstoff. Diese Delokalisation führt zu einer Resonanzstabilisierung von etwa 30 kcal/mol.



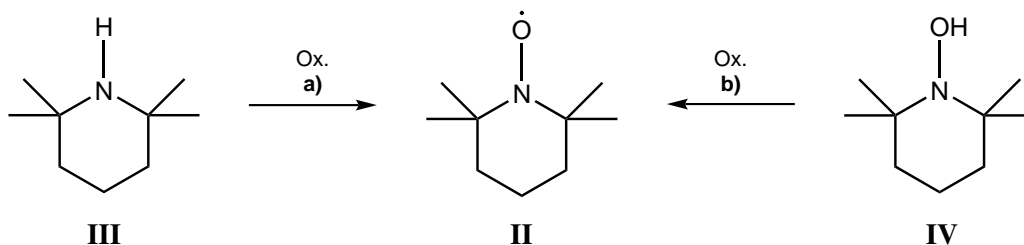
**Schema 1.2:** Resonanzstrukturen der Nitroxide.

Das erste anorganische Nitroxid wurde im Jahr 1845 von FRÉMY als Salz **I** entdeckt.<sup>[33]</sup> Ein noch heute vielfach eingesetztes Nitroxid wurde im Jahr 1959 von LEBEDEV und KASZARNOVSKY synthetisiert, das 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy (TEMPO) **II**.<sup>[34]</sup> Die beiden Strukturformeln sind in Abbildung 1.2 dargestellt. TEMPO ist eine rote, leicht flüchtige Substanz.<sup>[35]</sup> Es gibt eine große Anzahl an Nitroxiden mit den verschiedensten Substituenten: azyklische, zyklische und solche mit Heteroatomen.



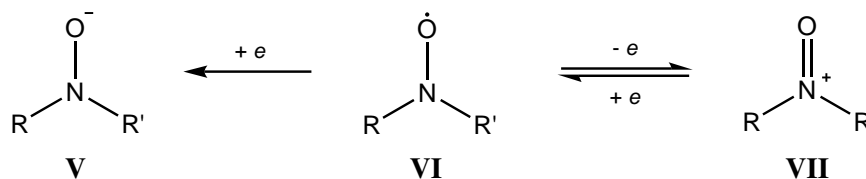
**Abbildung 1.2:** Beispiele für Nitroxide: FRÉMYS Salz **I** und TEMPO **II**.

Die Synthese vieler Nitroxide kann auf zwei Wegen erfolgen: **a)** der direkten Oxidation von sekundären Aminen (**III**) durch Einsatz von z. B. Wolframat-Katalysatoren und Wasserstoffperoxid oder **b)** der Oxidation von Hydroxylaminen (**IV**) mit milderem Oxidationsmitteln wie z. B. Natriumperiodat. Schema 1.3 zeigt die zwei Wege am Beispiel von TEMPO (**II**).



**Schema 1.3:** Synthesewege zu TEMPO.

Das Redoxverhalten der Nitroxide **VI** stellt sich so dar, dass sie elektrochemisch zum Aminoalkoxidion **V** reduziert werden können, dies jedoch nicht reversibel ist. Im Gegensatz dazu erfolgt die Oxidation zum Oxoammoniumkation **VII** reversibel, wie in Schema 1.4 gezeigt wird.

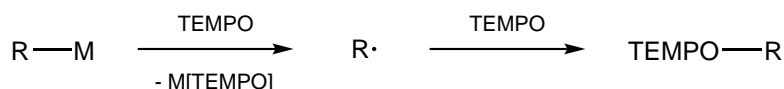


**Schema 1.4:** Redoxverhalten der Nitroxide.

Die Anwendungen von Nitroxiden sind vielfältig. So können diese z. B. in biologischen Systemen als Spinlabel (Spinsonde)<sup>[36, 37]</sup> eingesetzt werden, um dann Messungen mittels ESR-Spektroskopie durchführen zu können. Auch wird es zur Oxidation von Alkoholen zum entsprechenden Keton eingesetzt, auch wenn hier meist nicht das Radikal selbst als Oxidationsmittel wirkt, sondern das Oxoammoniumsalz, welches durch Reaktion des Nitroxids mit einer Säure gebildet wird.<sup>[32, 38]</sup> Häufig wird das stabile Tetrafluoroborat-Oxoammoniumsalz als Oxidationsmittel eingesetzt.<sup>[39, 40]</sup>

Eine weitere Reaktionsmöglichkeit der Nitroxide ist die Wasserstoffatom-Abstraktion (H-Abstraktion) von geeigneten C–H-Verbindungen.<sup>[32, 41]</sup> Dafür muss aber die O–H-Bindung stark genug bzw. die C–H-Bindung schwach genug sein. So hat TEMPO–H nur eine Bindungsenergie von 69 kcal/mol, was TEMPO selbst zu einem eher schlechten Reagens für H-Abstraktionen macht.<sup>[42]</sup> Mit einem passenden Substrat kann TEMPO jedoch Wasserstoffatome abstrahieren, wie in einer Studie anhand von Triorganotetrelhydriden (R<sub>3</sub>EH mit E = Si, Ge, Sn) gezeigt werden konnte, die mit den passenden Substituenten die genannte Reaktivität aufwiesen.<sup>[43]</sup>

Auch können durch TEMPO Alkylmetallverbindungen oxidiert werden, wobei das Carbanion wahrscheinlich erst durch eine SET-Reaktion<sup>1</sup> zum Radikal oxidiert wird und TEMPO selbst zum Aminoalkoxidion reduziert wird. Das Radikal kann dann von einem zweiten Äquivalent TEMPO zu einer geschlossenschaligen Verbindung abgefangen werden (siehe Schema 1.5). Dies stellt zugleich einen weiteren Reaktionstyp dar, den Nitroxide eingehen: das Abfangen kohlenstoffzentrierter Radikale. Diese Art der Reaktion findet auch in der Chemie umfangreichen Einsatz, was ein kürzlich erschienener Übersichtsartikel gut darlegt.<sup>[44]</sup> Kreuzkupplungen zwischen Nitroxiden und C-zentrierten Radikalen laufen in der Regel innerhalb weniger Nanosekunden ab.



Schema 1.5: Oxidation metallorganischer Verbindungen durch TEMPO.

## Nitroxide in der Polymerchemie

In der Polymerchemie wird die Kreuzkupplung von Kohlenstoffradikalen und Nitroxiden als Abfangreaktion genutzt, um die photochemisch induzierte oxidative Degradation von Polymeren zu verhindern.<sup>[45]</sup> Dazu werden sogenannte HALS<sup>2</sup> eingesetzt, z. B. das 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, welche im Polymer eingeschlossen sind und unter anderem auch zum Nitroxid oxidiert werden. Dieses kann dann ein entstandenes Polymerradikal unschädlich machen. Der Mechanismus ist vielschichtiger und involviert viele verschiedene Radikale. Das Amin kann regeneriert werden, sodass der vollständige Schutzmechanismus als katalytischer Zyklus angesehen werden kann.<sup>[46]</sup> Dieser Katalysezyklus impliziert zudem, dass nur eine sehr kleine Menge des Amins eingesetzt werden muss.

In der Polymerchemie hat die radikalische reversible Deaktivierungspolymerisation<sup>[47]</sup> (*reversible-deactivation radical polymerization*, RDRP) eine sehr große Bedeutung gewonnen.<sup>[48]</sup> Sie beruht darauf, dass das Kettenwachstum durch Radikale fortgesetzt wird, die reversibel deaktiviert werden, wodurch ein Gleichgewicht zwischen *schlafenden* und aktiven Kettenenden vorliegt. Der Begriff der lebenden Polymerisation sollte jedoch vermieden werden, da er nach IUPAC<sup>3</sup> nur verwendet werden darf, wenn kein Kettentransfer und -abbruch vorliegt. Der Begriff wurde schon im Jahr 1956 von SZWARC für die

<sup>1</sup> *single electron transfer*, englisch für Eielektronenübertragung (SET)

<sup>2</sup> *hindered amine light stabilizer*, englisch für gehinderter Amin-Lichtstabilisator (HALS)

<sup>3</sup> *international union of pure and applied chemistry*, englisch für Internationale Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC)

anionische lebende Polymerisation definiert.<sup>[49, 50]</sup> Deshalb sollte für die radikalische Polymerisation von der Verwendung der Begriffe *lebend* oder ähnlichen abgesehen werden, auch wenn sich durch das – im Vergleich zur Lebensdauer der Polymerketten – schnelle Einstellen des Gleichgewichts zwischen aktiven und schlafenden Spezies, viele Charakteristika einer lebenden Polymerisation zeigen können. Der große Vorteil dieser Polymerisationen liegt darin, dass Blockcopolymere herstellbar sind, und eine Kontrolle der Kettenlänge bei gleichzeitiger Uniformität der Kettenlänge gegeben ist. Dies wird durch den Polydispersitätsindex (*PDI*) angegeben, der idealerweise bei Eins liegt.

Diese Art der Polymerisation macht sich den *persistent radical effect*, englisch für persistenter Radikaleffekt (PRE), zunutze. Hierbei reagieren ein persistentes Radikal (Mediator) und ein transientes Radikal (Polymerkette) bevorzugt miteinander und bilden so die schlafende Spezies, die auch beide wieder in ähnlichen Raten zurückgebildet werden. Das wird damit begründet, dass die persistenten Radikale nicht untereinander in einer Homokupplung reagieren, sondern eben nur in einer Kreuzkupplung mit den Polymerradikalen. Letztere können jedoch untereinander reagieren, führen dann allerdings zu einem Kettenabbruch, was gleichzeitig zu einem Ansteigen der Konzentration des Mediators führt und dadurch wieder die Kreuzkupplung stärker begünstigt. Hierdurch ist ein Kettenwachstum durch weitere Monomereinheiten möglich.<sup>[51]</sup> Unter die Kategorie der RDRP fallen:

**ATRP** Bei der *atom transfer radical polymerization*, englisch für radikalische Atom-Transfer-Polymerisation (ATRP), wird ein Übergangsmetallkomplex zur reversiblen Deaktivierung der Radikale durch einen Atomtransfer in katalytischen Mengen eingesetzt.<sup>[47]</sup> Dazu wird neben dem Monomer noch ein Organohalogenid als Initiator und ein Metallkomplex mit niedriger Oxidationszahl benutzt, wobei häufig ein Kupfer(I)-Komplex verwendet wird – aber auch andere Übergangsmetalle (Fe, Ru, Os, Mo etc.) sind möglich. Der Mechanismus beruht wiederum darauf, dass ein Gleichgewicht zwischen aktiven Radikalen und schlafenden Spezies (Polymerhalogenid) besteht. Abstrahiert der Metallkomplex in seiner niedrigen Oxidationsstufe das Halogenid, wird ein Radikal durch Einelektronenübertrag (Reduktion) gebildet, welches mit dem eingesetzten Monomer das Kettenwachstum weiterführt. Die schlafende Spezies wird wieder zurückgewonnen, wenn das Halogenatom vom Metall in seiner hohen Oxidationsstufe auf das reaktive Kettenende übertragen wird. Durch diesen Prozess können Polymere mit vorbestimmtem Molekulargewicht und einer engen Molekulargewichtsverteilung erreicht werden. Auch ist durch die Struktur des eingesetzten Initiators eine bestimmte Formgebung möglich.<sup>[52]</sup> Zum Schluss muss der Katalysator jedoch aus dem Endprodukt entfernt werden.

**RAFT** Eine weitere Methode ist die *reversible addition-fragmentation chain transfer (polymerization)*, englisch für reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungs-Polymerisation (RAFT), bei der Kettenaktivierung und -deaktivierung in einem zweistufigen Additions-Fragmentierungsmechanismus ablaufen.<sup>[47]</sup> Dabei wird neben dem Monomer und einem Radikalinitiator (z. B. AIBN) noch ein sogenanntes RAFT-Agens eingesetzt, was meist ein Dithioester oder Dithiocarbamat ist. Der Mechanismus basiert auf der Reaktion des aktiven Radikals mit dem Kettenüberträger, welcher eine aktivierte Doppelbindung und eine leicht zu spaltende Bindung aufweist. Wird das Radikal an das RAFT-Agens addiert, entsteht ein intermediäres Radikal (die schlafende Spezies), woraufhin ein Zerfall unter Spaltung der schwachen Bindung stattfindet. Dadurch wird ein Radikal freigesetzt, welches dem Polymerzyklus zur Verfügung steht. Durch den Einsatz der Dithioester ist dieser Prozess reversibel und es kann beispielsweise eine längere Radikalkette addiert werden, wodurch diese in der Folge weiter wachsen kann. Auch hier ist die aktive Spezies nur in sehr geringer Konzentration vorhanden, was einen Kettenabbruch minimiert. Dies führt auch zu einer geringen Polydispersität. Weiterhin ist es möglich, stern-, palmen- und bürstenförmige Polymere herzustellen.<sup>[53]</sup> Allerdings muss das RAFT-Agens aus der Reaktionsmischung entfernt werden.

**SFRP** Außerdem gibt es noch die Methode der *stable free radical polymerization*, englisch für stabile freie Radikalpolymerisation (SFRP)<sup>[54]</sup> und hier im Speziellen die *nitroxide-mediated polymerization*, englisch für Nitroxid-vermittelte Polymerisation (NMP). Zur reversiblen Deaktivierung der aktiven Radikale werden Nitroxide eingesetzt.<sup>[47]</sup> Auch in diesem Fall ist der reversible Abbruch der wachsenden Polymerkette durch den Mediator (Nitroxid) der Schlüsselschritt, der dafür sorgt, dass die Konzentration der Radikalketten gering gehalten wird, wodurch ungewollte Abbruchreaktionen nahezu vollständig verhindert werden. Aus dem entstandenen Makro-Alkoxyamin kann durch einfache Temperaturerhöhung das kettenpropagierende Radikal und das entsprechende Nitroxid durch homolytische C–O-Bindungsspaltung erzeugt werden. Um die Polymerisation in Gang zu setzen, kann auf zwei Konzepte zurückgegriffen werden. Zum einen kann ein bimolekularer Initiator eingesetzt werden, der aus einem traditionellen Radikalinitiator wie AIBN oder BPO und dem Nitroxid, z. B. TEMPO, besteht. Zum anderen kann auch ein unimolekularer Ansatz gewählt werden, bei dem ein Alkoxyamin zum Einsatz kommt, was durch thermische Energie sowohl den Radikalstarter als auch das Nitroxid in äquimolarem Verhältnis freisetzt. Da die Nitroxide nicht dimerisieren, ist die Nitroxidkonzentration nach einiger Zeit höher als die Konzentration des Initiatorradikals und führt so zu einer höheren Anzahl an schlafenden Kettenenden. Anfangs war die NMP mit TEMPO auf lange Reaktionszeiten (bis zu 70 h), hohe Temperaturen (bis 145 °C) und wenige Monomere – wie Styrol – limitiert, was aber durch den Einsatz anderer Initiator/Nitroxid-Kombinationen teils auf unter 75 °C gesenkt werden konnte, aber das sind eher Einzelfälle.<sup>[55]</sup> Ein kürzlich erschienener Übersichtsartikel beschreibt die NMP sehr ausführlich mit all ihren Möglichkeiten.<sup>[55c]</sup> Auch sind hier Polymere in Sternform sowie Blockcopolymere mit vielen Monomerkombinationen möglich. Da die Endkette des Polymers meist das eingesetzte Nitroxid enthält, entfällt hier das Entfernen des Mediators. Auch der Einsatz von TEMPO in der Polymerisation ohne Initiator bei Temperaturen von 120 °C bis 130 °C führt zu einem Polymer, jedoch weitaus weniger kontrolliert, als mit einem Initiator. Sowohl der *PDI* als auch Umsatz und mittleres Molekulargewicht sind schlechter.<sup>[56]</sup>

### 1.2.3 Radikale in der phosphororganischen Chemie

Radikale beschränken sich nicht nur auf Kohlenwasserstoff-basierte Systeme oder die oben besprochenen Nitroxide. Auch in der Phosphorchemie gibt es eine große Zahl phosphorbasierter Radikale, welche ebenfalls eine Anwendung in der Chemie und Industrie gefunden haben.<sup>[57]</sup> In Abbildung 1.3 ist eine Übersicht der Phosphorradikale gegeben, die grob in vier Klassen unterteilt sind.

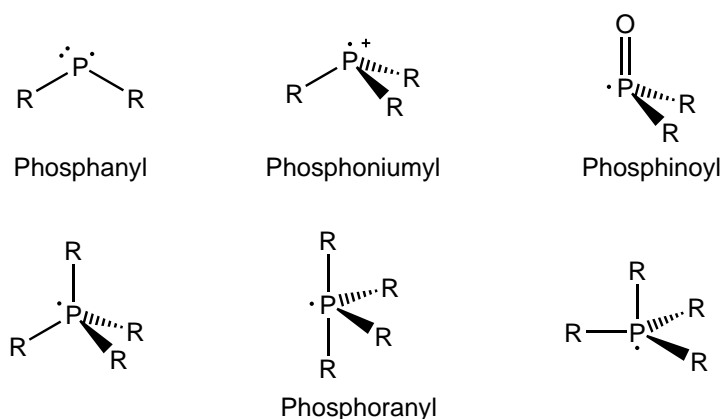


Abbildung 1.3: Übersicht über Phosphorradikalklassen.

In der Literatur wird das Phosphanylradikal  $R_2P^\bullet$  auch als Phosphinylradikal bezeichnet, was aber laut



IUPAC-Empfehlung inkorrekt ist; für das Phosphinoylradikal  $R_2P(O)^\bullet$  ist der nicht von der IUPAC empfohlene Begriff Phosphanoyl geläufig.<sup>[58]</sup>

Im Folgenden werden die einzelnen Klassen erläutert. Die Abhandlung der Klassen erfolgt in Reihenfolge des steigenden Bezuges für die hier vorliegende Arbeit.

### Phosphoniumylradikalkationen

Phosphoniumylradikalkationen  $R_3P^{\bullet+}$  können aus geeigneten Vorläuferphosphanen chemisch oder elektrochemisch durch Einelektronenoxidation erhalten werden. Durch einen nukleophilen Angriff kann ein Phosphoranylradikal  $R_3NuP^\bullet$  erzeugt werden. Mit einem Alkoxyliganden kann durch  $\beta$ -Spaltung auch ein Phosphinoylradikal erzeugt werden. Es konnte gezeigt werden, dass anodisch hergestellte Phosphoniumylradikalkationen an Alkene addiert werden können, wodurch phosphonylierte Alkene zugänglich wurden. Der Einsatz von Phenylallylphosphiten zusammen mit einem SET-Reagens führte nach einigen Reaktionsschritten zu einem Phosphonatderivat.<sup>[57]</sup> Es konnten bereits Triaryldertivate mit sterisch anspruchsvollen Substituenten am Phenylring erhalten werden.<sup>[59]</sup> Diese sind isoelektronisch zu GOMBERG-Radikalen. Das erste solche Derivat (Tripp $_3P^{\bullet+}$ ) konnte im Jahr 2002 von YOSHIFUJI durch chemische Oxidation von Tripp $_3P$  mit Silberperchlorat ( $AgClO_4$ ) als violette Verbindung hergestellt und mittels ESR nachgewiesen werden.<sup>[59a]</sup> Ein sterisch weniger anspruchsvolles Derivat (Dipp $_3P^{\bullet+}$ ) wurde von BOERÉ sowohl elektrochemisch mittels Cyclovoltammetrie (CV) als auch nasschemisch durch Oxidation erzeugt. Die kirschrote Verbindung wurde ebenfalls mittels ESR-Spektroskopie und über die Röntgeneinkristallstruktur charakterisiert, letztere zeigt eine leicht pyramidale Umgebung am Phosphoratom.<sup>[59b]</sup> Dasselbe Radikal, das schon YOSHIFUJI erzeugen konnte, wurde von WANG mittels Einelektronenoxidation – allerdings mit anderen Silbersalzen – als tiefrotes Radikalkation erzeugt, welches auch strukturell charakterisiert werden konnte und eine planare Geometrie am Phosphor aufweist.<sup>[59c]</sup>

Den sterischen Anspruch konnte die Gruppe um STEPHAN noch einmal reduzieren, die Mesitylgruppen für das Phosphoniumylkation  $Mes_3P^{\bullet+}$  einsetzten. Hier gelang die Erzeugung aus einem frustrierten LEWIS-Paar durch Oxidation mit Lachgas ( $N_2O$ ) in Toluol, wobei der Radikalcharakter mittels ESR-Spektroskopie bestätigt werden konnte. Die Kristallstruktur zeigt eine leicht pyramidale Umgebung am Phosphor.<sup>[59d]</sup> Die generelle LEWIS-Formel der einzelnen Verbindungen ist in Abbildung 1.4 zu sehen.

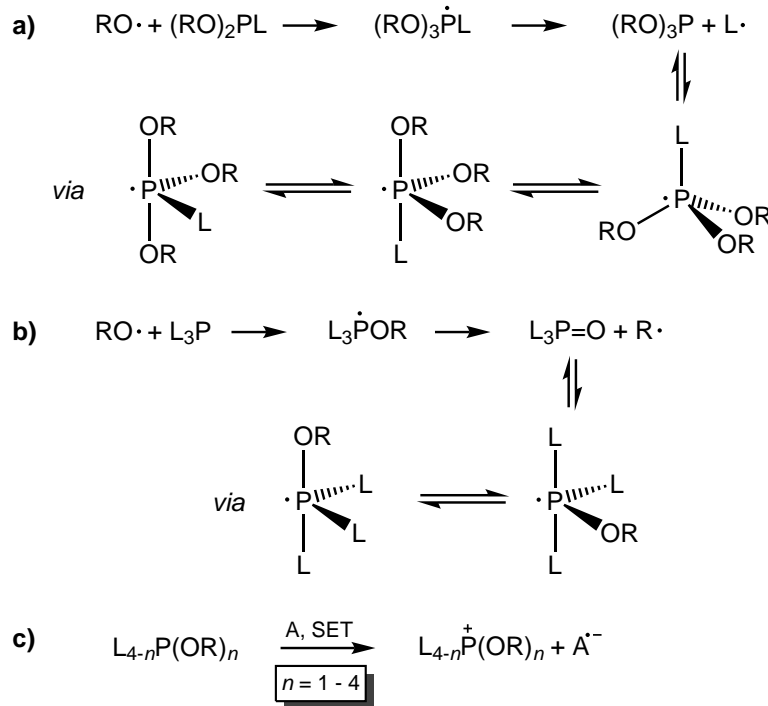


**Abbildung 1.4:** Nachgewiesene Phosphoniumylradikale mit sperrigen Arylsubstituenten.

### Phosphoranylradikale

Von den Phosphoranylradikalen  $R_4P^\bullet$  werden in der Literatur drei Strukturen beschrieben (siehe untere Reihe in Abbildung 1.3). Bei der hauptsächlich vertretenen trigonal-bipyramidalen Struktur (mittlere LEWIS-Formel) befindet sich das freie Elektron in pseudo-äquatorialer Position. Es wird auch über die Existenz einer trigonal-bipyramidalen Struktur (rechte LEWIS-Formel) diskutiert, in der sich das Elektron in pseudo-axialer Position befindet. Eine weitere vertretene Struktur ist tetragonal (linke LEWIS-Formel), bei der das Elektron ein  $\sigma^*$ -Orbital besetzt.<sup>[57]</sup> Die Reaktivität lässt sich grob in drei Hauptwege einteilen (Schema 1.6). Die  $\alpha$ -Spaltung (**a**)), bei der ein Ligand L durch ein angreifendes Alkoxyradikal ersetzt wird, wobei die Fragmentierung über die tetragonale Struktur und regiopezifisch

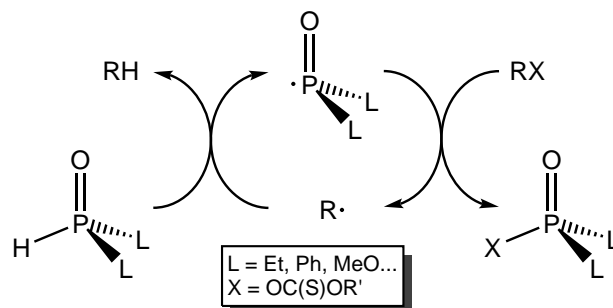
abläuft, bei der sich die Abgangsgruppe in apikaler Position befinden muss. Bei der  $\beta$ -Spaltung oder auch freien Radikal-ARBUSOW-Reaktion (**b**) wird ein Ligand regioselektiv aus der äquatorialen Position durch Bindungshomolyse abgespalten. Die dritte Möglichkeit läuft über einen SET-Prozess (**c**) ab und es wird ein Phosphoniumion (vgl. auch Abbildung 1.1) gebildet. Zur Darstellung von Vinyl- und Arylphosphonaten kann die freie Radikal-ARBUSOW-Reaktion genutzt werden.<sup>[57]</sup>



**Schema 1.6:** Reaktivität der Phosphoranylradikale mit: **a)**  $\alpha$ -Spaltung, **b)**  $\beta$ -Spaltung und **c)** SET-Reaktion.<sup>[57]</sup>

### Phosphinoylradikale

Die Klasse der Phosphinoylradikale  $R_2P(O)\cdot$  hat eine breite Anwendung in der Industrie z. B. für Polymerisationen gefunden.<sup>[57]</sup> Ein Einsatz von Phosphinoylradikalen ist in der radikalischen BARTON-McCOMBIE-Desoxygenierung gegeben.<sup>[60b, 60c]</sup> Hier werden im Gegensatz zur ursprünglichen Variante<sup>[60a]</sup> keine giftigen Zinnhydride als Reduktionsmittel eingesetzt. Stattdessen kommen Phosphanoxide  $R_2P(O)H$



**Schema 1.7:** Zinnfreie Variante der BARTON-McCOMBIE-Desoxygenierung mit Phosphinoylradikal als Kettenüberträger.<sup>[57]</sup>

oder Phosphonate  $(RO)_2P(O)H$  als Wasserstoffatomdonoren zum Einsatz, um organische Moleküle zu desoxygenieren. Das zwischenzeitlich gebildete Phosphinoylradikal wirkt als Kettenträger (siehe Schema 1.7). Als Radikalstarter wird AIBN oder BPO eingesetzt. Primäre und sekundäre Alkohole werden vor Zugabe des Radikalstarters und Reduktionsmittels in das entsprechende Thiocarbonat überführt.

Auch in der Photo-ARBUSOW-Umlagerung von Arylethylphosphiten  $(RO)_2POCH_2Ar$  zu den entsprechenden Arylethylphosphonaten  $(RO)_2P(O)CH_2Ar$  durch direkte Photolyse ist im Mechanismus ein Phosphinoylradikal involviert.<sup>[61]</sup>

Die wohl wichtigste Anwendung der Phosphinoylradikale ist die, als Initiatorradikal in der Polymerisation verschiedener Monomere.<sup>[62a]</sup> Hierzu werden meist Monoacylphosphanoxide **VIII** (MAPOs) und Bisacylphosphanoxide **IX** (BAPOs) verwendet (siehe Abbildung 1.5). Diese werden als Photoinitiatoren für die radikalische Polymerisation eingesetzt, da durch elektromagnetische Energie die P–C-Bindung homolytisch gespalten werden kann.<sup>[62]</sup> Erste Untersuchungen dazu gab es schon in den 1980er-Jahren.<sup>[62b]</sup> Seit dieser Zeit wurde diese Verbindungsklasse der Photoinitiatoren genauer untersucht und auch ESR-Messungen vorgenommen. Es wurden auch Patente angemeldet, so z. B. von der

**IX** zu sehen ist und von dem kürzlich eine verbesserte Synthese beschrieben wurde.<sup>[64]</sup> Des Weiteren wurden neue, verbesserte Synthesewege und Derivate beschrieben.<sup>[62c]</sup>

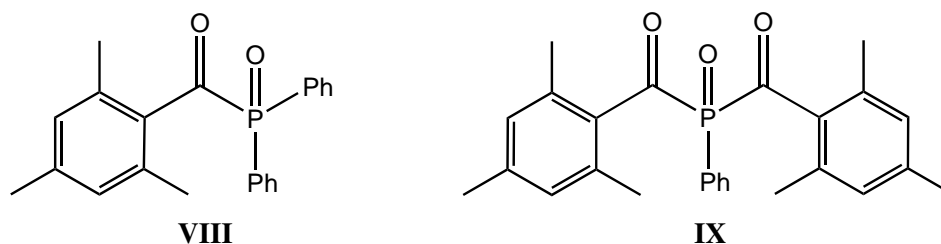
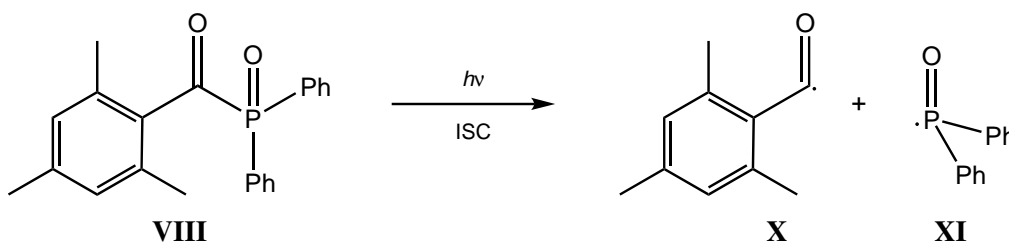


Abbildung 1.5: Beispiele für MAPO- (**VIII**) und BAPO- (**IX**) Photoinitiatoren.

Der Prozess der homolytischen Bindungsspaltung wird durch Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge im Bereich um 350 nm erreicht.<sup>[62a, 62d, 62e]</sup> Dadurch kommt es nach Interkombination<sup>4</sup> zu einer  $\alpha$ -Spaltung aus einem kurzlebigen angeregten Triplettzustand und es bilden sich das Phosphinoylradikal **XI** und ein Acylradikal **X** (Schema 1.8). Diese Art der Spaltung wird auch NORRISH-Typ-I-Reaktion genannt.<sup>[62f]</sup> Die Spaltung weist eine hohe Quantenausbeute von 0,6 auf.<sup>[62a, 62g]</sup>



Schema 1.8: Bindungsspaltung eines MAPO unter Lichteinwirkung und Bildung eines Phosphinoylradikals **XI** und Acylradikals **X**.

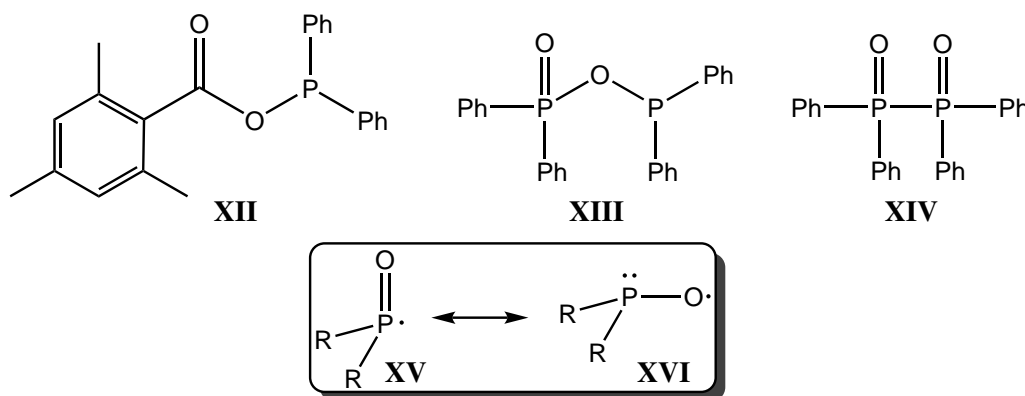
ESR-Messungen nach Bestrahlung von **VIII** zeigten ein Dublett bei  $g = 2,0035$  mit einer Hyperfeinaufspaltung von  $a_p = 36,5$  mT, welches einem phosphorzentrierten Radikal im Diphenylphosphinoylradikal

<sup>4</sup> intersystem crossing, englisch für Interkombination, ein Begriff aus der Spektroskopie (ISC)

**XI** zugeordnet werden konnte.<sup>[62h]</sup> Frühere Messungen – auch an ähnlichen Systemen – zeigten Werte im selben Bereich.<sup>[62i, 62j]</sup>

Die Frage, ob es sich um ein phosphorzentriertes Radikal handelt, oder auch ein Teil der Spindichte am Sauerstoffatom lokalisiert ist, wurde jedoch durch experimentelle Ergebnisse aufgeworfen. So wurde gefunden, dass MAPO **VIII** nach Bestrahlung mehrere Kupplungsprodukte bildete.

Deren Bildung kann nur erklärt werden, wenn die Spindichte des ungepaarten Elektrons nicht nur auf dem Phosphoratom lokalisiert ist, sondern es auch einen signifikanten Anteil auf dem Sauerstoffatom gibt. So können die in Abbildung 1.6 dargestellten Produkte **XII** und **XIII** erklärt werden, die in nicht näher genannten Quantitäten entstanden sind. Somit sollten die kanonischen Strukturen **XV** und **XVI** das Phosphinoylradikal besser wiedergeben, auch wenn sich der Hauptteil der Spindichte am Phosphor befindet.<sup>[62a, 62d, 62g]</sup>



**Abbildung 1.6:** Spindichteverteilung in Phosphinoylen **XV** und **XVI** und experimentell erhaltene Moleküle **XII–XIV**, die auf das Vorliegen der beiden mesomeren Formen hinweisen.

Auch das direkte Kopplungsprodukt **XIV** der Phosphinoyle mit einer P–P-Bindung konnte beobachtet werden. Für ein Derivat mit Supermesitylgruppen (Mes<sup>\*</sup>) statt Phenylgruppen am Phosphor wurde, aufgrund der sterischen Überfrachtung sowie der Größe und Vorzeichen der Kopplungskonstanten, ein quasi-planares Radikal angenommen, bei dem die Spindichte über das Phosphor- und Sauerstoffatom delokalisiert ist.<sup>[62k]</sup>

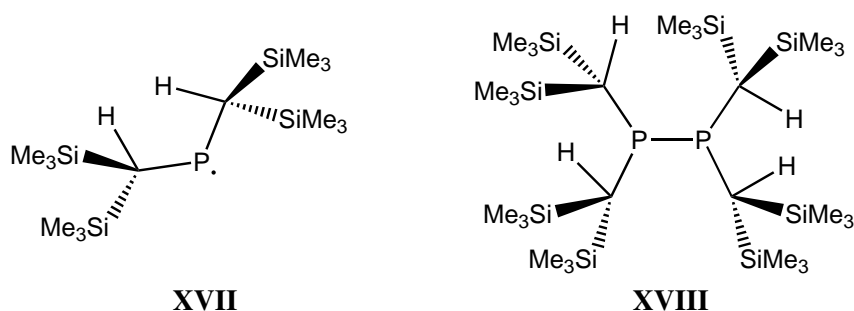
Der Einsatz der BAPOs als Vernetzer in pigmentierten Lacken ist deshalb so erfolgreich und nachgefragt, da die herkömmlichen Photoinitiatoren in einem Wellenlängenbereich aktiv sind, in dem die Pigmente selber die Strahlung absorbieren und es deshalb nur zu unzureichender Härtung kommt. Andere daraufhin entwickelte Initiatoren zeigen zwar eine rotverschobene Absorption, hier war aber eine Gelbfärbung bei farblosen oder weißen Lacken zu beobachten. Erst mit dem Einsatz der Mono- oder Bisacylphosphanoxide konnte ein zufriedenstellendes Ergebnis erreicht werden.<sup>[62g]</sup> Ein weiterer Vorteil der BAPOs ist, dass zwei Radikale und ein Diradikal erzeugt werden können, die alle in einer Polymerisation wirksam sein können. Das Phosphinoylradikal ist aber bis zu 1 000 mal reaktiver als die erzeugten Acylradikale, was auch durch kinetische Studien gezeigt werden konnte.<sup>[62i, 62l]</sup> Licht im Bereich von 360 nm bis 440 nm wird zwar von den Startmaterialien absorbiert, die Spaltungsprodukte sind jedoch transparent, wodurch auch tiefere Schichten erreicht werden können. So reicht meist schon eine schwache Lichtquelle für ein komplettes Durchhärten des Lackes aus. Diese Vorteile haben auch dazu geführt, dass BAPOs bei Zahnfüllungen eingesetzt werden.<sup>[62m]</sup>

## Phosphanylradikale

Die letzte hier vorgestellte phosphorbasierte Radikalklasse ist die der Phosphanylradikale  $R_2P^\bullet$ . Auch wenn die Chemie weniger entwickelt ist als die der anderen Derivate, gibt es doch zahlreiche Studien und mittlerweile auch einige persistente Phosphanylradikale. Stabilisierung kann zum einen kinetisch erreicht werden, also durch sterisches Abschirmen des reaktiven Zentrums, zum anderen durch das Einführen elektronegativer Substituenten, welche das *singly occupied molecular orbital*, englisch für einfach besetztes Molekülorbital (SOMO) durch eine Delokalisation über ein konjugiertes System stabilisieren können.<sup>[57, 65]</sup>

Das erste Phosphanylradikal konnte im Jahr 1966 von SCHMIDT nachgewiesen werden. Es wurde durch Photolyse von Diphenylphosphan und auch Tetraphenyldiphosphan bei tiefer Temperatur ( $-196^\circ\text{C}$ ) an einem Kühlfinger abgeschieden und mittels ESR-Spektroskopie nachgewiesen. Das blassrosa Diphenylphosphanylradikal ( $\text{Ph}_2P^\bullet$ ) zeigte einen  $g$ -Wert von 2,0093.<sup>[66a]</sup> Später konnte die Erzeugung dieses Radikals auch durch Bestrahlen mit Röntgenstrahlung bei  $-100^\circ\text{C}$  von GEOFFROY durchgeführt und mittels ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden, der die Spindichte am Phosphoratom zu 87 % bestimmen konnte.<sup>[66b]</sup>

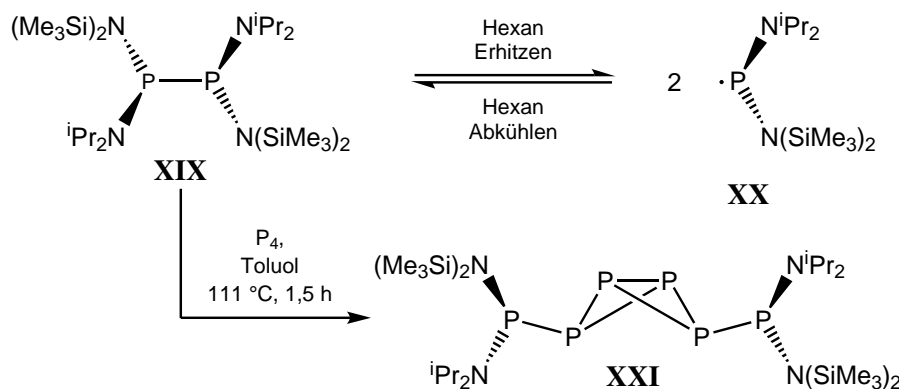
Das erste persistente Phosphanylradikal konnte im Jahr 1976 von LAPPERT synthetisiert werden. Durch Photolyse des Chlorobis{bis[(trimethylsilyl)methyl]}phosphans in Gegenwart eines elektronenreichen Olefins konnte das sterisch anspruchsvolle rote Bis{bis[(trimethylsilyl)methyl]}phosphanyl ( $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}\}_2P^\bullet$ , **XVII**)<sup>5</sup> erhalten werden (siehe Abbildung 1.7).<sup>[67a]</sup> Es zeigte eine Hyperfeinaufspaltung von  $a_p = 9,63\text{ mT}$  bei einem  $g$ -Wert von 2,009. Später wurde festgestellt, dass es bei RT stabil ist und keine Anzeichen einer Zersetzung aufweist. Auch wurde durch ESR-Experimente und theoretische Berechnungen herausgefunden, dass es sich um ein  $\pi$ -Radikal handelt, bei dem das ungepaarte Elektron in einem p-Valenzorbital lokalisiert ist. Es konnte ein Gasphasendiffraktogramm aufgenommen und somit die Struktur in der Gasphase bestimmt werden. Das Radikal besitzt eine V-Form und ist *syn, syn* angeordnet. Im Festkörper liegt es jedoch als gelbes Dimer **XVIII** vor, mit einer P–P-Bindungslänge von  $2,3103(7)\text{ \AA}$ , was die damals längste Bindung in einem Diphosphan darstellte, auch wenn diese nur ungefähr  $0,1\text{ \AA}$  länger war, als die zuvor längste P–P-Bindung eines Diphosphans. Auch die P–P-Bindungsdissoziationsenergie ist nur etwa  $4\text{ kcal/mol}$  kleiner als in vergleichbaren Diphosphanen. Die Anordnung von **XVIII** im Festkörper liegt im Gegensatz zu **XVII** in *syn, anti*-Konformation vor. Diese Anordnung der Bisylliganden stellt eine Art der Speicherung potentieller Energie dar – einer gespannten Feder gleich – die freigesetzt wird, wenn das Dimer durch Schmelzen, Verdampfen oder Lösen in seine Radikale dissoziiert.<sup>[67b, 67c]</sup>



**Abbildung 1.7:** Das erste persistente Phosphanylradikal **XVII** von LAPPERT und das dazugehörige Dimer **XVIII** im Festkörper.<sup>[67]</sup>

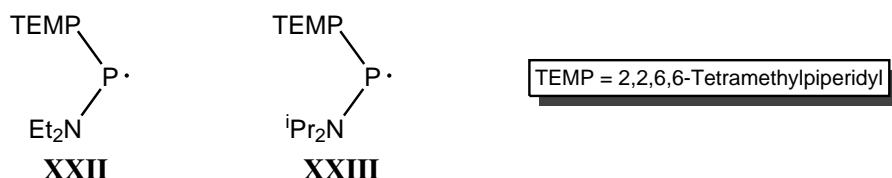
<sup>5</sup> Die  $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe wird auch als Bisyl-Gruppe bezeichnet.

Ein weiteres Phosphanylradikal mit zwei Aminosubstituenten konnte von LAPPERT im Jahr 2004 erzeugt werden. Das Radikal **XX** konnte durch Erhitzen aus dem Dimer **XIX** in einer Hexanlösung erzeugt werden, lag jedoch im Gegensatz zum oben besprochenen Derivat bei RT in Lösung als Diphosphan vor. Durch Abkühlen der erhitzten Lösung auf RT wurde wieder das Dimer gebildet, was darauf schließen lässt, dass ein Gleichgewicht der beiden Formen vorliegt. ESR-Messungen ergaben einen  $g$ -Wert von 2,0046 und Hyperfeinaufspaltungen von 7,59 mT zu  $^{31}\text{P}$  und 0,60 mT zu  $^{14}\text{N}$ . Ein weiterer Beweis für die Existenz des Radikals war in der Reaktion mit  $\text{P}_4$  zu sehen, bei welcher der  $\text{P}_4$ -Tetraeder geöffnet und der Tetraphosphabicyclus **XXI** gebildet wurde.<sup>[68]</sup> Die Reaktionen sind in Schema 1.9 gezeigt.



**Schema 1.9:** Diphosphan **XIX**, das daraus entstehende, von LAPPERT entdeckte Phosphanylradikal **XX** und die Reaktion mit  $\text{P}_4$ .<sup>[68]</sup>

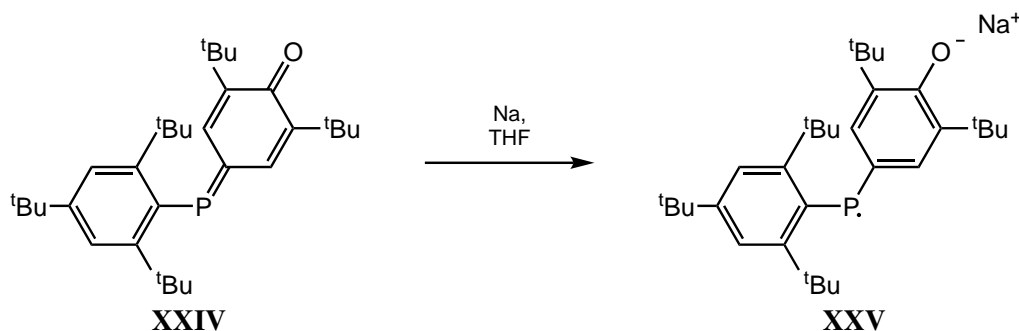
Von GUDAT konnte gezeigt werden, dass eine Stabilisierung eines Phosphanylradikals auch mit dem sterisch anspruchsvollen 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl (TEMP) möglich ist, deren LEWIS-Formeln in Abbildung 1.8 zu sehen sind. Ausgehend von dem Diphosphan erfolgte auch hier in Lösung eine homolytische P–P-Bindungsspaltung, je nach Derivat schon bei RT (**XXIII**) oder erst bei höheren Temperaturen (**XXII**). Die ESR-Daten in Lösung zeigten für letztere Verbindung folgende Daten:  $g = 2,0045$ ,  $a_{\text{P}} = 8,35 \text{ mT}$ ,  $a_{^{14}\text{N}} = 0,58 \text{ mT}$ . Für Radikal **XXIII** wurde ein  $g$ -Wert von 2,0047 gemessen mit Hyperfeinaufspaltungen von 8,47 mT zu  $^{31}\text{P}$  und 0,57 mT zu  $^{14}\text{N}$ . Interessanterweise konnte im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum<sup>6</sup> neben dem Dimer bei höherer Temperatur auch ein sehr breites Signal ( $\Delta\nu = 7\,100 \text{ Hz}$ ) beobachtet werden, was dem Radikal zugeordnet werden konnte und unter Kühlen wieder verschwand. Durch Vergleich thermochemischer Daten konnte der Anteil des Radikals in Lösung im Vergleich zum Dimer bestimmt werden. Für **XXII** liegt das Dissoziationsgleichgewicht klar auf der Seite des Dimers; so sind auch bei  $120^\circ\text{C}$  weniger als 1 % Radikal in Lösung enthalten. Im anderen Fall (**XXIII**) liegt schon bei RT ein Anteil von 65 % des Radikals vor und das Gleichgewicht ist auf Seite des Dissoziationsprodukts.<sup>[69]</sup>



**Abbildung 1.8:** Von GUDAT beschriebene Phosphanylradikale **XXII** und **XXIII** mit dem TEMP-Substituenten.<sup>[69]</sup>

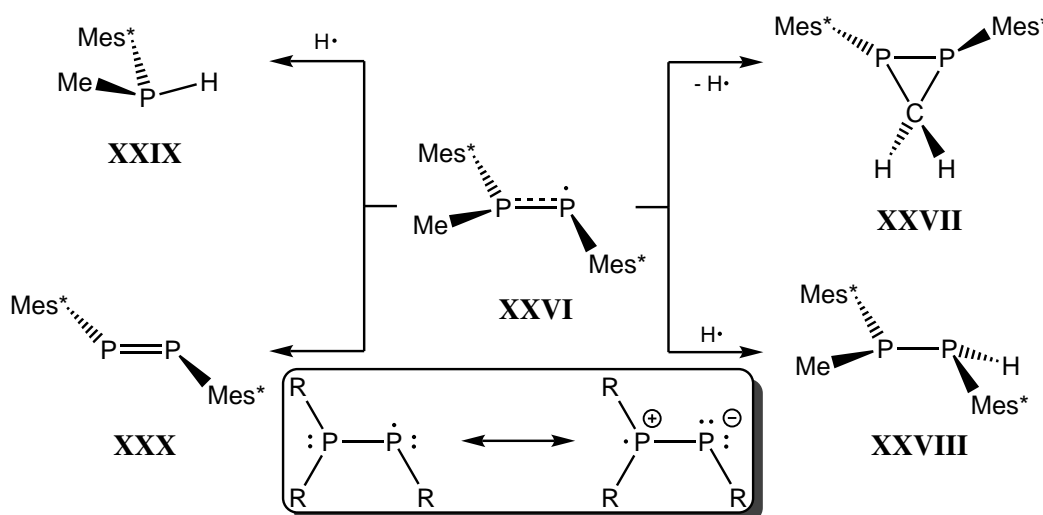
<sup>6</sup> nuclear magnetic resonance, englisch für Kernspinresonanz (NMR)

Durch den Einsatz des sterisch anspruchsvollen Supermesitylsubstituenten (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl, Mes\*) konnte im Jahr 1998 ein stabiles Phosphanylradikalanion von YOSHIFUJI beschrieben werden.<sup>[70]</sup> Es wurde aus dem orangen *p*-Phosphachinon **XXIV** durch Umsetzung mit elementarem Natrium in Tetrahydrofuran (THF) erhalten (Schema 1.10). Das Phosphanylradikalanion **XXV** hat eine grüne Farbe und konnte mittels ESR-Spektroskopie vermessen werden ( $g = 2,0069$ ,  $a_p = 9,3$  mT). Die Spindichteverteilung konnte durch Vergleich der isotropen und anisotropen Kopplungskonstanten ermittelt werden und beträgt auf dem Phosphoratom 64 %, wobei das ungepaarte Elektron im 3p-Orbital des Phosphoratoms lokalisiert ist.



**Schema 1.10:** Durch Reduktion aus dem *p*-Phosphachinon **XXIV** erzeugtes Phosphanylradikalanion **XXV** von YOSHIFUJI.<sup>[70]</sup>

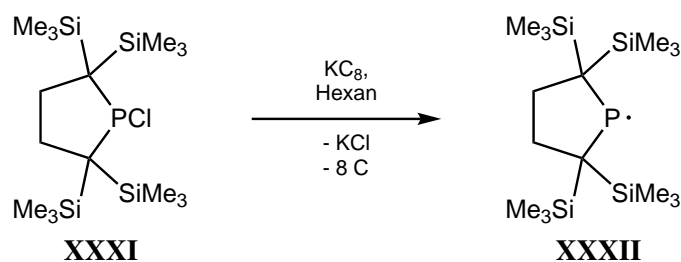
GRÜTZMACHER konnte im Jahr 2001 ein persistentes Diphosphanylradikal synthetisieren. Dazu wurde ausgehend von dem mit Supermesitylgruppen (Mes\*) substituierten Phosphanylphospheniumions<sup>[71a]</sup> eine elektrochemische Elektronentransferreaktion mit Tetrakis(dimethylamino)ethylen als Elektronendonator durchgeführt. Die so erzeugten Diphosphanylradikale **XXVI** lagen als gelb-orange Kristalle vor, die in *n*-Hexan eine tiefgrüne Farbe zeigten.<sup>[71b]</sup> Ein ESR-Spektrum der Lösung bestätigte das Vorliegen des Radikals durch die Kopplung des freien Elektrons mit zwei nicht äquivalenten Phosphorkernen. Aus den Ergebnissen der Messungen konnte auch geschlossen werden, dass das Radikal in einem Phosphor-Phosphor- $\pi$ -Orbital delokalisiert ist. Der gemittelte  $g$ -Wert beträgt 2,0079, die isotropen Hy-



**Schema 1.11:** Das von GRÜTZMACHER entdeckte Diphosphanylradikal **XXVI** und seine Zersetzungprodukte **XXVII**–**XXX**.<sup>[71]</sup>

perfeinaufspaltungen liegen bei 8,91 mT zum dreifach koordinierten Phosphoratom und bei 13,96 mT zum zweifach koordinierten Phosphoratom.<sup>[71c]</sup> In *n*-Hexanlösung zersetzte sich das Radikal zu vier Produkten: dem Diphosphiran **XXVII**, dem Diphosphan **XXVIII** sowie dem Phosphan **XXIX** und dem Diphosphen **XXX** (siehe Schema 1.11).<sup>[71b]</sup> **XXVII** und **XXVIII** sind durch formale Disproportionierung entstanden, wohingegen **XXIX** und **XXX** durch P–P-Bindungsspaltung und Dimerisierung (Diphosphen) bzw. H-Abstraktion entstanden sind. Auch sind in dem Schema die Resonanzstrukturen des Diphosphanylradikals gezeigt.

Auch bei den zyklischen Phosphanylradikalen gibt es einige Beispiele. So konnte die Gruppe um IWAMORO im Jahr 2011 ein Kohlenstoff-substituiertes zyklisches Phosphanylradikal isolieren. Durch Reduktion des Chlorphosphans **XXXI** mit Kaliumgrafit in Hexan konnten gelbe, sauerstoffempfindliche – jedoch thermisch stabile – Kristalle des Radikals **XXXII** erhalten werden (siehe Schema 1.12). Sowohl in Lösung als auch im Festkörper bleibt eine Dimerisierung aus, die vermutlich durch den sterischen Anspruch der Substituenten verhindert wird. ESR-Messungen in Lösung ergaben einen *g*-Faktor von 2,0086 mit einer Hyperfeinaufspaltung zum Phosphor von 9,07 mT. Aufgrund der ESR-Messungen und theoretischer Berechnungen konnte eine Spindichte von 70 % im 3p-Orbital des Phosphors ausgewiesen werden. Das Radikal ist sehr reaktiv und abstrahierte von 1,4-Cyclohexadien ein Wasserstoffatom, welches das erste Beispiel einer solchen Reaktivität von Phosphanylen gegenüber Kohlenwasserstoffverbindungen war.<sup>[72]</sup>



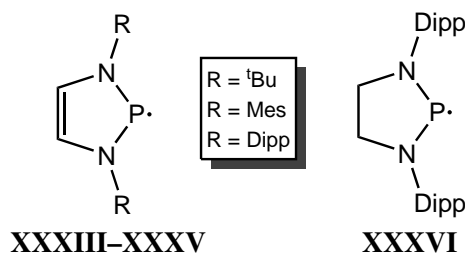
**Schema 1.12:** Von IWAMORO synthetisiertes zyklisches Phosphanylradikal **XXXII**.<sup>[72]</sup>

Eine weitere Klasse der zyklischen Phosphanyle wurde von WRIGHT und später auch GUDAT beschrieben.<sup>[73]</sup> Hierbei wurden zwei Stickstoffsubstituenten eingesetzt, die durch ein ungesättigtes C<sub>2</sub>-Gerüst verbunden sind (siehe **XXXIII–XXXV** in Abbildung 1.9). Die Dimere haben eine *trans*-oide Struktur, bei der die sterisch überfrachteten Fünfringe fast parallel zueinander stehen. Die P–P-Bindungslängen liegen im Bereich von 2,24 Å bis 2,33 Å, was deutlich über dem Wert einer üblichen P–P-Bindung (2,21 Å) liegt. Von allen Radikalen konnten ESR-Spektren vermessen werden, wobei nur das Radikal mit den Dipp-Substituenten schon bei RT ein Signal aufwies; für die anderen Derivate musste die Lösung leicht erhitzt werden (40 °C bis 80 °C). Die Hyperfeinaufspaltungen zu <sup>31</sup>P und <sup>14</sup>N lagen alle im Bereich von 4 mT respektive 0,5 mT. Nur beim *g*-Wert gab es Unterschiede von 2,00088 (**XXXIII**), 2,01775 (**XXXIV**) und 2,0248 (**XXXV**).

Das gesättigte zyklische Derivat **XXXVI** von MASUDA zeigte für das entsprechende Dimer eine P–P-Bindungslänge von 2,3207(9) Å. Eine Hexanlösung des Dimers war gelb-orange und erzeugte schon bei RT intensive ESR-Signale. Durch Abkühlen auf –10 °C verschwand das Signal, erschien aber durch Erwärmen wieder, was auf eine reversible Dissoziation des Dimers schließen lässt. Das durch die Dipp-Substituenten kinetisch stabilisierte Phosphanylradikal wird zusätzlich noch durch die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über die Stickstoffatome und die Wasserstoffatome des Rings stabilisiert. Im ESR-Spektrum macht sich das durch einen *g*-Wert von 2,0031 und Hyperfeinaufspaltungen von 6,09 mT zu Phosphor und 0,37 mT zu <sup>14</sup>N bemerkbar.<sup>[74]</sup> In Abbildung 1.9 ist die LEWIS-Formel für **XXXVI**



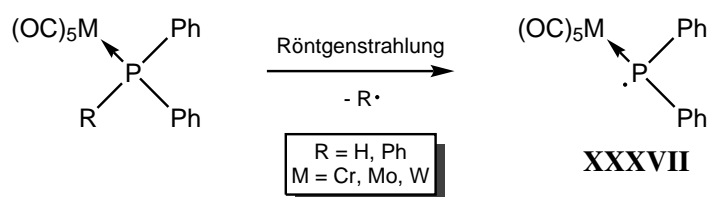
angegeben.



**Abbildung 1.9:** Derivate zyklischer gesättigter und ungesättigter Heterophosphanyle mit Stickstoffsubstituenten **XXXIII-XXXVI**.<sup>[73, 74]</sup>

Den ersten neutralen Phosphanylkomplex konnte COWLEY im Jahre 1981 als Eisentetracarbonylkomplex  $[(OC)_4Fe((Me_3Si)_2CH_2P)]^\bullet$  erzeugen. Von der dunkelvioletten Substanz konnten NMR-Spektren aufgenommen werden, was die Autoren darauf schließen ließ, dass sich das ungepaarte Elektron auf dem Eisenfragment aufhält. Dies wurde auch durch ein schmales Singulettsignal im ESR-Spektrum bei  $g = 2,004$  bestätigt, da keine Hyperfeinaufspaltung zum Phosphorkern zu erkennen war.<sup>[75]</sup>

Weitere neutrale Phosphanylkomplexe  $[(OC)_5M(Ph_2P^\bullet)]$  **XXXVII** konnten von GEOFFROY im Jahr 2006 durch Bestrahlen von Kristallen mit Röntgenstrahlung erhalten werden.<sup>[76]</sup> Dazu wurden Pentacarbonylmetallphosphankomplexe der Gruppe-6-Metalle Chrom, Molybdän und Wolfram verwendet. Als Phosphanliganden kamen Triphenyl- und Diphenylphosphan zum Einsatz. Durch die Bestrahlung wird entweder eine  $P-C_{Ph}$ -Bindung oder die  $P-H$ -Bindung homolytisch gespalten (Schema 1.13).

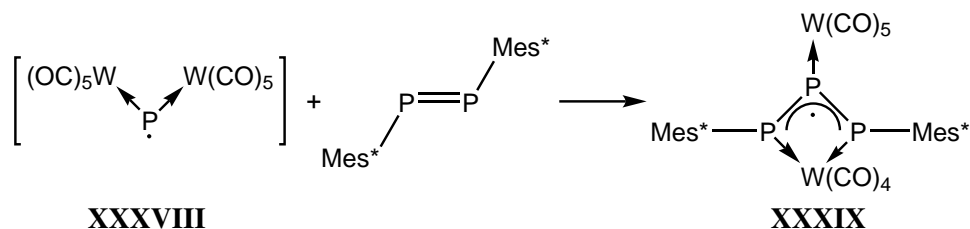


**Schema 1.13:** Von GEOFFROY erzeugte, neutrale Phosphanylkomplexe **XXXVII**.<sup>[76]</sup>

ESR-Messungen nach Bestrahlung zeigten, dass je nach verwendetem Edukt leicht unterschiedliche Werte für die  $g$ -Tensoren und auch für die anisotropen Hyperfeinaufspaltungen gefunden wurden. Nach Bestrahlung des Diphenylphosphanwolframkomplexes wurde ein gemittelter Wert für  $g$  von 2,016 gefunden, bei einer isotropen Hyperfeinaufspaltung von 17,68 mT. Das ungepaarte Elektron hält sich laut theoretischen Rechnungen und ESR-Ergebnissen in einem phosphorzentrierten  $p$ -Orbital auf, welches parallel zur äquatorialen Fläche des Komplexes liegt. Im Vergleich zum Diphenylphosphanyl  $Ph_2P^\bullet$ <sup>[66b]</sup> sind die isotropen Kopplungskonstanten fast doppelt so groß. Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse und der Lage des ungepaarten Elektrons wird eine geringe Delokalisierung in das  $d_{xz}$ -Orbital angenommen.

Einen weiteren Phosphanylkomplex konnte SCHEER im Jahr 2008 als komplexiertes Triphosphaallylradikal **XXXIX** isolieren. Es konnte durch *in situ* Reaktion von **XXXVIII** mit einem Diphosphen erzeugt werden (Schema 1.14). Das Radikal **XXXVIII** konnte nicht isoliert werden, sondern wurde nur als Intermediat in einer Photolysereaktion angenommen.<sup>[77a]</sup> Theoretische Rechnungen dazu zeigen, dass 75 % der Spindichte am Phosphor lokalisiert ist und nur ein kleiner Teil auf die Wolframcarbonyleinheiten entfällt.<sup>[77b]</sup> In der Reaktion mit dem Diphosphen kann **XXXVIII** als P-Radikal-Übertragungsreagens angesehen werden. Nach der Reaktion konnte ein schwarzer, kristalliner Feststoff isoliert werden, welcher

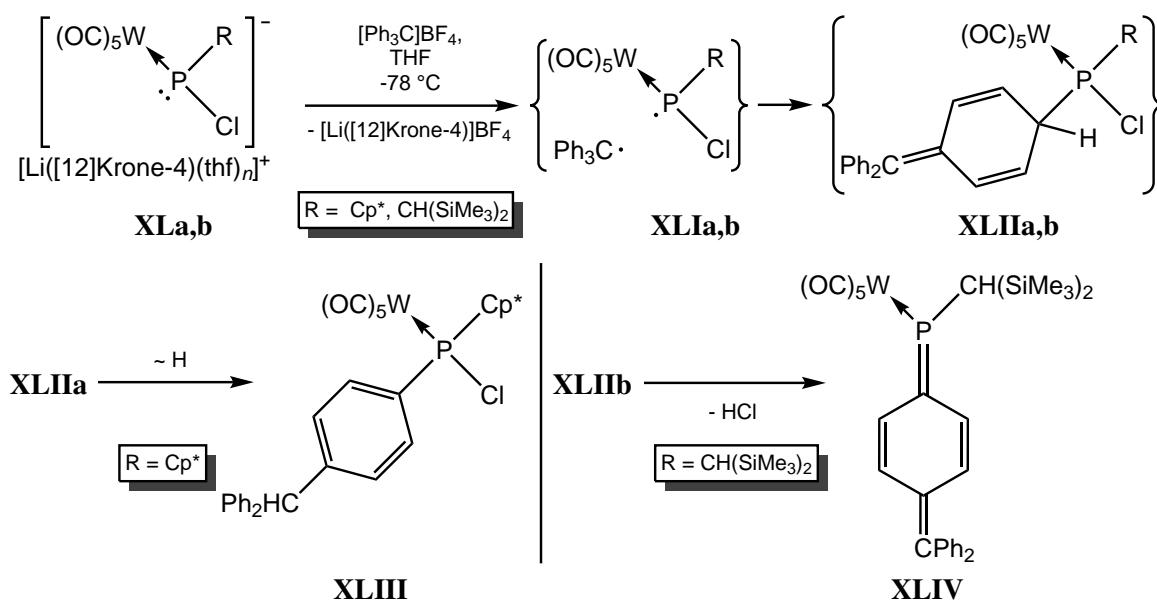
sich auch nach einigen Tagen an Luft bei RT nicht zersetzte. Eine Hexanlösung von **XXXIX** zeigte im ESR-Spektrum ein Dublett von Triplets bei einem  $g$ -Wert von 2,0176 und Hyperfeinaufspaltungen zu den terminalen Phosphoratomen von 8,91 mT sowie 2,11 mT zum zentralen Phosphoratom. Laut theoretischen Rechnungen ist die Spindichte zu gleichen Teilen zwischen den beiden terminalen Phosphoratomen aufgeteilt.<sup>[77c]</sup>



Schema 1.14: Triphosphaallylradikalkomplex **XXXIX** von SCHEER.<sup>[77]</sup>

Der Nachweis eines kurzlebigen Phosphanylkomplexes gelang STREUBEL im Jahr 2010 durch eine SET-Oxidation bei tiefer Temperatur an einem Li/Cl-Phosphinidenoidkomplex **XL**<sup>[78]</sup> (auf diese Klasse reaktiver Intermediate wird in Abschnitt 3.8 noch eingegangen) mit Triphenylcarbeniumtetrafluoroborat  $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{BF}_4$ . Dabei werden der Phosphanylkomplex **XLIIa,b** und das Tritylradikal gebildet, welche eine P-C-Kreuzkupplungsreaktion zu **XLIIa,b** eingehen und abhängig vom weiteren Phosphorsubstituenten entweder einer Umlagerungs- oder Eliminierungsreaktion unterliegen, was in Schema 1.15 dargestellt ist.

Im Falle des Pentamethylcyclopentadienylliganden ( $\text{Cp}^*$ ) erfolgte eine Protonenverschiebung und es wurde der Phosphankomplex **XLIII** gebildet. Für den Bis(trimethylsilyl)methylsubstituenten wurde hingegen eine Eliminierung von HCl beobachtet, was zu dem intensiv violetten Phosphachinomethan-komplex **XLIV** führte. Die Existenz des intermediär auftretenden offenschaligen Phosphanylkomplexes konnte mittels ESR-Messungen und auch durch DFT-Rechnungen gestützt werden. Die Auswertung der ESR-Spektren ergab eine Spindichte von ca. 80 % am Phosphoratom und  $g$ -Werte im Bereich um



Schema 1.15: Erzeugung der transienten Phosphanylkomplexe **XLIIa,b** aus den Phosphinidenoidkomplexen **XLa,b** und deren Folgereaktionen, die zu **XLIII** bzw. **XLIV** führten.<sup>[79, 80]</sup>

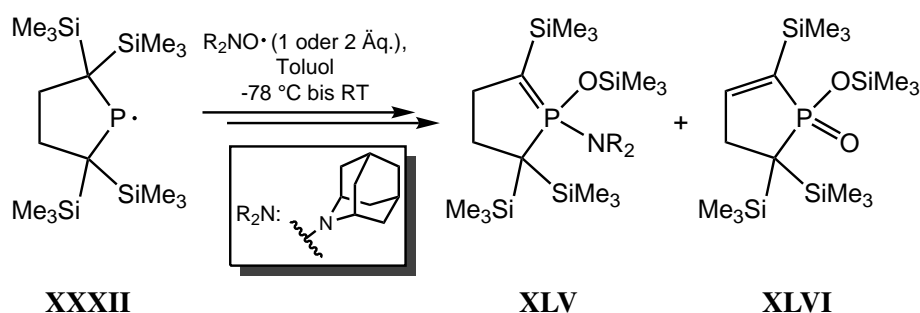
2,0015 sowie Hyperfeinaufspaltungen zum Phosphor von 4,88 mT für Bisyl und 9,97 mT für Cp<sup>\*</sup>.<sup>[79]</sup> Ein ähnliches Ergebnis konnte auch mit einem Li/F-Phosphinidenoidkomplex erreicht werden, der ebenso mit dem Triphenylcarbeniumtetrafluoroborat zum Phosphanylkomplex oxidiert werden konnte und eine ähnliche Folgechemie zeigte.<sup>[80]</sup> Auch Alkoxy- und Amino-Phosphinidenoidkomplexe zeigten die zuletzt beschriebene Reaktivität.<sup>[78k, 78m]</sup>

### 1.2.4 Das Abfangen phosphorzentrierter Radikale mit Nitroxiden

In Abschnitt 1.2.2 wurde schon der Einsatz der Nitroxide als Abfangreagens für kohlenstoffzentrierte Radikale besprochen. Dies ist auch für die Phosphoranaloga möglich und wurde angewandt, auch wenn Berichte darüber nicht zahlreich sind. Für die in Abschnitt 1.2.3 aufgeführten Radikalklassen wurden auch teilweise die Reaktionen der reaktiven Radikale mit Nitroxiden durchgeführt, um einen Nachweis der offenschaligen und manchmal nur intermediär auftretenden Verbindungen zu erhalten. Dies soll in diesem Teil behandelt werden.

#### P-Nitroxyl-substituierte Phosphane

Ausgehend von dem stabilen Phosphanylradikal **XXXII**<sup>[72]</sup> führte die Gruppe um IWAMOTO die Reaktion dieser offenschaligen Verbindung mit stabilen Nitroxiden (2-Azaadamantan-*N*-oxyl (AZADO) und TEMPO) durch. Die Reaktion führte je nach verwendetem Nitroxid zu unterschiedlichen Ergebnissen. In der Reaktion mit AZADO wurden nicht erwartete Oxidationsprodukte erhalten (siehe Schema 1.16).

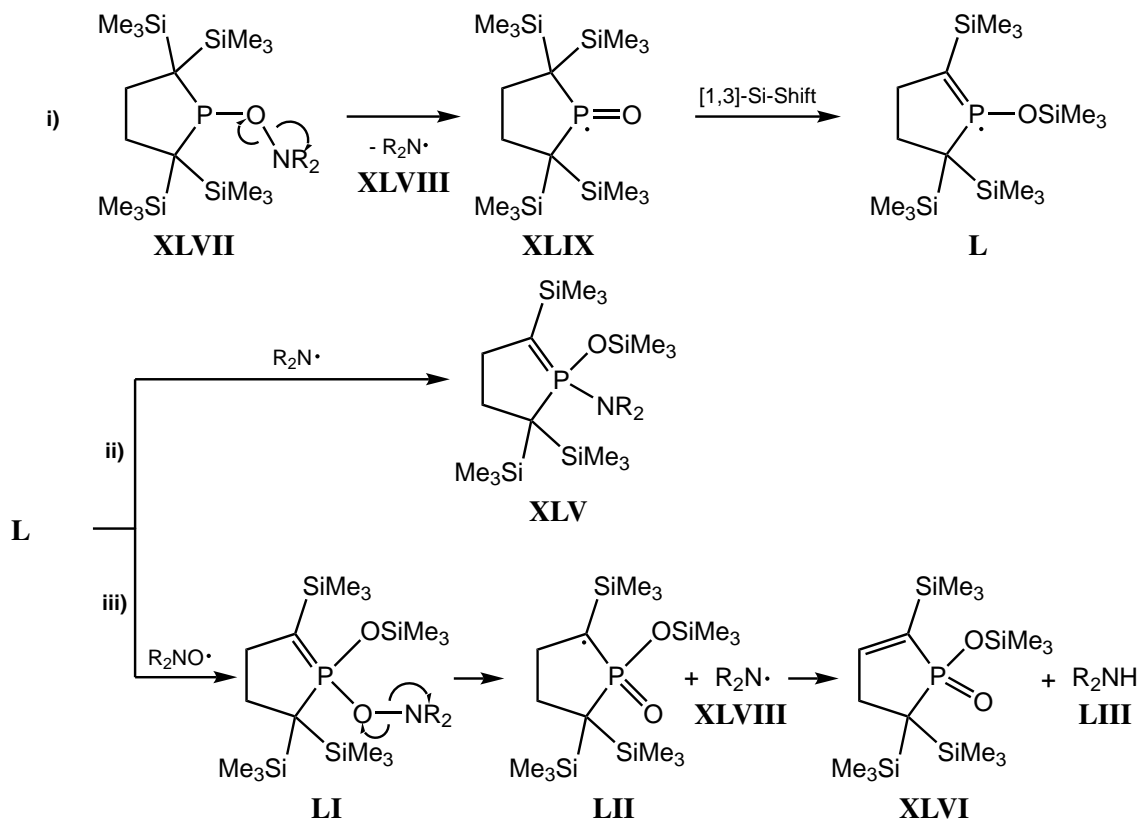


**Schema 1.16:** Umsetzung des Phosphanylradikals **XXXII** mit AZADO und Bildung von **XLV** und **XLVI**.<sup>[81]</sup>

Wurde nur ein Äquivalent von AZADO eingesetzt, so bildete sich in der Reaktionsmischung **XLV** zu 69 % und **XLVI** zu 8 %. Durch den Einsatz von zwei Äquivalenten wurde das Verhältnis umgekehrt und es waren nur noch Spuren des ersten Produkts enthalten und 61 % des zweiten. Um einen besseren Einblick in die Reaktion zu bekommen, wurden Tieftemperatur-NMR-Messungen vorgenommen. Bei  $-40\text{ °C}$  konnte das intermediäre *P*-Nitroxyl-substituierte Phosphan **XLVII** mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden ( $\delta_{\text{P}} = 186,1\text{ ppm}$ ), welches sich aber beim Erwärmen zersetzte und die zuvor erwähnten Produkte ergab. Beim Einsatz von TEMPO wurden nur das *O*-Silylphosphinat **XLVI** und das korrespondierende Amin 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (TEMP-H) gebildet. Es konnten keine Radikale (außer das Edukt) während der Reaktion mittels ESR-Spektroskopie beobachtet werden.<sup>[81]</sup> Um den Zerfallsmechanismus zu verstehen, wurden theoretische Berechnungen durchgeführt.

Der Mechanismus geht davon aus, dass nach homolytischem O–N-Bindungsbruch aus **XLVII** ein Phosphinoylradikal **XLIX** und das Aminylradikal **XLVIII** entstehen, wobei durch anschließende [1,3]-Silylwanderung das Radikal **L** gebildet wird (siehe **i**) in Schema 1.17). Das eine Produkt (**XLV**) wird durch Kupplung von Radikal **L** mit dem Aminylradikal **XLVIII** (**ii**) gebildet. Hier zeigt sich der Unterschied im sterischen Anspruch von AZADO im Vergleich zu TEMPO, da im letzteren Fall Produkt

**XLV** aufgrund der größeren sterischen Abstoßung nur in Spuren gebildet wird. Auf dem Reaktionsweg **iii**) reagiert Radikal **L** mit einem weiteren Nitroxidradikal, gefolgt von einer O–N-Bindungshomolyse. Im folgenden Verlauf abstrahiert das Aminylradikal ein Wasserstoffatom aus dem Kohlenstoffrückgrat des zyklischen Radikals **LII**, um das finale Produkt **XLVI** und das entsprechende Amin **LIII** zu bilden. Auch hier zeigt sich, dass TEMPO bereitwilliger mit **L** reagiert und somit in diesem Fall Weg **iii**) stark gegenüber Weg **ii**) favorisiert ist.



**Schema 1.17:** Vorgeschlagener, berechneter Reaktionsmechanismus zur Bildung von **XLV** und **XLVI** aus dem Phosphanylradikal **XXXII** und einem Nitroxid.<sup>[81]</sup>

Es gibt weitere Berichte, die eine solche formale Umlagerung von P<sup>III</sup> zu P<sup>V</sup> in Molekülen des Typs R'R''NOPR<sub>2</sub> beschreiben, woraus dann Moleküle des Typs R'R''NP(O)R<sub>2</sub> resultieren.<sup>[82]</sup> In einem Fall wird davon ausgegangen, dass dies auch über eine homolytische O–N-Bindungsspaltung abläuft, wie auch durch entsprechende Analytik und Experimente gezeigt werden konnte.<sup>[82a]</sup>

Die einzigen bei RT stabilen Derivate einer P<sup>III</sup>-Verbindung, die eine Nitroxidgruppe tragen, wurden von ANG beschrieben.<sup>[83]</sup> Er nutzte perfluorierte Substituenten (CF<sub>3</sub>) am Stickstoffatom der Nitroxidgruppe und auch am Phosphoratom. Dieses Derivat ((F<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>NOP(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) war auch bei höheren Temperaturen stabil und zeigte erst nach Erhitzen auf 100 °C für 42 Stunden eine Umwandlung zum analogen Phosphanoxid (F<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>NP(O)(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.<sup>[83a, 83b]</sup> Später konnten noch weitere Derivate mit zwei C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Gruppen am Phosphor, mit einer C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Gruppe und einer Cyanogruppe (CN) sowie das zweifach substituierte Cyanoderivat synthetisiert werden.<sup>[83c]</sup>

In der Reaktion von Diphenylphosphan mit zwei Äquivalenten TEMPO in Toluol bei 110 °C für 36 Stunden, wurde als Intermediat das *P*-OTEMP-substituierte Phosphan Ph<sub>2</sub>POTEMP angenommen. Nach wässriger Aufarbeitung konnte das TEMP-Ammoniumsalz des Diphenylphosphinats erhalten werden. Ein postulierter Mechanismus geht im ersten Schritt von einer Wasserstoffatomabstraktion des

Nitroxids vom Phosphan aus; die Radikalkupplung des entstandenen Phosphanylradikals mit einem zweiten TEMPO-Molekül ergibt das Intermediat  $\text{Ph}_2\text{POTEMP}$ , welches mit Wasser unter anschließender Säure-Base-Reaktion zum beobachteten Produkt reagiert.<sup>[84]</sup>

Um ein, nach photolytischer Bindungsspaltung, aus einem MAPO erzeugtes Phosphinoylradikal chemisch nachzuweisen, wurden von HAGEMAN Studien mit TEMPO als Abfangreagens durchgeführt.<sup>[85]</sup> Er konnte damit sowohl das durch homolytische P–C-Bindungsspaltung entstandene Diphenylphosphinoyl **XI** als auch das Acylradikal abfangen und die diamagnetischen Produkte isolieren und per  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisieren. Dieser Nachweis gelang auch DIETLIKER später für einige andere BAPO-Derivate und die entsprechenden Phosphinoylradikale.<sup>[62g]</sup>

### P-Nitroxyl-substituierte Phosphankomplexe

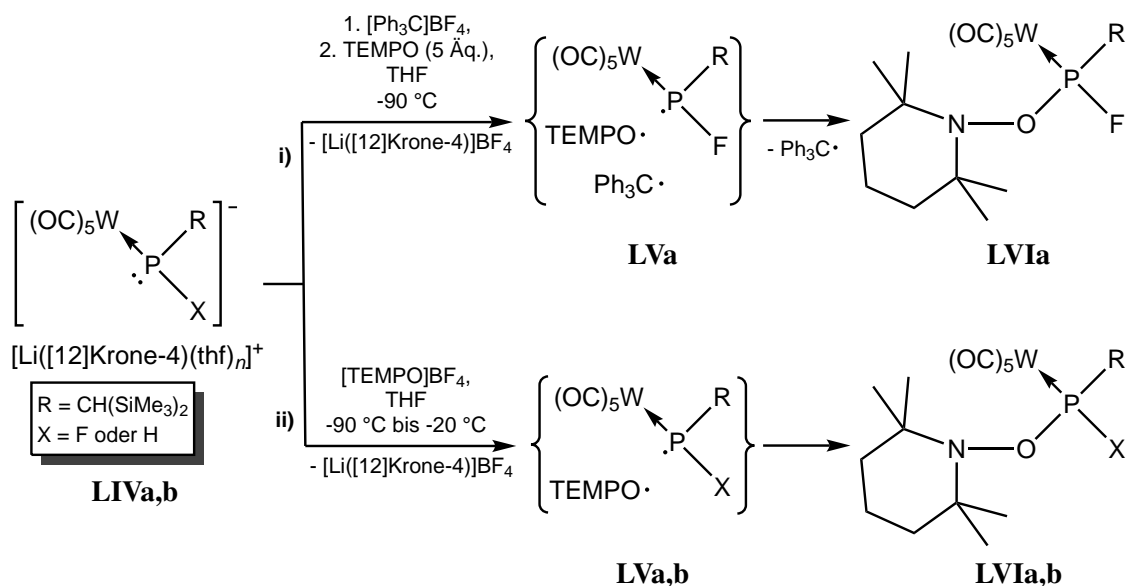
Bei den Phosphankomplexen sind nur wenige Beispiele bekannt, bei denen eine Nitroxidbaugruppe über das Sauerstoffatom an ein Phosphoratom gebunden ist. Ein stabiles Derivat konnte von GATES beim Versuch, den Mechanismus der radikalischen Polymerisation eines Phosphaalkens aufzuklären, als ein Gold(I)-Komplex isoliert werden.<sup>[86]</sup>

In der Arbeitsgruppe von STREUBEL konnte ein thermisch labiler *P*-Fluor-funktionaler *P*-OTEMP-substituierter Phosphankomplex **LVia** nachgewiesen werden (Schema 1.18). So gelang es NESTEROV durch den Einsatz von zwei Äquivalenten TEMPO bei tiefer Temperatur einen Li/F-Phosphinidenoidkomplex **LIVa** zu oxidieren und *in situ* den Phosphankomplex **LVia** zu erhalten, der sich jedoch schon ab 4 °C zersetzt und einen Phosphinitokomplex bildete. Trotzdem konnte das in geringen Mengen auftretende Intermediat **LVia** bei 0 °C NMR-spektroskopisch im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum identifiziert werden, wo sich ein Dublett mit Satelliten bei einer chemischen Verschiebung von 217,5 ppm und Kopplungskonstanten von  $^1J_{\text{P,F}} = 998,2 \text{ Hz}$  und  $^1J_{\text{W,P}} = 339,5 \text{ Hz}$  zeigte. DFT-Rechnungen zum Mechanismus der Zersetzung ergaben, dass die O–N-Bindung homolytisch gespalten wurde, und der Spaltung der P–O-Bindung gegenüber bevorzugt ist. Durch erstere wird ein sogenannter offenschaliger Phosphanoxykomplex gebildet, bei dem das ungepaarte Elektron Rechnungen zufolge zu 41 % auf dem Wolframfragment lokalisiert ist und zu 29 % auf dem Sauerstoffatom, respektive 11 % auf dem Phosphoratom.<sup>[87]</sup>

Später gelang mit einer angepassten Reaktionsführung die Isolierung und Charakterisierung von **LVia**. Hierbei wurde – wie in Weg **i**) in Schema 1.18 zu sehen ist – ausgehend vom Phosphinidenoidkomplex **LIVa** und dem Triphenylcarbeniumtetrafluoroborat bei tiefer Temperatur der paramagnetische Phosphanylkomplex **LVa** *in situ* in einer SET-Oxidation erhalten. Dieser wurde dann mit einem Überschuss (fünf Äquivalente) TEMPO zum diamagnetischen *P*-OTEMP-substituierten Phosphankomplex **LVia** abgefangen. Bei Temperaturen unter –20 °C gelang die Isolierung dieses Phosphankomplexes.

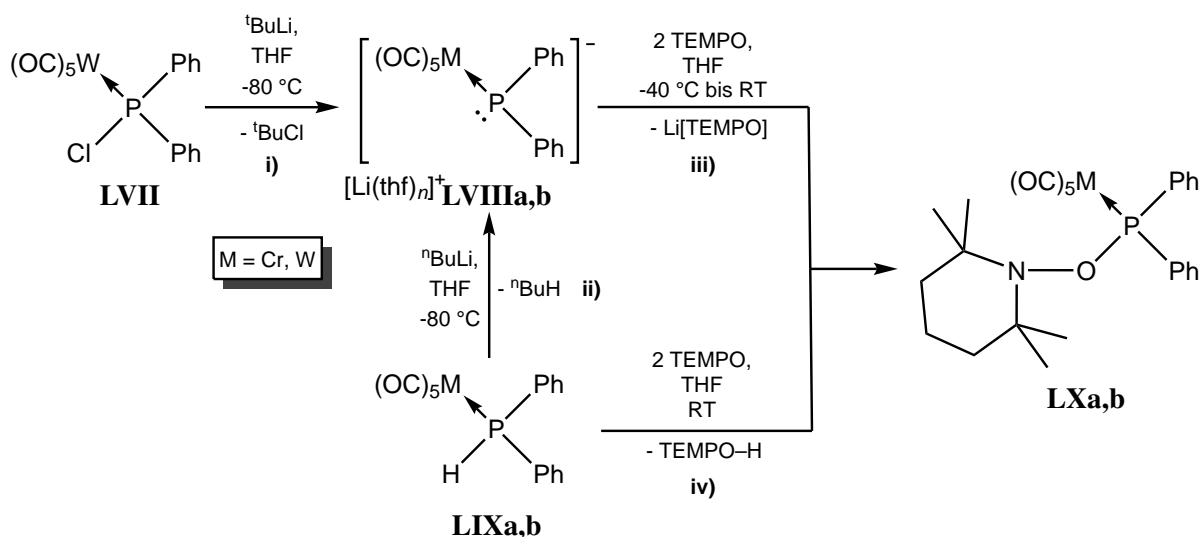
Durch weitere Untersuchungen konnten die Selektivität und Ausbeute gesteigert werden, wenn statt des binären Systems aus Trityliumsalz und TEMPO ein Oxoammoniumsalz eingesetzt wurde. Hierbei wird die Funktion der Einelektronenoxidation und des Radikalfängers vereint, indem das hier eingesetzte (2,2,6,6-Tetramethyl-*N*-oxo-piperidinium)tetrafluoroborat ( $[\text{TEMPO}]\text{BF}_4$ ) zum TEMPO-Radikal reduziert wird (Weg **ii**) in Schema 1.18). Die Reaktion läuft unter sehr milden Bedingungen (–50 °C) ab und liefert ausgehend von den Phosphinidenoid-Derivaten **LIVa,b** selektiv die *P*-OTEMP-substituierten Phosphankomplexe **LVia,b**. Im Gegensatz zu dem Fluorderivat war der Protonen-substituierte Phosphankomplex **LVib** bei Raumtemperatur und in Lösung für einige Tage stabil. DFT-Berechnungen zeigten, dass die Bildung der Komplexe **LVia,b** tatsächlich über die SET-Oxidation der Phosphinidenoidkomplexe **LIVa,b** zu den Phosphanylkomplexen **LVa,b** abläuft. Das hierbei gebildete Nitroxid geht eine Kreuzkupplung mit dem P-zentrierten Radikal ein und bildet so die beobachteten Produkte **LVia,b**. Wie schon zuvor gezeigt, wird der Zersetzungsprozess letzterer durch eine homolytische O–N-Bindungsspaltung ausgelöst, wobei der dabei gebildete Phosphanoxykomplex als weiteres reaktives

Intermediat in Folgereaktionen involviert sein kann.<sup>[88]</sup>



**Schema 1.18:** Von NESTEROV durchgeführte SET-Oxidation von **LIVa,b** und Abfangreaktion des Phosphanylradikals **LVa,b** zu den *P*-OTEMP-substituierten Phosphankomplexen **LVIa,b**.<sup>[87, 88]</sup>

Die Isolierung des ersten bei Raumtemperatur stabilen *P*-OTEMP-substituierten Phosphankomplexes gelang im Jahr 2012 im Rahmen meiner Diplomarbeit.<sup>[89]</sup> Hier stellte sich die Wahl von zwei Phenylsubstituenten am Phosphoratom als zielführend dar. Es konnten verschiedene Reaktionswege gefunden werden, die in Schema 1.19 dargestellt sind. Die erste Route (i) führte, ausgehend vom Chlorodiphenylphosphanwolframkomplex<sup>[90b]</sup> **LVII** durch einen Lithium/Chlor-Austausch bei tiefer Temperatur mittels *tert*-Butyllithium, zum Phosphanidokomplex<sup>[91]</sup> **LVIIIb**, der dann bei etwas höherer Temperatur mit zwei



**Schema 1.19:** Die während meiner Diplomarbeit entwickelten Routen zu den *P*-OTEMP-substituierten Phosphankomplexen **LXa,b**.<sup>[89]</sup>

Äquivalenten TEMPO (Weg **iii**) versetzt wurde und das gewünschte Produkt **LVIIb** lieferte. Eine etwas bessere Ausbeute (55 %) konnte erreicht werden, wenn statt des Chlorderivates die Diphenylphosphane in Form der Chrom- und Wolframkomplexe<sup>[90]</sup> **LIXa,b** verwendet wurden. Durch Deprotonierung – wiederum bei tiefer Temperatur – mit *n*-Butyllithium (Route **ii**) konnten die Phosphanidokomplexe **LVII-*Ia,b*** in besserer Selektivität erzeugt werden, wodurch auch die folgende Umsetzung zu den *P*-OTEMP Produkten **LXa,b** leicht bessere Ausbeuten lieferte. Als effizienteste Methode stellte sich jedoch Route **iv**) heraus. Hier konnte vor allem für den Wolframphosphankomplex **LIXb** eine selektive Umsetzung durch TEMPO (2 Äq.) zum Produkt **LXb** erreicht werden, welches nach Tieftemperatursäulenchromatografie in 85 %iger Ausbeute als farbloser Feststoff isoliert werden konnte. Die <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten zeigten eine chemische Verschiebung von 137,9 ppm mit einer <sup>1</sup>J<sub>W,P</sub>-Kopplungskonstanten von 286,7 Hz. Aus der Einkristallstruktur konnten die Bindungslängen für die P–O und O–N-Bindung zu 1,639(2) Å respektive 1,482(3) Å bestimmt werden.<sup>[92]</sup> Es zeigte sich bei weiteren Untersuchungen, dass die Verbindungen bei höherer Temperatur labil sind und auch homolytische O–N-Bindungsspaltungen eingehen, worauf im Diskussionsteil genauer eingegangen wird.





### Zielsetzung

---

Als Ziel der vorliegenden Dissertation sollten die in meiner Diplomarbeit begonnenen Arbeiten zur Synthese und Untersuchung von *P*-OTEMP substituierten Komplexen fortgeführt und auf andere Substituenten und Oxidationsstufen des Phosphors –  $P^{III}$  und  $P^V$  – ausgebaut werden. Reaktivitätsstudien der Metallkomplexe sollten durchgeführt und der Versuch unternommen werden, die nach der homolytischen O–N-Bindungsspaltung entstehenden intermediären Phosphanoxyllkomplexe durch ESR-Studien und geeignete Abfangreaktionen mit Radikalen bzw. Radikalfängern nachzuweisen. Auch die Möglichkeit einer radikalischen Polymerisation durch den Einsatz der *P*-OTEMP-substituierten Phosphane und Phosphankomplexe mit verschiedenen Vinylderivaten sollte getestet werden.

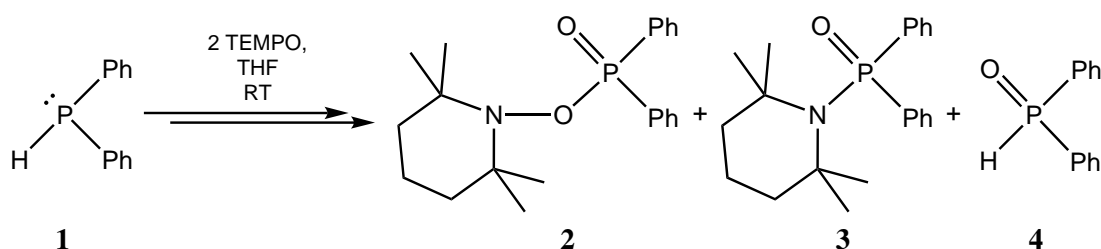


## Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Synthese eines P<sup>III</sup>-Phosphans mit einem TEMPO-Substituenten

#### 3.1.1 Versuch der Synthese von Ph<sub>2</sub>POTEMP bei Raumtemperatur

Wie schon in Abschnitt 1.2.4 erwähnt, sind bis dato keine bei RT stabilen *P*-OTEMP-substituierten Phosphane in der Oxidationsstufe III ( $\sigma^3\lambda^3$ -P) bekannt. An dem einfachen Modellsystem Diphenylphosphan sollte getestet werden, ob eine solche Verbindung überhaupt erzeugt werden kann und bis zu welcher Temperatur sie noch stabil ist. Dafür wurde jedoch ein anderer Ansatz als bei BAKER gewählt, der die Reaktion bei hoher Temperatur (110 °C) durchführte.<sup>[84]</sup> Wird Diphenylphosphan (**1**) zusammen mit zwei Äquivalenten TEMPO bei RT in THF gemischt (siehe Schema 3.1), so werden im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung nach sechs Stunden drei Resonanzsignale beobachtet, die drei Verbindungen zugeschrieben werden können.<sup>[93]</sup>



**Schema 3.1:** Umsetzung von Diphenylphosphan (**1**) mit TEMPO unter Bildung der Produkte **2–4**.

Das Signal des Hauptprodukts (84 % laut <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Integration)<sup>1</sup> tritt bei einer chemischen Verschiebung von 31,7 ppm auf; die zwei Nebenprodukte konnten den Signalen bei 31,2 ppm (7 %) respektive 9,4 ppm (9 %) zugeordnet werden. Das Hauptprodukt entspricht dem *P*-OTEMP-substituierten Phosphanoxid **2**, welcher schon auf anderem Wege dargestellt, jedoch nur unzureichend charakterisiert wurde.<sup>[85]</sup> Dem Signal des Nebenprodukts, mit einer dem Hauptproduktsignal ähnlichen Verschiebung, konnte das bekannte *P*-TEMP-substituierte Phosphanoxid **3** zugeordnet werden.<sup>[94]</sup> Das Produkt, welches dem verbliebenem Resonanzsignal aufgrund der direkten PH-Kopplung von 474 Hz und dem Vergleich mit einem Literaturwert<sup>[95]</sup> zugeordnet werden konnte, ist das Diphenylphosphanoxid. Als nicht phosphor-

<sup>1</sup> An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass die Integration im Fall verschiedener Substanzklassen nur einen ungefähren Wert ergibt und deshalb nur als Orientierung dienen kann. Hier sind die aus <sup>1</sup>H-gekoppelten <sup>31</sup>P-NMR-Spektren ermittelten Werte deutlich genauer. Alternativ müsste eine Studie zu den zwei Relaxationszeiten *T*<sub>1</sub> und *T*<sub>2</sub> durchgeführt werden, um die Abweichungen in der Integration quantifizieren zu können.

haltige Nebenprodukte traten noch das korrespondierende Amin (TEMP–H) in der gleichen Quantität (laut Integration aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum) wie das Hauptprodukt sowie 10 % des Hydroxylamins TEMPO–H auf. Es wurde auch die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Produkte vom verwendeten Lösungsmittel getestet, d. h. die Reaktion nicht nur in THF, sondern auch in Diethylether, Dichlormethan und Toluol durchgeführt. Allerdings zeigte sich keine im Rahmen der Fehlergenauigkeit liegende, signifikante Abweichung der Integrale (weniger als 5 %-Punkte), der zu den Produkten gehörenden Signalen.

Durch Säulenchromatografie konnte das Phosphanoxid **2** in 76 %iger Ausbeute als farbloses Pulver isoliert werden, welches bei  $131\text{ }^\circ\text{C}$  zu einer braunen Masse schmilzt.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (in  $\text{CDCl}_3$ ) zeigt sich nur ein breites Singulett bei 1,12 ppm für die Methylgruppen, während beim analogen Wolframkomplex **LXb** zwei Signale mit je sechs Protonen zu beobachten sind.<sup>[92]</sup> Dies deutet im vorliegenden Fall auf eine recht kleine Inversionsrate der Sesselkonformationen des Piperidinrings hin, die in der Größenordnung der Halbwertsbreite des Signals von ca. 25 Hz oder darunter liegt. Die restlichen Signale im Bereich von 1,44 ppm bis 1,54 ppm können den Protonen im Piperidinring zugeordnet werden. Für die Signale der zehn aromatischen Protonen werden Werte im Bereich von 7,34 ppm bis 7,90 ppm gefunden, die als nicht weiter analysierbare Multipletts auftreten.

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum fallen die breiten Singuletts der Methylgruppen bei 20,6 ppm und 33,7 ppm auf. Dies ist ungewöhnlich, da in den analogen Komplexen in diesem Fall zwei scharfe Signale vorliegen. Auch dies deutet auf eine Inversion des Piperidinringfragmentes hin und damit auf die Positionsänderung der Methylkohlenstoffatome, die sich entweder in axialer oder äquatorialer Lage befinden können. Durch schrittweises Erwärmen einer Lösung von Verbindung **2** in THF von RT bis auf  $55\text{ }^\circ\text{C}$  im NMR-Spektrometer, konnte die Koaleszenztemperatur  $T_K$  der Ringinversion auf  $45\text{ }^\circ\text{C}$  (318,15 K) bestimmt werden. Daraus lässt sich mit dem Abstand der Signale  $\Delta\nu$ , der hier 987 Hz beträgt, bei langsamem oder keinem Austausch der Signale als Näherung am Koaleszenzpunkt die Geschwindigkeitskonstante  $k_K$  mit

$$k_K = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \Delta\nu \approx 2,22\Delta\nu \quad [k_K] = \text{Hz}$$

angeben.<sup>[96]</sup> Wird diese in die nach der freien Aktivierungsenthalpie der Inversionsbarriere  $\Delta G^\ddagger$  umgeformte EYRING-Gleichung eingesetzt, ergibt sich:

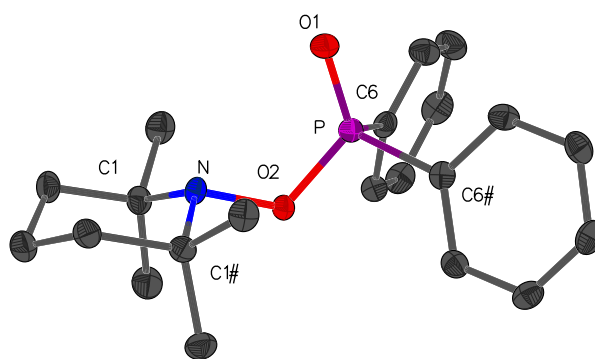
$$\Delta G^\ddagger = RT_K \ln \frac{RT_K \sqrt{2}}{\pi N_A h \Delta\nu} \quad [\Delta G^\ddagger] = \frac{\text{kcal}}{\text{mol}},$$

wobei  $N_A$  die AVOGADRO-Konstante und  $h$  das PLANCKSche Wirkungsquantum sind. Werden die aus den Spektren erhaltenen Werte für  $\Delta\nu$  und  $T_K$  in die Gleichungen eingesetzt, wird für die Geschwindigkeitskonstante  $k_K$  ein Wert von 2 191,14 Hz erhalten. Für  $\Delta G^\ddagger$  ergibt sich damit ein Wert von  $57,75\text{ kcal/mol}$ .

Die restlichen Signale für die Methylengruppen (17,0 ppm und 40,2 ppm) des Piperidinfragmentes sind Singuletts. Für die quartären Kohlenstoffatome bei 61,6 ppm wird ein Dublett beobachtet, welches eine kleine Kopplungskonstante von 2,6 Hz zum Phosphorkern aufweist. Die Signale der Phenylgruppen liegen im Bereich von 128,3 ppm bis 131,7 ppm und zeigen aufgrund ihrer Kopplung zum Phosphoratom eine Dublettaufspaltung. Die *ipso*-Kohlenstoffatome haben ihr Resonanzsignal bei 134,0 ppm und zeigen die größte Kopplungskonstante ( $^1J_{\text{P,C}} = 135,0\text{ Hz}$ ) der vorliegenden Phenylsignale.

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist ein Singulett mit Satelliten bei 34,0 ppm ( $^1J_{\text{P,C}} = 135,0\text{ Hz}$ ) zu sehen. Im protonengekoppelten Phosphorspektrum tritt ein Quintett mit einer Kopplungskonstanten von 11,8 Hz auf, welches durch die Kopplung zu den *ortho*-Protonen des Phenylrings hervorgerufen wird.

Der Molekülionenpeak konnte bei  $m/z = 357,2$  im EI-Massenspektrum mit sehr geringer Intensität



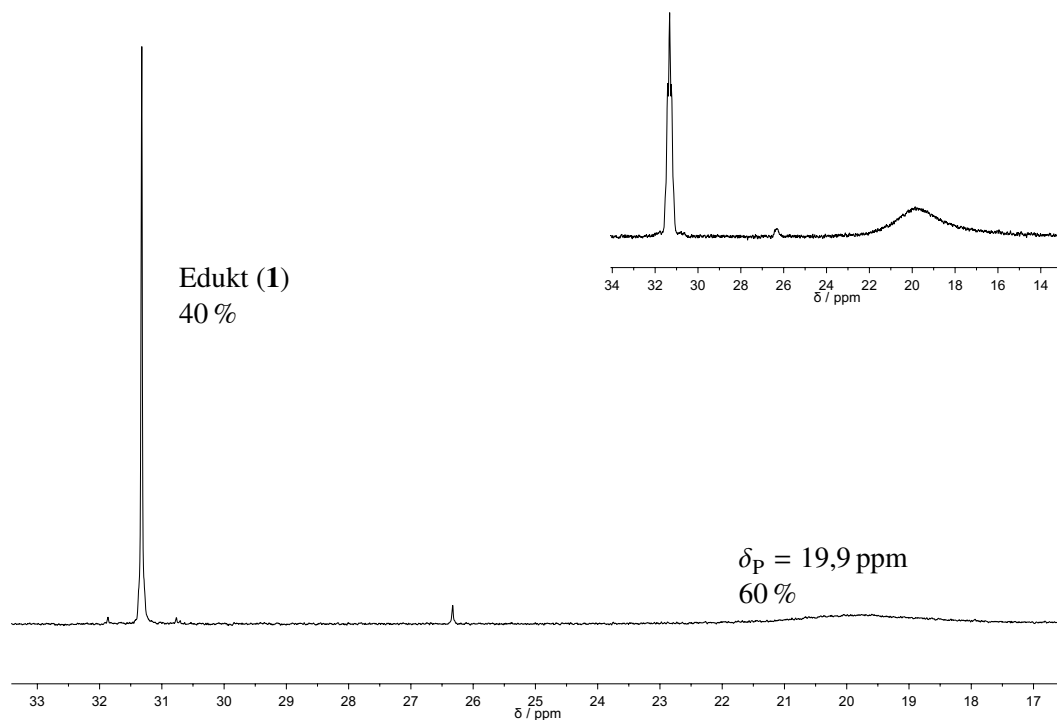
**Abbildung 3.1:** Molekülstruktur von Phosphanoxid **2** im Einkristall, wobei die Ellipsoide eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angeben und nicht strukturelevante Wasserstoffatome der besseren Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt sind. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): P–O1 1,4700(18), P–O2 1,6081(17), P–C6 1,8091(16), O2–N 1,481(2), N–C1 1,4934(18), O1–P–O2 119,43(10), O1–P–C6 112,52(7), O2–P–C6 103,11(7), C6–P–C6# 104,61(11), P–O2–N 117,45(13).

(1 %) nachgewiesen werden. Eine weitere Fragmentierung ist die Abspaltung von TEMPO ( $m/z = 201,0$ ) mit geringer Intensität (9 %). Als Basispeak tritt die Abspaltung von Methan aus einem TEMP-Radikalkation mit  $m/z = 124,1$  auf.

Im Infrarotspektrum (IR-Spektrum) sind als aussagekräftige Banden die  $P=O$ -Valenzschwingung bei  $1\,229\text{ cm}^{-1}$  mit hoher Intensität sowie die starke Bande der  $P-O$ -Valenzschwingung bei  $877\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten.

Ein geeigneter Kristall für die Bestimmung der Molekülstruktur im Einkristall wurde aus einer gesättigten Diethyletherlösung von **2** durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels gewonnen. Die in Abbildung 3.1 gezeigte Molekülstruktur kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pnma$  und weist eine Spiegelebene im Molekül auf, die durch die von den Atomen O1–P–O2–N aufgespannte Ebene verläuft. Ebenfalls erkennbar ist die Sesselkonformation des Heterozyklus. Die  $P-O$ - und  $O-N$ -Bindungslängen sind mit  $1,6081(17)\text{ Å}$  respektive  $1,481(2)\text{ Å}$  signifikant verkürzt im Vergleich zum  $P$ -OTEMP-substituierten Gold(I)-Phosphankomplex von GATES, der Bindungslängen von  $1,6314(27)\text{ Å}$  ( $P-O$ ) bzw.  $1,4900(49)\text{ Å}$  für  $O-N$  aufweist.<sup>[86]</sup> Die Summe der Bindungswinkel am Phosphoratom (ohne das  $P=O$ -Sauerstoffatom bzw. das Goldfragment) beträgt für **2**  $310,8^\circ$ , was leicht größer ist als der vergleichbare Wert für den Goldkomplex mit  $308,3^\circ$ .

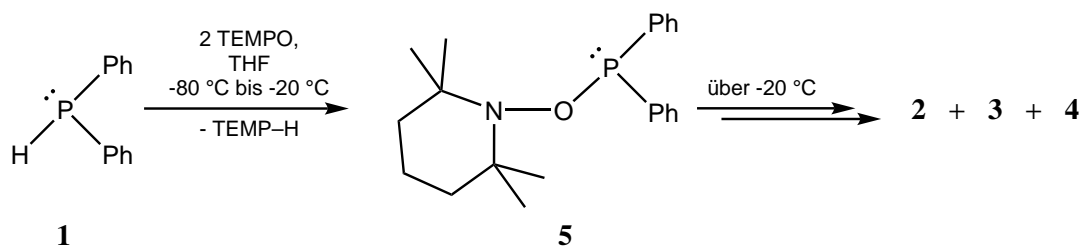
Die Verbindung ist in THF-Lösung stabil gegenüber Wasser und zeigt keine Anzeichen einer Hydrolyse im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Die Reaktionsmischung (in THF) konnte für 18 h auf  $50^\circ\text{C}$  erwärmt werden, ohne dass sich eine Veränderung zeigte. Wird eine Toluollösung von **2** für 24 h auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt, konnte eine selektive, jedoch nur 60 %ige Umwandlung in ein Produkt mit einer chemischen Verschiebung im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von  $19,9\text{ ppm}$  beobachtet werden. Die Phosphorspektren der Reaktionsmischung sind in Abbildung 3.2 dargestellt. Diese Thermolyse könnte für eine Umwandlung in das – schon von BAKER in der Reaktion von Diphenylphosphan mit TEMPO beschriebene – Phosphinat  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{O}^-$  mit dem Piperidiniumkation  $\text{TEMP-H}_2^+$  als Gegenion sprechen, dessen Signal eine  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemische Verschiebung in Deuteromethanol von  $20,7\text{ ppm}$  aufweist.<sup>[84]</sup> Deshalb wurde auch ein weiteres Erhitzen bis zur vollständigen Umwandlung nicht durchgeführt. Hier könnte es bei höherer Temperatur ebenfalls zu einer homolytischen  $O-N$ -Bindungsspaltung kommen, woraus durch  $H$ -Abstraktionen des entstehenden Aminylradikals bzw. (Phosphinoyl)oxyradikals  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{O}^\bullet$ <sup>[97]</sup> unter anschließender Säure-Base-Reaktion das postulierte Produkt entstehen würde.



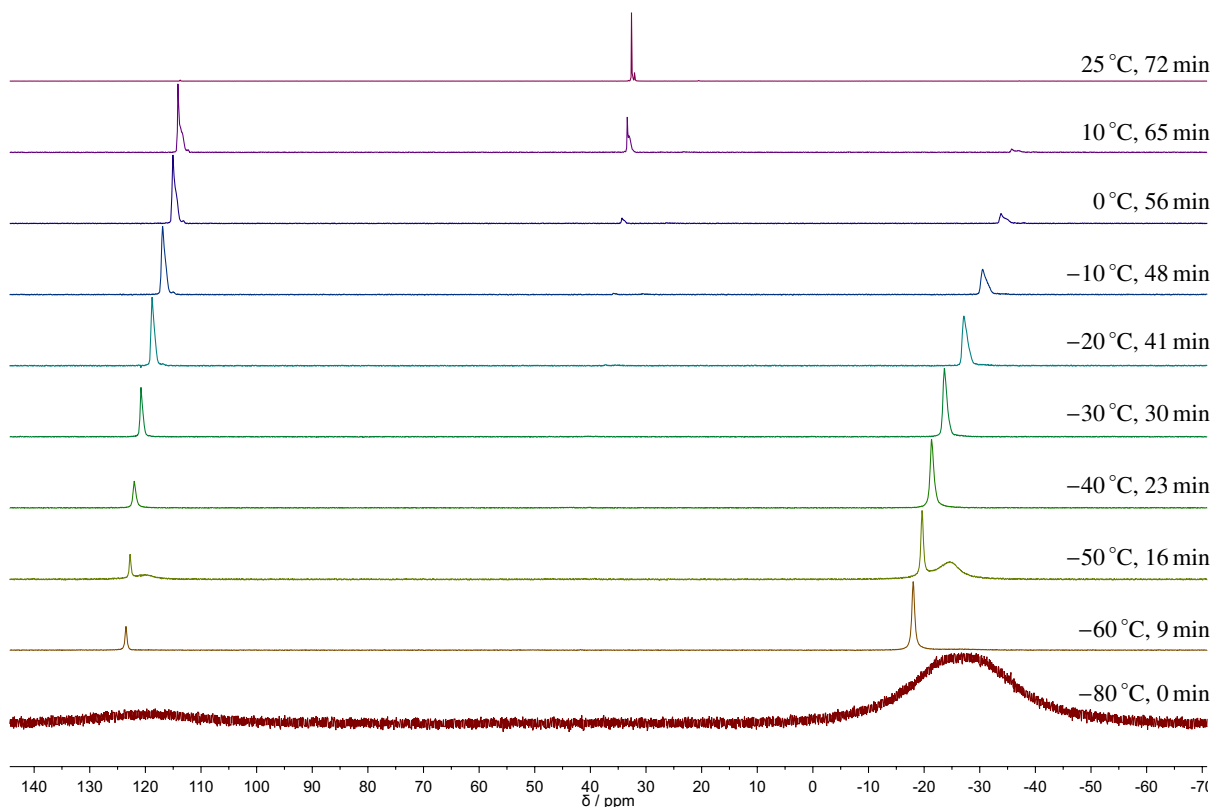
**Abbildung 3.2:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung von Phosphanoxid **2** in Toluol nach Erhitzen auf  $80\text{ }^\circ\text{C}$  für 24 h, der Einschub zeigt das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum.

### 3.1.2 Erzeugung und Charakterisierung von $\text{Ph}_2\text{POTEMP}$ bei tiefer Temperatur

Nachdem die Umsetzung von Diphenylphosphan mit TEMPO bei RT nicht wie gewünscht die  $\text{P}^{\text{III}}$ -Verbindung, sondern die  $\text{P}^{\text{V}}$ -Verbindung **2** im Gemisch mit anderen Produkten lieferte, wurde untersucht, ob bei tiefer Temperatur das Intermediat **5** zu beobachten ist (siehe hierzu Schema 3.2). Dazu wurde eine  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messung bei variablen Temperaturen im Bereich von  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $25\text{ }^\circ\text{C}$  in Schritten von  $10\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt (Abbildung 3.3). Bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  sind nur sehr breite Signale bei  $-26\text{ ppm}$  und bei  $120\text{ ppm}$  zu beobachten, was auf feste Bestandteile in der Lösung schließen lässt, jedoch auch auf Wechselwirkungen von Radikalen zurückzuführen sein könnte. Das Signal bei höherem Feld kann dem Edukt zugeordnet werden, jenes bei tieferem Feld dem Intermediat **5**. Die anderen Signale während der Messung treten hingegen als scharfe Linien auf. Eine Ausnahme bildet das Spektrum bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ , in dem neben den scharfen Linien noch weitere, breite Signale auftauchen. Eine mögliche Erklärung dafür ist eine bei dieser Temperatur vorliegende Wechselwirkung von Radikalen mit den geschlossenschaligen Molekülen. Mit steigender Temperatur nimmt der Anteil des Eduktes ab und der Anteil des Produkts **5**



**Schema 3.2:** Reaktion von Diphenylphosphan (**1**) mit TEMPO bei tiefer Temperatur.

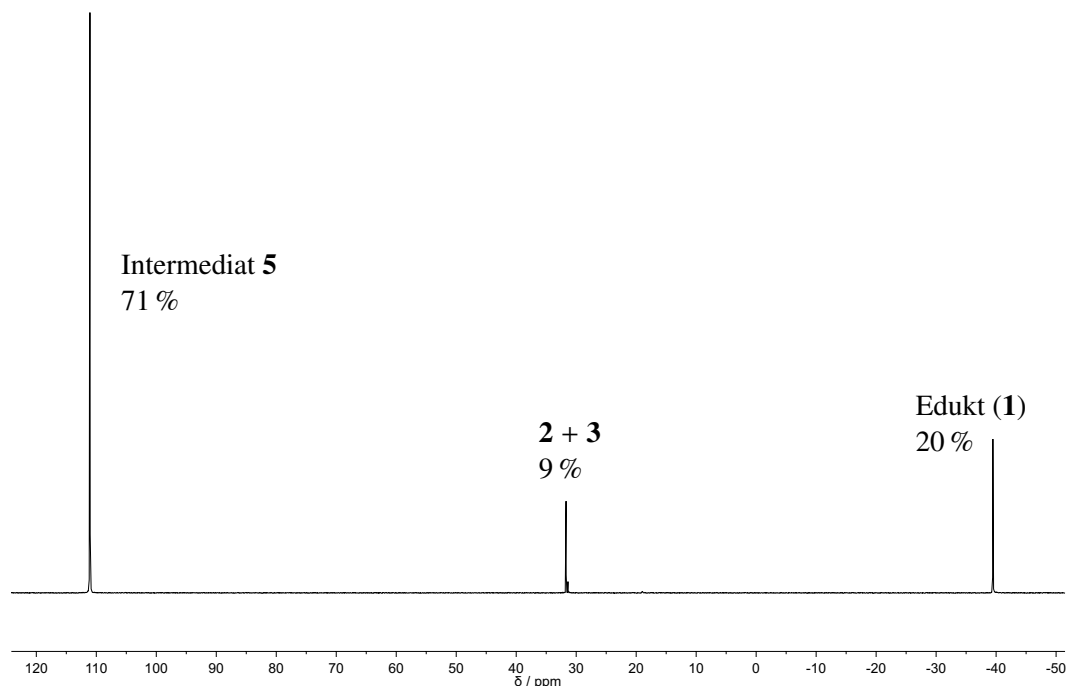


**Abbildung 3.3:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionsverfolgung von Diphenylphosphan mit TEMPO in THF mit Angabe der Temperaturen und Messzeiten als Differenz zur ersten Messung bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ .

zu. Ab einer Temperatur von  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  beginnt langsam die Zersetzung von **5** in die beobachteten Produkte **2–4**. Die Erkenntnis aus dieser Messung war, dass es möglich ist, das intermediär auftretende *P*-OTEMP-substituierte Phosphan **5** bei tieferer Temperatur zu erzeugen und für einige Zeit stabil zu halten, um eine NMR-spektroskopische Charakterisierung durchführen zu können.

Für die Charakterisierung wurde das Produkt **1** mit zwei Äquivalenten TEMPO in deuteriertem THF bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gemischt, anschließend in ein NMR-Rohr transferiert und dann dort innerhalb von eineinhalb Stunden auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt, damit das Intermediat **5** einen hohen Anteil in der Reaktionsmischung hat. Die Charakterisierung selber wurde bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt, um eine Zersetzung zu verhindern bzw. stark zu verzögern. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in Abbildung 3.4 ist ersichtlich, dass neben etwa 20 % Edukt noch 1 % Phosphanoxid **3** sowie 8 % des Phosphanoxids **2** in der Reaktionsmischung enthalten sind. Das gewünschte Intermediat **5** ist mit einem Anteil von 71 % in der Mischung vertreten und zeigt im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Resonanzsignal bei einer chemischen Verschiebung von 111,1 ppm, ist also im Vergleich zu Phosphanoxid **2** deutlich zu tieferem Feld verschoben, was für das korrespondierende freie Phosphan auch erwartet wird.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (siehe Abbildung A.1 in Abschnitt A.1.1) sind nur recht breite Signale zu sehen, die auch die auftretenden Nebenprodukte enthalten, was eine Zuordnung schwer macht. Deshalb wurden zusätzlich NMR-Spektren von Phosphanoxid **2** und den Nebenprodukten TEMPO–H und TEMP–H in THF- $d_8$  zur besseren Zuordnung aufgenommen. So sind bei 0,93 ppm und 1,12 ppm je ein breites Singulett mit je sechs Protonen sichtbar, die den Methylgruppen in ihren unterschiedlichen Konformationen im Piperidinfragment zugeordnet werden können. Die Nebenprodukte – das Hydroxylamin TEMPO–H und das Amin TEMP–H – sind mit etwa 60 % bzw. 10 % enthalten. Das Verhältnis ist damit im Vergleich



**Abbildung 3.4:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der zur Charakterisierung von Produkt **5** verwendeten Lösung (THF- $d_8$ ) bei  $-20^\circ\text{C}$ .

zur Reaktion bei RT umgekehrt. Das Resonanzsignal der Methylgruppen liegt im Hydroxylamin bei 1,06 ppm und das der Methylengruppen bei 1,43 ppm. Da dort auch die Signale des Produkts liegen, konnte die Zuordnung nur durch genaue Analyse der Integrale erfolgen. Im Multiplett von 1,25 ppm bis 1,66 ppm sind die Signale der Methylengruppen des Produkts zu finden. Die Signale bei 7,29 ppm und 7,54 ppm können den Phenylprotonen zugeordnet werden, auch wenn die Signale als breite Singulets, statt der erwarteten Multipletts, auftreten.

Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (siehe Abbildung A.2 in Abschnitt A.1.1) zeigt sowohl für die Methylengruppen (17,7 ppm und 40,8 ppm) als auch für die Methylgruppen (20,2 ppm und 33,4 ppm) Singulets. Das Resonanzsignal des quartären Kohlenstoffatoms des Piperidinfragmentes zeigt eine kleine Dublettaufspaltung zum Phosphor von 2,3 Hz und weist eine chemische Verschiebung von 60,6 ppm auf. Die Werte unterscheiden sich nicht signifikant von denen des Phosphanoxids **2**. Ein Unterschied ist auch für die aromatischen Signale nicht auszumachen, die alle als Dubletts auftreten. Einzig das Signal des *ipso*-Kohlenstoffatoms ist hier mit 144,9 ppm ca. acht ppm weiter tieffeldverschoben und zeigt eine mehr als sechsmal kleinere Kopplung (21,6 Hz) zum direkt gebundenen Phosphorkern, was auf ein elektronenreicheres Phosphorzentrum schließen lässt.

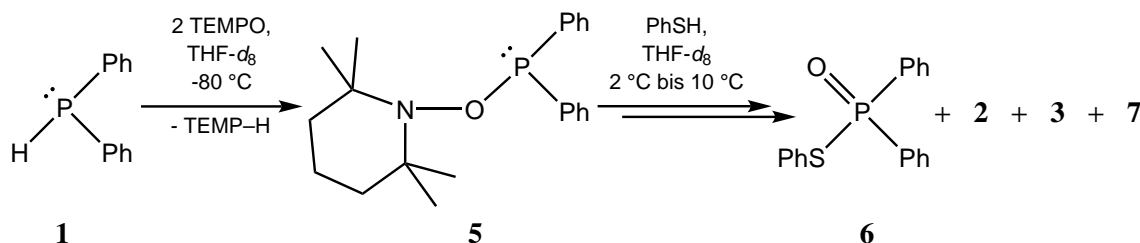
Der chemische Nachweis einer homolytischen O–N-Bindungsspaltung in **5** sollte durch Abfangreaktionen mit Wasserstoffatomdonoren getestet werden. Hierzu wurde das 1,4-Cyclohexadien verwendet, das als guter Wasserstoffatomdonor (HAT<sup>2</sup>-Reagens) bekannt ist und durch Abgabe von zwei H-Atomen aromatisiert wird, d. h. Benzol erzeugt, dessen Bildung letztendlich die Triebkraft dieser Reaktion darstellt.<sup>[98]</sup> Leider zeigte die Reaktion nach dem Auftauen auf RT keine Änderung in der finalen Zusammensetzung.

Als weiteres Reagens wurde Thiophenol (PhSH) getestet, welches ebenfalls als guter H-Atomdonor

<sup>2</sup> hydrogen atom transfer, englisch für Wasserstoffatomübertragung (HAT)



zum Einsatz kommt.<sup>[99]</sup> Es wurde der Reaktionsmischung von Diphenylphosphan mit TEMPO bei 2 °C zugefügt (siehe Schema 3.3) und diese dann langsam auf RT erwärmt. Nach der Zugabe entfärbte sich die blassrosa Lösung innerhalb von 15 Minuten.



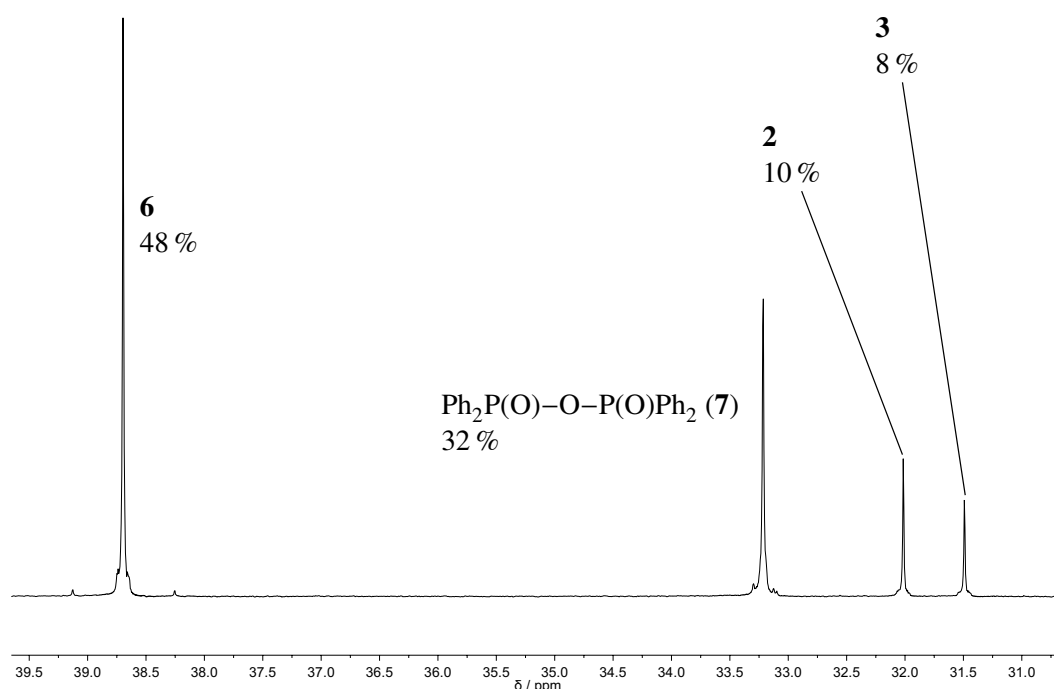
**Schema 3.3:** Abfangreaktion der aus **5** gebildeten Radikale durch Thiophenol.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 3.5) zeigt nach Abschluss der Reaktion mehrere Signale, von denen zwei den bereits bekannten Produkten **2** und **3** zugeordnet werden konnten, die einen Anteil von 10 % respektive 8 % in der Reaktionsmischung hatten. Bei 33,2 ppm befindet sich ein Signal (laut Integral 32 %), welches nach Literaturrecherche dem symmetrischen  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OP}(\text{O})\text{Ph}_2$  (**7**) aufgrund der übereinstimmenden chemischen Verschiebung zugeordnet werden kann.<sup>[100]</sup> Ein Reaktionsmechanismus, wie diese Verbindung letztendlich gebildet wurde, kann zum jetzigen Zeitpunkt nicht vorgeschlagen werden. Jedoch ist eine Bildung aus dem Diphenylphosphinoylradikal **B** und möglicherweise **2** naheliegend aber nicht zu belegen bzw. nachweisbar. Das Hauptprodukt bei 38,7 ppm zeigt eine Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung ( $^1J_{\text{P,C}} = 105,9\text{ Hz}$ ) und hat einen Anteil von 48 % in der Reaktionsmischung. Die chemische Verschiebung spricht dafür, dass es sich um Phosphanoxid **6** handelt. Die bekannte Verbindung wird mit einer chemischen Verschiebung von 41,8 ppm als Singulett mit Satelliten ( $^1J_{\text{P,C}} = 106,9\text{ Hz}$ ) angegeben, allerdings in  $\text{CDCl}_3$ .<sup>[101]</sup> Somit kann mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass es sich um diese Verbindung handelt. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (siehe Abbildung A.3 in Abschnitt A.1.1) ist sehr unübersichtlich, und es ist – gerade im aromatischen Bereich – schwierig, aus der Vielzahl an teilweise überlappenden Signalen eine eindeutige Zuordnung zu treffen. Im Hochfeldbereich kann das Amin TEMPO-H und das Hydroxylamin TEMPO-H ausgemacht werden, wobei ein Verhältnis von 2:1 zugunsten des Amins vorliegt. Ein breites Singulett bei 3,04 ppm mit einem Integral von 2,6 Protonen ist nicht eindeutig zuzuordnen. Es könnte sich um restliches Thiophenol handeln. Da es aber nicht im Überschuss eingesetzt wurde, ist dies unwahrscheinlich, auch weil dessen Verschiebung mit 3,4 ppm angegeben wird.<sup>[102]</sup> Eine weitere Möglichkeit ist das Vorhandensein von Wasser, da aus Gründen der hohen Toxizität auf ein Destillieren der Verbindung im Vorfeld der Reaktion verzichtet wurde.

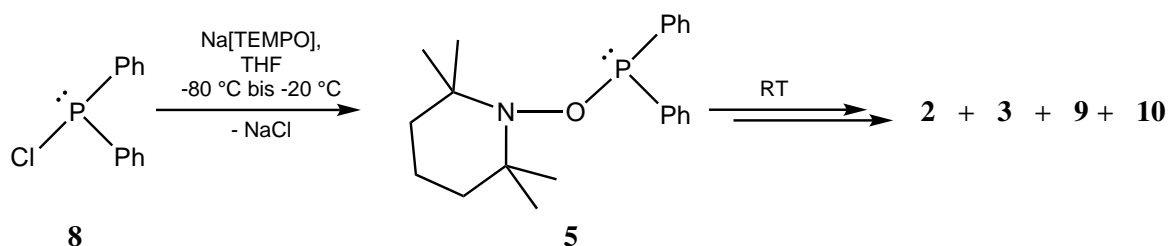
Die Bildung von **6** könnte durch die homolytische Spaltung der O–N-Bindung initiiert werden, bei der das Phosphinoylradikal **B** gebildet wird. Das Aminylradikal könnte das Wasserstoffatom des Thiols abstrahieren und das entstehende Sulfanylradikal könnte eine Kreuzkupplung mit dem Phosphorradikal zum Produkt eingehen.

### Alternative Wege zur Erzeugung von $\text{Ph}_2\text{POTEMP}$

Um einen alternativen Zugang zu Phosphan **5** zu bekommen, wurden weitere Reaktionswege getestet. Ein Weg verläuft über eine Salzeliminierung aus Chloro(diphenyl)phosphan (**8**) mit Natrium(2,2,6,6-tetramethylpiperidinolat) ( $\text{Na}[\text{TEMPO}]$ )<sup>[103]</sup>. Hierfür wurde die Reaktion (siehe Schema 3.4) bei tiefer Temperatur auch mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Das gewünschte Intermediat **5** wird schon bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gebildet, aber bereits bei dieser Temperatur gibt es einige Nebenprodukte.



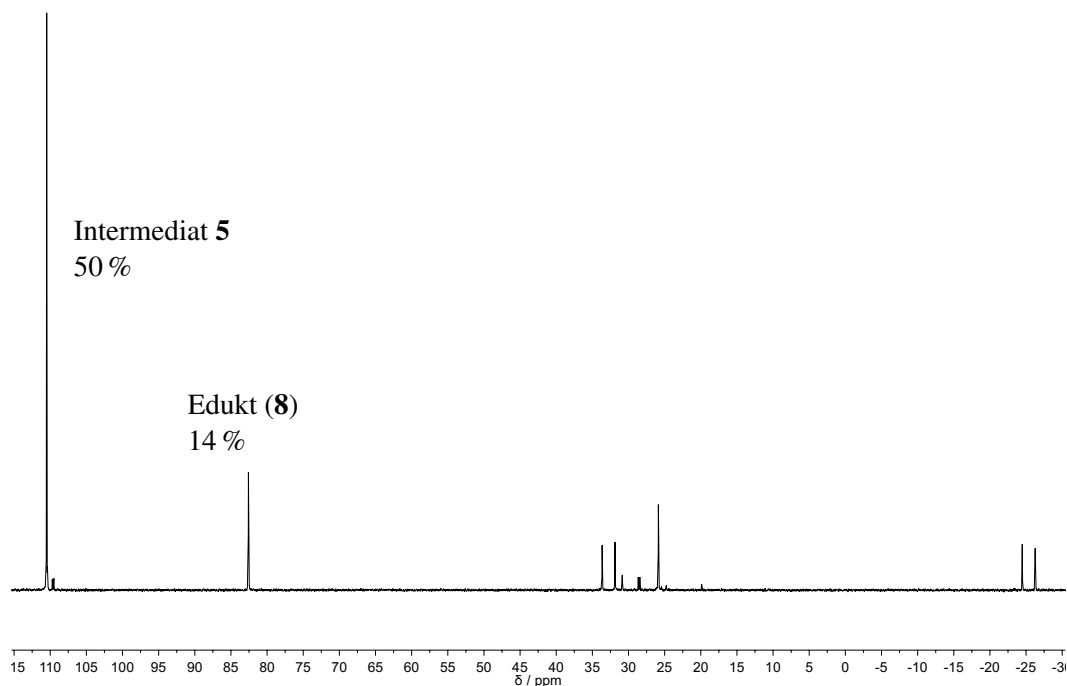
**Abbildung 3.5:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung der Abfangreaktion der aus **5** gebildeten Radikale mit Thiophenol unter Bildung von Phosphanoxid **6**.



**Schema 3.4:** Reaktion von Chloro(diphenyl)phosphan (**8**) mit Na[TEMPO] bei tiefer Temperatur.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 3.6) zeigt bei  $-20^\circ\text{C}$ , rund eine Stunde nachdem die Reaktion gestartet wurde, noch ca. 14 % Edukt **8** und 50 % des gewünschten Produkts **5**. Die Signale der Nebenprodukte im Hochfeldbereich des Spektrums haben bei RT an Intensität zugenommen und werden im nächsten Abschnitt besprochen. Was an diesem Punkt jedoch schon festgehalten werden kann, ist, dass die Reaktion zwar auch das Intermediat  $\text{Ph}_2\text{POTEMP}$  ergibt, jedoch nicht selektiv zum gewünschten Produkt führt und somit nicht weiter in Betracht gezogen wurde.

Wird die Reaktionsmischung auf RT erwärmt, zeigt sich das in Abbildung 3.7 dargestellte  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Es haben sich aus dem Intermediat **5** das schon beschriebene Phosphanoxid **2** gebildet, dies aber nur mit einem Anteil von 30 % gegenüber mehr als 80 % in der Reaktion von Diphenylphosphan mit TEMPO. Der Anteil von Phosphanoxid **3** ist mit 13 % in Relation zu den sonst erhaltenen ca. 10 % etwas größer. Zusätzlich gibt es noch ein Signal bei 25,7 ppm, welches dem symmetrischen Tetraphenyl-diphosphandioxid  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$  (**9**) durch Vergleich mit Literaturwerten<sup>[104]</sup> zugeordnet werden kann und mit 21 % in der Mischung vertreten ist. Ein sauerstoffverbrücktes Diphosphandioxid zeigt leicht höhere Verschiebungswerte von 33 ppm und kann deshalb hier als mögliches Produkt ausgeschlossen werden.<sup>[100]</sup> Das AB-Spin-System bei  $-24,1$  ppm und  $32,7$  ppm (30 %) mit einer direkten Phosphor-



**Abbildung 3.6:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von Chloro(diphenyl)phosphan mit Na[TEMPO] bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ .

Phosphor-Kopplungskonstanten von 218,0 Hz kann dem unsymmetrischen Tetraphenyldiphosphanoxid  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{PPh}_2$  (**10**) zugeordnet werden, welcher vergleichbare NMR-Daten mit den Literaturwerten aufweist ( $-23,5\text{ ppm}$ ,  $34,3\text{ ppm}$ ,  $^1J_{\text{P,P}} = 220,9\text{ Hz}$ ).<sup>[105]</sup> Die Entstehung dieser Nebenprodukte kann dadurch erklärt werden, dass das nach homolytischer O–N-Bindungsspaltung aus **5** entstehende Diphenylphosphinoylradikal **B** entweder eine Kupplung mit sich selbst unter Bildung von **9** eingeht oder in einem anderen Reaktionsweg zu **10** reagiert. Das Signal bei  $-9,0\text{ ppm}$  kann keiner Verbindung zugeordnet werden.

Da die oben beschriebene Art der Erzeugung von **5** keine signifikante Verbesserung der Reaktionsausbeute zum unter Abschnitt 3.1.2 beschriebenen Syntheseweg aufweist, wurde noch eine weitere Alternative gesucht. Hier kam die Umsetzung von Lithiumdiphenylphosphanid (**11**) mit  $[\text{TEMPO}]\text{BF}_4$ <sup>[40]</sup> infrage, bei der durch SET-Oxidation des Phosphanids durch das Oxoammoniumsalz, intermediär das Phosphanylradikal **A** auftreten und durch das gleichzeitig gebildete TEMPO abgefangen werden sollte. Dazu wurde bei tiefer Temperatur ( $-90\text{ }^\circ\text{C}$ ) aus Diphenylphosphan mittels Deprotonierung mit *n*-Butyllithium das Phosphanid **11** erzeugt, welches im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei einer chemischen Verschiebung in THF von  $-21,8\text{ ppm}$  aufweist, was im Bereich des Literaturwertes liegt.<sup>[106a]</sup> Dieses (**11**) liegt in THF als monomeres Kontaktionenpaar vor, zeigt aber aufgrund eines schnellen Austauschs von Lithiumkationen keine Kopplung zum  $^7\text{Li}$ -Kern.<sup>[106b, 106c]</sup> Eine Hydrolyse dieser orangefarbenen Lösung konnte das Vorliegen des Phosphanids bestätigen, da das Edukt und etwas Phosphanoxid zurückgewonnen wurden, was auch NMR-spektroskopisch bestätigt wurde. Bei Zugabe von  $[\text{TEMPO}]\text{BF}_4$  zu der *in situ* erzeugten Phosphanidlösung entfärbte sich diese und es bildete sich ein farbloser Niederschlag (siehe Schema 3.5 für das Reaktionsschema). Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  (Abbildung 3.8) sind mit gleichem Anteil das Phosphan **5** und das Diphosphan **12** enthalten, dessen Signal bei einer Verschiebung von  $-16,5\text{ ppm}$  als Singulett erscheint. Dieser Wert stimmt gut mit dem in der Literatur berichteten Wert überein.<sup>[107]</sup> Die Bildung des Diphosphans kann damit begründet werden, dass das intermediär auftretende Phosphanylradikal, welches durch SET-Oxidation entstanden

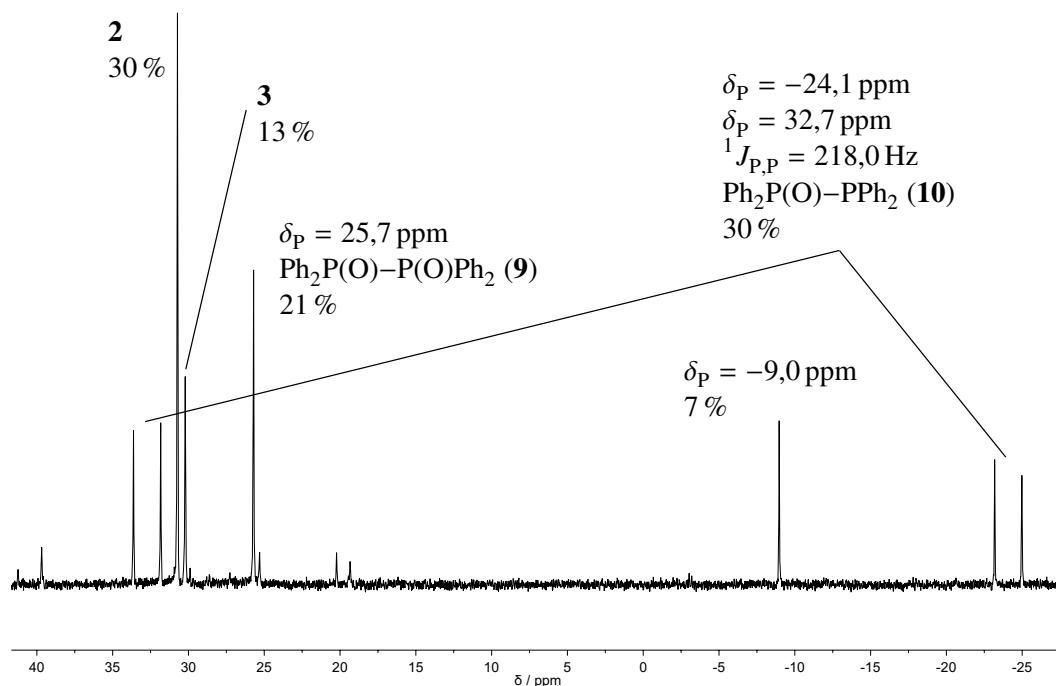
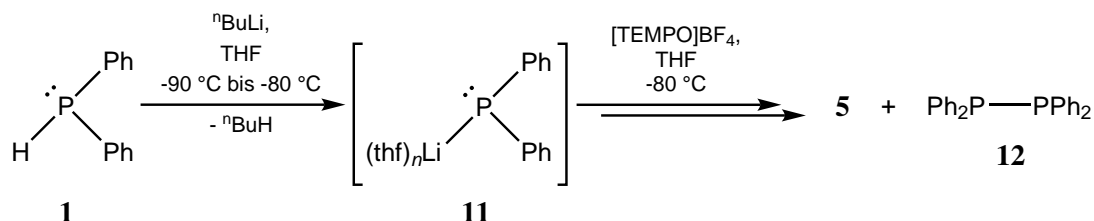


Abbildung 3.7:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **8** mit Na[TEMPO] bei RT.

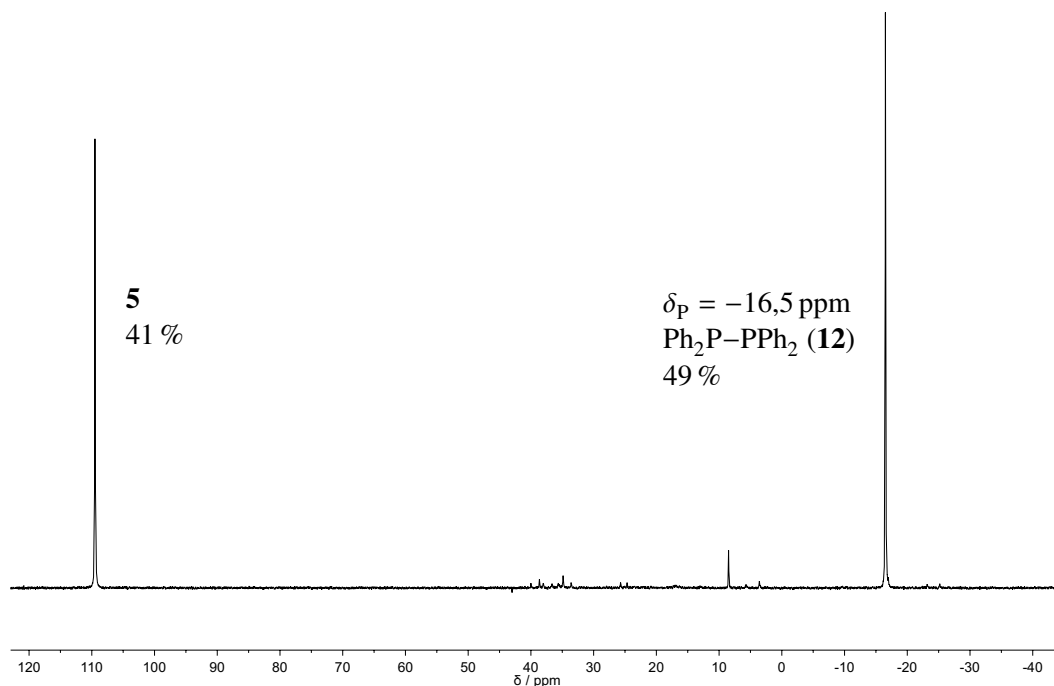
ist, reaktiver ist als das gleichzeitig gebildete TEMPO, und deshalb eher in einer Homokupplung reagiert. Da mit diesem Reaktionsweg aber die TEMPO-Konzentration steigt, ist für Reaktionen im späteren Verlauf eher das Kreuzkupplungsprodukt **5** aus Phosphanylradikal und TEMPO wahrscheinlicher. Ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung, die auf RT erwärmt wurde, zeigt viele Signale, deren Zuordnung zusätzlich durch eine Verbreiterung erschwert wurde (siehe hierzu Abbildung A.4 in Abschnitt A.1.1), was auf eine unselektive Reaktion schließen lässt. Demzufolge kann auch hier das Fazit gezogen werden, dass diese Reaktion nicht zu einer Verbesserung der Ausbeute bzw. Konversion in das Phosphan **5** beitragen kann.



Schema 3.5: Reaktion von Chloro(diphenyl)phosphan (**8**) mit [TEMPO]BF<sub>4</sub> bei -80 °C.

### Kinetik der Reaktion von Diphenylphosphan mit TEMPO

Für ein besseres Verständnis des Reaktionsmechanismus wurde dieses Modellsystem genauer untersucht. Umfangreiche NMR-Messungen wurden angestellt, um einen Einblick in die Kinetik der Reaktion zu bekommen. Dazu wurden Messungen bei verschiedenen Temperaturen angestellt, damit die optimale Temperatur für eine NMR-Reaktionsverfolgung gefunden werden konnte, denn die Reaktion sollte in einer Geschwindigkeit ablaufen, welche eine Verfolgung mittels NMR-Messungen gestattete. Es stellte



**Abbildung 3.8:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung von Phosphanid **11** mit  $[\text{TEMPO}]\text{BF}_4$  bei  $-80^\circ\text{C}$ .

sich heraus, dass eine Kinetikmessung bei  $15^\circ\text{C}$  eine gute Reaktionsverfolgung gewährleisten würde. Die Reaktion wurde mit verschiedenen Äquivalenten TEMPO (1, 2 und 4) vermessen, um den Einfluss dieses Reaktanden auf die Reaktion und deren Geschwindigkeit zu bestimmen. Die Reaktionsmischung wurde in  $\text{THF-}d_8$  bei  $-80^\circ\text{C}$  hergestellt und dann in ein auf  $-110^\circ\text{C}$  gekühltes NMR-Rohr gefüllt, sodass die Lösung gefror. Das NMR-Spektrometer war auf die gewünschte Temperatur von  $15^\circ\text{C}$  eingestellt und die Messung wurde nach fünf Minuten gestartet, als die Lösung aufgetaut war. Die Auswertung der Daten – in Bezug auf die Integrale der jeweiligen Signale – erfolgte mit der Software *Dynamics Center* von Bruker, um eine händische, sehr zeitaufwändige Auswertung zu vermeiden.<sup>[93]</sup>

Mittels Analyse der Reaktionsgeschwindigkeiten durch differenzielle Methoden konnten die Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden. Dafür wurden die Geschwindigkeitsgesetze für alle beteiligten Stoffe aufgestellt, welche in Abschnitt A.2.1 beschrieben sind. Die Startkonzentrationen  $c$  ( $[c] = \text{mol/L}$ ) wurden wie folgt angenommen und entsprechend berechnet:

- TEMPO:  $c(\text{TEMPO}) = c_0(\text{TEMPO}) - (c_0(\mathbf{1}) - c(\mathbf{1})) - c(\mathbf{5}) - c(\mathbf{2}) - c(\mathbf{4})$  ,
- Phosphanylradikal **A**:  $c(\mathbf{A}) = 0$  ,
- Phosphinoylradikal **B**:  $c(\mathbf{B}) = 0$  ,
- TEMP:  $c(\text{TEMP}) = 0$  ,
- TEMPO–H:  $c(\text{TEMPO–H}) = (c_0(\mathbf{1}) - c(\mathbf{1})) - c(\mathbf{2}) - c(\mathbf{4})$  .

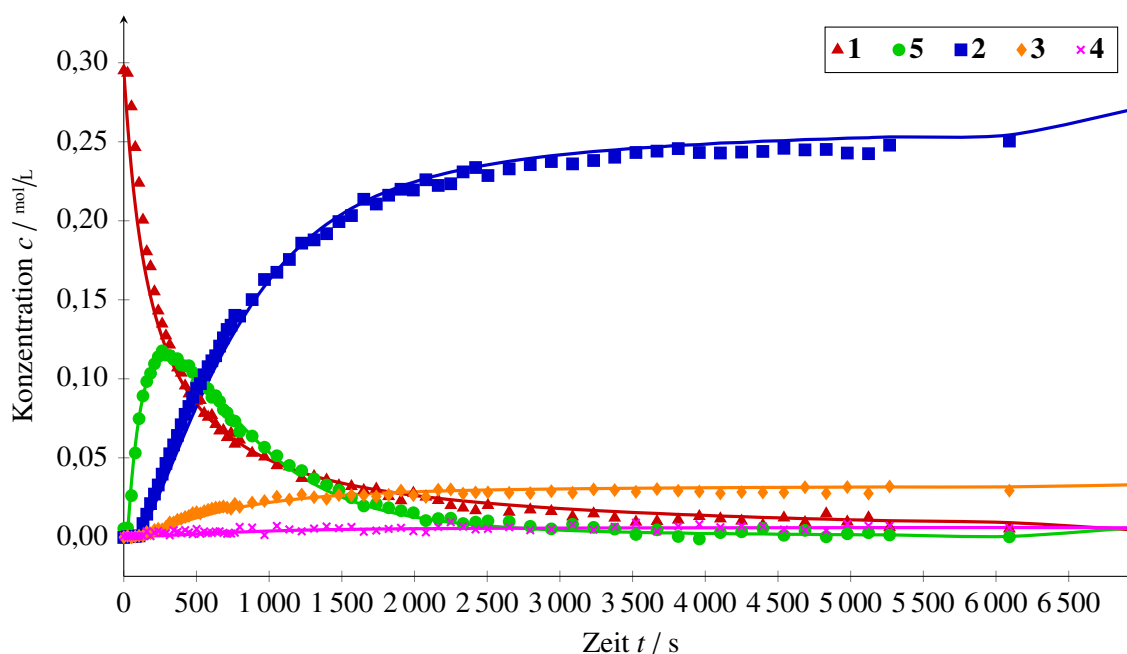
Die Verhältnisse der beteiligten Moleküle nach Reaktionsende in den Reaktionen mit unterschiedlichen Äquivalenten TEMPO sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Es fällt auf, dass bei der Reaktion mit nur einem Äquivalent TEMPO ein hoher Anteil an Edukt (32 %) verbleibt und zusätzlich das Nebenprodukt **4** mit 19 % in der Reaktionsmischung enthalten ist. Wird ein vierfacher Überschuss an TEMPO benutzt,

gibt es in der Reaktionslösung nur das Hauptprodukt **2** mit Spuren des Nebenprodukts **3**. Das Verhältnis der beiden zueinander ist mit ca. 16 : 1 zugunsten von Phosphanoxid **2** fast doppelt so groß wie bei Verwendung von zwei Äquivalenten TEMPO.

**Tabelle 3.1:** Durch Integration aus  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ermittelte Verhältnisse des Eduktes **1**, Intermediats **5** und der Produkte **2–4** in der Reaktion von **1** mit unterschiedlichen Äquivalenten TEMPO bei Reaktionsende in THF- $d_8$  bei 15 °C;  $c_0(\mathbf{1}) = 0,3 \text{ mol/L}$ .

Äquivalente TEMPO	Anteil / %				
	<b>1</b>	<b>5</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
1	32	1	43	5	19
2	2	2	84	10	2
4	—	—	94	6	—

Durch die Analyse der Daten, die aus den Kinetikmessungen erhalten wurden, konnte nachgewiesen werden, dass der erste Reaktionsschritt – die Wasserstoffatomabstraktion von Diphenylphosphan (**1**) durch TEMPO – einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung folgt. Die Homolyse der O–N-Bindung hingegen ist, wie zu erwarten, unabhängig von anderen Reaktanden und gehorcht einem Gesetz erster Ordnung. Auch kann mit hoher Wahrscheinlichkeit der erste Schritt als geschwindigkeitsbestimmend angesehen werden. Durch genauere Analyse der Daten konnte die nicht favorisierte Bildung von Phosphanoxid **3** dadurch erklärt werden, dass die aus **5** entstehenden Radikale nur miteinander reagieren, wenn sie noch in einem Lösungsmittelkäfig sind und noch nicht voneinander weg diffundiert sind. Allerdings ist der erste Weg aufgrund der sterischen Abstoßung des TEMP-Radikals kinetisch gehemmt, was auch die geringe Ausbeute erklären kann; auch, wenn das Produkt selbst eine große thermodynamische



**Abbildung 3.9:** Diagramm der Kinetikmessung der involvierten Verbindungen **1–5** in der Reaktion von Diphenylphosphan mit 2 Äq. TEMPO bei 15 °C; die experimentellen Daten sind als einzelne Datenpunkte dargestellt, die Simulationen als durchgängige Linien.

**Tabelle 3.2:** Erhaltene Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Diphenylphosphan mit 1, 2 und 4 Äq. TEMPO bei 15 °C in THF- $d_8$ ;  $c_0(\mathbf{1}) = 0,3 \text{ mol/L}$ .

Äquivalente TEMPO	$k_1 / \text{L}^2/\text{mol}^2 \text{ s}^2$	$k_2 / \text{L}^2/\text{mol}^2 \text{ s}^2$	$k_3 / \text{L}/\text{mol s}$	$k_4 / \text{L}^2/\text{mol}^2 \text{ s}^2$	$k_5 / \text{L}/\text{mol s}$
1	0,0075	0,10	0,0022	0,04	0,00020
2	0,0075	0,06	0,0020	0,09	0,00025
4	0,0070	0,04	0,0022	0,04	0,00020
Äquivalente TEMPO	$k_6 / \text{L}^2/\text{mol}^2 \text{ s}^2$	$k_7 / \text{L}^2/\text{mol}^2 \text{ s}^2$	$k_8 / \text{L}^2/\text{mol}^2 \text{ s}^2$	$k_9 / \text{L}^2/\text{mol}^2 \text{ s}^2$	
1	0,007	0,00020	0,05	0,0001	
2	0,002	0,00015	0,05	0,0001	
4	0,001	0,00006	0,05	0,0001	

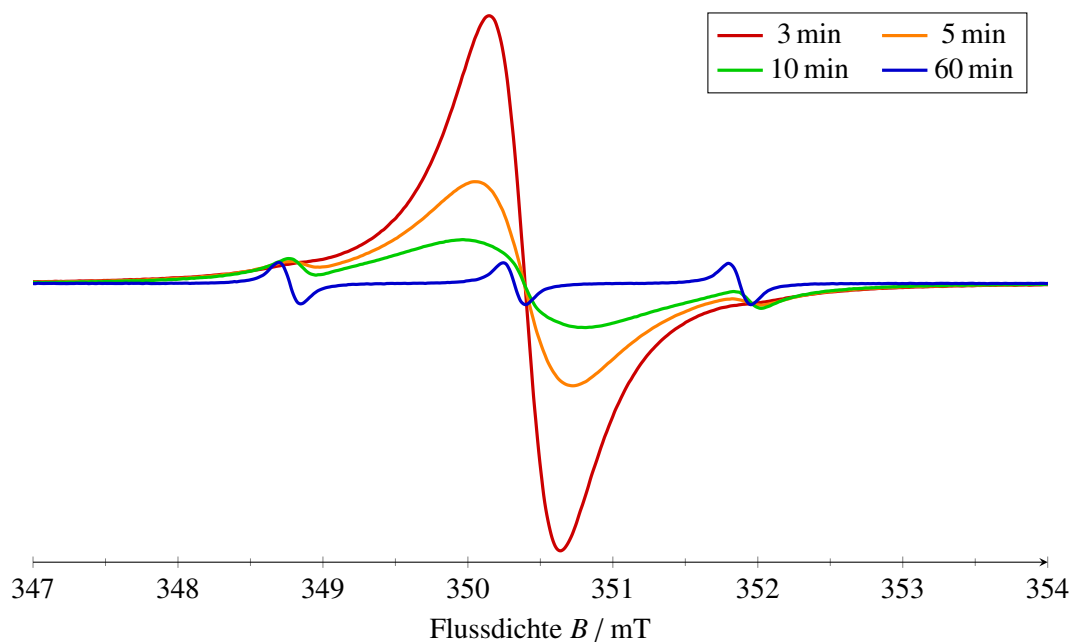
Stabilität aufweist (siehe DFT-Rechnungen in Abschnitt 3.1.2). Wie zu erwarten, steigt mit höherer TEMPO-Konzentration die Bildung des Hauptprodukts **2**, da dieser Reaktionsweg dann schneller und mit höherer Wahrscheinlichkeit eingeschlagen wird. Die Bildung des Nebenprodukts **4** ist nicht direkt von der TEMPO-Konzentration abhängig, wird aber bei Einsatz von nur einem Äquivalent TEMPO in höherem Ausmaß als mit mehreren Äquivalenten gebildet. Eine Übersicht der Zeitabhängigkeit der Konzentrationen aller beteiligter (mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie nachweisbarer) Verbindungen ist in Abbildung 3.9 zu sehen. Weitere Diagramme für die Reaktionen mit einem und vier Äquivalenten TEMPO sowie der Vergleich der Daten gleicher Verbindungen bei unterschiedlichen Mengen eingesetzten TEMPOs sind in Abschnitt A.2.2 dargestellt.<sup>[93]</sup>

Die aus der Analyse erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind Tabelle 3.2 zu entnehmen. Eine grafische Übersicht der Zuordnung der einzelnen Konstanten ist in Schema 3.6 gezeigt. Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  und  $k_4$  zeigen, dass besonders die Radikalkupplungen im Vergleich zu den weiteren Reaktionsschritten schnell ablaufen. Wie schon erwähnt, ist die Bildung von **3** nicht bevorzugt, was auch durch die kleine Geschwindigkeitskonstante  $k_5$  belegt wird. Die große Konstante  $k_8$  ist der Reaktion  $\text{TEMP} + \text{TEMPO-H} \rightarrow \text{TEMP-H} + \text{TEMPO}$  zugeordnet und zeigt, dass dieser Schritt eine wichtige Rolle in der Reaktion spielt, da hierdurch das dritte, formal benötigte Äquivalent TEMPO zur Bildung von Phosphanoxid **2** aus Phosphan **1** erzeugt wird.<sup>[93]</sup>

### ESR-Messungen zur Reaktion von Diphenylphosphan mit TEMPO

Zusätzlich zu den Kinetikmessungen wurde die Reaktion auch mittels ESR-Spektroskopie verfolgt. Dazu wurden Toluollösungen von TEMPO ( $0,6 \text{ mol/L}$ ) und Diphenylphosphan ( $0,3 \text{ mol/L}$ ) unmittelbar vor Messbeginn gemischt und dann bei RT in einem CW X-Band ESR-Spektrometer vermessen. Anfänglich wurde nur eine unstrukturierte breite Linie detektiert, welche der hohen TEMPO-Konzentration und der daraus hervorgerufenen intermolekularen Interaktion zugeschrieben wird. Im Verlauf der Reaktion war dann eine immer schärfer werdende Linie zu sehen, die das typische Aussehen der Hyperfeinaufspaltung von TEMPO als Triplett durch die Kopplung zum  $^{14}\text{N}$ -Kern zeigt. Wurde die Lösung über Nacht stehen gelassen, waren laut ESR-Spektrum 99,9 % des eingesetzten TEMPOs umgesetzt. Durch die Untersuchung konnte gezeigt werden, dass die TEMPO-Konzentration während der Reaktion eindeutig abnimmt, auch wenn kein anderes Radikal detektiert wurde, was aber auch durch das intensive TEMPO-Signal überdeckt worden sein könnte. Eine Kinetikanalyse wurde durch die erforderliche hohe TEMPO-Konzentration unmöglich gemacht, da die breiten Signale sich nicht für eine quantitative Bestimmung eigneten und bei sehr verdünnten Lösungen die Reaktion zu langsam ablief. Dies besagt aber auch, welchen wichtigen Einfluss die TEMPO-Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Reaktion selber

hat. Ein Diagramm der ESR-Spektren zu verschiedenen Zeitpunkten ist in Abbildung 3.10 dargestellt.<sup>[93]</sup>



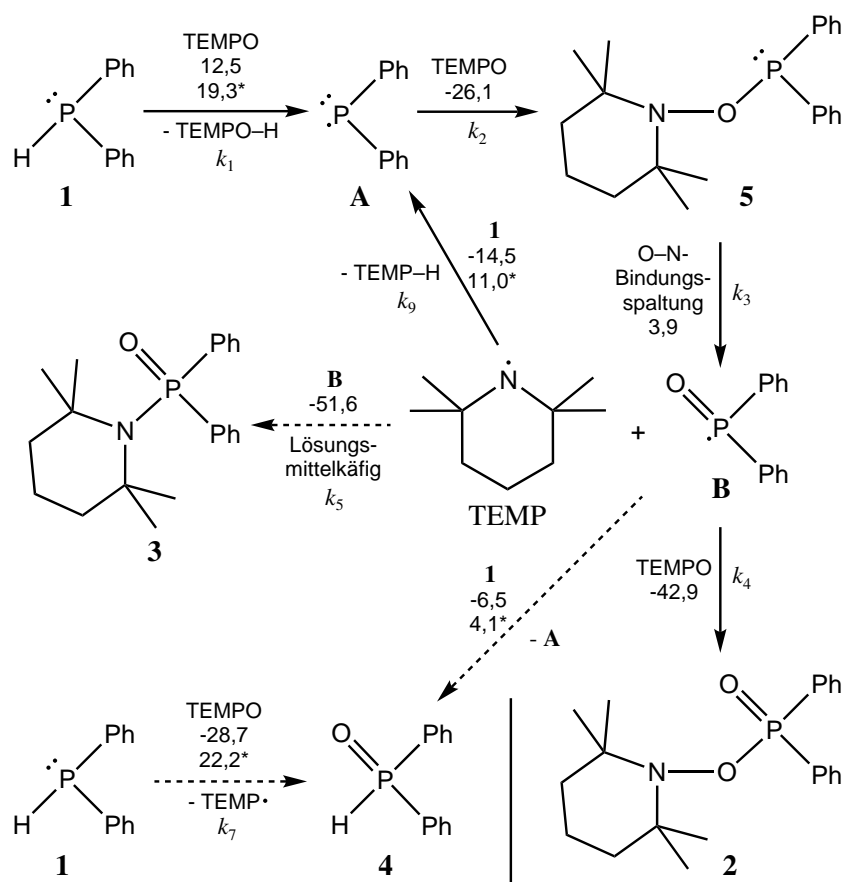
**Abbildung 3.10:** ESR-Spektren der Umsetzung von Diphenylphosphan mit TEMPO in Toluol zu verschiedenen Zeitpunkten.

### DFT-Rechnungen zur Reaktion von Diphenylphosphan mit TEMPO

Um die Reaktion und die Mechanismen besser zu verstehen, wurden auch theoretische Berechnungen (Details dazu in Abschnitt 5.3.1) durchgeführt. Eine Übersicht zu den einzelnen Schritten ist in Schema 3.6 dargestellt.

Durch die im Vergleich zu einer C–H-Bindung von THF  $12 \text{ kcal/mol}$  schwächere P–H-Bindung von Phosphan **1** wird von den in der Reaktion auftretenden Radikalintermediaten eher eine selektive H-Abstraktion von **1** erwartet als vom Lösungsmittel. Der erste Reaktionsschritt ist die H-Abstraktion durch einen O··H–P-Angriff von TEMPO an Diphenylphosphan (**1**), der  $12,5 \text{ kcal/mol}$  endergonisch ist und über eine nur moderate Energiebarriere von  $19,3 \text{ kcal/mol}$  abläuft. Das entstandene, reaktive Phosphanylradikal **A** kann durch ein zweites Äquivalent TEMPO abgefangen werden, was einen  $-26,1 \text{ kcal/mol}$  exergonischen Schritt darstellt und das Intermediat **5** bildet. Alternativ kann auch ein direkter Sauerstofftransfer von TEMPO durch einen  $-28,7 \text{ kcal/mol}$  exergonischen O··P-Angriff auf **1** erfolgen und das Phosphanoxid **4** bilden. Dies ist jedoch mit einer höheren Energiebarriere von  $22,2 \text{ kcal/mol}$  verknüpft. Dadurch wird dieser Reaktionspfad kinetisch nicht konkurrenzfähig, was auch an der recht niedrigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_7$  ersichtlich ist. Die berechneten Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_7$  betragen  $0,03 \text{ L}^2/\text{mol}^2 \text{ s}^2$  bzw.  $0,0002 \text{ L}^2/\text{mol}^2 \text{ s}^2$  und stimmen gut mit den experimentellen Werten überein. Die Berechnungen zeigen auch, dass tatsächlich die H-Abstraktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Reaktion ist, wohingegen andere Reaktionsschritte niedrigere Energiebarrieren aufweisen oder sogar barrierefrei sind, jedoch durch andere limitierende Faktoren beeinträchtigt sein können, wie z. B. durch Lösungsmittelkäfige oder Diffusionsraten. Das thermisch labile Intermediat **5** geht eine homolytische O–N-Bindungsspaltung ein, die  $3,9 \text{ kcal/mol}$  endergonisch ist und die Radikale **B** und TEMP bildet.<sup>[93]</sup> Die berechnete Spindichteverteilung von Radikal **B** (Abbildung 3.11) zeigt – wie schon in Abschnitt 1.2.3 erwähnt – eine Delokalisation des ungepaarten Elektrons über das Phosphor- ( $0,51 e$ ) und Sauerstoffa-

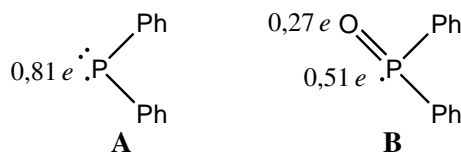




**Schema 3.6:** Die mittels DFT-Rechnungen ermittelten Reaktionspfade für die Reaktion von Diphenylphosphan (**1**) mit TEMPO bei 298 K. Die Zahlen geben die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  an, die mit \* gekennzeichneten Werte zeigen die Reaktionsbarrieren  $\Delta G^\ddagger$  an; die Werte sind in kcal/mol angegeben. Gestrichelte Pfeile geben Reaktionen an, die zu den Nebenprodukten führen.

tom (0,27 e) und hat demzufolge eine höhere Spindichte auf dem Phosphoratom. Durch Reaktion mit TEMPO kann daraus das beobachtete Hauptprodukt **2** gebildet werden, wohingegen durch Reaktion mit TEMP das Nebenprodukt **3** gebildet wird. Ein anderer Reaktionspfad ist die H-Abstraktion durch **B** von **1** oder auch TEMPO-H, was ein Weg für die Bildung des Phosphanoxids **4** ist. Das TEMP-Radikal kann auch ein Wasserstoffatom von **1** abstrahieren, was das Radikal **A** generieren würde. Es ist aber auch eine H-Abstraktion von TEMPO-H durch TEMP möglich, woraufhin das beobachtete TEMP-H gebildet und ein TEMPO-Molekül regeneriert würde. Dieses steht dem Zyklus wieder zur Verfügung und stellt das formal dritte Äquivalent TEMPO dar, welches zur Bildung von **2** benötigt wird. Eine Kreuzkupplung von TEMP und TEMPO ist nicht möglich, da das entstehende (TEMP)<sub>2</sub>O laut Berechnungen thermisch instabil ist. Zusätzlich zur H-Abstraktion von **1** durch TEMPO, kann hier auch die H-Abstraktion durch TEMP über eine um 7,9 kcal/mol niedrigere Barriere eine Rolle spielen, was gerade bei niedrigen TEMPO-Konzentrationen an Relevanz gewinnt, um den von Intermediat **A** ausgehenden Radikalzyklus aufrechtzuerhalten. Bei Raumtemperatur und hohen TEMPO-Konzentrationen von mehr als zwei Äquivalenten wird die Reaktion vom Hauptweg, der Bildung von **2** aus Radikal **B** und TEMPO, dominiert. Bei der Verwendung von nur einem Äquivalent TEMPO werden Konkurrenzreaktionen – wie die Radikalkupplung von **B** und TEMP zu Nebenprodukt **3** und die H-Abstraktion von **1** unter Bildung von **4** – wahrscheinlicher. Insgesamt können die Rechnungen die experimentellen Ergebnisse

gut unterstützen und bestätigen.<sup>[93]</sup>

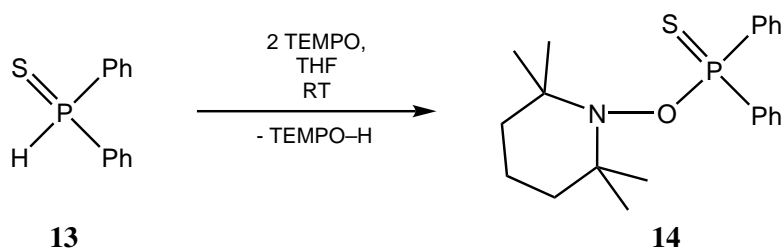


**Abbildung 3.11:** DFT-berechnete MULLIKEN-Spindichten auf dem Diphenylphosphanyl- **A** und Diphenylphosphinoylradikal **B**.

## 3.2 Synthese des *P*-OTEMP-substituierten Phosphansulfids

### 3.2.1 Synthese von $\text{Ph}_2\text{P(S)OTEMP}$

Da das synthetisierte *P*-OTEMP-substituierte Phosphanoxid **2** sich in Lösung unter Erhitzen auf bis zu 80 °C als stabil herausgestellt hat, sollte untersucht werden, welchen Einfluss das Chalkogenatom auf die Reaktivität bezüglich einer möglichen O–N-Bindungshomolyse hat. Dazu wurde statt eines Phosphanoxids ein Phosphansulfid eingesetzt. Die Umsetzung des Phosphansulfids **13**<sup>[108]</sup> mit zwei Äquivalenten TEMPO in THF bei Raumtemperatur (siehe Schema 3.7) konnte in fast quantitativer Reaktion (95 %) das Phosphansulfid **14** liefern. Eine säulenchromatografische Aufreinigung ergab ein farbloses Pulver in 85 %iger Ausbeute, dessen Schmelzpunkt bei 127 °C liegt und sich dabei zu einer braunen Masse zersetzt.<sup>[93]</sup>



**Schema 3.7:** Reaktion von Diphenylphosphansulfid (**13**) mit TEMPO unter Bildung von Phosphansulfid **14**.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in Deuterobenzol zeigt für die Methylgruppen ein Signal bei 1,16 ppm und ein Multiplett von 1,20 ppm bis 1,67 ppm für die Methylengruppen des Piperidinrings. Die Signale der Phenylringe liegen im Bereich von 6,93 ppm bis 8,25 ppm und stellen sich als Multipletts dar. Die Signale für die *ortho*-Protonen (8,10 ppm bis 8,25 ppm) sind im Vergleich zum Phosphanoxid **2** deutlich zu tieferem Feld verschoben, wohingegen die Signale der restlichen Phenylprotonen zu höherem Feld verschoben sind.

Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum sind wieder zwei breite Singulets bei 21,1 ppm und 33,7 ppm zu sehen, die wiederum – in Analogie zu **2** – auf eine langsame Inversion der zugehörigen Methylgruppen hindeuten. Die Signale der CH<sub>2</sub>-Kohlenstoffkerne liegen bei 17,2 ppm und 40,4 ppm und treten als Singulets auf. Ein Dublett (61,4 ppm) mit einer Kopplung zum Phosphor (<sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 3,0 Hz) kann den quartären Kohlenstoffatomen des Ringfragmentes zugeordnet werden. Ebenfalls als Dubletts sind die Resonanzsignale der Phenylkohlenstoffatome im aromatischen Bereich sichtbar, das Signal des *ipso*-Kohlenstoffatoms bei 138,0 ppm zeigt dabei eine Kopplungskonstante von 108,7 Hz.

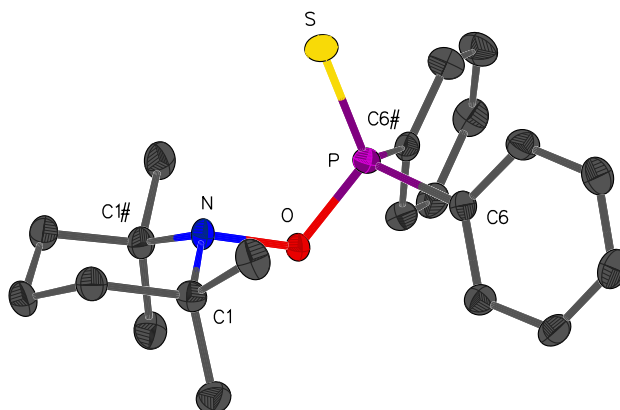
Das Signal von **14** im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum ist im Vergleich zu **2** um mehr als 30 ppm weiter zu tieferem Feld verschoben und liegt bei 88,1 ppm. Es tritt als Singulett mit Satelliten (<sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 108,7 Hz)

in Erscheinung. Auch im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist eine Kopplung ( $^3J_{\text{P,H}} = 12,5 \text{ Hz}$ ) zu den vier *ortho*-Phenylprotonen als Quintett zu beobachten.

Das EI-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak bei  $m/z = 373,2$  mit geringer Intensität (14 %). Der Basispeak ( $m/z = 358,2$ ) entsteht daraus durch Abspaltung einer Methylgruppe. Weitere interessante Fragmentierungen sind die Abspaltung von TEMP ( $m/z = 233,1$ , 16 %) und TEMPO ( $m/z = 217,1$ , 24 %). Ein weiterer prominenter Peak (78 %) entsteht durch die Abspaltung von Schwefel nach der TEMP-Abspaltung mit einem  $m/z$ -Wert von 201,1.

Die P=S-Valenzschwingung im IR-Spektrum ist bei  $686 \text{ cm}^{-1}$  als starke Bande sichtbar. Eine ebenfalls starke Bande bei  $831 \text{ cm}^{-1}$  kann der P–O-Valenzschwingung zugeordnet werden.

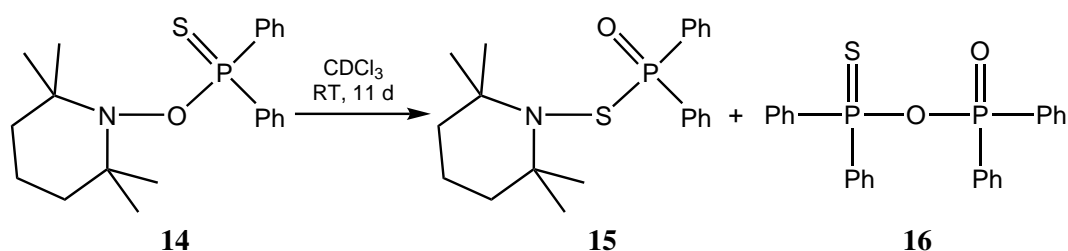
Durch langsames Verdunsten einer gesättigten Diethyletherlösung aus **14** konnte ein geeigneter Einkristall zur Vermessung gewonnen werden. Abbildung 3.12 zeigt die Molekülstruktur, die genau wie Phosphanoxid **2** in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* kristallisiert und ebenfalls eine Spiegelebene im Molekül aufweist, die durch die P=S- und P–O-Bindung verläuft. Auch die Sesselkonformation des TEMP-Rings ist zu erkennen. Im Vergleich zum Phosphanoxid-Derivat sind die P–O- und O–N-Bindung mit  $1,6230(14) \text{ \AA}$  respektive  $1,493(2) \text{ \AA}$  signifikant verlängert. Mit  $311,6^\circ$  ist die Summe der Bindungswinkel am Phosphor (ohne das Schwefelatom) nur leicht größer als in **2**.



**Abbildung 3.12:** Molekülstruktur von Phosphansulfid **14** im Einkristall, wobei die Ellipsoide eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angeben und nicht strukturelevante Wasserstoffatome der besseren Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt sind. Ausgewählte Bindungslängen (in  $\text{\AA}$ ) und -winkel (in  $^\circ$ ): P–S  $1,9308(7)$ , P–O  $1,6230(14)$ , P–C6  $1,8095(16)$ , O–N  $1,493(2)$ , N–C1  $1,4920(18)$ , S–P–O  $118,78(6)$ , S–P–C6  $112,55(5)$ , O–P–C6  $103,33(6)$ , C6–P–C6#  $104,90(10)$ , P–O–N  $117,12(11)$ .

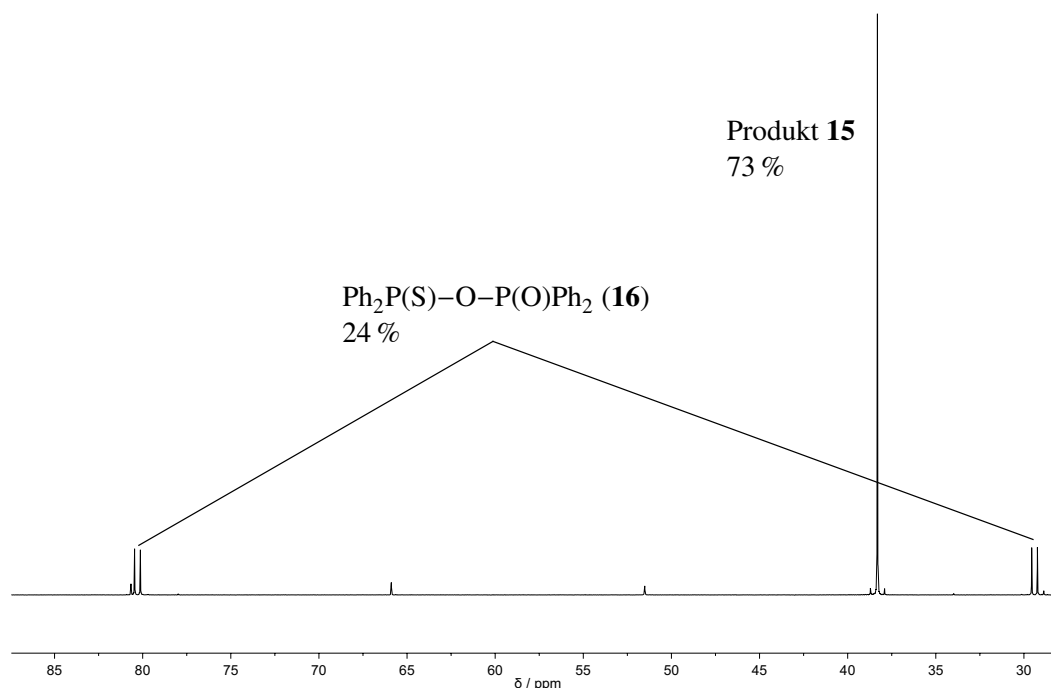
### 3.2.2 Umlagerungsreaktion von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{OTEMP}$ zu $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{STEMP}$

Anders als im Fall von Phosphanoxid **2** zeigte Verbindung **14** eine interessante Folgechemie. Auch wenn das Phosphansulfid in Toluollösung beim Erhitzen bis zu einer Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  für einige Stunden keinerlei Änderung zeigte, waren bei  $80^\circ\text{C}$  nach 85 min etwa 17 % des Eduktes zersetzt. Wurde **14** in  $\text{CDCl}_3$  (Schema 3.8) gelöst, dann setzte bei RT eine langsame Reaktion ein, die nach elf Tagen abgeschlossen war und durch die das Umlagerungsprodukt  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{STEMP}$  (**15**) in 73 %iger Ausbeute gebildet wurde.<sup>[93]</sup> Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung (Abbildung 3.13) zeigt neben dem Hauptprodukt bei 38,3 ppm ein Signal eines AB-Spinsystems bei 29,4 ppm und 80,3 ppm mit einer Kopplungskonstanten von  $^2J_{\text{P,P}} = 39,7 \text{ Hz}$  welches einem Nebenprodukt mit 24 %igem Anteil zugeordnet werden kann. Nach Vergleich mit Literaturdaten konnte dieses als sauerstoffverbrücktes gemischtes Diphenylphosphanoxid/-sulfid **16**<sup>[109]</sup> identifiziert werden.



**Schema 3.8:** Umlagerung von Phosphansulfid **14** in CDCl<sub>3</sub> unter Bildung von Phosphanoxid **15** und **16**.

Ein ähnliches Ergebnis wurde erhalten, wenn die Thermolyse in CDCl<sub>3</sub> bei 40 °C für 15 h durchgeführt wurde. Hier war nur die Gesamtumwandlung von **14** in das Produkt **15** geringer. Um zu testen, ob auch Chloroform für dieselbe Reaktion verwendet werden kann, wurde die Reaktion auch in diesem Lösungsmittel durchgeführt. Nach dem Erwärmen auf 40 °C für 29 h wurden im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum die Signale beobachtet, die den Produkten **15** und **16** zugeordnet werden können, jedoch war das Hauptprodukt nur zu 56 % in der Mischung vorhanden und das Nebenprodukt hatte mit knapp 40 % einen ähnlich hohen Anteil. Das bekannte Nebenprodukt konnte jedoch nicht isoliert werden. Weitere Versuche einer Isolierung wurden nicht unternommen, da dessen Konstitution durch die vorhandenen NMR-spektroskopischen Daten plausibel erklärt werden konnte und die Verbindung in der Literatur hinreichend beschrieben ist.



**Abbildung 3.13:** <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung der Umsetzung von Phosphansulfid **14** in CDCl<sub>3</sub> nach 11 Tagen bei RT.

Verbindung **15** wurde nach Säulenchromatografie bei tiefer Temperatur und Umkristallisation als beiger Feststoff in geringer Ausbeute (18 %) isoliert, der mit 130 °C einen vergleichbaren Schmelzpunkt wie **14** aufweist. Wiederum tritt beim Schmelzen eine Zersetzung zu einer braunen Substanz auf.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (in CDCl<sub>3</sub>) zeigt ein vergleichbares, wenn auch geringfügig abweichendes Aussehen. So liegen sowohl die Methylgruppen bei 1,09 ppm als auch die Methylengruppen des

Piperidinrings bei 1,50 ppm als scharfe Singulets vor und sind dem Phosphanoxid **2** ähnlicher als dem Phosphansulfid **14**. Dies macht sich vor allem bei den aromatischen Protonen bemerkbar, die als Multipletts im Bereich von 7,38 ppm bis 7,94 ppm in Erscheinung treten.

Ein ähnliches Bild ergibt sich für das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Hier zeigen wiederum breite Singulets bei 24,7 ppm und 34,4 ppm für die Methylgruppen den langsamen Austausch der axialen und äquatorialen Position an, die Signale liegen enger beieinander als in den Fällen von **2** und **14**. Die Methylengruppen weisen fast identische Verschiebungswerte – verglichen mit **14** – bei 17,4 ppm und 40,7 ppm auf. Das quartäre Kohlenstoffatom ist mit 59,8 ppm leicht zu höherem Feld verschoben und zeigt nur eine kleine Kopplung zum Phosphoratom von 0,9 Hz, welche ungefähr dreimal kleiner ist als bei den verwandten Derivaten. Für die Signale der Phenylgruppen zeichnet sich ein vergleichbarer Trend ab, denn auch diese sind dem Phosphanoxid **2** ähnlicher als dem Schwefelanalogon **14**. Beim *ipso*-Kohlenstoff der Phenylringe fällt die relativ niedrige Kopplungskonstante  $^1J_{\text{PC}}$  von nur 98,1 Hz auf, die hier zwar näher am Wert von **14** liegt, jedoch mehr als 10 Hz kleiner ist.

Die chemische Verschiebung der Phosphorresonanz liegt mit 38,4 ppm erwartungsgemäß im Bereich eines Phosphanoxids und unterscheidet sich deutlich vom Wert des Phosphansulfids **14**, dessen Verschiebung 50 ppm weiter tieffeldverschoben liegt. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Quintett mit einer 11,8 Hz-Kopplung zu den vier nächstgelegenen Phenylprotonen.

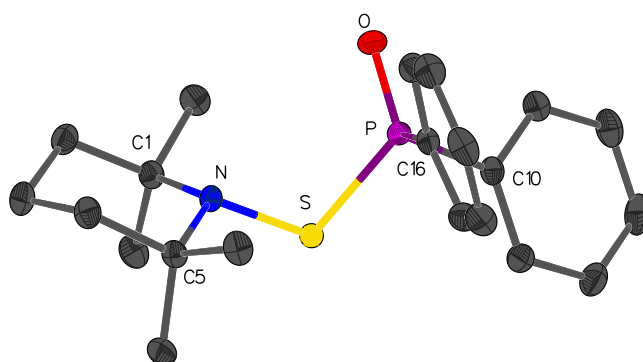
Neben dem Molekülionenpeak bei  $m/z = 373,2$  mit geringer Intensität (13 %), resultiert der Basispeak im EI-Massenspektrum – identisch zu **14** – aus der Abspaltung eines Methylradikals. Auch die Abspaltung der TEMP-Gruppe bei  $m/z = 233,1$  (14 %) ist sichtbar. Als weiterer Peak ist die Abspaltung des schweren Homologen von TEMPO, dem TEMPS, bei  $m/z = 201,0$  mit 83 % sichtbar, der eine wichtige Fragmentierung darstellt. Das Produkt der Abspaltung war jedoch auch bei **14** im Spektrum enthalten.

Im IR-Spektrum ist die starke Bande bei  $1\,239\text{ cm}^{-1}$  der P=O-Valenzschwingung zuzuordnen, wohingegen die P–S-Valenzschwingung der Bande bei  $564\text{ cm}^{-1}$  entspricht.

Die Einkristalldiffraktometrie konnte das Vorliegen von Verbindung **15** bestätigen (siehe Abbildung 3.14). Der zur Vermessung verwendete Kristall wurde durch langsames Einengen einer gesättigten Diethyletherlösung des Phosphanoxids **15** erhalten. Es liegt hier keine Spiegelebene im Molekül vor, wie es bei **2** und **14** der Fall war. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die P–O-Bindung ist mit  $1,4831(9)\text{ \AA}$  signifikant größer als die entsprechende Bindung in **2**. Für die P–S- und S–N-Bindung wurden Werte von  $2,1072(4)\text{ \AA}$  respektive  $1,7243(10)\text{ \AA}$  gefunden. Die Summe der Bindungswinkel am Phosphor ist mit  $315,2^\circ$  leicht erhöht gegenüber der umgelagerten Verbindung **14**. Was in der Struktur auffällt, ist der im Vergleich zu **2** und **14** ca.  $13^\circ$  spitzere P–S–N-Winkel (dort der P–O–N-Winkel) von  $104,16(4)^\circ$ , welcher das Aminfragment näher an das Phosphor- und Sauerstoffatom heranrückt. Die aus O–P–S und S–N–C3 aufgespannten Ebenen haben einen Winkel von  $48,1^\circ$  zueinander.

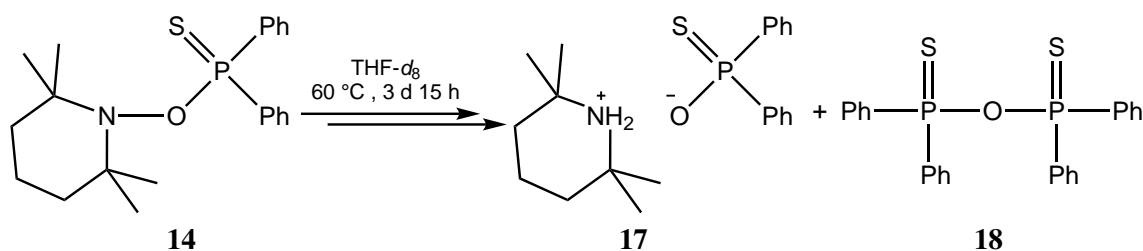
### 3.2.3 Reaktivität von $\text{Ph}_2\text{P(S)OTEMP}$ in THF

Erstaunlicherweise stellte sich heraus, dass das Phosphansulfid **14** in THF eine andere Reaktivität zeigte, als in Chloroform. Bei der Thermolyse in THF- $d_8$  entstand bei  $60^\circ\text{C}$  ein Signal einer Verbindung mit einer chemischen Verschiebung im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (siehe Abbildung 3.15) von 52,5 ppm mit einem Anteil von 82 %. Diese konnte später als Piperidiniumsalz **17** identifiziert werden, auch, wenn in diesem Fall das deuterierte Piperidiniumkation  $\text{TEMP-D}_2^+$  gebildet worden sein sollte, was jedoch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nicht bestätigt wurde. Stattdessen ist ein breites Signal bei 9,54 ppm mit einem Integral von 1,8 zu sehen, welches den  $\text{NH}_2$ -Protonen zugeordnet werden kann (Schema 3.9). Als phosphorhaltiges Nebenprodukt wurde ein Signal einer Verbindung mit einer chemischen Verschiebung von 79,3 ppm mit einem Anteil von 15 % detektiert.<sup>[93]</sup> Dieses konnte nach Vergleich mit Literaturdaten dem symmetrischen sauerstoffverbrücktem Tetraphenyldiphosphandisulfid<sup>[110]</sup>  $\text{Ph}_2\text{P(S)}\text{--O--P(S)Ph}_2$



**Abbildung 3.14:** Molekülstruktur von Phosphanoxid **15** im Einkristall, wobei die Ellipsoide eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angeben und nicht strukturelevante Wasserstoffatome der besseren Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt sind. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): P–O 1,4831(9), P–S 2,1072(4), P–C10 1,8099(12), P–C16 1,8118(12), S–N 1,7243(10), N–C1 1,5131(15), N–C15 1,5102(15); O–P–S 117,42(4), O–P–C10 112,73(6), O–P–C16 110,56(6), S–P–C10 97,94(4), S–P–C16 109,43(4), C10–P–C16 107,83(5), P–S–N 104,16(4).

(**18**) zugeordnet werden. Die Reaktion wurde zur Isolierung des Produkts auch in THF durchgeführt, ergab unter diesen Bedingungen allerdings eine geringere Umwandlung (70 %) von **17** und eine Bildung von 28 %  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{--O--P}(\text{O})\text{Ph}_2$  (**16**).



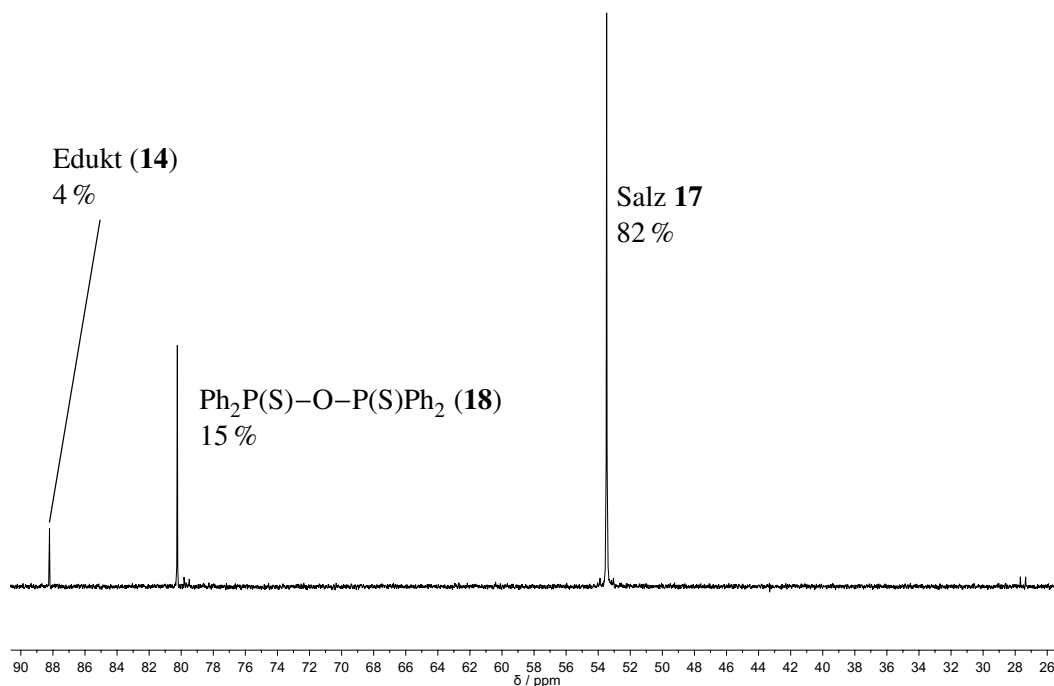
**Schema 3.9:** Zersetzung von Phosphansulfid **14** in  $\text{THF-}d_8$  unter Bildung von Salz **17** und **18**.

Das Salz **17** konnte nach Säulenchromatografie und Umkristallisation als farbloser Feststoff in 23 %iger Ausbeute isoliert werden, der bei 178 °C schmilzt und dessen Schmelzpunkt damit erwartungsgemäß höher liegt als bei den nicht ionischen Verbindungen.

Das in  $\text{CDCl}_3$  gemessene  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **17** zeigt ein Singulett bei 1,37 ppm, das den Methylgruppen des Piperidiniumions zugeordnet werden kann. Die Protonen der Methylengruppen werden durch ein Multiplett bei 1,44 ppm bis 1,57 ppm abgebildet. Im Bereich von 7,17 ppm bis 7,94 ppm befinden sich die Multipletts der Phenylprotonen. Die sauren Protonen der  $\text{NH}_2$ -Einheit liegen als breites Singulett bei 8,86 ppm vor.

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liegt das Singulett der Methylgruppen bei 27,8 ppm. Bei 16,5 ppm und 35,1 ppm befinden sich die Signale der Methylengruppen des Piperidinfragmentes. Das Signal des quartären Kohlenstoffatoms ist mit 56,5 ppm – im Vergleich zu **14** und **15** – zu höherem Feld verschoben und zeigt keine Kopplung zum Phosphoratom, was ebenfalls das Vorliegen als separiertes Salz bekräftigt. Die Signale der Phenylgruppen liegen tendenziell näher an denen von Phosphansulfid **14** als von Phosphanoxid **15** und erscheinen als Dubletts.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett mit Satelliten ( $^1J_{\text{P,C}} = 103,3 \text{ Hz}$ ) bei einer chemischen Verschiebung von 52,1 ppm und liegt somit zwischen den Werten von **14** und **15**. Eine Kopplung



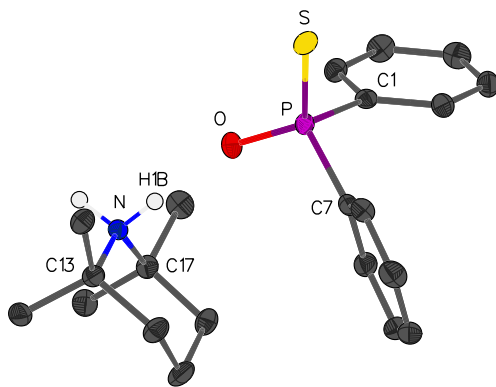
**Abbildung 3.15:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Thermolyse von Phosphansulfid **14** in  $\text{THF-}d_8$  nach 87 h bei  $60^\circ\text{C}$  unter Bildung von Salz **17** und Nebenprodukt **18**.

im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist nicht zu bestimmen, da sich das Signal nur als breites Singulett darstellt. Das Massenspektrum zeigt nach ESI(+)-Ionisierung das  $[\text{TEMP-H}_2]^+$ -Molekül bei dem erwarteten Wert von  $m/z = 142,2$ . Im ESI(-)-Spektrum ist als Hauptpeak nicht der erwartete Peak bei  $m/z = 233,0$  zu sehen, sondern ein Signal bei  $m/z = 217,1$ , welches dem  $[\text{Ph}_2\text{PS}]^-$ -Ion zugeordnet werden kann und durch Verlust von Sauerstoff aus dem Anion  $[\text{Ph}_2\text{P(S)O}]^-$  entsteht.

Das IR-Spektrum zeigt die N–H-Valenzschwingung als schwache Bande bei  $3\,051\text{ cm}^{-1}$ . Eine schwache, etwas breite Bande bei  $2\,475\text{ cm}^{-1}$  kann aus einer eher starken Wasserstoffbrückenbindung O–H–N resultieren. Vergleichswerte in  $\beta$ -Enaminonen liegen in einem Bereich von  $2\,602\text{ cm}^{-1}$  bis  $2\,340\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[111]</sup> Die P–O-Valenzschwingung liegt bei  $1\,050\text{ cm}^{-1}$ , die P=S-Valenzschwingung entspricht der Bande bei  $706\text{ cm}^{-1}$ .

Durch langsames Eindampfen einer gesättigten Diethyletherlösung konnte ein geeigneter Kristall zur Vermessung der Einkristallstruktur mittels Röntgenbeugungsexperimenten gewonnen werden. Das Ergebnis bestätigt die Existenz des Salzes **17**, was in Abbildung 3.16 anhand der Molekülstruktur ersichtlich ist, und die in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  vorliegt. Der P–S-Bindungsabstand ist mit  $1,9935(9)\text{ \AA}$  deutlich länger als im Phosphansulfid **14**, hat aber dennoch einen gewissen Doppelbindungsanteil. Der Wert der P–O-Bindung liegt mit  $1,5097(11)\text{ \AA}$  in der Nähe des Wertes von Phosphanoxid **15**, kann aber doch als Einfachbindung angesehen werden. Die Ladung sollte eher sauerstoffzentriert sein, die Werte der Bindungslängen suggerieren aber eine gewisse Delokalisation über die S–P–O-Atome. Die Summe der Bindungswinkel am Phosphoratom ist mit  $321,1^\circ$  der größte Wert in der hier untersuchten Reihe. Werden die aus S–P–O und H1B–N–C15 aufgespannten Ebenen betrachtet, so zeigt sich, dass diese einen Winkel von  $39,1^\circ$  zueinander haben. Der O $\cdots$ N-Abstand beträgt  $2,7681(7)\text{ \AA}$  und ist deutlich länger als in den vorherigen Verbindungen. Die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien liegt mit  $2,86\text{ \AA}$ <sup>[112]</sup> über diesem Wert, der jedoch merklich unter der Summe der kovalenten Radien ( $1,34\text{ \AA}$ )<sup>[113]</sup> angesiedelt ist. Die Position und Höhe der in der Differenzdichte verbleibenden Restelektronendichten an den Stickstoffatomen ließen sich sinnvoll H-Atomen zuordnen. Durch die hohe Güte des Datensatzes konnten

die Wasserstoffatompositionen frei verfeinert werden, was ohne Normalisierung zu einer stimmigen Struktur führte. Für den O...H-Abstand findet sich ein Wert von 1,8647(5) Å, was auf eine mittelstarke Wasserstoffbrückenbindung schließen lässt, wie der Vergleich mit den Bindungslängen in Verbindungen des Typs  $R_2NH_2^+OH_2$  in einem Übersichtsartikel zeigt.<sup>[114]</sup> Dort sind solche Bindungen als mittelstark definiert, die im Bereich von 1,5 Å bis 2,2 Å liegen. In der Darstellung der Molekülstruktur ist erkennbar, dass sich der Piperidinring mit seiner Mittelfläche zum Phosphan hin ausrichtet.



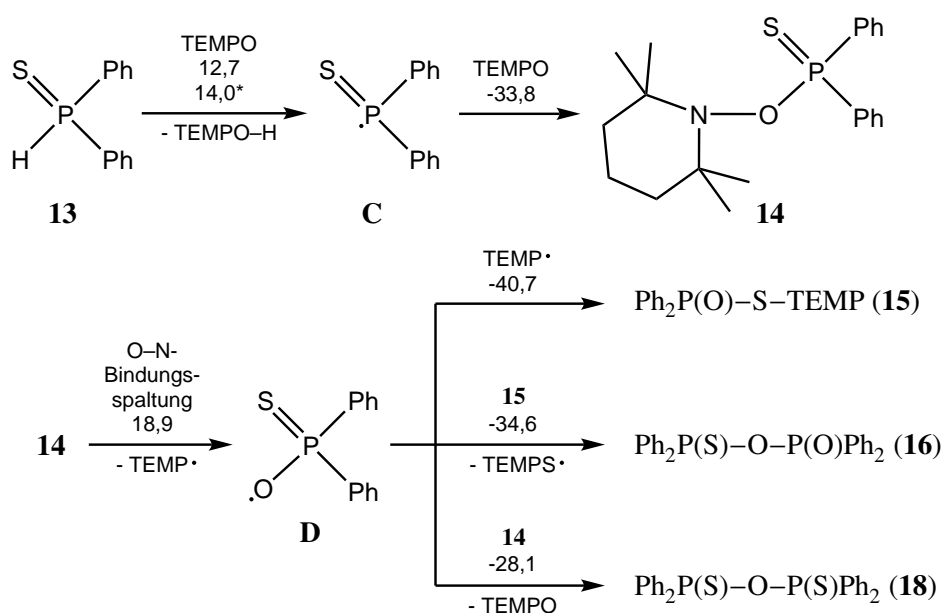
**Abbildung 3.16:** Molekülstruktur von Piperidiniumsalz **17** im Einkristall, wobei die Ellipsoide eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angeben und nicht strukturelevante Wasserstoffatome der besseren Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt sind; die NH-Wasserstoffatome wurden gefunden und frei verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): P–S 1,9935(9), P–O 1,5097(11), P–C1 1,8267(16), P–C7 1,8286(16), N–H1B 0,9037(2), N–C13 1,5292(19), N–C17 1,5293(18); S–P–O 117,83(5), S–P–C1 108,27(5), S–P–C7 108,69(5), O–P–C1 107,68(7), O–P–C7 109,67(7), C1–P–C7 103,78(7).

Eine interessante Beobachtung konnte gemacht werden, wenn **14** in  $CDCl_3$ , mit einem leichten Überschuss Wasser als Protonenquelle, gelöst und für einige Stunden auf 80 °C erhitzt wurde. Unter diesen Bedingungen wurde das Salz **17** als Hauptprodukt gebildet, jedoch in geringerer Ausbeute, wie das  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum in Abbildung A.5 in Abschnitt A.1.2 zeigt.

Wie im Fall der Bildung von Phosphanoxid **2** aus dem Intermediat **5**, wurden auch hier umfangreiche DFT-Rechnungen vorgenommen, um den Mechanismus der Reaktion von Phosphansulfid **13** mit TEMPO zu untersuchen. Der erste Reaktionsschritt entspricht der Reaktion von Diphenylphosphan mit TEMPO und ist die Wasserstoffatomabstraktion durch einen O...H–P-Angriff des TEMPO-Radikals, der 12,7 kcal/mol endergonisch ist und nur eine Barriere von 14,0 kcal/mol aufweist. Das hierbei gebildete reaktive Radikal **C** (siehe Schema 3.10) kann leicht in einem –33,8 kcal/mol exergonischen Schritt durch ein weiteres TEMPO-Molekül unter Bildung des Phosphansulfids **14** abgefangen werden. Das auch schon in früheren Arbeiten beschriebene Radikal **C**<sup>[115]</sup> zeigt laut Berechnungen eine gleichverteilte Spindichte von je 0,42  $e$  sowohl auf dem Phosphor- als auch Schwefelatom (siehe Abbildung 3.17). In der Literatur wurde die Spindichte, die mittels ESR-Messungen bestimmt wurde – abweichend von diesem Ergebnis – einmal mit 0,67  $e$ <sup>[115a]</sup> (im Einkristall aus  $Ph_2P(S)H$  erhalten) bzw. 0,45  $e$ <sup>[115b]</sup> (im Pulver aus  $Ph_2P(S)Me$  erhalten) auf dem Phosphoratom angegeben. Die Differenz der erhaltenen Werte erklären die Autoren durch die unterschiedliche Erzeugung der Radikale und der räumlichen Nähe der erzeugten Fragmente, H bzw. Me, und daraus resultierender, verschiedener Wechselwirkungen.

Unter Normalbedingungen bei 298,15 K ist die homolytische O–N-Bindungsspaltung aus **14** unter Bildung von Radikal **D** 18,9 kcal/mol endergonisch, welche durch Erwärmen beschleunigt und auch durch Entropieeffekte begünstigt wird. Diese Schlüsselverbindung zeigt eine Verteilung der Spindichte über

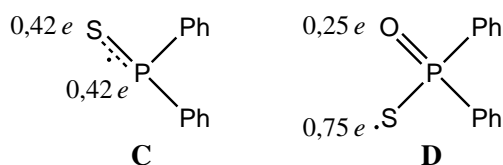




**Schema 3.10:** Die mittels DFT-Rechnungen ermittelten Reaktionspfade für die Reaktion von Diphenylphosphansulfid mit TEMPO sowie die Umwandlung des daraus entstandenen Produkts **14** in **15** und die Nebenprodukte **16** und **18** bei 298 K. Die Zahlen geben die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  an, die mit \* gekennzeichneten Werte geben die Reaktionsbarrieren  $\Delta G^\ddagger$  an und sind beide in  $\text{kcal/mol}$  angegeben.

das Schwefel- und Sauerstoffatom, wobei sie mit  $0,75 e$  bevorzugt auf dem Schwefelatom lokalisiert ist und keine Spindichte auf dem Phosphoratom vorhanden ist (Abbildung 3.17). Wie schon zuvor erwähnt, kann Radikal **D** leicht eine Kreuzkupplung mit dem abgespaltenen TEMP-Radikal unter Bildung einer S–N-Bindung eingehen, was einen  $-40,7 \text{ kcal/mol}$  exergonischen Schritt darstellt und zur Bildung des Umlagerungsprodukts **15** führt. Eine direkte Wanderung des sterisch anspruchsvollen Restes TEMP vom Sauerstoff- zum Schwefelatom für die Reaktion von **14**→**15** ist auch möglich, jedoch kinetisch gehemmt, da sie über eine  $26,7 \text{ kcal/mol}$  hohe Barriere abläuft. Eine weitere Reaktionsmöglichkeit, die auch die Nebenprodukte **16** und **18** erklärt, ist der direkte O••P-Angriff von Radikal **D** an die Phosphorzentren von **14** bzw. **15**, was den Prozess durch die Ausbildung einer stabilen P–O-Bindung stark exergonisch macht und des Weiteren auch durch die Eliminierung von TEMPS und TEMPO begünstigt wird.

Im Gegensatz zu  $(\text{TEMP})_2\text{O}$ , das thermisch instabil ist, kann eine Radikalkupplung von TEMPS und TEMP zu  $(\text{TEMP})_2\text{S}^{[116]}$  in einer  $-14,3 \text{ kcal/mol}$  exergonischen Reaktion erfolgen. Als weitere Möglichkeit ist aber auch bekannt, dass das TEMPS-Radikal ein Homodimer  $(\text{TEMPS})_2$  unter Bildung einer S–S-Bindung eingeht.<sup>[117]</sup> Es besteht ein reversibles, temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen dem Dimer und dem Monomer.



**Abbildung 3.17:** DFT-berechnete MULLIKEN-Spindichten auf dem Diphenylthiophosphinoyl- **C**<sup>[115]</sup> und (Diphenylphosphinoyl)sulfanylradikal **D**.

Wird Verbindung **14** in THF erhitzt, können die zunächst gebildeten Radikale **D** und TEMP auch H-

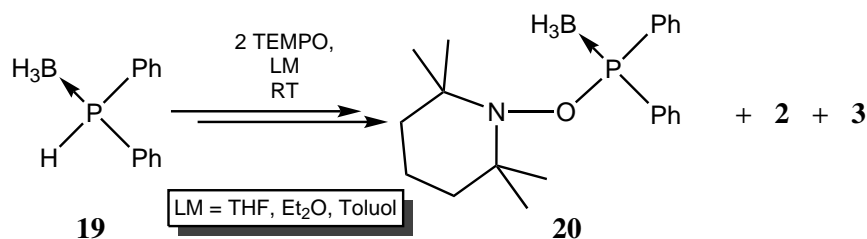
Atome von THF abstrahieren, was einen neutralen oder nur leicht exergonischen Schritt darstellt. Durch einen exergonischen intermolekularen Protonentransfer zum Amin TEMPO–H wird das Salz **17** gebildet.

Die theoretischen Berechnungen können auch in diesem Fall die experimentellen Ergebnisse bestätigen und die Bildung der einzelnen Produkte und Nebenprodukte erklären.

### 3.3 Synthese des *P*-OTEMP-substituierten Phosphanborankomplexes

Um einen besseren Einblick in die Reaktivität und Stabilität der *P*-OTEMP-substituierten Phosphane zu bekommen, wurde das freie Elektronenpaar am Phosphoratom in eine dative Bindung zu einem Boran (BH<sub>3</sub>) einbezogen, um dadurch formal die Oxidationsstufe III am Phosphor aufrecht zu erhalten.

Zuerst wurde die Reaktion von Diphenylphosphanboran<sup>[118]</sup> (**19**) mit TEMPO (Schema 3.11) in verschiedenen Lösungsmitteln (THF, Diethylether und Toluol) untersucht. Hier war die Umsetzung nicht selektiv und es bildeten sich auch nach längerer Reaktionszeit (bis zu fünf Tage bei RT) nur kleine Mengen des gewünschten Produkts, dessen Signal im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung um 111 ppm aufweist. Es traten jedoch die schon bekannten Phosphanoxide **2** sowie **3** als Produkte auf. In Tabelle 3.3 ist eine Übersicht der Verhältnisse der Produkte wiedergegeben.



**Schema 3.11:** Reaktion von Diphenylphosphanboran (**19**) mit TEMPO in verschiedenen Lösungsmitteln unter Bildung von **20**, **2** und **3**.

Da dieser Reaktionsansatz zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis führte, wurde die Alternativroute über die *in situ* Deprotonierung des Phosphanborans **19** und folgender Umsetzung mit zwei Äquivalenten TEMPO getestet. Hierbei führte die Reaktion in THF bei tiefer Temperatur – auch nach Erwärmen auf Raumtemperatur und einer Gesamtreaktionszeit von 20 h – nicht zur Bildung des gewünschten Produkts. Stattdessen waren in der Reaktionsmischung 82 % des Phosphanidoborankomplexes Li[Ph<sub>2</sub>P(BH<sub>3</sub>)] (**21**) enthalten, dessen Resonanzsignal eine chemische Verschiebung im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von –29,3 ppm und im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von –30,4 ppm mit einer Phosphor-Bor-Kopplungskonstanten von 38 Hz aufzeigt, was gut mit den in der Literatur berichteten Werten ( $\delta_P = -31,6$  ppm,  $\delta_B = -32,4$  ppm,  $^1J_{P,B} = 45$  Hz) übereinstimmt.<sup>[119]</sup>

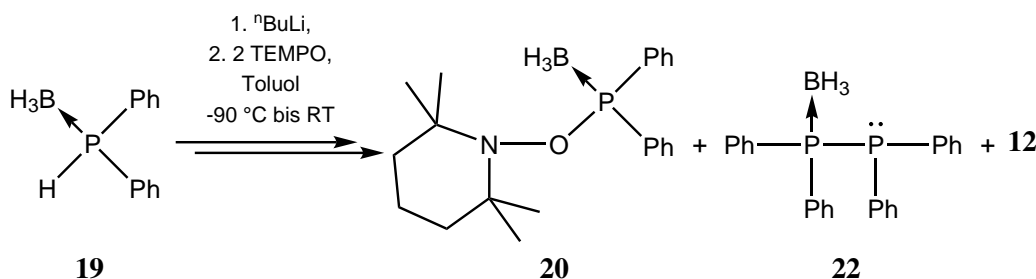
Die Verwendung von Diethylether führte zu einem besseren Ergebnis, die Umwandlung in das gewünschte Produkt **20** war mit einem Anteil von 31 % in der Reaktionsmischung nach 19 h noch verbesserungswürdig. Neben dem Signal des Produkts **20** war im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum noch ein breites Signal bei –9,0 ppm mit einem Anteil von 29 % vorhanden, was auf ein direkt gebundenes Boratom am Phosphor schließen lässt, dessen Zuordnung aber nicht gelang. Ein schmales Singulett bei –13,3 ppm könnte dem Tetraphenyldiphosphan<sup>[107]</sup> **12** entsprechen, da ein solch schmales Signal nicht für ein Phosphan-Boran-Addukt erwartet wird. Dies bedeutet, dass eine Eliminierung des Boranfragmentes erfolgt sein muss, im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum war neben dem zum Produkt gehörenden Signal bei –39,6 ppm (Quartett,  $^1J_{B,H} = 100$  Hz) und einem Signal ohne direkte Bor-Protonen-Kopplung bei –31,4 ppm noch

**Tabelle 3.3:** Durch Integration aus  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ermittelte Verhältnisse der Edukte **19** und Produkte **20**, **2** und **3** in der Reaktion von Diphenylphosphanboran mit TEMPO (2 Äq.).

Lösungsmittel	Anteil / %				Reaktionszeit / d
	20	2	3	19	
THF	24	60	7	5	4
Diethylether	23	47	5	24	4
Toluol	16	10	1	73	5

ein sehr breites Signal bei  $-2,5$  ppm sichtbar. Letzteres könnte aus der  $\text{BH}_3$ -Abspaltung resultieren, diese Vermutung konnte jedoch nicht weiter bestätigt werden.

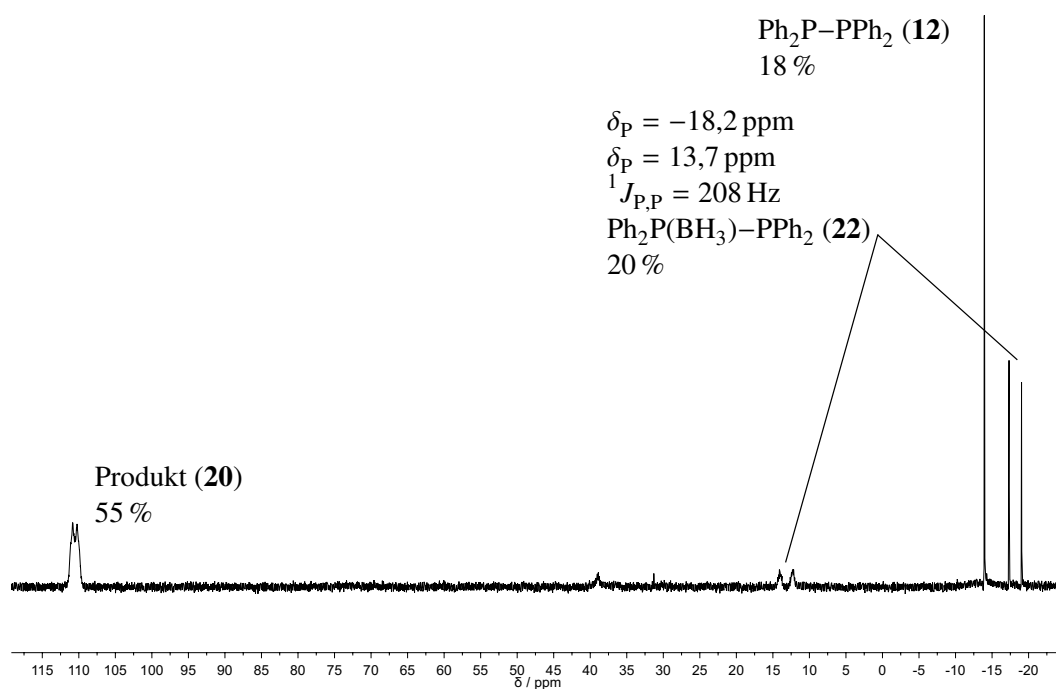
Die besten Bedingungen für eine Umwandlung in das gewünschte Produkt konnten durch die Deprotonierung bei tiefer Temperatur in Toluol und anschließender Umsetzung mit zwei Äquivalenten TEMPO erreicht werden (Schema 3.12).

**Schema 3.12:** Deprotonierung von Diphenylphosphanboran (**19**) und nachfolgende Umsetzung mit TEMPO unter Bildung von **20**, **22** und **12**.

Hier kam es zu einem Anteil des Komplexes **20** von 55 % in der Produktmischung. Wie in Abbildung 3.18 zu sehen ist, waren in der Lösung noch zwei Nebenprodukte enthalten, die per  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt werden konnten. Das Molekül, welches dem AB-Spinsystem bei  $-18,2$  ppm und  $13,7$  ppm mit einer direkten Phosphor-Phosphor-Kopplung von 208 Hz entspricht, konnte als der unsymmetrische Diphosphanmonoborankomplex **22** identifiziert werden. Es gibt keine Literaturdaten zu diesem Molekül – auch nicht mit anderen Phosphorsubstituenten – aber durch die spezifischen NMR-spektroskopischen Daten kann die Zuordnung mit großer Wahrscheinlichkeit erfolgen. Die Kopplungskonstante liegt in der Größenordnung einer direkten Phosphor-Phosphor-Kopplung und nur das Signal bei  $13,7$  ppm zeigt einen verbreiterten Habitus aufgrund der Kopplung zu einem Quadrupolkern, wie dem  $^{11}\text{B}$ -Atom. Das weitere Signal bei  $-13,9$  ppm ist wiederum dem Diphosphan **12** zuzuordnen.

Aus diesem Reaktionsansatz konnte nach Abtrennung der nicht gewünschten Nebenprodukte mittels Säulenchromatografie bei tiefer Temperatur und Umkristallisation aus Toluol ein wachsartiger, perlmutt-farbener Feststoff in mittlerer Ausbeute von 58 % erhalten werden. Dieser Wert ist leicht höher als der per Integration des Produktsignals aus dem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren gewonnene Wert, was wiederum zeigt, dass diese Methode doch erhebliche Abweichungen aufweisen kann. Der Schmelzpunkt liegt bei  $128\text{ °C}$  und ist mit den Schmelzpunkten der Verbindungen **2**, **14** und **15** vergleichbar.

Das  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) zeigt für die Methylgruppen – anders als in den bis jetzt besprochenen Fällen – zwei Signale bei  $1,00$  ppm und  $1,22$  ppm mit jeweils sechs Protonen, was auf eine gehinderte bzw. auf der NMR-Zeitskala langsame Ringinversion hindeutet. Die Protonen des Boranfragmentes liegen bei  $1,28$  ppm. Die restlichen Signale zeigen keine Auffälligkeiten.



**Abbildung 3.18:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Toluollösung von Phosphanboran **19** nach Deprotonierung und Reaktion mit TEMPO nach 22 h.

Die chemische Verschiebung im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liegt bei  $-39,6$  ppm und tritt als breites Dublett mit einer Phosphor-Bor-Kopplungskonstanten von  $63,6$  Hz auf. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt die erwartete Quartettaufspaltung zu den drei BH-Protonen ( $^1J_{\text{B,H}} = 95,5$  Hz).

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum tauchen die Signale der Methylgruppen als scharfe Singulets auf und bestätigen auch hier, dass der Austausch der äquatorialen und axialen Positionen gehindert ist. Die Signale der quartären Kohlenstoffatome des Piperidinringfragmentes und der Phenylkohlenstoffatome treten als Dubletts in Erscheinung. Die Kopplungskonstante des Phosphorkerns zu den *ipso*-Kohlenstoffatomen der Phenylringe weist einen Wert von  $63,1$  Hz auf, was rund  $40$  Hz kleiner ist als bei den  $\text{P}^{\text{V}}$ -Derivaten, aber um einen Faktor drei größer als bei Phosphan **5**. Dies deutet darauf hin, dass das Phosphoratom mehr Elektronendichte aufweist, als bei den entsprechenden Oxiden bzw. Sulfiden und somit dem freien Phosphan bezüglich der Elektronendichte ähnlicher ist.

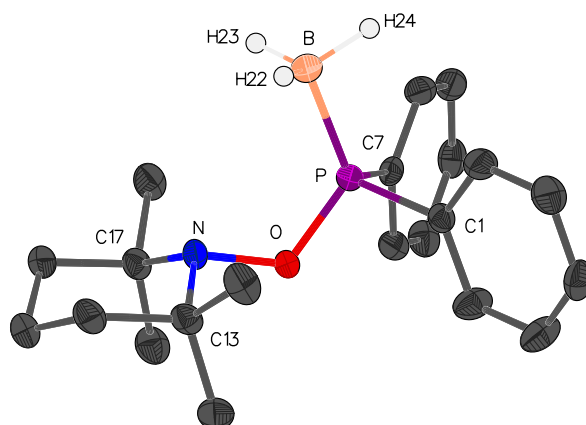
Der Wert der chemischen Verschiebung des Produktsignals im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $108,9$  ppm) ist mit dem von **5** ( $111,1$  ppm) vergleichbar, was die aufgestellte These der Ähnlichkeit der beiden Verbindungen bestätigt. Die Kopplung zum Boratom lässt sich aufgrund eines sehr breiten Signals nur schlecht bestimmen, sodass hier auf den Wert aus den Borspektren zurückgegriffen werden muss. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum lässt auch aus dem gerade genannten Grund keine weiteren Schlussfolgerungen zu.

Das EI-Massenspektrum zeigt statt des Molekülionenpeaks bei  $m/z = 355,2$  den Verlust eines Wasserstoffatoms mit dem dazugehörigen Peak bei  $m/z = 354,2$  mit sehr geringer Intensität von  $1\%$ . Ein weiterer Peak bei  $m/z = 201,0$  ( $9\%$ ) kann dem Ion nach Verlust des  $\text{BH}_3$ -Fragmentes und TEMP zugeordnet werden. Der Basispeak bei  $m/z = 126,1$  entsteht durch Verlust einer Methylgruppe aus einem TEMP-H-Ion.

Im IR-Spektrum fallen zwei eher schwache Banden bei  $2405\text{ cm}^{-1}$  und  $2437\text{ cm}^{-1}$  auf, die der asymmetrischen respektive symmetrischen B-H-Streckschwingung entsprechen, was im Bereich der Werte für  $\text{Ph}_3\text{P}(\text{BH}_3)$  liegt.<sup>[120]</sup> Die P-O-Valenzschwingung zeigt eine starke Bande bei  $871\text{ cm}^{-1}$ .

Aus einer gesättigten Diethyletherlösung wurde ein geeigneter Einkristall für die Bestimmung der

Molekülstruktur (siehe Abbildung 3.19) mittels Röntgeneinkristallstrukturdiffraktometrie gewonnen. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die P–B-Bindungslänge liegt mit 1,9017(16) Å im Bereich von  $\text{Me}_3\text{P}(\text{BH}_3)$  (1,901(7) Å)<sup>[121]</sup>, ist leicht kürzer als im  $\text{Ph}_3\text{P}(\text{BH}_3)$  mit 1,917 Å<sup>[122]</sup> und nicht signifikant unterschiedlich zu dem strukturell ähnlichen  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{BH}_3)\text{OAr}$  (Ar = 2-Bromo-4,6-di-*tert*-butylphenyl) mit 1,907 Å<sup>[123]</sup>, womit hier keine ungewöhnliche Bindungslänge vorliegt. Die P–O- und O–N-Bindungen zeigen mit 1,6236(9) Å respektive 1,4892(13) Å keine signifikante Abweichung von den Werten der Bindungslängen für das Phosphansulfid **14**, sind aber geringfügig länger als im Phosphanoxid **2**. Die Position und Höhe der in der Differenzdichte verbleibenden Restelektronendichte an dem Boratom ließen sich sinnvoll H-Atomen zuordnen. Durch die hohen Gütefaktoren des Datensatzes konnten die Wasserstoffatompositionen frei isotrop verfeinert werden, was ohne Normalisierung zu einer stimmigen Struktur führte. Die B–H-Bindungslängen liegen zwischen 1,104(14) Å und 1,131(13) Å und somit im Bereich der Werte für  $\text{Ph}_3\text{P}(\text{BH}_3)$ , die zwischen 0,87(10) Å und 1,18(8) Å liegen.<sup>[122]</sup>



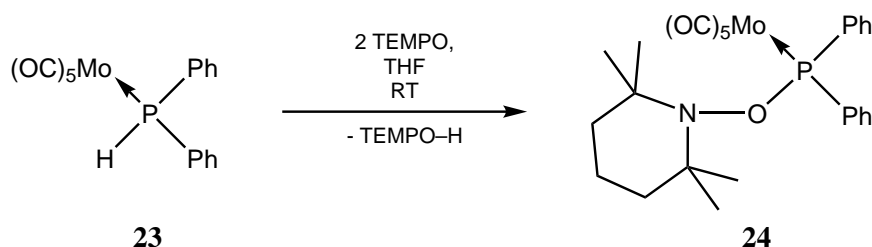
**Abbildung 3.19:** Molekülstruktur von **20** im Einkristall, wobei die Ellipsoide eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angeben und nicht strukturelevante Wasserstoffatome der besseren Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt sind; die BH-Wasserstoffatome wurden gefunden und frei verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): P–B 1,9017(16), P–O 1,6236(9), P–C1 1,8136(13), P–C7 1,8108(13), O–N 1,4892(13), N–C13 1,4962(16), N–C17 1,5013(16), B–H22 1,104(14), B–H23 1,129(14), B–H24 1,131(13); B–P–O 121,79(6), B–P–C1 111,92(7), B–P–C7 113,06(7), O–P–C1 102,25(5), O–P–C7 100,93(5), C1–P–C7 105,03(6), P–O–N 116,63(7).

Zu Verbindung **20** wurden DFT-Berechnungen bezüglich der Bindungsdissoziationsenergie der O–N-Bindung durchgeführt, die mit 20,2 kcal/mol nur leicht größer ist als für **14**. Dies ist ein Hinweis auf die stabilisierende Rolle elektronenziehender Gruppen am Phosphoratom in diesem Modellsystem. Das Erhitzen von **20** in Toluol zeigte bei 60 °C für zwei Stunden im  $^3\text{1P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum keine Anzeichen einer Zersetzung. Wurde die Temperatur auf 80 °C erhöht, fand eine unselektive Zersetzung von 25 % des Eduktes statt. Beim Erwärmen auf 100 °C für zwei Stunden zersetzte sich die Verbindung vollständig, aber unselektiv, sodass auf eine Isolierung oder Zuordnung der Zersetzungsprodukte verzichtet wurde. Das  $^3\text{1P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist in Abbildung A.6 in Abschnitt A.1.3 gezeigt.

### 3.4 Metallpentacarbonyldiphenylphosphankomplexe mit dem TEMPO-Substituenten

#### 3.4.1 Synthese des Molybdänderivates [(OC)<sub>5</sub>Mo(Ph<sub>2</sub>POTEMP)]

Wie schon in der Einleitung beschrieben, gelang es während meiner Diplomarbeit, die *P*-OTEMP-substituierten Diphenylphosphankomplexe mit dem Chrom- und Wolframpentacarbonylfragment zu synthetisieren und zu isolieren.<sup>[89]</sup> Ein Ziel dieser Arbeit war deshalb, das fehlende Gruppe-6-Metallderivat – mit Molybdän – zu synthetisieren und zu charakterisieren. Dafür wurde der schon erfolgreiche Weg der Umsetzung des jeweiligen Phosphankomplexes mit zwei Äquivalenten TEMPO gewählt. Die Umsetzung von Komplex **23**<sup>[90]</sup> mit TEMPO (Schema 3.13) lieferte in einer selektiven Reaktion (90 %) das gewünschte Produkt **24**.



**Schema 3.13:** Reaktion von Phosphankomplex **23** mit TEMPO unter Bildung von Phosphankomplex **24**.

Durch eine Säulenchromatografie bei tiefer Temperatur konnte **24** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 62 % isoliert werden, der einen Schmelzpunkt von 116 °C aufweist und sich beim Schmelzen braun verfärbt.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in CDCl<sub>3</sub> zeigt für die Methylgruppen zwei Signale bei 1,12 ppm und 1,36 ppm auf, was wiederum auf eine gehinderte Inversion des Piperidinrings hindeutet. Ein auffälliger Unterschied der weiteren Signale zu den anderen Verbindungen ist nicht zu beobachten.

Die gehinderte Ringinversion ist auch im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum an den scharfen Singulettensignalen der Methylgruppen zu erkennen. Es zeigen sich auch hier die Signale der quartären Kohlenstoffatome des Piperidinrings sowie die Phenylkohlenstoffe als Dubletts. Die Kopplung vom Phosphoratom zu den *ipso*-Phenylkohlenstoffatomen zeigt eine Größe von 35,8 Hz, was keine signifikante Abweichung zu den anderen Metallkomplexen der Reihe darstellt. Die Signale der Carbonylliganden des Molybdänfragmentes zeigen Verschiebungen von 206,7 ppm und 210,0 ppm mit <sup>2</sup>J<sub>PC</sub>-Kopplungen von 9,0 Hz respektive 29,5 Hz. Die Einordnung der Werte im Vergleich zu den anderen Metallderivaten wird separat besprochen.

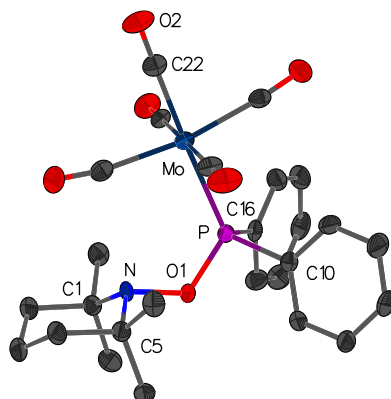
Die chemische Verschiebung des Resonanzsignals von **24** im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum liegt bei 155,5 ppm, im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum ist die Kopplung zu den *ortho*-Phenylprotonen als Quintett mit 9,5 Hz abgebildet.

Das EI-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak mit geringer Intensität (1 %) bei *m/z* = 579,1. Das Fragmentierungsmuster zeigt die Abspaltung von TEMPO (*m/z* = 423,0; 9 %) und die folgende, sukzessive Abspaltung aller CO-Moleküle. Der Basispeak wird aus TEMP-H unter Abspaltung einer Methylgruppe (*m/z* = 126,1) gebildet.

Im IR-Spektrum zeigen sich die drei erwarteten Banden für die Valenzschwingung der C=O-Gruppen bei 2070 cm<sup>-1</sup>, 1991 cm<sup>-1</sup> und 1921 cm<sup>-1</sup>. Daneben ist noch die starke P–O-Valenzschwingung bei 819 cm<sup>-1</sup> zu sehen.

Auch die Molekülstruktur im Einkristall (siehe Abbildung 3.20) bestätigt das Vorliegen von **24**, dessen Kristall aus einer gesättigten Diethyletherlösung gewonnen wurde und in der monoklinen Raumgruppe

$P2_1/c$  kristallisiert. Sowohl die P–O- als auch die O–N-Bindung sind mit 1,6446(15) Å respektive 1,480(2) Å deutlich länger, als im Falle des Bor-Derivates **20**.



**Abbildung 3.20:** Molekülstruktur von Komplex **24** im Einkristall, wobei die Ellipsoide eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angeben und nicht strukturelevante Wasserstoffatome der besseren Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt sind. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): P–Mo 2,5317(6), P–O1 1,6446(15), P–C10 1,841(2), P–C16 1,834(2), O1–N 1,480(2), N–C1 1,509(3), N–C5 1,497(3); Mo–P–O1 122,18(6), Mo–P–C10 115,70(7), Mo–P–C16 116,22(8), O1–P–C10 98,78(9), O1–P–C16 100,13(9), C10–P–C16 100,10(10), P–O1–N 118,47(11).

Die Schwingungsbanden in den IR-Spektren zeigen im Bezug auf die Lage der intensivsten C=O-Valenzschwingung eine leichte Abweichung zu höherer Wellenzahl von ca.  $11\text{ cm}^{-1}$  beim Übergang von Wolfram zu Chrom und Molybdän, die einen fast identischen Wert aufweisen. Dies sind aber keine großen Abweichungen und können durch den Einfluss des schwereren Wolframatoms hervorgerufen werden. Um die Gruppe-6-Metallderivate der Phosphankomplexe in einen Zusammenhang bezüglich ihrer analytischen Daten zu stellen, sollen hier die wichtigsten Eigenschaften in den NMR-Spektren und Molekülstrukturen diskutiert werden.

Die NMR-Spektren zeigen für die einzelnen Derivate signifikante Abweichungen. In Tabelle 3.4 ist eine Übersicht von relevanten NMR-spektroskopischen Daten wiedergegeben, bei denen eine signifikante Änderung auftritt. Hier sind vor allem die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von Interesse, da es beim Übergang von Chrom zu Molybdän zu einer Verschiebung zu höherem Feld von 19,4 ppm kommt. Auch beim Übergang von Molybdän zu Wolfram kommt es zu einem um 18,2 ppm in den Hochfeldbereich verschobenen Resonanzsignal. Das Auftreten einer Verschiebung des Resonanzsignals zu höherem Feld von  $\delta_{\text{P}}$  im Bereich von ca. 18 ppm durch den Wechsel zum schwereren Homologen der Gruppe-6-Metalle bei Phosphankomplexen ist gut untersucht.<sup>[124a]</sup> Dieses Phänomen ist in der Literatur auch unter dem Begriff *Schwermetalleffekt*<sup>[124b]</sup> bekannt. Auch die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemische Verschiebung der CO-Gruppen am Metallzentrum erfährt dadurch einen Einfluss. So nimmt beim *cis*-CO die chemische Verschiebung des dazugehörigen Signals beim Übergang von Chrom zu Molybdän einen um 10,9 ppm zu höherem Feld verschobenen Wert an. Dies wird auch beim Übergang von Molybdän zu Wolfram beobachtet, auch wenn die Differenz mit 8,8 ppm etwas kleiner ausfällt. Ein weiterer Wert, der eine substantielle Änderung beim Übergang vom Chrom- zum Molybdän- und auch Wolframderivat erfährt, ist die  $^2J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstante des *trans*-COs. Hier zeigt das Chromderivat einen geringeren Wert von nur 3,9 Hz, wohingegen die schwereren Homologen Werte von 29,5 Hz bzw. 28,6 Hz aufweisen. Die Kopplungskonstanten der  $^2J_{\text{PC}}$ -Kopplung zu den *cis*-COs nimmt in der Reihe Cr(13,4 Hz) > Mo(9,0 Hz) > W(7,0 Hz) ab, wobei zwischen Chrom und Molybdän der größte Unterschied besteht.

**Tabelle 3.4:** Vergleich relevanter NMR-spektroskopischer Daten (in  $C_6D_6$ ) der Phosphankomplexe  $[(OC)_5M(Ph_2POTEMP)]$  mit  $M = Cr, Mo, W$ .

M	$\delta_P / \text{ppm}$	$\delta_C / \text{ppm}$		$^2J_{P,C} / \text{Hz}$	
		<i>cis</i> -CO	<i>trans</i> -CO	<i>cis</i> -CO	<i>trans</i> -CO
Cr	174,9	217,6	221,0	3,9	13,4
Mo	155,5	206,7	210,0	29,5	9,0
W	137,3	197,9	198,5	28,6	7,0

Der Vergleich der Molekülstrukturen im Einkristall der drei Verbindungen weist nur für die M–P-Bindung signifikante Unterschiede auf (Tabelle 3.5). Die Phosphor-Metall-Bindungslängen zeigen in der Reihenfolge  $Cr < W < Mo$  aufsteigende Werte. So sind die Werte von Molybdän und Wolfram relativ ähnlich, auch wenn  $d(Mo-P)$  ca. 0,01 Å länger ist. Die Phosphor-Chrom-Bindung ist mit 2,3797(8) Å am kürzesten, was auf den geringsten Atomradius innerhalb der Reihe zurückzuführen ist. Die P–O- und auch O–N-Bindungslängen zeigen keine signifikanten Unterschiede.

**Tabelle 3.5:** Vergleich einiger Bindungslängen in den Phosphankomplexen  $[(OC)_5M(Ph_2POTEMP)]$  mit  $M = Cr, Mo, W$ .

M	$d(M-P) / \text{Å}$	$d(P-O) / \text{Å}$	$d(O-N) / \text{Å}$
Cr	2,3797(8)	1,6447(17)	1,477(3)
Mo	2,5317(6)	1,6446(15)	1,480(2)
W	2,5194(6)	1,6392(16)	1,482(3)

### 3.4.2 DFT-Berechnungen zur Bildung von Komplex $[(OC)_5W(Ph_2POTEMP)]$

Für die während meiner Diplomarbeit synthetisierte Verbindung **LXb** (siehe Schema 1.19 in Abschnitt 1.2.4) wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit DFT-Berechnungen durchgeführt, um den Bildungsmechanismus besser zu verstehen. Diese gehen für Weg **iii**) nicht von einer Eielektronenoxidation des Phosphanidokomplexes **LVIIIb** durch TEMPO aus, sondern von der Addition des Nitroxidmoleküls an das Phosphoratom, woraus ein Radikalanion entsteht. Als Folgeschritt findet eine SET-Oxidation durch ein weiteres TEMPO-Molekül statt, wobei das Produkt **LXb** und ein TEMPO-Anion entstehen, welches durch eine hohe Lithiumaffinität zum neutralen  $Li[TEMPO]$  reagiert. Die ganze Reaktion ist mit  $-4,7 \text{ kcal/mol}$  leicht exergonisch.<sup>[92]</sup>

Für Weg **iv**) wurde gefunden, dass die Wasserstoffatomabstraktion durch TEMPO vom Phosphankomplex **LIXb** leicht endergonisch ( $11,5 \text{ kcal/mol}$ ) ist und über eine moderate Reaktionsbarriere von  $17,7 \text{ kcal/mol}$  verläuft. Dabei werden TEMPO–H und der offenschalige Diphenylphosphanylkomplex **F** gebildet. Letzterer reagiert dann mit einem weiteren Äquivalent TEMPO in einer Radikalkupplung zu Phosphan-komplex **LXb**, was einen exergonischen Prozess von  $-30,0 \text{ kcal/mol}$  darstellt und die Reaktion im Ganzen  $-18,5 \text{ kcal/mol}$  exergonisch macht.<sup>[92]</sup> Für die entsprechenden Chrom- und Molybdänkomplexe kann von vergleichbaren Werten und Mechanismen ausgegangen werden.

### 3.4.3 Thermolyse der Phosphankomplexe $[(OC)_5M(Ph_2POTEMP)]$

Es zeigte sich, dass die Phosphankomplexe **LXa,b** und **24** in Lösung instabil sind und sich je nach Lösungsmittel schon bei Raumtemperatur langsam zersetzen. Der Grund dafür liegt in der relativ



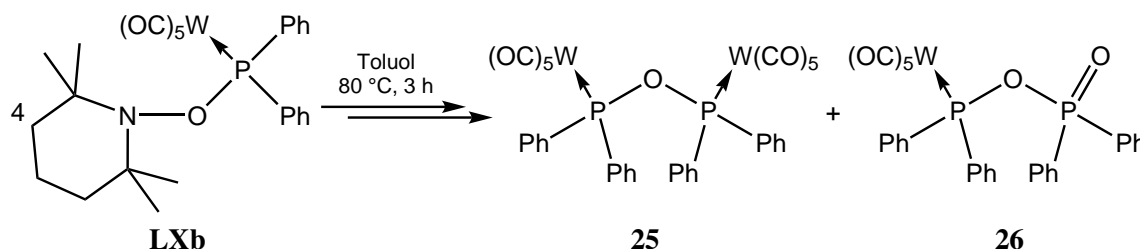
instabilen O–N-Bindung im Molekül, die durch Zufuhr thermischer Energie homolytisch gespalten werden kann, was auch durch DFT-Rechnungen<sup>3</sup> bestätigt wurde. Die Bindungsdissoziationsenergien (*BDE*) für die *P*-OTEMP-substituierten Diphenylphosphankomplexe wurden unter Anwendung von DFT-Methoden berechnet und sind in Tabelle 3.6 enthalten. Es fällt auf, dass sich die Werte um ca. 1 kcal/mol streuen und das Chromderivat die kleinsten Werte für die Bindungsdissoziationsenergie der O–N-Bindung aufweist. Es ist zwar auch möglich, die P–O-Bindung homolytisch zu spalten, die Energie dafür ist aber um einen Faktor von ca. 2 höher, sodass diese Spaltung gegenüber der O–N-Spaltung stark unterdrückt ist.

**Tabelle 3.6:** Vergleich der Bindungsdissoziationsenergien der Phosphankomplexe [(OC)<sub>5</sub>M(Ph)<sub>2</sub>POTEMP)].

M	<i>BDE</i> (P–O) / kcal/mol	<i>BDE</i> (O–N) / kcal/mol	$\Delta$ <i>BDE</i> / kcal/mol
Cr	29,4	13,8	15,6
Mo	30,6	15,2	15,4
W	29,4	14,8	14,6

### Thermolyse des Phosphanwolframkomplexes LXb

Das Wolframderivat **LXb** war in Toluollösung bei RT stabil, zeigte jedoch schon in CDCl<sub>3</sub> und THF nach einem Tag Anzeichen einer Zersetzung, was sich in einer Braunfärbung der zuvor farblosen Lösung bemerkbar machte und auch mittels <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie im Bereich von 5 % bis 10 % Zersetzung nachgewiesen wurde. Wurde eine Toluollösung für fünf Stunden auf 50 °C erhitzt, beschleunigte sich die Zersetzung und rund ein Viertel des ursprünglichen Eduktes wurde selektiv in zwei Verbindungen umgewandelt. Ein Erhitzen der Lösung für drei Stunden auf 80 °C führte dazu, dass kein Edukt mehr in der dunkelbraunen Reaktionsmischung vorhanden war und die zwei Produkte **25** und **26** in einem 1:1-Verhältnis gebildet wurden (Schema 3.14).<sup>[125]</sup>

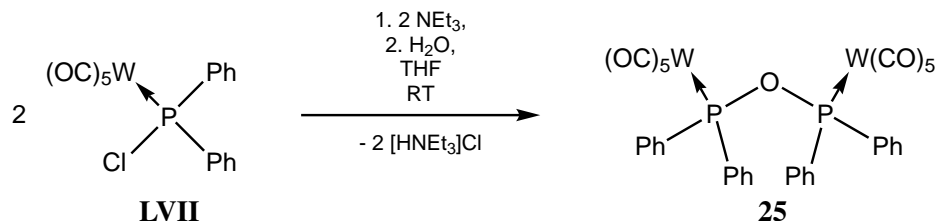


**Schema 3.14:** Thermolyse von Phosphankomplex **LXb** in Toluol bei 80 °C für 3 h unter Bildung von **25** und **26**.

Aus der Reaktionsmischung konnten nach Säulenchromatografie beide Verbindungen isoliert werden, jedoch war die Reinheit des zweiten Produkts (**26**) nicht für eine zufriedenstellende Charakterisierung ausreichend. Die Konstitution konnte jedoch zweifelsfrei bestimmt werden. Auch das erste Produkt (**25**) zeigte leichte Spuren einer noch enthaltenen Verunreinigung. Deshalb wurde versucht, die beiden Produkte über alternative Reaktionswege in hoher Reinheit zu erhalten. Der symmetrische Phosphan-komplex **25** ist eine schon beschriebene Verbindung, wurde jedoch auf einem anderen Wege erhalten und nur unvollständig durch <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und IR-Spektroskopie charakterisiert.<sup>[126]</sup> Eine Einkristallstrukturanalyse wurde nicht vorgenommen, jedoch konnte die Molekülstruktur im Einkristall des Chromderivates erhalten werden.

<sup>3</sup> Details dazu sind in Abschnitt 5.3.1 zu finden.

Die alternative Darstellung von Komplex **25** erfolgte aus dem Chlorphosphankomplex **LVII**<sup>[90b]</sup> durch basenunterstützte Hydrolyse mit einem halben Äquivalent Wasser, wie in Schema 3.15 dargestellt. Das Produkt wurde nach Aufreinigung durch Säulenchromatografie als farbloser Feststoff erhalten, der bei 189 °C schmilzt.



**Schema 3.15:** Darstellung von Komplex **25** durch Hydrolyse aus **LVII** unter Einsatz von  $\text{NEt}_3$ .

Die Signale der aromatischen *ortho*-Protonen der Phenylringe im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (in  $\text{CDCl}_3$ ) sind im Vergleich zu denen in **LXb** ca. 0,4 ppm zu höherem Feld verschoben.

Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **25** zeigt für alle Signale eine Pseudotriplettaufspaltung, welche in guter Näherung durch die Annahme eines  $\text{A}_2\text{X}_2$ -Spinsystems ( $\text{A} = ^{13}\text{C}$ ;  $\text{X} = ^{31}\text{P}$ ) erklärt werden kann, wie bereits in meiner Diplomarbeit gezeigt wurde.<sup>[89]</sup> Wird die Intensitätsverteilung der einzelnen Signale genauer betrachtet (siehe Abbildung A.7 in Abschnitt A.1.4), so ist ersichtlich, dass diese nicht einem normalen Triplett entspricht, sondern eine fast gleiche Intensität der einzelnen Linien aufweist. Durch Simulation des Spektrums<sup>4</sup> als ein  $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spinsystem ( $\text{A}, \text{A}' = ^{13}\text{C}$ ;  $\text{X}, \text{X}' = ^{31}\text{P}$ ), konnten Kopplungskonstanten erhalten werden, die das experimentelle Spektrum sehr gut abbilden, jedoch nur einen möglichen Lösungsansatz darstellen. So wird gefunden, dass die Kopplungskonstante eines Kohlenstoffkerns zum nächstgelegenen Phosphorkern deutlich größer ist, als der Wert zum weiter entfernten Phosphorkern, der leicht negativ ist. Auch muss eine Phosphor-Phosphor-Kopplung mit einbezogen werden, die in diesem Fall aus der Simulation des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums stammt und 64,64 Hz beträgt. Diese ist entscheidend für das Aussehen der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren und wird anschließend diskutiert. Tabelle 3.7 gibt die mittels Simulation berechneten Werte wieder.

**Tabelle 3.7:** Die aus der Simulation des  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **25** erhaltenen Kopplungskonstanten.  $^n J_{\text{P,C}}$  und  $^{n+2} J_{\text{P,C}}$  geben hierbei die Kopplungskonstanten zum nächsten respektive weiter entfernten Phosphoratome an.

C-Atom	$\delta_{\text{C}} / \text{ppm}$	$n$	$^n J_{\text{P,C}} / \text{Hz}$	$^{n+2} J_{\text{P,C}} / \text{Hz}$
<i>meta</i> - $\text{C}_{\text{Ph}}$	128,4	3	10,4	-0,6
<i>ortho</i> - $\text{C}_{\text{Ph}}$	131,3	2	15,0	-0,8
<i>para</i> - $\text{C}_{\text{Ph}}$	131,4	4	1,8	-0,4
<i>ipso</i> - $\text{C}_{\text{Ph}}$	139,0	1	42,0	-1,2
<i>cis</i> -CO	196,5	2	7,8	-0,3
<i>trans</i> -CO	198,8	2	29,4	-0,6

Für den symmetrischen Phosphankomplex **25** wird ein einfaches Aussehen des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums erwartet. Das Signalmuster des Singulett mit Satelliten ist aber höherer Ordnung und zeigt mehrere symmetrisch um das Hauptsignal verteilte Signale. Das Muster wurde schon in meiner Diplomarbeit erörtert. Dort wurde jedoch eine nicht korrekte Annahme gemacht, sodass ich hier eine Berichtigung

<sup>4</sup> Verwendung von  $g\text{NMR}$ <sup>[127]</sup>.

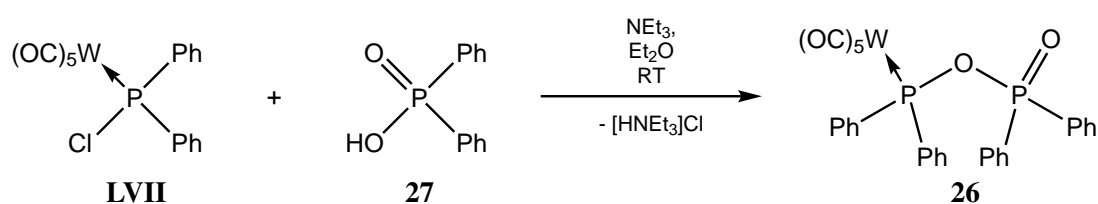
der Ergebnisse vornehmen möchte. Durch Simulation<sup>5</sup> konnte das Resonanzsignal von Komplex **25** als eine Überlagerung von drei Spinsystemen identifiziert werden. Zum einen ein  $A_2$ -Spinsystem ( $A = {}^{31}\text{P}$ ), welches das Isotopomer ohne NMR-aktiven Wolframkern  ${}^{183}\text{W}$  darstellt. Da dieses Isotop nur eine natürliche Häufigkeit von 14,31 % aufweist, liegt das zweite Spinsystem ABX ( $A, B = {}^{31}\text{P}$ ;  $X = {}^{183}\text{W}$ ) auch nur zu diesem geringen Anteil vor. In diesem Isotopomer ist ein NMR-aktiver Wolframkern an einen Phosphorkern gebunden. Wiederum ca. 2 % aller Isotopomere weisen an jedem Phosphorkern einen  ${}^{183}\text{W}$ -Kern auf, was ein  $AA'XX'$ -Spinsystem (mit  $A, A' = {}^{31}\text{P}$ ;  $X, X' = {}^{183}\text{W}$ ) darstellt. Die Simulation ergab folgende Werte:  ${}^1J_{\text{W,P}} = 300,98 \text{ Hz}$ ,  ${}^2J_{\text{P,P}} = 64,64 \text{ Hz}$  und  ${}^3J_{\text{W,P}} = 1,43 \text{ Hz}$ . In Abbildung A.8 in Abschnitt A.1.4 ist das  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit Zuordnung der Signale zu den drei Spinsystemen gezeigt.

Das EI-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak bei  $m/z = 1034,1$  (27 %) und die sukzessive Abspaltung aller CO-Moleküle. Bei  $m/z = 626,1$  liegt der Basispeak vor, der durch Abspaltung eines  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragmentes und dreier CO-Moleküle entsteht.

Im IR-Spektrum fällt neben den Banden für die C=O-Valenzschwingung ( $2072 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1996 \text{ cm}^{-1}$  und  $1904 \text{ cm}^{-1}$ ) die P–O–P-Valenzschwingung bei  $857 \text{ cm}^{-1}$  auf.

Die Kristallstruktur wurde schon während meiner Diplomarbeit erhalten, soll aber hier noch einmal gezeigt werden und dem Vergleich mit den schon bekannten Chrom-<sup>[126]</sup> und Molybdänderivaten<sup>[129]</sup> unterzogen werden. Die Verbindung **25** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die P–O-Bindungslängen zeigen mit  $1,636(4) \text{ \AA}$  und  $1,652(4) \text{ \AA}$  keinen signifikanten Unterschied zu der des analogen Molybdänderivates ( $d(\text{P}–\text{O}) = 1,6410(15) \text{ \AA}$ ), sind jedoch, je nach betrachteter Bindung, länger bzw. kürzer, als die entsprechenden Bindungen im Chromderivat mit  $1,614(9) \text{ \AA}$  respektive  $1,686(9) \text{ \AA}$ . Die Metall-Phosphor-Abstände zeigen denselben Trend der Zunahme der Bindungslängen – wie schon bei den P-OTEMP-substituierten Metallkomplexen – in der Reihenfolge  $\text{Cr} < \text{W} < \text{Mo}$ , wobei der Sprung vom Chrom- zum Wolframderivat am größten ausfällt ( $d(\text{P}–\text{Cr}) = 2,342(2) \text{ \AA}$  und  $2,373(1) \text{ \AA}$ ). Die Werte der Molybdänverbindung ( $d(\text{P}–\text{Mo}) = 2,4952(12) \text{ \AA}$ ) und des Wolframderivates liegen dicht beieinander ( $d(\text{P}–\text{W}) = 2,4823(12) \text{ \AA}$  respektive  $2,4920(13) \text{ \AA}$ ).

Die zweite, unsymmetrische Komplexverbindung (**26**) wurde als farbloser Feststoff in hoher Reinheit durch die Umsetzung von Diphenylphosphinsäure (**27**) mit **LVII** und einer Hilfsbase synthetisiert (Schema 3.16). Der Schmelzpunkt liegt bei  $128^\circ\text{C}$  und ist somit  $60^\circ\text{C}$  niedriger als der von **25**.

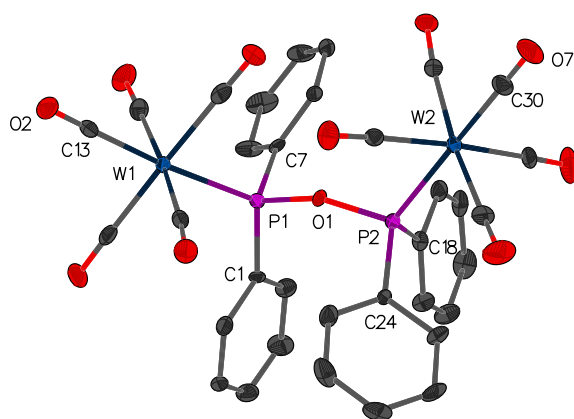


**Schema 3.16:** Darstellung von Komplex **26** durch Umsetzung mit **27** unter Einsatz von  $\text{NEt}_3$ .

Das  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zeigt die Signale der Phenylprotonen über einen Bereich von 6,90 ppm bis 7,00 ppm und 7,66 ppm bis 7,78 ppm verteilt, was den Erwartungswerten entspricht.

Auch im  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum fällt nichts Außergewöhnliches auf. Alle Signale liegen aufgrund der Kopplung zum jeweiligen Phosphoratom erwartungsgemäß als Dubletts vor. Hier können die  ${}^1J_{\text{P,C}}$ -Kopplungen einer  $\text{P}^{\text{V}}$ - sowie einer  $\text{P}^{\text{III}}$ -Spezies verglichen werden. Für die Kopplung zum P(O) beträgt diese  $137,5 \text{ Hz}$ , für die Kopplung zum P[W] jedoch nur  $41,0 \text{ Hz}$ , was auf die unterschiedliche Elektrodendichte an den Phosphoratomen zurückzuführen ist, welche beim  $\text{P}^{\text{III}}$ -Atom (P[W]) höher ist.

<sup>5</sup> Mit *WinDNMR*<sup>[128]</sup> und *gNMR*<sup>[127]</sup>.



**Abbildung 3.21:** Molekülstruktur von Komplex **25** im Einkristall, wobei die Ellipsoide eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angeben und nicht strukturelevante Wasserstoffatome der besseren Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt sind. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): P1–W1 2,4823(12), P2–W2 2,4920(13), P1–O1 1,652(4), P2–O1 1,636(4), P1–C1 1,811(4), P1–C7 1,810(4), P2–C18 1,805(4), P2–C24 1,818(4); W1–P1–O1 109,95(10), W2–P2–O1 110,74(11), W1–P1–C1 120,19(16), W1–P1–C7 110,61(15), W2–P2–C18 118,68(16), W2–P2–O1 112,69(15), O1–P1–C1 107,9(19), O1–P1–C7 102,6(2), C1–P1–C7 104,9(2), O1–P2–C18 107,0(2), O1–P2–C24 112,69(15), C18–P1–C24 103,6(2), P1–O1–P2 144,04(16).

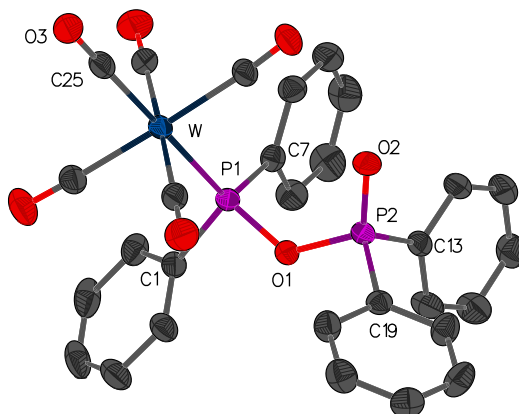
Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind zwei Signale zu sehen, welche eine Überlagerung eines AB- und ABX-Spinsystems (A, B =  $^{31}\text{P}$ ; X =  $^{183}\text{W}$ ) repräsentieren. Die resultierenden Dubletts bei 27,5 ppm und 126,3 ppm zeigen eine  $^2J_{\text{P-P}}$ -Kopplung von 38,6 Hz, wobei das bei tieferem Feld liegende Signal noch Satellitensignale ( $^1J_{\text{W,P}} = 296,2$  Hz) infolge der Kopplung zum  $^{183}\text{W}$ -Kern zeigt.

Das EI-Massenspektrum zeigt den bei  $m/z = 726,0$  erwarteten Molekülionenpeak nicht. Stattdessen wurde der Peak des Ions, welches durch Verlust eines CO-Moleküls entstanden ist, bei  $m/z = 698,0$  (1 %) gefunden. Weitere Fragmente entstanden durch den Verlust aller CO-Moleküle und durch Abspaltung von  $\text{W}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{O}^\bullet$  und eines Phenylradikals zum bei  $m/z = 108,0$  hervorgerufenen Basispeak. Bei der Ionisierung mittels LIFDI<sup>[130]</sup> konnte wiederum nur ein Peak bei  $m/z = 698,0$  gefunden werden. Eine mögliche Erklärung ist, dass durch eine Koordination des P=O-Sauerstoffatoms an das Wolframatom ein CO-Molekül substituiert wird. Denkbar ist aber auch der Verlust eines CO-Moleküls unter den im Massenspektrometer vorherrschenden Bedingungen.

Im IR-Spektrum treten die Banden für die C=O-Valenzschwingung bei  $2073\text{ cm}^{-1}$ ,  $1993\text{ cm}^{-1}$  und  $1917\text{ cm}^{-1}$  auf. Die Bande der P=O-Valenzschwingung liegt bei  $1234\text{ cm}^{-1}$ . Die P–O–P-Valenzschwingung weist einen Wert von  $893\text{ cm}^{-1}$  auf und ist im Vergleich zu Molekül **25**  $36\text{ cm}^{-1}$  zu höherer Energie verschoben, was einer stärkeren Bindung entspricht.

Aus einer gesättigten Diethyletherlösung konnte ein geeigneter Einkristall gewonnen werden, der per Röntgeneinkristallstrukturanalyse vermessen wurde und die Molekülstruktur bestätigen konnte (siehe Abbildung 3.22). Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Werden die zwei Teile des Moleküls getrennt voneinander betrachtet und mit Komplex **25** bzw. Phosphanoxid **2** verglichen, so zeigen sich keine signifikanten Unterschiede. Der P–O–P-Winkel ist in Komplex **26** mit  $127,40(14)^\circ$  deutlich spitzer als in Komplex **25** mit  $144,04(16)^\circ$ . Die Orientierung des Sauerstoffatoms O1 ist im Fall von Komplex **25** – durch die sterische Abstoßung der Metallfragmente hervorgerufen – in Richtung der  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragmente ausgerichtet. In Komplex **26** zeigt es jedoch von diesem weg, sodass sich das P=O-Sauerstoffatom dem Wolframatom annähert und eine gewisse Wechselwirkung möglich scheint. Dadurch wird auch eine Änderung der Summe der Bindungswinkel am Phosphoratom im Vergleich zu **25** hervorgerufen, die hier  $304,9^\circ$  für das  $\text{P}^{\text{III}}$ -Zentrum beträgt. Dieser Wert ist deutlich

kleiner als der Vergleichswert der zwei Phosphorzentren in **25** mit  $314,6^\circ$  bzw.  $323,3^\circ$ . Der Wert für das  $P^V$ -Zentrum ist aber mit  $315,2^\circ$  im Vergleich zu Phosphanoxid **2** ( $308,3^\circ$ ) signifikant vergrößert, womit das Phosphoratom in **26** eine weniger pyramidale Anordnung aufweist.



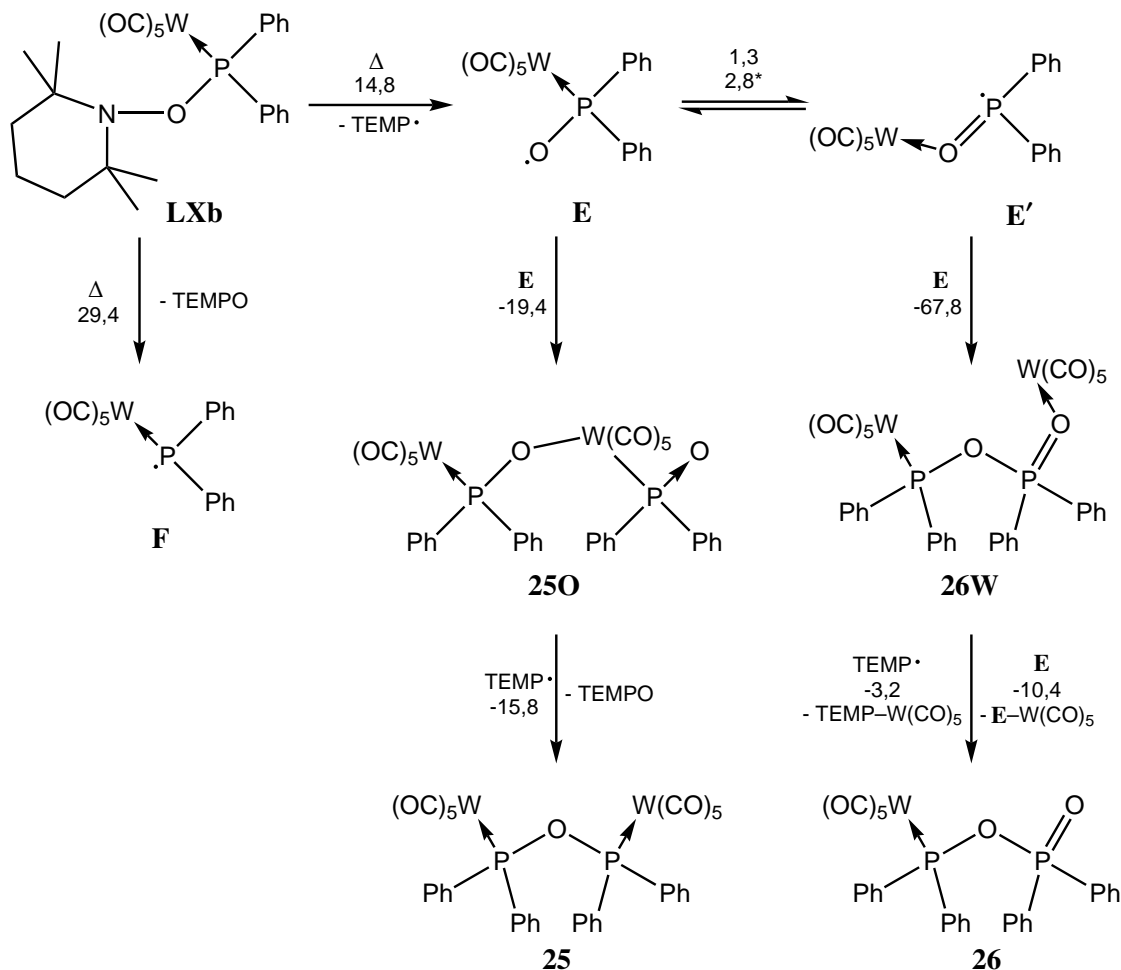
**Abbildung 3.22:** Molekülstruktur von Komplex **26** im Einkristall, wobei die Ellipsoide eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angeben und nicht strukturelevante Wasserstoffatome der besseren Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt sind. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in  $^\circ$ ): P1–W 2,4894(8), P2–O2 1,473(2), P1–O1 1,657(2), P2–O1 1,605(2), P1–C1 1,812(3), P1–C7 1,818(3), P2–C13 1,799(3), P2–C19 1,790(3); W–P1–O1 118,55(8), O2–P2–O1 113,03(13), W–P1–C1 111,42(10), W–P1–C7 119,08(11), O2–P2–C13 112,37(14), O2–P2–C19 115,28(14), O1–P1–C1 97,06(13), O1–P1–C7 102,66(13), C1–P1–C7 105,16(15), O1–P2–C13 106,60(13), O1–P2–C19 100,90(13), C13–P1–C19 107,73(15), P1–O1–P2 127,40(14).

### DFT-Berechnungen zur Bildung der Produkte **25** und **26** bei der Thermolyse von **LXb**

Da die Bildung der beiden Hauptprodukte der Thermolyse von **LXb** aus chemischer Sicht nicht trivial erscheint, wurden DFT-Berechnungen<sup>6</sup> durchgeführt, die den Zerfallsmechanismus darlegen, was in Schema 3.17 dargestellt ist.<sup>[125]</sup> Durch leichtes Erhitzen wird die O–N-Bindung in **LXb** homolytisch gespalten, was einen um  $14,8 \text{ kcal/mol}$  endergonischen Prozess darstellt und das Aminylradikal TEMP und den Phosphanoxylkomplex **E** freisetzt. Die P–O-Bindungsspaltung unter Bildung des Phosphanylkomplexes  $F^{[76]}$  und auch die direkte  $W(CO)_5$ - oder CO-Eliminierung stellen hoch endergonische Prozesse dar und sind somit nicht wahrscheinlich. Die beiden Radikale TEMP und **E** können keine stabilen Homodimere durch eine N–N respektive O–O-Bindung ausbilden oder ein  $W(CO)_5$ -Fragment aus **LXb** abstrahieren. Andererseits ist eine Wanderung der  $W(CO)_5$ -Gruppe innerhalb des Moleküls **E** vom Phosphor- zum Sauerstoffatom möglich, die in einer nur geringfügig instabileren, phosphorzentrierten Radikalspezies **E'** resultiert. Durch Radikalkupplung von zwei Phosphanoxylradikalen (**E**) über eine exergonische O–W-Kupplung kann der Komplex **25O** gebildet werden, der zwei relativ schwache O··W- und P··W-Bindungen aufweist, die nur eine Bindungsenergie von  $19,4 \text{ kcal/mol}$  bzw.  $10,9 \text{ kcal/mol}$  aufweisen. Durch Einwirkung des reaktiven TEMP-Radikals kann aus **25O** das terminale Sauerstoffatom entfernt und letztendlich **25** erzeugt werden. Die Gesamtreaktion ist mit  $-20,4 \text{ kcal/mol}$  stark exergonisch. Eine alternative Bildung von **25** ist durch einen O··P-Angriff des Radikals **E** an **LXb** möglich, gefolgt von einer TEMPO-Abspaltung, läuft jedoch über eine Energiebarriere von ca.  $24 \text{ kcal/mol}$  und ist somit kinetisch nicht konkurrenzfähig. Die Erzeugung von **26** startet mit der stark exergonischen ( $-67,8 \text{ kcal/mol}$ ) Kreuzkupplung zwischen **E** und **E'** unter Ausbildung der P–O–P-Bindung in **26W**. Hieraus kann in einem

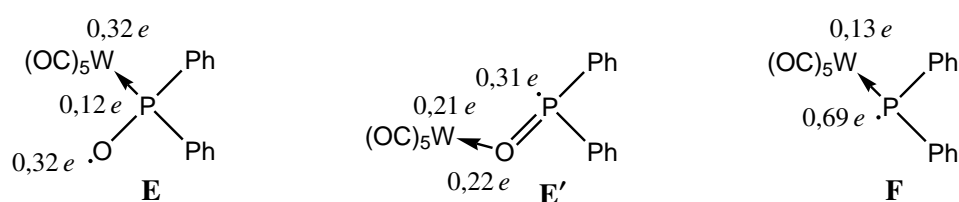
<sup>6</sup> Details dazu sind in Abschnitt 5.3.1 zu finden.

leicht exergonischen Prozess die  $W(CO)_5$ -Einheit durch das TEMP-Radikal entfernt und das beobachtete Produkt **26** gebildet werden. Der Angriff von Radikal **E** unter Entfernung des  $W(CO)_5$ -Fragmentes stellt einen  $-10,4 \text{ kcal/mol}$  exergonischen Schritt dar und kann ebenfalls Komplex **26** ergeben. Die Bildung des Letzteren ist insgesamt  $-54,9 \text{ kcal/mol}$  respektive  $-62,1 \text{ kcal/mol}$  exergonisch.



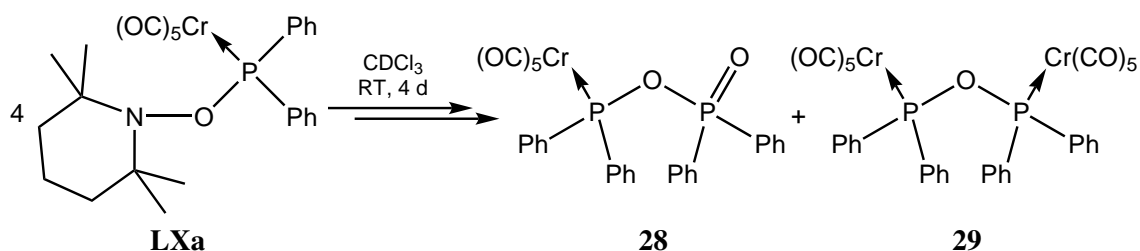
**Schema 3.17:** DFT-Berechnungen zum Zerfallsmechanismus von **LXb** unter Bildung der Komplexe **25** und **26**. Die Änderungen der Reaktionsenthalpien  $\Delta G$  und die Reaktionsbarrieren  $\Delta G^*$  (durch einen \* beim entsprechenden Wert gekennzeichnet) der einzelnen Reaktionsschritte sind über oder neben den Pfeilen gezeigt und werden in  $\text{kcal/mol}$  angegeben.

Von den Radikalintermediaten **E**, **E'** und **F** wurden auch die Spindichteverteilungen berechnet, die in Abbildung 3.23 gezeigt sind. In Phosphanoxykomplex **E** ist die Spindichte gleichermaßen zwischen dem Sauerstoffatom sowie dem Wolframfragment verteilt; nur wenig Spindichte ( $0,12 e$ ) ist auf dem Phosphoratom lokalisiert. In **E'** hat die Spindichte ein lokales Maximum auf dem Phosphoratom mit  $0,31 e$  und ist ansonsten zwischen dem Sauerstoffatom und dem Wolframfragment gleich verteilt. Für den bekannten Phosphanylkomplex **F**<sup>[76]</sup> wurde eine Verteilung des ungepaarten Elektrons von  $0,69 e$  auf dem Phosphoratom berechnet, mit nur einem kleinen Anteil auf dem Wolframfragment.

Abbildung 3.23: DFT-berechnete MULLIKEN-Spindichteverteilung in den Radikalen **E**, **E'** und **F**.

### Thermolyse des Phosphanchromkomplexes **LXa**

Nachdem die Thermolyse von **LXb** genau untersucht wurde und für das Chromderivat geringere Werte für die *BDEs* der P–O- aber vor allem der O–N-Bindung gefunden wurden, sollte auch dessen thermische Stabilität getestet werden. Komplex **LXa** zeigte schon bei RT in  $\text{CDCl}_3$  innerhalb von vier Tagen eine nahezu vollständige Zersetzung (noch ca. 7 % Edukt) in die zu den Wolframkomplexen **26** und **25** analogen Chromderivate **28** und **29**<sup>[126]</sup> (siehe Schema 3.18). Das Verhältnis der beiden Komplexe änderte sich jedoch im Vergleich zum Ergebnis des Wolframkomplexes **LXb** drastisch zugunsten des unsymmetrischen Komplexes **28**, der hier zu 74 % gebildet wurde.

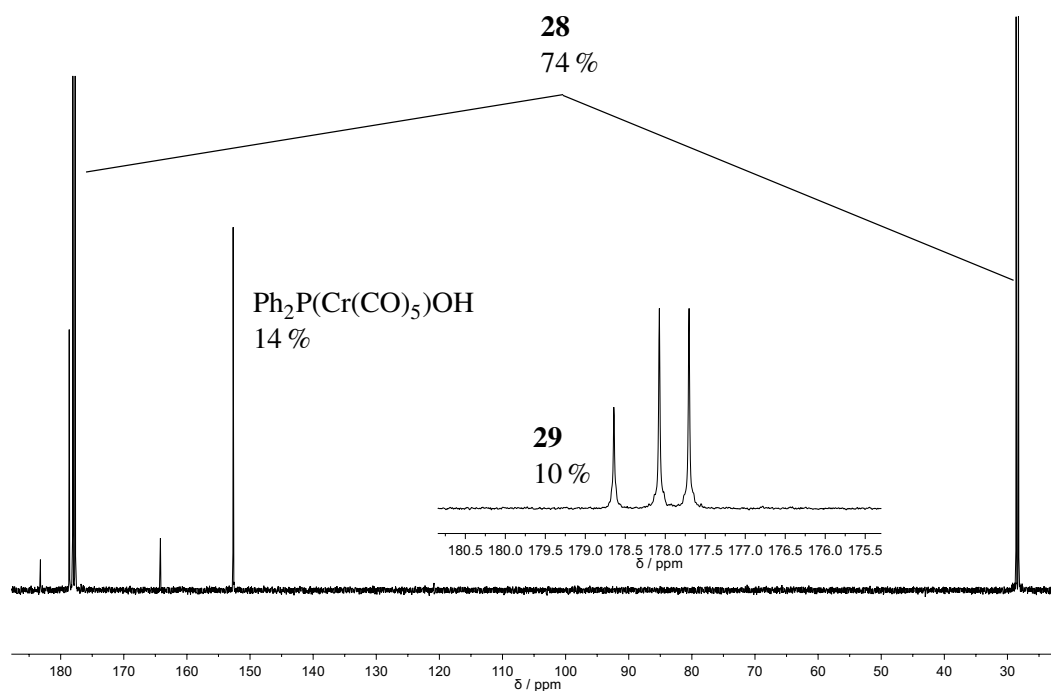
Schema 3.18: Thermolyse von Phosphanchromkomplex **LXa** in Toluol bei 80 °C für 3 h unter Bildung von **28** und **29**.

Das in Abbildung 3.24 gezeigte  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beinhaltet ein AB-Spinsystem bei 28,4 ppm und 177,9 ppm ( $^2J_{\text{P,P}} = 45,1$  Hz), welches Komplex **28** zugeordnet werden kann, da die Werte gut mit denen des Wolframderivates übereinstimmen. Die Verschiebung zu tieferem Feld des  $\text{P}^{\text{III}}$ -Signals beim Wechsel von Wolfram zu Chrom beträgt ca. 50 ppm, was innerhalb des typischen Deltawertes liegt. Auch der Vergleich mit der gemischtvalenten  $\text{P}^{\text{II}}\text{-P}^{\text{IV}}$ -Verbindung mit direkter P–P-Bindung ( $\delta_{\text{P}^{\text{II}}} = 34,1$  ppm,  $\delta_{\text{P}^{\text{IV}}} = 50,1$  ppm,  $^1J_{\text{P,P}} = 106$  Hz)<sup>[131]</sup> zeigt, dass es sich um die vorgeschlagene Verbindung handeln muss. Das Signal bei 152,7 ppm kann möglicherweise dem Hydroxyphosphankomplex zugeordnet werden<sup>7</sup>, ist jedoch nur in kleinen Mengen (14 %) vorhanden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind neben Signalen im aromatischen Bereich auch die für TEMP–H typischen Signale enthalten. Es kann jedoch nicht komplett ausgeschlossen werden, dass es sich um TEMP-Derivate anderer Art (z. B. die in den DFT-Rechnungen als Nebenprodukte vorgeschlagenen Moleküle) handelt.

Wurde **LXa** in Toluol für eine Stunde auf 50 °C erwärmt, so enthielt die Reaktionsmischung noch ca. 17 % des Eduktes. Weiteres Erwärmen auf 60 °C für eine weitere Stunde führte zu einer Mischung, die zu 46 % aus Komplex **28**, 22 % aus Komplex **29** und 32 % aus einer unbekanntem Verbindung mit einem Signal bei einer chemischen Verschiebung von 166,0 ppm bestand. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist in Abbildung A.9 in Abschnitt A.1.5 dargestellt.

<sup>7</sup> Der analoge Wolframkomplex wurde später isoliert – siehe Abschnitt 3.6.1 – und zeigt ein Signal bei einer chemischen Verschiebung im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 107,0 ppm in  $\text{CDCl}_3$ .

In beiden Fällen konnte gezeigt werden, dass sich das Reaktionsverhalten bezüglich einer Thermolyse deutlich von dem des Wolframderivates **LXb** unterscheidet. Die Bildung des unsymmetrischen Komplexes **28** ist klar bevorzugt, die Gründe dafür konnten bisher jedoch nicht aufgeklärt werden. Auch schien eine Isolierung der Verbindungen nicht sinnvoll, da das primäre Ziel der Nachweis radikalischer Verbindungen, im Speziellen der Phosphanoxykomplexe ist. Auch vor dem Hintergrund der theoretischen Berechnungen ist die Bildung der Produkte **28** und **29** ein klarer Hinweis auf die intermediäre Bildung des entsprechenden Phosphanoxykomplexes.

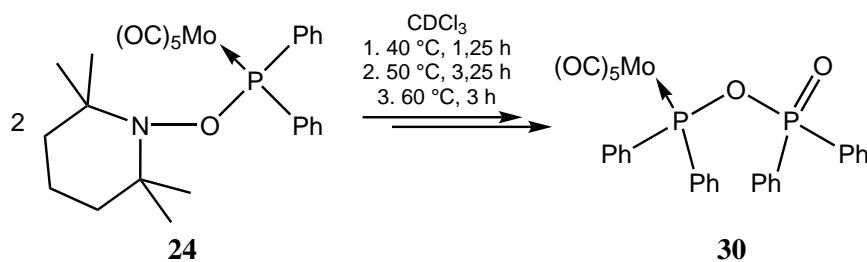


**Abbildung 3.24:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung der Zersetzung von **LXa** in  $\text{CDCl}_3$  nach 4 d bei RT.

### Thermolyse des Phosphanmolybdänkomplexes **24**

Erstaunlicherweise verhielt sich das Molybdänderivat **24** im Hinblick auf die Thermolyse in  $\text{CDCl}_3$  gänzlich anders als die beiden anderen Verbindungen **LXa,b**. Beim längeren Erhitzen im Bereich von  $40\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $60\text{ }^\circ\text{C}$  bildete sich zu 74 % der gemischte Phosphankomplex **30** (Schema 3.19), jedoch nicht der zu **25** und **29** analoge symmetrische Komplex. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (siehe Abbildung A.10 in Abschnitt A.1.6) kann das AB-Spinsystem ( $\delta_{\text{P}^{\text{III}}} = 153,1\text{ ppm}$ ,  $\delta_{\text{P}^{\text{V}}} = 28,6\text{ ppm}$ ,  $^2J_{\text{P,P}} = 38,3\text{ Hz}$ ) dem Produkt **30** zugeordnet werden. Ein weiteres Signal mit 16 % Anteil in der Mischung zeigt eine Resonanz bei  $123,6\text{ ppm}$  und könnte – wie im Falle des Chromderivates – der entsprechende Hydroxyphosphankomplex sein. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt zudem Signale, die dem Amin TEMP–H zugeordnet werden können. Das Ergebnis gibt auch hier einen deutlichen Hinweis auf das Vorhandensein des Phosphanoxykomplexes, der nach homolytischer O–N-Bindungsspaltung entsteht. Hier scheint der Mechanismus selektiv zu Gunsten eines Produkts abzulaufen, was aber ohne weitere quantenchemische Rechnungen vorerst nicht erklärt werden kann.





**Schema 3.19:** Thermolyse von Phosphankomplex **24** in  $CDCl_3$  bei Temperaturen von 40 °C bis 60 °C unter Bildung von **30**.

### 3.5 Nachweis des Phosphanoxylkomplexes $[(OC)_5W(Ph_2PO^\bullet)]$ (**E**)

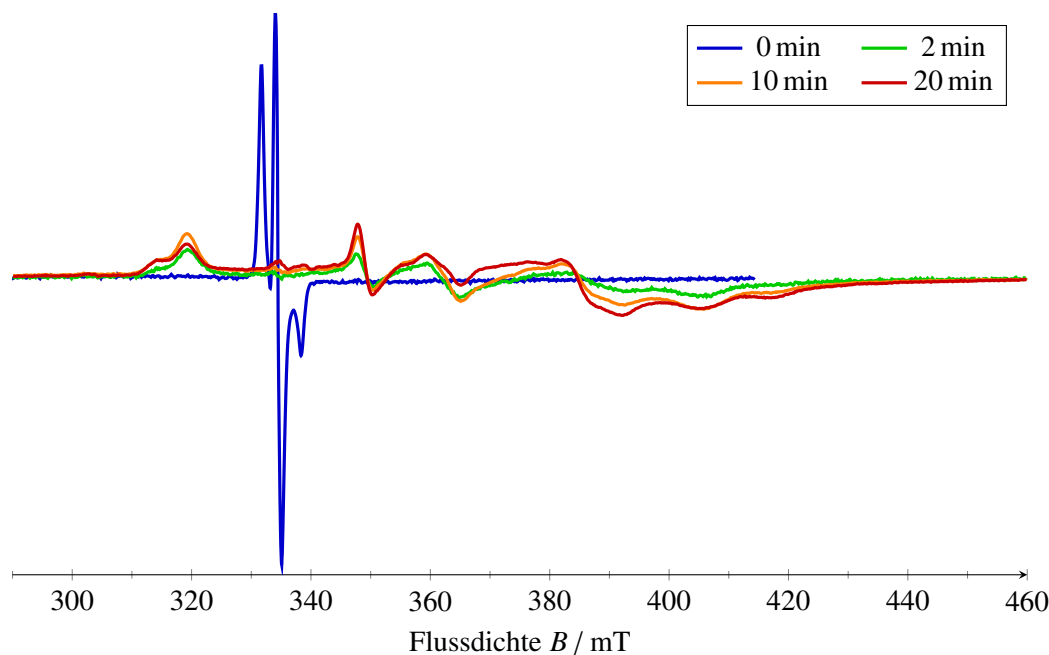
Wie im letzten Abschnitt gezeigt, ist beim Phosphanoxylkomplexradikal **E** ein beträchtlicher Anteil der Spindichte am Sauerstoffatom lokalisiert und sollte demnach als sauerstoffzentriertes Radikal reagieren können. Die Bildung der beiden Komplexe **25** und **26** gibt bereits einen ersten Hinweis auf die Existenz dieser intermediären offenschaligen Verbindung.

#### 3.5.1 Versuchter Nachweis von $[(OC)_5W(Ph_2PO^\bullet)]$ mittels ESR-Spektroskopie

Um auch einen spektroskopischen Nachweis des Radikals zu erhalten, wurden ESR-Messungen – mittels eines X-Band cw-ESR-Spektrometers – einer Lösung von **LXb** in deuteriertem Toluol ( $c = 1 \text{ mmol/L}$ ) bei 100 K vorgenommen.<sup>[125]</sup> Ein vor der Thermolyse aufgenommenes ESR-Spektrum<sup>8</sup> der gefrorenen Lösung zeigt ein Nitroxidsignal sehr geringer Intensität, welches einem Rest an TEMPO aus der Synthese zugeschrieben wurde. Der Anteil des Nitroxids variierte bei mehreren Versuchen und verschwand nach dem Erhitzen der Probe. Für die Thermolyse wurde die gefrorene Probe geschmolzen, für zwei Minuten auf 80 °C erhitzt, im Anschluss wieder in flüssigem Stickstoff gefroren und vermessen. Mehrere solcher Zyklen (schmelzen, erhitzen, einfrieren) wurden durchgeführt und nach jedem Zyklus wurde ein Spektrum aufgenommen. Die Spektren zeigen komplexe und breite Signale (Abbildung 3.25), deren Interpretation nicht gelang. Auch war die Intensität der gebildeten Signale unabhängig von der Startkonzentration des TEMPO-Restes. Die Intensität der anderen Signale nimmt im Verlauf der Reaktion zu und könnte, aufgrund der großen Signalbreiten, von einer Metallverbindung stammen. Dies würde für das Phosphanoxylkomplexradikal **E** zutreffen, wie an der (berechneten) Spindichte auf dem Wolframpentacarbonylfragment ersichtlich ist.

Während der Thermolyse wurden eindeutig Radikale gebildet, welche jedoch aufgrund der breiten/diffusen Signale nicht eindeutig identifiziert werden konnten. Deren Rolle im Prozess der Zersetzung kann momentan nicht abgeschätzt werden, da dafür zu wenige aufschlussreiche Daten zur Verfügung stehen. Auch nach Abschluss der Thermolyse konnten in der Lösung nach Erwärmen auf Raumtemperatur Hinweise für die Existenz von Radikalen gewonnen werden (siehe hierfür Abbildung A.32 in Abschnitt A.3), welche jedoch auch hier aufgrund des anisotropen Signalmusters nicht identifiziert werden konnten.

<sup>8</sup> Die Spektren wurden bei 9,39 GHz mit 10 mW Mikrowellenleistung und einer Amplitudenmodulation von 1 G aufgenommen.



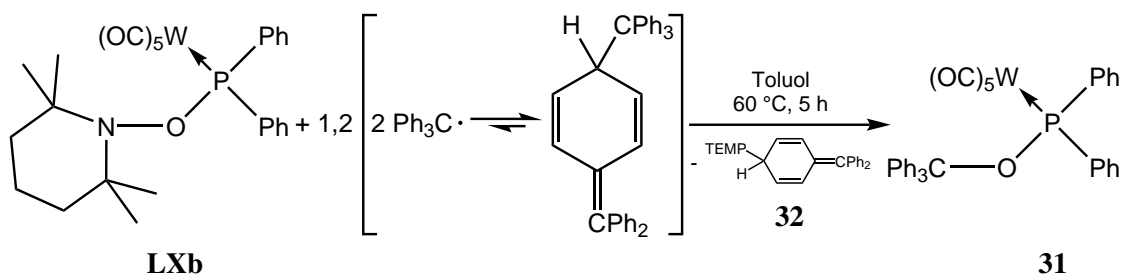
**Abbildung 3.25:** ESR-Spektren der Toluol- $d_8$ -Lösung nach erfolgter Thermolyse von **LXb** als Funktion der Reaktionszeit bei 100 K.

### 3.5.2 Chemischer Nachweis des Phosphanoxylkomplexes **E**

Auch wenn der Phosphanoxylkomplex **E** nicht per ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte, bot sich alternativ dazu der chemische Nachweis durch geeignete Abfangreaktionen an, bei denen die gebildeten Produkte als indirekter Beweis der Existenz von **E** dienen sollen.

#### Abfangen des Radikals **E** mit dem Tritylradikal

Der erste experimentelle Nachweis des intermediär auftretenden Phosphanoxylkomplexes **E** gelang durch die Reaktion mit dem Triphenylmethylradikal, welches auch Tritylradikal genannt wird. Hierzu wurde Komplex **LXb** mit dem Trityldimer<sup>[132]</sup> – auch als GOMBERG-Dimer bekannt – in Toluollösung auf 60 °C erhitzt. In Lösung dissoziiert das Trityldimer in zwei Tritylradikale, was durch frühere Untersuchungen belegt ist.<sup>[133]</sup> Die durchgeführten Untersuchungen zeigten, dass bei Verwendung von nur einem Äquivalent des Trityldimers noch etwa 10 % des Eduktes in der Lösung verblieben, die Reaktion jedoch selektiv das Heterokupplungsprodukt **31**<sup>[92]</sup> lieferte. Durch Verwendung eines leichten Überschusses (1,2 Äq.) des Dimers wird Komplex **31** laut  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum quantitativ gebildet (siehe Schema 3.20).



**Schema 3.20:** Reaktion des Komplexes **LXb** mit dem Trityldimer bei 60 °C für 5 h unter Bildung von **31**.

Das Produkt ist hydrolyseempfindlich und wurde durch mehrmalige Umkristallisation als farbloser Feststoff in 45 %iger Ausbeute erhalten, der bei 146 °C zu einer braunen Masse schmilzt.

Das in  $C_6D_6$  aufgenommene  $^1H$ -NMR-Spektrum zeigt die erwarteten 25 aromatischen Protonen im Bereich von 6,87 ppm bis 7,66 ppm.

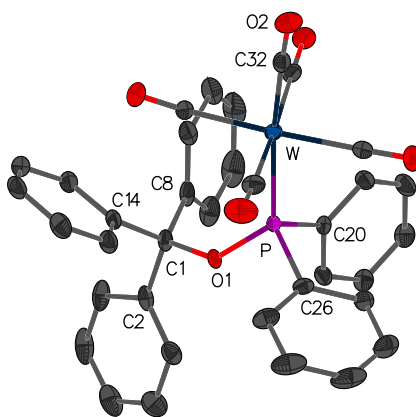
Im  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum sind die Signale der unterschiedlichen Phenylgruppen gut an ihrem Kopplungsmuster zu erkennen. Die Signale der Phenylgruppen am Phosphoratom weisen eine Dublettaufspaltung auf, die bei den  $CPh_3$ -Gruppen entfällt. Nur das Signal des zentralen Kohlenstoffatoms der  $CPh_3$ -Einheit bei 92,6 ppm und der *ipso*-Phenylkohlenstoffatome lassen eine Dublettaufspaltung zum Phosphor von 9,4 Hz respektive 2,8 Hz erkennen.

Der Komplex zeigt im  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett mit Satelliten bei 112,7 ppm mit einer Wolfram-Phosphor-Kopplungskonstanten von 291,4 Hz. Das Signal des Produkts im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum weist eine Kopplung von 10,6 Hz zu den *ortho*-Phenylprotonen auf.

Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit oder der leicht spaltbaren O– $CPh_3$ -Bindung der Verbindung konnte kein EI-Massenspektrum aufgenommen werden, welches den Molekülionenpeak enthält. Ein LIFDI-Massenspektrum zeigt den Peak bei  $m/z = 768,0$  mit sehr geringer Intensität (1 %). Ein weiterer Peak wird bei  $m/z = 525,0$  (6 %) gefunden, der dem Ion zugeordnet werden kann, welches durch die Abspaltung eines Tritylradikals entstanden ist.

Die Banden der C=O-Valenzschwingung im IR-Spektrum liegen bei  $2069\text{ cm}^{-1}$ ,  $1972\text{ cm}^{-1}$  und  $1912\text{ cm}^{-1}$ . Außerdem kann der intensiven Bande bei  $970\text{ cm}^{-1}$  die P–O-Valenzschwingung zugeordnet werden.

Aus einer gesättigten *n*-Pentanlösung konnte ein geeigneter Einkristall erhalten werden. Die Vermessung mittels Röntgenbeugung ergab die in Abbildung 3.26 dargestellte Molekülstruktur, welche in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  kristallisierte. Die P–W-Bindung ist mit  $2,5282(7)\text{ \AA}$  signifikant länger als die vergleichbare Bindung in **LXb** ( $2,5194(6)\text{ \AA}$ ). Im Vergleich dazu ist die P–O-Bindung hier mit  $1,628(2)\text{ \AA}$  deutlich kürzer ( $1,6392(16)\text{ \AA}$ ). Die Summe der Bindungswinkel am Phosphor (ohne das  $W(CO)_5$ -Fragment) ist mit  $299,5^\circ$  kleiner als in **LXb** mit  $308,3^\circ$ , was mit dem sterischen Anspruch der Tritylgruppe und der daraus resultierenden Abstoßung mit dem  $W(CO)_5$ -Fragment zu begründen ist.

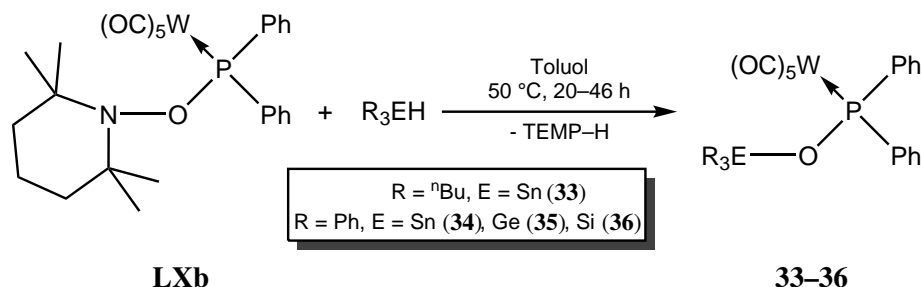


**Abbildung 3.26:** Molekülstruktur von Komplex **31** im Einkristall, wobei die Ellipsoide eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angeben und nicht strukturelevante Wasserstoffatome der besseren Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt sind. Ausgewählte Bindungslängen (in  $\text{\AA}$ ) und -winkel (in  $^\circ$ ): P–W  $2,5282(7)$ , P–O1  $1,628(2)$ , P–C20  $1,822(3)$ , P–C26  $1,888(3)$ , O1–C1  $1,460(3)$ , C1–C2  $1,539(4)$ , C1–C8  $1,539(4)$ , C1–C14  $1,540(4)$ ; W–P–O1  $125,56(7)$ , W–P–C20  $118,60(8)$ , W–P–C26  $108,05(8)$ , O1–P–C20  $103,52(11)$ , O1–P–C26  $95,61(11)$ , C20–P–C26  $100,34(12)$ , O1–C1–C2  $104,6(2)$ , O1–C1–C8  $110,25(19)$ , O1–C1–C8  $107,9(2)$ , C2–C1–C8  $111,0(2)$ , C2–C1–C14  $108,1(2)$ , C8–C1–C14  $114,5(2)$ , P–O1–C1  $131,96(16)$ .

Auch zu dieser Reaktion wurden DFT-Berechnungen durchgeführt.<sup>[92]</sup> Diese lassen erkennen, dass die Spaltung des GOMBERG-Dimers in THF-Lösung um  $-7,3 \text{ kcal/mol}$  exergonisch ist und spontan abläuft. Um die O–N-Bindung homolytisch zu spalten, muss thermische Energie von  $14,8 \text{ kcal/mol}$  zugeführt werden. Die entstandenen Radikale, der Phosphanoxykomplex **E** und das TEMP-Radikal, reagieren mit den Tritylradikalen zu den beobachteten Produkten **31** und **32**. Während **31** durch eine  $-22,9 \text{ kcal/mol}$  exergonische Heterokupplung zwischen dem Sauerstoffzentrum von **E** und dem zentralen Kohlenstoffatom des Tritylradikals (berechnete Spindichten auf den zentralen, *para*- und *ortho*-C-Atomen:  $0,59 e$ ,  $0,12 e$  respektive  $0,11 e$ ) gebildet wird, ist eine solche Kupplung zwischen dem TEMP- und Tritylradikal mit  $6,8 \text{ kcal/mol}$  endergonisch, was auf die starke sterische Abschirmung zurückzuführen ist. Stattdessen findet die Radikaladdition von TEMP an der *para*- bzw. *ortho*-Position des Tritylradikals statt, welche exergonisch ( $-7,3 \text{ kcal/mol}$ ) bzw. endergonisch ( $4,1 \text{ kcal/mol}$ ) ist und im Fall der *para*-Kupplung zu der chinoiden Struktur des Produkts **32** führt, welches zweifelsfrei mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionsmischung (Abbildung A.11) identifiziert wurde. Die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten sind in Abschnitt A.1.7 aufgeführt.

### Abfangen des Radikals **E** mit Triorganyltetrelhydriden

Nachdem zweifelsfrei der Nachweis des Radikalkomplexes **E** mittels der Kreuzkupplung mit einem Tritylradikal gelang, wurden weitere Abfangreaktionen getestet, darunter auch Tetrelhydride  $\text{R}_3\text{EH}$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ). Ein allgemeines Reaktionsschema ist in Schema 3.21 dargestellt.



**Schema 3.21:** Reaktion des Komplexes **LXb** mit verschiedenen Tetrelhydriden bei  $50^\circ\text{C}$  in Toluol unter Bildung von **33–36**.

Zuerst wurde die Reaktion von **LXb** mit Tri-*n*-butylstannan<sup>[134]</sup> getestet, welches als Wasserstoffatomdonor wirkt und bei dem das transient gebildete Stannylnradikal als effektiver Radikalfänger agieren kann.

Die Reaktion der beiden Verbindungen in Toluol begann bereits bei RT und ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte nach 19 Tagen eine selektive, 63 %ige Umwandlung zu Komplex **33**. Durch leichtes Erwärmen der Lösung auf  $50^\circ\text{C}$  erfolgte die vollständige Umwandlung innerhalb von 36 h. Die Extraktion mit *n*-Pentan und Waschen bei tiefer Temperatur ergab ein oranges Öl.<sup>[125]</sup> Das als Nebenprodukt anfallende Amin TEMP–H konnte mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie in einer anderen Reaktionslösung in einem 1:1-Verhältnis zum Produkt detektiert werden. Das entsprechende Spektrum ist in Abbildung A.12 in Abschnitt A.1.8 abgebildet.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der gereinigten Verbindung **33** in  $\text{CDCl}_3$  zeigt das erwartete Signalmuster der *n*-Butylgruppen und Signale im aromatischen Bereich. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigen die Signale der *n*-Butylgruppen Kopplungen zu den beiden NMR-aktiven Zinn-Isotopen  $^{117}\text{Sn}$  und  $^{119}\text{Sn}$ , die als Satellitensignale auftreten. Die Signale der Phenylkohlenstoffatome treten aufgrund der Kopplung zum Phosphorkern als Dubletts auf.

Die chemische Verschiebung im  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum liegt bei 101,5 ppm als Singulett mit Satelliten vor und zeigt neben der direkten Wolfram-Phosphor-Kopplung von 278,5 Hz noch die  $^2J$ -Kopplungen zu den Zinnkernen mit 152,1 Hz ( $^{119}Sn$ ) und 145,9 Hz ( $^{117}Sn$ ). Das Signal im  $^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR-Spektrum liegt als Dublett bei 142,2 ppm vor.

Der Molekülionenpeak im EI-Massenspektrum bei  $m/z = 814,1$  (2 %) beweist das Vorhandensein der Verbindung. Als Fragmente wurden weiterhin der Verlust der CO-Moleküle und von  $^nBu$ -Einheiten nachgewiesen.

Im IR-Spektrum werden die Banden bei  $2067\text{ cm}^{-1}$ ,  $1976\text{ cm}^{-1}$  und  $1900\text{ cm}^{-1}$  den C=O-Valenzschwingungen zugeordnet. Die P–O-Valenzschwingung tritt bei  $945\text{ cm}^{-1}$  auf. Bei  $529\text{ cm}^{-1}$  ist die Sn–O-Valenzschwingung zu sehen.

Um ein Abfangprodukt zu erhalten, welches möglicherweise eine höhere Neigung zur Kristallisation besitzt, wurde Triphenylzinnhydrid als Reagens ausgewählt. Auch hier konnte durch Erhitzen in Toluol auf  $50\text{ }^\circ\text{C}$  für 41 h in einer quantitativen Reaktion mit Komplex **LXb** das zu **33** analoge Produkt **34** erhalten werden.<sup>[125]</sup> Aus einer anderen Reaktionslösung konnte auch hier mittels  $^1H$ -NMR-Spektroskopie (Abbildung A.13 in Abschnitt A.1.8) das Amin TEMP–H in äquivalenter Menge zum Produkt nachgewiesen werden. Nach Säulenchromatografie bei tiefer Temperatur konnte aus der braunen Reaktionslösung ein farbloser Feststoff in moderater Ausbeute (37 %) isoliert werden, der eine Schmelztemperatur von  $107\text{ }^\circ\text{C}$  aufweist.

Das in  $C_6D_6$  aufgenommene  $^1H$ -NMR-Spektrum zeigt alle Signale der Phenylprotonen im aromatischen Bereich von 6,86 ppm bis 7,58 ppm.

Die Unterscheidung der Phenylkohlenstoffatome im  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum gelingt auch hier durch den Vergleich der Multiplizitäten. Für die Signale der Substituenten am Phosphoratom ist eine Dublettaufspaltung zu sehen, die es am Zinnatom nicht gibt. Dort kann die Zuordnung über die Satellitensignale zu den Zinnisotopen erfolgen.

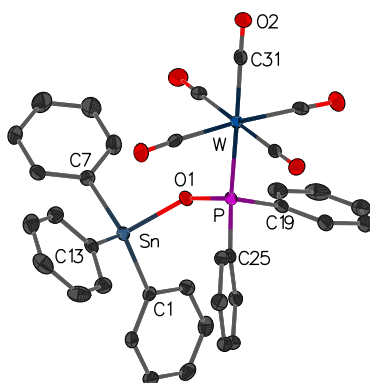
Im  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum wird ein Singulett bei 107,2 ppm mit Wolfram- und Zinn-Satelliten ( $^1J_{W,P} = 281,3\text{ Hz}$ ,  $^2J_{Sn,P} = 165,0\text{ Hz}$  für  $^{119}Sn$  und  $^2J_{Sn,P} = 157,8\text{ Hz}$  für  $^{117}Sn$ ) beobachtet. Das  $^{31}P$ -NMR-Spektrum zeigt ein Quintett von Quintetts aufgrund der Kopplung zu je vier *ortho*- und *meta*-Phenylprotonen (10,6 Hz und 1,8 Hz). Bei  $-81,5\text{ ppm}$  ist die Resonanz des Zinnatoms als Dublett im  $^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zu sehen.

Das EI-Massenspektrum beinhaltet den Molekülionenpeak bei  $m/z = 874,0$  (11 %) und daraus folgend sind weitere Fragmentionen-Peaks nach Abspaltung der CO-Moleküle sichtbar. Der Basispeak wird von  $[^{120}SnPh_3]^+$  bei  $m/z = 351,0$  repräsentiert.

Im IR-Spektrum sind drei Banden der C=O-Valenzschwingungen bei  $2067\text{ cm}^{-1}$ ,  $1974\text{ cm}^{-1}$  und  $1907\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Die Banden der P–O- und Sn–O-Valenzschwingungen liegen bei  $932\text{ cm}^{-1}$  respektive  $531\text{ cm}^{-1}$ .

Des Weiteren konnte eine Röntgeneinkristallstrukturbestimmung mit einem, aus einer gesättigten Diethyletherlösung gewonnenen, Einkristall die Molekülstruktur (Abbildung 3.27) bestätigen, die in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  vorliegt. Der Vergleich einiger Daten wird in diesem Kapitel mit den isostrukturellen Tetrelderivaten durchgeführt.

Die Reaktion des Germaniumderivates  $Ph_3GeH$  mit **LXb** wurde in gleicher Weise durchgeführt wie zuvor mit dem Zinnderivat. Die für 41 h auf  $50\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzte Reaktionsmischung in Toluol ergab das Produkt **35** laut  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Integration zu 95 %. Wie schon bei den Reaktionen der Zinnhydride konnte auch hier das Amin TEMP–H als Nebenprodukt in einem 1:1-Verhältnis (Abbildung A.14 in Abschnitt A.1.8) zum gebildeten Produkt nachgewiesen werden. Nach Aufreinigung der braunen Reaktionsmischung mittels Tieftemperatursäulenchromatografie konnte das Produkt als farbloser Feststoff in moderater Ausbeute



**Abbildung 3.27:** Molekülstruktur von Komplex **34** im Einkristall, wobei die Ellipsoide eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angeben und nicht strukturelevante Wasserstoffatome der besseren Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt sind. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): P–W 2,4981(5), P–O1 1,5822(13), P–C19 1,821(2), P–C25 1,832(2), O1–Sn 2,0279(13), Sn–C1 2,123(2), Sn–C7 2,135(2), Sn–C13 2,1200(19); W–P–O1 111,59(6), W–P–C19 111,97(7), W–P–C25 119,86(6), O1–P–C19 103,18(8), O1–P–C25 106,56(8), C19–P–C25 102,04(9), O1–Sn–C1 99,03(6), O1–Sn–C7 96,98(7), O1–Sn–C13 108,62(6), C1–Sn–C7 118,84(7), C1–Sn–C13 117,91(8), C7–Sn–C13 111,59(8), P–O1–Sn 139,98(8).

von 36 % isoliert werden. Der Schmelzpunkt liegt mit 146 °C deutlich über dem des Zinnderivates **34** (107 °C), weist aber den gleichen Wert wie das Kohlenstoffanalogon **31** auf.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der isolierten Verbindung **35** gibt es keinen signifikanten Unterschied zu **34**. Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt für die Signale der Phenylgruppen am Phosphoratom eine Dublettaufspaltung, was für diejenigen am Germaniumatom nicht der Fall ist.

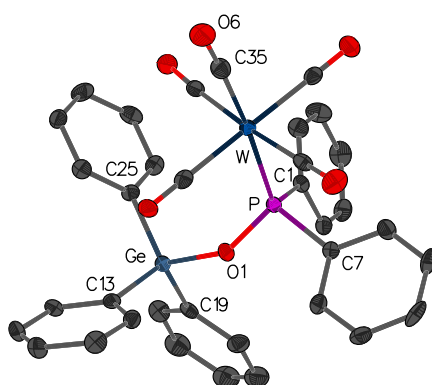
Ein Singulett bei 110,7 ppm mit Wolfram-Satelliten und einer Kopplungskonstanten von 287,4 Hz wird im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt auch hier ein Quintett von Quintetts aufgrund der Aufspaltung zu den jeweils vier *ortho*- und *meta*-Phenylprotonen (10,9 Hz und 1,8 Hz).

Im EI-Massenspektrum kann der Peak bei  $m/z = 872,9$  (13 %) dem Molekülion zugeordnet werden. Weitere Fragmentationen-Peaks entstehen durch die Abspaltung von drei CO-Molekülen bei  $m/z = 743,9$  (Basispeak) und durch das Kation  $[\text{}^{74}\text{GePh}_3]^+$  bei  $m/z = 305,0$  (100 %).

Das IR-Spektrum zeigt die C=O-Valenzschwingungen bei  $2070\text{ cm}^{-1}$ ,  $1977\text{ cm}^{-1}$  und  $1917\text{ cm}^{-1}$ . Die P–O- und Ge–O-Valenzschwingungen werden durch Banden bei  $937\text{ cm}^{-1}$  respektive  $596\text{ cm}^{-1}$  abgebildet.

Ein geeigneter Einkristall zur Vermessung per Einkristallstrukturanalyse konnte aus einer gesättigten Diethyletherlösung durch langsames Verdunsten erhalten und die Molekülstruktur bestätigt (Abbildung 3.28) werden. Die Molekülstruktur liegt in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  vor.

Im Gegensatz zu den analogen Reaktionen zeigte die Umsetzung von **LXb** mit einem Äquivalent  $\text{Ph}_3\text{SiH}$  ein anderes Reaktionsverhalten. Nach dem Erhitzen einer Mischung der beiden Reagenzien in  $\text{C}_6\text{D}_6$  auf 50 °C war nach 17 h eine Umwandlung von 68 % (laut  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Integration) in das gewünschte Produkt **36** erfolgt. In der Reaktionsmischung waren daneben das Edukt sowie die Komplexe **25** und **26** mit etwa 10 % enthalten. Auch konnte die Bildung des Amins TEMP–H im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in äquivalenter Menge zum Produkt beobachtet werden (siehe Abbildung A.15 in Abschnitt A.1.8). Durch den Einsatz von zwei Äquivalenten des Silans konnte eine Zunahme der Selektivität erreicht und die Ausbeute in der Reaktionsmischung auf 91 % gesteigert werden. Nach Aufarbeitung der braunen Lösung mittels Säulenchromatografie bei tiefer Temperatur konnte ein farbloser Feststoff in einer Ausbeute von



**Abbildung 3.28:** Molekülstruktur von Komplex **35** im Einkristall, wobei die Ellipsoide eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angeben und nicht strukturelevante Wasserstoffatome der besseren Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt sind. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): P–W 2,4945(11), P–O1 1,600(3), P–C1 1,830(4), P–C7 1,827(4), O1–Ge 1,809(3), Ge–C13 1,939(4), Ge–C19 1,932(4), Ge–C25 1,932(4); W–P–O1 116,61(11), W–P–C1 118,46(14), W–P–C7 111,85(14), O1–P–C1 105,43(18), O1–P–C7 99,54(17), C1–P–C7 102,45(18), O1–Ge–C13 102,24(15), O1–Ge–C19 103,87(15), O1–Ge–C25 112,34(16), C13–Ge–C19 115,74(17), C13–Ge–C25 111,67(16), C19–Ge–C25 110,47(16), P–O1–Ge 140,67(17).

45 % erhalten werden. Mit 159 °C liegt der Schmelzpunkt über dem des Germaniumderivates.

Für das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  wurden keine signifikanten Änderungen zu den vergleichbaren Derivaten **31**, **34–36** gefunden. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann die Unterscheidung der Signale der Phenylgruppen anhand der Dublettaufspaltung zum Phosphoratom erfolgen, die für die  $\text{SiPh}_3$ -Gruppen nicht vorhanden ist.

Das  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt das Resonanzsignal von **36** bei –12,7 ppm, welches eine Dublettaufspaltung zum Phosphoratom von 19,0 Hz zeigt.

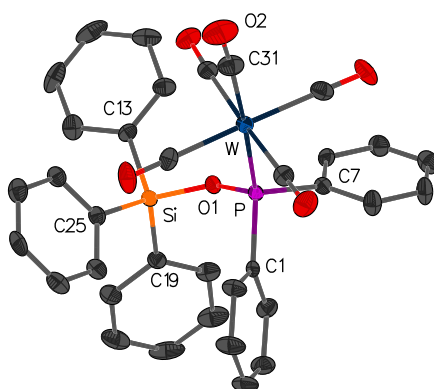
Die chemische Verschiebung des Resonanzsignals im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liegt bei 112,1 ppm und zeigt eine direkte Wolfram-Phosphor-Kopplung mit einer Kopplungskonstanten von 293,1 Hz. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist wieder eine Kopplung des Phosphorkerns zu den *ortho*- und *meta*-Phenylprotonen mit 11,2 Hz respektive 2,0 Hz als Quintett von Quintetts zu sehen.

Der Molekülionenpeak bei  $m/z = 784,1$  (11 %) kann dem Produkt zugeordnet werden. Der Basispeak kommt durch die Abspaltung der fünf CO-Moleküle ( $m/z = 644,1$ ) zustande. Auch das  $\text{SiPh}_3$ -Kation wird mit 17 % im Spektrum bei  $m/z = 259,1$  nachgewiesen.

Die Banden der C=O-Valenzschwingungen liegen bei  $2074\text{ cm}^{-1}$ ,  $1983\text{ cm}^{-1}$  und  $1921\text{ cm}^{-1}$ . Für die Si–O- und P–O-Valenzschwingung können Werte von  $1116\text{ cm}^{-1}$  respektive  $978\text{ cm}^{-1}$  ermittelt werden.

Die durch Vermessung eines Einkristalls mittels Röntgenbeugung erhaltene Molekülstruktur bestätigt den Aufbau von **36** im Festkörper, was in Abbildung 3.29 dargestellt ist. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ .

Da alle bislang vorgestellten Produkte der Abfangreaktion mit den Triphenyltetrelhydriden isostrukturell sind, bietet sich ein Vergleich einiger Strukturdaten sowie spektroskopischer Daten an. Der Vergleich der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten zeigt, dass sich die chemischen Verschiebungswerte zwischen den Kohlenstoff-, Silizium- und Germanium-Derivaten nur marginal unterscheiden. Einzig das Zinn-Derivat zeigt einen deutlich zu höherem Feld verschobenen Wert (siehe Tabelle 3.8). Bei den Wolfram-Phosphor-Kopplungskonstanten findet eine Abnahme in der Reihenfolge  $\text{Si} > \text{C} > \text{Ge} > \text{Sn}$  statt. Dies lässt die Annahme zu, dass das Phosphoratom des Zinnderivates **34** die größte Elektronendich-



**Abbildung 3.29:** Molekülstruktur von Komplex **36** im Einkristall, wobei die Ellipsoide eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angeben und nicht strukturelevante Wasserstoffatome der besseren Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt sind. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): P–W 2,4866(9), P–O1 1,609(2), P–C1 1,835(4), P–C7 1,822(4), O1–Si 1,662(2), Si–C13 1,874(4), Si–C19 1,863(4), Si–C25 1,873(4); W–P–O1 115,66(10), W–P–C1 119,39(12), W–P–C7 113,02(12), O1–P–C1 104,08(15), O1–P–C7 99,62(15), C1–P–C7 102,49(16), O1–Si–C13 105,43(15), O1–Si–C19 107,29(15), O1–Si–C25 112,24(15), C13–Si–C19 112,40(16), C13–Si–C25 109,99(16), C19–Si–C25 109,44(16), P–O1–Si 146,27(17).

te aufweist, was zum einen durch die geringste chemische Verschiebung, aber auch durch die kleinere Kopplungskonstante zum Wolframkern untermauert wird. Für die Carbonylkohlenstoffe sollte dieser Trend auch an den chemischen Verschiebungen erkennbar sein, denn ein basischeres Phosphoratom an einem  $W(CO)_5$ -Fragment sollte den  $\pi$ -Rückbindungsanteil vom Wolfram zum Kohlenstoff erhöhen, was zu einem höheren paramagnetischen Anteil führt und schlussendlich zu einer Verschiebung des Signals zu tieferem Feld.<sup>[135]</sup> Ein Vergleich der Werte der erhaltenen Verbindungen zeigt, dass dieser Trend nur marginal zu erkennen ist; demnach kann dem Komplex **34** die höchste Basizität zugeordnet werden. Im IR-Spektrum lassen sich keine signifikanten Unterschiede der C=O-Valenzschwingungen erkennen.

**Tabelle 3.8:** Vergleich der  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR- und  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-spektroskopischen Daten (in  $C_6D_6$ ) der Carbonylgruppen der Komplexe **31** und **34–36** (E = C, Sn, Ge, Si).

Nº (E)	$\delta_P$ / ppm	$^1J_{W,P}$ / Hz	$\delta_C$ ( <i>cis</i> -CO) / ppm	$\delta_C$ ( <i>trans</i> -CO) / ppm
<b>31</b> (C)	112,7	291,4	197,5	199,2
<b>36</b> (Si)	112,1	293,1	197,3	199,5
<b>35</b> (Ge)	110,7	287,4	197,6	200,9
<b>34</b> (Sn)	101,5	281,3	198,3	200,9

Aus den Molekülstrukturen sollte sich die relative Größe der  $\pi$ -Rückbindung vom Wolfram zum CO in unterschiedlichen W–C- und C–O-Bindungslängen zum *trans*-CO bemerkbar machen. Die in Tabelle 3.9 dargestellten Bindungslängen und -winkel offenbaren jedoch keine signifikanten Differenzen. Die P–W-Bindungslängen nehmen in der Reihenfolge Si < Ge < Sn < C zu. Dies kann auch an der Summe der Bindungswinkel am Phosphoratom (ohne die  $W(CO)_5$ -Einheit) abgelesen werden, die mit der Zunahme der P–W-Bindungslänge korreliert und demselben Trend folgt. Hier ist das Kohlenstoffderivat wieder die Ausnahme, da es den kleinsten Wert aufweist und somit aus der Reihe fällt. Für die P–O-Bindungslängen wird eine Zunahme beim Gang vom leichtesten zum schwersten Homologen in der Reihe beobachtet (C < Si = Ge < Sn), wobei sich die Werte für die Silizium- und Zinnderivate nicht



signifikant unterscheiden. Dies kann mit der Zunahme des sterischen Anspruchs des sperrigen  $EPh_3$ -Restes begründet werden. Es ist eindeutig zu sehen, dass die Länge der O–E-Bindung mit abnehmendem Atomradius in der Reihenfolge  $Sn > Ge > Si > C$  ebenfalls kleiner wird. Eine Betrachtung der P–O–E-Bindungswinkel zeigt, dass diese in der Reihe  $C < Sn < Ge < Si$  zunehmen, wobei der kleinste Wert von ca.  $132^\circ$  für  $E = C$  auftritt. Berechnungen zufolge ist dafür das Fehlen passender, leerer d-Valenzorbitale verantwortlich, die für die schwereren Tetrelemente vorhanden sind, um  $\pi$ -Elektronen aus dem 2p-Valenzorbital des zentralen Sauerstoffatoms aufzunehmen. Dies ist auch konsistent mit dem größten P–O–E-Winkel für  $E = Si$ , da hier die höchste  $O(2p) \rightarrow E(nd)$   $\pi$ -Elektronendonierung erwartet wird, was auf niedrig liegende Silizium 3d-Orbitale zurückzuführen ist und in einer kurzen O–Si-Bindung resultiert. Infolge einer ähnlichen  $O(2p) \rightarrow P(3d)$   $\pi$ -Elektronendonierung, kann der P–O–E-Einheit ein gewisser Charakter eines konjugierten  $\pi$ -Systems zugesprochen werden, was auch durch die großen Bindungswinkel bewiesen wird.

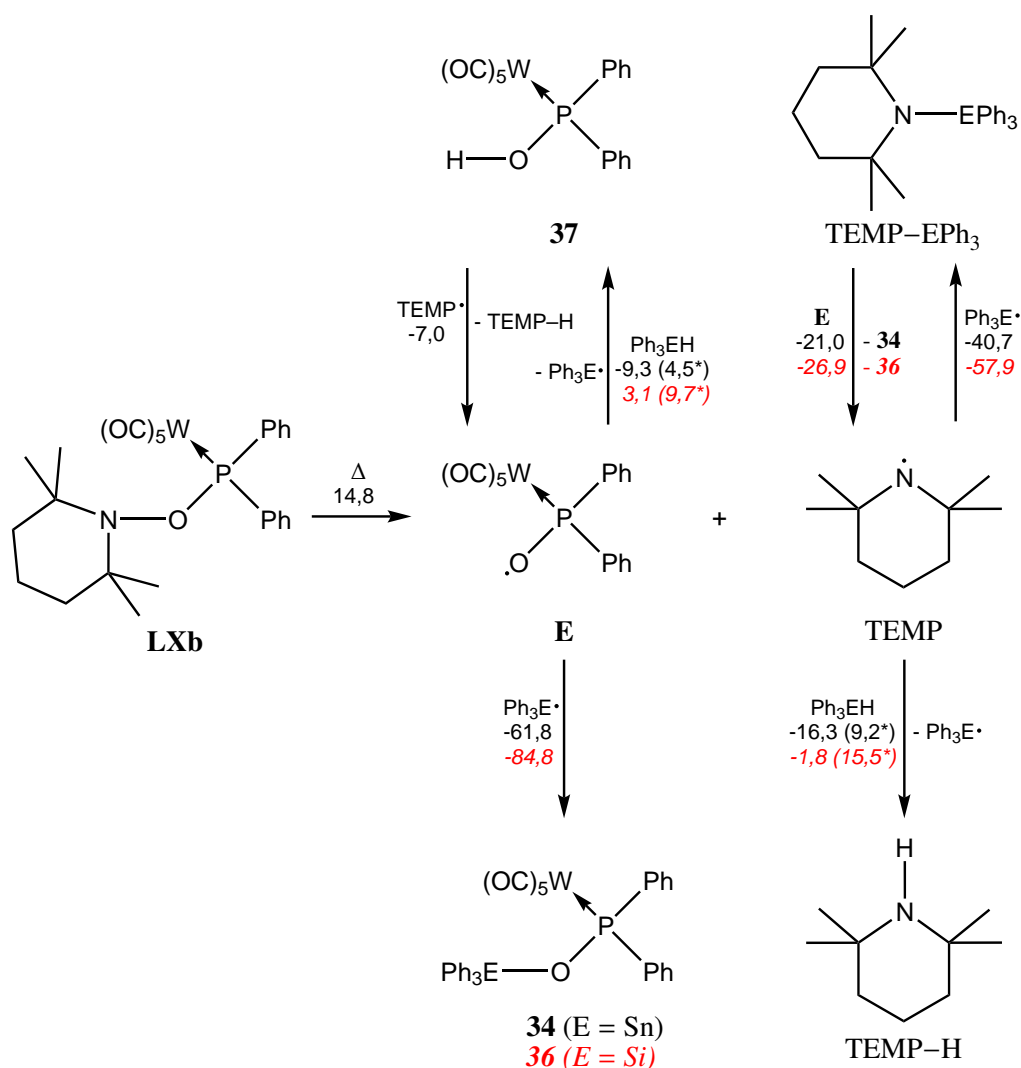
**Tabelle 3.9:** Vergleich einiger Bindungsparameter (Längen und Winkel) der Komplexe **31** und **34–36** ( $E = C, Sn, Ge, Si$ ).

N <sup>o</sup> (E)	$d(P-W) / \text{Å}$	$d(P-O) / \text{Å}$	$d(O-E) / \text{Å}$	$\angle(P-O-E) / ^\circ$	$\Sigma \angle(PR_3) / ^\circ$
<b>34</b> (Sn)	2,4981(5)	1,5822(13)	2,0279(13)	139,98(8)	311,78(8)
<b>35</b> (Ge)	2,4945(11)	1,600(3)	1,809(3)	140,64(17)	307,42(18)
<b>36</b> (Si)	2,4866(9)	1,609(2)	1,662(2)	146,27(17)	306,19(15)
<b>31</b> (C)	2,5282(7)	1,6282(18)	1,460(3)	131,96(6)	299,5(2)

Auch in diesem Fall wurden wieder umfangreiche DFT-Berechnungen ausgeführt, um die observierte Selektivität und Reaktivität bei der Abfangreaktion des Phosphanoxylkomplexes **E** mit den Tetrelhydriden  $Ph_3EH$  ( $E = Si, Ge, Sn$ ) zu verstehen.<sup>[125]</sup> Die für das Zinn- und Siliziumderivat vorhergesagten Reaktionspfade sind in Schema 3.22 abgebildet.

Die durch die homolytische O–N-Bindungsspaltung entstehenden Radikale **E** und TEMP können beide ein Wasserstoffatom der E–H-Bindung aus  $Ph_3EH$  ( $E = Si, Sn$ ) abstrahieren. Dieser Prozess ist für beide Radikale im Falle von  $Ph_3SnH$  exergonisch und verläuft über eine nur moderate Reaktionsbarriere unter Bildung des transienten Stannylnradikals  $Ph_3Sn^\bullet$ , wobei die H-Abstraktion für TEMP weniger kinetisch, dafür aber thermodynamisch bevorzugt ist. Von dem intermediär gebildeten Hydroxykomplex **37** kann das Wasserstoffatom der O–H-Bindung, ausgehend von einem weiteren TEMP-Radikal, in einem  $-7,0 \text{ kcal/mol}$  exergonischen und nahezu barrierefreien Schritt abstrahiert werden, wobei wieder das Radikal **E** regeneriert wird. Das transiente Radikal  $Ph_3Sn^\bullet$  kann in einem stark exergonischen Prozess eine Kupplung mit **E** ( $-61,8 \text{ kcal/mol}$ ) und TEMP ( $-40,7 \text{ kcal/mol}$ ) unter Bildung des Produkts **34** respektive der Verbindung  $TEMP-SnPh_3$  eingehen, wobei letztere leicht durch einen Radikalaustausch am Zinnatom durch ein weiteres Radikal **E** und unter Bildung eines weiteren Produktmoleküls **34** entfernt werden kann. Die Gesamtreaktion – mit der Bildung von **34** und dem Amin  $TEMP-H$  – wird durch die O–N-Bindungsspaltung von Komplex **LXb** initiiert, gefolgt von der formal selektiven Wasserstoffatomabstraktion aus  $Ph_3SnH$  von TEMP und der Radikalkupplung der Radikale **E** und  $Ph_3Sn^\bullet$ .

Ein ähnlicher Mechanismus wurde auch für die Reaktion von **LXb** mit  $Ph_3SiH$  gefunden, mit Ausnahme einer schwierigeren Wasserstoffatomabstraktion von der stärkeren Si–H-Bindung, die letztendlich zu einer  $6,3 \text{ kcal/mol}$  höheren Gesamtbarriere der geschwindigkeitsbestimmenden H-Abstraktion von TEMP führt. Dies ist in Übereinstimmung mit dem beobachteten generellen Trend der Tetrelhydride als potente Radikalabfangreagenzien.<sup>[136]</sup>



**Schema 3.22:** Mittels DFT-Berechnungen erhaltene Reaktionspfade der Reaktion zwischen **LXb** und Tetrelhydriden  $\text{Ph}_3\text{EH}$  (E = Si, Sn). Die Werte über bzw. neben den Pfeilen stellen die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  dar, die mit einem \* versehenen Werte geben die Reaktionsbarrieren  $\Delta G^*$  an, die beide in  $\text{kcal/mol}$  angegeben sind. Die roten, kursiven Zahlenwerte gelten für E = Si.

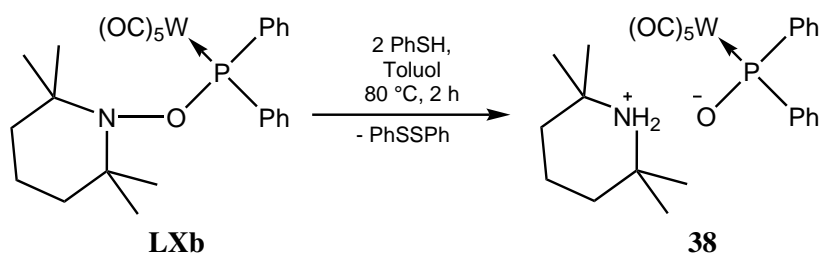
### 3.6 Weitere Reaktionen von Komplex $[(\text{OC})_5\text{W}(\text{Ph}_2\text{POTEMP})]$

Nachdem nun der Phosphanoxykomplex **E** durch die Reaktion mit dem Tritlyradikal und durch die Abfangreaktion mit den Triorganyltetrelhydriden auf chemischem Wege nachgewiesen wurde, stellte sich die Frage, ob der Nachweis zusätzlich durch andere Abfangreagenzien gelingen würde und welche Reaktivität das Wolframderivat **LXb** aufweisen würde. Dies soll in diesem Abschnitt näher erläutert werden.

#### 3.6.1 Reaktion von Komplex **LXb** mit Thiophenol

Beim Erhitzen von **LXb** mit Thiophenol in Toluol auf  $80^\circ\text{C}$  für zwei Stunden (Schema 3.23), zeigt das  $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der braunen Reaktionsmischung für das Hauptsignal (ca. 77 %) eine chemische Verschiebung von 76,6 ppm mit einer Wolfram-Phosphor-Kopplungskonstanten von 260,1 Hz.

Daneben sind noch die Signale der Komplexe **25** und **26** sowie ein nicht weiter identifiziertes Signal mit einer chemischen Verschiebung von 44,1 ppm (ohne Wolframsatelliten) mit je 6 % im Spektrum enthalten. Das Spektrum ist in Abbildung A.16 in Abschnitt A.1.9 abgebildet. Das Produkt konnte später als das Piperidiniumsalz **38** identifiziert werden und wurde separat auf anderem Wege zum Vergleich erzeugt und charakterisiert (siehe Abschnitt 3.6.1). Über den Bildungsmechanismus können hier nur Vermutungen angestellt werden. Die Annahme, dass nach der homolytischen O–N-Bindungsspaltung das Aminylradikal TEMP ein Wasserstoffatom vom PhSH abstrahiert, ist in der Literatur für Dialkylaminylradikale beschrieben.<sup>[137]</sup> Radikal **E** könnte so auch ein H-Atom von Thiophenol abstrahieren und der intermediär gebildete Hydroxyphosphankomplex **37** in einer Säure-Base-Reaktion mit dem Amin TEMP–H zum finalen Produkt **38** reagieren. Zwei Sulfanylradikale könnten in einer Homokupplung zum Disulfid reagieren, was ebenfalls in der Literatur als beobachtete Reaktion beschrieben ist.<sup>[138]</sup>



**Schema 3.23:** Umsetzung von Komplex **LXb** mit Thiophenol bei 80 °C in Toluol unter Bildung von **38**.

### Isolierung des ionischen Komplexes [TEMPH<sub>2</sub>][(OC)<sub>5</sub>W(Ph<sub>2</sub>PO)]

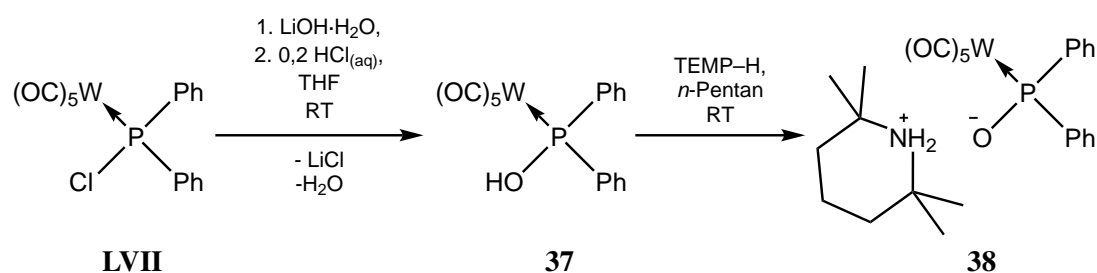
Da die Reaktion mit Thiophenol nur bedingt für einen größeren Reaktionsansatz<sup>9</sup> geeignet schien, und auch eine Aufreinigung dieser komplexen Reaktionsmischung als schwierig erachtet wurde, wurde versucht, den ionischen Komplex über eine andere Route zu isolieren. Eine schon in der Literatur beschriebene Synthese geht von den Chlorophosphankomplexen aus, die mit der Hilfsbase Triethylamin unter Zugabe von Wasser hydrolysiert werden.<sup>[139, 140]</sup> Im vorliegenden Fall wurde jedoch die Route über den Hydroxyphosphankomplex – der im Anschluss beschrieben wird – gewählt, der mittels Hydrolyse des Chlorokomplexes mit Lithiumhydroxid gebildet wurde, was in ähnlicher Weise schon mit Kaliumhydroxid als Hydroxidquelle und Verwendung des Molybdänderivates beschrieben wurde.<sup>[139]</sup>

Die Umsetzung von Komplex **LVII** mit Lithiumhydroxid-Monohydrat in THF lieferte in einer selektiven Reaktion Komplex **37**, der nach dem Ansäuern mit Salzsäure zur Neutralisation von Basenresten als Zwischenprodukt erhalten wurde. Nach Extraktion des bläulichen Rückstandes mit *n*-Pentan erfolgte die Reaktion mit dem Amin TEMP–H in demselben Lösungsmittel (siehe Schema 3.24). Nach dem Waschen des ausgefallenen Niederschlags konnte der farblose Feststoff **38** in guter Ausbeute (57 %) erhalten werden, der mit 162 °C einen hohen Schmelzpunkt aufweist. Die Vergleichssubstanz mit einem Triethylammoniumkation besitzt einen um 30 °C niedrigeren Schmelzpunkt.<sup>[140]</sup>

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> weist erwartungsgemäß nur ein Singulettsignal für die Methylgruppen des Piperidiniumfragmentes auf. Die Signale der Phenylprotonen liegen als einzelne Multipletts zwischen 7,26 ppm und 7,72 ppm vor. Ein sehr breites Signal bei 8,79 ppm kann den Piperidiniumprotonen zugeordnet werden. Für die isotype Verbindung mit einem Triethylammoniumkation liegt der Wert des Ammoniumprotons in CDCl<sub>3</sub> bei 5,14 ppm.<sup>[140]</sup>

Die Signale der Carbonylkohlenstoffatome haben im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum mit 200,6 ppm (*cis*-CO) und 203,5 ppm (*trans*-CO) die weiteste Tieffeldverschiebung im Vergleich zu allen bisher diskutierten

<sup>9</sup> Thiophenol ist eine sehr toxische und übelriechende Flüssigkeit.



**Schema 3.24:** Darstellung des ionischen Komplexes **38** aus **LVII** über Komplex **37**.

Verbindungen, was auf eine hohe Basizität des Phosphoratoms hindeutet.<sup>[135]</sup>

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liegt das Resonanzsignal bei 74,0 ppm und zeigt eine direkte Wolfram-Phosphor-Kopplung mit einem Wert von 259,6 Hz. Der Wert des Signals für die verwandte Struktur ist in der Literatur mit 81,9 ppm ( $^1J_{\text{W,P}} = 268$  Hz) etwas zu tieferem Feld verschoben, was teilweise auf das verwendete Lösungsmittel ( $\text{CHCl}_3$ ) zurückzuführen sein kann.<sup>[140]</sup> Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Quintett mit einer 10,0 Hz-Kopplungskonstanten, die aus der Kopplung zu den *ortho*-Phenylprotonen stammt.

Die ESI-Massenspektren bestätigen das Vorliegen der ionischen Struktur mit dem Peak für das  $[\text{TEMP-H}_2]^+$  bei  $m/z = 142,2$  im ESI(+)-Spektrum und den Peak im ESI(-)-Spektrum bei  $m/z = 525,0$  für den Phosphinitokomplex  $[(OC)_5W(\text{Ph}_2\text{PO})]^-$ .

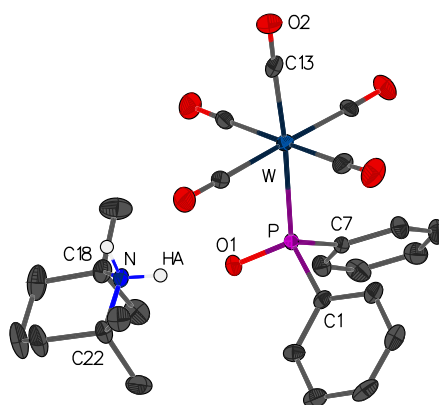
Das IR-Spektrum zeigt bei  $3254\text{ cm}^{-1}$  und  $3240\text{ cm}^{-1}$  die N–H-Valenzschwingungen. Bei  $2284\text{ cm}^{-1}$  erstreckt sich ein breites Signal über einen Bereich von  $240\text{ cm}^{-1}$ , welches die O–H–N-Valenzschwingung mit einer starken O···H–N-Wasserstoffbrückenbindung repräsentiert, was der Vergleich mit  $\beta$ -Enaminonen zeigt, die in einem Bereich von  $2602\text{ cm}^{-1}$  bis  $2340\text{ cm}^{-1}$  liegen und als stark angesehen werden.<sup>[111]</sup> Der Wert dieser Schwingung von Salz **17** liegt bei höherer Wellenzahl ( $2475\text{ cm}^{-1}$ ) und zeigt somit eine stärkere Bindung. Die C=O-Valenzschwingungsbanden liegen bei  $2058\text{ cm}^{-1}$ ,  $1974\text{ cm}^{-1}$  und  $1858\text{ cm}^{-1}$ . Der letzte Wert ist deutlich zu niedrigerer Energie verschoben, was durch den *trans*-Effekt des Phosphoratoms und dem daraus resultierenden höheren  $\pi$ -Rückbindungsanteil vom Wolfram zum Kohlenstoff erklärt werden kann, wodurch die C=O-Bindung geschwächt wird. Der P–O-Valenzschwingung wird die Bande bei  $1094\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet, die deutlich zu höherer Energie verschoben ist und somit auf eine starke P–O-Bindung schließen lässt, die sogar stärker ist als in Salz **17**.

Eine Einkristallstrukturanalyse konnte die Molekülstruktur im Festkörper bestätigen, welche in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  vorliegt (Abbildung 3.30). Der Einkristall wurde aus einer gesättigten Diethyletherlösung durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels erhalten. In Tabelle 3.10 sind einige Bindungslängen von **38** und  $[\text{HNet}_3][(\text{OC})_5\text{W}(\text{Ph}_2\text{PO})]$ <sup>[141]</sup> (**LXI**) gegenübergestellt. Die P–W-Bindung ist in **38** mit  $2,5678(13)\text{ \AA}$  länger als in **LXI** und deutlich länger als in den bisher beschriebenen Strukturen. Auch die P–O-Bindung ist mit  $1,532(3)\text{ \AA}$  im Vergleich zwar nur leicht verlängert, die anderen in dieser Arbeit erhaltenen Verbindungen zeigen jedoch demgegenüber stark verlängerte P–O-Bindungen. Die Länge der hier erhaltenen Bindung deutet auf Doppelbindungsanteile hin. Die Ausnahme bildet das Salz **17**, das eine noch kürzere Bindung aufweist.<sup>[93]</sup> Der O···N-Abstand ist mit  $2,6195(9)\text{ \AA}$  deutlich länger als in den schon hier beschriebenen Verbindungen, ist aber deutlich kürzer als der entsprechende Wert in **17** mit  $2,7681(7)\text{ \AA}$ . Der Wert liegt leicht unter der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien ( $2,86\text{ \AA}$ )<sup>[112]</sup>, aber deutlich über der Summe der kovalenten Radien ( $1,34\text{ \AA}$ )<sup>[113]</sup>. Für den O···H-Abstand findet sich ein Wert von  $1,7139(6)\text{ \AA}$ , der zwischen den Werten von **17** ( $1,8647(5)\text{ \AA}$ ) und dem Vergleichskomplex **LXI** ( $1,66(4)\text{ \AA}$ ), aber unter dem Wert der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien ( $2,7\text{ \AA}$ )<sup>[112]</sup> liegt. Dies ist ein Indiz für eine starke Wasserstoffbrückenbindung,<sup>[114]</sup> wie sie auch im IR-Spektrum gefunden wurde. Allerdings sind die Wasserstoffatome am Stickstoffatom nach dem Reitermodell herangerechnet

worden, was die Besprechung des letzten Punkts nur unter Vorbehalt zulässt. Die Summe der Winkel am Phosphoratom (ohne  $\text{W}(\text{CO})_5$ ) entspricht mit  $310,8^\circ$ , unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen, der des Vergleichsmoleküls **LXI**. Im Gegensatz zu Salz **17** zeigt der Piperidinring hier vom Phosphanring weg bzw. ist seine Mittelfläche ungefähr an der P–W-Achse ausgerichtet.

**Tabelle 3.10:** Vergleich einiger Bindungslängen des Komplexes **38** und der vergleichbaren Verbindung  $[\text{HNEt}_3][(\text{OC})_5\text{W}(\text{Ph}_2\text{PO})]^{[141]}$  (**LXI**). Es muss darauf hingewiesen werden, dass die Wasserstoffatome nach dem Reitermodell herangerechnet wurden, was eine Diskussion nur unter Vorbehalt zulässt.

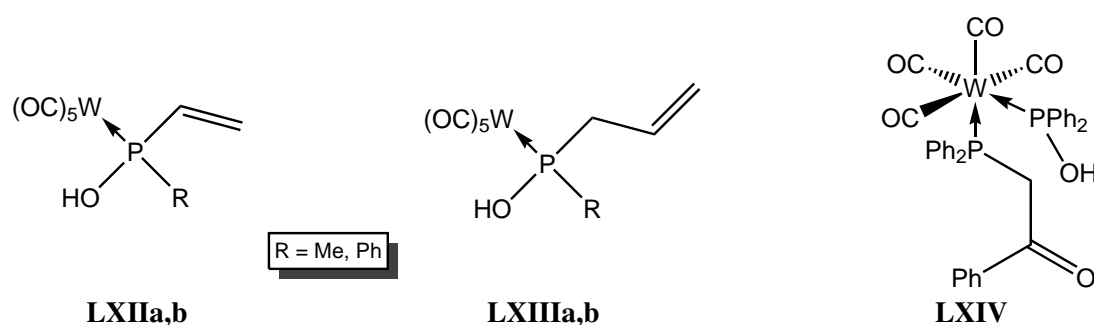
Verbindung	$d(\text{P}-\text{W}) / \text{Å}$	$d(\text{P}-\text{O}) / \text{Å}$	$d(\text{O}\cdots\text{N}) / \text{Å}$	$d(\text{N}-\text{H}) / \text{Å}$	$d(\text{O}\cdots\text{H}) / \text{Å}$
<b>38</b>	2,5678(13)	1,532(3)	2,6195(9)	0,9100(2)	1,7139(6)
<b>LXI</b>	2,554(1)	1,521(3)	2,3603(5)	0,95(4)	1,66(4)



**Abbildung 3.30:** Molekülstruktur von Komplex **38** im Einkristall, wobei die Ellipsoide eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angeben und nicht strukturelevante Wasserstoffatome der besseren Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt sind; die NH-Wasserstoffatome wurden nach dem Reitermodell herangerechnet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): P–W 2,5678(13), P–O1 1,532(3), P–C1 1,849(5), P–C7 1,841(4), N–C18 1,527(6), N–C22 1,516(6); W–P–O1 115,22(14), W–P–C1 113,73(15), W–P–C7 115,46(14), O1–P–C1 105,9(2), O1–P–C7 105,1(2), C1–P–C7 99,75(19).

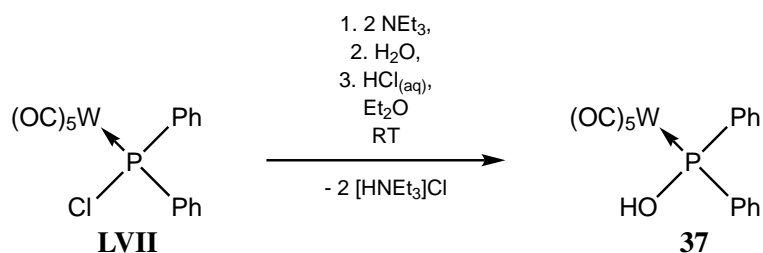
### Isolierung des Hydroxyphosphankomplexes $[(\text{OC})_5\text{W}(\text{Ph}_2\text{POH})]$

Eine Literaturrecherche zum Hydroxyphosphankomplex **37** ergab, dass die Synthese zwar bereits durchgeführt wurde, jedoch keine reine Verbindung isoliert werden konnte und nur wenige analytische Daten vorhanden sind, darunter  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und IR. So zersetzte sich die Molybdänverbindung unter Vakuumbedingungen.<sup>[139]</sup> Im Fall der Chrom- und Wolframkomplexe geben die Autoren an, dass sich die Verbindungen „... allerdings nicht in analysenreiner Form fassen ließen.“<sup>[140]</sup> Wie auch bei den Autoren, konnte im Rahmen dieser Arbeit auch von dem *in situ* erzeugten Komplex **37** durch Umsetzung mit der Aminbase TEMP–H das entsprechende Salz erhalten werden. Weitere bekannte Hydroxy-substituierte Phosphankomplexe sind in Abbildung 3.31 abgebildet. Für **LXIIa,b** und **LXIIIa,b** gibt es keine Berichte über die chemische Verschiebung des Signals des OH-Protons.<sup>[142]</sup> Für **LXIV** sind NMR-spektroskopische Daten vorhanden.<sup>[143]</sup>



**Abbildung 3.31:** Weitere Hydroxy-substituierte Phosphankomplexe **LXIIa,b**, **LXIIIa,b** und **LXIV**.

Die Umsetzung von **LVII** mit Lithiumhydroxid-Monohydrat zeigte in THF eine selektive Umsetzung zum gewünschten Produkt, welches nach leichtem Ansäuern mit wässriger Salzsäure als leicht bläuliches Öl erhalten werden konnte. Daraus konnte per Umkristallisation ein farbloser Feststoff gewonnen werden, der sich allerdings beim Trocknen zu einem Öl umwandelte. Dieser Effekt wird auf THF-Reste zurückgeführt, die offensichtlich eine Schmelzpunktniedrigung bewirkten. Daher wurde eine alternative Route gewählt, um THF als Lösungsmittel zu vermeiden. Eine schon von KRAIHANZEL gewählte Route wurde adaptiert.<sup>[139]</sup> Die basenunterstützte Hydrolyse des Komplexes **LVII** in Diethylether ergab als Zwischenprodukt den Triethylammoniumphosphinitokomplex **LXI**, welcher mit wässriger Salzsäure zum gewünschten Produkt **37** umgesetzt wurde (siehe Schema 3.25). Nach Extraktion mit *n*-Pentan und Umkristallisation bei tiefer Temperatur ergab sich ein farbloser Feststoff, der einen – im Vergleich mit den anderen erhaltenen Verbindungen – niedrigen Schmelzpunkt von 60 °C aufweist.



**Schema 3.25:** Darstellung des Phosphankomplexes **37** aus **LVII**.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> zeigt die Aromatensignale – wie bei **38** – als getrennt vorliegende Multipletts, jedoch deutlich zu höherem Feld verschoben. So liegen die Resonanzsignale in einem Bereich von 6,93 ppm bis 7,46 ppm. Das Signal der OH-Gruppe ist als Singulett bei 2,88 ppm zu sehen. Für das bekannte Molybdänderivat wird eine chemische Verschiebung in CS<sub>2</sub> von ungefähr 5 ppm angegeben.<sup>[139]</sup>

Da bekannt ist, dass Resonanzsignale von OH-Gruppen eine starke Abhängigkeit ihrer chemischen Verschiebung von der Konzentration und dem Lösungsmittel aufweisen<sup>[96]</sup>, wurde dies auch hier untersucht.

Zunächst folgten Tests zum Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die chemische Verschiebung des Signals des OH-Protons und der <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-chemischen Verschiebung (Tabelle 3.11). Die Signale in beiden Spektren im Falle von THF-*d*<sub>8</sub> sind sehr breit. Die chemische Verschiebung des OH-Signals scheint mit steigender Polarität des Lösungsmittels zu tieferem Feld zu wandern. Diesem Trend scheint auch die phosphorchemische Verschiebung zu folgen, wobei der Wert in THF-*d*<sub>8</sub> hier einen Ausreißer darstellt, jedoch denselben Wert aufweist wie Komplex **LXIV**, hier ist jedoch kein

Lösungsmittel angegeben.<sup>[143]</sup> In diesem Fall wird der Wert der chemischen Verschiebung durch eine starke Wasserstoffbrückenbindung zum Sauerstoffatom der Carbonylgruppe des anderen Phosphoratoms in **LXIV** erklärt. Auch berichten die Autoren über eine Kopplung zum Phosphoratom von 4 Hz. Der Wert von **37** in THF-*d*<sub>8</sub> kann auch auf eine Wechselwirkung des OH-Protons zum THF-Sauerstoffatom zurückgeführt werden, was den extremen Unterschied in der chemischen Verschiebung im Vergleich zu den anderen Lösungsmittel erklären würde.

**Tabelle 3.11:** Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-chemischen Verschiebung des Signals der Hydroxygruppe in Komplex **37** sowie dessen <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-chemische Verschiebung in verschiedenen Lösungsmitteln bei einer Konzentration von ≈ 0,1 mol/L.

Lösungsmittel	$\delta_{\text{H}}(\text{OH}) / \text{ppm}$	$\delta_{\text{P}} / \text{ppm}$
THF- <i>d</i> <sub>8</sub>	8,70	97,4
CDCl <sub>3</sub>	4,15	107,7
CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4,47	106,0
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	2,69	105,5

Für Deuterobenzol wurde auch eine Konzentrationsreihe gemessen (siehe Tabelle 3.12). Hier zeigte sich der schon in der Literatur beschriebene Effekt, dass sich mit steigender Konzentration die chemische Verschiebung der OH-Gruppe zu tieferem Feld bewegt.<sup>[96]</sup>

**Tabelle 3.12:** Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-chemischen Verschiebung des Signals der OH-Gruppe von Komplex **37** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> für verschiedene Konzentrationen.

$c / \text{mol/L}$	$\delta_{\text{H}}(\text{OH}) / \text{ppm}$
0,01	2,54
0,05	2,62
0,10	2,69
0,35	2,88

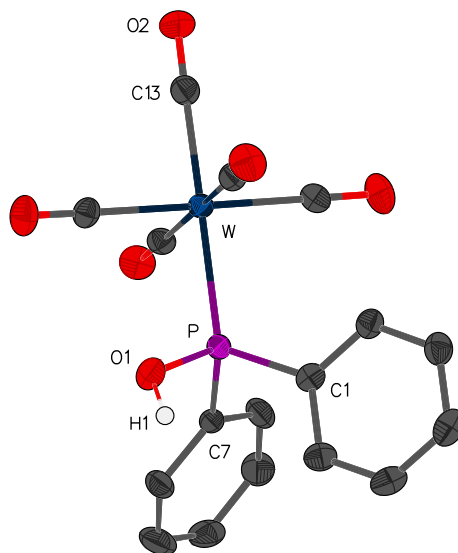
Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zeigen alle Phenylkohlenstoffsignale die erwartete Dublettaufspaltung zum Phosphorkern. Die Signale der Carbonylkohlenstoffe liegen im Vergleich zu Komplex **38** mit 196,6 ppm und 199,5 ppm wieder deutlich zu höherem Feld verschoben, was eine geringere Basizität impliziert.

Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum weist ein Singulettsignal mit Satelliten bei 106,6 ppm und einer Kopplungskonstanten von <sup>1</sup>J<sub>W,P</sub> = 278,4 Hz auf, was vergleichbar mit den Werten von **34** ist. Auch Komplex **LXIV** zeigt mit 98,3 ppm ein Signal ähnlicher Verschiebung und der Wert der Kopplungskonstanten zum Wolframkern liegt mit 264 Hz in einem vergleichbaren Bereich.<sup>[143]</sup> Es wird im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum für das Resonanzsignal keine ablesbare Kopplung zum OH-Proton beobachtet, jedoch zu den *ortho*-Phenylprotonen als Quintett mit einer weiteren (möglicherweise) Quintetaufspaltung (1,8 Hz).

Der Peak bei *m/z* = 526,0 (26 %) im EI-Massenspektrum kann dem Molekülion zugeordnet werden. Auch hier wird die Abspaltung von CO-Molekülen beobachtet, wobei der Verlust von fünf COs den Basispeak erklärt.

Im IR-Spektrum ist bei 3 537 cm<sup>-1</sup> die recht scharfe Bande der Streckschwingung der O–H-Bindung zu sehen. Die Banden der C=O-Valenzschwingungen liegen bei 2 070 cm<sup>-1</sup>, 1 991 cm<sup>-1</sup> und 1 882 cm<sup>-1</sup>, wobei der letzte Wert niedrig ist, aber in der Nähe des Wertes des Phosphinitokomplexes **38** (1 858 cm<sup>-1</sup>) liegt. Für die P–O-Valenzschwingung wird ein Wert von 820 cm<sup>-1</sup> abgelesen, was der Erwartung einer schwächeren P–O-Bindung im Vergleich zu **38** entspricht.

Ein geeigneter Einkristall zur Vermessung per Einkristallstrukturdiffraktometrie konnte aus einer gesättigten *n*-Pentanolösung gewonnen werden und der in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  kristallisierte. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3.32 gezeigt. Die P–W-Bindung ist mit 2,4803(8) Å deutlich kürzer als in **38** und liegt in der Nähe von Komplex **36**. Die P–O-Bindung (1,625(3) Å) zeigt innerhalb der Fehlergrenzen die gleiche Länge wie für das Phosphansulfid **14**, ist aber erwartungsgemäß deutlich länger als die Bindung in **37**.



**Abbildung 3.32:** Molekülstruktur von Komplex **37** im Einkristall, wobei die Ellipsoide eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angeben und nicht strukturelevante Wasserstoffatome der besseren Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt sind; das OH-Wasserstoffatom wurde nach dem Reitermodell herangerechnet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): P–W 2,4803(8), P–O1 1,625(3), P–C1 1,830(3), P–C7 1,824(3); W–P–O1 110,70(10), W–P–C1 119,55(11), W–P–C7 117,01(10), O1–P–C1 102,65(14), O1–P–C7 103,53(15), C1–P–C7 101,33(15).

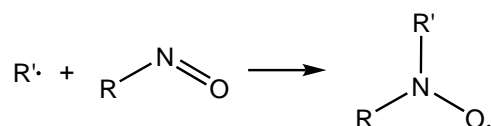
Mit der Isolierung des Hydroxyphosphankomplexes **37** konnte dieser im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmalig als eine analysenreine Verbindung dargestellt und auch die Einkristallstruktur erhalten werden. Interessanterweise zeigten die Phosphankomplexe **31** (siehe Abschnitt 3.5.2) und **35** (siehe Abschnitt 3.5.2) in THF-Lösung unter Wasserzugabe Hydrolyse zu Komplex **37**, das Zinn- (**34**) und Siliziumderivat (**36**) hingegen nicht.

### 3.6.2 Reaktionen von Komplex LXb mit verschiedenen Abfangreagenzien

Es wurden noch weitere Versuche unternommen, den Phosphanoxykomplex **E** mit geeigneten Radikalfängern bzw. *hydrogen atom transfer*-Reagenzien (HAT-Reagenzien) abzufangen. Radikalfänger können reaktive und daher kurzlebige Radikale durch Addition in eine stabilere Form überführen und somit nachweisbar machen, was beispielhaft in Schema 3.26 dargestellt ist. HAT-Reagenzien neutralisieren Radikale durch Wasserstoffatomdonierung, erzeugen also aus offenschaligen Systemen geschlossenschalige. Hierzu wurde unter anderem Diphenylphosphanoxyd eingesetzt, das mit Radikalen unter Wasserstoffatomabstraktion reagieren kann.<sup>[144]</sup> Als Radikalfänger wurde Diphenyldisulfid getestet, welches eine homolytische S–S-Bindungsspaltung eingehen kann und somit zwei Sulfanylradikale erzeugt.<sup>[99]</sup> Ein weiterer, häufig eingesetzter Radikalfänger ist das DMPO, welches durch Radikaladdition ein stabiles



Nitroxidradikal ergeben sollte.<sup>[145]</sup> Als effektiver Wasserstoffatomdonor findet das 1,4-Cyclohexadien in vielen Reaktionen Anwendung, in denen Radikale neutralisiert werden sollen.<sup>[98]</sup> Schon in den 1960er-Jahren wurden Alkylnitrosoverbindungen als Radikalfänger eingesetzt.<sup>[146]</sup> Dabei werden Nitroxidradikale, wie in Schema 3.26 zu sehen, gebildet. Im Festkörper liegen die Nitrosoverbindungen meist als Dimere vor, wobei sie beim Lösen in die monomere Form übergehen. Das hier verwendete Nitrosobenzol liegt bei Raumtemperatur in  $\text{CDCl}_3$ -Lösung zu 96 % in der grünen monomeren Form vor.<sup>[147]</sup> Das ebenfalls benutzte *tert*-Nitrosobutan<sup>[148]</sup> wird in  $\text{CCl}_4$ -Lösung bei 35 °C mit einem Anteil von 77 % des türkisen Monomers angegeben.<sup>[149]</sup>



**Schema 3.26:** Reaktion einer Nitrosoverbindung mit einem Radikal unter Bildung eines Nitroxidradikals.

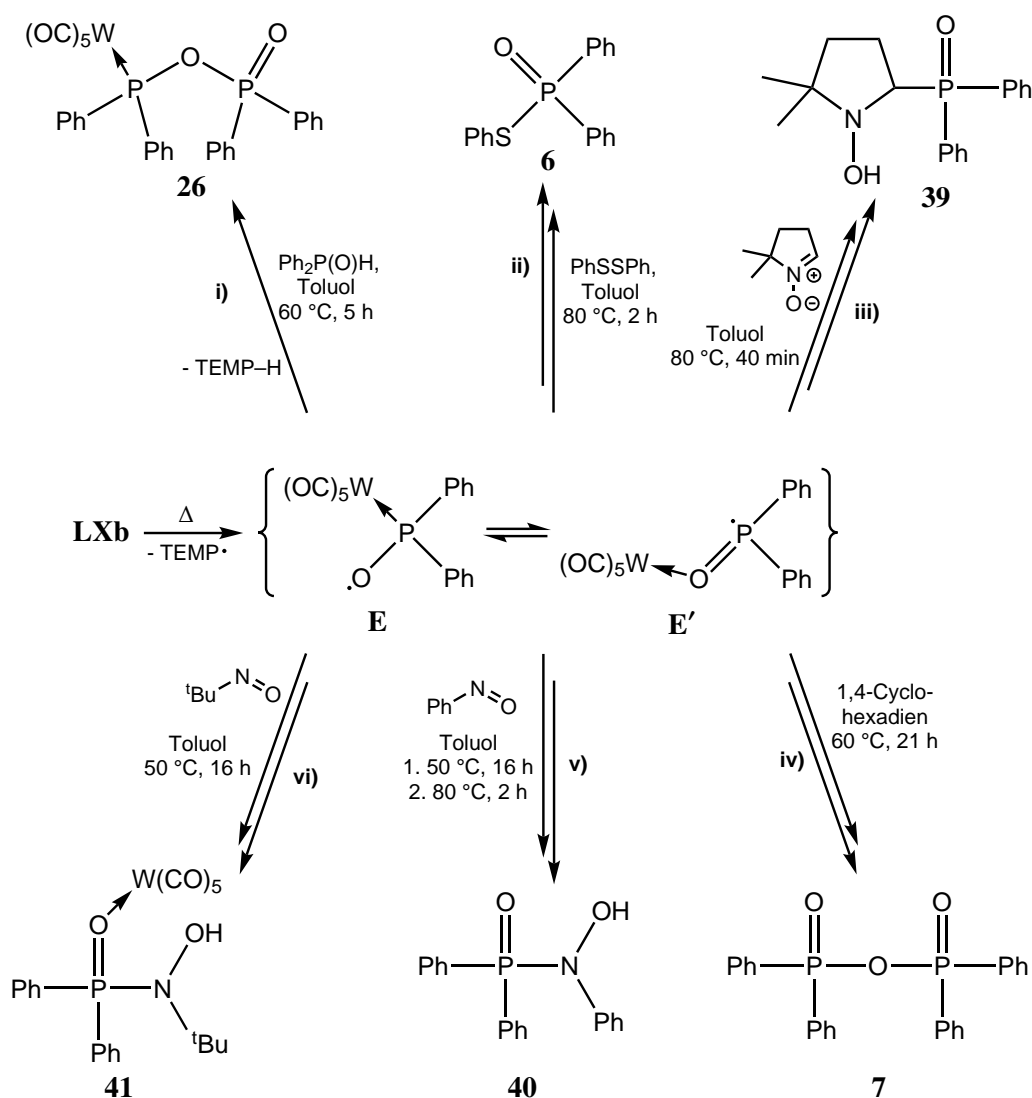
In Schema 3.27 ist eine Übersicht über die durchgeführten Reaktionen des Komplexes **LXb** mit den besprochenen Reagenzien abgebildet. Wie schon DFT-Rechnungen zeigten (Abschnitt 3.4.3), kann der transiente Phosphanoxykomplex **E** relativ leicht vom sauerstoffzentrierten Isomer in das phosphorzentrierte Isomer **E'** umgewandelt werden. Daraus ergeben sich unterschiedliche Möglichkeiten einer Reaktion mit den Radikalfängern bzw. verschiedene Abfangprodukte mit den HAT-Reagenzien.

Die Umsetzung von Komplex **LXb** mit Diphenylphosphanoxid in Toluol (Weg **i**) führte laut  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu einer nahezu quantitativen Umsetzung (90 %) unter Bildung von Komplex **26** (siehe auch Schema 3.16). Die Bildung wird durch eine Reaktion von **E** mit dem Phosphinoylradikal **B** (siehe Schema 3.6) erklärt, wobei letzteres durch die Abstraktion eines H-Atoms aus Diphenylphosphanoxid durch das ebenfalls gebildete TEMP-Radikal entstanden sein könnte. Somit liefert auch diese Reaktion einen weiteren Hinweis auf die Existenz des intermediären Phosphanoxykomplexes **E**.

Die Reaktion von **LXb** mit Diphenyldisulfid in Toluol (Weg **ii**) zeigte nach einem Tag bei RT im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum keine Umsetzung. Ein Erhitzen der Lösung sorgte für einen kompletten Umsatz des Eduktes, wobei neben geringen Anteilen von **26** (31 %) und **25** (6 %) ein Hauptprodukt (62 %) mit einem Signal bei einer chemischen Verschiebung von 38,7 ppm detektiert wurde. Dieses Signal konnte dem schon bekannten Phosphanoxid **6**<sup>[101]</sup> (siehe Abschnitt 3.1.2) zugeordnet werden. Hier könnte eine Kreuzkupplung von **E'** mit einem intermediär erzeugten Sulfanylradikal und anschließender Abspaltung des Wolframfragmentes zum beobachteten Produkt geführt haben; als mögliches Nebenprodukt könnte dabei TEMP-SPh<sup>[150]</sup> gebildet worden sein.

Wurde Komplex **LXb** mit 1,6 Äq. DMPO in Toluol erhitzt (Weg **iii**), ergab ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung, dass als Hauptprodukt mit 60 % eine Verbindung gebildet wurde, welche eine Resonanz bei 17,6 ppm ( $^1J_{\text{P,C}} = 108,9 \text{ Hz}$ ) zeigt. Da die Addition des Radikals **E** an die Doppelbindung des DMPOs zu dem in Abbildung 3.33 gezeigten Produkt **42** führen würde, dieses dann aber einen ähnlichen Verschiebungswert im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wie z. B. der *P*-OTrt-substituierte Komplex **31** (ca. 113 ppm) besitzen sollte, kann zumindest diese Verbindung als gebildetes Reaktionsprodukt – auch als geschlossenschaliges Molekül – ausgeschlossen werden. Ferner fehlen dem Signal die typischen Satellitensignale, die aufgrund der Kopplung zum Wolframkern  $^{183}\text{W}$  entstehen würden. Eine Isolierung durch Extraktion aus der Reaktionsmischung mit *n*-Pentan und Diethylether war nicht erfolgreich. Auch ein weiterer Versuch mit 20 Äq. DMPO bei nur 60 °C (10 h) führte zu keinem signifikant besseren Ergebnis.

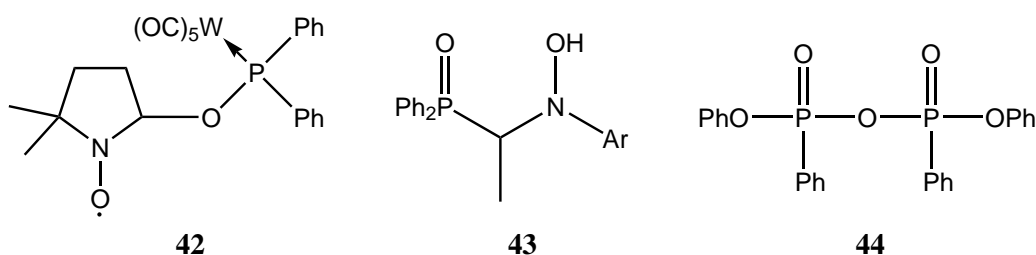
Da ein alternativer Reaktionsweg von Radikal **E'** ausgeht, welches an die Doppelbindung des DMPOs



**Schema 3.27:** Reaktionen von Komplex **LXb** mit verschiedenen Radikalfängern bzw. HAT-Reagenzien.

addiert, könnte **39** als strukturelevante Verbindung in Betracht kommen. Wie eine Literaturrecherche zeigte, entspricht das Signal im erhaltenen  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht der vorgeschlagenen Verbindung, da die ähnliche Vergleichsverbindung **43** eine Resonanz bei 34,5 ppm aufweist.<sup>[151]</sup> Eine Verbindung mit einem zufällig identischen Verschiebungswert ist der Phosphonigsäureester **44**.<sup>[97]</sup> Dieser kann aber nur einen Anhaltspunkt für ein mögliches Substitutionsmuster am Phosphor geben. Weitere Versuche wurden aufgrund der unselektiven Reaktion nicht unternommen.

Bei der Umsetzung von Komplex **LXb** mit einem Äquivalent 1,4-Cyclohexadien in Toluol waren laut  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach einer Stunde bei  $80^\circ\text{C}$  8 % des Hydroxyphosphankomplexes **37** und 12 % des Piperidiniumsalzes **38** in der Produktlösung enthalten. Die sonstigen enthaltenen Verbindungen waren die Komplexe **25** und **26**. Wurde die Reaktion bei höherer Temperatur in 1,4-Cyclohexadien als Lösungsmittel durchgeführt (Weg **iv**)), zeigt das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung ein breites Signal ohne Wolframsatelliten bei einer chemischen Verschiebung von 32,0 ppm (56 %). Daneben wurden wieder **25** und **26** (18 % bzw. 6 %) gebildet. Beim Hauptprodukt könnte es sich um Verbindung



**Abbildung 3.33:** Mögliches Produkt (**42**) aus der Reaktion von **LXb** mit DMPO sowie Vergleichsverbindungen **43** und **44**.

**7**<sup>[100]</sup> handeln. Da jedoch viele Phosphanoxide – auch das *P*-OTEMP-substituierte Phosphanoxid **2** und das *P*-TEMP-substituierte Phosphanoxid **3** – Signale in diesem Bereich aufweisen, ist die Zuordnung nicht eindeutig. Allerdings scheint die Bildung aus dem Radikal **E'** wahrscheinlicher, als aus der sauerstoffzentrierten Spezies **E**.

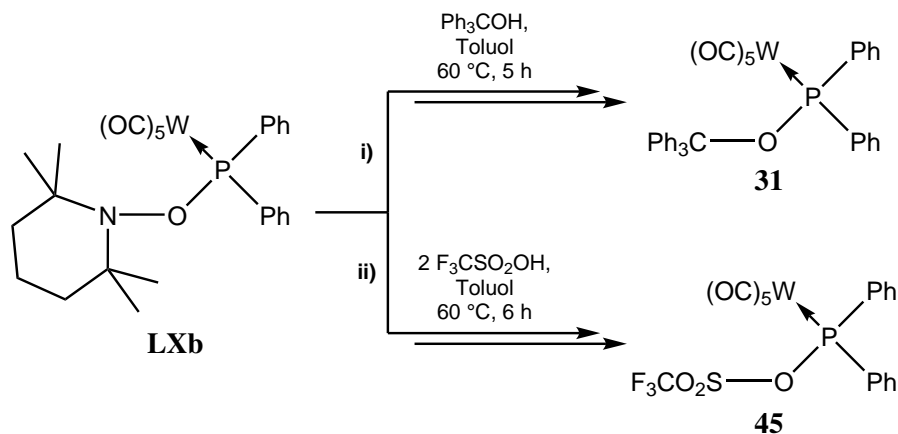
Die Reaktion von Komplex **LXb** mit Nitrosobenzol (Weg **v**) ergab nach dem Erhitzen eine braune Reaktionslösung, deren <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum neben 40 % von **25** noch ein sehr breites Signal mit einer chemischen Verschiebung von 34 ppm (40 %) aufweist. Breite Signale können auf offenschalige Systeme hindeuten, die chemische Verschiebung spricht wiederum für ein Phosphanoxid als Baumotiv. Da die Addition von **E** an das Nitrosobenzol eine Verbindung ergeben würde, die einen Verschiebungswert im Bereich des Eduktes **LXb** (138 ppm) aufweisen sollte, kann eine solche Verbindung, als hier gebildetes Produkt ausgeschlossen werden. Ein weiteres, leicht verbreitertes Signal zeigt eine Resonanz bei 23,2 ppm (11 %). Dieses könnte Verbindung **40** zugeordnet werden, da Vergleichsverbindungen (statt Ph am Stickstoffatom ein Alkylsubstituent) eine chemische Verschiebung im Bereich von 21 ppm bis 25 ppm zeigen.<sup>[152]</sup> Ein solches Produkt wäre durch die Reaktion von Radikal **E'** mit der Nitrosoverbindung unter Abspaltung des Wolframfragmentes zu rechtfertigen.

Die Umsetzung von Komplex **LXb** mit *tert*-Nitrosobutan im Verhältnis 1:6 (Weg **vi**) resultierte nach dem Erhitzen in einer braunen Lösung. Ein <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (Abbildung A.17 in Abschnitt A.1.10) zeigt, dass ein Signal bei 47,4 ppm mit 34 % das Hauptprodukt in der Reaktionsmischung darstellt. Daneben erscheint noch ein weiteres Signal bei 16,9 ppm (25 %), welches nicht identifiziert werden konnte. Weiterhin war ein Anteil von 19 % des Eduktes vorhanden. Das Hauptsignal zeigt Satellitensignale, die, nach der relativen Intensität zu urteilen, von <sup>183</sup>W stammen. Die Kopplungskonstante beträgt 10,7 Hz, was einen sehr geringen Wert darstellt. In dieser Größenordnung liegen <sup>2</sup>J<sub>W,P</sub>-Kopplungen; so wird ein Phosphanoxidwolframkomplex ([W(CO)<sub>5</sub>{Ph<sub>2</sub>P(O)N=PPh<sub>3</sub>}] in der Literatur mit einer chemischen Verschiebung von 25,3 ppm und einer Kopplungskonstanten von 27 Hz angegeben. Hierbei ist das W(CO)<sub>5</sub>-Fragment über das Sauerstoffatom gebunden.<sup>[153]</sup> Somit kommt eine Zuordnung der hier erhaltenen Verbindung zu Komplex **41** durchaus in Betracht. Ein solches Produkt würde für die Radikalform **E'** als reaktive Spezies sprechen, der jedoch keine Abspaltung des Wolframfragmentes folgt. Weitere Versuche die Reaktionsbedingungen zu verbessern oder ein Produkt zu isolieren, wurden aufgrund der schlechten Selektivität, vorerst nicht unternommen.

### Reaktionen von Komplex **LXb** mit Alkoholen und Säuren

Auch Reaktionen mit Alkoholen und Säuren wurden vorgenommen, um die Reaktivität von Komplex **LXb** gegenüber solchen Reagenzien zu testen. Zunächst erfolgte die Umsetzung von Komplex **LXb** mit Triphenylmethanol in Toluol, was durch Weg **i** in Schema 3.28 dargestellt wird. Nach dem Erhitzen der Lösung zeigt das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum, dass zu 60 % der schon synthetisierte Komplex **31** (Sche-

ma 3.20) gebildet wurde. Daneben waren noch 20 % des unsymmetrischen Komplexes **26** und 10 % des Eduktes vorhanden. Als möglicher Bildungsmechanismus kommt eine Protonierung der Aminofunktion, gefolgt von einer nukleophilen Substitution am Phosphoratom durch die Triphenylmethoxygruppe infrage.



**Schema 3.28:** Reaktionen von **LXb** mit TrtOH sowie Trifluormethansulfonsäure.

Die Umsetzung der starken Säure Trifluormethansulfonsäure mit dem Komplex **LXb** zeigte nach drei Stunden in Toluol bei RT keine Änderung im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Erst das Erhitzen der Lösung für 6 h auf 60 °C führte zu einer Umwandlung (Weg **ii**) in Schema 3.28). Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der braunen Reaktionslösung zeigt ein Signal bei 166,2 ppm (51 %) mit einer Wolfram-Phosphor-Kopplungskonstanten von 307,5 Hz. Daneben ist ein breiteres Signal bei 40,5 ppm (22 %) ohne erkennbare Kopplung zu einem Wolframkern vorhanden, wobei es sich um ein Phosphanoxydderivat mit der Triflatgruppe ( $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ) handeln könnte, was aufgrund fehlender Vergleichsverbindungen nicht bestätigt werden kann. Das Hauptsignal konnte durch Vergleich der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten dem bekannten Komplex **45** zugeordnet werden,<sup>[154a]</sup> der auch weitere Folgechemie, so z. B. die Knüpfung neuer P–C-Bindungen und elektrophile Additionsreaktionen, aufweist.<sup>[154b]</sup> Der Bildungsmechanismus könnte durch eine säurekatalysierte Substitution am Phosphoratom erklärt werden, bei der nach der Protonierung des Stickstoff- oder Sauerstoffatoms, die P–O-Bindung durch den nukleophilen Angriff der Triflatgruppe am Phosphor gespalten wird. Eine Spaltung der S–O-Bindung der Triflatgruppe scheint nicht sehr wahrscheinlich. Um die Frage der P–O-Bindungsspaltung besser beantworten zu können, wären weitere Untersuchungen, z. B. eine  $^{18}\text{O}$ -Isotopenmarkierung, hilfreich.

Durch die Ergebnisse der Umsetzung von Komplex **LXb** mit verschiedenen Abfang- und HAT-Reagenzien konnten weitere Hinweise auf die Existenz des transienten Phosphanoxyldkomplexes **E** und dessen mesomerer Form **E'** gewonnen werden. Zwar waren nicht alle untersuchten Umsetzungen eindeutig, doch gab es genügend Anhaltspunkte für das Vorhandensein dieser Radikalformen. Somit ist das System des Diphenylphosphankomplexes **LXb** umfangreich auf seine Folgechemie nach erfolgter homolytischer O–N-Bindungsspaltung untersucht und auch der Beweis der entstandenen Radikalspezies erbracht. Anschließend sollten die Substituenten am Phosphoratom ausgetauscht und die so erhaltenen Komplexe auf ihre Eigenschaften untersucht werden.

### 3.7 Untersuchungen zu einem alternativen Substitutionsmuster am Phosphoratom

Da das Diphenylphosphansystem umfangreich untersucht wurde, lag der Fokus nun auf der Erzeugung neuer *P*-OTEMP-substituierter Komplexderivate mit anderen Phosphorsubstituenten. Dazu wurden im Vorfeld DFT-Rechnungen angestellt, um herauszufinden, welche Substituenten geeignet sind und ob sie die nachfolgend aufgeführten Eigenschaften erfüllen: Eine gegenüber einer homolytischen Bindungsspaltung ausreichend labile O–N-Bindung sowie eine demgegenüber deutlich stabilere P–O-Bindung. Ferner sollten die gebildeten Verbindungen stabil genug sein, um sie isolieren und charakterisieren zu können.

Von QU wurden einige Systeme berechnet, welche den genannten Anforderungen genügen können und für eine chemische Synthese in Frage kommen. Zum einen sollten Heteroatome als Substituenten eingeführt werden, in diesem Fall Stickstoff und Sauerstoff, wobei im ersten Fall auch eine erhöhte Elektronendichte am Phosphor erwartet wird. Als weitere Substituenten sollten ein sperriger Alkylrest (<sup>t</sup>Bu) und ein elektronenziehender Substituent (CF<sub>3</sub>) getestet werden. Die gefundenen Werte der *BDEs* sind in Tabelle 3.13 dargestellt und nach steigender *BDE* der O–N-Bindung sortiert. Es fällt auf, dass für einige Derivate sehr niedrige Werte für die O–N-Bindungshomolyse gefunden wurden, wohingegen für andere Derivate die Werte der *BDEs* nahe bei den Werten des Diphenylderivates liegen, das hier noch einmal zur Gegenüberstellung aufgeführt ist. Das NEt<sub>2</sub>-Derivat zeigt gegenüber dem zyklischen Derivat N(Me)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(Me) niedrigere Werte. Für das ungesättigte zyklische System N(Me)CH=CHN(Me) werden die niedrigsten Werte für die O–N-Bindungshomolyse beobachtet, sodass dieses nicht in die nähere Auswahl der zu untersuchenden Derivate genommen wurde. Die beiden anderen Aminosubstituenten sollten aber synthetisiert und genauer untersucht werden. Auch für den <sup>t</sup>Bu-substituierten Komplex sollte geprüft werden, ob der Zugang zu dem entsprechenden *P*-OTEMP-substituierten Komplex möglich ist.

**Tabelle 3.13:** Vergleich der Bindungsdissoziationsenergien der O–N- und P–O-Bindungen mehrerer *P*-OTEMP-substituierter Phosphankomplexe [(OC)<sub>5</sub>W(R<sub>2</sub>POTEMP)].

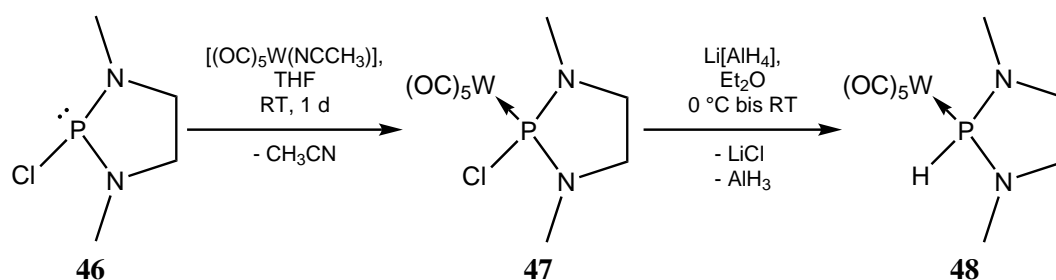
R	<i>BDE</i> (O–N) / kcal/mol	<i>BDE</i> (P–O) / kcal/mol	Δ <i>BDE</i> / kcal/mol
N(Me)CH=CHN(Me)	–11,2	23,0	34,2
<sup>t</sup> Bu	–4,0	15,9	19,9
Et <sub>2</sub> N	7,2	30,5	23,3
N(Me)(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N(Me)	13,6	32,6	19,0
Ph	14,8	29,4	14,6
OCMe <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> O	15,9	42,5	26,6
CF <sub>3</sub>	16,4	32,0	15,6

#### 3.7.1 Synthese und Untersuchung der Reaktivität des zyklischen Aminoderivates [(OC)<sub>5</sub>W({N(Me)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(Me)}POTEMP)]

Vor der Synthese des *P*-OTEMP-substituierten Komplexes wurde zunächst das Edukt **48** hergestellt. Dieses ist noch nicht in der Literatur beschrieben, aber für die Vorläufermoleküle konnte auf bekannte Syntheserouten zurückgegriffen werden.

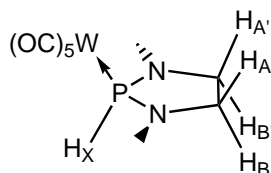
**Darstellung des Eduktes [(OC)<sub>5</sub>W({N(Me)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(Me)}PH)]**

Den ersten Schritt stellte die Komplexierung des 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholans (**46**)<sup>[155]</sup> in THF unter Nutzung des Acetonitrilwolframkomplexes<sup>[156]</sup> dar, die den 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholankomplex (**47**)<sup>[157]</sup> ergab. Dieser wies im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von 140,8 ppm (<sup>1</sup>J<sub>W,P</sub> = 365,5 Hz) auf – die auch mit den Literaturwerten übereinstimmt – und wurde ohne Isolierung weiterverwendet. Nach dem Lösungsmittelwechsel zu Diethylether wurde eine Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid bei 0 °C durchgeführt, wonach selektiv Komplex **48** erhalten werden konnte (Schema 3.29). Nach einer Säulenchromatografie bei tiefer Temperatur wurde das Produkt als beiger Feststoff in mittlerer Ausbeute (59 %) erhalten, der über einen Schmelzpunkt von 96 °C verfügt.



**Schema 3.29:** Darstellung des Phosphankomplexes **48** durch Reduktion des Chlorderivates **47**, welches durch Komplexierung von **46** gewonnen wurde.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ist ein Spektrum höherer Ordnung, auch wenn dies bei dem vorliegenden kleinen und symmetrischen Molekül nicht unbedingt zu erwarten ist. Die chemische Verschiebung des PH-Signals liegt bei 7,10 ppm und zeigt neben der Kopplung zum Phosphor (<sup>1</sup>J<sub>P,H</sub> = 290,2 Hz) noch Satellitensignale, die von der Kopplung zum <sup>183</sup>W-Kern stammen (<sup>2</sup>J<sub>W,H</sub> = 17,1 Hz). Die Methylgruppen zeigen eine Resonanz bei 2,28 ppm und eine Dublettaufspaltung (15,5 Hz) aufgrund der Kopplung zum Phosphorkern. Die Signale für die CH<sub>2</sub>-Gruppen liegen als Multipletts vor (2,19 ppm und 2,58 ppm). Aus dem Spektrum kann die jeweilige Kopplung zum Phosphorkern abgelesen werden. Da zwei Signale vorliegen, muss es sich um chemisch äquivalente, jedoch magnetisch unterschiedliche Methylengruppen handeln, was sich in unterschiedlichem Kopplungsverhalten und komplexeren NMR-Spektren ausdrückt. Es wurde herausgefunden, dass ein AA'BB'X bzw. AA'BB'XM-Spinsystem vorliegt (A, A', B, B', X = <sup>1</sup>H; M = <sup>31</sup>P; die Kopplung zum <sup>183</sup>W wird im vorliegenden Fall nicht betrachtet), was in der räumlichen Ansicht des Moleküls ersichtlich (Abbildung 3.34) wird. Für die Analyse des Spinsystem wurde – wie schon zuvor – auf das Simulationsprogramm gNMR<sup>[127]</sup> zurückgegriffen, mit dem dann mögliche Lösungen für die Kopplungskonstanten gefunden wurden.



**Abbildung 3.34:** Räumliche Darstellung von Komplex **48** und Bezeichnung der Protonen nach deren Zuordnung in das Spinsystem.

Wie in der Darstellung ersichtlich ist, sind die Protonen A, A' zum Wolframfragment ausgerichtet

(*s-cis*), wohingegen die Protonen B, B' von diesem wegzeigen (*s-trans*). Durch eine  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY<sup>10</sup>-Messung (keine skalare Kopplung, sondern die Kopplung durch den Raum), konnte die zweifelsfreie Zuordnung der vier Methylenprotonen zu den zwei Signalen erfolgen, was neben der Zuordnung der anderen Protonen zu den jeweiligen Signalen in Tabelle 3.14 dargestellt ist. Dort sind auch die Größen der Kopplungskonstanten zum Phosphorkern angegeben.

**Tabelle 3.14:** Einige NMR-spektroskopische Daten für die  $^1\text{H}$ -NMR-chemische Verschiebung (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der einzelnen Protonen des Komplexes **48** sowie deren Kopplungskonstanten zum Phosphorkern. A, A', B, B', X =  $^1\text{H}$ ; M =  $^{31}\text{P}$ .

Kern	$\delta_{\text{H}} / \text{ppm}$	$^n J_{\text{P,H}} / \text{Hz}$	$n$
A	2,58	13,9	3
A'			
B	2,20	4,6	3
B'			
X	7,10	290,2	1
CH <sub>3</sub>	2,28	15,5	3

Die durch Iteration des Programms gefundenen Werte für die Kopplungskonstanten sind Tabelle 3.15 zu entnehmen. Hier ist anzumerken, dass die geminale  $^2 J_{\text{A,B}}$ -Kopplung der  $^2 J_{\text{A',B'}}$ -Kopplung entspricht. Die vicinale  $^3 J_{\text{A,B'}}$ -Kopplung stimmt mit der  $^3 J_{\text{A',B}}$ -Kopplung überein. Auch für die Kopplung zu X gilt die Austauschbarkeit von A und A' sowie B und B' untereinander. Die geminalen Kopplungen haben wie erwartet ein negatives Vorzeichen.<sup>[96]</sup> Die Beträge der vicinalen Kopplungen unterscheiden sich nicht signifikant, was aber – laut KARPLUS-Beziehung<sup>[158]</sup> – mit den sich um ca. 90° unterscheidenden Diederwinkeln und der daraus resultierenden ähnlichen Kopplungsgrößen in Übereinstimmung steht.

**Tabelle 3.15:** Aus dem Simulationsprogramm *gNMR* erhaltene Kopplungskonstanten für das Spinsystem von Komplex **48**. A, A', B, B', X =  $^1\text{H}$ ; M =  $^{31}\text{P}$ .

$^3 J_{\text{A,A'}} / \text{Hz}$	$^3 J_{\text{B,B'}} / \text{Hz}$	$^2 J_{\text{A,B}} / \text{Hz}$	$^3 J_{\text{A,B'}} / \text{Hz}$	$^4 J_{\text{A,X}} / \text{Hz}$	$^4 J_{\text{B,X}} / \text{Hz}$
-7,8	-7,0	-6,2	8,8	0,7	0,6

Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt für die Signale der Methyl- und Methylengruppen Dubletts. Die Signale der Carbonkohlenstoffatome liegen bei 196,3 ppm (*cis*-CO) und 199,1 ppm (*trans*-CO), was typischen Werten entspricht.

Der Wert der chemischen Verschiebung der Stickstoffatome kann aus dem  $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als 32,2 ppm mit einer Phosphor-Stickstoff-Kopplung von 25,2 Hz abgelesen werden.

Die Verschiebung des Resonanzsignals im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liegt bei 99,4 ppm und zeigt eine Kopplung zum Wolframkern ( $^1 J_{\text{W,P}} = 289,2 \text{ Hz}$ ). Die Kopplung zum PH-Proton wird aus dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zu  $^1 J_{\text{P,H}} = 290,2 \text{ Hz}$  bestimmt, welches ein komplexes Signalmuster ausgibt, aus dem die anderen Kopplungen abgelesen werden können.

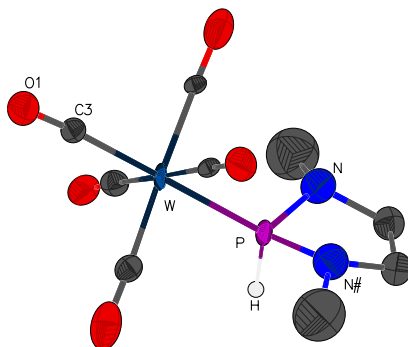
Im EI-Massenspektrum konnte der Molekülionenpeak bei  $m/z = 422,1$  (37 %) gefunden werden. Der Basispeak bei  $m/z = 328,0$  wird durch Abspaltung von vier CO-Gruppen und  $\text{H}_2$  gebildet.

Das IR-Spektrum zeigt die Bande der P–H-Valenzschwingung bei  $2370 \text{ cm}^{-1}$  und die drei Banden der C=O-Valenzschwingungen bei  $2070 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1979 \text{ cm}^{-1}$  und  $1888 \text{ cm}^{-1}$ , welche vergleichbar mit den

<sup>10</sup> nuclear overhauser enhancement and exchange spectroscopy, englisch für Kern-OVERHAUSER-Effekt-Spektroskopie (NOESY)

Werten für die C=O-Banden von Komplex **37** sind.

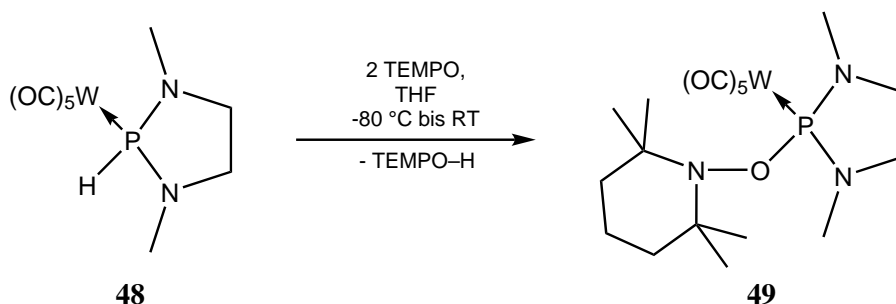
Für diese Verbindung konnten keine Einkristalle in ausreichend guter Qualität erhalten werden, da ausschließlich die Entstehung von Zwillingskristallen unter verschiedenen Bedingungen beobachtet wurde. Dennoch konnte das molekulare Strukturmotiv bestätigt werden, was in Abbildung 3.35 gezeigt ist. Hier ist zu erkennen, dass die aus W–P–H aufgespannte Ebene fast orthogonal zu der Ebene des Rings steht und somit die aus den NMR-Spektren postulierte Vermutung zur Molekülstruktur bestätigt. Auch ist ersichtlich, dass der Fünfring nicht planar, sondern in Richtung der C<sub>2</sub>-Brücke nach unten abgewinkelt ist.



**Abbildung 3.35:** Molekülstruktur von **48** im Einkristall, wobei die Ellipsoide eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angeben und nicht strukturelevante Wasserstoffatome der besseren Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt sind. Auf eine Aufführung der Bindungslängen und -winkel wird hier verzichtet, da diese durch die schlechte Qualität nicht repräsentativ sind.

### Synthese des Phosphankomplexes [(OC)<sub>5</sub>W{(N(Me)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(Me))POTEMP}] über verschiedene Routen

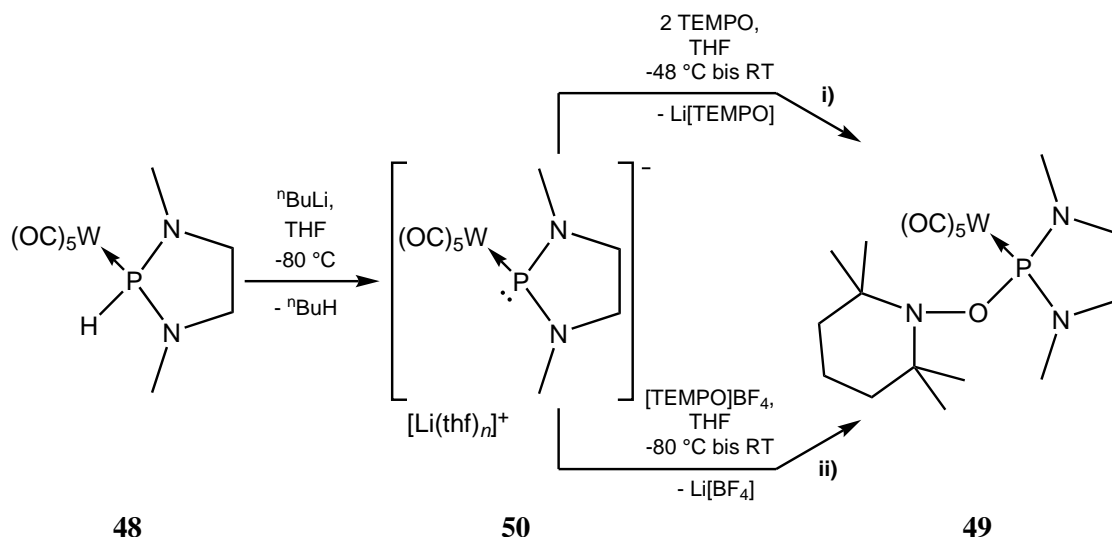
Für die Darstellung des angestrebten Phosphankomplexes wurden drei Synthesewege erprobt. Eine Variante stellt die Umsetzung des Phosphankomplexes **48** mit zwei Äquivalenten TEMPO dar. Die Umsetzung in THF bei tiefer Temperatur ergab nach dem Erwärmen auf RT und einer Gesamtreaktionszeit von fünf Stunden eine Umwandlung von 83 % zu Komplex **49** mit einem Signal im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum bei 132,2 ppm und einer Wolfram-Phosphor-Kopplungskonstanten von 341,6 Hz. Der im Vergleich zum Edukt zu tieferem Feld verschobene Wert und die Zunahme der Kopplungskonstanten stehen im Einklang mit den Erwartungen an ein elektronenärmeres Phosphan. In Schema 3.30 ist das dazugehörige Reaktionsschema gezeigt.



**Schema 3.30:** Reaktion von Phosphankomplex **48** mit TEMPO in THF unter Bildung von Komplex **49**.



Zwei weitere Varianten der Synthese wurden getestet, um zu erforschen, ob diese selektiver zu Komplex **49** führen können. Dazu wurde der Phosphankomplex **48** durch *n*-Butyllithium bei tiefer Temperatur deprotoniert. Der *in situ* gebildete 1,3,2-Diazaphospholan-2-ido-komplex **50**<sup>11</sup> kann dann entweder mit zwei Äquivalenten TEMPO (Weg **i**) oder mit dem Oxoammoniumsalz [TEMPO]BF<sub>4</sub> (Weg **ii**) umgesetzt werden (siehe hierzu Schema 3.31).



**Schema 3.31:** Synthese des Phosphankomplexes **49** über zwei alternative Routen nach der Deprotonierung von **48**.

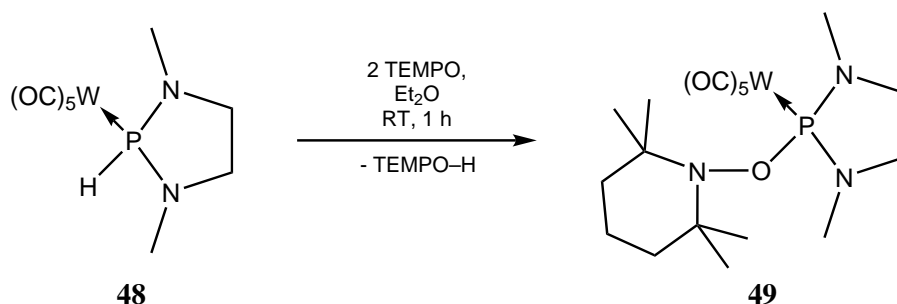
Die Synthese über den ersten Weg führte nach einer Gesamtreaktionszeit von 18 h zu einem Anteil des gewünschten Produkts von 46 %, was zeigt, dass **49** deutlich instabiler ist als z. B. Komplex **LXb**, der nach dieser Zeit noch quantitativ vorlag. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (Abbildung A.18 in Abschnitt A.1.11) zeigt neben dem Produktsignal bei 132,2 ppm (<sup>1</sup>J<sub>W,P</sub> = 341,6 Hz) noch drei weitere, ausgeprägte Signale bei 27,5 ppm (12 %), 40,1 ppm (<sup>1</sup>J<sub>W,P</sub> = 232,1 Hz, 23 %) und 96,1 ppm (14 %). Das Signal mit der Kopplung zu einem Wolframkern könnte dem Bis(diazaphospholan-komplex) mit einer P–P-Bindung zugeordnet werden. In der Literatur gibt es lediglich für den vergleichbaren Komplex Dekacarbonyl[tetrakis(diethylamino)diphosphan]dichrom(0) wissenschaftliche Daten, jedoch ohne entsprechende NMR-Spektren.<sup>[159]</sup> Das Signal bei 96,1 ppm entspricht dem Bereich der Verschiebungen (96,1 ppm bis 97,4 ppm), den die von GUDAT synthetisierten Diphospholane (als Stickstoffsubstituenten <sup>1</sup>Pr und Cy) aufweisen.<sup>[73c]</sup> Der Unterschied zu den hier verwendeten Methylgruppen sollte jedoch keinen großen Einfluss haben. Auch das Fehlen von Wolframsatelliten würde diese Zuordnung unterstützen. Die Kernaussage dieser Reaktion ist, dass die Synthese von **49** zwar auch auf diesem Wege gelingt, die Selektivität jedoch geringer ist als in der Reaktion des Phosphankomplexes **48** mit TEMPO.

Als Alternativroute wurde die Umsetzung des *in situ* erzeugten Komplexes **50** mit [TEMPO]BF<sub>4</sub> (Weg **ii**) in Schema 3.31) getestet. Hierzu wurde das Salz bei tiefer Temperatur direkt nach der Deprotonierung von **48** in THF zu der Mischung gegeben und diese langsam auf RT erwärmt. Ein nach dreieinhalb Stunden aufgenommenes <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (in Abbildung A.19 in Abschnitt A.1.11 abgebildet) zeigt das Signal des Produkts mit 56 %igem Anteil in der Lösung sowie Signale unerwünschter Nebenprodukte bei 40,1 ppm (7 %), 53,7 ppm (14 %) und 96,0 ppm (14 %). Die Zuordnung könnte wie oben erfolgen, ein zusätzliches Signal ist nicht zuzuordnen. Somit ist auch dieser Syntheseweg nicht zielführend für

<sup>11</sup> In einem folgenden Abschnitt (Abschnitt 3.8.2) wird auf die Synthese und Eigenschaften dieser interessanten Verbindung detaillierter eingegangen.

eine erfolgreiche Isolierung des Phosphankomplexes **49**.

Der Rückgriff auf die erste Variante mit einer kleinen Modifikation des Lösungsmittels (Diethylether statt THF) betreffend, brachte das gewünschte Ergebnis. Durch die Umsetzung von **48** mit zwei Äquivalenten TEMPO konnte nach einer Stunde Reaktionszeit der Phosphankomplex **49** fast selektiv (95 % laut  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Integration) erhalten werden (Schema 3.32). Aus der gelbroten Mischung wurde nach Säulenchromatografie bei tiefer Temperatur und Umkristallisation ein leicht gelber Feststoff in mittlerer Ausbeute erhalten, dessen Schmelzpunkt bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  liegt, wobei sich das Produkt braun färbte.



**Schema 3.32:** Synthese des Phosphankomplexes **49** über die Reaktion von **48** mit TEMPO in Diethylether.

Das in  $\text{C}_6\text{D}_6$  aufgenommene  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt neben den Signalen für den Piperidinring ein Dublett für die  $\text{NCH}_3$ -Gruppen. Die Signale der Methylengruppen des Fünfrings sind Dubletts von Multipletts und – wie im Fall von **48** – Spektren höherer Ordnung und stellen ein  $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}$ -Spinsystem dar, wobei  $\text{A}$ ,  $\text{A}'$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{B}' = ^1\text{H}$  und  $\text{X} = ^{31}\text{P}$  entsprechen. Es werden die zum Wolframfragment *s-trans*- ( $2,93\text{ ppm}$ ) und *s-cis*-ständigen ( $2,46\text{ ppm}$ )  $\text{CH}_2$ -Protonen unterschieden. Es fällt auf, dass die Signale der *s-cis*-ständigen  $\text{CH}_2$ -Protonen im Vergleich zu Komplex **48** leicht ( $0,12\text{ ppm}$ ) zu höherem Feld verschoben sind, was durch den abschirmenden Effekt des sich in der Nähe befindenden Stickstoffatoms des Piperidinrings erklärt werden kann. Die *s-trans*-ständigen  $\text{CH}_2$ -Protonen sind dagegen  $0,75\text{ ppm}$  zu tieferem Feld verschoben. Auch hier konnte eine Simulation der Signale zu Werten für die Kopplungskonstanten führen. Aus der Iteration des Programms wurden die in Tabelle 3.16 angegebenen Werte für die Kopplungskonstanten gefunden. Für die Austauschbarkeit der betrachteten Kerne gelten dieselben Erläuterungen wie in Abschnitt 3.7.1. Die geminalen Kopplungen haben ebenfalls ein negatives Vorzeichen. Auch der Unterschied der vicinalen Kopplungen ist nicht sehr groß, wobei auch keine große Abweichung erwartet wird. Im Vergleich zu **48** sind nur die Werte der  $^3J_{\text{A,A}'}$ - und  $^3J_{\text{B,B}'}$ -Kopplung leicht gestiegen. Die Werte der  $^3J_{\text{P,H}}$ -Kopplungen sind geringfügig kleiner geworden, was durch die veränderte Geometrie hervorgerufen worden sein kann.

**Tabelle 3.16:** Aus dem Simulationsprogramm *gNMR* erhaltene Kopplungskonstanten für das Spinsystem von Komplex **49**.  $\text{A}$ ,  $\text{A}'$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{B}' = ^1\text{H}$  und  $\text{X} = ^{31}\text{P}$ .

$^3J_{\text{A,A}'}/\text{Hz}$	$^3J_{\text{B,B}'}/\text{Hz}$	$^2J_{\text{A,B}}/\text{Hz}$	$^3J_{\text{A,B}'}/\text{Hz}$	$^3J_{\text{A,X}}/\text{Hz}$	$^3J_{\text{B,X}}/\text{Hz}$
-8,7	-7,7	-6,1	8,7	3,5	8,9

Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt keine besonderen Auffälligkeiten. Für die Methylgruppen des Piperidinrings werden zwei breite Singulets bei  $20,2\text{ ppm}$  und  $34,9\text{ ppm}$  beobachtet. Die Resonanzsignale der Methyl- und Methylengruppen des Pentazyklus zeigen aufgrund der Kopplung zum Phosphorkern jeweils eine Dublettaufspaltung. Auch die Carbonylkohlenstoffatome liegen mit  $197,4\text{ ppm}$  (*cis*-CO) und

199,2 ppm (*trans*-CO) in einem erwarteten Bereich.

Aus einem  $^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$ -HMBC-NMR-Spektrum kann für die chemische Verschiebung des Signals der  $^{15}\text{N}$ -Kerne des Heterofünfrings ein Wert von 54,7 ppm abgelesen werden, was ca. 30 ppm weiter tiefelfeldverschoben ist als in **48**. Dies deutet auf eine geringere Elektronendichte der Stickstoffatome hin. Das Signal des Stickstoffkerns der TEMP-Einheit konnte nicht gefunden werden.

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist ein Singulettsignal mit Wolframsatelliten bei 131,7 ppm und einer Kopplungskonstanten von 342,0 Hz zu sehen, was im Vergleich zur Ausgangsverbindung 30 ppm zu tieferem Feld verschoben ist und auch eine größere Wolfram-Phosphor-Kopplungskonstante aufweist. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Septett aufgrund der Kopplung zu den *N*-Methylprotonen mit einer Kopplungskonstanten von 11,3 Hz.

Es wurde ein LIFDI-Massenspektrum der Verbindung in Toluol aufgenommen, welches den Moleküllionenpeak bei  $m/z = 597,1$  (42 %) zeigt. Des Weiteren sind als Fragmentierungen die Abspaltung von TEMPO bei  $m/z = 440,0$  (96 %) und darauffolgend eine Wasserstoffmolekülabspaltung als Basispeak bei  $m/z = 438,0$  zu erkennen.

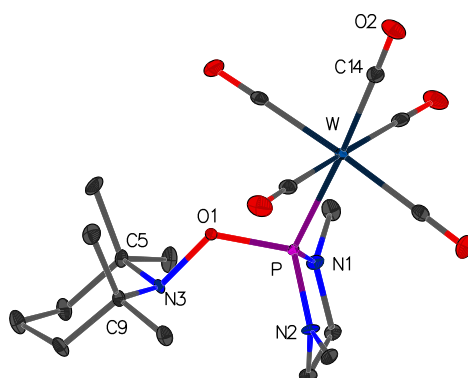
Das IR-Spektrum zeigt die erwarteten drei Banden für die C=O-Valenzschwingungen bei  $2069\text{ cm}^{-1}$ ,  $1985\text{ cm}^{-1}$  und  $1906\text{ cm}^{-1}$ , die in einem normalen Bereich liegen. Auch die P–O-Valenzschwingung bei  $942\text{ cm}^{-1}$  wurde detektiert, deren Wert vergleichbar mit dem der Germanium- (**35**) und Zinnverbindung (**34**) ist.

Der aus einer gesättigten Diethyletherlösung gewonnene Einkristall konnte per Einkristallstrukturanalyse vermessen, und die in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  kristallisierende Molekülstruktur im Festkörper bestätigt werden (siehe Abbildung 3.36). Der P–W-Abstand ist mit  $2,5009(6)\text{ \AA}$  etwas kürzer als im Komplex **LXb** mit  $2,5194(6)\text{ \AA}$ . Für die P–O-Bindungslänge wird ein Wert von  $1,6483(18)\text{ \AA}$  gefunden, der innerhalb der Fehlergrenzen mit den Werten der Chrom- und Molybdänderivate **LXa** bzw. **24** vergleichbar ist. Sie ist jedoch länger als die P–O-Bindungslänge des Wolframderivates **LXb** mit  $1,6392(18)\text{ \AA}$ . Mit  $1,495(3)\text{ \AA}$  zeigt die O–N-Bindung den größten Wert aller in dieser Arbeit erhaltenen Verbindungen; einzig im Phosphansulfid **14** ist die Bindung nicht signifikant kleiner. Dies deutet auf eine vergleichsweise schwache O–N-Bindung hin, was in einer leichten homolytischen Spaltbarkeit – wie es auch die DFT-Berechnungen vorhersagen – resultieren sollte. Die Summe der Winkel am Phosphoratom ist mit  $312,1^\circ$  größer als beim Diphenylderivat **LXb**. Die Struktur zeigt neben der erwarteten Sesselkonformation des Piperidinfragmentes, einen vom  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragment fort zeigenden P–N<sub>2</sub>-Heterozyklus. Die beiden Methylengruppen im Rückgrat sind um  $28,8^\circ$  gegeneinander verdreht und haben einen Faltungswinkel von  $30,6^\circ$  bzw.  $15,4^\circ$ . Die Ebenen, die durch W–P–O1 und P–O1–N3 aufgespannt werden, sind um  $14,7^\circ$  zueinander abgewinkelt.

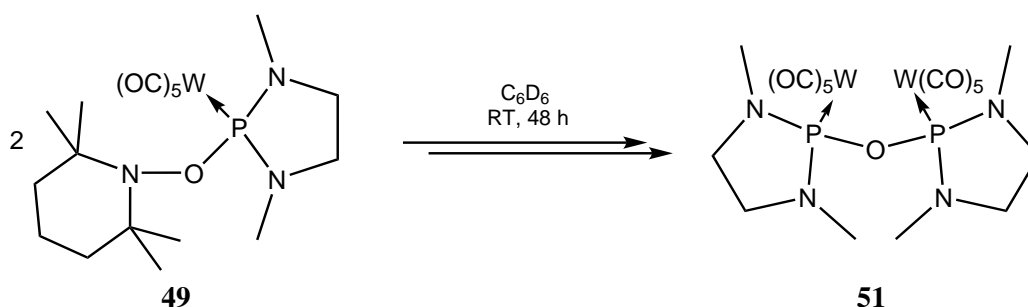
### Zersetzung des Phosphankomplexes $[(\text{OC})_5\text{W}\{\text{N}(\text{Me})(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{Me})\}\text{POTEMP}]$ in Lösung

Es hatte sich schon bei den ersten Syntheseversuchen gezeigt, dass **49** im Gegensatz zu den anderen erhaltenen Gruppe-6-Metallphosphanderivaten in Lösung labil ist. Eine Lösung des Komplexes in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zeigte bei Raumtemperatur in einem YOUNG-NMR-Rohr nach zwei Tagen eine vollständige und selektive Zersetzung zu **51** (Schema 3.33).

Die chemische Verschiebung des zu **51** gehörenden Signals im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liegt bei 119,2 ppm, was leicht hochfeldverschoben zum Edukt **49** ist. Es fällt auf, dass wieder ein komplexes Satellitenmuster vorliegt, was eine strukturelle Ähnlichkeit zu **25** impliziert. Auch hier liegt eine Überlagerung von drei Spinsystemen, nämlich  $A_2$ , ABX und  $AA'XX'$  ( $A, A', B = ^{31}\text{P}$ ;  $X, X' = ^{183}\text{W}$ ), vor. In Abbildung 3.38 ist das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit der Zuordnung der einzelnen Signale zu den jeweiligen Spinsystemen abgebildet. Einige Signale gehören nicht zum Molekül und sind entsprechend markiert (@). Die aus der Simulation mit *gNMR* gefundenen Werte betragen  $^2J_{\text{P,P}} = 65,05\text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 361,7\text{ Hz}$  und  $^3J_{\text{W,P}} = 1,56\text{ Hz}$  und stimmen bis auf die deutlich größere, direkte Wolfram-

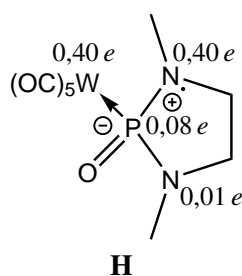


**Abbildung 3.36:** Molekülstruktur von Komplex **49** im Einkristall, wobei die Ellipsoide eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angeben und nicht strukturelevante Wasserstoffatome der besseren Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt sind. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): P–W 2,5009(6), P–O1 1,6483(18), P–N1 1,668(2), P–N2 1,655(2), O1–N3 1,495(3), N3–C5 1,502(3), N3–C9 1,506(3); W–P–O1 102,22(7), W–P–N1 121,74(8), W–P–N2 120,68(8), O1–P–N1 108,56(10), O1–P–N2 111,61(10), N1–P–N2 91,89(11), P–O1–N3 121,99(14).



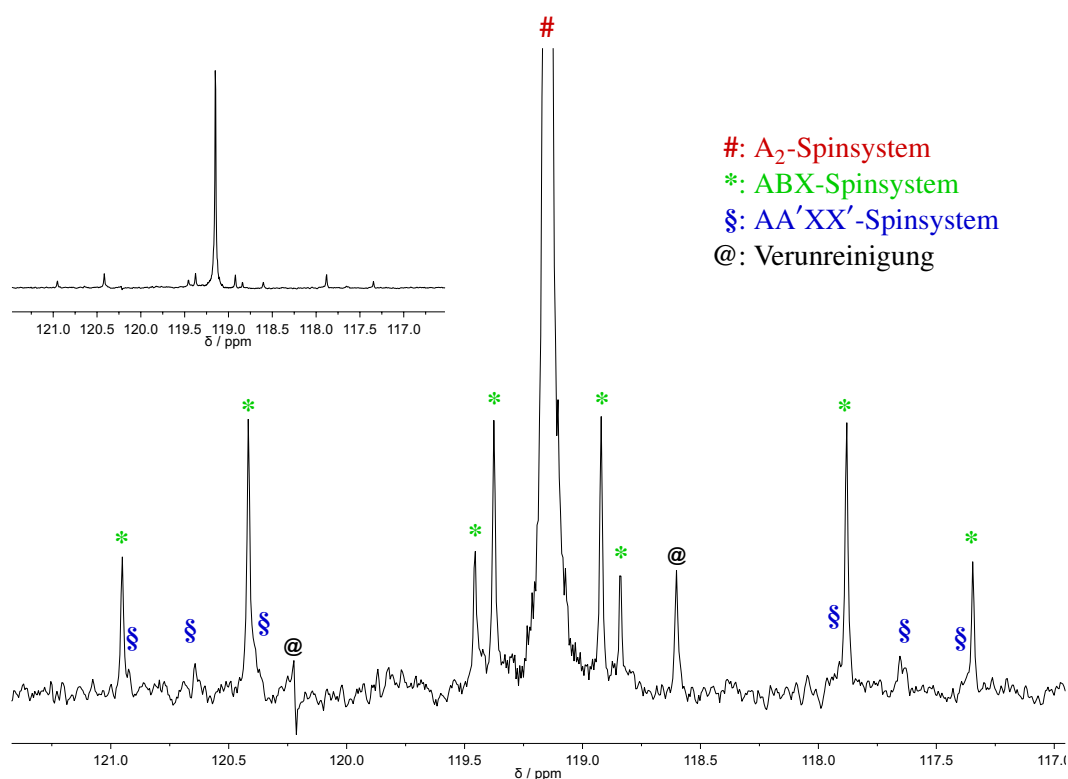
**Schema 3.33:** Zersetzung von Phosphankomplexes **49** in  $C_6D_6$  nach zwei Tagen bei RT unter Bildung von **51**.

Phosphor-Kopplungskonstante mit den Werten von **25** überein. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum zeigt eine äquivalente Menge des Amins TEMP–H in der Reaktionslösung, was in Abbildung A.20 in Abschnitt A.1.12 gezeigt ist.



**Abbildung 3.37:** DFT-berechnete MULLIKEN-Spindichteverteilung in dem aus **49** nach homolytischer O–N-Bindungsspaltung resultierenden Radikal **H**.

In dieser Reaktion konnte beobachtet werden, dass die DFT-Rechnungen eine gute Vorhersage bezüglich der Stabilität der O–N-Bindung ergaben. Sogar in einem inerten Lösungsmittel wie Benzol trat die Zersetzung schon bei Raumtemperatur auf, was aber für spätere Anwendungen und Reaktionen von



**Abbildung 3.38:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Phosphankomplex **51** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  mit Vergrößerung der Satellitensignale. Die Kennzeichnung der Signale und deren Zuordnung zu den Spinsystemen ist mit einer Symbol- und Farbkodierung erfolgt.

Interesse sein könnte. Eine Berechnung der Spindichteverteilung in Radikal **H** nach erfolgter O–N-Bindungshomolyse zeigt, dass die Spindichte nicht am Sauerstoffatom (ein Rest von 0,08 *e* ist am Phosphoratom) lokalisiert ist, sondern über die Stickstoffatome und das Wolframfragment verteilt ist (siehe Abbildung 3.37). Eine Betrachtung des gebildeten Zersetzungsprodukts **51** offenbart, dass die Reaktion trotz der geringen Spindichte über das Sauerstoffatom verläuft.

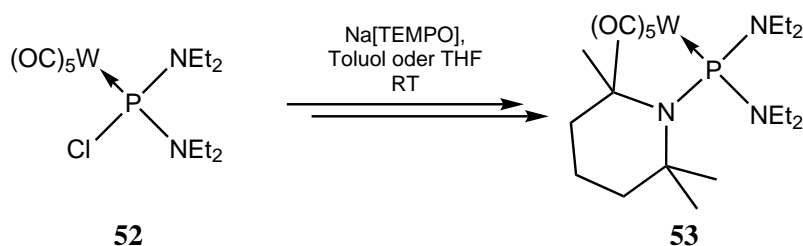
### 3.7.2 Synthese und Untersuchungen zur Reaktivität des azyklischen Aminoderivates $[(\text{OC})_5\text{W}\{(\text{Et}_2\text{N})_2\text{POTEMP}\}]$

Nach der erfolgreichen Synthese des zyklischen Diaminophosphankomplexes **49** sollte nun auch das azyklische Derivat mit zwei Diethylaminosubstituenten synthetisiert werden, auch wenn die DFT-Berechnungen hier eine deutlich labilere O–N-Bindung vorhersagten. Die Edukte dafür sind literaturbekannt und wurden von MATHEY dargestellt und beschrieben. So wurde Komplex  $[(\text{OC})_5\text{W}\{(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PCl}\}]$  und daraus durch Reduktion Komplex  $[(\text{OC})_5\text{W}\{(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PH}\}]$  dargestellt.<sup>[160]</sup> Beide Verbindungen sind gelb-orange Öle.

#### Reaktion von $[(\text{OC})_5\text{W}\{(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PCl}\}]$ mit Na[TEMPO]

Znächst wurde die Reaktion des Chlorphosphankomplexes **52** mit Na[TEMPO] in Toluol und THF getestet (Schema 3.34). Die Reaktion in Toluol ergab nach 17 h eine Umsetzung von ca. 16 %. Das weitere Signal im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum hat eine chemische Verschiebung von 175,8 ppm mit einer Wolfram-Phosphor-Kopplungskonstante von 335,1 Hz, dessen Struktur aufgrund der im Vergleich zum

Edukt erfahrenen Tieffeldverschiebung zunächst dem gewünschten Produkt zugeordnet wurde. Später zeigte sich, dass diese Zuordnung revidiert werden musste, da in einer anderen Umsetzung für dieselbe vorgeschlagene Verbindung eine andere chemische Verschiebung erhalten wurde. Nach erneuter Literaturrecherche wurde gefunden, dass für das Signal des Dichloroaminoderivates  $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{Et}_2\text{NPCI}_2)]^{[161]}$  ein Wert im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 124,0 ppm ( $^1J_{\text{W,P}} = 378,5$  Hz) angegeben wird.<sup>[162]</sup> Beim Austausch eines Chlorosubstituenten gegen einen Diethylaminosubstituenten ändert sich die chemische Verschiebung um 24 ppm zu tieferem Feld, wobei auch die Wolfram-Phosphor-Kopplungskonstante um ca. 29 Hz sinkt. Wird davon ausgegangen, dass bei einem weiteren Austausch von Cl gegen ein Amin (in diesem Fall TEMP) wieder eine Verschiebung zu tieferem Feld, bei gleichzeitiger Verringerung der Kopplungskonstanten auftritt, würde dies auf Verbindung **53** hinweisen. Da eine solche Verbindung in der Literatur bislang nicht beschrieben wurde, ist dies eine Vermutung, welche jedoch durch die Extrapolation der Reihe begründet werden kann. Für den Bildungsmechanismus kann kein Vorschlag unterbreitet werden. Die Reaktion in THF zeigte ein anderes Verhalten. Hier befand sich laut  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach eineinhalb Stunden noch 42 % des Eduktes in der Reaktionsmischung. Das Signal, welches dem Produkt **53** zugeschrieben wurde, befindet sich ebenfalls im Spektrum, auch wenn die Verschiebungswerte minimal abweichen (174,5 ppm,  $^1J_{\text{W,P}} = 329,7$  Hz, 12 %). Weitere Signale tauchen bei 19,4 ppm (11 %) und 102,2 ppm ( $^1J_{\text{W,P}} = 305,6$  Hz, 35 %) auf, deren Zuordnung jedoch nicht gelang.

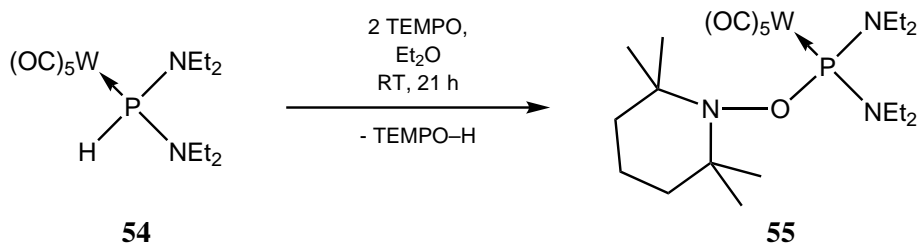


**Schema 3.34:** Reaktion von **52** mit Na[TEMPO] in Toluol bzw. THF und das postulierte Produkt **53**.

Angesichts dieser beschriebenen Versuchsergebnisse wurden zusätzlich andere Routen erprobt.

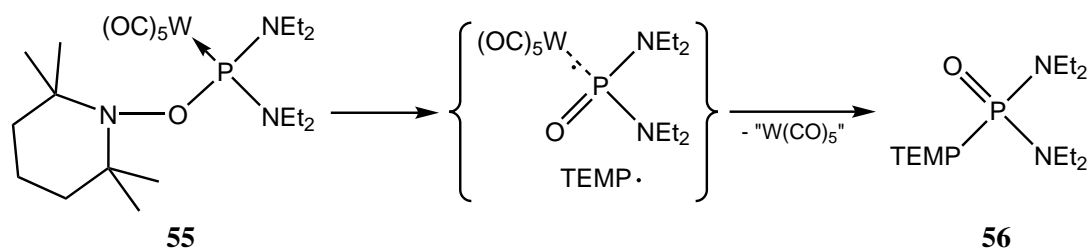
### Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{W}\{(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PH}\}]$ mit TEMPO

Zunächst wurde die Umsetzung des Phosphankomplexes **54** mit zwei Äquivalenten TEMPO untersucht. Die Reaktionsmischung in Diethylether zeigte nach 21 h bereits optisch, dass keine vollständige Umsetzung erfolgt war, da die Lösung die für TEMPO typische Rotfärbung aufwies. Dies wurde auch durch eine aufgenommene  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestätigt, welches 60 % des Eduktes anzeigte. Das Signal, welches dem gewünschten Produkt **55** zugeordnet werden konnte, erscheint mit 11 % bei 159,1 ppm ( $^1J_{\text{W,P}} = 351,7$  Hz) (Schema 3.35).



**Schema 3.35:** Reaktion von **54** mit TEMPO in Diethylether zur angestrebten Erzeugung von **55**.

Des Weiteren beinhaltet das Spektrum ein Signal bei 22,9 ppm (24 %) ohne Wolframsatelliten. Dieses könnte dem Trisaminophosphanoxid **56** entsprechen; so ist in der Literatur der Wert der chemischen Verschiebung für  $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}(\text{O})$  mit 24 ppm angegeben.<sup>[163]</sup> Eine mögliche Erklärung für dessen Entstehung ist in Schema 3.36 gezeigt. Nach homolytischer O–N-Bindungsspaltung von **55** entsteht ein Radikalpaar, bei dem sich die Spindichte im phosphorhaltigen Part – wie am Beispiel von Radikal **H** – auf den Stickstoffatomen und dem Wolframfragment befindet. Durch Abspaltung des  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragmentes, könnte dann das finale Phosphanoxid **56** gebildet werden.

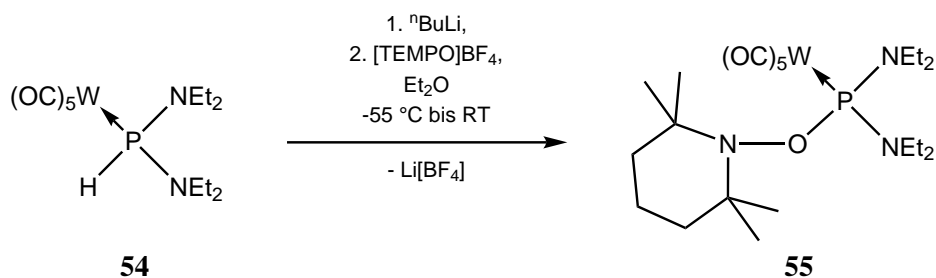


**Schema 3.36:** Postulierter Mechanismus zur Zersetzung von **55** unter Bildung von **56**. Die gestrichelte Bindung mit dem Radikalpunkt soll eine dative Einelektronenbindung darstellen.

Aber auch diese Route zeigte keine zufriedenstellende Selektivität und Reaktivität, weshalb noch weitere Synthesewege getestet wurden.

#### Umsetzung von $\text{Li}[(\text{OC})_5\text{W}\{(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}\}]$ mit $[\text{TEMPO}]\text{BF}_4$

Die erste untersuchte Route verlief über die *in situ* Deprotonierung von Komplex **54** und anschließende Umsetzung mit dem Oxoammoniumsalz  $[\text{TEMPO}]\text{BF}_4$ . Dazu wurde die Deprotonierung bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  in THF durchgeführt und die Lösung dann mit  $[\text{TEMPO}]\text{BF}_4$  versetzt, was in Schema 3.37 gezeigt ist. Ein nach fünf Stunden aufgenommenes  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung zeigt für das zum Edukt gehörende Signal einen Anteil von 48 % und für das Signal des vermuteten Komplexes **55** bei 156,3 ppm ( $^1J_{\text{W,P}} = 350,5\text{ Hz}$ ) einen Anteil von 37 %. Durch die beträchtliche Menge des Eduktes in der Reaktionsmischung, muss es bei der Reaktion zu einer Hydrolyse gekommen sein, dessen Ursache ungeklärt ist.

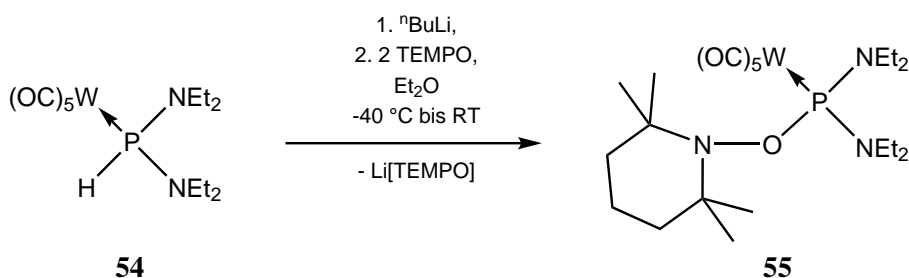


**Schema 3.37:** Angestrebte Bildung von **55** durch Reaktion von **54** mit  $[\text{TEMPO}]\text{BF}_4$  nach Deprotonierung in THF.

#### Umsetzung von $\text{Li}[(\text{OC})_5\text{W}\{(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}\}]$ mit TEMPO

Als nächstes wurde die Umsetzung des *in situ* generierten Lithiumphosphanidokomplexes – siehe Abschnitt 3.8 – mit zwei Äquivalenten TEMPO durchgeführt (Schema 3.38). 1,5 h nach Zugabe des

TEMPOs zeigt ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung ein Hauptsignal bei 156,4 ppm ( $^1J_{\text{W,P}} = 349,8 \text{ Hz}$ ) mit einem Anteil von 57 %, was Komplex **55** zugeordnet werden könnte. Ein weiteres Signal bei 108,1 ppm zeigt neben einer Wolfram-Phosphor-Kopplung ( $^1J_{\text{W,P}} = 271,8 \text{ Hz}$ ) noch eine direkte Phosphor-Protonenkopplung als Dublett im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum mit 372,4 Hz. Überdies änderte sich die Zusammensetzung in der Reaktionsmischung nach 68 h erheblich. So war nur noch ca. 10 % von **55** in der Reaktionslösung vorhanden und das Signal bei 108,1 ppm verschwunden. Dafür ist ein Signal im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sichtbar, welches eine chemische Verschiebung von 104,2 ppm mit einer Wolframkopplung von 313,9 Hz aber keine Protonenkopplung aufweist. Da eine Aufreinigung durch Extraktion und Kristallisation nicht erfolgreich war, gelang keine Charakterisierung der zugehörigen Verbindung.



**Schema 3.38:** Angestrebte Darstellung von **55** aus der Reaktion von **54** mit TEMPO nach Deprotonierung.

Zum Abschluss dieser Untersuchungsreihe kann zusammenfassend gesagt werden, dass es zwar einen Hinweis auf die gewünschte *P*-OTEMP-substituierte Verbindung **55** gibt, diese jedoch nicht selektiv über eine geeignete Reaktion gewonnen bzw. isoliert werden konnte. Die DFT-Rechnungen unterstützen zudem die Annahme der geringen Stabilität dieser Verbindung.

### 3.7.3 Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität des sterisch anspruchsvolleren Phosphanderivates $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{tBu}_2\text{POTEMP})]$

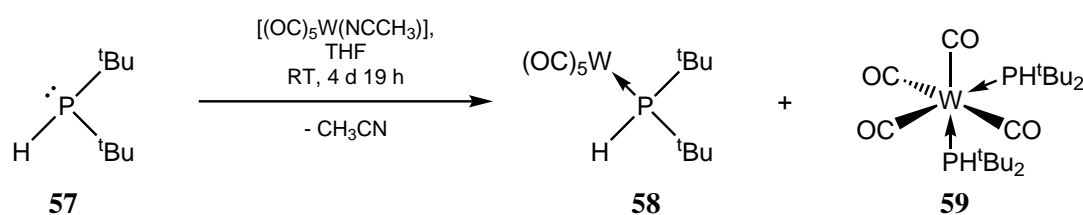
Nachdem die Synthese und das Verhalten der Amino-substituierten Derivate nur bedingt erfolgreich war, wurde sich dem sperrigen *tert*-Butyl-substituierten Phosphanderivat gewidmet. Zuerst wurde der Wolfram-Komplex des Phosphanliganden synthetisiert. Aufgrund der fehlenden zusätzlichen NMR-Sonde wurde hier darauf verzichtet, die Chrom- und Molybdän-Derivate zu synthetisieren.

#### Synthese des Phosphankomplexes $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{tBu}_2\text{PH})]$

Der in der Literatur bislang nicht beschriebene Wolframkomplex **58** – einzig das Chromderivat ist erwähnt<sup>[164]</sup> – wurde über die Komplexierung des kommerziell erworbenen Di-*tert*-butylphosphans (**57**) mit (Acetonitril)pentacarbonylwolfram(0)<sup>[156]</sup> in THF-Lösung synthetisiert (siehe Schema 3.39). Nach 115 h Rühren bei RT wurde die Reaktionsmischung per  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie vermessen, wobei neben 5 % des Eduktes, 84 % eines Produkts mit einem Signal bei 41,7 ppm und Kopplungskonstanten von 219,7 Hz für die Wolfram- und 320,9 Hz für die Protonenkopplung aufgefunden wurden. Von einem weiteren Produkt trat ferner ein Signal bei 54,4 ppm ( $^1J_{\text{P,H}} = 303,1 \text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 212,6 \text{ Hz}$ ) auf, was später Komplex **59** zugeordnet werden konnte.

Beide Produkte konnten per Säulenchromatografie voneinander separiert und im Folgenden charakterisiert werden. Die Verbindung mit der Resonanz bei 41,7 ppm entspricht Komplex **58** und wurde in 65 %iger Ausbeute als farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von  $86\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten.





**Schema 3.39:** Komplexierung von **57** in THF unter Bildung von **58** und **59**.

Das  $^1H$ -NMR-Spektrum in  $CDCl_3$  zeigt die Signale der Methylgruppen bei 1,41 ppm ( $^3J_{P,H} = 14,3$  Hz) und das des PH-Protons bei 4,68 ppm mit einer direkten Kopplung zum Phosphoratom von 314,6 Hz. Der Vergleich mit dem Chromderivat<sup>[164]</sup> zeigt, dass dort beide Werte tieffeldverschoben sind und auch kleinere P,H-Kopplungen aufweisen.

Das  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ist übersichtlich und zeigt für alle Signale eine Dublettaufspaltung ohne auffällige Verschiebungswerte.

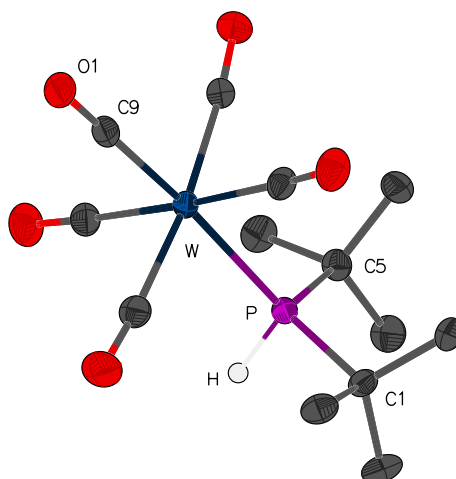
Für den Phosphorkern wird eine chemische Verschiebung von 42,5 ppm im  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum gefunden. Die Wolfram-Phosphor-Kopplungskonstante hat einen Wert von 222,2 Hz. Im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum lässt sich die direkte Phosphor-Protonen-Kopplungskonstante zu 314,6 Hz bestimmen. Eine weitere Aufspaltung aufgrund der Kopplung zu den Methylgruppen (14,3 Hz) ist erkennbar, auch wenn nicht das erwartete Nonadezett zu erkennen ist. Die Vergleichsverbindung mit Chrom zeigt einen Wert von 77,2 ppm, was im Hinblick auf den Schwermetalleffekt<sup>[124]</sup> und die daraus im Vergleich zum Wolframderivat **58** resultierende Tieffeldverschiebung mit ca. 36 ppm zwar gering, aber noch im erwarteten Bereich liegt.

Der Molekülionenpeak taucht im EI-Massenspektrum bei  $m/z = 470,0$  (28 %) auf. Durch Abspaltung dreier CO-Moleküle und eines Wasserstoffmoleküls wird der Basispeak bei  $m/z = 384,0$  gebildet.

Im IR-Spektrum ist die schwache Bande bei  $2333\text{ cm}^{-1}$  der P–H-Valenzschwingung zuzuordnen. Die C=O-Valenzschwingungen werden durch Banden bei  $2067\text{ cm}^{-1}$ ,  $1911\text{ cm}^{-1}$  und  $1874\text{ cm}^{-1}$  wiedergegeben, wobei der letzte Wert bei einer niedrigen Wellenzahl liegt.

Es konnte aus einer gesättigten Diethyletherlösung durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels ein geeigneter Einkristall gewonnen werden. Die Vermessung mittels Röntgeneinkristallstrukturdiffraktometrie bestätigte das Vorliegen von Verbindung **58**, welche in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  kristallisiert. Abbildung 3.39 zeigt die Molekülstruktur im Einkristall. Die P–W-Bindung ist mit  $2,5777(7)\text{ \AA}$  die bisher längste von allen hier beschriebenen Verbindungen, was auf die Abstoßung durch die sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen zurückzuführen ist. Aufgrund der Position und Intensität der verbleibenden Reste elektronendichten am Phosphoratom, konnte diese sinnvoll einem H-Atom zugeordnet werden. Die hohe Güte des Datensatzes gestattete eine freie Verfeinerung der Wasserstoffatomposition, die ohne Normalisierung zu einer stimmigen Struktur führte. Die P–H-Bindungslänge beträgt  $1,29231(3)\text{ \AA}$ , was unter der Summe der kovalenten Radien ( $1,43\text{ \AA}$ )<sup>[113]</sup> liegt, auch wenn die Werte leicht unterschätzt sein können, da die Wasserstoffatomposition nicht durch Neutronenbeugung bestimmt wurde. Für die Summe der Winkel am Phosphor ohne das Wolframfragment wurde ein Wert von  $307,0^\circ$  gefunden.

Das bei der Komplexierung von **57** entstandene Nebenprodukt erwies sich als der zweifach substituierte  $W(CO)_4$ -Komplex **59**, dessen Strukturformel in Schema 3.39 zu sehen ist. Zwei Phosphanmoleküle sind hier *cis*-ständig an das  $W(CO)_4$ -Fragment gebunden. Der nach einer Säulenchromatografie gewonnene hellbeige Feststoff weist einen hohen Schmelzpunkt von  $176^\circ\text{C}$  auf. Die Ausbeute betrug nach zwei Säulenchromatografien 4 % bezogen auf die eingesetzte Menge Di-*tert*-butylphosphan. Wird jedoch die (laut  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Integration) tatsächlich enthaltene Menge von **59** in der Reaktionsmischung



**Abbildung 3.39:** Molekülstruktur von Komplex **58** im Einkristall, wobei die Ellipsoide eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angeben und nicht strukturelevante Wasserstoffatome der besseren Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt sind; das PH-Wasserstoffatom wurde gefunden und frei verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): P–W 2,5777(7), P–C1 1,888(3), P–C5 1,881(3), P–H 1,29231(3); W–P–C1 118,35(10), W–P–C5 116,33(10), W–P–H 110,219(2), C1–P–C5 111,58(13), C1–P–H 96,798(2), C5–P–H 99,964(2).

berücksichtigt, beträgt die Ausbeute 40 %. Die einzig vergleichbare Verbindung ist ein Molybdänderivat (*cis*-W(CO)<sub>4</sub> mit Ph<sub>2</sub>P- und <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>P-Liganden), von dem jedoch nur IR-Daten vorliegen.<sup>[165]</sup>

Das in CDCl<sub>3</sub> aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt das Signal für die Methylgruppen als Dublett bei 1,41 ppm und einer Kopplungskonstanten zum Phosphoratom von 13,2 Hz. Das Signal der PH-Protonen ist ein komplexes Multipllett, aus dem keine Kopplungswerte ablesbar waren, da es sich um ein Spektrum höherer Ordnung handelt.

Das <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-NMR-Spektrum besteht erwartungsgemäß aus zwei Singulettensignalen bei den aufgeführten chemischen Verschiebungswerten.

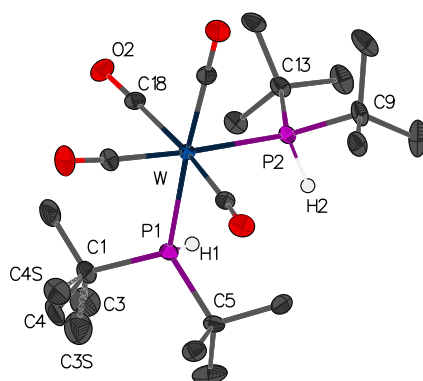
Für das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum gilt dasselbe wie für das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, da es sich hierbei auch um ein Spektrum höherer Ordnung handelt. Zwar entsprechen die Signale der Methylprotonen und einer CO-Gruppe einem Pseudotriplett, die anderen beiden Signale besitzen hingegen ein komplexes Signalmuster. Ein phosphorentkoppeltes <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zeigt für alle Signale Singulettens. Bei der Aufnahme eines <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums (protonengekoppelt) wird das Signal einer CO-Gruppe verbreitert. Dies zeigt, dass dieses Signal (der beiden *trans*-ständigen COs) durch die Protonen beeinflusst wird. Aus diesem Grund wurden sowohl das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, als auch das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum simuliert, was im Anschluss besprochen wird.

Für das Molekül wurde im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von 54,3 ppm mit einer Wolfram-Phosphor-Kopplungskonstanten von 212,6 Hz gefunden. Aus dem protonengekoppelten Spektrum konnte eine P,H-Kopplung von etwa 302,0 Hz abgelesen werden. Die Kopplungen zu den Methylprotonen der *tert*-Butylgruppen können hieraus nicht quantifiziert werden, da das Muster komplex ist.

Das EI-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak bei *m/z* = 588,2 (1 %). Der Basispeak wird von einem *tert*-Butylkation bei *m/z* = 57,1 repräsentiert.

Im IR-Spektrum existieren aufgrund der Symmetrie des Moleküls vier C=O-Valenzschwingungsbanden bei 2 002 cm<sup>-1</sup>, 1 892 cm<sup>-1</sup>, 1 840 cm<sup>-1</sup> und 1 800 cm<sup>-1</sup>. Die P–H-Valenzschwingung äußert sich in einer schwachen Bande bei 2 326 cm<sup>-1</sup>.

Die Molekülstruktur konnte auch durch Vermessung eines Einkristalls, der aus einer gesättigten Diethyletherlösung gewonnen wurde, per Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden. Das Molekül liegt im Festkörper in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  vor. In der in Abbildung 3.40 dargestellten Struktur ist die *cis*-Anordnung der Phosphanliganden gut zu erkennen. Bei zwei Methylgruppen (C3 und C4) an P1 liegt eine Splitlage vor, sodass die Methylgruppen zu etwa 21 % auf den Positionen von C3S und C4S liegen. Die Position und Höhe der in der Differenzdichte verbleibenden Restelektronendichten an den Phosphoratomen ließen sich sinnvoll je einem H-Atom zuordnen. Durch die hohe Güte des Datensatzes konnten die Wasserstoffatompositionen frei verfeinert werden, was ohne Normalisierung zu einer stimmigen Struktur führte. Die P1–W-Bindung ist mit 2,5835(7) Å noch länger als die in **58**, während die P2–W-Bindung denselben Wert aufweist. Die P–H-Bindungen sind mit 1,34008(8) Å respektive 1,34540(5) Å deutlich länger als die in dem monosubstituierten Derivat **58**. Die Summe der Winkel an den Phosphoratomen ähneln mit 305,3° und 308,0° im Mittel dem Wert von **58**. Der P–W–P-Winkel ist mit 88,35(2)° nahe an 90°, womit die Struktur eine minimal verzerrt oktaedrische Koordination um das Wolframatom zeigt.

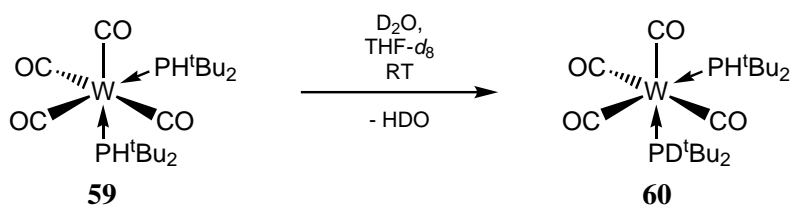


**Abbildung 3.40:** Molekülstruktur von Komplex **59** im Einkristall, wobei die Ellipsoide eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angeben und nicht strukturelevante Wasserstoffatome der besseren Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt sind; die PH-Wasserstoffatome wurden gefunden und frei verfeinert. Bei einer *tert*-Butylgruppe liegt eine Fehlordnung vor. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): P1–W 2,5835(7), P2–W 2,5777(7), P1–C1 1,892(3), P1–C5 1,895(3), P2–C9 1,891(3), P2–C13 1,884(3), P1–H1 1,34008(8), P2–H2 1,34540(5); W–P1–C1 117,85(10), W–P1–C5 118,90(9), W–P2–C9 118,07(9), W–P2–C13 116,66(9), W–P1–H1 108,905(4), W–P2–H2 114,001(4), C1–P1–C5 110,58(14), C9–P2–C13 110,36(13), C1–P1–H1 99,502(2), C5–P1–H1 97,372(2), C9–P2–H2 99,298(4), C13–P2–H2 94,698(4), P1–W–P2 88,35(2).

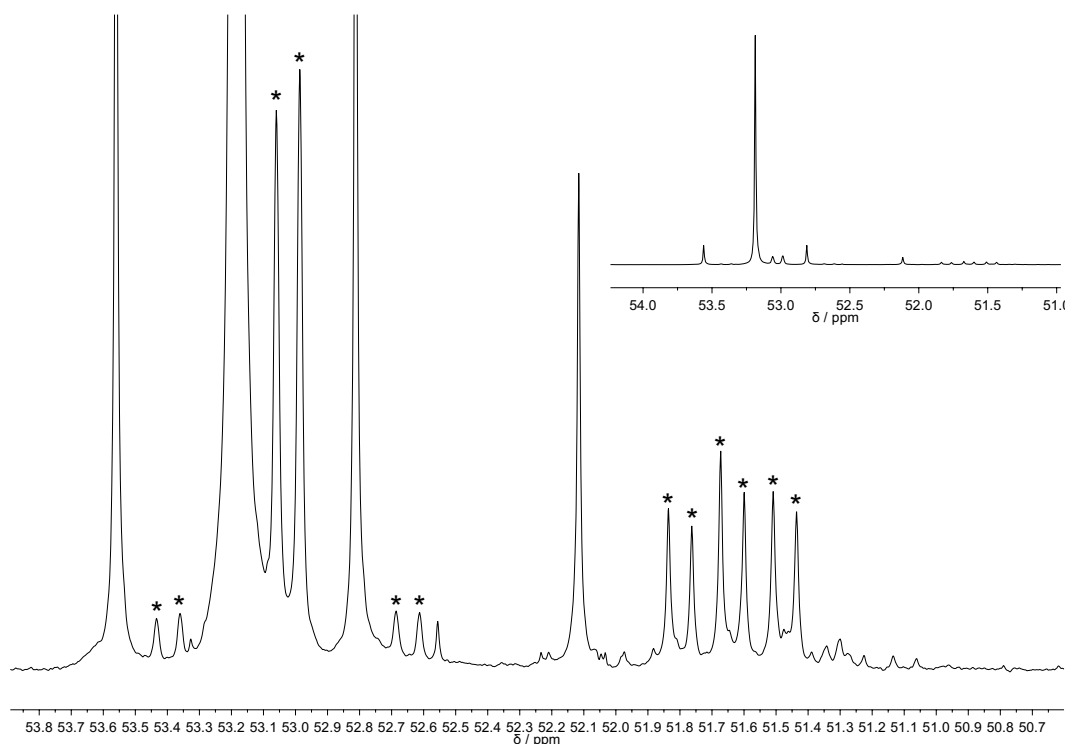
### Simulation der NMR-Spektren von $[(CO)_4W(^tBu_2PH)_2]$ (**59**)

Um einen guten Einstieg und Ansatzpunkt für die Simulation der NMR-Spektren zu bekommen, wurde Verbindung **59** durch schweres Wasser teilweise deuteriert. Die Reaktion erfolgte langsam und führte zu einer Umwandlung von ca. 12 % in den monodeuterierten Komplex **60** (Schema 3.40). Durch den so erzeugten Unterschied der zwei Phosphorzentren wurde ein AB-Spinsystem geschaffen, aus dem die  $^2J_{P,P}$ -Kopplungskonstante ablesbar ist.

Das  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (siehe Abbildung 3.41) zeigt neben dem Signal für Komplex **59** ein Dublett mit Satelliten ( $^1J_{W,P} = 211,6$  Hz) bei 53,0 ppm. Die Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstante lässt sich zu 20,7 Hz bestimmen. Das Dublett von Triplets bei 51,6 ppm kann dem deuterierten Phosphorkern zugeordnet werden, hier kommt es aufgrund der Kopplung zum  $^2H \equiv D$  ( $I = 1$ ) zu einer Tripletttaufspaltung, welches noch einmal eine Dublettaufspaltung vom Phosphorkern erfährt. Die  $^2J_{P,P}$ -Kopplungskonstante konnte dann für die Simulationen benutzt werden.



**Schema 3.40:** Deuterierung von **59** zur Erzeugung des monodeutierten Derivates **60**.



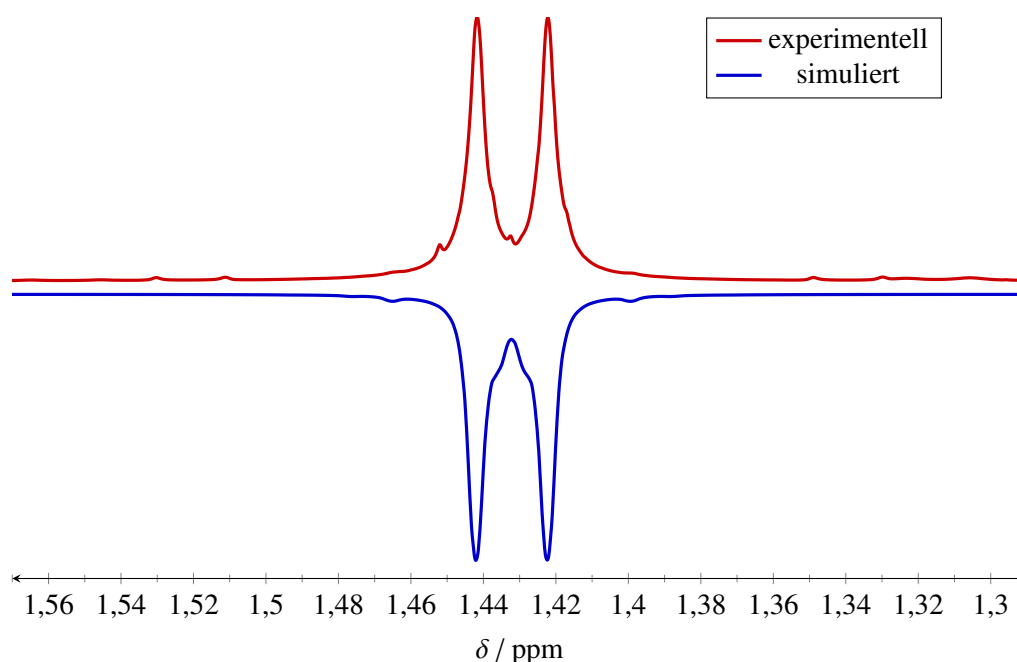
**Abbildung 3.41:** Vergrößerung des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums der Reaktionslösung von **59** und **60**. Die mit \* markierten Signale gehören zu **60**.

Um gute experimentelle Vergleichsdaten für die Simulation zu bekommen, wurden  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren einer Probe von Komplex **59** in  $\text{CDCl}_3$  am Bruker *Avance III HD Ascend 700 MHz Cryo* NMR-Spektrometer aufgenommen. Die Simulationen wurden unter Mitarbeit von Nožinić erstellt.

Die Simulation des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums erwies sich als komplex, obwohl es nur zwei Signalgruppen zu simulieren galt. Zudem war auch das Programm *gNMR* mit der Anzahl der zu simulierenden Methylprotonen (36) überfordert und konnte das daraus resultierende Signal trotz vorgegebener Kopplungen nur als Singulett darstellen. Das Signal der PH-Protonen müsste als  $\text{AA}'\text{MM}'\text{X}_{18}\text{X}'_{18}$ -Spinsystem simuliert werden, wobei A, A' die PH-Protonen sind, M, M' die Phosphorkerne darstellt und X, X' durch die Methylprotonen wiedergegeben werden. Diese Konstellation erwies sich für die Simulation als schwierig. Für eine Anzahl von je vier Methylprotonen konnte eine noch annehmbare Simulation erfolgen. Die Simulation des Signals der Methylprotonen stellte kein großes Problem dar, da es sich in erster Näherung um ein Dublett handelt, und die Summe der Aufspaltung aus  $^3J_{\text{P,H}}$  und  $^5J_{\text{P',H}}$  der Kopplungskonstanten entspricht. Mit der Annahme, dass die weitreichende Kopplung sehr klein ist, kann eine Abschätzung für  $^3J_{\text{P,H}}$  getroffen werden.

Die vom Programm gefundene Lösung gibt hier einen Wert von 14,3 Hz für die  $\text{P,H}_{\text{Me}}$ -Kopplung

an; für die weitreichendere  $P, H'_{Me}$ -Kopplung wurde ein Wert von  $-0,7$  Hz gefunden. Das simulierte Signal stimmt gut mit dem experimentell erhaltenen überein (siehe Abbildung 3.42), auch wenn keine vollständige Übereinstimmung gegeben ist.



**Abbildung 3.42:** Vergleich der simulierten und experimentellen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Methylgruppen von **59**.

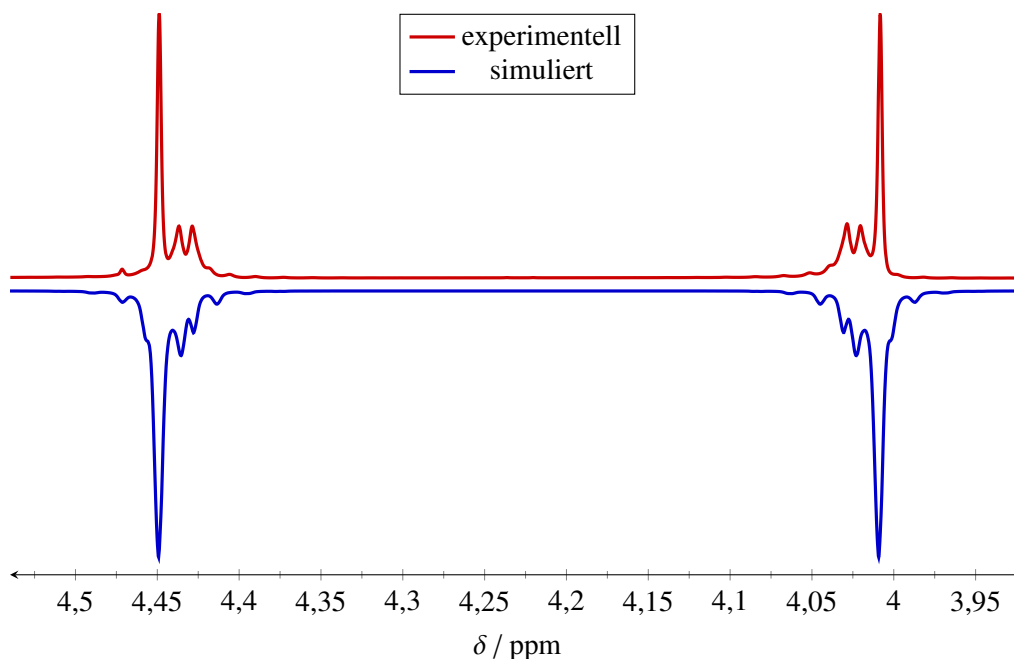
Die Simulation der PH-Protonen gestaltete sich deutlich schwieriger, da hier der Einfluss der eigentlich 36 Methylprotonen nur durch je vier Protonen wiedergegeben werden konnte. Somit konnte nur eine bedingt zufriedenstellende Simulation erhalten werden, die in Abbildung 3.43 gezeigt ist. Die Kopplungen der beiden Phosphorkerne zu den PH-Protonen wurden zu 303,1 Hz und 5,1 Hz bestimmt, was im Fall des erstgenannten Wertes in der Nähe, der aus dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ermittelten Kopplungskonstanten liegt. Die Werte der Kopplungskonstanten sind in Tabelle 3.17 enthalten.

**Tabelle 3.17:** Aus dem Simulationsprogramm *gNMR* erhaltene Kopplungskonstanten für das  $^1\text{H}$ -Spinsystem von Komplex **59**. A, A', X, X' =  $^1\text{H}$ ; M, M' =  $^{31}\text{P}$ .

$^1J_{M,A} / \text{Hz}$	$^3J_{M,A'} / \text{Hz}$	$^3J_{M,X} / \text{Hz}$	$^4J_{A,X} / \text{Hz}$	$^2J_{M,X'} / \text{Hz}$
303,1	5,1	14,3	-0,7	1,2

Obwohl das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auch komplex aufgebaut ist, gelang die Simulation nahezu perfekt. Das Signal für die Methylgruppen ist ein Pseudotriplett, bei welchem die Kopplung zum näheren Phosphorkern deutlich größer ist als die zum weiter entfernten. Das Spinsystem ist ein AXY-Spinsystem, also höherer Ordnung, mit A =  $^{13}\text{C}$  und X, Y =  $^{31}\text{P}$ . Der Vergleich der simulierten und experimentellen Spektren ist in Abbildung 3.44 dargestellt.

Bei den quartären Kohlenstoffatomen tritt eine Besonderheit auf, die essentiell für die sehr gute Übereinstimmung der Simulation und des experimentellen Ergebnisses war. Es liegt wieder ein AXY-Spinsystem mit den gleichen Zuordnungen wie im Fall der Methylgruppen vor. Hier kommt es zusätzlich zu einer Isotopieverschiebung, was bedeutet, dass die chemische Verschiebung des Phosphoratoms, an dem das  $^{13}\text{C}$ -Isotop gebunden ist, eine leichte Differenz zur chemischen Verschiebung des Phosphoratoms



**Abbildung 3.43:** Vergleich der simulierten und experimentellen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der PH-Protonen von **59**.

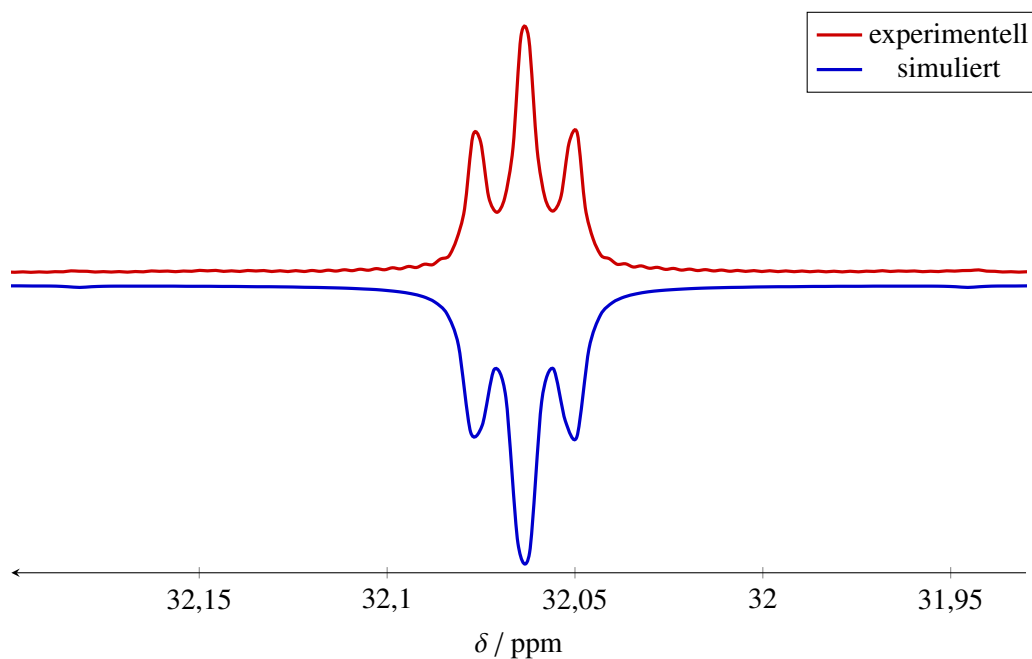
mit dem  $^{12}\text{C}$ -Isotop zeigt. Diese ist zwar mit 0,01 ppm gering, sorgt aber erst dafür, dass die Simulation so gut mit den experimentellen Daten übereinstimmt, wie in Abbildung 3.45 dargestellt ist. Die direkte Kopplung ist deutlich größer, als die über drei Bindungen.

Die vier Carbonylliganden des Wolframatoms können in zwei Gruppen unterteilt werden. Für jedes Phosphoratom gibt es drei *cis*-ständige CO-Moleküle und ein *trans*-ständiges CO-Molekül.

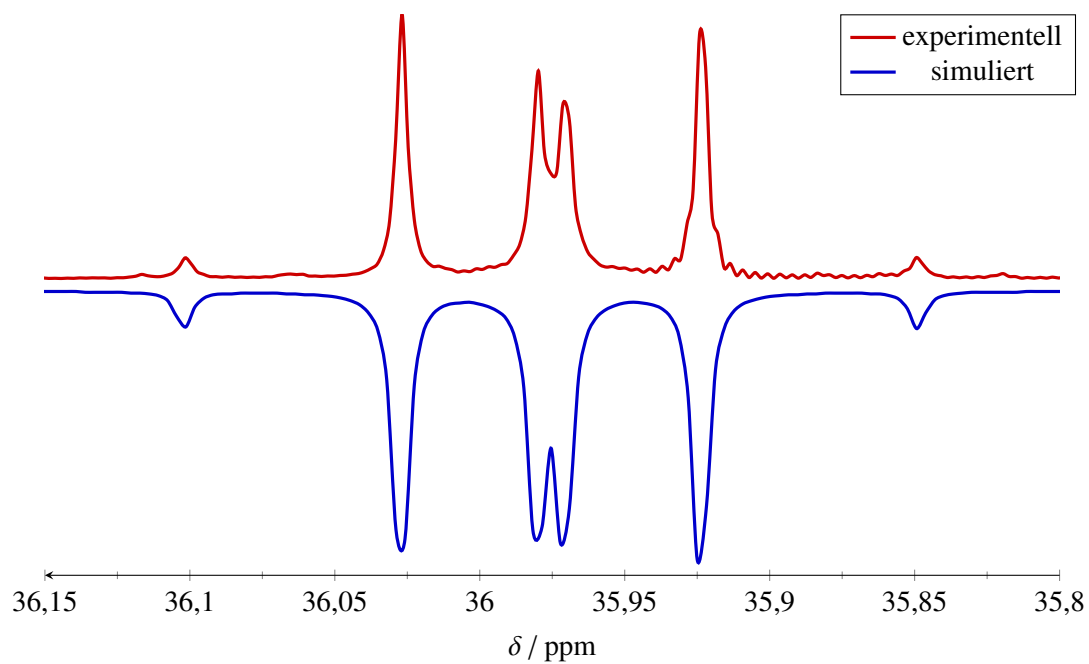
Da es aber zwei Phosphoratome gibt, können insgesamt je zwei COs als *cis*-ständig und zwei als *trans*-ständig angesehen werden. Dadurch ergibt sich dann auch das jeweilige Spinsystem für die beiden Carbonylgruppen.

Das Signal der *trans*-COs liegt etwas zu höherem Feld verschoben als das Signal der *cis*-COs und wird durch ein AXYM-Spinsystem repräsentiert ( $A = ^{13}\text{C}$ ;  $X, Y = ^{31}\text{P}$ ;  $M = ^{183}\text{W}$ ). Die Simulation ergab eine perfekte Übereinstimmung (Abbildung 3.46) und zeigte eine Lösung für die Kopplungskonstanten von 26,4 Hz und  $-6,3$  Hz an. Auch die Wolframsatelliten ( $^1J_{\text{W,C}} = 144,8$  Hz) konnten durch die Simulation ausgezeichnet wiedergegeben werden. In Abbildung 3.46 ist die Gegenüberstellung der experimentellen und simulierten Signale zu sehen.

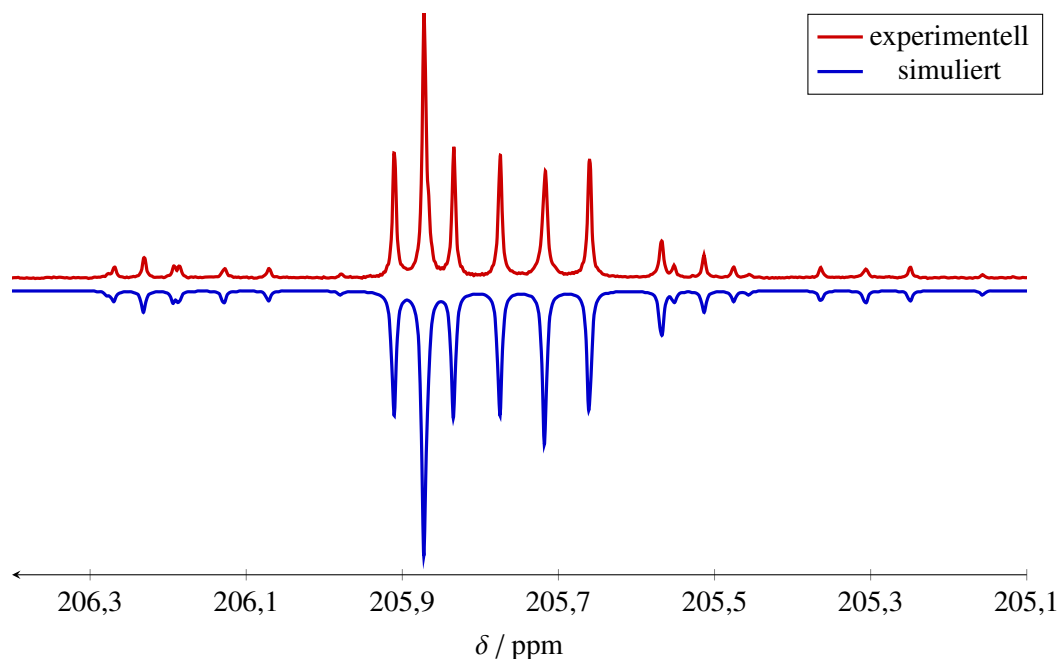
Die *cis*-Carbonylgruppen sind magnetisch äquivalent und koppeln in gleicher Weise zu den beiden Phosphoratomen, weshalb hier ein  $\text{AX}_2\text{M}$ -Spinsystem vorliegt ( $A = ^{13}\text{C}$ ;  $X = ^{31}\text{P}$ ;  $M = ^{183}\text{W}$ ). Das resultierende Triplet mit Satelliten stimmt auch hier in sehr guter Weise mit den experimentellen Daten überein. Alle Daten sind noch einmal in Tabelle 3.18 zusammengefasst. Hier muss aber noch einmal erwähnt werden, dass die Ergebnisse der Simulation nicht eindeutig sind und es mitunter noch andere Lösungen geben kann. Ebenso führen kleine Abweichungen der Kopplungen mitunter zum selben Ergebnis und wären somit nicht signifikant unterschiedlich.



**Abbildung 3.44:** Vergleich der simulierten und experimentellen  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Methylgruppen von **59**.



**Abbildung 3.45:** Vergleich der simulierten und experimentellen  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der quartären C-Atome von **59**.



**Abbildung 3.46:** Vergleich der simulierten und experimentellen  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der CO-Gruppen von **59**.

**Tabelle 3.18:** Aus dem Simulationsprogramm *gNMR* erhaltene Kopplungskonstanten für die  $^{13}\text{C}$ -Spinsysteme von Komplex **59**. A =  $^{13}\text{C}$ ; X, Y =  $^{31}\text{P}$ ; M =  $^{183}\text{W}$ .

Atom	Spinsystem	$\Delta\delta_{\text{P}}$ / ppm	$n$	${}^n J_{\text{X,A}}$ / Hz	${}^{n+2} J_{\text{Y,A}}$ / Hz	${}^n J_{\text{Y,A}}$ / Hz	${}^1 J_{\text{M,A}}$ / Hz
$\text{CH}_3$	AXY	0	2	4,4	0,2	—	—
$\text{CMe}_3$	AXY	0,01	1	17,1	1,1	—	—
<i>trans</i> -CO	AXYM	0	2	26,4	—	-6,3	144,8
<i>cis</i> -CO	$\text{AX}_2\text{M}$	0	2	6,7	—	—	126,5

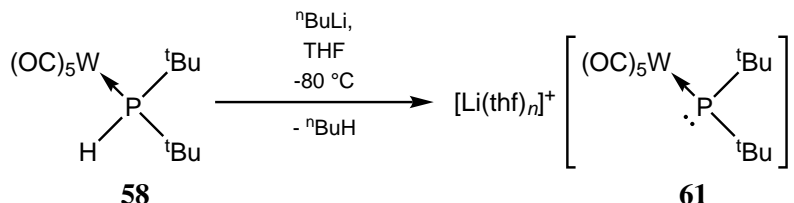
Insgesamt konnte eine zufriedenstellende Simulation der komplexen Spektren erfolgen, sodass in Näherung das Spinsystem und seine Kopplungen nachvollzogen werden konnte. Wichtig war in diesem Zusammenhang auch, dass die Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstante experimentell durch partielle Deuterierung der aciden PH-Protonen bestimmt werden und einen wichtigen Startwert in der Simulation darstellen konnte.

### Reaktionen zur Erzeugung von $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{tBu})_2\text{POTEMP}]$

Die erste getestete Reaktionen, um den *P*-OTEMP-substituierten Di-*tert*-butylphosphankomplex zu synthetisieren, war die Reaktion von **58** mit zwei Äquivalenten TEMPO in THF. Diese Reaktion führte bei RT nach 18 h zu keiner Veränderung – das Edukt war die einzige in der Reaktionsmischung vorhandene Verbindung. Auch das Erhitzen der Reaktionsmischung auf 50 °C und folgend auf 80 °C für jeweils 18 h in THF und Toluol führte zu keiner Intensitätsverringerng des Eduktsignals im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Das lässt darauf schließen, dass die P–H-Bindung deutlich stärker ist als die O–H-Bindung in dem durch Wasserstoffatomabstraktion von TEMPO gebildeten TEMPO–H. Die *BDE* des Letzteren liegt bei 69,9 kcal/mol.<sup>[42]</sup>



Aus diesem Grund wurde der Weg über die Deprotonierung von **58** und der anschließenden Umsetzung mit TEMPO oder dem Oxoammoniumsalz [TEMPO]BF<sub>4</sub> gewählt. Das Protokoll zur Deprotonierung war dasselbe, wie es bereits für den Chromkomplex beschrieben wurde.<sup>[164]</sup> Die THF-Lösung von Komplex **58** wurde bei tiefer Temperatur mit *n*-Butyllithium versetzt, was in Schema 3.41 gezeigt ist.



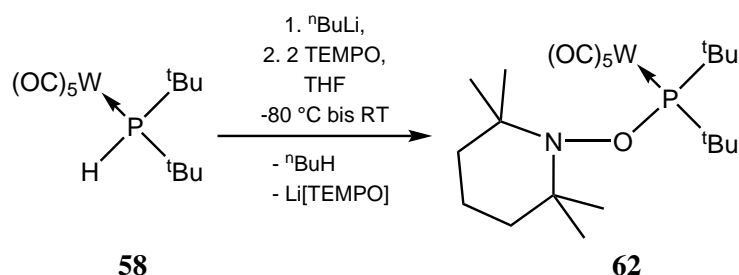
**Schema 3.41:** Deprotonierung von Phosphankomplex **58** unter Bildung des Phosphanidokomplexes **61**.

Direkt bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufgenommene  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren bestätigten die 94 %ige Umwandlung in den Phosphanidokomplex **61**, der ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 38,2 ppm mit einer  $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstanten von 81,5 Hz zeigt. Daneben ist ein Signal bei 59,1 ppm mit 3 % vertreten, welches eine Quartettaufspaltung gleicher Intensität ( $q^*$ ) mit einer Kopplungskonstanten von 70,0 Hz zeigte. Dies könnte auf eine direkte Kopplung zwischen dem  $^{31}\text{P}$ - und dem  $^7\text{Li}$ -Kern zurückzuführen sein. Das würde bedeuten, dass mit einem Anteil von 3 % ein Kontaktionenpaar vorliegt. Über solche Kopplungen in Lösung wurde auch schon bei Phosphaniden berichtet.<sup>[106a, 166]</sup> Für einen Phosphinidenoidkomplex gab es diese Beobachtung ebenfalls, wobei eine Kopplungskonstante von 66,1 Hz gemessen wurde.<sup>[78f]</sup> Für das erzeugte Hauptprodukt liegt hingegen ein solvenssepariertes Ionenpaar vor. Das Hauptsignal im  $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liegt bei einer chemischen Verschiebung von  $-0,47\text{ ppm}$ . Ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 1,77 ppm liegt jedoch als Dublett ( $^1J_{\text{P,Li}} = 70,0\text{ Hz}$ ) vor, welches auch hier auf die Existenz des Kontaktionenpaares aus Phosphanidokomplex und dem Lithiumkation hinweist. Interessanterweise war das Hauptprodukt auch nach zwei Stunden bei RT noch zu 88 % erhalten, das Kontaktionenpaar hingegen nicht. In Abbildung A.21 in Abschnitt A.1.13 sind das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und  $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum abgebildet.

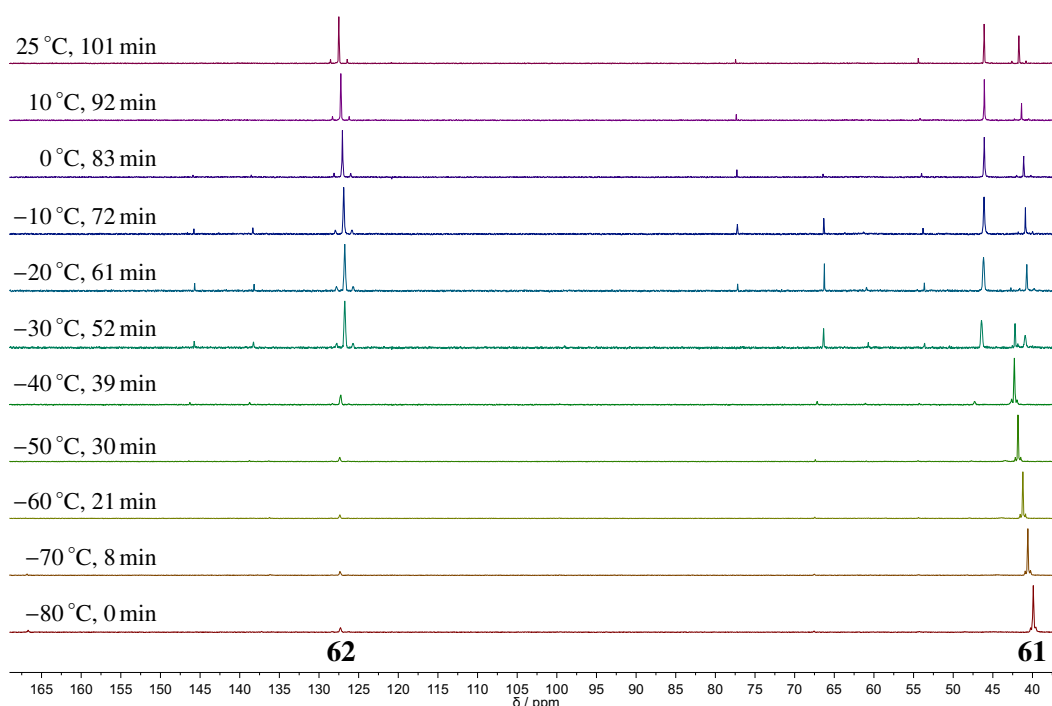
Es folgte die *in situ* Erzeugung von **61** und anschließende Reaktion mit zwei Äquivalenten TEMPO bei tiefer Temperatur. Die Reaktionsmischung (in THF) zeigte nach drei Stunden im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum 54 % einer Verbindung mit einem Signal bei 127,3 ppm ( $^1J_{\text{W,P}} = 256,4\text{ Hz}$ ), welches der gewünschten Verbindung **62** entsprechen könnte (Schema 3.42), da eine Tieffeldverschiebung im Vergleich zum Edukt **58** eingetreten ist und auch die Kopplungskonstante zugenommen hat. Beides würde für einen Sauerstoffsubstituenten sprechen. Daneben gibt es Signale bei 45,9 ppm ohne Wolframsatellitensignale und das Edukt mit je 18 % Anteil in der Reaktionsmischung. Ersteres könnte dem Tetra-*tert*-butyldiphosphan entsprechen, dessen chemische Verschiebung wird jedoch in der Literatur mit 40 ppm angegeben.<sup>[167]</sup> Nach weiteren 14 h wurde die Lösung noch einmal mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie vermessen. Es zeigte sich, dass die Mischung neben 52 % des wahrscheinlich zum Produkt **62** gehörenden Signals, 22 % des Eduktes, nur noch 11 % des vermeintlichen Diphosphans und 7 % einer Verbindung mit einem Signal bei 138,4 ppm ( $^1J_{\text{W,P}} = 257,9\text{ Hz}$ ) enthielt.

Um zu verifizieren, dass das Edukt nicht aus einer unvollständigen Deprotonierung stammte, wurde eine Tieftemperatur-NMR-Verfolgung durchgeführt. Hierbei wurde die Reaktionsmischung mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie im Bereich von  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis RT in Schritten von  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  vermessen, und jeweils ein Spektrum aufgenommen (siehe Abbildung 3.47).

Es fällt auf, dass sich bis zu einer Temperatur von  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  nur der Phosphanidokomplex **61** und das vermutete Produkt **62** in der Reaktionsmischung bildeten. Bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  ist mit 41 % schon ein deutlich



**Schema 3.42:** Angestrebte Erzeugung von Phosphankomplex **62** durch Umsetzung von **61** mit zwei Äquivalenten TEMPO.

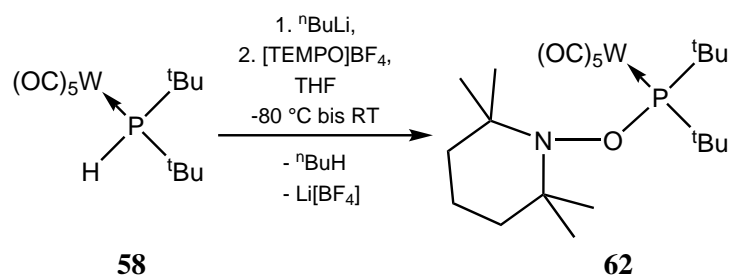


**Abbildung 3.47:**  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren der Reaktionsverfolgung von **61** mit TEMPO in THF mit Angabe der Temperaturen und Messzeiten als Differenz zur ersten Messung bei  $-80^\circ C$ .

größerer Anteil des Produkts vorhanden, während das Eduktsignal (**58**) mit 12 % messbar ist. Daneben sind noch 11 % von Verbindung **61** und 22 % der Verbindung mit der chemischen Verschiebung von 46 ppm in der Lösung enthalten. Ein Signal geringer Intensität bei 66 ppm verschwindet bei  $0^\circ C$  und die Reaktionsmischung besteht bei RT aus 46 % **62**, 32 % des vermeintlichen Diphosphans und 18 % Edukt. Die Reaktionsverfolgung zeigt, dass das Edukt **58** während der Reaktion gebildet wird und nicht durch eine unzureichende Deprotonierung hervorgerufen wird. Daraus resultiert aber auch, dass es mit dieser Route schwierig wird, eine bessere Konversion in das gewünschte Produkt zu erhalten.

Ein Versuch, das Produkt aus der Mischung bei  $-40^\circ C$  mit Diethylether und *n*-Pentan zu extrahieren, gelang nur bedingt, da die dadurch erhaltene Lösung neben 41 % **62** auch 28 % des Eduktes **58** enthielt. Auch der Extraktionsrückstand enthielt neben anderen Signalen noch knapp 35 % Edukt, aber nur wenig Produkt. Als weitere Aufreinigungsmethode wäre möglicherweise eine Säulenchromatografie bei tiefer Temperatur geeignet, diese wurde jedoch nicht mehr durchgeführt.

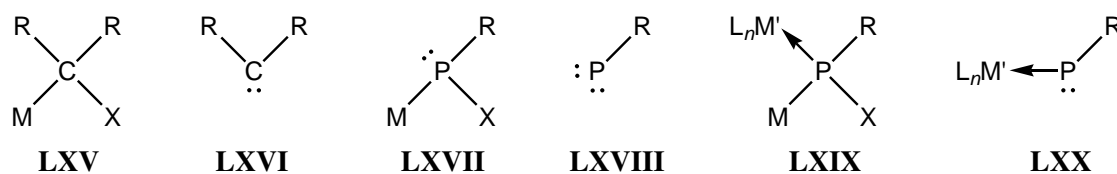
Nun bot noch die Reaktion mit [TEMPO]BF<sub>4</sub> eine Alternative, um doch noch zu einer selektiveren Umsetzung zum gewünschten Produkt zu kommen. Dafür wurde bei tiefer Temperatur in THF-Lösung das Oxoammoniumsalz nach erfolgter Deprotonierung in die Reaktionsmischung gegeben und nach 2,5 h ein <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum aufgenommen (Schema 3.43). Leider war diese Umsetzung noch unselektiver als im Fall der zuletzt beschriebenen Reaktion, da 42 % Edukt vorhanden waren und nur ca. 25 % des Produkts. Neben weiteren 8 % des vermuteten Diphosphans, gab es noch ein Signal bei 150,7 ppm, welches nicht zugeordnet werden konnte.



**Schema 3.43:** Angestrebte Erzeugung von Phosphankomplex **62** durch Umsetzung von **61** mit [TEMPO]BF<sub>4</sub>.

### 3.8 Untersuchungen zu Li und K/Amino-Phosphinidenoidkomplexen

Bei der Deprotonierung der Aminophosphankomplexe **48** und **54** wurden Phosphanidokomplexe erzeugt, die möglicherweise als sogenannte Phosphinidenoidkomplexe betrachtet werden können. Um dies zu klären, wurden weitere Untersuchungen in Form von NMR-Charakterisierungen und Abfangreaktionen vorgenommen. Auch in Abschnitt 1.2.4 erfolgte eine kurze Erwähnung dieser Verbindungsklasse. Um einen Einblick und ein Verständnis dafür zu bekommen, soll an dieser Stelle eine kurze Einführung gegeben werden. Dazu eignet sich die Betrachtung der Verwandtschaft der Phosphinidenoidkomplexe zu ähnlichen Verbindungen, was in Abbildung 3.48 dargestellt ist.



R = organischer Rest; M = Hauptgruppenmetall; X = Halogen; L<sub>n</sub>M' = Übergangsmetallfragment

**Abbildung 3.48:** Carbenoide **LXV**, Carbene **LXVI**, Phosphinidenoid **LXVII**, Phosphinidene **LXVIII**, Phosphinidenoidkomplexe **LXIX** und Phosphinidenkomplexe **LXX**.

Die Klasse der Carbenoide **LXV** wurde schon in den 1960er-Jahren beschrieben und ihre vielfältigen Einsatzmöglichkeiten als Synthesebaustein erkannt.<sup>[168a]</sup> Carbenoide tragen eine Abgangsgruppe X (meist ein Halogen) und in direkter Nachbarschaft ein elektropositives Metallatom. Sie zeigen ein ambiphiles Reaktionsverhalten: Neben elektrophiler Reaktivität, also als Carbeniumion wirkend, auch nukleophile Reaktivität, bei dem sie als Carbanionen wirken. Als dritte Möglichkeit ist eine Carben-ähnliche Reaktivität zu beobachten, womit z. B. Additionen an Doppelbindungen möglich sind.<sup>[168b]</sup> Es wird jedoch intermediär kein Carben **LXVI** durch Abspalten von MX gebildet, welches dann reagiert. Vielmehr kommt es bei einer Reaktion zu einer Zwischenstufe, aus der dann die Endprodukte gebildet werden.<sup>[168b]</sup>

Ein bekanntes Beispiel, bei dem ein Carbenoid eine Rolle spielt, ist die SIMMONS-SMITH-Reaktion, bei der Cyclopropanderivate gebildet werden.<sup>[169]</sup>

Carbene **LXVI** sind sehr reaktive Moleküle mit einem Elektronensextett (also einem Elektronendefizit), die lange Zeit nur als transiente Verbindungen *in situ* erzeugt und zur Reaktion gebracht werden konnten.<sup>[170]</sup> Im Jahr 1991 gelang es ARDUENGO, ein stabiles Carben – ein sogenanntes NHC – zu isolieren und zu charakterisieren.<sup>[171]</sup> Diese – und auch andere Carbene – werden heutzutage erfolgreich zur Stabilisierung reaktiver Verbindungen eingesetzt.<sup>[172]</sup> Als Beispiele seien hier ein NHC-stabilisiertes Diphosphormolekül P<sub>2</sub>,<sup>[173]</sup> ein Disilizium(0) Si<sub>2</sub>,<sup>[174]</sup> oder ein Dichlorosilylen SiCl<sub>2</sub> erwähnt.<sup>[175]</sup>

Die Phosphinidenoide **LXVII** sind eine unbekannte Verbindungsklasse, dessen Bezeichnung von YOSHIFUJI eingeführt wurde, der das Auftreten dieses Intermediates in der reduktiven Bildung eines Diphosphens mit Magnesium postulierte.<sup>[176]</sup>

Auch über die Phosphinidene **LXVIII** ist nur sehr wenig bekannt, da sie Elektronenmangelverbindungen sind und meist in einem Triplett-Grundzustand als Diradikale vorliegen, was sie zu sehr reaktiven Teilchen macht.<sup>[15]</sup> Sie konnten als Intermediate durch verschiedene Analytikmethoden nachgewiesen werden, jedoch konnte keines isoliert oder strukturell charakterisiert werden. Im Jahre 2016 gelang jedoch BERTRAND die Isolierung des ersten stabilen Singulettphosphinidens in Form eines (Phosphino)phosphinidens, welches jedoch über eine erhöhte P–P-Bindungsordnung verfügt.<sup>[15e]</sup> Theoretische Studien über die Stabilität von Singulettphosphinidenen wurden bereits von NYULÁSZI durchgeführt.<sup>[177]</sup>

Im Gegensatz zu den Phosphinidenen, ist die Klasse der instabilen Phosphinidenkomplexe **LXX** und ihre Reaktivität gut erforscht. Bei dieser Verbindungsklasse ist ein freies Elektronenpaar des Phosphoratoms an ein Übergangsmetallfragment L<sub>n</sub>M' koordiniert. Dadurch wird das Phosphinidenfragment so weit stabilisiert, dass es in zahlreichen Folgereaktionen in der Synthesechemie zu einer breiten Anwendung dieser Verbindungen geführt hat.<sup>[15]</sup>

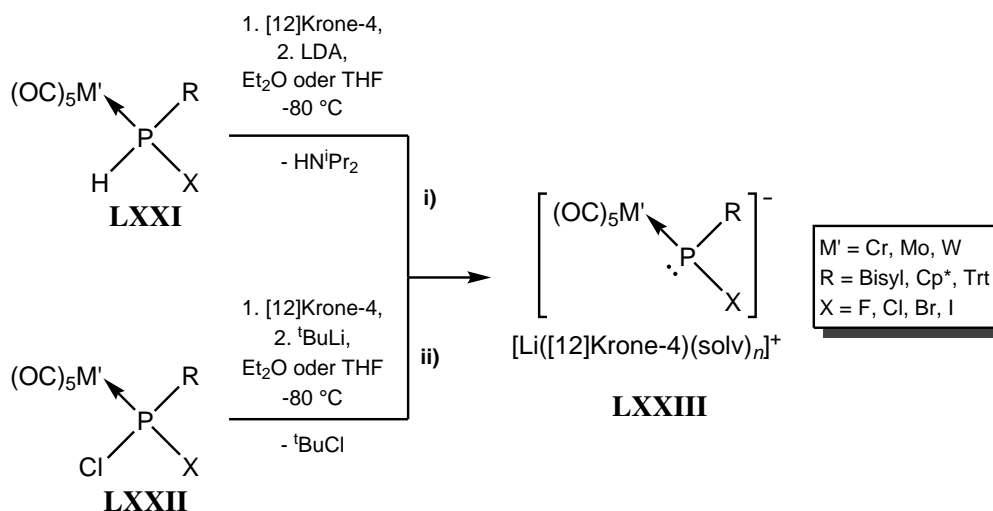
### 3.8.1 Phosphinidenoidkomplexe als reaktive Intermediate

Die Koordination des freien Elektronenpaares des Phosphoratoms an ein Übergangsmetallfragment sorgte auch bei den Phosphinidenoidkomplexen **LXIX** für eine Stabilisierung. Ein erster Versuch wurde von HUTNER im Jahr 1985 unternommen, indem er einen Halogen-Metall-Austausch mittels *tert*-Butyllithium an Phosphankomplexen des Typs [(OC)<sub>4</sub>Fe(RPCl<sub>2</sub>)] und [Cp(OC)<sub>2</sub>Mn(RPCl<sub>2</sub>)] durchführte.<sup>[178]</sup> Der Durchbruch gelang der Arbeitsgruppe um STREUBEL im Jahr 2007.<sup>[78a]</sup> Seitdem wurde eine Vielzahl an Derivaten mit verschiedenen Substituenten und Halogenatomen synthetisiert.<sup>[78]</sup> Die Darstellung kann prinzipiell, wie in Schema 3.44 gezeigt, auf zwei Wegen erfolgen: Der Deprotonierung eines Phosphankomplexes **LXXI** mittels Lithiumdiisopropylamid (LDA) (**i**) oder dem Lithium/Chlor-Austausch aus **LXXII** durch *tert*-Butyllithium (**ii**). Für viele Derivate hat sich der zweite Weg als effizienter herausgestellt, auch wenn in manchen Fällen der Zugang nur über die PH-Verbindungen möglich ist. Durch den Einsatz von Kronenethern, wie [12]Krone-4, können die Ionen separiert werden, da das Kation dann abgeschirmt vorliegt und der Komplex so eine höhere Stabilität aufweist. Von einem Derivat **LXXIII** (M' = W; R = Bisyl; X = F)<sup>[78b]</sup> wurde auch eine Einkristallstruktur erhalten, welche die Separierung im Festkörper bestätigte.<sup>[78j]</sup> In Lösung zeigte sich ebenfalls das Vorliegen separierter Ionenpaare.<sup>[78j]</sup> Durch den Einsatz der sterisch anspruchsvollen Tritylgrupp gelang die Isolierung eines weiteren, stabilen Phosphinidenoidkomplexes **LXXIII** (M' = W; R = Trt; X = Cl), welcher bei RT im Festkörper und einige Stunden in Lösung stabil war.<sup>[78i]</sup>

Die NMR-spektroskopischen Eigenschaften der Phosphinidenoidkomplexe zeigen eine signifikante

Tiefeldverschiebung im Vergleich zu den Edukten und im Fall der Wolframkomplexe recht kleine Kopplungskonstanten im Bereich von 69 Hz bis 100 Hz.

Das Substitutionsmuster der Phosphinidenoidkomplexe beschränkt sich aber nicht nur auf Halogensubstituenten, sondern konnte auch auf Alkoxy-<sup>[78f, 78h, 78k]</sup> und Aminosubstituenten<sup>[78g, 78l, 78m]</sup> ausgeweitet werden. Die Amino-substituierten Phosphinidenoidkomplexe werden jedoch, abweichend vom üblichen Reaktionsprotokoll, durch die Nutzung von Kaliumhexamethyldisilazid (KHMDs) als nicht nukleophiler Base und [18]Krone-6 zur Komplexierung des größeren Kaliumkations dargestellt.<sup>[78l, 78m]</sup>

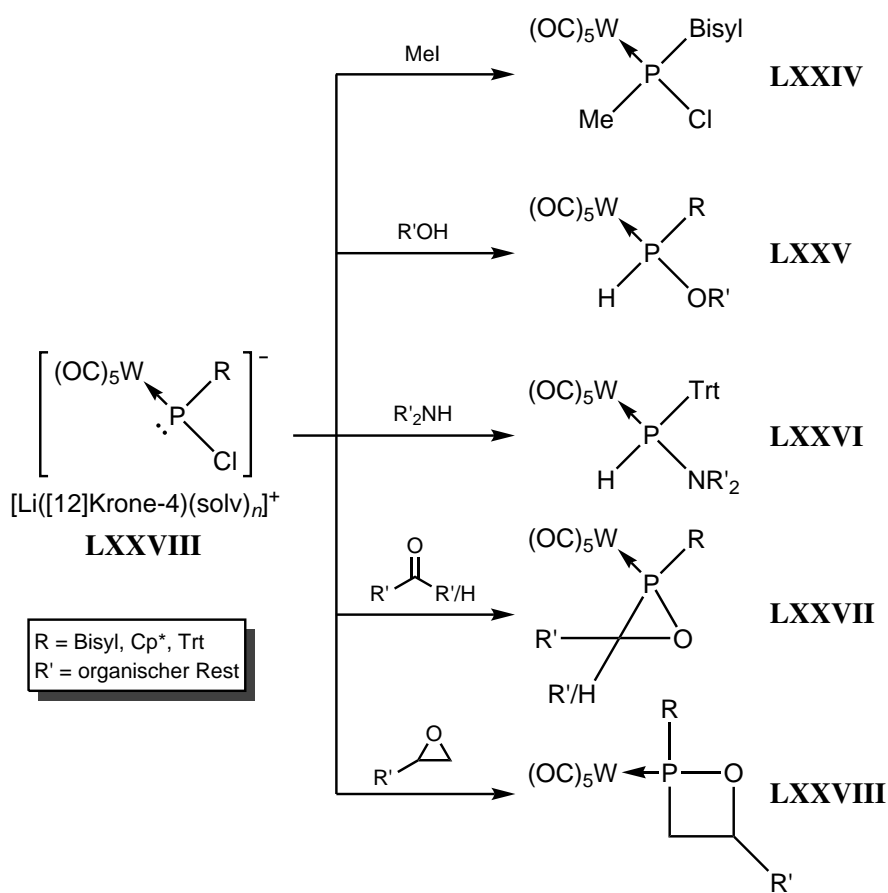


**Schema 3.44:** Synthesewege zur Darstellung der Phosphinidenoidkomplexe **LXXIII**.

Durch eine Vielzahl an Studien im letzten Jahrzehnt zeigte sich die Einsatzmöglichkeit der Phosphinidenoidkomplexe als nützlicher Synthesebaustein (Schema 3.45 zeigt eine allgemeine Übersicht). So konnte eine nukleophile Substitution zu **LXXIV** durchgeführt werden und somit auch die Existenz des Phosphinidenoidkomplexes belegt werden.<sup>[78a]</sup> Eine weitere Reaktivität ist die formale Insertion des Phosphoratoms in die O–H-Bindung eines Alkohols, was zu Phosphankomplexen **LXXV** führte.<sup>[78i, 78k]</sup> Im Fall des Trityl-substituierten Phosphinidenoidkomplexes gelang die formale Insertion des Phosphinidenoidkomplexfragmentes in eine N–H-Bindung von Aminen unter Bildung der Komplexe **LXXVI**. Hierbei wurden erfolgreich Ammoniak, primäre sowie sekundäre Amine eingesetzt.<sup>[78l, 78m]</sup> Auch konnte die formale [2+1]-Addition an  $\pi$ -Systeme erreicht werden, was im Fall von Aldehyden und Ketonen zu den sogenannten Oxaphosphirankomplexen **LXXVII** führte.<sup>[78a, 78c, 78i]</sup> Ebenso konnte die formale Insertion der Phosphinidenoidkomplexe in die C–O-Bindung von Epoxiden unter Bildung von 1,2-Oxaphosphetankomplexen **LXXVIII** erfolgen.<sup>[179]</sup>

### 3.8.2 Untersuchungen zum bisher unbekanntem System der zweifach Stickstoff-substituierten Phosphankomplexe unter Deprotonierung

Wie schon unter Abschnitt 3.8.1 beschrieben, gibt es wenige Beispiele von K/NR<sub>2</sub>-Phosphinidenoidkomplexen, jedoch keine mit einem weiteren Aminosubstituenten. Diese könnten jedoch eine ungewöhnliche Reaktivität aufweisen, weshalb hier ein paar Vorergebnisse als Teilergebnis der vorliegenden Arbeit und Ausblick für weitere Forschungsvorhaben präsentiert werden sollen.



**Schema 3.45:** Verschiedene Reaktionstypen der Phosphinidenoidkomplexe und die gebildeten Produkte **LXXIV-LXXVIII**.

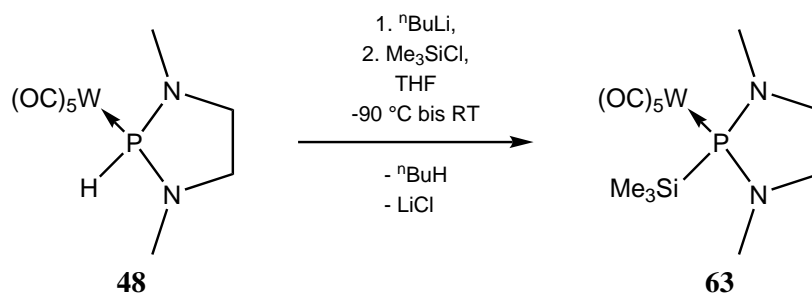
### Das zyklische System von Komplex 50

Für das betrachtete zyklische System ist die in Schema 3.46 abgebildete, ungewöhnliche Reaktivität vorstellbar. Diese könnte über die postulierte mesomere Form (**50N**) des Phosphinidenoidkomplexes **50** ablaufen und eine abweichende Reaktion mit Elektrophilen zeigen. Dabei würde der Angriff nicht am Phosphoratom erfolgen, sondern am Stickstoffatom unter Bildung des Phosphinidenkomplexes **50NE**, über dessen Stabilität jedoch nichts bekannt ist.

Zunächst soll über die Deprotonierung des Phosphankomplexes **48** berichtet werden, die bei  $-80^\circ\text{C}$  in THF durchgeführt wurde (siehe Schema 3.47). Eine Vermessung der Reaktionsmischung mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie nach eineinhalb Stunden zeigt ein – verglichen mit **48** – deutlich zu tieferem Feld verschobenes Resonanzsignal bei 246,1 ppm. Dies und auch die sehr kleine Kopplung zum Wolframkern von nur 51,5 Hz sprechen dafür, dass es sich hier tatsächlich um einen Phosphinidenoidkomplex handelt und nicht um einen Phosphanidokomplex. Das Signal hat jedoch nur einen Anteil von 66 % in der Mischung. Das andere, prominentere Signal (24 %) zeigt eine chemische Verschiebung von 34,0 ppm. Es konnte jedoch keine Kopplungskonstante abgelesen werden, da das Signal recht breit ist; auch eine Zuordnung war nicht möglich. Das  $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei  $-0,24$  ppm.

Zusätzlich wurde eine  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Tieftemperaturreaktionsverfolgung von  $-80^\circ\text{C}$  bis RT durchgeführt, deren Spektren in Abbildung A.22 in Abschnitt A.1.14 gezeigt sind. Hier hatte der Komplex **50** einen Anteil von 72 % bei  $-80^\circ\text{C}$ . Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt bei dieser Temperatur noch





**Schema 3.48:** Reaktion des Phosphinidenoidkomplexes **50** mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  bei tiefer Temperatur in THF.

### Das azyklische System von Komplex **64** mit einem Lithiumkation

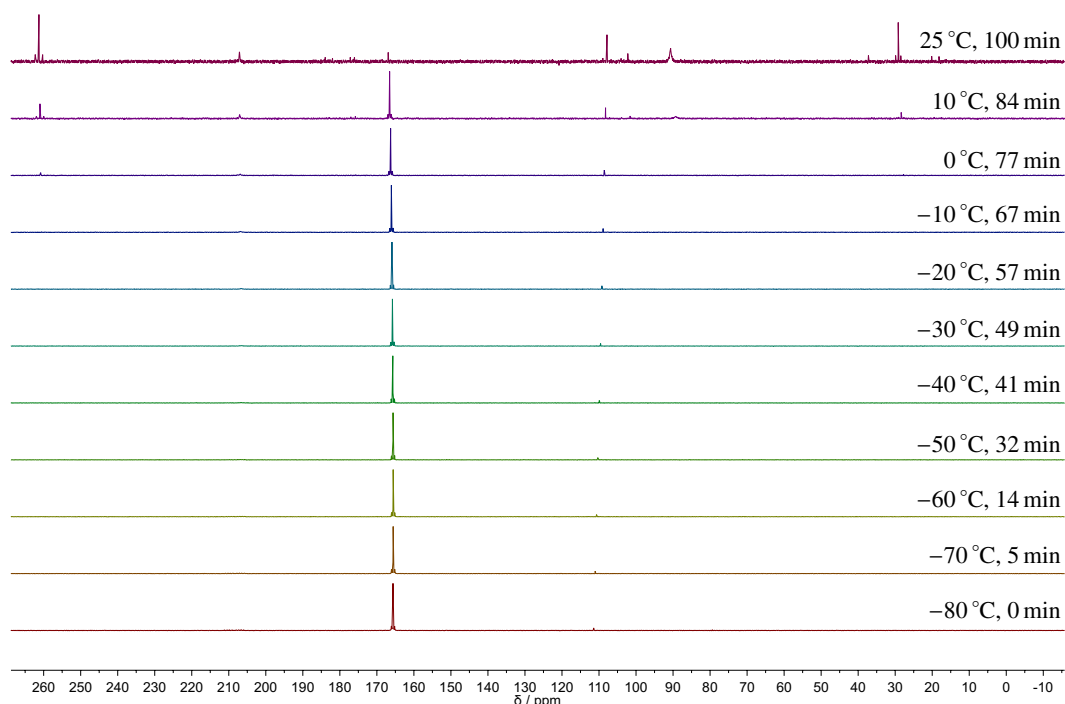
Das azyklische System **64**, welches aus Komplex **54** erzeugt werden kann, wird nicht dieselbe Reaktivität aufzeigen wie **50**, da das bei einer Abspaltung vom Phosphoratom gebildete Amid nicht durch eine Brücke mit diesem verbunden ist. Aber auch dieser Phosphinidenoidkomplex kann als reaktives Intermediat fungieren.

Um eine Abschätzung der thermischen Stabilität des Komplexes zu erhalten, wurde eine  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Tiefemperaturverfolgung, ausgehend von  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  bis RT, durchgeführt. Analog zu Schema 3.49 wurde der Komplex bei tiefer Temperatur in THF erzeugt und die Reaktionslösung anschließend vermessen (Abbildung 3.49). Bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  ist ein Signal bei 165,6 ppm (87 %) sichtbar, welches eine kleine Kopplungskonstante zum Wolframkern von 107,3 Hz zeigt, die aber deutlich größer ist als im Pendant **50**. Daneben existieren noch zwei Quartetts mit gleichen Intensitäten ( $q^*$ ) bei 207,0 ppm und 210,1 ppm, die jeweils Kopplungskonstanten zum  $^7\text{Li}$ -Kern von etwa 83 Hz aufweisen (siehe hierzu Abbildung A.23 in Abschnitt A.1.15). Die Signale haben in etwa einen Anteil von 10 % in der Reaktionsmischung. Das Vorliegen dieser Multiplizität weist wieder auf ein Kontaktionenpaar hin, wie es schon im Fall von Verbindung **61** beobachtet wurde. Das Verhältnis beider vorliegenden, isomeren Molekülformen war nicht quantifizierbar. Vorstellbar ist hingegen, dass es zu einer Wechselwirkung mit einem Aminfragment (über das freie Elektronenpaar dort) kommt, und die Bindungssituation deshalb leicht verändert wird, was wiederum ein Stereozentrum induzieren würde. Diese zwei Signale verschwinden jedoch bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  und gehen in ein breites Signal bei 206,6 ppm über. Der solvensseparierte Komplex **64** ist bis knapp unter  $0\text{ }^\circ\text{C}$  stabil und fängt mit steigender Temperatur an, sich langsam zu zersetzen. Das bei RT erhaltene Signal mit der dazugehörigen chemischen Verschiebung von 261,3 ppm ( $^1J_{\text{W,P}} = 243,7\text{ Hz}$ ) ist möglicherweise von Interesse und könnte einem Diphosphenzweikernkomplex entsprechen. Allerdings zeigt ein ähnlicher Zweikernkomplex mit Cyclohexyl- statt Ethylsubstituenten an den Stickstoffatomen andere NMR-spektroskopische Daten – mit einer chemischen Verschiebung im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 402,7 ppm und einer größeren Kopplung zum Wolfram von 317,4 Hz.<sup>[180]</sup> Auch ist das zu erwartende komplexe Signalmuster der  $^{183}\text{W}$ -Satellitensignale nicht zu erkennen, was diese Zuordnung ebenfalls ausschließt.

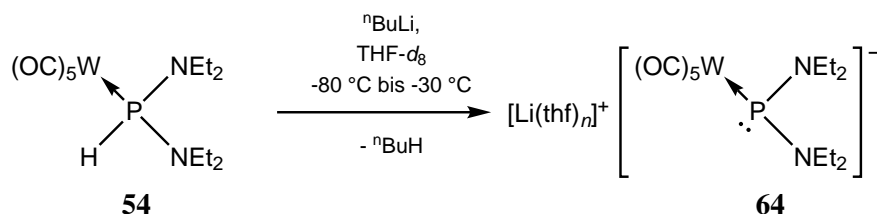
Da sich zeigte, dass die Verbindung **64** unterhalb von  $0\text{ }^\circ\text{C}$  ausreichend stabil ist, wurde eine NMR-Charakterisierung nach Erzeugung bei tiefer Temperatur – wie in Schema 3.49 abgebildet – in THF- $d_6$  durchgeführt. Die Messungen selbst wurden bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  vollzogen.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt im Bereich von 0,7 ppm bis 1,9 ppm mehrere Signale, die Alkanen zugeordnet werden können. So ist zum einen das  $n$ -Hexan aus der  $n$ -Butyllithium-Lösung vorhanden, aber auch das  $n$ -Butan, welches durch die Deprotonierung hervorgerufen wird. Das Signal der Methylgruppen der Aminoreste hat eine chemische Verschiebung von 0,98 ppm und liegt als Triplett aufgrund der Kopplung zu den Methylenprotonen vor. Es gibt weiterhin zwei Signale der Methylengruppen (3,14 ppm und 3,30 ppm), die als Dublett von Dublett von Quartetts vorliegen, was auf eine magnetische Inäquivalenz





**Abbildung 3.49:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionsverfolgung von **64** in THF mit Angabe der Temperaturen und Messzeiten als Differenz zur ersten Messung bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Schema 3.49:** Darstellung des Phosphinidenoidkomplexes **64** zur Charakterisierung in THF- $d_8$ .

und das daraus resultierende  $\text{AA}'\text{B}_3\text{X}$ -Spinsystem ( $\text{A}, \text{A}', \text{B} = ^1\text{H}$ ;  $\text{X} = ^{31}\text{P}$ ) zurückzuführen ist, weshalb es eine geminale Kopplung gibt.

Im  $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist das Hauptsignal bei  $-0,35\text{ ppm}$  zu sehen. Interessanter ist aber ein schwaches Dublett bei  $1,95\text{ ppm}$  mit einer Kopplungskonstanten von  $84,9\text{ Hz}$ , die von einer Kopplung zum Phosphor herrührt, wie es für ein Kontaktionenpaar zu erwarten ist.

Für das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gibt es je nur ein Signal für die Methyl- und Methylengruppen. Die Zuordnung wird erleichtert, da diese als Dubletts vorliegen, die Signale der anderen Alkanverbindungen ( $n$ -Hexan,  $n$ -Butan und andere) jedoch nur als Singulets. Auffällig ist die Verschiebung der Signale der Carbonylgruppen, welche Werte von  $206,6\text{ ppm}$  ( $^2J_{\text{P,C}} = 6,5\text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{W,C}} = 126,7\text{ Hz}$ ) für die *cis*-COs und  $209,8\text{ ppm}$  ( $^2J_{\text{P,C}} = 11,2\text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{W,C}} = 152,1\text{ Hz}$ ) für das *trans*-CO zeigen. Diese Werte deuten – wie schon in einem früheren Abschnitt erwähnt – auf ein basisches Phosphoratom hin, welches den  $\pi$ -Rückbindungsanteil von Wolfram zum Kohlenstoff erhöht und damit die Verschiebung zu tieferem Feld bewirkt.

Die Verschiebung des Dublettsignals der Stickstoffkerne wird im  $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit  $69,8\text{ ppm}$  angegeben. Es ist eine direkte Kopplung zum Phosphorkern von  $93,3\text{ Hz}$  erkennbar.

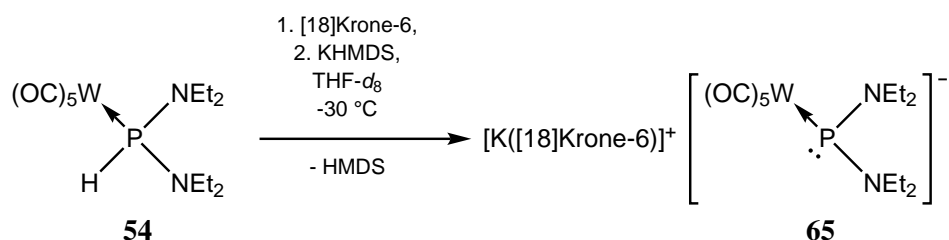
Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beinhaltet das Hauptsignal (86 %) bei 165,5 ppm ( $^1J_{\text{W,P}} = 106,8$  Hz) mit der kleinen Kopplungskonstanten, welches das solvensgetrennte Ionenpaar aus Lithiumkation und dem anionischen Phosphinidokomplex darstellt. Das Kontaktionenpaar wird durch die Signale bei 206,7 ppm als breites Singulett und als unstrukturiertes Quartett ( $q^*$ ) bei 209,3 ppm repräsentiert, die zusammen 10 % der phosphorhaltigen Verbindungen ausmachen.

Somit konnte der Phosphinidenoidkomplex **64** in Lösung vollständig per NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.

### Das azyklische System von Komplex **65** mit einem Kaliumkation

Da sich bei anderen Amino-substituierten Phosphinidenoidkomplexen, z. B. von SCHMER<sup>[78m]</sup>, die Deprotonierung mit KHMDS und dem Einsatz des Kronenethers [18]Krone-6 als sehr gute Methode erwiesen hat, wurde dieser Weg auch hier gewählt.

Es stellte sich heraus, dass der so dargestellte Phosphinidenoidkomplex (Schema 3.50) bei RT für mindestens eine Stunde stabil ist. Auch hier wurde eine Charakterisierung bei  $-30$  °C vorgenommen.



**Schema 3.50:** Darstellung des Phosphinidenoidkomplexes **65** zur Charakterisierung in THF- $d_8$ .

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt deutlich weniger Signale als im Fall von **64**. Abgesehen von den Signalen des Hexamethyldisilazans (HMDS) und des Kronenethers ([18]Krone-6) unterscheiden sich die Signale des Komplexes **65** nicht signifikant von denen des Lithiumderivates.

Dies gilt auch für das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, welches ebenfalls die Signale des HMDS und Kronenethers enthält. Auch hier gibt es keine signifikanten Änderungen in den chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten.

Ebenso ist kein Unterschied im  $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auszumachen. Hier ist zusätzlich das Signal des Hexamethyldisilazans (HMDS) bei 24,2 ppm, welches im  $^{15}\text{N}$ -INEPT-NMR-Spektrum eine Kopplung zum direkt gebundenen Proton von 69,9 Hz zeigt, sichtbar.

Einzig im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist ein Unterschied auszumachen. Das Resonanzsignal ist mit 167,1 ppm rund 1,5 ppm zu tieferem Feld verschoben und auch die Kopplungskonstante zum Wolframkern fällt etwa 6 Hz kleiner aus, was jedoch auch als nicht signifikant angesehen werden kann.

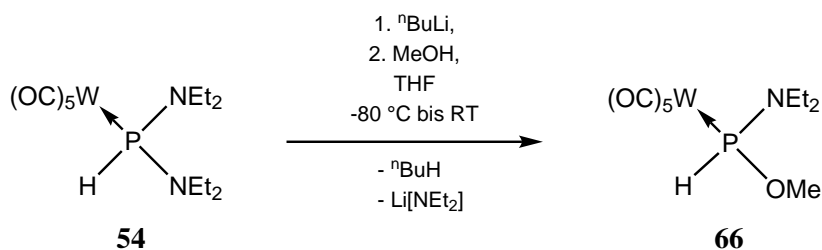
Die beiden dargestellten Komplexe **64** und **65** unterscheiden sich somit vorrangig in ihrer thermischen Stabilität.

### Reaktionen der Phosphinidenoidkomplexe

Um etwas über die Reaktivität der Phosphinidenoidkomplexe zu erfahren, wurden einzelne Reaktionen mit Alkoholen getestet, um die Möglichkeit einer formalen O–H-Insertion zu überprüfen.

Zunächst wurde die Reaktion, wie in Schema 3.51 dargestellt, mit Methanol durchgeführt. Dies sollte bei formaler Insertion in die O–H-Bindung zu Verbindung **66** führen, die literaturbekannt ist.<sup>[181]</sup> Ein nach 1,75 h aufgenommenes  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung zeigt, dass 84 % des Eduktes vorhanden

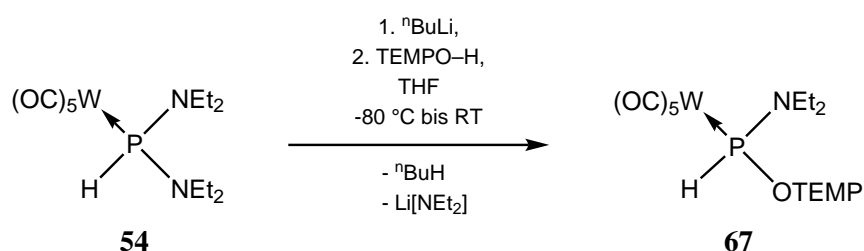
war. Ein anderes Signal bei 107,9 ppm mit  $^1J_{W,P} = 272,2$  Hz weist ebenfalls eine direkte Kopplung zu einem Proton (372,1 Hz) auf, was aber nicht den Werten ( $\delta_P = 113,7$  ppm,  $^1J_{W,P} = 302,7$  Hz,  $^1J_{P,H} = 386,2$  Hz) des erwarteten Produkts entspricht. Auch wurde dieses Signal schon bei der Reaktion mit TEMPO beobachtet, weshalb das dazugehörige Produkt nicht aus der Reaktion mit Methanol stammen kann. Auffallend ist allerdings, dass es eine direkte P,H-Kopplung aufweist und nicht dem Edukt entspricht. Eine Erklärung dafür kann jedoch nicht gefunden werden, nur dass die Bildung dieses Produkts unabhängig von verwendeten Reagenzien zu sein scheint, da es auch in sehr geringen Mengen nach der Tieftemperaturreaktionsverfolgung von **64** bei RT gebildet wurde.



**Schema 3.51:** Erwartete Reaktion des Phosphinidenoidkomplexes **64** mit Methanol in THF.

Auch eine Reaktion unter Zusatz des Kronenethers [12]Krone-4 führte zu 94 % zum Edukt und zeigt, dass in diesem Fall offensichtlich eine Reprotonierung statt der erhofften Insertion stattfindet.

Als weitere Reaktion wurde das Hydroxylamin TEMPO–H zum *in situ* erzeugten Komplex **64** gegeben. Hier zeigte sich eine gesteigerte Reaktivität, da nach 43 h nur 36 % Edukt vorlagen. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung zeigt wieder das Signal bei 108 ppm mit 30 %, aber auch ein Signal bei 99,1 ppm ( $^1J_{W,P} = 271,4$  Hz), welches auch eine P,H-Kopplung von 375,0 Hz als Dublett aufweist und ebenfalls einen Anteil von 30 % in der Reaktionsmischung hat. Da dieses Signal in vorherigen Reaktionen nicht beobachtet werden konnte und die NMR-Parameter plausibel scheinen, wird davon ausgegangen, dass Komplex **67** durch die formale Insertion in die O–H-Bindung von TEMPO–H gebildet wurde (siehe Schema 3.52).

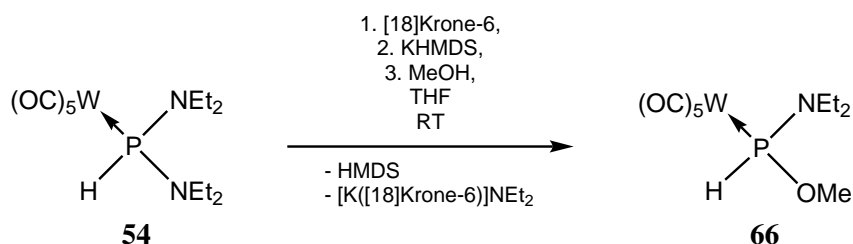


**Schema 3.52:** Vermutete Reaktion des Phosphinidenoidkomplexes **64** mit TEMPO–H in THF.

Da die Reaktionen mit dem Lithiumderivat nicht erfolgreich waren, wurden die gleichen Reaktionen mit dem Kaliumderivat **65** getestet.

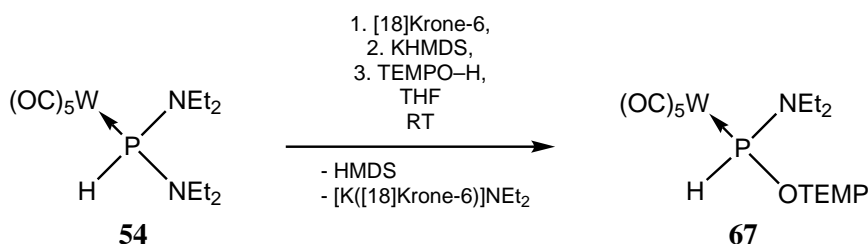
Hierbei erfolgten die Reaktionen bei RT und mit KHMDS als Base (Schema 3.53). Um das Kation vom Anion zu separieren, wurde [18]Krone-6 hinzugefügt. Nach Zugabe von Methanol enthielt die Reaktionsmischung laut  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu 95 % eine Verbindung mit einer chemischen Verschiebung von 102,4 ppm und Kopplungen zum Wolframkern (261,6 Hz) und zu einem Proton (373,3 Hz). Da die

Werte vom berichteten Komplex **66** abweichen, allerdings nicht dem Edukt entsprechen, kann konstatiert werden, dass eine P–H-Bindung vorliegt, aber keine weiteren Informationen über den Komplex vorliegen.



**Schema 3.53:** Reaktion des Phosphinidenoidkomplexes **65** mit Methanol in THF.

Die Reaktion mit TEMPO–H, die in Schema 3.54 dargestellt ist, war weniger selektiv, ergab jedoch das vermeintliche Produkt **67** in einer Ausbeute von 53 %. Neben einem geringen Anteil Edukt (14 %) zeigt das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum ein Signal bei 98,9 ppm (<sup>1</sup>J<sub>W,P</sub> = 270,9 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P,H</sub> = 375,7 Hz), welches – wie in der Reaktion zuvor – dem Insertionsprodukt **67** zugeschrieben wird. Ein weiteres Signal mit 33 % Anteil liegt bei 105,1 ppm und zeigt eine Kopplung zum Wolfram von 258,3 Hz. Aufgrund fehlender Vergleichsdaten kann keine Zuordnung erfolgen.



**Schema 3.54:** Beabsichtigte Reaktion des Phosphinidenoidkomplexes **65** mit TEMPO–H in THF.

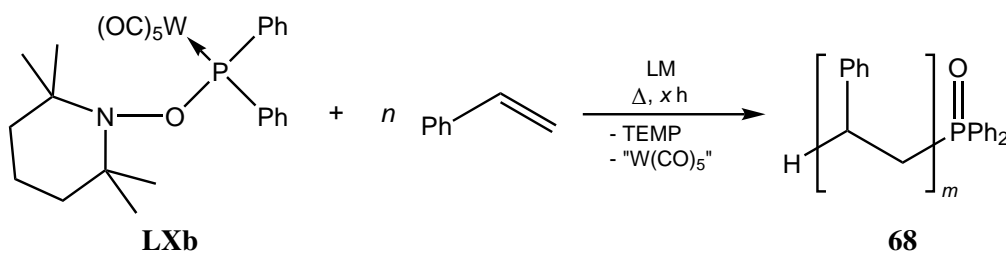
Die hier beschriebenen Untersuchungen der Phosphinidenoidkomplexe dienten einer ersten Orientierung, weshalb weder eine weiterführende Analytik der Reaktionsprodukte, noch eine Optimierung der Reaktionsbedingungen erfolgte. Auch konnten die Reaktionsbedingungen in der kurzen Zeit der Erforschung nicht optimiert werden. Fehlende Literaturdaten zu vergleichbaren Komplexen erschwerten die Ergebnisauswertung. Es liegen jedoch erste Beweise für eine O–H-Insertion, als Folgechemie der untersuchten Phosphinidenoidkomplexe, vor.

### 3.9 Polymerisationen unter Verwendung der P-OTEMP-substituierten Phosphane und Phosphankomplexe

Da eine Vielzahl unterschiedlicher Radikale in der radikalischen Polymersynthese als Initiatoren eingesetzt werden, sollte auch diese Reaktion mit den synthetisierten P-OTEMP-substituierten Phosphanen und Phosphankomplexen untersucht werden. Hierbei lag das Hauptaugenmerk auf dem Wolframphosphankomplex **LXb**, für welchen bereits gezeigt werden konnte, dass er nach homolytischer O–N-Bindungsspaltung ein reaktives Radikalintermediat bildet, welches geeignet sein sollte, z. B. Styrol zu polymerisieren.

## 3.9.1 Darstellung von Polystyrol mit den Metallphosphankomplexen LXa,b und 24

Es wurden verschiedene Bedingungen untersucht (siehe Tabelle 3.19), um Polystyrol darzustellen. Polystyrol stellt einen sehr wichtigen Kunststoff dar. So lag der weltweite Verbrauch im Jahr 2004 bei  $11,5 \cdot 10^6$  t.<sup>[182]</sup> Das allgemeine Reaktionsmuster der hier verwendeten Synthesen ist in Schema 3.55 abgebildet. So konnte in allen Fällen nach Aufarbeitung farbloses, manchmal flockiges Polystyrol erhalten werden. Für die Polymerisation wurden Temperaturen von 60 °C gewählt, was im Vergleich zu den üblichen Protokollen der NMP eine eher niedrige Temperatur darstellt. So kommen z. B. bei der Polymerisation mit TEMPO und DBPO Temperaturen von 95 °C bis 123 °C<sup>[183]</sup> zur Anwendung, bei Verwendung anderer Initiatoren liegen die Reaktionstemperaturen im Bereich von 70 °C bis 110 °C.<sup>[184]</sup> Im Fall der Polymerisation in *n*-Pentan konnte das Polymer sogar bei einer Temperatur von nur 40 °C erhalten werden.<sup>[92]</sup> Die Polymere wurden mehrmals mit Methanol gefällt und dann unter vermindertem Druck im Bereich um  $10^{-2}$  mbar getrocknet. Es wurde auch getestet, ob Styrol bei thermischer Belastung einer Selbstpolymerisation unterliegt. Reines Styrol wurde dafür unter Argonatmosphäre für 65 h auf 60 °C erhitzt, es konnte jedoch keine optische Veränderung beobachtet werden. Durch Fällung mit Methanol konnte auch kein Polystyrol isoliert werden. In der Literatur ist die Selbstpolymerisation vom Styrol bekannt, sie läuft aber sehr langsam ab (0,1 %/h bei 60 °C), so ist z. B. nach 31 h bei 85 °C nur ein Stoffmengenanteil des Polymers von  $3,8 \cdot 10^{-3}$  % vorhanden.<sup>[185]</sup>



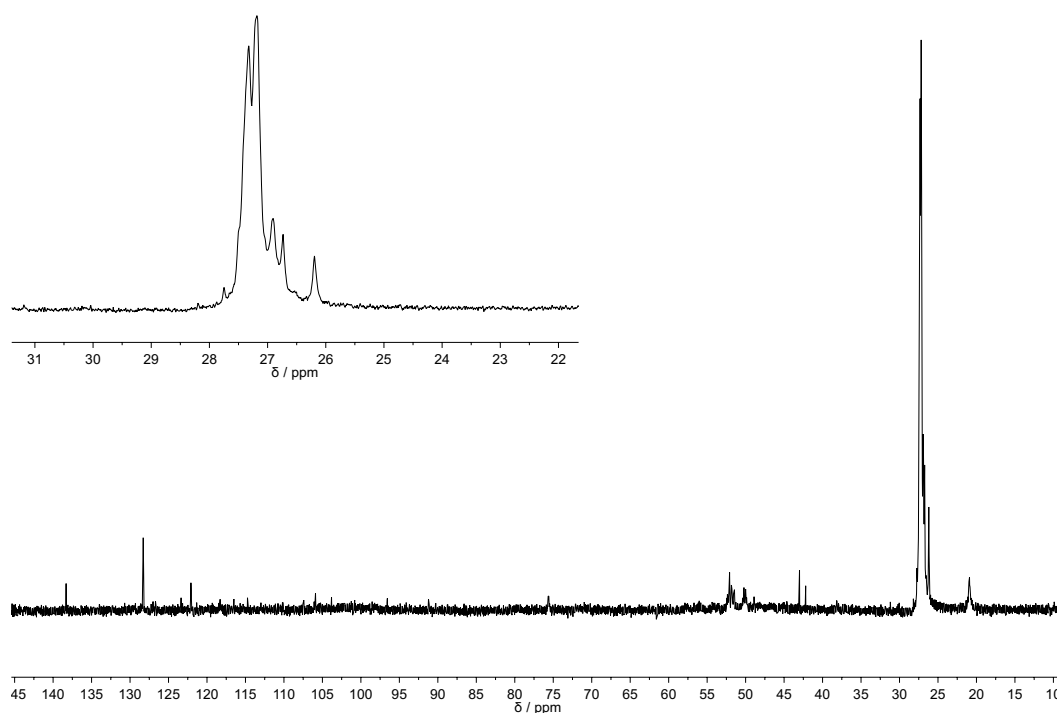
**Schema 3.55:** Reaktion von Komplex **LXb** mit unterschiedlichen Mengen an Styrol in verschiedenen Lösungsmitteln LM und mit variierenden Reaktionszeiten *x*.

Für das Polymer **68**, welches in einer Reaktion mit der Stöchiometrie 1:1 000 erhalten wurde, zeigten <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Experimente das Vorliegen eines ataktischen Polystyrols, was durch Vergleich mit Literaturdaten (<sup>1</sup>H<sup>[186]</sup>, <sup>13</sup>C<sup>[187]</sup>) bestätigt werden konnte. Dies war zu erwarten, da während des Kettenwachstums keine spezifische Orientierung vorgegeben und somit keine bestimmte Taktizität bevorzugt wird. Es konnte nach der Aufarbeitung eine Ausbeute von 48 % erhalten werden, was im Vergleich zu industriell angewandten Methoden niedrig ist, bei denen die Polymerisation (fast) quantitativ abläuft.<sup>[184]</sup>

**Tabelle 3.19:** Reaktionsbedingungen der Styrolpolymerisation unter Einsatz von Komplex **LXb** und GPC-Daten der erhaltenen Polymere.  $M_w$  ist die massengemittelte Molmasse,  $M_n$  die zahlengemittelte Molmasse, *PDI* der Polydispersitätsindex.

Äq. Styrol ( <i>n</i> )	Lösungsmittel (LM)	<i>T</i> / °C	<i>t</i> / h	$M_w$ / kg/mol	$M_n$ / kg/mol	<i>PDI</i>
1			18	4,8	3,6	1,3
500	Toluol	60	46	48,7	17,5	2,8
500			96	86,0	23,9	3,6
1 000			120	143,8	72,0	2,0
500	<i>n</i> -Pentan	40	115	42,3	25,6	1,6

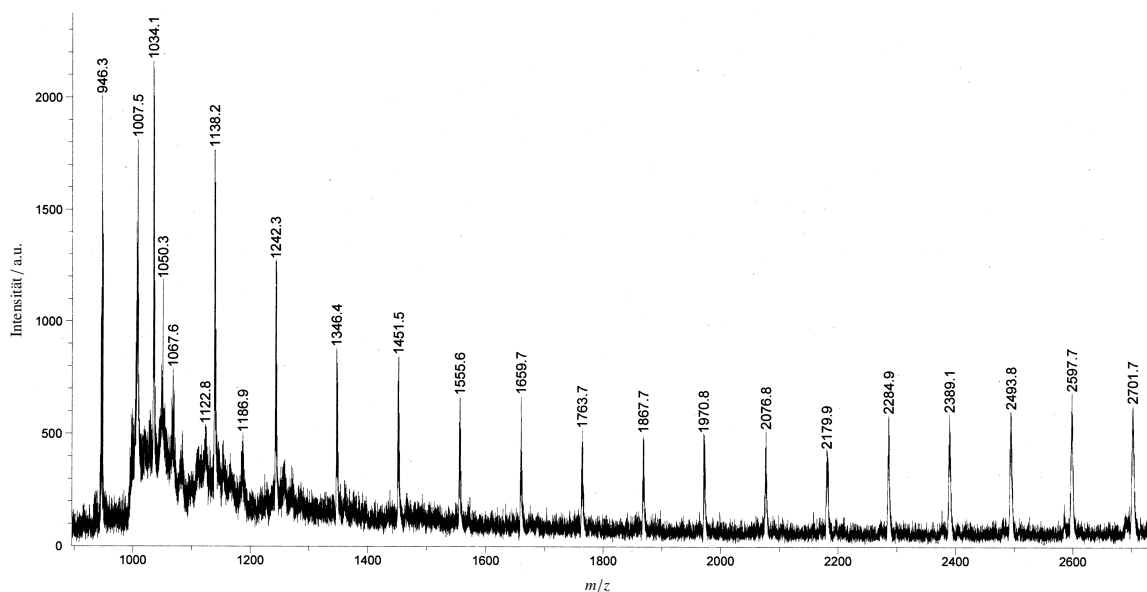
Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **68** sind mehrere Signale im Bereich von 26 ppm bis 28 ppm als Multipletts sichtbar, was in Abbildung A.24 in Abschnitt A.1.16 zu sehen ist. Die chemische Verschiebung der Signale spricht – bezogen auf eine oder zwei Endgruppen – eher für ein Phosphanoxid als für einen P-gebundenen Wolframkomplex, was zusätzlich durch fehlende Wolframsatelliten im Spektrum untermauert wird. Die breite Signalverteilung im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist nicht ungewöhnlich und wurde in dieser Form bei einem ähnlichen Polystyrol beobachtet, welches durch ein Diphenylphosphanylradikal als Initiator dargestellt wurde.<sup>[188]</sup> Das Fehlen des Wolframcarbonylfragmentes konnte auch durch IR-Spektroskopie (sowohl im Festkörper als auch in Toluollösung) bestätigt werden. Zusätzlich fehlte auch das typische Isotopenmuster des Wolframs im MALDI-Massenspektrum. Da das erhaltene Polymer für die MALDI-Analyse eine zu große Masse besitzt, wurde ein Polymer durch Einsatz von nur 20 Äq. Styrol hergestellt, dessen  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in Abbildung 3.50 gezeigt ist. Die breite Signalverteilung im Bereich von 26 ppm bis 28 ppm zeigt die Phosphanoxidendgruppe des Polymers an und wurde in dieser Form bereits bei der Verwendung von 1 000 Äq. Styrol beobachtet. Diese Ergebnisse ließen nur die Schlussfolgerung zu, dass das Wolframpentacarbonylfragment vor oder während der Polymerisation abgespalten worden sein muss.



**Abbildung 3.50:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Polymerisation von Styrol durch **LXb** im Verhältnis 20 : 1 in Toluol nach 15 h bei 60 °C.

Aus diesem so hergestellten Polystyrol konnten die Endgruppen, durch Simulation der Molekülmassen und des dazugehörigen Isotopenmusters sowie durch Vergleich mit den realen Spektren, als ein Proton und eine  $\text{Ph}_2\text{PO}$ -Einheit bestimmt werden. Im MALDI-Massenspektrum (ein ausgewählter Massenbereich ist in Abbildung 3.51 gezeigt) ist die typische Massenverteilung eines Polystyrols zu erkennen, welche zwischen den Peaks eine Massendifferenz von  $m/z = 104$  aufweist; der Masse eines Styrolmoleküls.

Die Elementaranalyse des mit 1 000 Äq. hergestellten Polystyrols zeigt eine Zusammensetzung von 91,77 % Kohlenstoff und 7,57 % Wasserstoff und entspricht damit den Erwartungswerten. Durch energie-dispersive Röntgenspektroskopie (EDX) konnte zudem nachgewiesen werden, dass sich Phosphor in der Probe befindet.<sup>[92]</sup>



**Abbildung 3.51:** MADLI-Massenspektrum eines ausgewählten Bereiches der Polystyrolprobe, die mit 20 Äq. Styrol und **LXb** hergestellt wurde.

Um den Mechanismus der Bildung nachvollziehen zu können, wurde dieser Weg mittels DFT-Rechnungen untersucht. Wie gezeigt (Schema 3.17 in Abschnitt 3.4.3), entstehen durch die thermisch induzierte, homolytische O–N-Bindungsspaltung aus **LXb** der Phosphanoxykomplex **E** und das TEMP-Radikal. Letzteres kann in einem  $-1,9 \text{ kcal/mol}$  exergonischen Schritt mit einer moderaten Barriere von  $17,4 \text{ kcal/mol}$  direkt an Styrol addieren und so die Polymerisation starten. Da dieses Produkt jedoch nicht beobachtet wurde, liegt eher die Abstraktion eines H-Atoms von Toluol oder eines  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragmentes von **LXb** nahe, was  $-3,6 \text{ kcal/mol}$  respektive  $-0,7 \text{ kcal/mol}$  exergonisch ist und zu einem Benzylradikal bzw. einem Phosphinoylradikal **B** führen würde, welche ebenfalls als Initiatoren einer Polymerisation fungieren könnten. Eine direkte Addition des Phosphanoxykomplexes **E** an Styrol ist leicht endergonisch ( $1,2 \text{ kcal/mol}$ ) und führt über eine niedrige Barriere von  $8,7 \text{ kcal/mol}$ , wodurch leicht eine Umkehrung dieses Schrittes bewirkt werden kann. Aber das Radikal **E** kann sich leicht in die phosphorzentrierte Form **E'** umwandeln, aus der wiederum durch Abspaltung des  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragmentes das Radikal **B** gebildet werden kann. Die Additionen beider Radikale **E'** und **B** an Styrol unter Bildung einer P–C-Bindung sind exergonisch ( $-9,0 \text{ kcal/mol}$  bzw.  $-14,1 \text{ kcal/mol}$ ) und laufen fast barrierefrei ab. Durch die schwache Koordination des Wolframfragmentes an das Sauerstoffatom in **E'** kann das Phosphanoxid als Endgruppe auch durch die DFT-Berechnungen bestätigt werden.<sup>[92]</sup>

Die erhaltenen Polymere wurden auch mittels Gelpermeationschromatografie (GPC) untersucht, damit der Einfluss verschiedener Initiator/Monomer-Verhältnisse auf die Molmassenverteilung und somit die Kettenlänge ermittelt werden konnten.

Wie zu erwarten, hängt die Molmassenverteilung der erhaltenen Polymere von diesem Verhältnis ab. Die größte Masse wird für die Umsetzung mit 1 000 Äq. Styrol erhalten, wobei eine Halbierung des Initiatoranteils bei annähernd gleicher Reaktionszeit zu etwa der Hälfte (Mittelwert aus  $M_w$  und  $M_n$ ) der Molmasse führt. Die Reaktionszeit hat ebenfalls einen signifikanten Einfluss auf die Kettenlänge der Polystyrolmoleküle. Eine wichtige Größe ist der Polydispersitätsindex (*PDI*), der das Verhältnis von  $M_w$  zu  $M_n$  angibt, und die Einheitlichkeit des Polymers bestimmt. Ein Wert von 1 würde ein monodisperses Polymer mit nur einer Kettenlänge bedeuten. Die hier erhaltenen Polymere zeigen eine breite Spreizung des *PDI*s. Für die Reaktion in *n*-Pentan wurde ein niedriger Wert von 1,6 erhalten, was möglicherweise

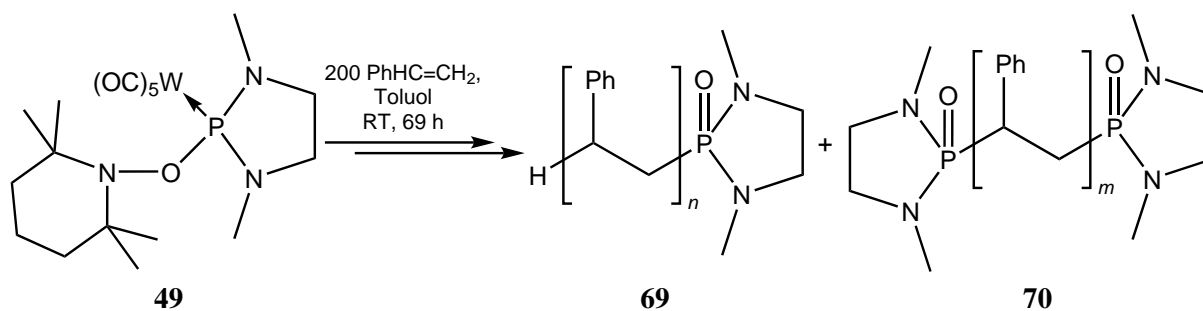
auf die geringere Löslichkeit des Polymers ab einer bestimmten Kettenlänge zurückzuführen ist. Bei Verwendung von nur einem Äquivalent Styrol wurde ein noch niedrigerer Wert von 1,3 erhalten. Hier ist die Kettenlänge allerdings gering (ca. 36 bis 46 Monomereinheiten). Der Test diente dazu, das Primärprodukt zu erhalten, also die Addition eines Styrolmoleküls an den Phosphanoxyllkomplex **E**. Das Hauptprodukt in der Reaktionslösung war zu ca. 50 % das schon bekannte Polymer mit der Phosphanoxydendgruppe. Daneben waren zusätzlich ca. 40 % des Komplexes **25** enthalten. Die Reaktion endet unter den gewählten Bedingungen offenbar nicht nach Erhalt der ersten Additionsstufe und führt zudem zur Abspaltung des Wolframfragmentes.

Eine Vergleichsmessung der erhaltenen Probe aus 1 000 Äq. Styrol mittels Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalyse mit einer Standard-Polystyrolprobe zeigte keine signifikanten Unterschiede. Beide Proben verlieren unter O<sub>2</sub>-Atmosphäre in einem Bereich von 300 °C bis 400 °C rund 85 % ihrer Masse, danach noch einmal bis 570 °C weitere 9 %, sodass am Ende mehr als 96 % der ursprüngliche Masse verdampft sind. Die Differenz-Thermoanalyse zeigt bei beiden Proben im Bereich von 508 °C ein Signal, der einem leicht exothermen Phasenübergang entspricht. Die Werte zeigen, dass die phosphorhaltige Endgruppe keinen Einfluss auf das thermische Verhalten der Probe hat.

Auch der Einsatz der Chrom- und Molybdänderivate als Initiatoren wurde getestet. Bei Verwendung von 200 Äq. Styrol in Toluol und Erhitzen auf 60 °C für 120 h wurde ebenfalls Polystyrol gebildet, welches im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum dieselbe chemische Verschiebung mit einer breiten Signalverteilung zeigt, wie im Fall des unter Benutzung des Wolframderivates erhaltenen Polystyrols.

### 3.9.2 Darstellung von Polystyrol mit dem Metallphosphankomplex **49**

Da sich Komplex **49** als deutlich instabiler herausgestellt hatte, wurde der Einsatz als Initiator für die Styrolpolymerisation bei RT mit 200 Äq. Styrol in Toluol getestet, wobei die Lösung für 69 h gerührt wurde (Schema 3.56). Es konnte eine geringe Menge Polystyrol erhalten werden. Die Ausbeute war mit 7 % sehr gering, was sicherlich auch auf die kurze Reaktionszeit zurückzuführen sein kann.



Schema 3.56: Reaktion von Komplex **49** mit 200 Äq. Styrol in Toluol bei RT für 69 h.

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren zeigten keinen signifikanten Unterschied zu den von Polymer **68** erhaltenen Werten, da die Spektren durch die Signale der Styroleinheiten dominiert werden, und keine Zuordnung der Signale der Endgruppen zulässt.

Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zeigt zwei Multiplettsignale im Bereich von 38,9 ppm bis 39,1 ppm und 39,2 ppm bis 39,4 ppm. Diese sind deutlich schmaler als in **68** und liegen in gleichen Intensitäten vor. Die chemische Verschiebung entspricht der eines 1,3,2-Diazaphospholan-2-oxids, wie durch Vergleich mit dem *P*-Methyl-substituierten Derivat ( $\delta_p = 36,9$  ppm) nachgewiesen wurde.<sup>[189]</sup>

Die Analyse mittels GPC zeigte Werte für  $M_n$  von 5,7 kg/mol und  $M_w$  von 10,8 kg/mol, welches die niedrigsten bisher erhaltenen Werte sind, jedoch durch die relativ niedrige Ausbeute relativiert werden.



Die Polydispersität liegt bei 1,9 und ist somit im Bereich des Wertes von **68** angesiedelt.

Ein MALDI-Massenspektrum zeigt in der Probe eine Serie von drei unterschiedlichen Polymeren. Eines entspricht dem Polymer **69** mit dem 1,3,2-Diazaphospholan-2-oxid und einem Proton als Endgruppen, wobei die Verteilung im Bereich von  $m/z = 1\,000$  beginnt und bei ca.  $m/z = 6\,000$  endet. Die zweite Signalserie fängt bei ca.  $m/z = 3\,500$  an und könnte dem zweifach 1,3,2-Diazaphospholan-2-oxid-substituierten Polystyrol **70** entsprechen. Eine dritte, schwache Signalserie ist der ersten Signalserie als Schulter angelagert. Eine Zuordnung gelang in diesem Fall bislang nicht; die Massendifferenz beträgt  $m/z = 12$  zur ersten und  $m/z = 42$  zur zweiten Signalserie.

Die Bildung von **70** kann gut durch einen Kettenabbruch von zwei Polymerketten mit je einem 1,3,2-Diazaphospholan-2-oxid als Endgruppe erklärt werden. Dies wird auch im MALDI-Massenspektrum beobachtet, da hier die zweite Signalserie einen mehr als doppelt so großen Wert im Vergleich zu der **69** zugeordneten Signalserie aufweist.

### 3.9.3 Darstellung von Polystyrol mit dem Phosphanoxid **2**, -sulfid **14** und -boran **20** als Initiatoren

Analog zu den Polymerisationen mithilfe der Metallkomplexe wurde auch die Verwendung des verwandten *P*-Oxids, *P*-Sulfids und *P*-Borankomplexes erprobt. Hierzu wurden diese zusammen mit 1 000 Äq. Styrol für mehrere Tage auf 60 °C erhitzt und nach der Reaktion mit Methanol gefällt. Tabelle 3.20 gibt eine Übersicht über die Reaktionsbedingungen und stellt auch die Ergebnisse der GPC-Analyse dar. Es zeigten sich deutlich höhere mittlere Molmassen (bis zu einem Faktor 6 ( $M_n$ ) bzw. 11 ( $M_w$ )) als bei den durch die Phosphankomplexe synthetisierten Polystyrolen. Für die Verwendung von **2** wurden besonders hohe Massenverteilungen gefunden. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist keine auswertbaren Signale auf. In der Reaktionsmischung konnte ein Signal bei 31,5 ppm identifiziert werden. Das erreichte Molekulargewicht kann nicht durch eine thermische Selbstpolymerisation erreicht worden sein, sodass möglicherweise das Verhältnis von Polymer zu Endgruppe zu groß ist, um ein Signal des Phosphorkerns zu detektieren.

**Tabelle 3.20:** Reaktionsbedingungen der Styrolpolymerisation mit 1 000 Äq. Styrol in Toluol und Benutzung von **2**, **14** und **20** sowie die GPC-Daten der so erhaltenen Polymere.  $M_w$  ist die massengemittelte Molmasse,  $M_n$  die zahlengemittelte Molmasse, *PDI* der Polydispersitätsindex. Die chemische Verschiebung wurde in  $\text{CDCl}_3$  ermittelt.

Verbindung	$T / ^\circ\text{C}$	$t / \text{h}$	$M_w / \text{kg/mol}$	$M_n / \text{kg/mol}$	<i>PDI</i>	$\delta_p / \text{ppm}$
<b>2</b>		116	868,4	497,8	1,7	—
<b>14</b>	60	139	375,2	115,2	3,3	41,3–43,9
<b>20</b>		116	458,1	247,8	1,8	30,7–31,3

Für die Benutzung des Borankomplexes **20** als Initiator wird auch ein Polymer mit hohem Molekulargewicht erhalten. Das im Polymer vorliegende Phosphoratom kann eher einem Phosphanoxid zugeordnet werden, als einem Phosphanborankomplex. Vergleichbare Verbindungen weisen für verschiedene Alkylreste eine chemische Verschiebung im Bereich von 19 ppm bis 22 ppm auf.<sup>[190]</sup> Auch ein über ein Sauerstoffatom an das Polymer gebundener Phosphanborankomplex würde deutlich zu tieferem Feld verschoben sein, wie an dem Edukt ersichtlich ist.

Das durch das Phosphansulfid **14** synthetisierte Polystyrol zeigt geringere Massenverteilungswerte. Auch der *PDI* ist deutlich größer. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum fällt eine Signalgruppe aus drei Multipletts im Bereich von 41,3 ppm bis 43,9 ppm auf, deren chemische Verschiebung auf ein über ein Schwefelatom verbrücktes Polymer mit einer Phosphanoxidendgruppe hindeutet. Vergleichbare Verbindungen zeigen

eine Phosphorresonanz im Bereich von 40 ppm bis 43 ppm.<sup>[191]</sup>

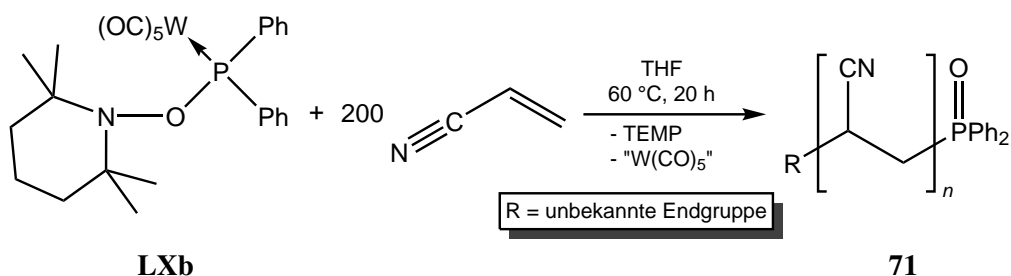
Wie in diesem Abschnitt gezeigt, ist die Polymerisation von Styrol auch mit den anderen *P*-OTEMP-substituierten Phosphanderivaten möglich, hier werden sogar längere Polymerketten erhalten. Ein weiterer Vorteil wäre die im Vergleich zu den Metallkomplexen kostengünstigere Synthese.

### 3.9.4 Polymerisation anderer Vinylverbindungen mit dem Metallphosphankomplex **LXb**

Neben Styrol wurden auch andere Vinylverbindungen mit Komplex **LXb** in Lösung erhitzt, um deren Reaktionsverhalten hinsichtlich einer radikalischen Polymerisation zu erforschen. Hierfür wurden Acrylnitril und Methylacrylat ausgewählt.

#### Darstellung von Polyacrylnitril

Zur Herstellung des Polyacrylnitrils wurden 200 Äq. Acrylnitril mit **LXb** in THF-Lösung für 20 h auf 60 °C erhitzt (Schema 3.57). Der nach Entfernung des Lösungsmittels erhaltene, gelbe Rückstand wurde in Dimethylformamid (DMF) gelöst und anschließend mit Diethylether ausgefällt. Das ausgefallene Polymer wurde noch zweimal erst in DMF gelöst und folgend mit Wasser gefällt. Das so erhaltene, leicht gelbe Polymer **71** konnte in einer Ausbeute von 22 % isoliert werden.



**Schema 3.57:** Reaktion von Komplex **LXb** mit 200 Äq. Acrylnitril in THF unter Erhitzen auf 60 °C für 20 h.

Das Polyacrylnitril ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich aber gut in DMF.<sup>[192]</sup> Auch Dimethylsulfoxid (DMSO) eignet sich als Lösungsmittel.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in DMSO-*d*<sub>6</sub> zeigt breite Signale für die CH<sub>2</sub>-Gruppen bei 1,76 ppm bis 2,26 ppm und für die CH-Gruppen bei 2,98 ppm bis 3,27 ppm. Im aromatischen Bereich sind bei 7,48 ppm bis 7,62 ppm und 7,77 ppm bis 7,91 ppm Multipletts für die Phenylringe des Phosphanfragments zu sehen. Die Integration ergibt, dass Polymerkette und die phosphorhaltige Endgruppe in einem Verhältnis von ungefähr 138:1 stehen, woraus aber kein Rückschluss auf die Kettenlänge gezogen werden kann.

Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum sind breite Signale für die CH-Gruppen bei 26,7 ppm bis 27,9 ppm und für die CH<sub>2</sub>-Gruppen bei 32,0 ppm bis 33,1 ppm sichtbar. Die CN-Einheit zeigt ein breites Resonanzsignal bei 119,4 ppm bis 120,5 ppm. Auch hier sind die zu den Phenylsignalen gehörenden Multiplettsignale im Bereich von 128,4 ppm bis 132,0 ppm vorhanden. Diese NMR-spektroskopischen Daten entsprechen den Literaturdaten von reinem Polyacrylnitril.<sup>[193]</sup>

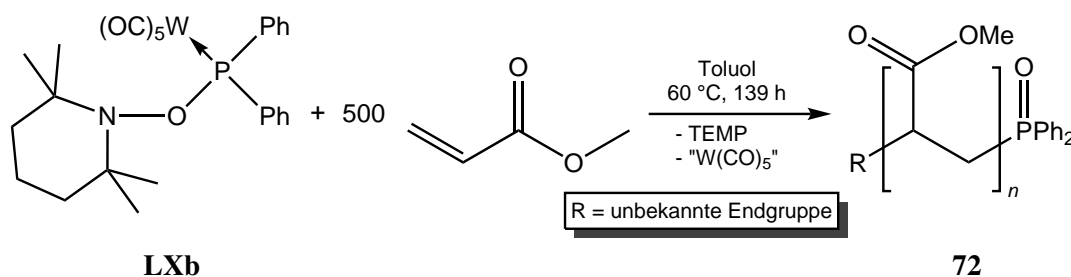
Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum offenbart zwei breite Signalgruppen bei 27,1 ppm und 27,2 ppm, die zu gleichen Teilen vorliegen. Dies könnte möglicherweise auf die Existenz zweier unterschiedlicher Bindungsmodi zurückzuführen sein. Einmal wie in **71** und einmal an das Kohlenstoffatom mit der Nitrilgruppe gebunden, was eine geringe Änderung der chemischen Verschiebung bedingen sollte. Die

chemische Verschiebung spricht auch hier für ein Phosphanoxid, sodass zumindest eine Endgruppe von **71** festgelegt werden kann.

Eine GPC-Messung war durch die schlechte Löslichkeit in THF nicht möglich.

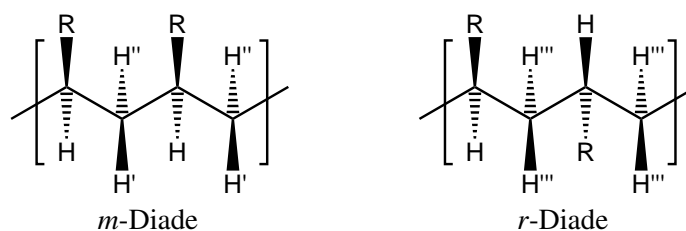
### Darstellung von Polymethylacrylat

Wurde Methylacrylat zusammen mit **LXb** in einem 500:1-Verhältnis in Toluol für 139 h auf 60 °C erhitzt (Schema 3.58), konnte nach dem Ausfällen mit Methanol das Polymethylacrylat **72** als leicht durchsichtige, zähe Masse in 52 %iger Ausbeute gewonnen werden. Die Glasübergangstemperatur von Polymethylacrylat liegt bei 3 °C<sup>[194]</sup>, wodurch dieses Erscheinungsbild erklärt werden kann.



**Schema 3.58:** Reaktion von Komplex **LXb** mit 500 Äq. Methylacrylat in Toluol bei 60 °C für 139 h.

Das in CDCl<sub>3</sub> aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt vier breite Signale (hier wird der Signalschwerpunkt angegeben) bei 1,39 ppm, 1,60 ppm, 1,81 ppm und 2,23 ppm, die im Verhältnis 1:2:1:2 stehen. Die ersten drei Signale können der CH<sub>2</sub>-Gruppe zugeordnet werden. Die Aufspaltung kommt durch die in diesem ataktischen Polymer vorliegenden Anordnungen der Substituenten zustande. Diese können in der *meso*-Form (*m*-Diade) oder in der *racemischen*-Form (*r*-Diade) vorliegen, was in Abbildung 3.52 dargestellt ist. Dadurch ergeben sich drei Gruppen der Methylenprotonen: einmal H' und H'', die in gleicher Anzahl vorliegen und sich in ihrer chemischen Verschiebung unterscheiden, sowie H''', die alle identisch sind und die gleiche chemische Verschiebung aufweisen. Das Signal bei 2,23 ppm wird den CH-Protonen (H) zugeordnet. Die Methylgruppe weist eine Resonanz bei 3,58 ppm auf. Es sind auch Signale geringer Intensität im aromatischen Bereich zu erkennen, die den Phenylringen zugeordnet werden können.



**Abbildung 3.52:** Taktizität in Diaden eines willkürlichen Polymers.

Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum sind alle Signale breiter Natur. Die Signale der CH-Gruppen liegen im Bereich von 33,8 ppm bis 36,0 ppm und die der CH<sub>2</sub>-Gruppen bei 40,8 ppm bis 41,5 ppm. Das Signal der Methoxygruppen erscheint bei tieferem Feld (51,5 ppm bis 51,9 ppm). Die Carbonylkohlenstoffatome haben eine Resonanz bei 174,7 ppm bis 174,9 ppm. Die Intensität der Signale der Phenylringe ist für die Auswertung zu gering. Die ermittelten Spektren stimmen mit den Literaturdaten überein.<sup>[195]</sup>

Dem <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum ist eine chemische Verschiebung des Signals von 29,3 ppm bis 29,7 ppm für eine der Endgruppen, ein Phosphanoxid, zu entnehmen.

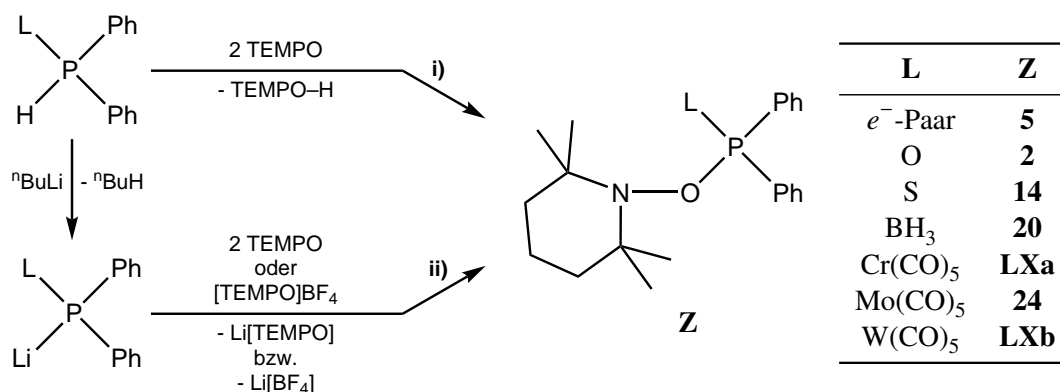
Vom erhaltenen Polymer **72** konnte eine Analyse per GPC durchgeführt werden, die Werte von  $M_n$  von  $38,3 \text{ kg/mol}$  und  $M_w$  von  $100,3 \text{ kg/mol}$  ergab. Der *PDI* liegt bei 2,6 und damit eher in einem höheren Bereich im Vergleich zu den anderen hier erhaltenen Polymeren. Das ermittelte Molekulargewicht des Polymers liegt im Vergleich zu den bereits dargestellten Polymeren in einem mittleren Bereich.

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass sich die untersuchten Polymerisationen auch auf zwei andere Vinylmonomere ausweiten lassen und sicherlich auch andere Monomere durch *P*-OTEMP-substituierte Phosphanderivate polymerisiert werden können. Zukünftig könnte mit den Vorergebnissen dieser Studien eine neue Initiatorklasse erschlossen werden, welche die Polymerisation bei deutlich niedrigeren Temperaturen ermöglicht als dies bei den gängigen NMP-Protokollen üblich ist.

## Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden verschiedene *P*-OTEMP-substituierte Phosphane und Phosphankomplexe erfolgreich dargestellt und hinsichtlich der Frage der ambivalenten homolytischen P–O- und O–N-Bindungsspaltung untersucht. Hierbei konzentrierten sich die präparativen und analytischen Studien auf die thermischen Zersetzungen der  $M(\text{CO})_5$ -Komplexe der Metalle Cr, Mo und W. Hierdurch konnten indirekte Nachweise für das Auftreten von Phosphanoxyalkomplexen erhalten werden. Des Weiteren wurden die metallfreien Systeme von **LXa,b** und **24** in Form des Phosphanoxyd-, -sulfids und Borankomplexes untersucht sowie NMR-kinetische Studien zur  $\text{P}^{\text{III}}$ -Phosphanverbindung durchgeführt.

Die Hauptzugangswege für die Synthese der Zielverbindungen waren die Reaktion der Diphenylphosphanverbindungen mit zwei Äquivalenten TEMPO, was durch **i**) in Schema 4.1 repräsentiert wird. Zwei weitere Alternativen beginnen bei den lithiierten Spezies, die entweder durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten TEMPO oder mit dem Oxoammoniumsalz  $[\text{TEMPO}]\text{BF}_4$  in die gewünschten Produkte umgewandelt wurden, was durch **ii**) beschrieben ist.



**Schema 4.1:** Routen zur Darstellung der *P*-OTEMP-substituierten Diphenylphosphane und Diphenylphosphankomplexe. Weg **i**) geht von den Diphenylphosphanverbindungen aus, Weg **ii**) startet bei den lithiierten Spezies.

Ein Großteil der Verbindungen konnte mittels mehrerer analytischer Methoden, auch der Einkristallstrukturdiffraktometrie, charakterisiert und in ihrer Konstitution bestätigt werden. Komplexe NMR-Spektren höherer Ordnung wurden mittels Simulationen der entsprechenden Spinsysteme analysiert und so die Kopplungskonstanten abgeschätzt.

Für die Produkte **5**, **14** und **LXb** wurden die Bildungsmechanismen berechnet, die im Fall von

Route **i**) von einer Wasserstoffatomabstraktion durch ein TEMPO-Molekül ausgehen. Die so entstandenen Phosphanylradikale **A**, Thiophosphinoylradikale **C** bzw. Phosphanylkomplexradikale **F**, schließen dann in einem zweiten Schritt die Kreuzkupplung mit einem weiteren TEMPO-Molekül zum finalen Produkt **Z** an.

Diese geschlossenschaligen Verbindungen **Z** zeigten unter thermischer Belastung in Lösung Zersetzung, die durch die homolytische Bindungsspaltung der O–N-Bindung initiiert wird. Dies geschah je nach Phosphan schon bei Temperaturen unter RT, so war die Verbindung mit einem freien Elektronenpaar (**5**) nur bis ca.  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  stabil. Das Phosphanoxid **2** war bis zu einer Temperatur von  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  stabil. In der Reihe der Metallkomplexe zeigt das Wolframderivat **LXb** die größte Stabilität, nachdem ein Erwärmen einer Lösung erst ab  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  zur Zersetzung führte.

Die Umwandlung des  $\text{P}^{\text{III}}$ -Derivates **5** in der Reaktionsmischung in das  $\text{P}^{\text{V}}$ -Derivat **2** in der Reaktion von Diphenylphosphan mit TEMPO bei RT wurde mittels DFT-Rechnungen genauer untersucht. Durch die Berechnungen konnte gezeigt werden, dass das Phosphinoylradikal **B** (Abbildung 4.1), welches aus **5** durch die O–N-Bindungshomolyse gebildet wird, als Schlüsselintermediat anzusehen ist. Des Weiteren wurden zu dieser Reaktion umfangreiche Untersuchungen zur Kinetik mittels NMR-Spektroskopie durchgeführt, welche die theoretischen Berechnungen bestätigen konnten. Der Vergleich der Spindichtverteilungen des Phosphinoylradikals **B** mit dem Phosphanoxylkomplex **E** (siehe Schema 4.3) zeigt, dass diese in Letzterem hauptsächlich über das Sauerstoffatom (und das  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragment) verteilt ist, wohingegen sie in **B** vorwiegend am Phosphoratom lokalisiert ist.

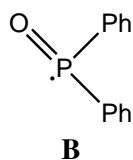
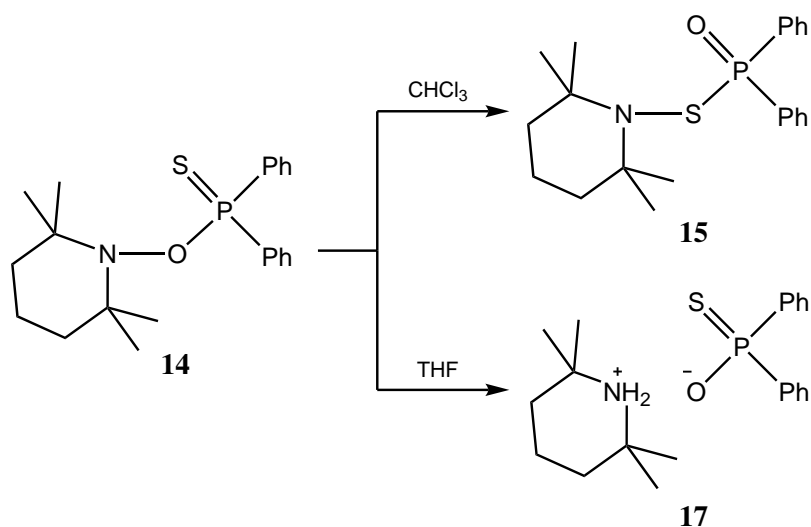


Abbildung 4.1: Lewis-Formel des Diphenylphosphinoylradikals **B**.

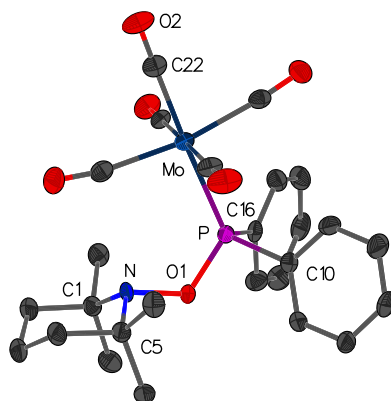
Für das Schwefelderivat **14** wurde die Abhängigkeit der Produktbildung vom Lösungsmittel bei Thermolyse aufgezeigt. So entsteht in Chloroform durch eine formale Umlagerung das Phosphanoxid **15**, wohingegen in THF das Piperidiniumsalz **17** gebildet wird (Schema 4.2).



Schema 4.2: Bildung von **15** und **17** bei der Thermolyse von **14** in verschiedenen Lösungsmitteln.

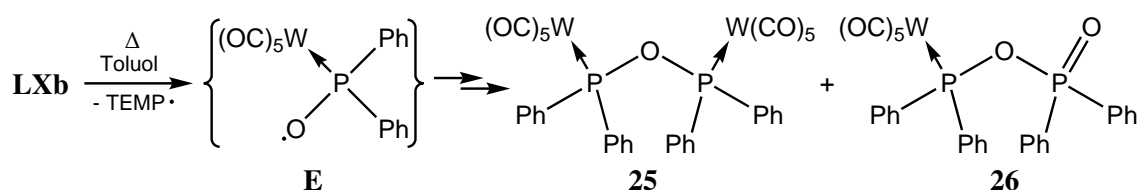
Die Synthese des Boranderivates **20** erwies sich als Herausforderung. Das Produkt wurde in geringer Ausbeute durch die Reaktionsroute **i**) in Schema 4.1 erhalten. Hier führte die Verwendung der Route **ii**) zu einer deutlich besseren Ausbeute, die immer noch unterhalb des Niveaus der anderen Derivate lag.

In der Reihe der Gruppe-6-Metallderivate gelang die Synthese des Molybdänkomplexes **24** durch die Reaktion der analogen PH-Verbindung mit TEMPO. Die Molekülstruktur im Einkristall ist in Abbildung 4.2 gezeigt.



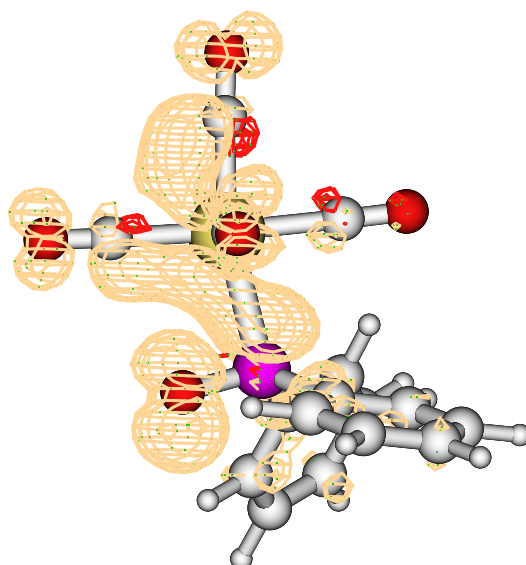
**Abbildung 4.2:** Molekülstruktur von Komplex **24** im Einkristall, wobei die Ellipsoide eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angeben und nicht strukturelevante Wasserstoffatome der besseren Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt sind.

Zur Thermolyse von Komplex **LXb** wurden umfangreiche DFT-Berechnungen durchgeführt, um den Mechanismus der Zersetzung und die dabei gebildeten Produkte erklären zu können. Es konnte gezeigt werden, dass die homolytische Bindungsspaltung der O–N-Bindung energetisch deutlich unterhalb der für die P–O-Bindung liegt (14,8 kcal/mol zu 29,4 kcal/mol). Ausgehend von dem dabei gebildeten offenschaligen Phosphanoxykomplex **E** entstehen die in einem äquimolaren Verhältnis gebildeten Produkte **25** und **26**, was in Schema 4.3 zusammengefasst ist.

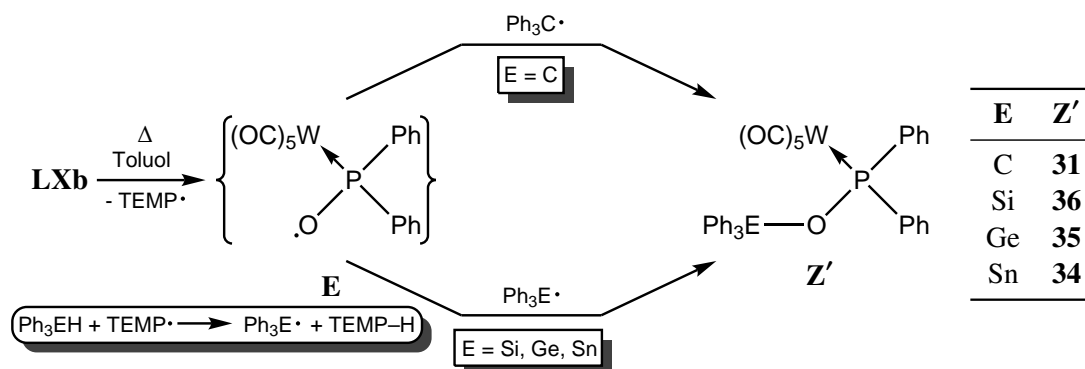


**Schema 4.3:** Thermolyse von Komplex **LXb**, bei der Phosphanoxykomplex **E** entsteht, aus dem die Komplexe **25** und **26** gebildet werden.

Um einen Nachweis für das gebildete Radikal **E** zu bekommen, wurden ESR-Spektren aufgenommen, die jedoch kein eindeutiges Ergebnis hervorbrachten, da komplexe Signalmultiplizitäten entstanden, deren Interpretation nicht gelang. Die Berechnung der Spindichteverteilung dieses Radikals zeigt, dass die Spindichte gleichermaßen über das Sauerstoffatom und das Metallfragment verteilt ist (Abbildung 4.3). Da der spektroskopische Nachweis von **E** nicht eindeutig gelang, wurde nach einer chemischen Abfangreaktion gesucht. Der Nachweis gelang in Form der Reaktion mit dem Tritylradikal ( $\text{Ph}_3\text{C}^\bullet$ ), die das Produkt **31** selektiv in Form einer Kreuzkupplung des sauerstoffzentrierten Radikals **E** mit dem zentralen Kohlenstoffatom des Tritylradikals hervorbrachte (siehe auch Schema 4.4).


**Abbildung 4.3:** Spindichtevertellung des Phosphanoxylkomplexes **E**

Durch den Einsatz von Triphenyltetrelhydriden der dritten bis fünften Periode, konnten ebenfalls in selektiven Reaktionen mit dem Phosphankomplex **LXb** die schwereren Gruppe-14-Homologen von Verbindung **31** erhalten werden. Auch hier konnte durch DFT-Rechnungen eindeutig gezeigt werden, dass der während der Reaktion gebildete Phosphanoxylkomplex **E** durch das Triphenyltetrelradikal abgefangen wird. Als Nebenprodukt fiel das Amin  $\text{TEMP-H}$  an, welches sich durch einen H-Atomtransfer vom Tetrelhydrid auf das entstandene Aminylradikal **TEMP** bildete.


**Schema 4.4:** Bildung der Phosphankomplexe **31–36** (in der Reihenfolge C, Sn, Ge und Si) aus Komplex **LXb**.

Neben den Diphenylderivaten wurden auch Studien zu einem alternativen Substitutionsmuster am Phosphor in Form der Wolframpentacarbonylkomplexe durchgeführt. So konnte erfolgreich der zyklische Diazaphospholankomplex **49** dargestellt werden (Abbildung 4.4), welcher eine deutlich labilere O–N-Bindung besitzt als die anderen Komplexe. DFT-Rechnungen zeigten, dass die Bindungsdissoziationsenergie der homolytischen O–N-Bindung nur  $13,6 \text{ kcal/mol}$  beträgt. Dies wurde auch durch die Beobachtung gestützt, dass sich der Komplex **49** bereits bei RT in Benzol innerhalb von zwei Tagen zersetzte. Allerdings zeigten theoretische Berechnungen zum analogen Phosphanoxylkomplexradikal, dass die Spindichtevertellung nur die Stickstoffatome und das Wolframfragment umfasst, jedoch nicht – wie im Fall von **E** – auch partiell das Sauerstoffatom.



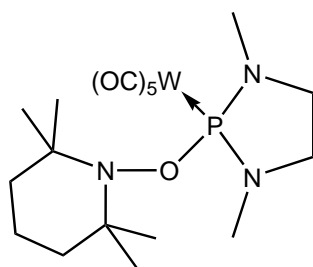
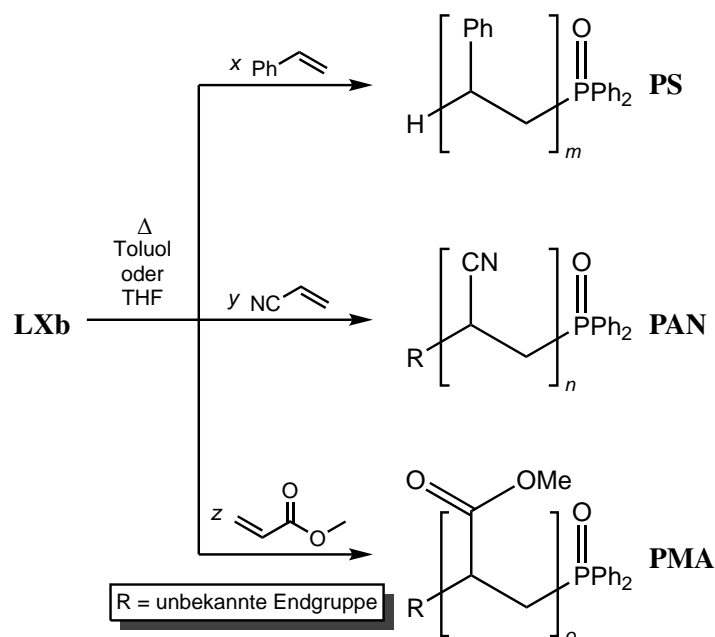


Abbildung 4.4: LEWIS-Formel des Phosphankomplexes **49**.

Zusätzlich zu dieser Verbindung wurde auch versucht, die Bis(diethylamino)- und Di-*tert*-butylderivate zu synthetisieren. Diese Verbindungen konnten jedoch nicht isoliert werden, was auch an der nochmal labileren O–N-Bindung liegen kann, deren *BDEs* wiederum durch DFT-Berechnungen ermittelt wurden.

Im Rahmen der Synthese von **49** über die Deprotonierung der entsprechenden PH-Verbindung wurden NMR-spektroskopische Beobachtungen gemacht, die Hinweise auf das Vorliegen des Phosphinidenoidkomplexes **50** gaben. Da dieser eine mögliche interessante Folgechemie zeigen könnte, wurden im Fall des zyklischen Derivates einige Versuche durchgeführt. Auch zu dem azyklischen System des Bis(diethylamino)phosphankomplexes wurden einige Vorergebnisse zur Existenz und zur Reaktivität der durch Deprotonierung erzeugten Lithium sowie Kalium/Amino-Phosphinidenoidkomplexe erhalten.



Schema 4.5: Mithilfe von Komplex **LXb** dargestellte Polymere: Polystyrol (**PS**), Polyacrylnitril (**PAN**) und Polymethylacrylat (**PMA**).

In einem letzten umfangreichen Themenkomplex wurde die Umsetzung der *P*-OTEMP-substituierten Phosphane und Komplexe mit verschiedenen Vinylmonomeren untersucht, um die Möglichkeit einer radikalischen Polymerisation zu überprüfen. Hierbei wurden unter bevorzugter Verwendung des Komplexes **LXb** erfolgreich Styrol, Acrylnitril und Methylacrylat bei niedrigen Temperaturen von bis zu 60 °C zur Polymerisation gebracht (Schema 4.5).

Erstaunlicherweise war eine der Endgruppen der Polymere nicht ein sauerstoffverknüpfter Phosphankomplex, sondern ein phosphorgebundenes Phosphanoxid, welches zum einen durch ein breites Signal bei einer chemischen Verschiebung im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum im Bereich von 26 ppm bis 28 ppm angezeigt wurde, zum anderen auch durch eine Analyse einer Polystyrolprobe mittels MALDI-Massenspektrometrie bestätigt werden konnte.

Im Fall des zyklischen Derivates **49** gelang die Polymerisation von Styrol bereits bei Raumtemperatur. Hier wurde ebenfalls das Wolframfragment abgespalten und als Endgruppe das entsprechende 1,3,2-Diazaphospholan-2-oxid erhalten, was ebenso durch Simulation der MALDI-Massenspektren herausgefunden wurde.

Die Polymerisation gelang auch unter Verwendung von Phosphanoxid **2**, Phosphansulfid **14** und Borankomplex **20** und führte sogar zu höheren Molekulargewichten des erhaltenen Polystyrols.

---

## Experimenteller Teil

---

### 5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Synthesen wurden, wenn nicht anders beschrieben, unter Schutzgas nach der SCHLENKtechnik durchgeführt, was einen Ausschluss von Luftsauerstoff und Luftfeuchtigkeit bedeutet. Zur Fettung der Schiffe und Hähne wird Silikonfett OKS<sup>®</sup> 1112 verwendet. Die eingesetzten Glasgeräte werden evakuiert (ca.  $10^{-2}$  mbar), mit einer Heißluftpistole auf ca. 500 °C erhitzt und nach dem Abkühlen auf RT mit Argon befüllt. Es wird zur Erzeugung des Unterdrucks eine Drehschiebervakuumpumpe RZ6 von Vacuubrand verwendet, die im vorliegenden System aus Pumpe, Zwischenverteiler und dem Vakuum-Argon-Verteilerrechen einen minimalen Druck von  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar erreichen konnte. Es wird Argon aus Gasflaschen von Air Liquide der Marke *ARCAL Prime* benutzt, welches eine Reinheit von  $\geq 99,998\%$  besitzt.

Zur Entfernung von Restsauerstoff wird das Argongas bei 110 °C durch einen mit BTS-Katalysator<sup>[196]</sup> – auf einem inerten Trägermaterial aufgebrachtes hochdisperses Kupfer – der Firma BASF SE gefüllten Glasturm geleitet. Diesem Turm sind zwei weitere Glastürme, einer gefüllt mit Silikagel und der andere mit *SICAPENT*<sup>®</sup> von Merck sowie Kalziumchlorid, zur Entfernung von Restfeuchtigkeit, angeschlossen. Für inertes Arbeiten unter einer Argonatmosphäre standen auch zwei Gloveboxen *UNILab LMF* von MBraun zur Verfügung, bei denen der Anteil von O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O in der Gloveboxatmosphäre unter 0,1 ppm liegt. Hier sorgt ein Katalysatoropf mit BTS-Katalysator und Molsieb X13, und ein mit Aktivkohle gefüllter Metalltopf (Entfernung von Lösungsmitteldämpfen) für die Reinheit der Atmosphäre. Die Glovebox ist an eine Drehschiebervakuumpumpe *RV12* von Edwards angeschlossen, mit der die Vakuumschleusen evakuiert werden können. Alle BTS-Katalysatoren werden in regelmäßigen Abständen durch den Einsatz von *NOXAL 4P* ( $(7,50 \pm 0,75)\%$  H<sub>2</sub> in Ar) der Firma Air Liquide regeneriert.

Um die Reaktionslösungen gut zu durchmischen, wird ein Rührkern in das jeweilige Reaktionsgefäß gegeben, der von einem externen Magnetrührer in Bewegung versetzt wird. Für Reaktionen bei erhöhter Temperatur – also bei Temperaturen über RT – wird ein beheizbares Paraffinölbad mit Temperaturkontrolle benutzt. Für tiefe Temperaturen unter 0 °C wird ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Ethanolbad verwendet, mit dem Temperaturen von bis zu –100 °C erreicht werden können.

Die verwendeten Lösungsmittel werden nach Standardmethoden absolutiert,<sup>[197]</sup> was bedeutet, dass sie unter Argonatmosphäre mit einem Trocknungsmittel versetzt und dann destilliert werden. Anschließend werden diese Lösungsmittel in Braunglasflaschen unter Schutzgas zur Lagerung abgefüllt oder frisch destilliert genutzt. Als Trocknungsmittel für Diethylether, Kohlenwasserstoffe, Triethylamin, THF und Toluol wird Draht aus elementarem Natrium verwendet. Im Fall der Ether wird noch Benzophenon

zugesetzt, welches vom Natrium zum Radikalanion reduziert wird und durch seine intensiv blaue Farbe die Wasserfreiheit der Lösung anzeigt.<sup>[8]</sup> Weitere Reduktion des Radikalanions durch Natrium führt zum tief violetten Benzophenondianion<sup>[198a]</sup>, welches ebenfalls eine wasserfreie Lösung anzeigt.<sup>[198b]</sup> Alkylhalogenide werden über Kalziumhydrid getrocknet. Lösungsmittel für sehr sensible Reaktionen werden separat getrocknet, entweder über Kalziumhydrid oder über einer Na/K-Legierung, im Anschluss innerhalb eines geschlossenen Systems rekondensiert und anschließend nach Entgasung in einem YOUNG-Gefäß gelagert.

Der Transfer von Lösungen bzw. Lösungsmitteln erfolgt über Stahlkanülen, welche vorher für einige Zeit bei 75 °C in einem Ofen gelagert wurden. Vor dem Transfer wird die, durch ein Silikonseptum am Vorlagegefäß gestochene, Kanüle mittels Argonüberdruck zur Entfernung des Luftvolumens für einige Sekunden gespült. Der Transfer selbst wird durch Anlegen eines Argonüberdrucks am Vorlagegefäß bei gleichzeitigem Druckausgleich am Empfangsgefäß durchgeführt.

Eine Filtration kann ebenso erfolgen, mit dem Unterschied, dass eine LUER-Kanüle mit einem Filterpapier oder einem *Whatman*-Glasfilter unter Zuhilfenahme von Teflonband verschlossen wird. Die so vorbereitete Kanüle wird ebenfalls bis kurz vor der Benutzung bei 75 °C in einem Ofen erhitzt. Nach Benutzung werden die Kanülen, wenn nötig, erst mit verdünnter Salzsäure, anschließend mit Wasser und dann mit Aceton gespült und anschließend außen mit einem Papiertuch gesäubert und im Ofen getrocknet.

Vor der säulenchromatografischen Aufreinigung eines Verbindungsgemisches, wird eine Dünnschichtchromatografie (DC) zur Ermittlung der Trennleistung durchgeführt. Hierzu wird entweder Silikagel 60 F<sub>254 nm</sub> oder Aluminiumoxid N/UV<sub>254 nm</sub> verwendet. Die säulenchromatografischen Reinigungen können bei Temperaturen zwischen 25 °C und –30 °C (zum Ausfrieren von Restwasser sowie zur Reaktionsverlangsamung) durchgeführt werden, wobei die gewünschte Temperatur über den Kühlmantel der Säule durch Verwendung eines Kryostaten mit Ethanol sichergestellt wird. Ein Vakuummantel verhindert die Bildung von Reif an der Säulenaußenseite. Als stationäre Phase der Säule finden entweder Silikagel 60 (Korngröße 0,063 mm bis 0,2 mm, pH-Wert 6,5 bis 7,5) oder Aluminiumoxid 90 (aktiv, neutral) Verwendung. Der Eluent bzw. das Eluentengemisch wird dem Ergebnis der DC angepasst.

Zur Entfernung der Lösungsmittel unter vermindertem Druck (ca. 10<sup>-2</sup> mbar) wird zwischen die Vakuumanlage und das Reaktionsgefäß eine, in ein mit flüssigem Stickstoff gefülltes Dewargefäß getauchte, Kühlfalle aus Glas geschaltet, in der das Lösungsmittel kondensiert sowie folgend ausgefroren und damit zurückgehalten wird.

Die Reinigung der Glasgeräte erfolgt in einem Isopropanol/Kaliumhydroxid-Bad, welches das Schliff fett entfernt. Hierzu werden die Glasgeräte mindestens einen Tag im Bad gelagert und hinterher für einige Stunden in ein warmes Wasser/Spülmittel-Bad – unter Zugabe von einigen Millilitern konzentrierter Salzsäure – gelegt. Die Säure dient der Reprotonierung von OH-Gruppen im Glas, um der Glasalterung entgegenzuwirken. Den letzten Schritt stellt das ausgiebige Abspülen der Glasgeräte mit warmem Leitungswasser und anschließendes Trocknen bei 120 °C im Ofen dar.

## 5.2 Messmethoden und verwendete Geräte

### 5.2.1 Kernspinresonanzspektroskopie

Die Reaktions- und Produktlösungen wurden zur Charakterisierung mittels Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) in NMR-Spektrometern der Firma Bruker in der NMR-Abteilung der Zentralanalytik der Chemischen Institute vermessen. Die zur Messung verwendeten Spektrometer und

ihre Spezifikationen sind in Tabelle 5.1 dargestellt, in der zusätzlich noch die intern benutzten Namen der Spektrometer zu finden sind.

An Bruker *AV I 300 MHz* (Mars) und Bruker *AV III HD Ascend 500 MHz* (Pollux) sind auch Messungen bei variabler Temperatur möglich (VT-NMR). Der Temperaturbereich reicht bei ersterem von  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , bei letzterem sind Messungen von  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  möglich. Zwei Spektrometer haben einen gekühlten Probenkopf: beim Bruker *AV III HD Ascend 500 MHz* ist dieser mit flüssigem Stickstoff, beim Bruker *AV III HD Ascend 700 MHz* (Sirius) mit flüssigem Helium gekühlt. Dies reduziert das thermische Rauschen und sorgt somit für ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis. Außerdem besitzt Sirius einen Probenkopf mit einer Spulenanzahl und -anordnung, die es ermöglicht,  $^{13}\text{C}$  und  $^{31}\text{P}$  simultan zu messen: z. B.  $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ .

**Tabelle 5.1:** Spezifikationen der verwendeten NMR-Spektrometer mit deren magnetischen Flussdichten  $B_0$  und der daraus resultierenden Basisfrequenz  $f_0$ .

NMR-Spektrometer					
<b>Bezeichnung</b>	Bruker <i>Avance I</i> 300 MHz mit Oxford Magnet	Bruker <i>Avance I</i> 300 MHz	Bruker <i>Avance I</i> 400 MHz	Bruker <i>Avance III</i> <i>HD Ascend</i> 500 MHz <i>Prodigy</i>	Bruker <i>Avance III</i> <i>HD Ascend</i> 700 MHz <i>Cryo</i>
<b>Interner Name</b>	Mars	Luna	Terra	Pollux	Sirius
<b><math>B_0</math> / T</b>	7,0493	7,0493	9,3980	11,7468	16,5408
<b><math>f_0</math> / MHz</b>	300,13	300,13	400,13	500,13	700,41
<b>Probenkopf</b>	RT 5 mm BBO 300 BB-H mit z-Gradienten und ATM	RT 5 mm QNP 300 C/P/F-H mit z-Gradienten	RT 5 mm BBO 400 BB-H mit z-Gradienten und ATM	$\text{N}_2$ -CP BBO 500 BB-H&F mit z-Gradienten und ATM	He-CP 700 QCI H-P/C/N mit z-Gradienten
<b>VT-Bereich / <math>^{\circ}\text{C}</math></b>	-100 bis 100	-100 bis 100	-100 bis 100	-40 bis 80	-40 bis 80

Die chemische Verschiebung  $\delta$  wird in  $\text{ppm}^1$  angegeben, wobei sich eine Hochfeldverschiebung durch fallende Werte, eine Tieffeldverschiebung durch steigende Werte äußert. Die chemische Verschiebung wird nach

$$\delta_{\text{X, Probe}} = 10^6 \cdot \left( \frac{\nu_{\text{X, Probe}} - \nu_{\text{X, Referenz}}}{\nu_{\text{X, Referenz}}} \right)$$

berechnet, wobei  $\nu$  die Frequenz des Signals darstellt. Der Vorteil der Angabe der Verschiebung in ppm ist die Unabhängigkeit von der Spektrometerfrequenz und hängt somit nicht vom verwendeten NMR-Spektrometer ab. Für verschiedene Kerne werden unterschiedliche Referenzsubstanzen genommen, um den Nullpunkt zu definieren. Eine vereinheitlichte Skala wurde von der IUPAC vorgeschlagen, bei der der sogenannte Frequenzfaktor  $\Xi$  (in % angegeben) verwendet wird. Er ist als

$$\Xi = 100 \cdot \left( \frac{\nu_{\text{X}}^{\text{beob}}}{\nu_{\text{SiMe}_4}^{\text{beob}}} \right)$$

<sup>1</sup> parts per million, Einheit der chemischen Verschiebung (ppm)

definiert, wobei  $\nu_X^{\text{beob}}$  die Frequenz des Heterokerns X darstellt und  $\nu_{\text{SiMe}_4}^{\text{beob}}$  die gemessene  $^1\text{H}$ -Frequenz von Tetramethylsilan ( $\text{SiMe}_4$ ) ist, die auf 100 MHz gesetzt wurde.<sup>[199]</sup> Der Vorteil des Frequenzfaktors und der vereinheitlichten Skala ist, dass die Referenzfrequenz aller Kerne aus der  $^1\text{H}$ -Frequenz von  $\text{SiMe}_4$  berechnet werden kann. Durch einmaliges Vermessen der Protonenresonanz in  $\text{SiMe}_4$  wird die Referenzfrequenz erhalten, die dann zur Berechnung der Frequenz eines Kerns X nach

$$\nu_{\text{Referenz}} = \frac{\nu_{\text{SiMe}_4} \Xi_{\text{Referenz}}}{100 \%}$$

eingesetzt wird.

Die chemische Verschiebung eines Kerns X lässt sich dann nach

$$\delta_X = 10^6 \cdot \frac{(\Xi_{X, \text{Probe}} - \Xi_{X, \text{Referenz}})}{\Xi_{X, \text{Referenz}}}$$

berechnen. Die Werte für  $\Xi$  sowie die Referenzsubstanzen sind Tabelle 5.2 zu entnehmen.

**Tabelle 5.2:** Eigenschaften der vermessenen NMR-Kerne mit Kernspin  $I$ , natürlicher Häufigkeit  $N$ , dem Frequenzfaktor  $\Xi$ , den Referenzsubstanzen und Messfrequenzen  $f_{\text{Mess}}$  auf den verwendeten NMR-Spektrometern, die mit ihrer Messfrequenz als z. B. 300er bezeichnet sind.<sup>[199]</sup>

Isotop ( $I$ )	$N / \%$	$\Xi / \%$	Referenzsubstanz	$f_{\text{Mess}} / \text{MHz}$			
				300er	400er	500er	700er
$^1\text{H}$ ( $1/2$ )	99,989	100,0000	1 % $\text{SiMe}_4$ ( $\text{CDCl}_3$ )	300,13	400,13	500,13	700,41
$^7\text{Li}$ ( $3/2$ )	92,41	38,8639	10,74 mol/L $\text{LiCl}$ ( $\text{D}_2\text{O}$ )	116,64		194,37	
$^{11}\text{B}$ ( $3/2$ )	80,1	32,0840	15 % $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ( $\text{CDCl}_3$ )	96,30			
$^{13}\text{C}$ ( $1/2$ )	1,07	25,1450	1 % $\text{SiMe}_4$ ( $\text{CDCl}_3$ )	75,48		125,77	176,14
$^{15}\text{N}$ ( $1/2$ )	0,368	10,1368	flüssiges $\text{NH}_3$			50,69	
$^{29}\text{Si}$ ( $1/2$ )	4,67	19,8672	1 % $\text{SiMe}_4$ ( $\text{CDCl}_3$ )			99,36	
$^{31}\text{P}$ ( $1/2$ )	100	40,4807	85 %ige $\text{H}_3\text{PO}_4$	121,51	161,99	202,48	283,52
$^{119}\text{Sn}$ ( $1/2$ )	8,59	37,2906	$\text{SnMe}_4$ mit 10 % $\text{C}_6\text{D}_6$	111,93		186,50	

Zur Aufnahme von  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren werden deuterierte Lösungsmittel verwendet, welche auch zur Referenzierung auf die Restprotonensignale ( $^1\text{H}$ ) bzw.  $^{13}\text{C}$ -Signale des jeweiligen Lösungsmittels verwendet werden. Eine Übersicht der verwendeten deuterierten Lösungsmittel, mit den chemischen Verschiebungen der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kerne, ist in Tabelle 5.3 zu sehen.<sup>[200]</sup>

Um ein hohes Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten, werden die  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren in der Regel protonenbreitbandentkoppelt aufgenommen, was durch  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  gekennzeichnet wird. Eine Kopplung zwischen zwei Kernen  $K_1$  und  $K_2$  über  $n$  Bindungen wird durch  $^n J_{K_1, K_2}$  beschrieben und in Hz angegeben. Ferner wird die Multiplizität der Signale durch Buchstaben symbolisiert. Ein s bezeichnet hierbei ein Singulett, ein d ein Dublett, ein dd ein Dublett von Dubletts, ein t ein Triplett, ein q ein Quartett, ein quint ein Quintett usw. und ein m ein nicht weiter definiertes Multiplett. Ist das Signal breit, wird es als br beschrieben. Wenn als Index der Multiplizität ein Sat angegeben ist, weist dies auf symmetrische Satellitensignale um das jeweilige Signal hin, was insbesondere bei den Wolfram-Phosphankomplexen zum Tragen kommt. Hier tritt eine Kopplung zu  $^{183}\text{W}$  auf, welcher mit 14,31 % natürlicher Häufigkeit vertreten ist und für den Anteil dieses Isotopomers zu einem Dublett führt, was insgesamt als Singulett mit Satelliten ( $s_{\text{Sat}}$ ) im Spektrum auftaucht. Dies trifft unter anderem auch für  $^{13}\text{C}$  (1,07 %),  $^{29}\text{Si}$  (4,67 %)

**Tabelle 5.3:** Verwendete deuterierte Lösungsmittel, deren  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen sowie die Multiplizitäten der Resonanzsignale.

Lösungsmittel	$\delta_{1\text{H}}$ / ppm	Restprotonensignal	$\delta_{13\text{C}}$ / ppm
Chloroform- <i>d</i> ( $\text{CDCl}_3$ )	7,26 (s)	$\text{CHCl}_3$	77,16 (t)
Dichlormethan- <i>d</i> <sub>2</sub> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	5,32 (t)	$\text{CHDCl}_2$	53,84 (quint)
Benzol- <i>d</i> <sub>6</sub> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	7,16 (s)	$\text{C}_6\text{HD}_5$	128,06 (t)
Tetrahydrofuran- <i>d</i> <sub>8</sub> ( $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$ )	1,72 (m)	$\text{C}_4\text{HD}_7\text{O}$	25,31 (quint)
	3,58 (m)		67,21 (quint)
Toluol- <i>d</i> <sub>8</sub> ( $\text{C}_7\text{D}_8$ )	2,08 (quint)	$\text{C}_7\text{HD}_7$	20,43 (sept)
	6,97 (m)		125,13 (t)
	7,01 (m)		127,96 (t)
	7,09 (m)		128,87 (t)
			137,48 (s)
Dimethylsulfoxid- <i>d</i> <sub>6</sub> ( $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$ )	2,50 (quint)	$\text{C}_2\text{HD}_5\text{SO}$	39,52 (sept)

$^{117}\text{Sn}$  (7,68 %) und  $^{119}\text{Sn}$  (8,59 %) zu. Alle aufgeführten Kerne haben einen Kernspin von  $\frac{1}{2}$ , geben also ein Dublett, dessen Mittelpunkt das überlagerte Singulettsignal darstellt. Für eine möglichst eindeutige Zuordnung aller Signale der vermessenen Substanzen zu den entsprechenden Gruppen/Atomen, wurde eine Kombination verschiedener NMR-Pulssequenzen<sup>[201]</sup> verwendet, darunter DEPT<sup>2</sup> für  $^{13}\text{C}$ -NMR, ein Experiment um quartäre, tertiäre, sekundäre und primäre Kohlenstoffatome zuordnen zu können. Des Weiteren werden 2D-Experimente, wie COSY<sup>3</sup> (Korrelation skalarer Kopplungen zweier Kerne), HSQC<sup>4</sup>, bei dem  $^1J_{\text{X,Y}}$ -Kopplungen wiedergegeben werden und HMBC<sup>5</sup>, welches nur  $^nJ_{\text{X,Y}}$ -Kopplungen ( $n > 1$ ) anzeigt, durchgeführt. Damit ist dann eine zweifelsfreie Zuordnung korrespondierender Kerne zu bekommen. Für unempfindliche Kerne eignet sich das INEPT<sup>6</sup>-Experiment, bei dem Spinpolarisation von einem Kern mit hoher zu einem Kern mit niedriger BOLTZMANN-Besetzung übertragen wird, wodurch ein intensiveres Signal erhalten wird.

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle NMR-Spektren bei RT (298 K oder 25 °C) vermessen. Für die Bearbeitung der Spektren wurde das Programm *MestReNova* von Mestrelab Research S.L. genutzt.

## 5.2.2 Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden an Spektrometern des Typs *MAT 95 XL* der Firma Thermo Finnigan durch die Massenspektrometrie-Abteilung der Zentralanalytik der Chemischen Institute aufgenommen. Hierzu werden die Proben durch Elektronenstoß-Ionisation (EI) bei einer Energie von 70 eV ionisiert. Empfindlichere Proben können mit der relativ milden LIFDI<sup>7</sup>-Methode<sup>[130]</sup> an einem *MAT 90* Sektorfeldgerät von Thermo Finnigan gemessen werden, das hierfür mit einer LIFDI-Ionenquelle von Linden CMS ausgestattet ist. Für ESI<sup>8</sup>-Messungen können Spektren sowohl im positiven Modus (ESI(+)) als auch

<sup>2</sup> *distortionless enhancement by polarization transfer*, englisch für verzugsfreie Verstärkung durch Polarisationstransfer (DEPT)

<sup>3</sup> *correlation spectroscopy*, englisch für Korrelationsspektroskopie (COSY)

<sup>4</sup> *heteronuclear single quantum correlation*, englisch für heteronukleare einfache Quantenkorrelation (HSQC)

<sup>5</sup> *heteronuclear multiple bond correlation*, englisch für heteronukleare Mehrfachbindungskorrelation (HMBC)

<sup>6</sup> *insensitive nuclei enhanced by polarization transfer*, englisch für Verbesserung unempfindlicher Kerne durch Polarisations-transfer (INEPT)

<sup>7</sup> *liquid injection field desorption ionization*, englisch für Flüssigkeits-einspritzende Felddesorptions-Ionisation (LIFDI)

<sup>8</sup> Elektrospray-Ionisation (ESI)

im negativen Modus (ESI(-)) durch ein Flugzeitspektrometer des Typs *micrOTOF-Q* der Firma Bruker Daltonik oder des Typs *Orbitrap XL* der Firma Thermo Fisher Scientific aufgenommen werden. Für die Polymerproben wurde ein *MALDI<sup>9</sup> autoflex II TOF/TOF<sup>10</sup>* von Bruker Daltonik verwendet, welches extern mit Polystyrol/Ag<sup>+</sup> kalibriert wurde. Als Matrixsubstanz wurde *trans-2-[3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitril (DCTB)* verwendet.

Die in den Versuchen beschriebenen Spektren geben nur eine Auswahl der detektierten Ionen an und beziehen sich auf das Isotopomer mit der größten relativen Häufigkeit. Es wird das Masse-zu-Ladung-Verhältnis ( $m/z$ ) und die relative Intensität angegeben. Mögliche Molekülfragmente wurden durch plausible Fragmentierungen und das Isotopenmuster des jeweiligen Peaks erklärt.

### 5.2.3 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden mithilfe eines Gaschromatographen des Typs *Vario EL* der Firma Elementa durch das Mikroanalytelabor der Chemischen Institute durchgeführt.

### 5.2.4 Infrarotspektroskopie

Zur Vermessung hydrolyseunempfindlicher Verbindungen wurden die Infrarotspektren mit einem Spektrometer des Typs *Nicolet 380* mit *SMART iTR diamond ATR<sup>11</sup>*-Einheit der Firma Thermo, von der reinen Verbindung (Flüssigkeit oder Feststoff) aufgenommen. Die Infrarotspektren der empfindlicheren Substanzen wurden in einer Glovebox an einem Bruker *Alpha Diamond ATR FTIR*-Spektrometer ebenfalls von der reinen Verbindung vermessen. Die angegebenen Absorptionsbanden stellen nur eine Auswahl der Banden der aufgenommenen Spektren dar.

Die einzelnen Schwingungen werden als Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben und zusätzlich als Valenzschwingung ( $\nu$ ) oder Deformationsschwingung ( $\delta$ ) charakterisiert. Die Intensität der Banden wird mit vs für *very strong* (sehr stark), s für *strong* (stark), m für *medium* (mittel) oder w für *weak* (schwach) bezeichnet.

### 5.2.5 Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Die Messungen der Einkristalle, die Strukturlösungen und -verfeinerungen der Daten wurden durch die Röntgenstrukturanalyse-Abteilung der Zentralanalytik der Chemischen Institute durchgeführt. Zur Vermessung der Kristallproben durch Einkristallröntgenbeugung wurden Diffraktometer der Typen *X8-KappaApexII* der Firma Bruker AXS, *IPDS-2T* der Firma STOE, *D8-Venture* der Firma Bruker AXS oder *KappaCCD* der Firma Nonius verwendet. Für alle Messungen wurde durch Grafit oder eine *HELIOS* Multischichtoptik monochromatisierte Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) verwendet und die Kristalle bei Temperaturen von 100 K bis 123 K vermessen, was durch ein *Kryoflex* Kühlaggregat von Bruker oder *Cryostream* Kühlaggregate der 600er-, 700er- oder 800er-Serie von Oxford Cryosystems gewährleistet wurde. Geeignete Kristalle wurden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels aus einer Substanzlösung in einem passenden Lösungsmittel unter geeigneten Bedingungen (Temperatur) gewonnen. Die Kristalle wurden zum Schutz vor Luft und Feuchtigkeit mit *Fomblin<sup>®</sup> H-VAC*, einem Perfluorpolyether, benetzt.

Die Strukturlösungen und -verfeinerungen wurden mit *ShelxS-97*, *ShelxL-97*, *ShelxS-2014*, *ShelxL-2014* und *ShelxT-2014* durchgeführt.<sup>[202]</sup> Alle Atome bis auf Wasserstoff wurden anisotrop verfeinert,

---

<sup>9</sup> *matrix-assisted laser desorption/ionization*, englisch für Matrix-Assistierte Laser-Desorption-Ionisierung (MALDI)

<sup>10</sup> *time of flight*, englisch für Flugzeit (TOF)

<sup>11</sup> *attenuated total reflection*, englisch für abgeschwächte Totalreflexion (ATR)



wobei die Wasserstoffatome isotrop als feste oder reitende Gruppen berücksichtigt wurden. Die Erstellung der Bilder erfolgte mit dem Programm *OLEX*<sup>2</sup> von OlexSys.<sup>[203]</sup> In den Darstellungen der Strukturen sind Ellipsoide mit einer 50 %igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben und alle nicht strukturelevanten Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

### 5.2.6 Schmelzpunktbestimmung

Die Bestimmung des Schmelzpunkts wurde in einseitig abgeschmolzenen und mit Silikonfett abgedichteten Glaskapillaren ( $\varnothing = 0,1$  mm) mit einem Gerät der Firma Büchi (Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Dr. TORTOLI) durchgeführt. Die Werte sind unkorrigiert.

### 5.2.7 Elektronenspinresonanzspektroskopie

Messungen mittels Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR-Spektroskopie) wurden an Geräten der Firma Bruker durchgeführt und in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. SCHIEMANN vorgenommen. Es wurden ein *EMX-micro* cw X-Band ESR-Spektrometer ausgestattet mit einem *EMX* Standardresonator (*4119HS*) und ein Gerät des Typs *ELEXSYS E580* (S-, X-, Q-Band cw/pulsed ESR-Spektrometer) mit einem *ER 4122 Super High Sensitivity (SHQ)*-Resonator benutzt. Hierbei wurde zur Temperaturkontrolle ein Oxford *ESR900* in Kombination mit einer Kontrolleinheit *ITC503S* verwendet. Zur Messung werden ESR-Röhrchen mit der zu vermessenden Substanz befüllt und dann mit einem entsprechenden Lösungsmittel (0,1 mL) aufgefüllt. Das Röhrchen wird dann in flüssigem Stickstoff eingefroren und unter vermindertem Druck von  $10^{-2}$  mbar mithilfe eines Knallgasbrenners abgeschmolzen. Alternativ kann auch eine Reaktionsmischung in ein Röhrchen gefüllt und dieses dann ebenfalls abgeschmolzen oder sogar mit einem einfachen Stopfen verschlossen werden.

### 5.2.8 Gelpermeationschromatografie

Zur Untersuchung der Molekularmassenverteilung von erhaltenen Polymeren wurden die Proben mittels GPC untersucht. Das Prinzip beruht auf der Trennung einzelner Substanzen aufgrund ihres hydrodynamischen Radius. Durch verschiedene Detektionsmethoden werden unterschiedliche Mittelwerte für die Molekülmasse des untersuchten Polymers und auch der sogenannte Polydispersitätsindex (PDI) erhalten. Die Messungen wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. HÖGER an einem Gerät der Firma Agilent Technologies durchgeführt, welches mit einem UV- und einem Brechungsindex-Detektor arbeitet. Das System besteht aus vier Säulen der PSS Polymer Standard Service GmbH aus Polystyrol (8 mm  $\times$  300 mm; Porosität:  $10^2$  Å,  $10^3$  Å,  $10^5$  Å und  $10^6$  Å; mit Vorsäule). Als Eluent wird mit 2,5 ppm BHT<sup>12</sup> stabilisiertes THF mit einer Flussrate von 1 mL/min benutzt. Die Kalibrierung erfolgte mit einem Polystyrolstandard der PSS Polymer Standard Service GmbH. Weitere Messungen wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. GATES (Vancouver, Kanada) mittels Dreifachdetektions-Gelpermeationschromatografie (GPC-LLS) der *Agilent 1260* Serie von Agilent Technologies durchgeführt. Es wurden Säulen des Typs *Phenogel* mit 5 mm Bohrung (4,6 mm  $\times$  300 mm; Porosität: 104 Å, 500 Å und 103 Å) der Firma Phenomenex genutzt. Auch hier wurde THF als Eluent mit einer Flussrate von 0,5 mL/min eingesetzt. Zur Detektion wurden ein *Optilab rEx* Differentialrefraktometer (658 nm), ein *tristar miniDAWN* Laserlichtstreuungsdetektor (690 nm) und ein *ViscoStar* Viskosimeter eingesetzt. Alle Detektoren stammen von der Firma Wyatt.

<sup>12</sup> Butylhydroxytoluol, ein Stabilisator für Ether (BHT)

### 5.2.9 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Messungen der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. BECK an einem Rasterelektronenmikroskop *DSM 940* der Firma ZEISS mit einer Röntgenanalytik-Einheit *EDAX Genesis 2000* von EDAX vorgenommen. Zur Bedampfung der Proben wurde Gold genutzt.

### 5.2.10 Differenz-Thermoanalyse und Thermogravimetrie

Die Messungen wurden an einem simultanen Thermoanalysenapparat *STA 429* der Firma NETZSCH im Arbeitskreis von Prof. Dr. BECK durchgeführt. Die Messung erfolgte in einem Korundtiegel unter Sauerstoffatmosphäre, wobei bis zu einer Temperatur von 905 °C geheizt wurde.

## 5.3 Theoretische Berechnungen und Simulationen

### 5.3.1 Quantenchemische Rechnungen

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Berechnungen wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. GRIMME durchgeführt. Für alle DFT-Rechnungen wurde das *TURBOMOLE*<sup>[204]</sup> Softwarepaket in verschiedenen Versionen benutzt (Version 6.4<sup>[205a]</sup> und 7.0<sup>[205b]</sup>), welches von der Universität Karlsruhe und der Forschungszentrum Karlsruhe GmbH entwickelt wurde (seit 2007 *TURBOMOLE GmbH*). Die theoretischen Studien zu den Reaktionsmechanismen wurden in der Gasphase unter Nutzung des RHF<sup>13</sup>-Formalismus (der UHF<sup>14</sup>-Formalismus wurde nur für offenschalige Verbindungen eingesetzt) durchgeführt, was typischerweise innerhalb von 2 kcal/mol für diverse Reaktionen liegt, die nur neutrale Verbindungen in schwach polaren Lösungsmitteln – wie THF und Toluol – enthalten. Alle Strukturen wurden komplett auf dem TPSS-D3/def2-TZVP + COSMO (THF bzw. Toluol) Theorieniveau optimiert, welches das TPSS meta-GGA Dichtefunktional<sup>[206]</sup> mit der BJ-gedämpften D3 Dispersionskorrektur<sup>[207, 208]</sup> und dem großen def2-TZVP AO Basissatz<sup>[209–212]</sup> kombiniert; zusammen mit dem COSMO Solvatisierungsmodell<sup>[216a]</sup> (für THF: Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r = 7,58$ ,  $R_{\text{solv}} = 3,18 \text{ \AA}$ ; für Toluol:  $\epsilon_r = 2,38$ ,  $R_{\text{solv}} = 3,48 \text{ \AA}$ ). Der RI-J Ansatz<sup>[213, 214]</sup> wurde zur Beschleunigung der Geometrieoptimierung und Frequenzberechnung benutzt. Eine Vibrationsfrequenzanalyse wurde zur Identifizierung der Natur der gefundenen Stationärpunkte angewendet und, um thermische und freie Energie-Korrekturen nach dem modifizierten kombinierten idealen Gas-, starrem Rotator- und harmonischem Oszillator-Modell<sup>[215]</sup> bereitzustellen. Die Strukturen wurden als echte Minima (ohne imaginäre Frequenz) oder Übergangszustände (mit nur einer imaginären Frequenz) beschrieben. In THF-Lösung wurden bessere freie Energien aus der Summe der TPSS-D3/def2-QZVP-Energien<sup>[211]</sup>, der COSMO-RS<sup>[216]</sup> freien Lösungsenergien (mit dem BP\_TZVP\_C30\_1301.ctd Parameter und  $G_{\text{solv}} = \text{Referenzoption}$ ) und TPSS-D3/def2-TZVP thermischen Korrekturen bei 298,15 K im Bezug auf ein ideales Gas bei 1 atm (d. h. 0,04 mol/L) erhalten. Als gute Näherung zur Berechnung der (relativen) Lithium-Affinitäten der anionischen Verbindungen in THF-Lösung, wurde in den Berechnungen das Li<sup>+</sup> immer als von einem starrem [12]Krone-4-Liganden gebunden betrachtet (statt mehrerer flexibler THF-Moleküle). Es werden immer, wenn nicht anders angegeben, die finalen TPSS-D3/def2-QZVP + COSMO-RS (THF bzw. Toluol) freien Energien (in kcal/mol) verwendet. Für offenschalige Verbindungen wurde die Spindichtevertellung nach der MULLIKEN-Besetzungsanalyse auf dem TPSS-D3/def2-TZVP + COSMO (THF bzw. Toluol) Theorieniveau, durch Benutzung des unbeschränkten (spinpolarisierten) Schemas, berechnet.

---

<sup>13</sup> *restricted* HARTREE-FOCK, englisch für Geschlossene-Schalen-HARTREE-FOCK (RHF)

<sup>14</sup> *unrestricted* HARTREE-FOCK, englisch für Offene-Schalen-HARTREE-FOCK (UHF)

### 5.3.2 Simulation von NMR-Spektren und Spinsystemen

Zur Analyse komplizierter Spektren und der Bestimmung genauer Kopplungskonstanten wurde das Programm *gNMR*<sup>[127]</sup> verwendet. Zur reinen Simulation von Spinsysteme, wurde auch das Programm *WinDNMR*<sup>[128]</sup> benutzt.

## 5.4 Listen der verwendeten Chemikalien

**Tabelle 5.4:** Liste der eingesetzten käuflichen Chemikalien.

Chemikalie	Bezugsquelle
[12]Krone-4	Acros
[18]Krone-6	Acros
1,4-Cyclohexadien	Acros
2,2,6,6-Tetramethylpiperidin	Sigma Aldrich
2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy	Acros bzw. fluorochem
5,5-Dimethyl-1-pyrrolin- <i>N</i> -oxid (DMPO)	Sigma Aldrich
Aceton (techn.)	Julius Hoesch
Acetonitril	VWR
Acrylnitril	Alfa Aeser
Aluminiumoxid	Merck
Benzophenon	Sigma Aldrich
Boran-THF-Komplex (1 mol/L)	Sigma Aldrich
<i>n</i> -Butyllithium (1,6 mol/L in <i>n</i> -Hexan)	Sigma Aldrich bzw. Acros
Chloro(diphenyl)phosphan	Alfa Aeser
Chloroform	Fisher
Deuterobenzol	deutero
Deuteriochloroform	deutero
Deuterodichlormethan	deutero
Deuterodimethylsulfoxid	deutero
Deuterotetrahydrofuran	deutero
Deuterotoluol	Euriso-top
Di- <i>tert</i> -butylphosphan	cytec
Dichlormethan	Fisher
Diethylamin	Acros
Diethylether	VWR
<i>N,N'</i> -Dimethylethylendiamin	Acros
Dimethylformamid	Acros
Diphenyldisulfid	unbekannt
Diphenylphosphan	abcr
Diphenylphosphinsäure	TCI
Ethanol (techn.)	Julius Hoesch

Tabelle 5.4 wird auf der nächsten Seite fortgeführt.

Fortführung von Tabelle 5.4

Kaliumhexamethyldisilazid (KHMDS)	Sigma Aldrich
Kaliumhydroxid (techn.)	PanReac AppliChem
wasserfreies Kalziumchlorid	VWR
Lithiumaluminiumhydrid	Alfa Aeser
Lithiumhydroxid-Monohydrat	Acros
Methanol	Alfa Aeser
Methylacrylat	unbekannt
Molybdänhexacarbonyl	abcr
Natrium	Merck
Nitrosobenzol	Sigma Aldrich
<i>tert</i> -Nitrosobutan	Sigma Aldrich
<i>n</i> -Pentan	VWR
Petrolether 40/60	Julius Hoesch
Phosphorpentoxid (SICAPENT <sup>®</sup> )	Merck
Phosphortrichlorid	Acros
<i>iso</i> -Propanol (techn.)	Julius Hoesch
wässrige Salzsäure (35 %)	Acros
Schwefel	KMF Laborchemie
Schweres Wasser (Deuteriumoxid)	deutero
Silikagel	Merck
Styrol	Fisher
Tetrahydrofuran	Fisher
Thiophenol	Fluka
Toluol	VWR
Tri- <i>n</i> -butylstannan	Acros
Triethylamin	Acros
Trifluormethansulfonsäure	Sigma Aldrich
Trimethylamin- <i>N</i> -oxid-dihydrat	Alfa Aeser
Trimethylsilylchlorid	Sigma Aldrich
Triphenylgerman	abcr
Triphenylmethanol	Acros
Triphenylmethylchlorid	Acros
Triphenylsilan	Alfa Aeser
Triphenylstannan	Alfa Aeser
Wasserstoffperoxid (35 %)	Merck
Wolframhexacarbonyl	abcr
Zink	unbekannt

**Tabelle 5.5:** Liste der nach Literaturvorschriften hergestellten Chemikalien.

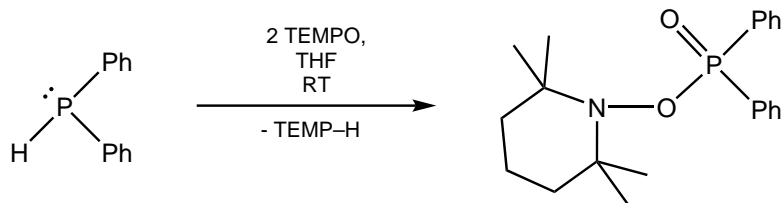
Chemikalie
2-Chloro-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan <sup>[155]</sup>
(2,2,6,6-Tetramethyl- <i>N</i> -oxo-piperidinium)tetrafluoroborat <sup>[40]</sup>
2,2,6,6-Tetramethylpiperidinol <sup>[103]</sup>
(Acetonitril)pentacarbonylmolybdän(0) <sup>[156]</sup>
(Acetonitril)pentacarbonylwolfram(0) <sup>[156]</sup>
Chlorobis(diethylamino)phosphan <sup>[217]</sup>
Diphenylphosphanboran <sup>[118]</sup>
Diphenylphosphansulfid <sup>[108]</sup>
GOMBERG-Dimer <sup>[132]</sup>
Natrium(2,2,6,6-tetramethylpiperidinolat) <sup>[103]</sup>
Pentacarbonyl[chlorobis(diethylamino)phosphan]wolfram(0) <sup>[160]</sup>
Pentacarbonyl(2-chloro-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan)wolfram(0) <sup>[157]</sup>
Pentacarbonyl[chloro(diphenyl)phosphan]wolfram(0) <sup>[90b]</sup>
Pentacarbonyl[bis(diethylamino)phosphan]wolfram(0) <sup>[160]</sup>
Pentacarbonyl(diphenylphosphan)molybdän(0) <sup>[90]</sup>
Pentacarbonyl(diphenylphosphan)wolfram(0) <sup>[90]</sup>

## 5.5 Entsorgung der Chemikalien

Die Chemikalienentsorgung wurde nach den Entsorgungsrichtlinien der Chemischen Institute durchgeführt. Hierzu wurden alle Lösungsmittel, Filtermaterialien, Säulenmaterial und sonstige mit Chemikalien kontaminierte Materialien in den dafür vorgesehenen Behältnissen gesammelt. Reaktive Chemikalien und solche mit unangenehmem Geruch wurden vor der Entsorgung entsprechend unschädlich gemacht. Dabei wurden diese entweder durch Umsetzung mit Alkoholen und/oder Wasser unter kontrollierten Bedingungen hydrolysiert oder mit geeigneten Reagenzien oxidiert. Die gesammelten Abfälle wurden dann der Abteilung 4.2 Arbeits- und Umweltschutz der Universität Bonn zur endgültigen Entsorgung übergeben.

## 5.6 Synthese und Charakterisierung der isolierten Verbindungen

### 5.6.1 Synthese von [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphanoxid (2)



Schema 5.1: Synthese von [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphanoxid (2).

#### Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

Chemikalie	$M / \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	$n / \text{mmol}$	$m / \text{g}$	$\rho / \frac{\text{g}}{\text{mL}}$	$V / \text{mL}$
Diphenylphosphan	186,19	6,0	1,12	1,07	1,04
TEMPO	156,25	12,0	1,88		
THF	72,11				15

#### Synthese und Aufreinigung:

In einem 25 mL-SCHLENKROHR wurden 1,04 mL (6 mmol) Diphenylphosphan in 8 mL THF gelöst und unter Rühren eine Lösung von 1,88 g (4 mmol, 2 Äq.) TEMPO in 7 mL THF zu der farblosen Lösung hinzugefügt. Die entstandene rote Lösung wurde für vier Tage gerührt, wobei eine blassrote Farbe entstand. Nach Kontrolle der Reaktionsmischung durch  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) entfernt, wobei ein leicht roter Feststoff zurückblieb.

Dieser wurde säulenchromatografisch an Silikagel ( $\varnothing = 4,5$  cm,  $h = 5$  cm,  $-5$  °C) gereinigt. Als Eluent wurde Diethylether mit gleichem Anteil Dichlormethan verwendet. Nach einem Vorlauf von 50 mL wurde das Produkt in der ersten Fraktion (90 mL) als rötliche Bande erhalten. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) konnte ein farbloser Feststoff erhalten werden, der noch viermal mit je 4 mL *n*-Pentan gewaschen wurde. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.1 dargestellt.

**Schmelzpunkt:** 131 °C (braune Masse)

**Ausbeute:** 1,65 g (4,5 mmol, 76 %)

**Summenformel:**  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{NO}_2\text{P}$

**Molare Masse:** 357,41  $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$

**Elementaranalyse:** Berechnet: C 70,57 %, H 7,90 %, N 3,92 %.

Gemessen: C 70,31 %, H 7,90 %, N 3,91 %.

**IR (pur, ATR Diamant):**  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2935$  (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 1465 (w,  $\nu(\text{arom. C=C})$ ), 1439 (m,  $\nu(\text{P-C})$ ), 1229 (s,  $\nu(\text{P=O})$ ), 877 (s,  $\nu(\text{P-O})$ ).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 357,2 (1)  $[M]^{•+}$ , 342,1 (1)  $[M - CH_3^{•}]^+$ , 326,1 (2)  $[M - CH_3^{•} - O]^+$ , 201,0 (9)  $[M - TEMPO^{•}]^+$ , 139,1 (42)  $[TEMP - H^{•}]^+$ , 124,1 (100)  $[TEMP - CH_4]^{•+}$ .

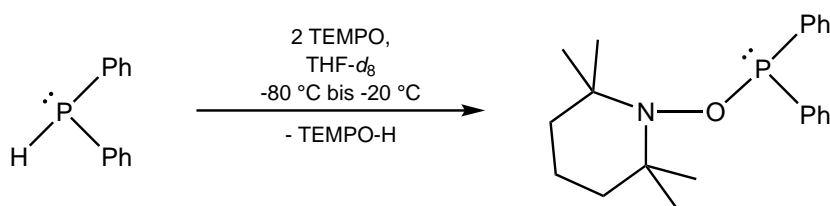
**$^1H$ -NMR (300,13 MHz,  $CDCl_3$ ):**  $\delta$  / ppm = 1,12 [br s, 12 H,  $CH_3$ ], 1,44 [s, 1 H,  $CH_2-CH_2-CH_2$ ], 1,54 [br s, 5 H,  $CH_2-CH_2-CH_2$  und  $CH_2-CMe_2$ ], 7,34–7,48 [m, 6 H, *m*- und *p*- $H_{Phenyl}$ ], 7,77–7,90 [m, 4 H, *o*- $H_{Phenyl}$ ].

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75,48 MHz,  $CDCl_3$ ):**  $\delta$  / ppm = 17,0 [s,  $CH_2-CH_2-CH_2$ ], 20,6 [br s,  $CH_3$ ], 33,7 [br s,  $CH_3$ ], 40,2 [s,  $CH_2-CMe_2$ ], 61,6 [d,  $^3J_{P,C} = 2,6$  Hz,  $CMe_2$ ], 128,3 [d,  $^3J_{P,C} = 12,9$  Hz, *m*- $C_{Phenyl}$ ], 131,6 [d,  $^4J_{P,C} = 2,8$  Hz, *p*- $C_{Phenyl}$ ], 131,7 [d,  $^2J_{P,C} = 9,4$  Hz, *o*- $C_{Phenyl}$ ], 134,0 [d,  $^1J_{P,C} = 135,0$  Hz, *ipso*- $C_{Phenyl}$ ].

**$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121,51 MHz,  $CDCl_3$ ):**  $\delta$  / ppm = 34,0 [ $s_{Sat}$ ,  $^1J_{P,C} = 135,0$  Hz].

**$^{31}P$ -NMR (121,51 MHz,  $CDCl_3$ ):**  $\delta$  / ppm = 34,0 [quint,  $^3J_{P,H} = 11,8$  Hz].

### 5.6.2 Tieftemperatur-NMR-Charakterisierung von [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)-oxy]diphenylphosphan (5)



**Schema 5.2:** Synthese von [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan (5).

#### Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

Chemikalie	$M$ / g/mol	$n$ / mmol	$m$ / mg	$\rho$ / g/mL	$V$ / mL
Diphenylphosphan	186,19	0,3	16	1,07	0,015
TEMPO	156,25	0,6	94		
THF- $d_8$	80,16				1

#### Synthese und Aufreinigung:

In einem 10 mL-SCHLENKROHR wurden 15  $\mu$ L (0,3 mmol) Diphenylphosphan in 0,5 mL THF- $d_8$  gelöst und auf eine Temperatur von  $-80^\circ C$  gekühlt. Eine in einem weiteren SCHLENKROHR vorbereitete Lösung von 94 mg (0,6 mmol, 2 Äq.) TEMPO in 0,5 mL THF- $d_8$  wurde ebenfalls auf diese Temperatur gekühlt. Anschließend wurde die TEMPO-Lösung zu der farblosen Lösung des Phosphans gegeben. Ungefähr die Hälfte der entstandenen roten Lösung wurde in ein, unter vermindertem Druck im Bereich um  $10^{-2}$  mbar ausgeheiztes und anschließend mit Argon gefülltes und auf  $-80^\circ C$  gekühltes, NMR-Rohr mittels Kanüle transferiert. Das NMR-Rohr wurde gekühlt zur Vermessung in einem NMR-Spektrometer gebracht, dort wurde die Temperatur innerhalb von 1,5 h auf  $0^\circ C$  erhöht, um die Reaktion schneller fortschreiten zu

lassen. Die NMR-Charakterisierung wurde dann bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Da die NMR-Spektren von einer Reaktionsmischung stammen, sind im Folgenden nur die relevanten und zum Molekül ( $\approx 71\%$ ) gehörenden Signale erwähnt. Eine genauere Analyse findet sich im Diskussionsteil (Abschnitt 3.1.2). Schema 5.2 zeigt das Reaktionsschema.

**Summenformel:**  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{NOP}$

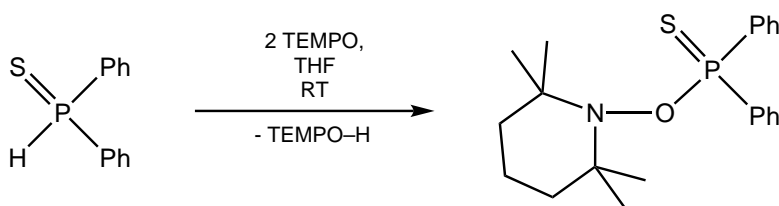
**Molare Masse:**  $341,43\text{ g/mol}$

**$^1\text{H}$ -NMR (300,13 MHz, THF- $d_8$ ,  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):**  $\delta$  / ppm = 0,93 [br s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ], 1,12 [br s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ], 1,25–1,35 [m, 1 H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ], 1,36–1,66 [m, 5 H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$  und  $\text{CH}_2\text{-CMe}_2$ ], 7,18–7,36 [m, 6 H, *m*- und *p*- $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ], 7,50–7,63 [m, 4 H, *o*- $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ].

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,48 MHz, THF- $d_8$ ,  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):**  $\delta$  / ppm = 17,7 [s,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ], 20,2 [s,  $\text{CH}_3$ ], 33,4 [s,  $\text{CH}_3$ ], 40,8 [s,  $\text{CH}_2\text{-CMe}_2$ ], 60,6 [d,  $^3J_{\text{P,C}} = 2,3\text{ Hz}$ ,  $\text{CMe}_2$ ], 129,4 [d,  $^3J_{\text{P,C}} = 36,4\text{ Hz}$ , *m*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ], 129,7 [d,  $^4J_{\text{P,C}} = 16,3\text{ Hz}$ , *p*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ], 130,8 [d,  $^2J_{\text{P,C}} = 24,3\text{ Hz}$ , *o*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ], 144,9 [d,  $^1J_{\text{P,C}} = 21,6\text{ Hz}$ , *ipso*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ].

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz, THF- $d_8$ ,  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):**  $\delta$  / ppm = 111,1 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{P,C}} = 24,3\text{ Hz}$ ].

### 5.6.3 Synthese von [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphansulfid (14)



**Schema 5.3:** Synthese von [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphansulfid (14).

#### Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

Chemikalie	$M$ / $\text{g/mol}$	$n$ / mmol	$m$ / g	$V$ / mL
Diphenylphosphansulfid	218,25	14,6	3,20	
TEMPO	156,25	29,2	4,56	
THF	72,11			24

#### Synthese und Aufreinigung:

1,04 g (14,6 mmol) Diphenylphosphansulfid wurden in einem 50 mL-SCHLENKkolben in 15 mL THF gelöst und unter Rühren wurde eine Lösung von 4,56 g (29,2 mmol, 2 Äq.) TEMPO in 9 mL THF zu der farblosen Lösung hinzugefügt, was zu einer leicht exothermen Reaktion führte. Nach 16 h war die entstandene Lösung rötlich. Das Lösungsmittel wurde nach Kontrolle der Reaktionsmischung durch  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) entfernt, wobei ein leicht roter Feststoff zurückblieb.



Dieser wurde säulenchromatografisch an Silikagel ( $\varnothing = 4,5 \text{ cm}$ ,  $h = 2 \text{ cm}$ ,  $-20^\circ\text{C}$ ) gereinigt. Als Eluent wurde Petrolether mit steigendem Anteil Diethylether verwendet. Nach einem Vorlauf von 50 mL wurde der Anteil Diethylether auf 10 % (50 mL) und dann auf 20 % (50 mL) erhöht. Das Produkt war in der ersten Fraktion (50 mL mit 50 % Diethylether, schrittweise Steigerung über 100 mL einer 1:1-Mischung, 300 mL reiner Diethylether (200 mL) und am Ende noch einmal 150 mL pures THF) als erst rötliche, später farblose Bande enthalten. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) verblieb ein farbloser Feststoff, der noch einmal bei  $-40^\circ\text{C}$  aus Diethylether und *n*-Pentan umkristallisiert und dreimal mit je 2 mL *n*-Pentan gewaschen wurde. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.3 dargestellt.

**Schmelzpunkt:**  $127^\circ\text{C}$  (braune Masse)

**Ausbeute:** 4,63 g (12,4 mmol, 85 %)

**Summenformel:**  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{NOPS}$

**Molare Masse:**  $373,16 \text{ g/mol}$

**Elementaranalyse:** Berechnet: C 67,53 %, H 7,56 %, N 3,75 %, S 8,59 %.  
Gemessen: C 67,27 %, H 7,40 %, N 3,85 %, S 8,83 %.

**IR (pur, ATR Diamant):**  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2931$  (w,  $\nu(\text{C-H})$ ),  $1486$  (w,  $\nu(\text{arom. C=C})$ ),  $1436$  (m,  $\nu(\text{P-C})$ ),  $831$  (s,  $\nu(\text{P-O})$ ),  $686$  (s,  $\nu(\text{P=S})$ ).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) =  $373,2$  (14)  $[\text{M}]^{\bullet+}$ ,  $358,2$  (100)  $[\text{M} - \text{CH}_3]^{\bullet+}$ ,  $290,1$  (16)  $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{11} - \text{O}]^+$ ,  $233,1$  (16)  $[\text{M} - \text{TEMP}^{\bullet}]^+$ ,  $217,1$  (24)  $[\text{M} - \text{TEMPO}^{\bullet}]^+$ ,  $201,1$  (78)  $[\text{M} - \text{TEMP}^{\bullet} - \text{S}]^+$ ,  $156,1$  (15)  $[\text{TEMPO}^{\bullet}]^+$ ,  $142,2$  (30)  $[\text{TEMPH}_2]^+$ ,  $124,1$  (85)  $[\text{TEMPH} - \text{CH}_3]^{\bullet+}$ .

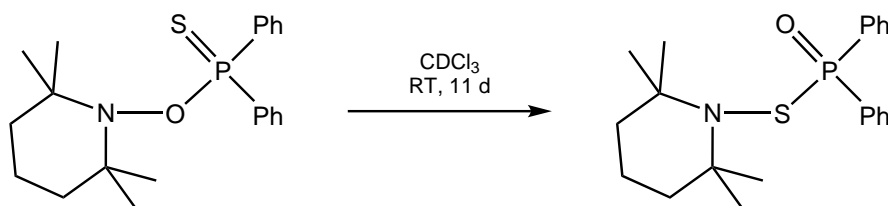
**$^1\text{H-NMR}$  (300,13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 1,16$  [s, 12 H,  $\text{CH}_3$ ],  $1,20$ – $1,67$  [m, 6 H,  $\text{CH}_2$ – $\text{CH}_2$ – $\text{CH}_2$  und  $\text{CH}_2$ – $\text{CMe}_2$ ],  $6,93$ – $7,10$  [m, 6 H, *m*- und *p*- $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ],  $8,10$ – $8,25$  [m, 4 H, *o*- $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ].

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,48 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 17,2$  [s,  $\text{CH}_2$ – $\text{CH}_2$ – $\text{CH}_2$ ],  $21,1$  [br s,  $\text{CH}_3$ ],  $33,7$  [br s,  $\text{CH}_3$ ],  $40,4$  [s,  $\text{CH}_2$ – $\text{CMe}_2$ ],  $61,4$  [d,  $^3J_{\text{P,C}} = 3,0 \text{ Hz}$ ,  $\text{CMe}_2$ ],  $128,4$  [d,  $^3J_{\text{P,C}} = 12,7 \text{ Hz}$ , *m*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ],  $131,1$  [d,  $^4J_{\text{P,C}} = 2,9 \text{ Hz}$ , *p*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ],  $131,5$  [d,  $^2J_{\text{P,C}} = 10,0 \text{ Hz}$ , *o*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ],  $138,0$  [d,  $^1J_{\text{P,C}} = 108,7 \text{ Hz}$ , *ipso*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ].

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 88,1$  [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{P,C}} = 108,7 \text{ Hz}$ ].

**$^{31}\text{P}$ -NMR (121,51 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 88,1$  [quint,  $^3J_{\text{P,H}} = 12,5 \text{ Hz}$ ].

### 5.6.4 Synthese von [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)sulfanyl]diphenylphosphanoxid (15)



**Schema 5.4:** Synthese von [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)sulfanyl]diphenylphosphanoxid (15).

#### Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

Chemikalie	<i>M</i> / g/mol	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / g	<i>V</i> / mL
[(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)oxy]- diphenylphosphansulfid	373,16	2,68	1,0	
CDCl <sub>3</sub>	120,38			3

#### Synthese und Aufreinigung:

Es wurden 1 g (2,68 mmol) [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphansulfid in einem 15 mL-SCHLENKkolben in 3 mL CDCl<sub>3</sub> gelöst. Die farblose Lösung wurde für sieben Tage gerührt, woraufhin sich die Farbe zu braun änderte. Das Lösungsmittel wurde nach Kontrolle der Reaktionsmischung durch <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie unter vermindertem Druck (im Bereich um 10<sup>-2</sup> mbar) entfernt, wobei ein brauner Feststoff zurückblieb.

Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatografisch an Aluminiumoxid ( $\varnothing = 4,5$  cm,  $h = 2$  cm,  $-10$  °C). Als Eluent wurde Petrolether mit steigendem Anteil Diethylether verwendet. Der Vorlauf, der als gelbe Bande auftrat, bestand aus 50 mL, dann wurde der Anteil Diethylether erst auf 10 % (50 mL), dann auf 25 % (50 mL), anschließend auf 50 % (50 mL) erhöht und schließlich wurde eine 1:1-Mischung (100 mL) verwendet. Das Produkt war in der ersten Fraktion (50 mL mit 50 % Diethylether, dann reiner Diethylether (200 mL)) als leicht gelbe Bande enthalten. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck (im Bereich um 10<sup>-2</sup> mbar) verblieb ein beiger Feststoff, der noch einmal bei  $-50$  °C aus Diethylether mit 5 % THF und gleichem Anteil Petrolether umkristallisiert und dreimal mit je 2 mL Petrolether und 0,2 mL Diethylether gewaschen wurde. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.4 dargestellt.

**Schmelzpunkt:** 130 °C (braune Masse)

**Ausbeute:** 185 mg (0,5 mmol, 18 %)

**Summenformel:** C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>NOPS

**Molare Masse:** 373,16 g/mol

**Elementaranalyse:** Berechnet: C 67,53 %, H 7,56 %, N 3,75 %, S 8,59 %.  
Gemessen: C 67,27 %, H 7,30 %, N 3,69 %, S 8,16 %.

**IR (pur, ATR Diamant):**  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2968$  (m,  $\nu(\text{C-H})$ ),  $1459$  (w,  $\nu(\text{arom. C=C})$ ),  $1437$  (m,  $\nu(\text{P-C})$ ),  $1239$  (s,  $\nu(\text{P=O})$ ),  $564$  (s,  $\nu(\text{P-S})$ ).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) =  $373,1$  (13)  $[\text{M}]^{\bullet+}$ ,  $358,1$  (100)  $[\text{M} - \text{CH}_3]^{\bullet+}$ ,  $290,0$  (18)  $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{11} - \text{O}]^+$ ,  $233,1$  (14)  $[\text{M} - \text{TEMP}^{\bullet}]^+$ ,  $201,0$  (83)  $[\text{M} - \text{TEMPS}^{\bullet}]^+$ ,  $172,1$  (3)  $[\text{TEMPS}^{\bullet}]^+$ ,  $126,1$  (30)  $[\text{TEMPH} - \text{CH}_3]^{\bullet+}$ .

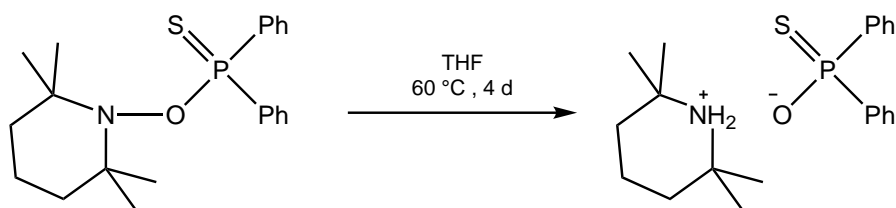
**$^1\text{H-NMR}$  (300,13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 1,09$  [s, 12 H,  $\text{CH}_3$ ],  $1,50$  [s, 6 H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$  und  $\text{CH}_2\text{-CMe}_2$ ],  $7,38\text{--}7,54$  [m, 6 H, *m*- und *p*- $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ],  $7,76\text{--}7,94$  [m, 4 H, *o*- $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ].

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,48 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 17,4$  [s,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ],  $24,7$  [br s,  $\text{CH}_3$ ],  $34,4$  [br s,  $\text{CH}_3$ ],  $40,7$  [s,  $\text{CH}_2\text{-CMe}_2$ ],  $59,8$  [d,  $^3J_{\text{P,C}} = 0,9$  Hz,  $\text{CMe}_2$ ],  $128,4$  [d,  $^3J_{\text{P,C}} = 12,4$  Hz, *m*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ],  $132,0$  [d,  $^2J_{\text{P,C}} = 9,4$  Hz, *o*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ],  $132,0$  [d,  $^4J_{\text{P,C}} = 3,3$  Hz, *p*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ],  $133,3$  [d,  $^1J_{\text{P,C}} = 98,1$  Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ].

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 38,4$  [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{P,C}} = 98,1$  Hz].

**$^{31}\text{P}$ -NMR (121,51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 38,4$  [quint,  $^3J_{\text{P,H}} = 11,8$  Hz].

### 5.6.5 Synthese von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinium(diphenylphosphinothioat) (17)



**Schema 5.5:** Synthese von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinium(diphenylphosphinothioat) (17).

#### Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

Chemikalie	$M / \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	$n / \text{mmol}$	$m / \text{g}$	$V / \text{mL}$
[(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphansulfid	373,16	5,34	2,0	
THF	72,11			10

#### Synthese und Aufreinigung:

In einem 25 mL-SCHLENKROHR wurden 2 g (5,34 mmol) [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphansulfid in 10 mL THF gelöst und für vier Tage bei  $60^\circ\text{C}$  gerührt. Von der braunen Lösung wurde nach Kontrolle der Reaktionsmischung durch  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie das Lösungsmittel unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) entfernt, wobei ein brauner Feststoff zurückblieb.

Dieser wurde säulenchromatografisch an Silikagel ( $\varnothing = 4,5 \text{ cm}$ ,  $h = 2 \text{ cm}$ , RT) gereinigt. Als Eluent wurde Petrolether mit steigendem Anteil Diethylether verwendet. Nach einem Vorlauf von 50 mL Petrolether wurde der Anteil Diethylether auf 10 % (50 mL) erhöht. Das Produkt war in der ersten Fraktion (100 mL mit 20 % Diethylether, schrittweise Steigerung auf 100 mL einer 1:1-Mischung bis zu reinem Diethylether (100 mL)) als farblose Bande enthalten. Nach der Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) verblieb ein beiger Feststoff, der noch einmal bei  $-30^\circ\text{C}$  aus THF und *n*-Pentan umkristallisiert und dreimal mit je 1 mL *n*-Pentan gewaschen wurde. Das Reaktionsschema wird in Schema 5.5 gezeigt.

**Schmelzpunkt:**  $178^\circ\text{C}$

**Ausbeute:** 445 mg (1,2 mmol, 23 %)

**Summenformel:**  $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{NOPS}$

**Molare Masse:**  $375,51 \text{ g/mol}$

**Elementaranalyse:** Berechnet: C 67,17 %, H 8,05 %, N 3,73 %, S 8,54 %.  
Gemessen: C 66,94 %, H 7,64 %, N 3,80 %, S 8,69 %.

**IR (pur, ATR Diamant):**  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3051$  (w,  $\nu(\text{N-H})$ ),  $2930$  (w,  $\nu(\text{C-H})$ ),  $2475$  (w,  $\nu(\text{O-H-N})$ ),  $1476$  (w,  $\nu(\text{arom. C=C})$ ),  $1432$  (w,  $\nu(\text{P-C})$ ),  $1050$  (w,  $\nu(\text{P-O})$ ),  $706$  (s,  $\nu(\text{P=S})$ ).

**MS (ESI positiv):**  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}^+$ : 142,2; gemessen: 142,2  $[\text{TEMP-H}_2]^+$ .

**MS (ESI negativ):**  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{OPS}^-$ : 233,0; gemessen: 217,1  $[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{PS}]^-$ .

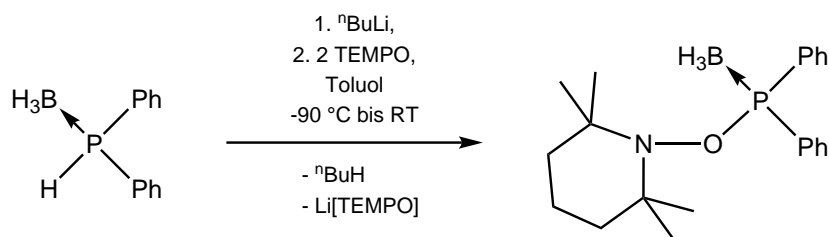
**$^1\text{H-NMR}$  (300,13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 1,37$  [s, 12 H,  $\text{CH}_3$ ],  
1,44–1,57 [m, 6 H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$  und  $\text{CH}_2\text{-CMe}_2$ ], 7,17–7,27 [m, 6 H, *m*- und *p*- $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ],  
7,80–7,94 [m, 4 H, *o*- $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ], 8,86 [br s, 2 H,  $\text{NH}_2$ ].

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,48 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 16,5$  [s,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ], 27,8 [s,  $\text{CH}_3$ ],  
35,1 [s,  $\text{CH}_2\text{-CMe}_2$ ], 56,5 [s,  $\text{CMe}_2$ ], 127,5 [d,  $^3J_{\text{P,C}} = 12,2 \text{ Hz}$ , *m*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ],  
129,3 [d,  $^4J_{\text{P,C}} = 2,8 \text{ Hz}$ , *p*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ], 130,8 [d,  $^2J_{\text{P,C}} = 10,4 \text{ Hz}$ , *o*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ],  
143,3 [d,  $^1J_{\text{P,C}} = 103,3 \text{ Hz}$ , *ipso*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ].

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 52,1$  [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{P,C}} = 103,3 \text{ Hz}$ ].

**$^{31}\text{P-NMR}$  (121,51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 52,1$  [br s].

## 5.6.6 Synthese von [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin)oxy]diphenylphosphanboran (20)



Schema 5.6: Synthese von [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin)oxy]diphenylphosphanboran (20).

## Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

Chemikalie	<i>M</i> / g/mol	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / mg	<i>c</i> / mol/L	<i>V</i> / mL
Diphenylphosphanboran	200,03	5,00	1,00		
<i>n</i> -Butyllithium in <i>n</i> -Hexan	64,05	5,59		1,6	3,5
TEMPO	156,25	10,00	1,57		
Toluol	92,14				25

## Synthese und Aufreinigung:

3,5 mL *n*-Butyllithium (1,6 mol/L in *n*-Hexan, 5,59 mmol, 1,1 Äq.) wurden unter Rühren bei  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  langsam zu einer Lösung aus 1 g (5 mmol) Diphenylphosphanboran in 20 mL Toluol in einem 50 mL-SCHLENKkolben getropft. Dabei wurde die Lösung durch die Bildung eines farblosen Niederschlags trüb. Nach 1 h (bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) wurde eine Lösung von 1,57 g (10 mmol, 2 Äq.) TEMPO in 5 mL Toluol dazugegeben, wobei sich die Lösung rot färbte und aufklarte. Über Nacht wurde gerührt und nach Kontrolle der Reaktionsmischung durch  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie von der orange-trüben Lösung das Lösungsmittel unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) entfernt, wobei ein oranger Feststoff zurückblieb.

Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatografisch an Silikagel ( $\varnothing = 4,5\text{ cm}$ ,  $h = 5\text{ cm}$ ,  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Als Eluent wurde Petrolether mit steigendem Anteil Diethylether verwendet. Das Produkt war in der ersten Fraktion (450 mL mit 5 % Diethylether, dann Petrolether mit 10 % Diethylether (150 mL)) als erst farblose, dann leicht rote Bande enthalten. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) verblieb ein perlmuttfarbener wachsartiger Feststoff, der noch einmal bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  aus Toluol umkristallisiert und dreimal mit je 1 mL Toluol gewaschen wurde. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.6 dargestellt.

**Schmelzpunkt:**  $128\text{ }^{\circ}\text{C}$

**Ausbeute:** 740 mg (2,9 mmol, 58 %)

**Summenformel:**  $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{BNOP}$

**Molare Masse:** 355,27 g/mol

**Elementaranalyse:** Berechnet: C 71,00 %, H 8,80 %, N 3,94 %.  
Gemessen: C 71,18 %, H 8,28 %, N 3,83 %.

**IR (pur, ATR Diamant):**  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2939$  (w,  $\nu(\text{C-H})$ ),  $2437$  (w,  $\nu(\text{B-H})$ ),  $2405$  (w,  $\nu(\text{B-H})$ ),  $1462$  (w,  $\nu(\text{arom. C=C})$ ),  $1437$  (m,  $\nu(\text{P-C})$ ),  $871$  (s,  $\nu(\text{P-O})$ ).

**MS (EI, 70 eV,  $^{11}\text{B}$ ):**  $m/z$  (%) =  $354,2$  (1)  $[\text{M} - \text{H}^\bullet]^+$ ,  $326,2$  (5)  $[\text{M} - \text{BH}_3 - \text{CH}_3^\bullet]^+$ ,  $201,0$  (9)  $[\text{M} - \text{BH}_3 - \text{TEMP}^\bullet]^+$ ,  $126,1$  (100)  $[\text{TEMPH} - \text{CH}_3^\bullet]^+$ .

**$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (300,13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 1,00$  [s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ],  $1,22$  [s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ],  $1,28$  [s, 3 H,  $\text{BH}_3$ ],  $1,33$  [s, 1 H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ],  $1,44\text{--}1,68$  [m, 5 H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$  und  $\text{CH}_2\text{-CMe}_2$ ],  $7,35\text{--}7,45$  [m, 6 H, *m*- und *p*- $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ],  $7,83\text{--}7,98$  [m, 4 H, *o*- $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ].

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (96,30 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta / \text{ppm} = -39,6$  [br d,  $^1J_{\text{P,B}} = 63,6$  Hz].

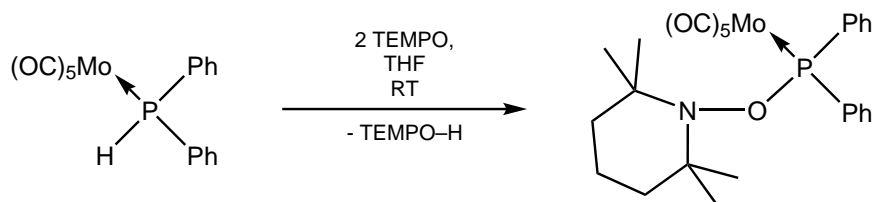
**$^{11}\text{B}$ -NMR (96,30 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta / \text{ppm} = -39,6$  [qd,  $^1J_{\text{B,H}} = 95,5$  Hz,  $^1J_{\text{P,B}} = 63,6$  Hz].

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,48 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 16,9$  [s,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ],  $20,6$  [s,  $\text{CH}_3$ ],  $33,4$  [s,  $\text{CH}_3$ ],  $40,3$  [s,  $\text{CH}_2\text{-CMe}_2$ ],  $61,7$  [d,  $^3J_{\text{P,C}} = 2,7$  Hz,  $\text{CMe}_2$ ],  $128,5$  [d,  $^3J_{\text{P,C}} = 10,1$  Hz, *m*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ],  $131,1$  [d,  $^2J_{\text{P,C}} = 10,1$  Hz, *o*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ],  $131,1$  [d,  $^4J_{\text{P,C}} = 2,4$  Hz, *p*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ],  $134,9$  [d,  $^1J_{\text{P,C}} = 63,1$  Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ].

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 108,9$  [br d,  $^1J_{\text{P,B}} = 63,6$  Hz].

**$^{31}\text{P}$ -NMR (121,51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 108,9$  [br d,  $^1J_{\text{P,B}} = 63,6$  Hz].

### 5.6.7 Synthese von Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}molybdän(0) (24)



**Schema 5.7:** Synthese von Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}molybdän(0) (24).

#### Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

Chemikalie	$M / \text{g/mol}$	$n / \text{mmol}$	$m / \text{mg}$	$V / \text{mL}$
Pentacarbonyl(diphenylphosphan)molybdän(0)	422,20	1,95	825	
TEMPO	156,25	4,29	672	
THF	72,11			8

**Synthese und Aufreinigung:**

In einem 25 mL-SCHLENKkolben wurden 852 mg (1,95 mmol) Pentacarbonyl(diphenylphosphan)molybdän(0) in 5 mL THF gelöst und unter Rühren eine Lösung von 672 mg (1,95 mmol, 2 Äq.) TEMPO in 3 mL THF zu der leicht gelben Lösung hinzugefügt. Die dann rote Lösung wurde unter Lichtausschluss (Aluminiumfolie) über Nacht gerührt, wobei eine hellorange-grüne Farbe entstand. Nach Kontrolle der Reaktionsmischung durch  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) entfernt, wobei ein hellgrüner Rückstand verblieb.

Dieser wurde säulenchromatografisch an Aluminiumoxid ( $\varnothing = 4,5$  cm,  $h = 3$  cm,  $-20^\circ\text{C}$ ) gereinigt. Als Eluent wurde Petrolether mit steigendem Anteil Diethylether verwendet. Nach einem Vorlauf von 200 mL wurde der Anteil Diethylether auf 5 % (50 mL) erhöht. Das Produkt war in der ersten Fraktion (100 mL mit 10 % Diethylether, schrittweise Steigerung über 50 mL mit 25 % Diethylether, 50 mL mit 50 % Diethylether, 100 mL einer 1:1-Mischung bis zu reinem Diethylether (200 mL)) als farblose Bande enthalten. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) verblieb ein farbloser Feststoff. Schema 5.7 zeigt das dazugehörige Reaktionsschema.

**Schmelzpunkt:**  $116^\circ\text{C}$  (braune Masse)

**Ausbeute:** 702 mg (1,22 mmol, 62 %)

**Summenformel:**  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{MoNO}_6\text{P}$

**Molare Masse:** 577,44 g/mol

**Elementaranalyse:** Berechnet: C 54,08 %, H 4,89 %, N 2,43 %.

Gemessen: C 54,04 %, H 4,84 %, N 2,47 %.

**IR (pur, ATR Diamant):**  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2978$  (w,  $\nu(\text{C-H})$ ),  $2947$  (w,  $\nu(\text{C-H})$ ),  $2070$  (s,  $\nu(\text{C=O})$ ),  $1991$  (m,  $\nu(\text{C=O})$ ),  $1921$  (vs,  $\nu(\text{C=O})$ ),  $1573$  (w,  $\nu(\text{arom. C=C})$ ),  $1434$  (m,  $\nu(\text{P-C})$ ),  $819$  (s,  $\nu(\text{P-O})$ ).

**MS (EI, 70 eV,  $^{98}\text{Mo}$ ):**  $m/z$  (%) = 579,1 (1)  $[\text{M}]^{\bullet+}$ , 437,1 (2)  $[\text{M} - 5\text{CO} - \text{H}_2]^{\bullet+}$ , 423,0 (9)  $[\text{M} - \text{TEMPO}^{\bullet}]^+$ , 395,0 (6)  $[\text{M} - \text{TEMPO}^{\bullet} - \text{CO}]^+$ , 367,0 (7)  $[\text{M} - \text{TEMPO}^{\bullet} - 2\text{CO}]^+$ , 339,0 (4)  $[\text{M} - \text{TEMPO}^{\bullet} - 3\text{CO}]^+$ , 297,0 (7)  $[\text{M} - 5\text{CO} - \text{H}_2 - \text{TEMP}^{\bullet}]^+$ , 283,0 (9)  $[\text{M} - \text{TEMPO}^{\bullet} - 5\text{CO}]^+$ , 201,1 (16)  $[\text{M} - \text{Mo}(\text{CO})_5 - \text{TEMPO}^{\bullet}]^+$ , 126,1 (100)  $[\text{TEMPH-CH}_3^{\bullet}]^+$ .

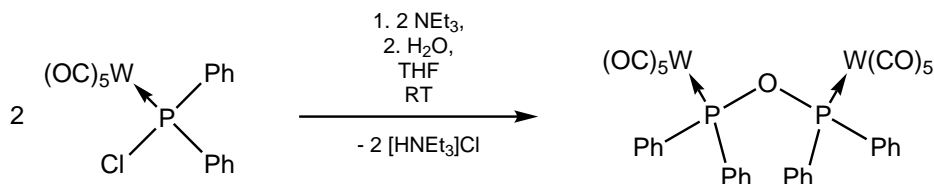
**$^1\text{H-NMR}$  (300,13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 1,12$  [s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ],  $1,36$  [s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ],  $1,41$  [s, 1 H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ],  $1,51\text{-}1,63$  [m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{-CMe}_2$ ],  $1,63\text{-}1,81$  [m, 3 H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$  und  $\text{CH}_2\text{-CMe}_2$ ],  $7,29\text{-}7,46$  [m, 6 H, *m*- und *p*- $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ],  $7,79\text{-}7,92$  [m, 4 H, *o*- $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ].

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,48 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 16,8$  [s,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ],  $21,7$  [s,  $\text{CH}_3$ ],  $32,9$  [s,  $\text{CH}_3$ ],  $40,1$  [s,  $\text{CH}_2\text{-CMe}_2$ ],  $62,2$  [d,  $^3J_{\text{P,C}} = 2,7$  Hz,  $\text{CMe}_2$ ],  $128,4$  [d,  $^3J_{\text{P,C}} = 9,6$  Hz, *m*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ],  $130,0$  [d,  $^4J_{\text{P,C}} = 2,0$  Hz, *p*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ],  $130,2$  [d,  $^2J_{\text{P,C}} = 14,1$  Hz, *o*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ],  $142,9$  [d,  $^1J_{\text{P,C}} = 35,8$  Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ],  $206,7$  [d,  $^2J_{\text{P,C}} = 9,0$  Hz, *cis*-CO],  $210,0$  [d,  $^2J_{\text{P,C}} = 29,5$  Hz, *trans*-CO].

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 155,5$  [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{P,C}} = 35,8$  Hz].

$^{31}\text{P}$ -NMR (121,51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / ppm = 155,5 [quint,  $^3J_{\text{P,H}} = 9,5$  Hz].

### 5.6.8 Synthese von 1,1',3,3'-Tetraphenyldiphosphoxan-1,3-bis(pentacarbonylwolfram(0)) (25)



**Schema 5.8:** Synthese von 1,1',3,3'-Tetraphenyldiphosphoxan-1,3-bis(pentacarbonylwolfram(0)) (25).

#### Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

Chemikalie	$M$ / g/mol	$n$ / mmol	$m$ / mg	$\rho$ / g/mL	$V$ / mL
Pentacarbonyl[chloro(diphenyl)phosphan]wolfram(0)	544,53	0,5	272		
Wasser	18,02	0,25		1,0	0,0045
Triethylamin	101,19	1,0	101,2	0,73	0,14
THF	72,11				2,5

#### Synthese und Aufreinigung:

In einem 15 mL-SCHLENKROHR wurden 272,2 mg (0,5 mmol) Pentacarbonyl[chloro(diphenyl)phosphan]wolfram(0) in 2,5 mL THF gelöst und unter Rühren 0,14 mL (1 mmol, 2 Äq.) Triethylamin zu der leicht grünen Lösung hinzugefügt. Anschließend wurden 4,5  $\mu\text{L}$  Wasser hinzugegeben. Es fiel sofort ein farbloser Feststoff aus. Nach 1,5 h wurde das Lösungsmittel nach Kontrolle der Reaktionsmischung durch  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) entfernt, wobei ein hellgrüner Rückstand verblieb.

Dieser wurde säulenchromatografisch an Aluminiumoxid ( $\varnothing = 1$  cm,  $h = 3$  cm,  $-20^\circ\text{C}$ ) gereinigt. Als Eluent wurde Petrolether mit steigendem Anteil Dichlormethan verwendet. Nach einem Vorlauf von 15 mL Petrolether wurde das Produkt in der ersten Fraktion (20 mL mit 10 % Dichlormethan, schrittweise Steigerung über 10 mL mit 20 % Dichlormethan, 10 mL mit 50 % Dichlormethan, 20 mL einer 1:1-Mischung bis zu reinem Dichlormethan (40 mL)) als farblose Bande erhalten. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) verblieb ein farbloser Feststoff, der noch einmal bei RT mit *n*-Pentan und wenig Dichlormethan gewaschen wurde. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.8 dargestellt.

**Schmelzpunkt:**  $189^\circ\text{C}$

**Ausbeute:** 100 mg (0,1 mmol, 38 %)

**Summenformel:**  $\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{O}_{11}\text{P}_2\text{W}_2$

**Molare Masse:** 1 034,14 g/mol



**Elementaranalyse:** Berechnet: C 39,49 %, H 1,95 %.  
Gemessen: C 39,46 %, H 1,95 %.

**IR (pur, ATR Diamant):**  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2072$  (s,  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ), 1996 (m,  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ), 1904 (vs,  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ), 1588 (w,  $\nu(\text{arom. C}=\text{C})$ ), 1434 (m,  $\nu(\text{P}-\text{C})$ ), 857 (m,  $\nu(\text{P}-\text{O}-\text{P})$ ).

**MS (EI, 70 eV,  $^{184}\text{W}$ ):**  $m/z$  (%) = 1034,1 (27)  $[\text{M}]^{\bullet+}$ , 950,0 (31)  $[\text{M} - 3 \text{CO}]^{\bullet+}$ , 866,0 (31)  $[\text{M} - 6 \text{CO}]^{\bullet+}$ , 838,0 (5)  $[\text{M} - 7 \text{CO}]^{\bullet+}$ , 810,0 (14)  $[\text{M} - 8 \text{CO}]^{\bullet+}$ , 782,0 (13)  $[\text{M} - 9 \text{CO}]^{\bullet+}$ , 754,0 (55)  $[\text{M} - 10 \text{CO}]^{\bullet+}$ , 626,1 (100)  $[\text{M} - \text{W}(\text{CO})_5 - 3 \text{CO}]^{\bullet+}$ , 598,1 (25)  $[\text{M} - \text{W}(\text{CO})_5 - 4 \text{CO}]^{\bullet+}$ , 570,1 (69)  $[\text{M} - \text{W}(\text{CO})_5 - 5 \text{CO}]^{\bullet+}$ , 525,0 (13)  $[\text{M} - \text{W}(\text{CO})_5\text{PPh}_2]^{\bullet+}$ , 509,0 (8)  $[\text{M} - \text{W}(\text{CO})_5\text{PPh}_2\text{O}]^{\bullet+}$ , 497,0 (36)  $[\text{M} - \text{W}(\text{CO})_5\text{PPh}_2 - \text{CO}]^+$ , 481,0 (11)  $[\text{M} - \text{W}(\text{CO})_5\text{PPh}_2\text{O} - \text{CO}]^+$ , 469,0 (39)  $[\text{M} - \text{W}(\text{CO})_5\text{PPh}_2 - 2 \text{CO}]^+$ , 453,0 (22)  $[\text{M} - \text{W}(\text{CO})_5\text{PPh}_2\text{O} - 2 \text{CO}]^+$ , 425,0 (15)  $[\text{M} - \text{W}(\text{CO})_5\text{PPh}_2\text{O} - 3 \text{CO}]^+$ , 397,0 (15)  $[\text{M} - \text{W}(\text{CO})_5\text{PPh}_2\text{O} - 4 \text{CO}]^+$ , 385,0 (25)  $[\text{M} - \text{W}(\text{CO})_5\text{PPh}_2 - 5 \text{CO}]^+$ , 369,0 (15)  $[\text{M} - \text{W}(\text{CO})_5\text{PPh}_2\text{O} - 5 \text{CO}]^+$ .

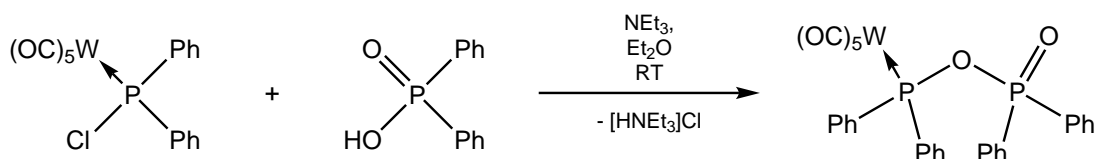
**$^1\text{H}$ -NMR (300,13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 7,31$ – $7,41$  [m, 12 H, *m*- und *p*- $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ], 7,41– $7,51$  [m, 8 H, *o*- $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ].

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,48 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 128,4$  [„t“,  $^3J_{\text{P,C}} = 4,9$  Hz, *m*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ], 131,3 [„t“,  $^2J_{\text{P,C}} = 7,1$  Hz, *o*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ], 131,4 [„t“,  $^4J_{\text{P,C}} = 0,7$  Hz, *p*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ], 139,0 [„t“,  $^1J_{\text{P,C}} = 20,4$  Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ], 196,5 [„t“,  $^1J_{\text{W,C}} = 126,3$  Hz,  $^2J_{\text{P,C}} = 4,1$  Hz, *cis*-CO], 198,8 [„t“,  $^2J_{\text{P,C}} = 14,3$  Hz, *trans*-CO].

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 128,0$  [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^2J_{\text{P,P}} = 64,6$  Hz,  $^1J_{\text{W,P}} = 301,0$  Hz,  $^3J_{\text{W,P}} = 1,4$  Hz].

**$^{31}\text{P}$ -NMR (121,51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 128,0$  [br  $s_{\text{Sat}}$ ,  $^2J_{\text{P,P}} = 64,6$  Hz,  $^1J_{\text{W,P}} = 301,0$  Hz].

### 5.6.9 Synthese von Pentacarbonyl{diphenyl[(diphenylphosphinyl)oxy]phosphan}-wolfram(0) (26)



**Schema 5.9:** Synthese von Pentacarbonyl{diphenyl[(diphenylphosphinyl)oxy]phosphan}wolfram(0) (26).

**Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:**

Chemikalie	$M / \text{g/mol}$	$n / \text{mmol}$	$m / \text{mg}$	$\rho / \text{g/mL}$	$V / \text{mL}$
Pentacarbonyl[chloro(diphenyl)phosphan]wolfram(0)	544,53	1,0	544,4		
Diphenylphosphinsäure	218,19	1,0	218,2		
Triethylamin	101,19	1,0	101,2	0,73	0,14
Diethylether	74,12				7

**Synthese und Aufreinigung:**

544,4 mg (1 mmol) Pentacarbonyl[chloro(diphenyl)phosphan]wolfram(0) wurden in 7 mL Diethylether in einem 15 mL-SCHLENKROHR gelöst und unter Rühren mit 218,2 mg (1 mmol) Diphenylphosphinsäure versetzt. Zu der leicht grünen Lösung wurden anschließend 0,14 mL Triethylamin hinzugefügt, wobei direkt bei Zugabe ein farbloser Feststoff ausfiel. Nach 19 h wurde, nach Kontrolle der Reaktionsmischung durch  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, das Lösungsmittel abfiltriert und der Rückstand noch zweimal mit je 2 mL Diethylether extrahiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels des Filtrats unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) verblieb ein hellgelber Schaum.

Aus diesem konnte aus Diethylether und *n*-Pentan ein farbloser Feststoff ausgefällt werden, der noch einmal bei  $-20^\circ\text{C}$  mit *n*-Pentan und etwas Diethylether gewaschen wurde. Nach Trocknung unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) konnte ein farbloser Feststoff erhalten werden. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.9 dargestellt.

**Schmelzpunkt:**  $128^\circ\text{C}$

**Ausbeute:** 202 mg (0,28 mmol, 28 %)

**Summenformel:**  $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{P}_2\text{W}$

**Molare Masse:**  $726,26 \text{ g/mol}$

**Elementaranalyse:** Berechnet: C 47,96 %, H 2,78 %.

Gemessen: C 48,02 %, H 2,76 %.

**IR (pur, ATR Diamant):**  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3066$  (w,  $\nu(\text{C-H})$ ),  $2073$  (s,  $\nu(\text{C=O})$ ),  $1993$  (m,  $\nu(\text{C=O})$ ),  $1917$  (vs,  $\nu(\text{C=O})$ ),  $1590$  (w,  $\nu(\text{arom. C=C})$ ),  $1435$  (s,  $\nu(\text{P-C})$ ),  $1234$  (s,  $\nu(\text{P=O})$ ),  $893$  (vs,  $\nu(\text{P-O-P})$ ).

**MS (EI, 70 eV,  $^{184}\text{W}$ ):**  $m/z$  (%) =  $698,0$  (1)  $[\text{M} - \text{CO}]^{\bullet+}$ ,  $670,0$  (5)  $[\text{M} - 2\text{CO}]^{\bullet+}$ ,  $642,0$  (10)  $[\text{M} - 3\text{CO}]^{\bullet+}$ ,  $586,1$  (5)  $[\text{M} - 5\text{CO}]^{\bullet+}$ ,  $508,0$  (5)  $[\text{M} - 5\text{CO} - \text{C}_6\text{H}_6]^{\bullet+}$ ,  $186,0$  (62)  $[\text{M} - \text{W}(\text{CO})_5 - \text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{O}^\bullet + \text{H}^\bullet]^{\bullet+}$ ,  $108,0$  (100)  $[\text{M} - \text{W}(\text{CO})_5 - \text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{O}^\bullet - \text{Ph}^\bullet]^{\bullet+}$ .

**MS (LIFDI, Toluol,  $^{184}\text{W}$ ):**  $m/z$  (%) =  $698,0$  (100)  $[\text{M} - \text{CO}]^{\bullet+}$ ,  $92,1$  (98)  $[\text{Toluol}]^{\bullet+}$ .

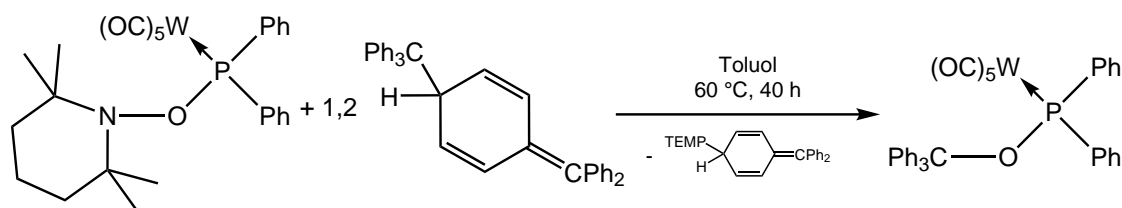
**$^1\text{H-NMR}$  (500,13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 6,90\text{--}6,95$  [m, 10 H, *m*- und *p*- $\text{H}_{\text{Phenyl}}$  von  $[\text{W}]\text{P}$ , *m*- $\text{H}_{\text{Phenyl}}$  von  $\text{P}(\text{O})$ ],  $6,95\text{--}7,00$  [m, 2 H, *p*- $\text{H}_{\text{Phenyl}}$  von  $\text{P}(\text{O})$ ],  $7,66\text{--}7,72$  [m, 4 H, *o*- $\text{H}_{\text{Phenyl}}$  von  $[\text{W}]\text{P}$ ],  $7,72\text{--}7,78$  [m, 4 H, *o*- $\text{H}_{\text{Phenyl}}$  von  $\text{P}(\text{O})$ ].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125,77 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  / ppm = 128,4 [d,  $^3J_{\text{P,C}} = 10,3$  Hz, *m*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von [W]P], 128,7 [d,  $^3J_{\text{P,C}} = 13,5$  Hz, *m*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von P(O)], 131,4 [d,  $^2J_{\text{P,C}} = 10,6$  Hz, *o*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von P(O)], 131,5 [d,  $^4J_{\text{P,C}} = 1,9$  Hz, *p*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von [W]P], 132,0 [d,  $^2J_{\text{P,C}} = 14,8$  Hz, *o*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von [W]P], 132,1 [d,  $^4J_{\text{P,C}} = 2,9$  Hz, *p*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von P(O)], 133,2 [d,  $^1J_{\text{P,C}} = 137,5$  Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von P(O)], 138,4 [dd,  $^1J_{\text{P,C}} = 41,0$  Hz,  $^3J_{\text{P,C}} = 2,0$  Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von [W]P], 196,8 [d<sub>Sat</sub>,  $^2J_{\text{P,C}} = 7,8$  Hz,  $^1J_{\text{W,C}} = 126,0$  Hz, *cis*-CO], 199,5 [d<sub>Sat</sub>,  $^2J_{\text{P,C}} = 28,2$  Hz,  $^1J_{\text{W,C}} = 138,7$  Hz, *trans*-CO].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202,48 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  / ppm = 27,5 [d<sub>Sat</sub>,  $^2J_{\text{P,P}} = 38,6$  Hz,  $^1J_{\text{P,C}} = 137,5$  Hz, P(O)], 126,3 [d<sub>Sat</sub>,  $^2J_{\text{P,P}} = 38,6$  Hz,  $^1J_{\text{W,P}} = 296,2$  Hz,  $^1J_{\text{P,C}} = 41,0$  Hz,  $^2J_{\text{P,C}} = 28,2$  Hz, [W]P].

$^{31}\text{P}$ -NMR (202,48 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  / ppm = 27,5 [dq<sub>int</sub>,  $^2J_{\text{P,P}} = 38,6$  Hz,  $^3J_{\text{P,H}} = 11,7$  Hz,  $^4J_{\text{P,H}} = 2,1$  Hz, P(O)], 126,3 [dq<sub>int</sub>,  $^2J_{\text{P,P}} = 38,6$  Hz,  $^3J_{\text{P,H}} = 12,7$  Hz,  $^4J_{\text{P,H}} = 1,9$  Hz,  $^1J_{\text{W,P}} = 296,2$  Hz, [W]P].

#### 5.6.10 Synthese von Pentacarbonyl[diphenyl(triphenylmethoxy)phosphan]wolfram(0) (31)



Schema 5.10: Synthese von Pentacarbonyl[diphenyl(triphenylmethoxy)phosphan]wolfram(0) (31).

#### Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

Chemikalie	$M$ / g/mol	$n$ / mmol	$m$ / mg	$V$ / mL
Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan} wolfram(0)	665,32	0,93	618	
3-Diphenylmethyl-6-triphenylmethyl-1,4-cyclohexadien	486,66	1,12	543	
Toluol	92,14			10

#### Synthese und Aufreinigung:

In einem 25 mL-SCHLENKROHR wurden in einer Glovebox 618 mg (0,93 mmol) Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan} wolfram(0) und 603 mg<sup>15</sup> (1,12 mmol, 1,2 Äq.) 3-Triphenylmethyl-6-diphenylmethyliden-1,4-cyclohexadien (das sogenannte GOMBERG-Dimer) in 10 mL Toluol

<sup>15</sup> Das hergestellte Edukt enthielt trotz intensiver Trocknung unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) noch ungefähr 0,58 Moleküle Toluol, was zur Abweichung der tatsächlichen Einwaage führte.

gelöst. Die entstandene gelbe Lösung wurde für 40 h bei 60 °C gerührt, wobei sich die Lösung orange färbte. Nach Kontrolle der Reaktionsmischung durch  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) entfernt, wobei ein leicht oranger Feststoff zurückblieb.

Der Rückstand wurde mit *n*-Pentan und folgend nacheinander mit Mischungen aus *n*-Pentan und wenig: Toluol, Diethylether und THF gewaschen. Am Ende wurde noch einmal reines *n*-Pentan benutzt. Reste des Lösungsmittels wurden unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) entfernt und es konnte ein beiger Feststoff erhalten werden. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.10 dargestellt.

**Schmelzpunkt:** 146 °C (braune Masse)

**Ausbeute:** 300 mg (0,39 mmol, 42 %)

**Summenformel:**  $\text{C}_{36}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{PW}$

**Molare Masse:** 768,40 g/mol

**Elementaranalyse:** Berechnet: C 56,27 %, H 3,28 %.  
Gemessen: C 57,04 %, H 3,71 %.

**IR (pur, ATR Diamant):**  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3\,059$  (w,  $\nu(\text{C-H})$ ),  $3\,025$  (w,  $\nu(\text{C-H})$ ),  $2\,069$  (m,  $\nu(\text{C=O})$ ),  $1\,972$  (vs,  $\nu(\text{C=O})$ ),  $1\,912$  (vs,  $\nu(\text{C=O})$ ),  $1\,594$  (w,  $\nu(\text{arom. C=C})$ ),  $1\,433$  (w,  $\nu(\text{P-C})$ ),  $970$  (vs,  $\nu(\text{P-O})$ ).

**MS (LIFDI, Toluol,  $^{184}\text{W}$ ):**  $m/z$  (%) = 768,0 (1)  $[\text{M}]^{\bullet+}$ , 740,0 (6)  $[\text{M} - \text{CO}]^{\bullet+}$ , 525,0 (6)  $[\text{M} - \text{CPh}_3]^+$ , 243,2 (27)  $[\text{CPh}_3]^+$ , 92,1 (100)  $[\text{Toluol}]^{\bullet+}$ .

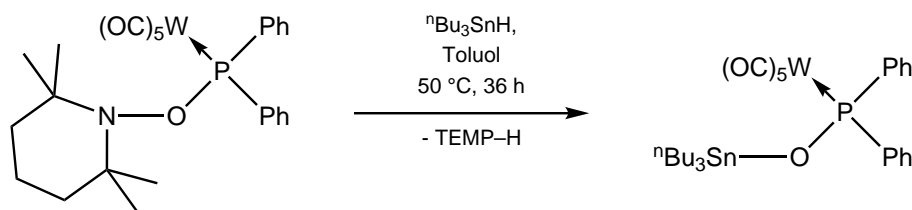
**$^1\text{H}$ -NMR (500,13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 6,87\text{--}6,94$  [m, 6 H, *m*- und *p*- $\text{H}_{\text{Phenyl}}$  von PPh],  $6,94\text{--}7,01$  [m, 9 H, *m*- und *p*- $\text{H}_{\text{Phenyl}}$  von CPh],  $7,42\text{--}7,47$  [m, 6 H, *o*- $\text{H}_{\text{Phenyl}}$  von CPh],  $7,58\text{--}7,66$  [m, 4 H, *o*- $\text{H}_{\text{Phenyl}}$  von PPh].

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125,77 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 92,6$  [d,  $^2J_{\text{P,C}} = 9,4$  Hz, O-CPh],  $128,2$  [s, *p*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von CPh],  $128,2$  [s, *m*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von CPh],  $128,2$  [d,  $^3J_{\text{P,C}} = 9,7$  Hz, *m*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von PPh],  $129,6$  [s, *o*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von CPh],  $130,4$  [d,  $^4J_{\text{P,C}} = 1,8$  Hz, *p*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von PPh],  $131,5$  [d,  $^2J_{\text{P,C}} = 13,3$  Hz, *o*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von PPh],  $142,8$  [d,  $^1J_{\text{P,C}} = 42,3$  Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von PPh],  $144,2$  [d,  $^3J_{\text{P,C}} = 2,8$  Hz *ipso*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von CPh],  $197,5$  [d<sub>Sat</sub>,  $^2J_{\text{P,C}} = 7,4$  Hz,  $^1J_{\text{W,C}} = 126,3$  Hz, *cis*-CO],  $199,2$  [d,  $^2J_{\text{P,C}} = 26,1$  Hz, *trans*-CO].

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202,48 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 112,7$  [s<sub>Sat</sub>,  $^1J_{\text{W,P}} = 291,4$  Hz,  $^1J_{\text{P,C}} = 42,3$  Hz].

**$^{31}\text{P}$ -NMR (202,48 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 126,3$  [quint<sub>Sat</sub>,  $^3J_{\text{P,H}} = 10,6$  Hz,  $^1J_{\text{W,P}} = 291,4$  Hz].

### 5.6.11 Synthese von Tri-*n*-butylstannyloxy[pentacarbonyl(diphenylphosphan)]wolfram(0) (33)



**Schema 5.11:** Synthese von Tri-*n*-butylstannyloxy[pentacarbonyl(diphenylphosphan)]wolfram(0) (33).

#### Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

Chemikalie	<i>M</i> / g/mol	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / mg	$\rho$ / g/mL	<i>V</i> / mL
Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}wolfram(0)	665,32	1,0	665		
Tri- <i>n</i> -butylstannan	291,04	1,0	291	1,10	0,26
Toluol	92,14				5

#### Synthese und Aufreinigung:

Zu einer Lösung aus 665 mg (1 mmol) Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}wolfram(0) in 5 mL Toluol in einem 15 mL-SCHLENKROHR wurden in einer Glovebox 0,26 mL (1 mmol) Tri-*n*-butylstannan gegeben. Die farblose Lösung wurde für 36 h auf 50 °C erhitzt, wobei sich die Lösung rotbraun färbte. Nach Kontrolle der Reaktionsmischung durch  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) entfernt, wobei ein braunes Öl zurückblieb.

Dieses wurde bei -20 °C mit *n*-Pentan extrahiert und aus dem Filtrat anschließend bei -80 °C ein hellbrauner Feststoff auskristallisiert. Das Produkt wurde jedoch bei RT als hellbraunes Öl erhalten. Schema 5.11 stellt das Reaktionsschema dar.

**Ausbeute:** 312 mg (0,38 mmol, 38 %)

**Summenformel:** C<sub>29</sub>H<sub>37</sub>O<sub>6</sub>PSnW

**Molare Masse:** 815,13 g/mol

**IR (pur, ATR Diamant):**  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup> = 2 957 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2 923 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2 067 (m,  $\nu(\text{C=O})$ ), 1 976 (w,  $\nu(\text{C=O})$ ), 1 900 (vs,  $\nu(\text{C=O})$ ), 1 433 (w,  $\nu(\text{P-C})$ ), 945 (s,  $\nu(\text{P-O})$ ), 529 (s,  $\nu(\text{Sn-O})$ ).

**MS (EI, 70 eV,  $^{118}\text{Sn}$  &  $^{184}\text{W}$ ):**  $m/z$  (%) = 814,1 (2)  $[\text{M}]^{*+}$ , 786,1 (2)  $[\text{M} - \text{CO}]^{*+}$ ,  
 730,1 (7)  $[\text{M} - 3 \text{CO}]^{*+}$ , 673,1 (1)  $[\text{M} - 3 \text{CO} - \text{C}_4\text{H}_9]^{*+}$ , 617,0 (2)  $[\text{M} - 5 \text{CO} - \text{C}_4\text{H}_9]^{*+}$ ,  
 588,9 (2)  $[\text{M} - 5 \text{CO} - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_2\text{H}_4]^{*+}$ , 560,9 (3)  $[\text{M} - 5 \text{CO} - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_8]^{*+}$ ,  
 530,9 (1)  $[\text{M} - 5 \text{CO} - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_6\text{H}_{14}]^{*+}$ , 502,9 (1)  $[\text{M} - 5 \text{CO} - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_8\text{H}_{18}]^{*+}$ ,  
 424,9 (3)  $[\text{M} - 5 \text{CO} - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_8\text{H}_{18} - \text{C}_6\text{H}_6]^{*+}$ , 560,9 (2)  $[\text{M} - 5 \text{CO} - \text{SnC}_{12}\text{H}_{26}]^{*+}$ ,  
 291,1 (37)  $[\text{}^{120}\text{Sn}^n\text{Bu}_3]^{*+}$ , 235,1 (38)  $[\text{}^{120}\text{Sn}^n\text{Bu}_3 - \text{C}_4\text{H}_8]^{*+}$ , 291,1 (38)  $[\text{}^{120}\text{Sn}^n\text{Bu}_3 - \text{C}_8\text{H}_{16}]^{*+}$ ,  
 156,1 (100)  $[\text{C}_{11}\text{H}_{24}]^{*+}$ .

**$^1\text{H}$ -NMR (300,13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  / ppm = 0,88 [t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7,2$  Hz, 9 H,  $\text{CH}_3$ ],  
 0,99–1,12 [m, 6 H,  $\text{Sn}-\text{CH}_2$ ], 1,19–1,34 [m, 6 H,  $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ], 1,40–1,55 [m, 6 H,  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ],  
 7,37–7,49 [m, 6 H, *m*- und *p*- $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ], 7,50–7,64 [m, 4 H, *o*- $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ].

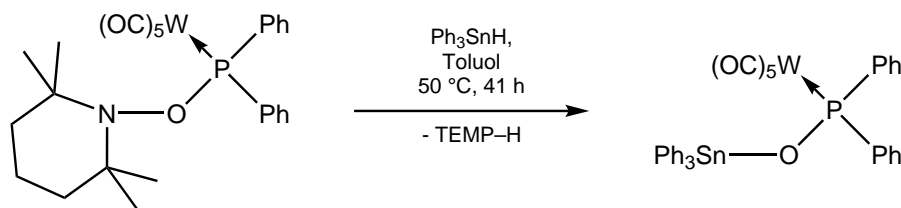
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,48 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  / ppm = 13,7 [s,  $\text{CH}_3$ ],  
 17,6 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{^{119}\text{Sn,C}} = 349,7$  Hz,  $^1J_{^{117}\text{Sn,C}} = 334,2$  Hz,  $\text{Sn}-\text{CH}_2$ ],  
 27,1 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^3J_{^{119}\text{Sn,C}} = 68,8$  Hz,  $^3J_{^{117}\text{Sn,C}} = 65,6$  Hz,  $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ],  
 27,7 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^2J_{^{119}\text{Sn,C}} = 18,8$  Hz,  $^2J_{^{117}\text{Sn,C}} = 18,0$  Hz,  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ],  
 128,3 [d,  $^3J_{\text{P,C}} = 9,4$  Hz, *m*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ], 130,1 [d,  $^4J_{\text{P,C}} = 1,9$  Hz, *p*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ],  
 130,4 [d,  $^2J_{\text{P,C}} = 13,7$  Hz, *o*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ], 144,8 [d,  $^1J_{\text{P,C}} = 37,0$  Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ],  
 198,1 [d $_{\text{Sat}}$ ,  $^2J_{\text{P,C}} = 8,5$  Hz,  $^1J_{\text{W,C}} = 126,0$  Hz, *cis*-CO], 201,3 [d,  $^2J_{\text{P,C}} = 22,0$  Hz, *trans*-CO].

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  / ppm = 101,5 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 278,5$  Hz,  $^2J_{^{119}\text{Sn,C}} = 152,1$  Hz,  
 $^2J_{^{117}\text{Sn,C}} = 145,9$  Hz,  $^1J_{\text{P,C}} = 37,0$  Hz].

**$^{31}\text{P}$ -NMR (121,51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  / ppm = 101,5 [quint $_{\text{Sat}}$ ,  $^3J_{\text{P,H}} = 10,4$  Hz,  $^1J_{\text{W,P}} = 278,5$  Hz,  
 $^2J_{\text{Sn,P}} = 149,0$  Hz].

**$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (111,93 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  / ppm = 142,2 [d,  $^2J_{\text{Sn,P}} = 152,1$  Hz].

### 5.6.12 Synthese von Pentacarbonyl[diphenyl(triphenylstannyloxy)phosphan]wolfram(0) (34)



**Schema 5.12:** Synthese von Pentacarbonyl[diphenyl(triphenylstannyloxy)phosphan]wolfram(0) (34).

**Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:**

Chemikalie	<i>M</i> / g/mol	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / mg	$\rho$ / g/mL	<i>V</i> / mL
Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}wolfram(0)	665,32	1,0	665		
Triphenylstannan	351,03	1,0	352	1,37	0,26
Toluol	92,14				5

**Synthese und Aufreinigung:**

In einem 15 mL-SCHLENKROHR wurden in einer Glovebox 665 mg (1 mmol) Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}wolfram(0) und 0,26 mL (1 mmol) Triphenylstannan in 5 mL Toluol gelöst. Die farblose Lösung wurde für 41 h auf 50 °C erhitzt, wobei sich die Lösung rotbraun färbte. Nach Kontrolle der Reaktionsmischung durch  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) entfernt, wonach ein brauner Feststoff zurückblieb.

Dieser wurde säulenchromatografisch an Aluminiumoxid ( $\varnothing = 2$  cm,  $h = 2,5$  cm,  $-20$  °C) gereinigt. Als Eluent wurde Petrolether mit steigendem Anteil Dichlormethan verwendet. Nach einem Vorlauf von 50 mL Petrolether, 50 mL Petrolether mit 10 % Dichlormethan und 30 mL Petrolether mit 20 % Dichlormethan wurde das Produkt in der ersten Fraktion (50 mL mit 35 % Dichlormethan, schrittweise Steigerung über 60 mL mit 50 % Dichlormethan zu 20 mL mit 75 % Dichlormethan) als farblose Bande erhalten. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) verblieb ein farbloser Feststoff, der noch einmal bei  $-50$  °C aus Toluol und *n*-Pentan umkristallisiert wurde. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.12 abgebildet.

**Schmelzpunkt:** 107 °C

**Ausbeute:** 325 mg (0,37 mmol, 37 %)

**Summenformel:**  $\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{PSnW}$

**Molare Masse:** 875,10 g/mol

**Elementaranalyse:** Berechnet: C 48,04 %, H 2,88 %.

Gemessen: C 48,02 %, H 2,90 %.

**IR (pur, ATR Diamant):**  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$  = 3 069 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 3 051 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2 067 (m,  $\nu(\text{C=O})$ ), 1 974 (w,  $\nu(\text{C=O})$ ), 1 907 (vs,  $\nu(\text{C=O})$ ), 1 429 (w,  $\nu(\text{P-C})$ ), 932 (s,  $\nu(\text{P-O})$ ), 531 (s,  $\nu(\text{Sn-O})$ ).

**MS (EI, 70 eV,  $^{118}\text{Sn}$  &  $^{184}\text{W}$ ):**  $m/z$  (%) = 874,0 (11)  $[\text{M}]^{\bullet+}$ , 846,0 (2)  $[\text{M} - \text{CO}]^{\bullet+}$ , 790,0 (66)  $[\text{M} - 3 \text{CO}]^{\bullet+}$ , 762,0 (2)  $[\text{M} - 4 \text{CO}]^{\bullet+}$ , 734,0 (20)  $[\text{M} - 5 \text{CO}]^{\bullet+}$ , 656,0 (9)  $[\text{M} - 5 \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_6]^{\bullet+}$ , 578,9 (7)  $[\text{M} - 5 \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_6 - \text{Ph}]^{\bullet+}$ , 500,9 (7)  $[\text{M} - 5 \text{CO} - 2 \text{C}_6\text{H}_6 - \text{Ph}]^{\bullet+}$ , 385,0 (9)  $[\text{M} - 5 \text{CO} - \text{SnPh}_3]^{\bullet+}$ , 351,0 (100)  $[\text{SnPh}_3]^{\bullet+}$ .

**$^1\text{H-NMR}$  (500,13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta$  / ppm = 6,86–6,96 [m, 6 H, *m*- und *p*- $\text{H}_{\text{Phenyl}}$  von PPh],

7,05–7,14 [m, 9 H, *m*- und *p*- $\text{H}_{\text{Phenyl}}$  von SnPh],

7,33–7,49 [m<sub>Sat</sub>,  $^3J_{119\text{Sn,H}} = 64,7$  Hz,  $^3J_{117\text{Sn,H}} = 52,9$  Hz, 6 H, *o*- $\text{H}_{\text{Phenyl}}$  von SnPh],

7,49–7,58 [m, 4 H, *o*- $\text{H}_{\text{Phenyl}}$  von PPh].

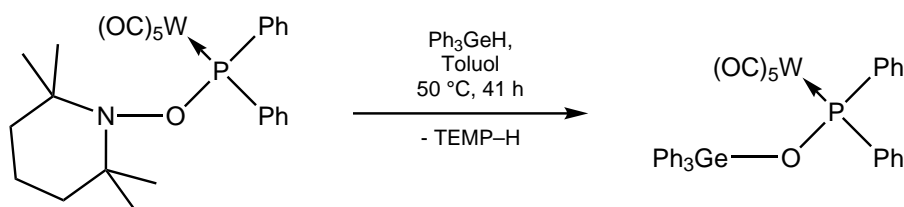
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125,77 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  / ppm = 128,4 [d,  $^3J_{\text{P,C}} = 9,6$  Hz, *m*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von PPh],  
 129,4 [s<sub>Sat</sub>,  $^3J_{^{119}\text{Sn,C}} = 64,7$  Hz,  $^3J_{^{117}\text{Sn,C}} = 61,9$  Hz, *m*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von SnPh],  
 130,3 [d,  $^4J_{\text{P,C}} = 1,8$  Hz, *p*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von PPh], 130,8 [s<sub>Sat</sub>,  $^4J_{\text{Sn,C}} = 13,3$  Hz, *p*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von SnPh],  
 130,8 [d,  $^2J_{\text{P,C}} = 13,7$  Hz, *o*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von PPh],  
 136,7 [s<sub>Sat</sub>,  $^2J_{\text{Sn,C}} = 48,7$  Hz,  $^2J_{\text{Sn,C}} = 47,0$  Hz, *o*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von SnPh],  
 137,6 [s<sub>Sat</sub>,  $^1J_{^{119}\text{Sn,C}} = 639,2$  Hz,  $^1J_{^{117}\text{Sn,C}} = 611,2$  Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von SnPh],  
 144,8 [d,  $^1J_{\text{P,C}} = 37,1$  Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von PPh],  
 198,3 [d<sub>Sat</sub>,  $^2J_{\text{P,C}} = 8,4$  Hz,  $^1J_{\text{W,C}} = 125,7$  Hz, *cis*-CO],  
 200,9 [d<sub>Sat</sub>,  $^2J_{\text{P,C}} = 22,6$  Hz,  $^1J_{\text{W,C}} = 139,8$  Hz, *trans*-CO].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202,48 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  / ppm = 107,2 [s<sub>Sat</sub>,  $^1J_{\text{W,P}} = 281,3$  Hz,  $^2J_{^{119}\text{Sn,C}} = 165,0$  Hz,  
 $^2J_{^{117}\text{Sn,C}} = 157,8$  Hz,  $^1J_{\text{P,C}} = 37,1$  Hz].

$^{31}\text{P}$ -NMR (202,48 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  / ppm = 107,2 [quintquint<sub>Sat</sub>,  $^3J_{\text{P,H}} = 10,6$  Hz,  $^4J_{\text{P,H}} = 1,8$  Hz,  
 $^1J_{\text{W,P}} = 281,3$  Hz,  $^2J_{\text{Sn,P}} = 161,9$  Hz].

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (inverse gated) (186,50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  / ppm = -81,5 [d<sub>Sat</sub>,  $^2J_{\text{Sn,P}} = 165,0$  Hz,  
 $^1J_{\text{Sn,C}} = 639,2$  Hz,].

### 5.6.13 Synthese von Pentacarbonyl[diphenyl(triphenylgermanyloxy)phosphan]wolfram(0) (35)



Schema 5.13: Synthese von Pentacarbonyl[diphenyl(triphenylgermanyloxy)phosphan]wolfram(0) (35).

#### Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

Chemikalie	$M$ / g/mol	$n$ / mmol	$m$ / mg	$V$ / mL
Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan} wolfram(0)	665,32	1,0	665	
Triphenylgerman	304,96	1,0	320	
Toluol	92,14			5

#### Synthese und Aufreinigung:

Es wurden 665 mg (1 mmol) Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}-wolfram(0) und 305 mg (1 mmol) Triphenylgerman in einer Glovebox in einem 15 mL-SCHLENKROHR



in 5 mL Toluol gelöst. Die farblose Lösung wurde für 41 h auf 50 °C erhitzt, wodurch eine braune Lösung entstand. Das Lösungsmittel wurde nach Kontrolle der Reaktionsmischung durch  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) entfernt, wobei ein brauner Feststoff zurückblieb.

Die säulenchromatografische Aufreinigung erfolgte an Aluminiumoxid ( $\varnothing = 2$  cm,  $h = 3$  cm,  $-20$  °C). Als Eluent wurde Petrolether mit steigendem Anteil Dichlormethan verwendet. Nach einem Vorlauf von 50 mL Petrolether, 40 mL Petrolether mit 5 % Dichlormethan und 20 mL Petrolether mit 10 % Dichlormethan wurde das Produkt in der ersten Fraktion (20 mL mit 10 % Dichlormethan und 40 mL mit 20 % Dichlormethan) als farblose Bande erhalten. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) verblieb ein beiger Feststoff, der noch einmal bei  $-60$  °C aus Toluol und *n*-Pentan umkristallisiert und mit *n*-Pentan gewaschen wurde. Schema 5.13 bildet das Reaktionsschema ab.

**Schmelzpunkt:** 146 °C

**Ausbeute:** 300 mg (0,36 mmol, 36 %)

**Summenformel:**  $\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{GeO}_6\text{PW}$

**Molare Masse:** 829,02 g/mol

**Elementaranalyse:** Berechnet: C 50,71 %, H 3,04 %.

Gemessen: C 50,75 %, H 3,06 %.

**IR (pur, ATR Diamant):**  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3070$  (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2963 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2070 (m,  $\nu(\text{C=O})$ ), 1977 (w,  $\nu(\text{C=O})$ ), 1917 (vs,  $\nu(\text{C=O})$ ), 1432 (w,  $\nu(\text{P-C})$ ), 937 (s,  $\nu(\text{P-O})$ ), 596 (s,  $\nu(\text{Ge-O})$ ).

**MS (EI, 70 eV,  $^{72}\text{Ge}$  &  $^{184}\text{W}$ ):**  $m/z$  (%) = 827,9 (13)  $[\text{M}]^{\bullet+}$ , 799,9 (3)  $[\text{M} - \text{CO}]^{\bullet+}$ , 743,9 (100)  $[\text{M} - 3 \text{CO}]^{\bullet+}$ , 678,9 (95)  $[\text{M} - 5 \text{CO}]^{\bullet+}$ , 305,0 (100)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Ge}]^+$ .

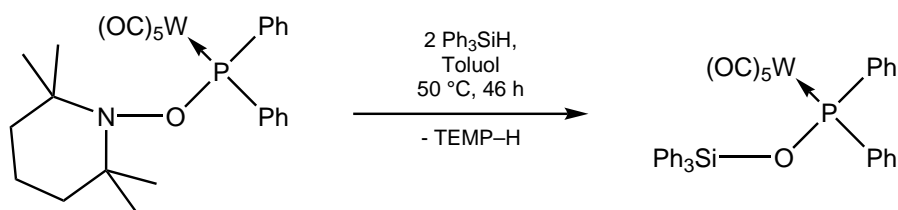
**$^1\text{H}$ -NMR (500,13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 6,87\text{--}6,94$  [m, 6 H, *m*- und *p*- $\text{H}_{\text{Phenyl}}$  von PPh], 7,03–7,12 [m, 9 H, *m*- und *p*- $\text{H}_{\text{Phenyl}}$  von GePh], 7,44–7,51 [m, 6 H, *o*- $\text{H}_{\text{Phenyl}}$  von GePh], 7,51–7,57 [m, 4 H, *o*- $\text{H}_{\text{Phenyl}}$  von PPh].

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125,77 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 127,9$  [d,  $^3J_{\text{P,C}} = 9,6$  Hz, *m*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von PPh], 128,5 [s, *m*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von GePh], 130,1 [d,  $^4J_{\text{P,C}} = 1,8$  Hz, *p*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von PPh], 130,4 [s, *p*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von GePh], 130,8 [d,  $^2J_{\text{P,C}} = 13,9$  Hz, *o*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von PPh], 133,9 [s, *ipso*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von GePh], 134,4 [s, *o*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von GePh], 142,1 [d,  $^1J_{\text{P,C}} = 38,2$  Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von PPh], 197,6 [d<sub>Sat</sub>,  $^2J_{\text{P,C}} = 8,2$  Hz,  $^1J_{\text{W,C}} = 125,9$  Hz, *cis*-CO], 200,9 [d<sub>Sat</sub>,  $^2J_{\text{P,C}} = 24,0$  Hz,  $^1J_{\text{W,C}} = 138,9$  Hz, *trans*-CO].

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202,48 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 110,7$  [s<sub>Sat</sub>,  $^1J_{\text{W,P}} = 287,4$  Hz,  $^1J_{\text{P,C}} = 38,2$  Hz].

**$^{31}\text{P}$ -NMR (202,48 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 110,7$  [quintquint<sub>Sat</sub>,  $^3J_{\text{P,H}} = 10,9$  Hz,  $^4J_{\text{P,H}} = 1,8$  Hz,  $^1J_{\text{W,P}} = 287,4$  Hz].

## 5.6.14 Synthese von Pentacarbonyl[diphenyl(triphenylsilyloxy)phosphan]wolfram(0) (36)



Schema 5.14: Synthese von Pentacarbonyl[diphenyl(triphenylsilyloxy)phosphan]wolfram(0) (36).

## Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

Chemikalie	<i>M</i> / g/mol	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / mg	<i>V</i> / mL
Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan} wolfram(0)	665,32	1,0	665	
Triphenylsilan	260,41	2,0	520	
Toluol	92,14			5

## Synthese und Aufreinigung:

Eine Lösung aus 665 mg (1 mmol) Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan} wolfram(0) und 520 mg (2 mmol, 2 Äq.) Triphenylsilan in 5 mL Toluol wurde in einem 15 mL-SCHLENKROHR für 46 h auf 50 °C erhitzt. Die farblose Lösung färbte sich daraufhin braun. Das Lösungsmittel wurde nach Kontrolle der Reaktionsmischung durch  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) entfernt, wobei ein brauner Feststoff zurückblieb.

Zur Aufreinigung wurde eine Säulenchromatografie an Silikagel ( $\varnothing = 2$  cm,  $h = 2$  cm,  $-20$  °C) durchgeführt. Als Eluent wurde Petrolether mit steigendem Anteil Dichlormethan verwendet. Nach einem Vorlauf von 50 mL Petrolether, wurde das Produkt in der ersten Fraktion (40 mL mit 5 % Dichlormethan, 20 mL mit 10 % Dichlormethan, 20 mL mit 20 % Dichlormethan, 20 mL mit 35 % Dichlormethan und 20 mL mit 50 % Dichlormethan) als farblose Bande erhalten. Nach Entfernung des Lösungsmittels verblieb ein beiger Feststoff, der bei  $-50$  °C aus Toluol und *n*-Pentan umkristallisiert und im Anschluss mit *n*-Pentan und wenig Toluol sowie Dichlormethan gewaschen wurde. Abschließend wurde der Feststoff noch einmal mit *n*-Pentan gewaschen. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.14 dargestellt.

**Schmelzpunkt:** 159 °C

**Ausbeute:** 350 mg (0,45 mmol, 45 %)

**Summenformel:**  $\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{PSiW}$

**Molare Masse:** 784,48 g/mol

**Elementaranalyse:** Berechnet: C 53,59 %, H 3,21 %.

Gemessen: C 53,60 %, H 3,29 %.

**IR (pur, ATR Diamant):**  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3071$  (w,  $\nu(\text{C-H})$ ),  $3026$  (w,  $\nu(\text{C-H})$ ),  $2074$  (s,  $\nu(\text{C=O})$ ),  $1983$  (m,  $\nu(\text{C=O})$ ),  $1921$  (vs,  $\nu(\text{C=O})$ ),  $1428$  (s,  $\nu(\text{P-C})$ ),  $1116$  (s,  $\nu(\text{Si-O})$ ),  $978$  (vs,  $\nu(\text{P-O})$ ).

**MS (EI, 70 eV,  $^{28}\text{Si}$  &  $^{184}\text{W}$ ):**  $m/z$  (%) = 784,1 (11)  $[\text{M}]^{\bullet+}$ , 700,1 (81)  $[\text{M} - 3 \text{CO}]^{\bullet+}$ , 644,1 (100)  $[\text{M} - 5 \text{CO}]^{\bullet+}$ , 566,0 (7)  $[\text{M} - 5 \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_6]^{\bullet+}$ , 459,1 (92)  $[\text{M} - \text{W}(\text{CO})_5 - \text{H}^{\bullet}]^+$ , 321,5 (20)  $[\text{M} - 5 \text{CO} - \text{H}^{\bullet}]^{2+}$ , 259,1 (17)  $[\text{SiPh}_3]^+$ .

**$^1\text{H}$ -NMR (500,13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta$  / ppm = 6,88–6,95 [m, 6 H,  $m$ - und  $p$ - $\text{H}_{\text{Phenyl}}$  von PPh], 7,07–7,13 [m, 6 H,  $m$ - $\text{H}_{\text{Phenyl}}$  von SiPh], 7,13–7,19 [m, 3 H,  $p$ - $\text{H}_{\text{Phenyl}}$  von SiPh], 7,52–7,68 [m, 10 H,  $o$ - $\text{H}_{\text{Phenyl}}$  von PPh und  $o$ - $\text{H}_{\text{Phenyl}}$  von SiPh].

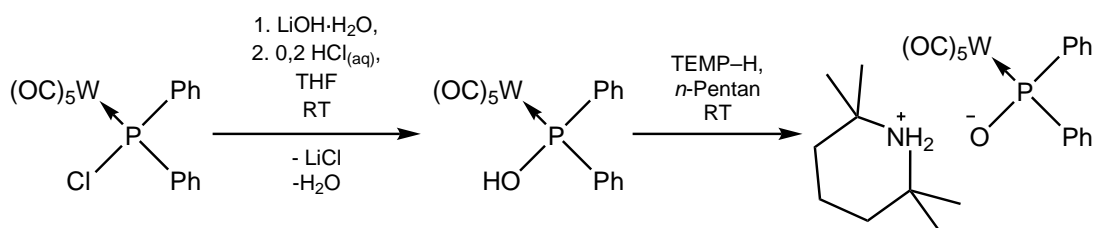
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125,77 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta$  / ppm = 128,4 [s,  $m$ - $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von SiPh], 128,5 [d,  $^3J_{\text{P,C}} = 10,0$  Hz,  $m$ - $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von PPh], 130,8 [s,  $p$ - $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von SiPh], 130,9 [d,  $^4J_{\text{P,C}} = 1,8$  Hz,  $p$ - $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von PPh], 131,0 [d,  $^2J_{\text{P,C}} = 14,6$  Hz,  $o$ - $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von PPh], 135,9 [s,  $o$ - $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von SiPh], 133,4 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{Si,C}} = 83,1$  Hz,  $ipso$ - $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von SiPh], 141,6 [d,  $^1J_{\text{P,C}} = 41,5$  Hz,  $ipso$ - $\text{C}_{\text{Phenyl}}$  von PPh], 197,3 [ $d_{\text{Sat}}$ ,  $^2J_{\text{P,C}} = 8,0$  Hz,  $^1J_{\text{W,C}} = 125,8$  Hz,  $cis$ -CO], 199,5 [ $d_{\text{Sat}}$ ,  $^2J_{\text{P,C}} = 25,2$  Hz,  $^1J_{\text{W,C}} = 137,9$  Hz,  $trans$ -CO].

**$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -DEPT20-NMR (99,36 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta$  / ppm = -12,7 [ $d_{\text{Sat}}$ ,  $^2J_{\text{P,Si}} = 19,0$  Hz,  $^1J_{\text{Si,C}} = 83,1$  Hz].

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202,48 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta$  / ppm = 112,1 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 293,1$  Hz,  $^1J_{\text{P,C}} = 41,5$  Hz].

**$^{31}\text{P}$ -NMR (202,48 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta$  / ppm = 112,1 [quintquint $_{\text{Sat}}$ ,  $^3J_{\text{P,H}} = 11,2$  Hz,  $^4J_{\text{P,H}} = 2,0$  Hz,  $^1J_{\text{W,P}} = 293,1$  Hz].

### 5.6.15 Synthese von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinium[pentacarbonyl(diphenylphosphinito)wolfram(0)] (38)



**Schema 5.15:** Synthese von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinium[pentacarbonyl(diphenylphosphinito)wolfram(0)] (38).

**Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:**

Chemikalie	$M / \text{g/mol}$	$n / \text{mmol}$	$m / \text{mg}$	$c / \text{mol/L}$	$\rho / \text{g/mL}$	$V / \text{mL}$
Pentacarbonyl[chloro(diphenyl)phosphan]wolfram(0)	544,53	1,0	544,4			
Lithiumhydroxid-Monohydrat	41,96	1,0	42,0			
Salzsäure	36,46	0,2		2,0		0,1
THF	72,11					5
2,2,6,6-Tetramethylpiperidin	141,25	1,0	141,3		0,83	0,17
<i>n</i> -Pentan	72,15					10

**Synthese und Aufreinigung:**

544,4 mg (1 mmol) Pentacarbonyl[chloro(diphenyl)phosphan]wolfram(0) wurden mit 42 mg (1 mmol) Lithiumhydroxid-Monohydrat in 5 mL THF in einem 15 mL-SCHLENKROHR gemischt. Nach 16 h unter Rühren wurden 0,1 mL (1 mmol, 2 mol/L) verdünnte Salzsäure hinzugegeben, um ein leicht saures Milieu zu erzeugen. Das Lösungsmittel wurde nach Kontrolle der Reaktionsmischung durch  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) entfernt, wobei ein bläulicher Rückstand verblieb. Daraus wurde mit *n*-Pentan das Zwischenprodukt extrahiert, welches nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) einen beigen Rückstand ergab. Dieser wurde in 10 mL *n*-Pentan gelöst und dann mit 0,17 mL 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin versetzt. Sofort fiel ein farbloser Feststoff aus, der nach 2 h abfiltriert wurde.

Dieser wurde mit kleinen Mengen Diethylether, Dichlormethan und mehrmals *n*-Pentan gewaschen, was nach dem Trocknen *in vacuo* einen farblosen Feststoff ergab. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.15 gezeigt.

**Schmelzpunkt:** 162 °C (grüne Masse)

**Ausbeute:** 380 mg (0,57 mmol, 57 %)

**Summenformel:**  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{NO}_6\text{PW}$

**Molare Masse:** 667,34 g/mol

**Elementaranalyse:** Berechnet: C 46,80 %, H 2,10 %, N 4,53 %.

Gemessen: C 46,86 %, H 2,10 %, N 4,51 %.

**IR (pur, ATR Diamant):**  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3\,254$  (w,  $\nu(\text{N-H})$ ),  $3\,240$  (m,  $\nu(\text{N-H})$ ),  $3\,071$  (w,  $\nu(\text{C-H})$ ),  $2\,988$  (w,  $\nu(\text{C-H})$ ),  $2\,939$  (m,  $\nu(\text{C-H})$ ),  $2\,284$  (m,  $\nu(\text{O-H-N})$ ),  $2\,058$  (s,  $\nu(\text{C=O})$ ),  $1\,974$  (s,  $\nu(\text{C=O})$ ),  $1\,858$  (vs,  $\nu(\text{C=O})$ ),  $1\,594$  (m,  $\nu(\text{arom. C=C})$ ),  $1\,094$  (s,  $\nu(\text{P-O})$ ),  $1\,013$  (s,  $\delta(\text{N-H})$ ).

**MS (ESI positiv):**  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}^+$ : 142,16; gemessen: 142,16 [ $\text{TEMP-H}_2$ ] $^+$ .

**MS (ESI negativ):**  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{OP}^{184}\text{W}^-$ : 524,97; gemessen: 525,0 [ $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{OP}^{184}\text{W}$ ] $^-$ .

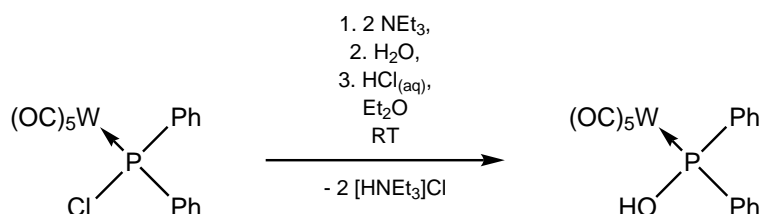
**$^1\text{H-NMR}$  (500,13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 1,40$  [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{C,H}} = 127,5$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ], 1,53–1,59 [m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ], 1,69–1,77 [m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{-CMe}_2$ ], 7,26–7,33 [m, 2 H, *p*- $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ], 7,34–7,42 [m, 4 H, *m*- $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ], 7,62–7,72 [m, 4 H, *o*- $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ], 8,79 [br s, 2 H,  $\text{NH}_2$ ].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125,77 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  / ppm = 16,9 [s,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ], 28,1 [s,  $\text{CH}_3$ ], 36,9 [s,  $\text{CH}_2\text{-CMe}_2$ ], 56,2 [s,  $\text{CMe}_2$ ], 128,1 [d,  $^3J_{\text{P,C}} = 8,9$  Hz,  $m\text{-C}_{\text{Phenyl}}$ ], 129,0 [d,  $^4J_{\text{P,C}} = 1,9$  Hz,  $p\text{-C}_{\text{Phenyl}}$ ], 130,2 [d,  $^2J_{\text{P,C}} = 12,7$  Hz,  $o\text{-C}_{\text{Phenyl}}$ ], 149,8 [d,  $^1J_{\text{P,C}} = 34,1$  Hz,  $ipso\text{-C}_{\text{Phenyl}}$ ], 200,6 [d<sub>Sat</sub>,  $^2J_{\text{P,C}} = 9,0$  Hz,  $^1J_{\text{W,C}} = 126,1$  Hz,  $cis\text{-CO}$ ], 203,5 [d<sub>Sat</sub>,  $^2J_{\text{P,C}} = 16,1$  Hz,  $^1J_{\text{W,C}} = 142,2$  Hz,  $trans\text{-CO}$ ].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202,48 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  / ppm = 74,0 [s<sub>Sat</sub>,  $^1J_{\text{W,P}} = 259,6$  Hz,  $^1J_{\text{P,C}} = 34,1$  Hz].

$^{31}\text{P}$ -NMR (202,48 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  / ppm = 74,0 [quint<sub>Sat</sub>,  $^3J_{\text{P,H}} = 10,0$  Hz,  $^1J_{\text{W,P}} = 259,6$  Hz].

### 5.6.16 Synthese von Pentacarbonyl[hydroxy(diphenyl)phosphan]wolfram(0) (37)



Schema 5.16: Synthese von Pentacarbonyl[hydroxy(diphenyl)phosphan]wolfram(0) (37).

#### Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

Chemikalie	$M$ / g/mol	$n$ / mmol	$m$ / mg	$c$ / mol/L	$\rho$ / g/mL	$V$ / mL
Pentacarbonyl[chloro(diphenyl)phosphan]wolfram(0)	544,53	1,0	544,4			
Wasser	41,96	1,0			1,00	0,018
Triethylamin	101,19	2,0	202,4		0,73	0,28
Salzsäure	36,46	1		7,7		0,13
Diethylether	74,12					10

#### Synthese und Aufreinigung:

In einem 25 mL-SCHLENKROHR wurden 544,4 mg (1 mmol) Pentacarbonyl[chloro(diphenyl)phosphan]wolfram(0) in 10 mL Diethylether vorgelegt. Unter Rühren wurden dann 18  $\mu\text{L}$  (1 mmol) Wasser und in der Folge 0,28 mL (2 mmol, 2 Äq.) Triethylamin hinzugegeben, was in einem farblosen Niederschlag resultierte. Das Lösungsmittel wurde nach 1 h unter vermindertem Druck (im Bereich von  $10^{-2}$  mbar) entfernt und der Rückstand mit wenig *n*-Pentan gewaschen. Dieser wurde zunächst mit 10 mL Diethylether und dann mit 0,13 mL (1 mmol, 7,7 mol/L) konzentrierter Salzsäure versetzt, was zu einem leicht gräulichen Niederschlag führte.

Nach Entfernung des Lösungsmittel *in vacuo* wurde das Produkt mit *n*-Pentan aus dem Niederschlag extrahiert. Im Anschluss wurde das Produkt aus 20 mL *n*-Pentan bei  $-50^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Nach dem Trocknen unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) wurde ein farbloser Feststoff erhalten. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.16 dargestellt.

**Schmelzpunkt:** 60 °C

**Ausbeute:** 254 mg (0,48 mmol, 48 %)

**Summenformel:** C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>PW

**Molare Masse:** 526,08 g/mol

**Elementaranalyse:** Berechnet: C 38,81 %, H 2,11 %.

Gemessen: C 38,88 %, H 2,23 %.

**IR (pur, ATR Diamant):**  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3\,537$  (m,  $\nu(\text{O-H})$ ),  $3\,059$  (w,  $\nu(\text{C-H})$ ),  $2\,070$  (s,  $\nu(\text{C=O})$ ),  $1\,991$  (m,  $\nu(\text{C=O})$ ),  $1\,882$  (vs,  $\nu(\text{C=O})$ ),  $1\,434$  (s,  $\nu(\text{P-C})$ ),  $820$  (s,  $\nu(\text{P-O})$ ).

**MS (EI, 70 eV, <sup>184</sup>W):**  $m/z$  (%) = 526,0 (26) [M]<sup>•+</sup>, 498,0 (21) [M - CO]<sup>•+</sup>, 470,0 (12) [M - 2 CO]<sup>•+</sup>, 442,0 (33) [M - 3 CO]<sup>•+</sup>, 386,0 (100) [M - 5 CO]<sup>•+</sup>, 308,0 (90) [M - 5 CO - C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sup>•+</sup>, 201,0 (23) [M - W(CO)<sub>5</sub> - H<sup>•</sup>]<sup>+</sup>, 186,0 (32) [M - W(CO)<sub>5</sub> - O]<sup>•+</sup>, 108,0 (55) [PPh]<sup>•+</sup>.

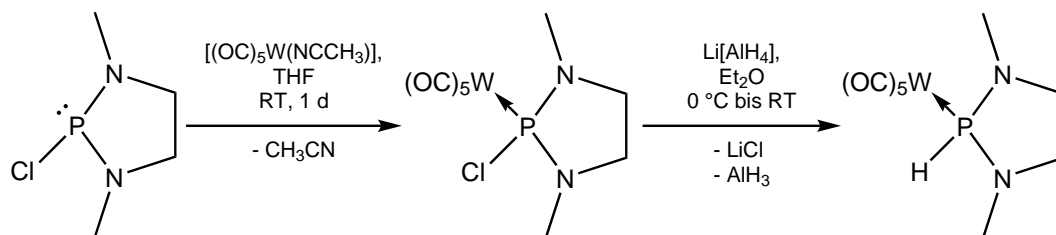
**<sup>1</sup>H-NMR (500,13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta / \text{ppm} = 2,88$  [s, 1 H, OH], 6,93–6,99 [m, 2 H, *p*-H<sub>Phenyl</sub>], 6,99–7,06 [m, 4 H, *m*-H<sub>Phenyl</sub>], 7,36–7,46 [m, 4 H, *o*-H<sub>Phenyl</sub>].

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125,77 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta / \text{ppm} = 128,7$  [d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 10,1 Hz, *m*-C<sub>Phenyl</sub>], 130,1 [d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 13,9 Hz, *o*-C<sub>Phenyl</sub>], 130,9 [d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 2,1 Hz, *p*-C<sub>Phenyl</sub>], 141,0 [d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 43,3 Hz, *ipso*-C<sub>Phenyl</sub>], 196,9 [d<sub>Sat</sub>, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 7,9 Hz, <sup>1</sup>J<sub>W,C</sub> = 125,5 Hz, *cis*-CO], 199,5 [d<sub>Sat</sub>, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 24,5 Hz, <sup>1</sup>J<sub>W,C</sub> = 139,5 Hz, *trans*-CO].

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (202,48 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta / \text{ppm} = 106,6$  [s<sub>Sat</sub>, <sup>1</sup>J<sub>W,P</sub> = 278,4 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 43,3 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 24,5 Hz].

**<sup>31</sup>P-NMR (202,48 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta / \text{ppm} = 106,6$  [quintquint<sub>Sat</sub>, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11,5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>P,H</sub> = 1,8 Hz, <sup>1</sup>J<sub>W,P</sub> = 278,4 Hz].

### 5.6.17 Synthese von Pentacarbonyl(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan)wolfram(0) (48)



**Schema 5.17:** Synthese von Pentacarbonyl(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan)wolfram(0) (48).

**Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:**

Chemikalie	<i>M</i> / g/mol	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / g	<i>V</i> / mL
2-Chloro-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan	152,56	10,2	1,56	
(Acetonitril)pentacarbonylwolfram(0)	364,94	10,2	3,72	
THF	72,11			12
Lithiumaluminiumhydrid	37,95	9,75	0,37	
Diethylether	74,12			15

**Synthese und Aufreinigung:**

3,72 g (10,2 mmol) (Acetonitril)pentacarbonylwolfram(0) wurden in einem 25 mL-SCHLENKTOHR in 12 mL THF suspendiert. Zu der grünen Suspension wurden 1,56 g (10,2 mmol) 2-Chloro-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan hinzugegeben und für einen Tag gerührt, wobei sich die Lösung dunkelgrün färbte. Nach Kontrolle der Reaktionsmischung durch  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) entfernt. Der dunkelgrüne Rückstand wurde mit 30 mL Diethylether extrahiert, was in einer gelben Lösung resultierte. Nach der Entfernung des Lösungsmittels *in vacuo* verblieb ein gelber Feststoff, der das Zwischenprodukt darstellt.

Der Rückstand wurde in 15 mL Diethylether gelöst und bei  $0^\circ\text{C}$  in einem Eisbad unter Rühren mit 370 mg (9,75 mmol) Lithiumaluminiumhydrid versetzt. Nach 1 h wurde das Eisbad entfernt und die gelbe Suspension über Nacht gerührt. Dann wurde die Lösung abfiltriert und der Rückstand noch mit 20 mL Diethylether extrahiert.

Zur Aufreinigung wurde eine Säulenchromatografie an Aluminiumoxid ( $\varnothing = 4$  cm,  $h = 2$  cm,  $-20^\circ\text{C}$ ) durchgeführt. Als Eluent wurde Petrolether mit steigendem Anteil Diethylether verwendet. Nach einem Vorlauf von 40 mL Petrolether und 10 mL mit 10 % Diethylether wurde das Produkt in der ersten Fraktion (20 mL mit 10 % Diethylether, 30 mL mit 20 % Diethylether, 30 mL mit 50 % Diethylether, 100 mL einer 1:1-Mischung und 50 mL Diethylether) als leicht gelbe Bande erhalten. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) verblieb ein beiger Feststoff, der bei  $-50^\circ\text{C}$  aus Dichlormethan und *n*-Pentan umkristallisiert und im Anschluss mit *n*-Pentan und wenig Dichlormethan gewaschen wurde. Am Ende wurde das Produkt noch einmal mit *n*-Pentan gewaschen. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.17 gezeigt.

**Schmelzpunkt:**  $96^\circ\text{C}$

**Ausbeute:** 2,5 g (5,75 mmol, 59 %)

**Summenformel:**  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_5\text{PW}$

**Molare Masse:** 442,01 g/mol

**Elementaranalyse:** Berechnet: C 24,46 %, H 2,51 %, N 6,34 %.

Gemessen: C 24,47 %, H 2,49 %, N 6,36 %.

**IR (pur, ATR Diamant):**  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2870$  (w,  $\nu(\text{C-H})$ ),  $2802$  (w,  $\nu(\text{C-H})$ ),  $2370$  (w,  $\nu(\text{P-H})$ ),  $2070$  (m,  $\nu(\text{C=O})$ ),  $1979$  (w,  $\nu(\text{C=O})$ ),  $1888$  (vs,  $\nu(\text{C=O})$ ).

**MS (EI, 70 eV,  $^{184}\text{W}$ ):**  $m/z$  (%) = 422,1 (37)  $[\text{M}]^{\bullet+}$ , 385,1 (5)  $[\text{M} - 2\text{CO} - \text{H}^{\bullet}]^+$ , 356,1 (34)  $[\text{M} - 3\text{CO} - \text{H}_2]^{\bullet+}$ , 328,0 (100)  $[\text{M} - 4\text{CO} - \text{H}_2]^{\bullet+}$ , 300,0 (72)  $[\text{M} - 5\text{CO} - \text{H}_2]^{\bullet+}$ , 270,0 (45)  $[\text{M} - 5\text{CO} - \text{H}_2 - \text{CH}_4\text{N}^{\bullet}]^+$ , 186,0 (32)  $[\text{M} - \text{W}(\text{CO})_5 - \text{H}^{\bullet}]^+$ .

$^1\text{H-NMR}$  (500,13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  / ppm = 2,16–2,22 [dm,  $^3J_{\text{P,H}} = 4,6$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$  s-*trans* zu [W]], 2,28 [d,  $^3J_{\text{P,H}} = 15,5$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ], 2,54–2,62 [dm,  $^3J_{\text{P,H}} = 13,9$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$  s-*cis* zu [W]], 7,10 [ $d_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{P,H}} = 290,2$  Hz,  $^2J_{\text{W,H}} = 17,1$  Hz, 1 H, PH].

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (500,13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  / ppm = 2,16–2,22 [m, 2 H,  $\text{CH}_2$  s-*trans* zu [W]], 2,28 [s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ], 2,54–2,62 [m, 2 H,  $\text{CH}_2$  s-*cis* zu [W]], 7,10 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^2J_{\text{W,H}} = 17,1$  Hz, 1 H, PH].

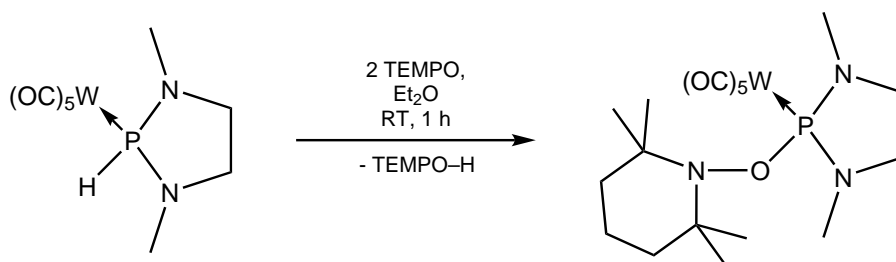
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125,77 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  / ppm = 34,4 [d,  $^2J_{\text{P,C}} = 8,8$  Hz,  $\text{CH}_3$ ], 53,6 [d,  $^2J_{\text{P,C}} = 5,5$  Hz,  $\text{CH}_2$ ], 196,3 [ $d_{\text{Sat}}$ ,  $^2J_{\text{P,C}} = 8,3$  Hz,  $^1J_{\text{W,C}} = 125,1$  Hz, *cis*-CO], 199,1 [ $d_{\text{Sat}}$ ,  $^2J_{\text{P,C}} = 25,3$  Hz,  $^1J_{\text{W,C}} = 139,0$  Hz, *trans*-CO].

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -DEPT20-NMR (8 Hz) (50,69 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  / ppm = 32,2 [d,  $^1J_{\text{P,N}} = 25,2$  Hz, PN].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202,48 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  / ppm = 99,4 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 289,2$  Hz].

$^{31}\text{P}$ -NMR (202,48 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  / ppm = 99,4 [dsepttt $_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{P,H}} = 290,2$  Hz,  $^3J_{\text{P,H}} = 15,3$  Hz,  $^3J_{\text{P,H}} = 4,4$  Hz,  $^3J_{\text{P,H}} = 1,8$  Hz,  $^1J_{\text{W,P}} = 289,2$  Hz].

### 5.6.18 Synthese von Pentacarbonyl{1,3-dimethyl-2-[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)-oxy]1,3,2-diazaphospholan}wolfram(0) (49)



**Schema 5.18:** Synthese von Pentacarbonyl{1,3-dimethyl-2-[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]1,3,2-diazaphospholan}wolfram(0) (49).

#### Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

Chemikalie	$M$ / g/mol	$n$ / mmol	$m$ / mg	$V$ / mL
Pentacarbonyl(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan)wolfram(0)	442,01	1,5	663	
TEMPO	156,25	3,0	469	
Diethylether	74,12			10

#### Synthese und Aufreinigung:

In einem 25 mL-SCHLENKROHR wurden 663 mg (1,5 mmol) Pentacarbonyl(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan)wolfram(0) in 7 mL Diethylether gelöst und unter Rühren wurde eine Lösung von 469 mg



(3 mmol, 2 Äq.) TEMPO in 3 mL Diethylether zu der farblosen Lösung hinzugefügt. Nach Kontrolle der Reaktionsmischung durch  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie nach 1 h wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) entfernt.

Der gelbrote Rückstand wurde säulenchromatografisch an Aluminiumoxid ( $\varnothing = 2$  cm,  $h = 3$  cm,  $-20^\circ\text{C}$ ) gereinigt. Als Eluent wurde Petrolether mit steigendem Anteil Diethylether und im späteren Verlauf Dichlormethan verwendet. Nach einem Vorlauf von 30 mL Petrolether und 10 mL mit 10 % Diethylether wurde das Produkt in der ersten Fraktion (30 mL mit 10 % Diethylether, 10 mL mit 20 % Diethylether, 20 mL mit 50 % Diethylether und 40 mL einer 1:1-Mischung) als erst rote sowie gelbe und am Ende farblose Bande erhalten. Die zweite Fraktion (50 mL Diethylether, 40 mL einer 1:1-Mischung aus Diethylether und Dichlormethan und letztlich 50 mL reines Dichlormethan) beinhaltete ebenfalls das Produkt als leicht gelbe Bande. Nach Entfernung des Lösungsmittels der beiden Fraktionen *in vacuo* verblieb ein gelblicher Feststoff, der bei  $-50^\circ\text{C}$  aus Dichlormethan und *n*-Pentan umkristallisiert und im Anschluss mit *n*-Pentan gewaschen wurde. Das Reaktionsschema findet sich in Schema 5.18.

**Schmelzpunkt:**  $100^\circ\text{C}$  (braune Masse)

**Ausbeute:** 380 mg (0,66 mmol, 44 %)

**Summenformel:**  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_6\text{PW}$

**Molare Masse:**  $597,25 \text{ g/mol}$

**Elementaranalyse:** Berechnet: C 36,20 %, H 7,04 %, N 4,73 %.

Gemessen: C 36,05 %, H 6,99 %, N 4,82 %.

**IR (pur, ATR Diamant):**  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2974$  (w,  $\nu(\text{C-H})$ ),  $2897$  (w,  $\nu(\text{C-H})$ ),  $2069$  (m,  $\nu(\text{C=O})$ ),  $1985$  (m,  $\nu(\text{C=O})$ ),  $1906$  (vs,  $\nu(\text{C=O})$ ),  $942$  (m,  $\nu(\text{P-O})$ ).

**MS (LIFDI, Toluol,  $^{184}\text{W}$ ):**  $m/z$  (%) =  $597,1$  (42)  $[\text{M}]^{*\dagger}$ ,  $440,0$  (96)  $[\text{M} - \text{TEMPO}^\bullet]^{\dagger}$ ,  $438,9$  (100)  $[\text{M} - \text{TEMPO}^\bullet - \text{H}_2]^{\dagger}$ ,  $156,2$  (60)  $[\text{TEMPO}]^{\dagger}$ ,  $92,1$  (23)  $[\text{Toluol}]^{*\dagger}$ .

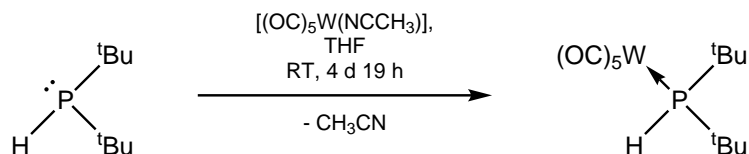
**$^1\text{H}$ -NMR (500,13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 1,09$  [s, 13 H,  $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ],  $1,33$  [s, 5 H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$  und  $\text{CH}_2\text{-CMe}_2$ ],  $2,46$  [dm,  $^3J_{\text{P,H}} = 9,3$  Hz, 2 H,  $\text{N-CH}_2$  *s-cis* zu [W]],  $2,57$  [d,  $^3J_{\text{P,H}} = 11,3$  Hz, 6 H,  $\text{N-CH}_3$ ],  $2,94$  [dm,  $^3J_{\text{P,H}} = 4,0$  Hz, 2 H,  $\text{N-CH}_2$  *s-trans* zu [W]].

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125,77 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 17,3$  [s,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ],  $20,2$  [br s,  $\text{CH}_3$ ],  $34,9$  [br s,  $\text{CH}_3$ ],  $37,3$  [d,  $^2J_{\text{P,C}} = 16,7$  Hz,  $\text{N-CH}_3$ ],  $40,8$  [s,  $\text{CH}_2\text{-CMe}_2$ ],  $51,6$  [d,  $^2J_{\text{P,C}} = 4,0$  Hz,  $\text{N-CH}_2$ ],  $61,7$  [d,  $^3J_{\text{P,C}} = 1,9$  Hz,  $\text{CMe}_2$ ],  $197,4$  [ $\text{d}_{\text{Sat}}$ ,  $^2J_{\text{P,C}} = 9,7$  Hz,  $^1J_{\text{W,C}} = 125,3$  Hz, *cis*-CO],  $199,2$  [ $\text{d}_{\text{Sat}}$ ,  $^2J_{\text{P,C}} = 31,1$  Hz,  $^1J_{\text{W,C}} = 140,1$  Hz, *trans*-CO].

**$^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$ -HMBC-NMR (50,69 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 54,7$  [br, PN].

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202,48 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 131,7$  [ $\text{s}_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 342,0$  Hz].

**$^{31}\text{P}$ -NMR (202,48 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 131,7$  [sept $_{\text{Sat}}$ ,  $^3J_{\text{P,H}} = 11,3$  Hz,  $^1J_{\text{W,P}} = 342,0$  Hz].

5.6.19 Synthese von Pentacarbonyl(di-*tert*-butylphosphan)wolfram(0) (58)

 Schema 5.19: Synthese von Pentacarbonyl(di-*tert*-butylphosphan)wolfram(0) (58).

## Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

Chemikalie	$M / \text{g/mol}$	$n / \text{mmol}$	$m / \text{mg}$	$\rho / \text{g/mL}$	$V / \text{mL}$
Di- <i>tert</i> -butylphosphan	146,21	2,0	292,4	0,79	0,37
(Acetonitril)pentacarbonylwolfram(0)	364,94	2,0	730		
THF	72,11				3

## Synthese und Aufreinigung:

In einem 15 mL-SCHLENKROHR wurden 730 mg (2 mmol) (Acetonitril)pentacarbonylwolfram(0) in 3 mL THF suspendiert. Zu der grünen Suspension wurden 0,37 mL (2 mmol) Di-*tert*-butylphosphan hinzugegeben und für 115 h gerührt, wobei sich eine hellgrüne Farbe einstellte. Nach Kontrolle der Reaktionsmischung durch  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) entfernt, wobei ein hellgrüner Feststoff zurückblieb.

Dieser wurde säulenchromatografisch an Silikagel ( $\varnothing = 1 \text{ cm}$ ,  $h = 8 \text{ cm}$ , RT) gereinigt. Als Eluent wurde Petrolether verwendet. Das Produkt war in der ersten Fraktion (25 mL) als leicht grüne Bande enthalten. Nach Entfernung des Lösungsmittels *in vacuo* verblieb ein farbloser Feststoff, der dreimal bei  $-20^\circ\text{C}$  mit je 0,5 mL *n*-Pentan gewaschen wurde. Das Reaktionsschema zeigt Schema 5.19.

**Schmelzpunkt:**  $86^\circ\text{C}$

**Ausbeute:** 611 mg (1,3 mmol, 65 %)

**Summenformel:**  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{PW}$

**Molare Masse:**  $470,10 \text{ g/mol}$

**Elementaranalyse:** Berechnet: C 33,21 %, H 4,07 %.  
Gemessen: C 33,43 %, H 4,15 %.

**IR (pur, ATR Diamant):**  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2967$  (w,  $\nu(\text{C-H})$ ),  $2867$  (w,  $\nu(\text{C-H})$ ),  $2333$  (w,  $\nu(\text{P-H})$ ),  $2067$  (m,  $\nu(\text{C=O})$ ),  $1911$  (vs,  $\nu(\text{C=O})$ ),  $1874$  (vs,  $\nu(\text{C=O})$ ),  $1446$  (m,  $\nu(\text{P-C})$ ).

**MS (EI, 70 eV,  $^{184}\text{W}$ ):**  $m/z$  (%) = 470,0 (28)  $[\text{M}]^{\bullet+}$ , 442,1 (18)  $[\text{M} - \text{CO}]^{\bullet+}$ , 414,1 (9)  $[\text{M} - 2\text{CO}]^{\bullet+}$ , 384,0 (100)  $[\text{M} - 3\text{CO} - \text{H}_2]^{\bullet+}$ , 356,0 (5)  $[\text{M} - 4\text{CO} - \text{H}_2]^{\bullet+}$ , 327,0 (48)  $[\text{M} - 5\text{CO} - \text{H}_2]^{\bullet+}$ , 298,0 (25)  $[\text{M} - 5\text{CO} - \text{H}_2 - \text{C}_2\text{H}_5]^{\bullet+}$ , 269,9 (13)  $[\text{M} - 5\text{CO} - \text{H}_2 - 2\text{C}_2\text{H}_5]^{\bullet+}$ , 57,1 (48)  $[\text{tBu}]^+$ .

**$^1\text{H-NMR}$  (500,13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 1,41$  [ $d_{\text{Sat}}$ ,  $^3J_{\text{P,H}} = 14,3 \text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{C,H}} = 127,4 \text{ Hz}$ , 18 H,  $\text{CH}_3$ ], 4,68 [d,  $^1J_{\text{P,H}} = 314,6 \text{ Hz}$ , 1 H, PH].

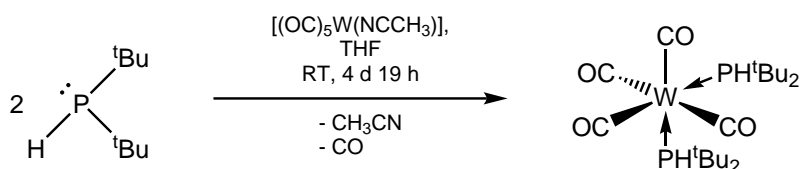
$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (500,13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / ppm = 1,41 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{C,H}} = 127,4$  Hz, 18 H,  $\text{CH}_3$ ], 4,68 [s, 1 H, PH].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125,77 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / ppm = 31,7 [d,  $^2J_{\text{P,C}} = 5,0$  Hz,  $\text{CH}_3$ ], 35,1 [d,  $^1J_{\text{P,C}} = 17,0$  Hz,  $\text{CMe}_3$ ], 197,9 [ $d_{\text{Sat}}$ ,  $^2J_{\text{P,C}} = 6,7$  Hz,  $^1J_{\text{W,C}} = 125,7$  Hz, *cis*-CO], 198,7 [ $d_{\text{Sat}}$ ,  $^2J_{\text{P,C}} = 22,0$  Hz,  $^1J_{\text{W,C}} = 143,6$  Hz, *trans*-CO].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202,48 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / ppm = 42,5 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 222,2$  Hz].

$^{31}\text{P}$ -NMR (202,48 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / ppm = 108,9 [ $d_{\text{tridez}}$ ,  $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{P,H}} = 314,6$  Hz,  $^3J_{\text{P,H}} = 14,3$  Hz,  $^1J_{\text{W,P}} = 222,2$  Hz].<sup>16</sup>

### 5.6.20 Synthese von *cis*-Tetracarbonylbis(di-*tert*-butylphosphan)wolfram(0) (59)



Schema 5.20: Synthese von *cis*-Tetracarbonylbis(di-*tert*-butylphosphan)wolfram(0) (59).

#### Synthese und Aufreinigung:

Bei der Synthese von Pentacarbonyl(di-*tert*-butylphosphan)wolfram(0) (Abschnitt 5.6.19) war in der Reaktionsmischung noch ein Nebenprodukt mit ca. 10 % Anteil enthalten. Von einem 10 mmol Ansatz von Pentacarbonyl(di-*tert*-butylphosphan)wolfram(0) konnte aus der zweiten Fraktion der säulenchromatografischen Aufreinigung ein farbloser Feststoff erhalten werden, der noch wenige Prozent Verunreinigungen enthielt.

Dieser konnte weiter säulenchromatografisch an Silikagel ( $\varnothing = 1$  cm,  $h = 6$  cm, RT) gereinigt werden. Als Eluent wurde Petrolether mit steigendem Anteil Diethylether verwendet. Nach einem Vorlauf von 40 mL wurde der Anteil Diethylether auf 10 % (10 mL) erhöht. Das Produkt war in der ersten Fraktion (20 mL mit 20 % Diethylether und 5 mL mit 50 % Diethylether) als gelbliche Bande enthalten. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) verblieb ein hellbeiger Feststoff, der bei  $-30$  °C dreimal mit *n*-Pentan und wenig Diethylether und zum Abschluss noch zweimal mit *n*-Pentan gewaschen wurde. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.20 dargestellt.

**Schmelzpunkt:** 176 °C

**Ausbeute:** 260 mg (0,44 mmol, 4 %)

**Summenformel:**  $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{P}_2\text{W}$

**Molare Masse:** 588,31 g/mol

**Elementaranalyse:** Berechnet: C 40,83 %, H 6,51 %.

Gemessen: C 40,91 %, H 6,48 %.

<sup>16</sup> Es wird eigentlich ein Dublett von Nonadezetts (18 äquivalente Protonen) erwartet, was aber nicht aufgelöst werden kann. Es ist aber noch ein Dublett von Tridezetts zu erkennen.

**IR (pur, ATR Diamant):**  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2925$  (m,  $\nu(\text{C-H})$ ),  $2847$  (w,  $\nu(\text{C-H})$ ),  $2326$  (w,  $\nu(\text{P-H})$ ),  $2002$  (m,  $\nu(\text{C=O})$ ),  $1892$  (s,  $\nu(\text{C=O})$ ),  $1840$  (m,  $\nu(\text{C=O})$ ),  $1800$  (vs,  $\nu(\text{C=O})$ ),  $1444$  (m,  $\nu(\text{P-C})$ ).

**MS (EI, 70 eV,  $^{184}\text{W}$ ):**  $m/z$  (%) =  $588,2$  (1)  $[\text{M}]^{\bullet+}$ ,  $560,1$  (1)  $[\text{M} - \text{CO}]^{\bullet+}$ ,  $531,1$  (1)  $[\text{M} - \text{CO} - \text{C}_2\text{H}_5]^{\bullet+}$ ,  $503,1$  (2)  $[\text{M} - 2\text{CO} - \text{C}_2\text{H}_5]^{\bullet+}$ ,  $503,1$  (2)  $[\text{M} - 2\text{CO} - 2\text{C}_2\text{H}_5]^{\bullet+}$ ,  $444,1$  (2)  $[\text{M} - 3\text{CO} - 2\text{C}_2\text{H}_5 - \text{H}_2]^{\bullet+}$ ,  $503,1$  (2)  $[\text{M} - 2\text{CO} - 2\text{C}_2\text{H}_5 - ^t\text{Bu}]^{\bullet+}$ ,  $146,1$  (33)  $[\text{Bu}_2\text{PH}]^+$ ,  $57,1$  (100)  $[\text{Bu}]^+$ .

**$^1\text{H-NMR}$  (500,13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 1,41$  [ $^{\text{d}}$  $_{\text{Sat}}$ ,  $^3J_{\text{P,H}} = 14,3$  Hz,  $^5J_{\text{P,H}} = -0,7$  Hz,  $^1J_{\text{C,H}} = 127,0$  Hz, 36 H,  $\text{CH}_3$ ],  $4,21$  [m, 2 H, PH].<sup>17</sup>

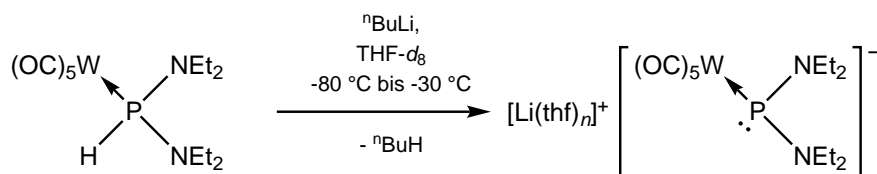
**$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (500,13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 1,41$  [ $^{\text{s}}$  $_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{C,H}} = 127,4$  Hz, 36 H,  $\text{CH}_3$ ],  $4,21$  [s, 2 H, PH].

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125,77 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 32,2$  [ $^{\text{t}}$ ],  $^2J_{\text{P,C}} = 4,4$  Hz,  $^2J_{\text{P,C}} = 0,2$  Hz,  $\text{CH}_3$ ],  $36,1$  [ $^{\text{dd}}$ ],  $^1J_{\text{P,C}} = 17,1$  Hz,  $^3J_{\text{P,C}} = 1,1$  Hz,  $\text{CMe}_3$ ],  $205,9$  [ $^{\text{m}}$  $_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,C}} = 144,9$  Hz, *trans*-CO],  $206,0$  [ $^{\text{t}}$  $_{\text{Sat}}$ ,  $^2J_{\text{P,C}} = 6,7$  Hz,  $^1J_{\text{W,C}} = 126,3$  Hz, *cis*-CO].<sup>18</sup>

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202,48 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 54,3$  [ $^{\text{s}}$  $_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 212,6$  Hz].

**$^{31}\text{P-NMR}$  (202,48 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 54,3$  [ $^{\text{dm}}$  $_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{P,H}} = 302,0$  Hz,  $^1J_{\text{W,P}} = 212,6$  Hz].

### 5.6.21 Tieftemperatur-NMR-Charakterisierung von Lithium{pentacarbonyl[bis(diethylamino)phosphanido]wolfram(0)} (64)



**Schema 5.21:** Tieftemperatur-NMR-Charakterisierung von Lithium{pentacarbonyl[bis(diethylamino)phosphanido]wolfram(0)} (64).

#### Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

Chemikalie	$M / \text{g/mol}$	$n / \text{mmol}$	$m / \text{mg}$	$c / \text{mol/L}$	$V / \text{mL}$
Pentacarbonyl[bis(diethylamino)phosphan]-wolfram(0)	500,13	0,10	50		
<i>n</i> -Butyllithium in <i>n</i> -Hexan	64,05	0,11		1,6	0,07
$\text{THF-}d_8$	80,16				0,5

<sup>17</sup> Das  $^1\text{H-NMR}$  ist ein Spektrum höherer Ordnung, weshalb die Kopplungskonstanten nicht aus dem Spektrum abgelesen werden können, sondern durch Simulation gewonnen werden mussten.

<sup>18</sup> Auch das  $^{13}\text{C-NMR}$  ist ein Spektrum höherer Ordnung; die Kopplungskonstanten werden durch Simulation gewonnen.

**Synthese und Aufreinigung:**

In einem 10 mL-SCHLENKROHR wurden 50 mg (0,1 mmol) Pentacarbonyl[bis(diethylamino)phosphan]-wolfram(0) in 0,5 mL THF- $d_8$  gelöst und auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlt. Zu der Lösung wurden langsam unter Rühren 0,07 mL *n*-Butyllithium ( $1,6\text{ mol/L}$  in *n*-Hexan, 0,11 mmol, 1,1 Äq.) hinzugegeben. Dabei wurde die Lösung dunkelorange.

Diese Lösung wurde in ein, unter vermindertem Druck im Bereich um  $10^{-2}$  mbar ausgeheiztes und anschließend mit Argon gefülltes und auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühltes, NMR-Rohr mittels Kanüle transferiert. Das NMR-Rohr wurde gekühlt zur Vermessung in einem NMR-Spektrometer gebracht, mit dem die NMR-Spektren bei  $-30^\circ\text{C}$  aufgenommen wurden. Da die NMR-Spektren von einer Reaktionsmischung stammen, sind hier nur die relevanten und zum Molekül gehörenden Signale ( $\approx 86\%$ ) erwähnt. Eine genauere Analyse findet sich im Diskussionsteil (Abschnitt 3.8.2). Das Reaktionsschema ist in Schema 5.21 dargestellt.

**Summenformel:**  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{LiN}_2\text{O}_5\text{PW}$

**Molare Masse:**  $506,07\text{ g/mol}$

**$^1\text{H}$ -NMR (500,13 MHz, THF- $d_8$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  / ppm = 0,98 [t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,9\text{ Hz}$ , 12 H,  $\text{CH}_3$ ],  
3,14 [ddq,  $^2J_{\text{H,H}} = 13,7\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{P,H}} = 9,6\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,9\text{ Hz}$ , 4 H,  $\text{CH}_2$ ],  
3,30 [ddq,  $^2J_{\text{H,H}} = 13,7\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{P,H}} = 6,9\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,9\text{ Hz}$ , 4 H,  $\text{CH}_2$ ].

**$^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR (194,37 MHz, THF- $d_8$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  / ppm =  $-0,35$  [br s].

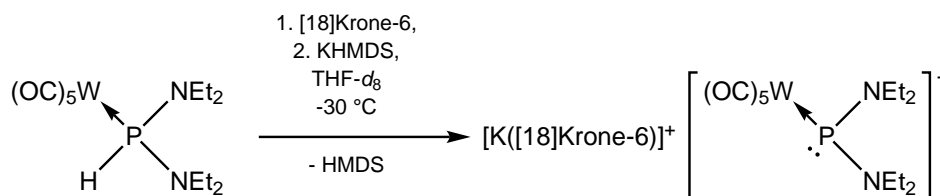
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125,77 MHz, THF- $d_8$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  / ppm = 15,5 [d,  $^3J_{\text{P,C}} = 3,3\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_3$ ],  
50,7 [d,  $^2J_{\text{P,C}} = 8,0\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ], 206,6 [ $d_{\text{Sat}}$ ,  $^2J_{\text{P,C}} = 6,5\text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{W,C}} = 126,7\text{ Hz}$ , *cis*-CO],  
209,8 [ $d_{\text{Sat}}$ ,  $^2J_{\text{P,C}} = 11,2\text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{W,C}} = 152,1\text{ Hz}$ , *trans*-CO].

**$^{15}\text{N}$ -DEPT20-NMR (50,69 MHz, THF- $d_8$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  / ppm = 69,8 [d,  $^1J_{\text{P,N}} = 93,3\text{ Hz}$ , PN].

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202,48 MHz, THF- $d_8$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  / ppm = 165,5 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 106,8\text{ Hz}$ ].

**$^{31}\text{P}$ -NMR (202,48 MHz, THF- $d_8$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  / ppm = 165,5 [br  $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 106,8\text{ Hz}$ ].

### 5.6.22 Tieftemperatur-NMR-Charakterisierung von Kalium(1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecan){pentacarbonyl[bis(diethylamino)phosphanido]wolfram(0)} (65)



**Schema 5.22:** Tieftemperatur-NMR-Charakterisierung von Kalium(1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecan){pentacarbonyl[bis(diethylamino)phosphanido]wolfram(0)} (65).

## Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

Chemikalie	$M / \text{g/mol}$	$n / \text{mmol}$	$m / \text{mg}$	$V / \text{mL}$
Pentacarbonyl[bis(diethylamino)phosphan]-wolfram(0)	500,13	0,10	51,0	
[18]Krone-6	264,12	0,10	26,4	
Kaliumhexamethyldisilazid	199,48	0,11	22,0	
THF- $d_8$	80,16			0,5

## Synthese und Aufreinigung:

Das Pentacarbonyl[bis(diethylamino)phosphan]wolfram(0) (51 mg, 0,1 mmol) wurde in einem 10 mL-SCHLENKROHR in 0,25 mL THF- $d_8$  gelöst und auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt. In einem separaten 10 mL-SCHLENKROHR wurden 26,4 mg (0,1 mmol) [18]Krone-6 und 22 mg (0,11 mmol, 1,1 Äq.) Kaliumhexamethyldisilazid in ebenfalls 0,25 mL THF- $d_8$  gelöst. Diese Lösung wurde nach Abkühlen auf  $-30^\circ\text{C}$  unter Rühren mittels Kanüle zu der Lösung des Phosphankomplexes hinzugegossen. Dabei wurde die Lösung dunkelorange.

Diese Lösung wurde mittels Kanüle in ein, unter vermindertem Druck im Bereich um  $10^{-2}$  mbar ausgeheiztes und anschließend mit Argon gefülltes und auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühltes, NMR-Rohr transferiert. Das NMR-Rohr wurde gekühlt zur Vermessung in einem NMR-Spektrometer gebracht, mit dem die Produktlösung bei  $-30^\circ\text{C}$  vermessen wurde. Da die NMR-Spektren von einer Reaktionsmischung stammen, sind hier nur die relevanten und zum Molekül gehörenden Signale ( $\approx 93\%$ ) erwähnt sowie die des Nebenprodukts Hexamethyldisilazan. Eine genauere Analyse wird im Diskussionsteil (Abschnitt 3.8.2) besprochen. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.22 dargestellt.

**Summenformel:**  $\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{KN}_2\text{O}_{11}\text{PW}$

**Molare Masse:** 802,54 g/mol

**$^1\text{H}$ -NMR (500,13 MHz, THF- $d_8$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 0,02$  [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{C,H}} = 118,9 \text{ Hz}$ , 18 H, SiCH<sub>3</sub> von HN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 0,98 [t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7,1 \text{ Hz}$ , 12 H, CH<sub>3</sub>], 1,31 [br s, 1 H, NH von HN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3,12 [ddq,  $^2J_{\text{H,H}} = 13,7 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{P,H}} = 9,7 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 7,1 \text{ Hz}$ , 4 H, CH<sub>2</sub>], 3,28 [ddq,  $^2J_{\text{H,H}} = 13,7 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{P,H}} = 6,5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 7,1 \text{ Hz}$ , 4 H, CH<sub>2</sub>], 3,62 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{C,H}} = 142,0 \text{ Hz}$ , 24 H, CH<sub>2</sub> von [18]Krone-6].

**$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (500,13 MHz, THF- $d_8$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 0,02$  [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{C,H}} = 118,9 \text{ Hz}$ , 18 H, SiCH<sub>3</sub> von HN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 0,98 [t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7,1 \text{ Hz}$ , 12 H, CH<sub>3</sub>], 1,31 [br s, 1 H, NH von HN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3,12 [dq,  $^2J_{\text{H,H}} = 13,7 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 7,1 \text{ Hz}$ , 4 H, CH<sub>2</sub>], 3,28 [dq,  $^2J_{\text{H,H}} = 13,7 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 7,1 \text{ Hz}$ , 4 H, CH<sub>2</sub>], 3,62 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{C,H}} = 142,0 \text{ Hz}$ , 24 H, CH<sub>2</sub> von [18]Krone-6].

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125,77 MHz, THF- $d_8$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ):**  $\delta / \text{ppm} = 2,8$  [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{Si,C}} = 56,0 \text{ Hz}$ , SiCH<sub>3</sub> von HN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 15,6 [d,  $^3J_{\text{P,C}} = 3,1 \text{ Hz}$ , CH<sub>3</sub>], 50,8 [d,  $^2J_{\text{P,C}} = 8,5 \text{ Hz}$ , CH<sub>2</sub>], 71,2 [s, CH<sub>2</sub> von [18]Krone-6], 207,0 [ $d_{\text{Sat}}$ ,  $^2J_{\text{P,C}} = 7,2 \text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{W,C}} = 126,8 \text{ Hz}$ , cis-CO], 210,3 [ $d_{\text{Sat}}$ ,  $^2J_{\text{P,C}} = 11,4 \text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{W,C}} = 152,8 \text{ Hz}$ , trans-CO].

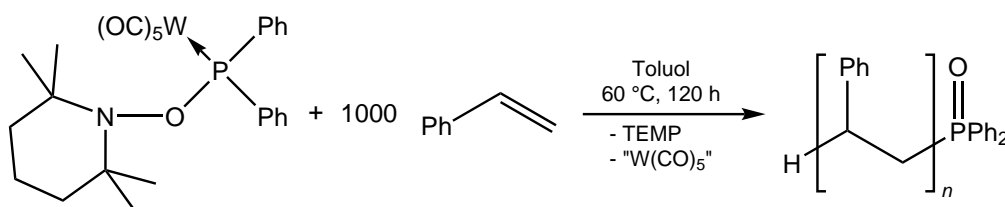
$^{15}\text{N}$ -DEPT20-NMR (50,69 MHz, THF- $d_8$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  / ppm = 24,2 [s, NH von  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ ], 69,7 [d,  $^1J_{\text{P,N}} = 94,7$  Hz, PN].

$^{15}\text{N}$ -INEPT-NMR (50,69 MHz, THF- $d_8$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  / ppm = 24,2 [d,  $^1J_{\text{N,H}} = 69,6$  Hz, NH von  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ ].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202,48 MHz, THF- $d_8$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  / ppm = 167,1 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 100,7$  Hz].

$^{31}\text{P}$ -NMR (202,48 MHz, THF- $d_8$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  / ppm = 167,1 [br  $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 100,7$  Hz].

### 5.6.23 Darstellung von Polystyrol unter Verwendung von Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}wolfram(0) (LXb)



**Schema 5.23:** Darstellung von Polystyrol unter Verwendung von Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}wolfram(0) (LXb).

#### Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

Chemikalie	$M$ / g/mol	$n$ / mmol	$m$ / mg	$\rho$ / g/mL	$V$ / mL
Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}wolfram(0)	665,32	0,1	66,5		
Styrol	104,15	100	1 004	0,91	11,5
Toluol	92,14			5	

#### Synthese und Aufreinigung:

In einem 25 mL-SCHLENKROHR wurden 66,5 mg (0,1 mmol) Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}wolfram(0) in 5 mL Toluol gelöst. Dann wurden 11,5 mL (0,1 mol, 1 000 Äq.) Styrol dazugegeben, welches im Vorfeld destilliert und dann bei  $-30^\circ\text{C}$  im Dunkeln gelagert wurde. Die Lösung wurde dann für fünf Tage in einem Ölbad auf  $60^\circ\text{C}$  erhitzt, wobei sie sich braun färbte.

Die resultierende, leicht zähe Lösung wurde langsam in einen sehr großen Überschuss Methanol geschüttet, woraufhin ein farbloser, flockiger Niederschlag ausfiel. Die Methanollösung wurde dabei sehr stark gerührt, sodass sich ein Strudel bildete. Das ausgefällte Polystyrol wurde abfiltriert und dann wieder in einer kleinen Menge Toluol gelöst. Der Fällungsprozess wurde noch zweimal wiederholt und das Polymer anschließend unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) getrocknet. Schema 5.23 zeigt das Reaktionsschema.

**Ausbeute:** 4,8 g (48 mmol, 48 %)

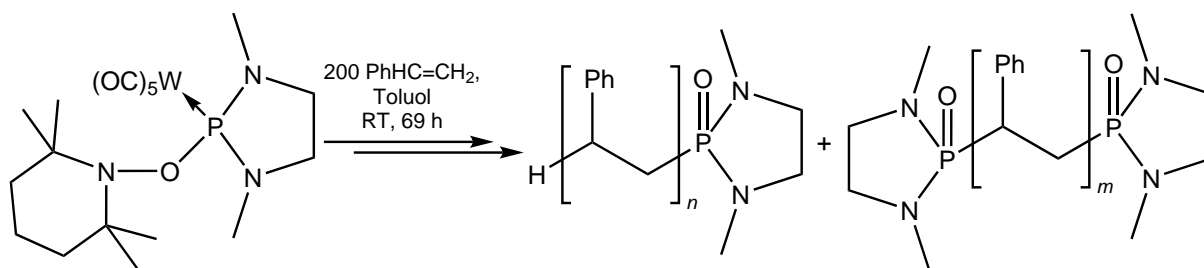
**Glastemperatur:** 105 °C

$^1\text{H-NMR}$  (300,13 MHz, Toluol- $d_8$ ):  $\delta$  / ppm = 1,61 [br s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ], 2,05 [br s, 1 H, CH], 6,38–6,83 [m, 1 H,  $p\text{-H}_{\text{Phenyl}}$ ], 6,83–7,25 [m, 3 H,  $m$ - und  $o\text{-H}_{\text{Phenyl}}$ ].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (75,48 MHz, Toluol- $d_8$ ):  $\delta$  / ppm = 41,0 [br s, CH], 41,8–47,3 [m,  $\text{CH}_2$ ], 126,0 [br s,  $p\text{-C}_{\text{Phenyl}}$ ], 127,4–128,7 [m,  $m$ - und  $o\text{-C}_{\text{Phenyl}}$ ], 145,0–146,8 [m,  $ipso\text{-C}_{\text{Phenyl}}$ ].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (121,51 MHz, Toluol- $d_8$ ):  $\delta$  / ppm = 26,5–27,7 [m, P(O)].

### 5.6.24 Darstellung von Polystyrol unter Verwendung von Pentacarbonyl{1,3-dimethyl-2-[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy)1,3,2-diazaphospholan}wolfram(0) (49)



**Schema 5.24:** Darstellung von Polystyrol unter Verwendung von Pentacarbonyl{1,3-dimethyl-2-[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy)1,3,2-diazaphospholan}wolfram(0) (49).

#### Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

Chemikalie	$M$ / g/mol	$n$ / mmol	$m$ / g	$\rho$ / g/mL	$V$ / mL
Pentacarbonyl{1,3-dimethyl-2-[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy)1,3,2-diazaphospholan}wolfram(0)	597,25	0,09	0,05		
Styrol	104,15	17,2	1,8	0,91	2
Toluol	92,14			10	

#### Synthese und Aufreinigung:

Ein 25 mL-SCHLENKFOHR wurde mit einer Lösung aus 50 mg (0,09 mmol) Pentacarbonyl{1,3-dimethyl-2-[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy)1,3,2-diazaphospholan}wolfram(0) in 10 mL Toluol gefüllt. Dann wurden 2 mL (17,2 mmol, 200 Äq.) Styrol dazugegeben, welches im Vorfeld destilliert und dann bei  $-30\text{ °C}$  im Dunkeln gelagert wurde. Die Lösung wurde dann für 69 h bei RT gerührt, wobei sie sich braun färbte.

Die resultierende, leicht zähe Lösung wurde langsam in einen sehr großen Überschuss Methanol geschüttet, woraufhin ein farbloser, flockiger Niederschlag ausfiel. Die Methanollösung wurde dabei sehr stark gerührt, sodass sich ein Strudel bildete. Das ausgefällte Polystyrol wurde abfiltriert und dann wieder in einer kleinen Menge Toluol gelöst. Der Fällungsprozess wurde noch zweimal wiederholt.



und das Polymer anschließend unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) getrocknet. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.24 dargestellt.

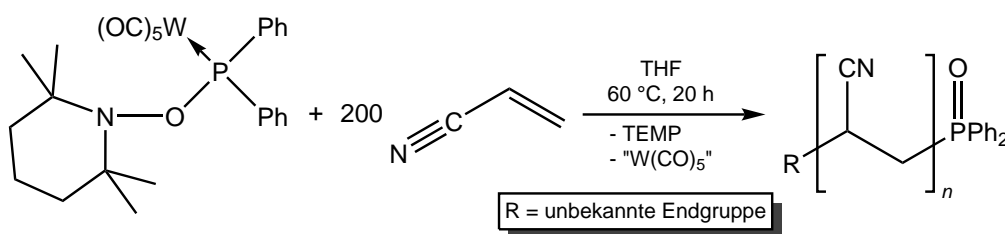
**Ausbeute:** 135 mg (1,29 mmol, 7 %)

$^1\text{H-NMR}$  (500,13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / ppm = 1,52 [br s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ], 1,77–2,50 [m, 1 H, CH], 6,36–6,92 [m, 1 H,  $p\text{-H}_{\text{Phenyl}}$ ], 6,94–7,38 [m, 3 H,  $m\text{-}$  und  $o\text{-H}_{\text{Phenyl}}$ ].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (125,77 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / ppm = 40,6 [br s, CH], 41,4–46,9 [m,  $\text{CH}_2$ ], 125,4 [br s,  $p\text{-C}_{\text{Phenyl}}$ ], 127,3–128,6 [m,  $m\text{-}$  und  $o\text{-C}_{\text{Phenyl}}$ ], 144,9–146,9 [m,  $ipso\text{-C}_{\text{Phenyl}}$ ].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (202,48 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / ppm = 38,9–39,1 [m, 50 %, P(O)], 39,2–39,4 [m, 50 %, P(O)].

### 5.6.25 Darstellung von Polyacrylnitril unter Verwendung von Pentacarbonyl-[[2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy]diphenylphosphan}wolfram(0) (LXb)



**Schema 5.25:** Darstellung von Polyacrylnitril unter Verwendung von Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy]diphenylphosphan}wolfram(0) (LXb).

#### Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

Chemikalie	$M$ / g/mol	$n$ / mmol	$m$ / g	$\rho$ / g/mL	$V$ / mL
Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy]diphenylphosphan}wolfram(0)	665,32	0,3	0,20		
Acrylnitril	53,06	60	3,18	0,80	4
THF	72,11			10	

#### Synthese und Aufreinigung:

Zu einer sich in einem 25 mL-SCHLENKROHR befindenden Lösung aus 200 mg (0,3 mmol) Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy]diphenylphosphan}wolfram(0) in 10 mL THF wurden 4 mL (60 mmol, 200 Äq.) Acrylnitril gegeben, welches im Vorfeld destilliert und dann bei  $-30^\circ\text{C}$  im Dunkeln gelagert wurde. Die Lösung wurde dann für 20 h auf  $60^\circ\text{C}$  erhitzt, wobei sich die Lösung gelb färbte und trüb wurde.

Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) wurde der Rückstand in wenig DMF gelöst und zum Ausfällen in  $\text{Et}_2\text{O}$  gegeben. Nach dem Abtrennen des Polymers wurde dieses wieder in DMF gelöst und wiederum aus Wasser gefällt. Dieser Vorgang wurde

noch einmal wiederholt. Das ausgefällte, leicht gelbe Polyacrylnitril wurde abfiltriert und dann unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) getrocknet. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.25 dargestellt.

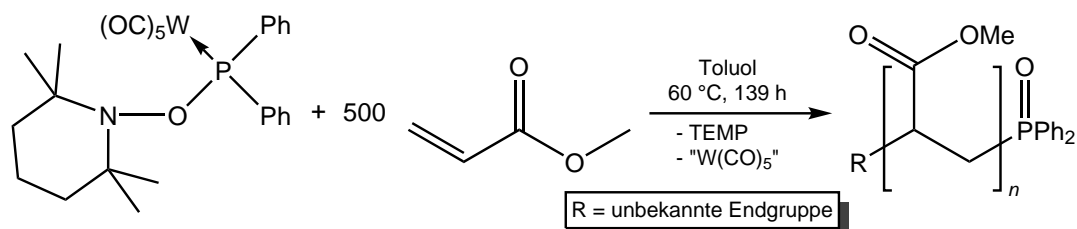
**Ausbeute:** 690 mg (13 mmol, 22 %)

$^1\text{H-NMR}$  (300,13 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  / ppm = 1,76–2,26 [m, 2 H, CH<sub>2</sub>], 2,98–3,27 [m, 1 H, CH].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,48 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  / ppm = 26,7–27,9 [m, CH], 32,0–33,1 [m, CH<sub>2</sub>], 119,4–120,5 [m, CN].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  / ppm = 27,1 [br s, 50 %, P(O)], 27,2 [br s, 50 %, P(O)].

### 5.6.26 Darstellung von Polymethylacrylat unter Verwendung von Pentacarbonyl-[[2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy]diphenylphosphan}wolfram(0) (LXb)



**Schema 5.26:** Darstellung von Polymethylacrylat unter Verwendung von Pentacarbonyl[[2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy]diphenylphosphan}wolfram(0) (LXb).

#### Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

Chemikalie	$M$ / g/mol	$n$ / mmol	$m$ / g	$\rho$ / g/mL	$V$ / mL
Pentacarbonyl[[2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy]diphenylphosphan}wolfram(0)	665,32	0,1	0,07		
Methylacrylat	86,09	50	4,3	0,95	4,5
Toluol	92,14			5	

#### Synthese und Aufreinigung:

Eine Lösung aus 67 mg (0,1 mmol) Pentacarbonyl[[2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy]diphenylphosphan}wolfram(0) in 5 mL Toluol wurden in einem 10 mL-SCHLENKROHR mit 4,5 mL (50 mmol, 500 Äq.) Methylacrylat versetzt, welches im Vorfeld destilliert und dann bei  $-30$  °C im Dunkeln gelagert wurde. Die Lösung wurde auf  $60$  °C erhitzt und für 139 h bei dieser Temperatur gerührt, was mit der Zeit zu einer gelben, zähen Masse führte.

Das Fälln wurde in Methanol vorgenommen, woraufhin sich ein farbloser Niederschlag absetzte. Das ausgefällte Polymethylacrylat wurde abfiltriert und dann in einer kleinen Menge THF gelöst. Der Fällungsprozess wurde noch zweimal wiederholt und das Polymer anschließend unter vermindertem Druck im Bereich um  $10^{-2}$  mbar getrocknet. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.26 dargestellt.

**Ausbeute:** 2,25 mg (26 mmol, 52 %)

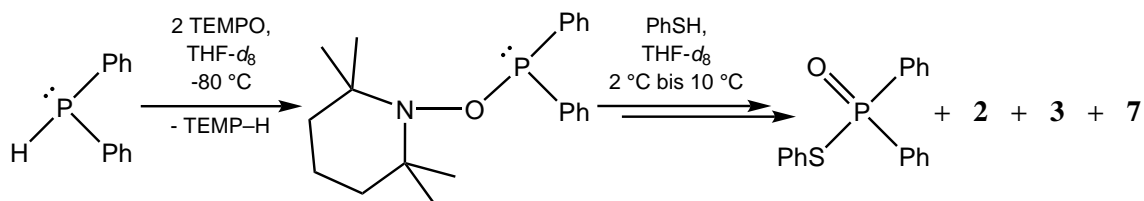
**<sup>1</sup>H-NMR (300,13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  / ppm = 1,30–1,50 [m, 1 H, CH<sub>2</sub> aus *m*-Diade],  
1,50–1,71 [m, 2 H, CH<sub>2</sub> aus *r*-Diade], 1,71–1,95 [m, 1 H, CH<sub>2</sub> aus *m*-Diade], 2,15–2,37 [m, 2 H, CH],  
3,58 [m, 2 H, CH<sub>3</sub>].

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75,48 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  / ppm = 33,8–36,0 [m, CH], 40,8–41,5 [m, CH<sub>2</sub>],  
51,5–51,9 [m, CH<sub>3</sub>], 174,7–174,9 [m, CO].

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121,51 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  / ppm = 29,3–29,7 [m, P(O)].

## 5.7 Durchgeführte Reaktionen ohne weitere Isolierung der Produkte

### 5.7.1 Umsetzung von Diphenylphosphan mit TEMPO und anschließende Reaktion mit Thiophenol



Schema 5.27: Umsetzung von Diphenylphosphan mit TEMPO und anschließende Reaktion mit Thiophenol.

#### Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

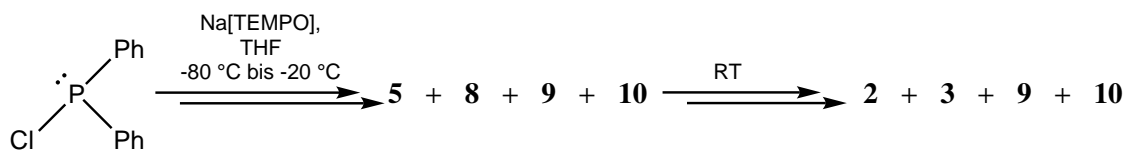
Chemikalie	$M / \text{g/mol}$	$n / \text{mmol}$	$m / \text{mg}$	$\rho / \text{g/mL}$	$V / \text{mL}$
Diphenylphosphan	186,19	0,15	28	1,07	0,026
TEMPO	156,25	0,30	47		
Thiophenol	110,19	0,15	17	1,08	0,016
THF- $d_8$	80,16				0,5

#### Durchführung:

In einem 10 mL-SCHLENKROHR wurden 26  $\mu\text{L}$  (0,15 mmol) Diphenylphosphan in 0,3 mL THF- $d_8$  gelöst und auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlt. Unter Rühren wurde nun eine Lösung von 47 mg (0,3 mmol, 2 Äq.) TEMPO in 0,2 mL THF- $d_8$  zu der farblosen Lösung hinzugefügt. Das Reaktionsgefäß der entstandenen roten Lösung wurde in ein Eisbad gestellt und für 15 min gerührt. Anschließend wurden 16  $\mu\text{L}$  (0,15 mmol) Thiophenol (PhSH) hinzugegeben, wobei sich die blassrosa Lösung langsam entfärbte und nach 15 min farblos war. Die Lösung wurde nach 1,5 h in ein NMR-Rohr zur Vermessung gefüllt. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.27 dargestellt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta / \text{ppm} = 31,5$  [s, 8 %,  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{TEMP}$ ],  
 32,0 [s, 10 %,  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OTEMP}$ ], 32,8 [s, 32 %,  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{-O-P}(\text{O})\text{Ph}_2$ ],  
 38,7 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{P,C}} = 105,9 \text{ Hz}$ , 48 %,  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{SPh}$ ].

### 5.7.2 Reaktion von Chloro(diphenyl)phosphan mit Na[TEMPO]



Schema 5.28: Reaktion von Chloro(diphenyl)phosphan mit Na[TEMPO].

**Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:**

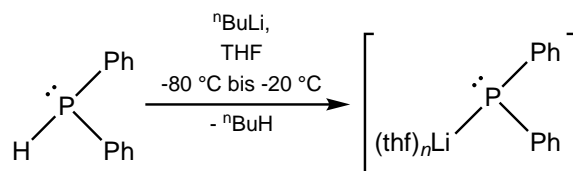
Chemikalie	<i>M</i> / g/mol	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / mg	$\rho$ / g/mL	<i>V</i> / mL
Chloro(diphenyl)phosphan	220,64	0,1	22	1,23	0,018
Natrium(2,2,6,6-tetramethylpiperidinolat)	179,24	0,1	18		
THF	72,11				1

**Durchführung:**

In einem 10 mL-SCHLENKROHR wurden 18  $\mu$ L (0,1 mmol) Chloro(diphenyl)phosphan in 1 mL THF gelöst und auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlt. Unter Rühren wurden 18 mg (0,1 mmol) Na[TEMPO] zu der farblosen Lösung hinzugefügt. Die Hälfte der entstandenen, leicht rosafarbenen Lösung wurde mittels Kanüle in ein, unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) ausgeheiztes und anschließend mit Argon gefülltes und auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühltes, NMR-Rohr transferiert. Das NMR-Rohr wurde gekühlt zur Vermessung in einem NMR-Spektrometer gebracht und dort mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie vermessen. Schema 5.28 zeigt das Reaktionsschema.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz,  $-20^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  / ppm =  $-25,4$  [d,  $^1J_{\text{P,P}} = 216,9$  Hz, 10 %,  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{-PPh}_2$ ],  $25,9$  [s, 10 %,  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{-P}(\text{O})\text{Ph}_2$ ],  $32,8$  [d,  $^1J_{\text{P,P}} = 216,9$  Hz, 10 %,  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{-PPh}_2$ ],  $82,6$  [s, 14 %,  $\text{Ph}_2\text{PCl}$ ],  $110,5$  [s, 50 %,  $\text{Ph}_2\text{POTEMP}$ ].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz):  $\delta$  / ppm =  $-24,1$  [d,  $^1J_{\text{P,P}} = 218,0$  Hz, 11 %,  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{-PPh}_2$ ],  $-9,0$  [s, 7 %, nicht identifiziert],  $25,7$  [s, 18 %,  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{-P}(\text{O})\text{Ph}_2$ ],  $30,2$  [s, 13 %,  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{TEMP}$ ],  $30,7$  [s, 30 %,  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OTEMP}$ ],  $32,7$  [d,  $^1J_{\text{P,P}} = 216,9$  Hz, 11 %,  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{-PPh}_2$ ].

**5.7.3 Erzeugung von Lithiumdiphenylphosphanid<sup>[106a]</sup>**

Schema 5.29: Erzeugung von Lithiumdiphenylphosphanid.

**Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:**

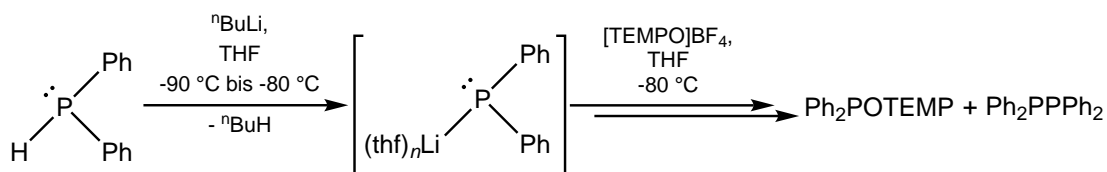
Chemikalie	<i>M</i> / g/mol	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / mg	<i>c</i> / mol/L	$\rho$ / g/mL	<i>V</i> / mL
Diphenylphosphan	186,19	0,19	37		1,07	0,035
<i>n</i> -Butyllithium in <i>n</i> -Hexan	64,05	0,2		1,6		0,14
THF	72,11					1

**Durchführung:**

Eine Lösung aus 36  $\mu\text{L}$  (0,19 mmol) Diphenylphosphan in 1 mL THF wurde in einem 10 mL-SCHLENKROHR auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlt. Unter Rühren wurden 0,14 mL (0,2 mmol, 1,1 Äq.) einer 1,6-molaren Lösung *n*-Butyllithium in *n*-Hexan zu der farblosen Lösung hinzugefügt, woraufhin sich diese orange färbte. Die Hälfte der entstandenen Lösung wurde in ein, unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) ausgeheiztes und anschließend mit Argon gefülltes und auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühltes, NMR-Rohr mittels Kanüle transferiert. Das NMR-Rohr wurde gekühlt zur Vermessung in einem NMR-Spektrometer gebracht und dort mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie vermessen. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.29 dargestellt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz):  $\delta / \text{ppm} = -21,8$  [s, LiPPh<sub>2</sub>].

$^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR (116,64 MHz):  $\delta / \text{ppm} = 0,58$  [s, 84 %, LiPPh<sub>2</sub>], 1,94 [br s, 16 %].

**5.7.4 Umsetzung von Lithiumdiphenylphosphanid mit [TEMPO]BF<sub>4</sub>**


Schema 5.30: Umsetzung von Lithiumdiphenylphosphanid mit [TEMPO]BF<sub>4</sub> bei  $-80^\circ\text{C}$ .

**Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:**

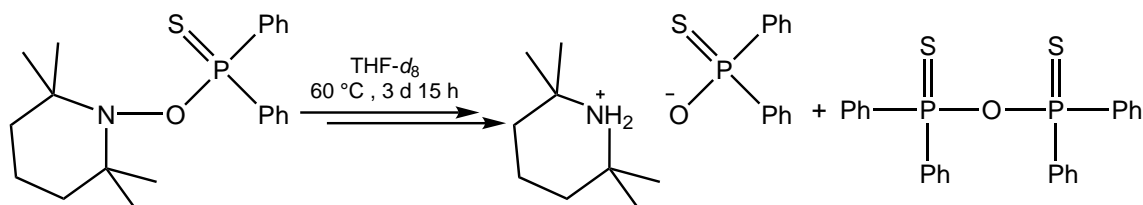
Chemikalie	$M / \text{g/mol}$	$n / \text{mmol}$	$m / \text{mg}$	$c / \text{mol/L}$	$\rho / \text{g/mL}$	$V / \text{mL}$
Diphenylphosphan	186,19	0,22	40		1,07	0,038
<i>n</i> -Butyllithium in <i>n</i> -Hexan	64,05	0,24		1,6		0,15
[TEMPO]BF <sub>4</sub>	243,05	0,22	53			
THF	72,11					1

**Durchführung:**

38  $\mu\text{L}$  (0,22 mmol) Diphenylphosphan wurden in einem 10 mL-SCHLENKROHR in 1 mL THF gelöst und auf  $-90^\circ\text{C}$  gekühlt. Unter Rühren wurden 0,15 mL (0,24 mmol, 1,1 Äq.) einer 1,6-molaren Lösung *n*-Butyllithium in *n*-Hexan zu der farblosen Lösung hinzugefügt, woraufhin sich diese orange färbte. Nach 10 min wurde das gelbe [TEMPO]BF<sub>4</sub> als Pulver unter Argongegenstrom bei  $-80^\circ\text{C}$  hinzugegeben, woraufhin sich die Lösung entfärbte und ein farbloser Niederschlag auftrat. Die Hälfte der entstandenen Lösung wurde in ein, unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) ausgeheiztes und anschließend mit Argon gefülltes und auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühltes, NMR-Rohr mittels Kanüle transferiert. Das NMR-Rohr wurde gekühlt zur Vermessung in einem NMR-Spektrometer gebracht und dort mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie vermessen. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.30 dargestellt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz):  $\delta$  / ppm = -16,5 [s, 49 %,  $\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2$ ], 109,5 [s, 41 %,  $\text{Ph}_2\text{POTEMP}$ ].

### 5.7.5 Thermolyse von [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphansulfid in THF- $d_8$



**Schema 5.31:** Thermolyse von [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphansulfid in THF- $d_8$  bei 60 °C.

#### Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

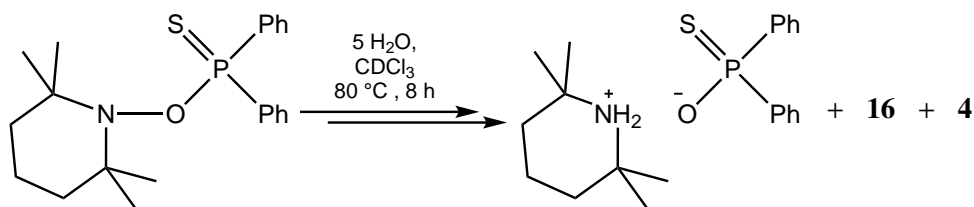
Chemikalie	$M$ / g/mol	$n$ / mmol	$m$ / mg	$V$ / mL
[(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphansulfid	373,16	0,1	37	
THF- $d_8$	80,16			0,5

#### Durchführung:

In einer Glovebox wurde ein YOUNG-NMR-Rohr mit einer Lösung aus 37 mg (0,1 mmol) [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphansulfid in 0,5 mL THF- $d_8$  gefüllt. Die Lösung wurde für 87 h auf 60 °C erhitzt, wobei diese sich braun färbte. Anschließend wurde sie mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie vermessen. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.31 dargestellt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  / ppm = 52,5 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{P,C}} = 102,0$  Hz, 82 %,  $[\text{TEMPH}_2]\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{O}$ ], 79,3 [s, 15 %,  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})-\text{O}-\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ ], 88,2 [s, 4 %,  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{OTEMP}$ ].

### 5.7.6 Reaktion von [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphansulfid mit Wasser in $\text{CDCl}_3$



**Schema 5.32:** Thermolyse von [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphansulfid mit Wasser in  $\text{CDCl}_3$  bei 80 °C.

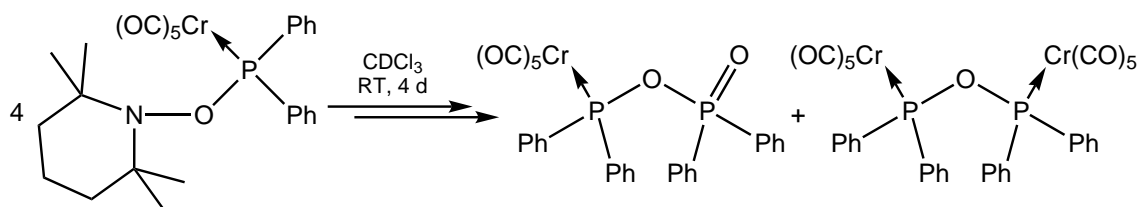
**Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:**

Chemikalie	<i>M</i> / g/mol	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / mg	$\rho$ / g/mL	<i>V</i> / mL
[(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphansulfid	373,16	0,1	37		
Wasser	18,02	0,3	5	1,0	0,005
CDCl <sub>3</sub>	120,38				0,5

**Durchführung:**

Ein YOUNG-NMR-Rohr wurde mit einer Lösung aus 37 mg (0,1 mmol) [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphansulfid in 0,5 mL CDCl<sub>3</sub> und 5  $\mu$ L (0,3 mmol, 5 Äq.) H<sub>2</sub>O gefüllt. Die Lösung wurde für 8 h auf 80 °C erhitzt, wobei sie sich braun färbte. Anschließend wurde sie mittels <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie vermessen. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.32 dargestellt.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121,51 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm = 17,5 [s, 31 %, Ph<sub>2</sub>P(O)H],  
 28,5 [s, 7 %, nicht identifiziert], 29,0 [d, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 40,0 Hz, 9 %, Ph<sub>2</sub>P(S)-O-P(O)Ph<sub>2</sub>],  
 54,7 [s<sub>Sat</sub>, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 104,0 Hz, 42 %, [TEMPH<sub>2</sub>]Ph<sub>2</sub>P(S)O],  
 79,9 [d, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 40,0 Hz, 9 %, Ph<sub>2</sub>P(S)-O-P(O)Ph<sub>2</sub>].

**5.7.7 Zersetzung von Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}chrom(0) in CDCl<sub>3</sub>**


**Schema 5.33:** Zersetzung von Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}chrom(0) in CDCl<sub>3</sub> nach 4 d bei RT.

**Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:**

Chemikalie	<i>M</i> / g/mol	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / mg	<i>V</i> / mL
Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}chrom(0)	533,48	0,2	107	
CDCl <sub>3</sub>	120,38			0,5

**Durchführung:**

In einem YOUNG-NMR-Rohr wurden 107 mg (0,2 mmol) Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}chrom(0) in 0,5 mL CDCl<sub>3</sub> gelöst, verschlossen und bei RT für 4 d stehen

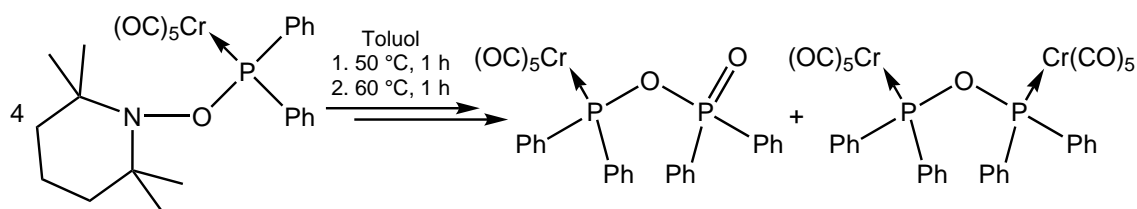


gelassen. Die Lösung färbte sich dabei nach und nach braun. Anschließend wurde die Lösung mittels  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie vermessen. Das Reaktionsschema wird in Schema 5.33 gezeigt.

$^1\text{H}$ -NMR (300,13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / ppm = 0,64 [br s, 0,8 H, NH von TEMP-H], 1,12 [s, 24 H,  $\text{CH}_3$  von TEMP-H], 1,27–1,37 [m, 8 H,  $\text{CH}_2$  von TEMP-H], 1,58–1,70 [m, 4 H,  $\text{CH}_2$  von TEMP-H], 7,22–7,78 [m, 16 H,  $\text{H}_{\text{phenyl}}$ ].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / ppm = 28,4 [d,  $^2J_{\text{P,P}} = 45,1$  Hz, 37 %,  $[(\text{OC})_5\text{Cr}\{\text{Ph}_2\text{P}-\text{O}-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}]]$ ], 152,7 [s, 14 %,  $[(\text{OC})_5\text{Cr}(\text{Ph}_2\text{POH})]]$ ], 177,9 [d,  $^2J_{\text{P,P}} = 45,1$  Hz, 37 %,  $[(\text{OC})_5\text{Cr}\{\text{Ph}_2\text{P}-\text{O}-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}]]$ ], 178,3 [s, 10 %,  $[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2(\text{Ph}_2\text{P}-\text{O}-\text{PPh}_2)]$ ].

### 5.7.8 Thermolyse von Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}chrom(0) in Toluol



**Schema 5.34:** Thermolyse von Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}chrom(0) in Toluol.

#### Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

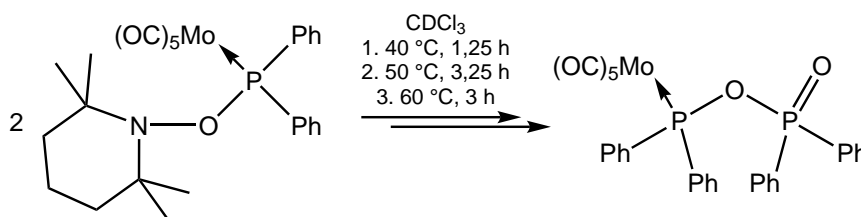
Chemikalie	$M$ / g/mol	$n$ / mmol	$m$ / mg	$V$ / mL
Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}chrom(0)	533,48	0,1	54	
Toluol	92,14			0,5

#### Durchführung:

Eine Lösung aus 54 mg (0,1 mmol) Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}chrom(0) in 0,5 mL Toluol wurde in ein YOUNG-NMR-Rohr gegeben, dieses verschlossen und zunächst für 1 h bei 50 °C und anschließend für 1 h bei 60 °C erhitzt. Die Lösung färbte sich dabei tiefbraun. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie vermessen. Das Reaktionsschema wird in Schema 5.34 gezeigt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz):  $\delta$  / ppm = 27,8 [d,  $^2J_{\text{P,P}} = 44,4$  Hz, 23 %,  $[(\text{OC})_5\text{Cr}\{\text{Ph}_2\text{P}-\text{O}-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}]]$ ], 166,0 [s, 32 %, nicht identifiziert], 176,7 [d,  $^2J_{\text{P,P}} = 44,4$  Hz, 23 %,  $[(\text{OC})_5\text{Cr}\{\text{Ph}_2\text{P}-\text{O}-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}]]$ ], 179,1 [s, 22 %,  $\{[(\text{OC})_5\text{Cr}]_2(\text{Ph}_2\text{P}-\text{O}-\text{PPh}_2)\}]]$ ].

### 5.7.9 Thermolyse von Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}molybdän(0) in $\text{CDCl}_3$



**Schema 5.35:** Thermolyse von Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}molybdän(0) in  $\text{CDCl}_3$  bei bis zu 60 °C.

#### Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

Chemikalie	$M$ / g/mol	$n$ / mmol	$m$ / mg	$V$ / mL
Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}molybdän(0)	579,44	0,1	58	
$\text{CDCl}_3$	120,38			0,5

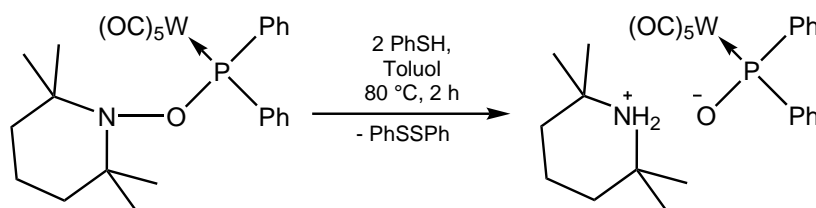
#### Durchführung:

58 mg (0,1 mmol) Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}molybdän(0) wurden in einem YOUNG-NMR-Rohr in 0,5 mL  $\text{CDCl}_3$  gelöst und das Rohr verschlossen. Die Lösung wurde zunächst für 1,25 h bei 40 °C, dann bei 50 °C für 3,25 h und anschließend bei 60 °C für 3 h erhitzt. Die Lösung färbte sich dabei tiefbraun. Anschließend wurde die Lösung mittels  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie vermessen. Schema 5.35 zeigt das Reaktionsschema.

$^1\text{H}$ -NMR (300,13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / ppm = 0,64 [br s, 0,5 H, NH von TEMP-H], 1,13 [s, 24 H,  $\text{CH}_3$  von TEMP-H], 1,29–1,35 [m, 8 H,  $\text{CH}_2$  von TEMP-H], 1,62–1,69 [m, 4 H,  $\text{CH}_2$  von TEMP-H], 7,27–7,73 [m, 20 H,  $\text{H}_{\text{phenyl}}$ ].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / ppm = 28,6 [d,  $^2J_{\text{P,P}} = 38,3$  Hz, 40 %,  $[(\text{OC})_5\text{Mo}\{\text{Ph}_2\text{P}-\text{O}-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}]]$ ], 123,6 [s, 20 %,  $[(\text{OC})_5\text{Mo}(\text{Ph}_2\text{POH})]]$ ], 153,1 [d,  $^2J_{\text{P,P}} = 38,3$  Hz, 40 %,  $[(\text{OC})_5\text{Mo}\{\text{Ph}_2\text{P}-\text{O}-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}]]$ ].

### 5.7.10 Reaktion von Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}wolfram(0) mit Thiophenol



**Schema 5.36:** Reaktion von Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}wolfram(0) mit Thiophenol in Toluol bei 80 °C für 2 h.

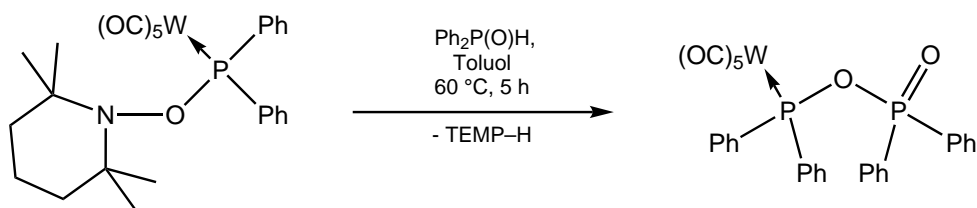
#### Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

Chemikalie	<i>M</i> / g/mol	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / mg	$\rho$ / g/mL	<i>V</i> / mL
Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}wolfram(0)	665,32	0,1	67		
Thiophenol	110,19	0,2	22	1,08	0,02
Toluol	92,14				0,5

#### Durchführung:

In einem 10 mL-SCHLENKROHR wurden 67 mg (0,1 mmol) Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}wolfram(0) in 0,5 mL Toluol gelöst und anschließend mit 0,02 mL (0,2 mmol, 2 Äq.) Thiophenol versetzt. Die Lösung wurde dann für 2 h auf 80 °C erhitzt, wobei sie sich tiefbraun färbte. Anschließend wurde die Lösung mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie vermessen. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.36 gezeigt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz):  $\delta$  / ppm = 29,6 [d,  $^2J_{\text{P,P}} = 44,5$  Hz, 3 %, [(OC)<sub>5</sub>W{Ph<sub>2</sub>P–O–P(O)Ph<sub>2</sub>}], 76,6 [s<sub>Sat</sub>,  $^1J_{\text{W,P}} = 260,1$  Hz, 77 %, [TEMPH<sub>2</sub>][(OC)<sub>5</sub>W(Ph<sub>2</sub>P–O)]], 126,8 [d,  $^2J_{\text{P,P}} = 44,5$  Hz, 3 %, [(OC)<sub>5</sub>W{Ph<sub>2</sub>P–O–P(O)Ph<sub>2</sub>}], 129,2 [s, 6 %, [(OC)<sub>5</sub>W]<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>P–O–PPh<sub>2</sub>)].

**5.7.11 Reaktion von Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}wolfram(0) mit Diphenylphosphanoxid**


**Schema 5.37:** Reaktion von Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan} wolfram(0) mit Diphenylphosphanoxid in Toluol bei 60 °C für 5 h.

**Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:**

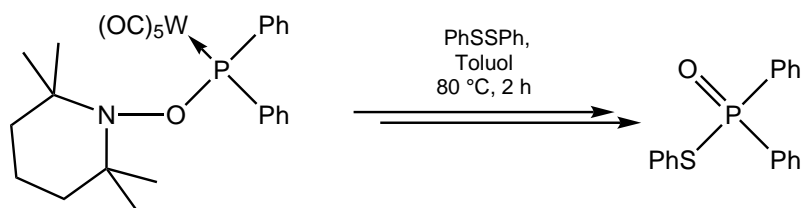
Chemikalie	<i>M</i> / g/mol	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / mg	<i>V</i> / mL
Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan} wolfram(0)	665,32	0,05	33	
Diphenylphosphanoxid	202,19	0,05	10	
Toluol	92,14			0,5

**Durchführung:**

Ein YOUNG-NMR-Rohr wurde mit 33 mg (0,05 mmol) Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan} wolfram(0) und 10 mg (0,05 mmol) Diphenylphosphanoxid befüllt. Anschließend wurden 0,5 mL Toluol dazugegeben und die Lösung für 5 h auf 60 °C erhitzt, was eine Braunfärbung bewirkte. Danach wurde die Lösung mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie vermessen. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.37 gezeigt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz):  $\delta$  / ppm = 27,8 [d,  $^2J_{\text{P,P}} = 38,8$  Hz, 45 %, [(OC)<sub>5</sub>W{Ph<sub>2</sub>P–O–P(O)Ph<sub>2</sub>}]],  
 126,7 [d<sub>Sat</sub>,  $^2J_{\text{P,P}} = 38,8$  Hz,  $^1J_{\text{W,P}} = 296,6$  Hz, 45 %, [(OC)<sub>5</sub>W{Ph<sub>2</sub>P–O–P(O)Ph<sub>2</sub>}]],  
 138,3 [s, 5 %, Edukt].

### 5.7.12 Reaktion von Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidin)oxy]diphenylphosphan}wolfram(0) mit Diphenyldisulfid



**Schema 5.38:** Reaktion von Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidin)oxy]diphenylphosphan}wolfram(0) mit Diphenyldisulfid in Toluol bei 80 °C für 2 h.

#### Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

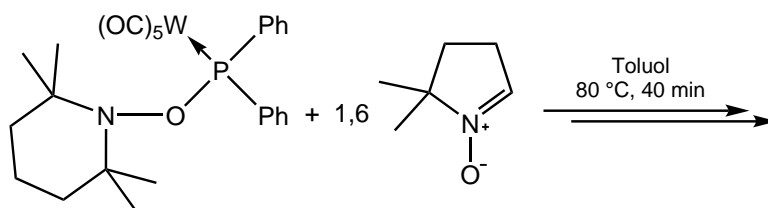
Chemikalie	<i>M</i> / g/mol	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / mg	<i>V</i> / mL
Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidin)oxy]diphenylphosphan}wolfram(0)	665,32	0,1	67	
Diphenyldisulfid	218,33	0,1	22	
Toluol	92,14			0,5

#### Durchführung:

Eine Lösung aus 67 mg (0,1 mmol) Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidin)oxy]diphenylphosphan}wolfram(0) in 0,5 mL Toluol wurde in ein YOUNG-NMR-Rohr gefüllt und dann mit 22 mg (0,1 mmol) Diphenyldisulfid versetzt. Nach 1 d bei RT zeigte die Lösung eine blaue Färbung. Ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte jedoch keine Veränderung. Die Lösung wurde dann für 2 h auf 80 °C erhitzt, wobei sich die Lösung braun färbte. Anschließend wurde die Lösung mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie vermessen. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.38 gezeigt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz):  $\delta$  / ppm = 27,9 [d,  $^2J_{\text{P,P}} = 38,1$  Hz, 15 %, [(OC) $_5$ W{Ph $_2$ P–O–P(O)Ph $_2$ }], 38,3 [s, 61 %, Ph $_2$ P(O)SPh], 126,7 [d $_{\text{Sat}}$ ,  $^2J_{\text{P,P}} = 38,1$  Hz,  $^1J_{\text{W,P}} = 294,7$  Hz, 15 %, [(OC) $_5$ W{Ph $_2$ P–O–P(O)Ph $_2$ }], 128,2 [s, 7 %, [(OC) $_5$ W] $_2$ (Ph $_2$ P–O–PPh $_2$ )].

### 5.7.13 Reaktion von Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}wolfram(0) mit DMPO



**Schema 5.39:** Reaktion von Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}wolfram(0) mit DMPO in Toluol bei 80 °C für 40 min.

#### Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

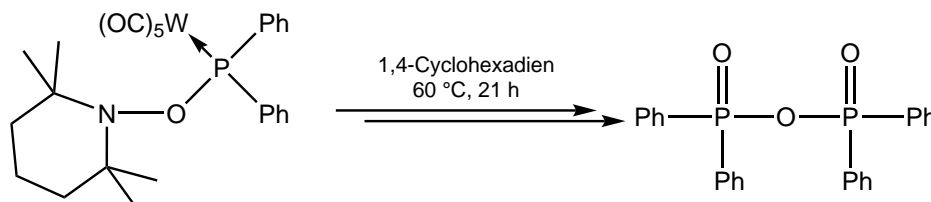
Chemikalie	$M / \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	$n / \text{mmol}$	$m / \text{mg}$	$\rho / \frac{\text{g}}{\text{mL}}$	$V / \text{mL}$
Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}wolfram(0)	665,32	0,1	67		
5,5-Dimethyl-1-pyrrolin- <i>N</i> -oxid	113,16	0,16	18	1,02	0,018
Toluol	92,14				0,5

#### Durchführung:

In einem YOUNG-NMR-Rohr wurden 67 mg (0,1 mmol) Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}wolfram(0) in 0,5 mL Toluol gelöst und dann mit 18  $\mu\text{L}$  (0,16 mmol, 1,6 Äq.) DMPO versetzt. Die Lösung wurde dann für 40 min auf 80 °C erhitzt, wobei sie sich hellbraun färbte. Anschließend wurde die Lösung mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie vermessen. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.39 gezeigt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz):  $\delta / \text{ppm} = 14,5$  [s, 10 %], 17,6 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{P,C}} = 108,9$  Hz, 60 %], 26,3 [s, 10 %], 40,6 [s, 7 %], 138,5 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 287,1$  Hz, 6 %, Edukt].

### 5.7.14 Reaktion von Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}wolfram(0) in 1,4-Cyclohexadien



**Schema 5.40:** Reaktion von Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}wolfram(0) in 1,4-Cyclohexadien bei 60 °C für 21 h.

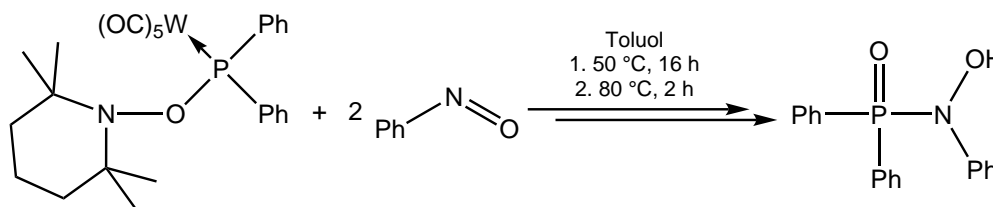
**Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:**

Chemikalie	<i>M</i> / g/mol	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / mg	$\rho$ / g/mL	<i>V</i> / mL
Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}wolfram(0)	665,32	0,2	133		
1,4-Cyclohexadien	80,13	12	962	0,86	1,11

**Durchführung:**

133 mg (0,2 mmol) Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}wolfram(0) wurden in einem 10 mL-SCHLENKROHR in 1,11 mL 1,4-Cyclohexadien gelöst. Die Lösung wurde dann für 21 h auf 60 °C erhitzt. Sie nahm dabei eine dunkelrote Farbe an. Anschließend wurde die Lösung mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie vermessen. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.40 gezeigt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz):  $\delta$  / ppm = 27,9 [d,  $^2J_{\text{P,P}} = 38,3$  Hz, 3 %,  $[(\text{OC})_5\text{W}\{\text{Ph}_2\text{P}-\text{O}-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}]$ ], 32,0 [br s, 56 %, wahrscheinlich  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})-\text{O}-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ ], 126,8 [d,  $^2J_{\text{P,P}} = 44,5$  Hz, 3 %,  $[(\text{OC})_5\text{W}\{\text{Ph}_2\text{P}-\text{O}-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}]$ ], 128,3 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 301,0$  Hz,  $^3J_{\text{W,P}} = 1,4$  Hz, 18 %,  $[(\text{OC})_5\text{W}]_2(\text{Ph}_2\text{P}-\text{O}-\text{PPh}_2)$ ].

**5.7.15 Reaktion von Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}wolfram(0) mit Nitrosobenzol**

**Schema 5.41:** Reaktion von Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}wolfram(0) mit Nitrosobenzol in Toluol beim Erhitzen auf bis zu 80 °C.

**Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:**

Chemikalie	<i>M</i> / g/mol	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / mg	<i>V</i> / mL
Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}wolfram(0)	665,32	0,1	66	
Nitrosobenzol (Dimer)	214,22	0,1	21	
Toluol	92,14			0,5

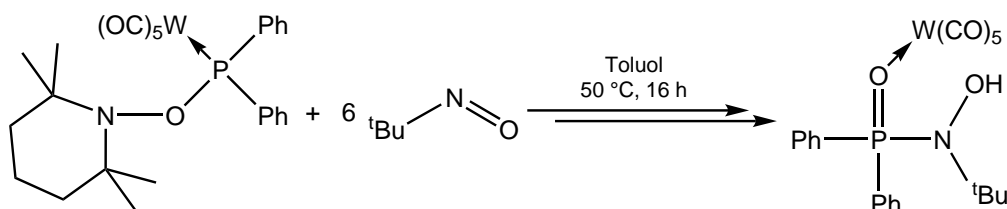
**Durchführung:**

66 mg (0,1 mmol) Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}wolfram(0) und 21 mg (0,1 mmol, 2 Äq.) Nitrosobenzol-Dimer wurden in ein YOUNG-NMR-Rohr gefüllt und dieses

im Anschluss mit 0,5 mL Toluol befüllt. Die entstandene Lösung hatte eine türkis-grüne Farbe. Das NMR-Rohr wurde erst für 16 h auf 50 °C erhitzt und dann noch einmal nach Kontrolle des Reaktionsfortschrittes mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie für 2 h auf 80 °C. Von der braunen Lösung wurde dann ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.41 gezeigt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz):  $\delta$  / ppm = 23,2 [br s, 11 %,  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{-N}(\text{OH})\text{Ph}$ ], 27,1 [d,  $^2J_{\text{P,P}} = 38,3$  Hz, 20 %,  $[(\text{OC})_5\text{W}\{\text{Ph}_2\text{P-O-P}(\text{O})\text{Ph}_2\}]]$ ], 34 [br s, 40 %, nicht identifiziert], 126,1 [ $d_{\text{Sat}}$ ,  $^2J_{\text{P,P}} = 38,3$  Hz,  $^1J_{\text{W,P}} = 295,1$  Hz, 20 %,  $[(\text{OC})_5\text{W}\{\text{Ph}_2\text{P-O-P}(\text{O})\text{Ph}_2\}]]$ ].

### 5.7.16 Reaktion von Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy)diphenylphosphan}wolfram(0) mit *tert*-Nitrosobutan



**Schema 5.42:** Reaktion von Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy)diphenylphosphan}wolfram(0) mit 6 Äq. *tert*-Nitrosobutan in Toluol bei 50 °C für 16 h.

#### Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

Chemikalie	<i>M</i> / g/mol	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / mg	<i>V</i> / mL
Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy)diphenylphosphan}wolfram(0)	665,32	0,1	66	
<i>tert</i> -Nitrosobutan (Dimer)	174,24	0,3	52	
Toluol	92,14			0,5

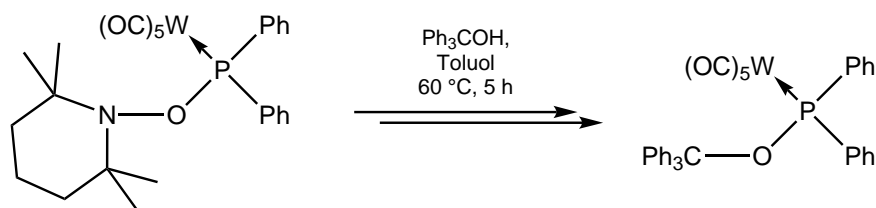
#### Durchführung:

In ein YOUNG-NMR-Rohr wurden 66 mg (0,1 mmol) Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy)diphenylphosphan}wolfram(0) und 52 mg (0,3 mmol, 6 Äq.) *tert*-Nitrosobutan-Dimer gefüllt und anschließend in 0,5 mL Toluol gelöst, was zu einer türkis-grünen Farbe der Lösung führte. Das NMR-Rohr wurde für 16 h auf 50 °C erhitzt, wobei sich die Lösung braun färbte. Dann wurde ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung aufgenommen. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.42 gezeigt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz):  $\delta$  / ppm = 16,7 [s, 25 %, nicht identifiziert], 47,4 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^2J_{\text{W,P}} = 10,7$  Hz, 34 %,  $[(\text{OC})_5\text{W}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{-N}(\text{OH})\text{tBu}\}]]$ ], 137,7 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 287,3$  Hz, 19 %, Edukt].



### 5.7.17 Reaktion von Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}wolfram(0) mit Triphenylmethanol



**Schema 5.43:** Reaktion von Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}wolfram(0) mit Triphenylmethanol in Toluol bei 60 °C für 5 h.

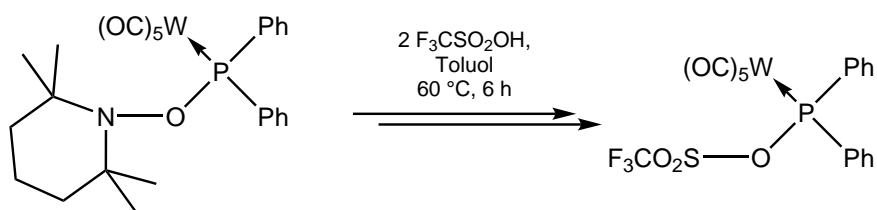
#### Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

Chemikalie	<i>M</i> / g/mol	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / mg	<i>V</i> / mL
Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}wolfram(0)	665,32	0,05	33	
Triphenylmethanol	260,33	0,05	13	
Toluol	92,14			0,5

#### Durchführung:

In ein YOUNG-NMR-Rohr wurden 33 mg (0,05 mmol) Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}wolfram(0) und 13 mg (0,05 mmol) Triphenylmethanol gefüllt und dann in 0,5 mL Toluol gelöst. Die entstandene Lösung wurde für 5 h auf 60 °C erhitzt, was eine Braunfärbung bewirkte. Von der Lösung wurde dann ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.43 gezeigt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz):  $\delta$  / ppm = 28,0 [d,  $^2J_{\text{P,P}} = 39,6$  Hz, 10 %, [(OC)<sub>5</sub>W{Ph<sub>2</sub>P–O–P(O)Ph<sub>2</sub>}], 113,4 [<sub>Sat</sub>,  $^1J_{\text{W,P}} = 291,6$  Hz, 60 %, [(OC)<sub>5</sub>W(Ph<sub>2</sub>POCPh<sub>3</sub>)], 127,4 [d,  $^2J_{\text{P,P}} = 39,6$  Hz, 10 %, [(OC)<sub>5</sub>W{Ph<sub>2</sub>P–O–P(O)Ph<sub>2</sub>}], 128,1 [s, 6 %, [(OC)<sub>5</sub>W]<sub>2</sub>(Ph<sub>2</sub>P–O–PPh<sub>2</sub>)], 138,3 [<sub>Sat</sub>,  $^1J_{\text{W,P}} = 287,2$  Hz, 10 %, Edukt].

**5.7.18 Reaktion von Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}wolfram(0) mit Trifluormethansulfonsäure**


**Schema 5.44:** Reaktion von Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}wolfram(0) mit Trifluormethansulfonsäure in Toluol bei 60 °C für 6 h.

**Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:**

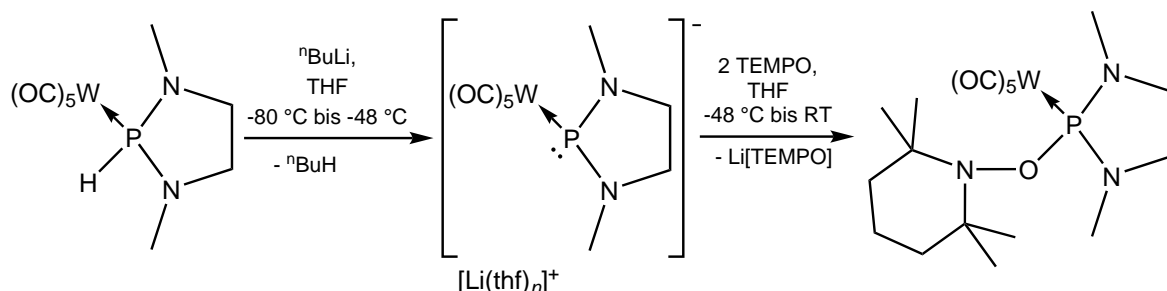
Chemikalie	<i>M</i> / g/mol	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / mg	$\rho$ / g/mL	<i>V</i> / mL
Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}wolfram(0)	665,32	0,05	33		
Trifluormethansulfonsäure	150,08	0,1	15	1,70	0,009
Toluol	92,14				0,5

**Durchführung:**

In einem YOUNG-NMR-Rohr wurden 33 mg (0,05 mmol) Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}wolfram(0) in 0,5 mL Toluol gelöst und dann mit 9  $\mu$ L (0,1 mmol, 2 Äq.) Trifluormethansulfonsäure versetzt, was eine Grünfärbung der Lösung bewirkte. Ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung zeigte keine Umsetzung des Eduktes, weshalb die Lösung für 6 h auf 60 °C erhitzt wurde, die sich dabei braun färbte. Anschließend wurde die Lösung mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie vermessen. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.44 gezeigt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz):  $\delta$  / ppm = 40,5 [br s, 22 %, nicht identifiziert], 51,5 [s, 10 %, nicht identifiziert], 138,2 [s, 6 %, Edukt], 166,2 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 305,5$  Hz, 51 %, [(OC)<sub>5</sub>W{Ph<sub>2</sub>PO(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)}]]].

## 5.7.19 Reaktion von Lithium[pentacarbonyl(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan-2-ido)wolfram(0)] mit TEMPO



**Schema 5.45:** Reaktion von Lithium[pentacarbonyl(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan-2-ido)wolfram(0)] mit TEMPO in THF.

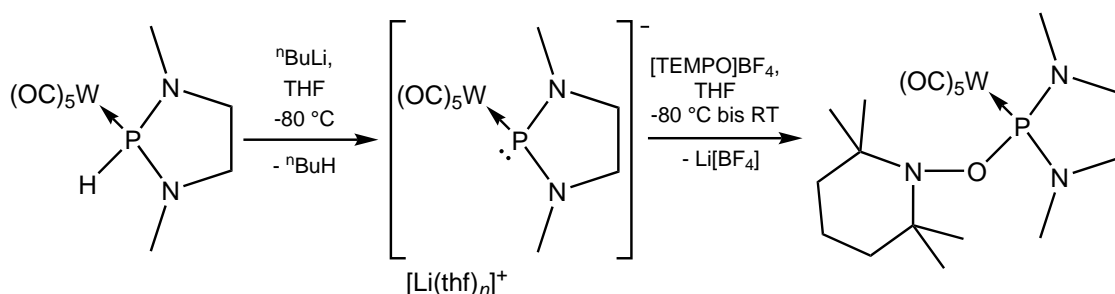
## Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

Chemikalie	<i>M</i> / g/mol	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / mg	<i>c</i> / mol/L	<i>V</i> / mL
Pentacarbonyl(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan)wolfram(0)	442,01	0,1	44		
<i>n</i> -Butyllithium in <i>n</i> -Hexan	64,05	0,11		1,6	0,07
TEMPO	156,25	0,2	31		
THF	72,11				1

## Durchführung:

44 mg (0,1 mmol) Pentacarbonyl(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan)wolfram(0) wurden in einem 10 mL-SCHLENKROHR in 0,5 mL THF gelöst und auf  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Anschließend wurden unter Rühren 0,07 mL (0,11 mmol, 1,1 Äq.) einer 1,6-molaren Lösung *n*-Butyllithium in *n*-Hexan zu der farblosen Lösung hinzugefügt, woraufhin sich diese orange färbte. Nach 50 min wurde eine Lösung aus 31 mg (0,2 mmol, 2 Äq.) TEMPO in 0,5 mL THF bei  $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$  zugegeben und die Lösung langsam auf RT gebracht. Nach 18 h wurde die gelbe Lösung mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie vermessen. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.45 gezeigt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz):  $\delta$  / ppm = 27,5 [s, 12 %, nicht identifiziert],  
 40,1 [s<sub>Sat</sub>,  $^1J_{\text{W,P}} = 232,1$  Hz, 23 %, [((OC)<sub>5</sub>W)<sub>2</sub>((Me)N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(Me))P<sub>2</sub>]],  
 96,1 [s, 14 %, ((N(Me)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(Me))P)<sub>2</sub>],  
 132,2 [s<sub>Sat</sub>,  $^1J_{\text{W,P}} = 341,6$  Hz, 46 %, [(OC)<sub>5</sub>W((Me)N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(Me))POTEMP]].

5.7.20 Reaktion von Lithium[pentacarbonyl(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan-2-ido)wolfram(0)] mit [TEMPO]BF<sub>4</sub>


**Schema 5.46:** Reaktion von Lithium[pentacarbonyl(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan-2-ido)wolfram(0)] mit [TEMPO]BF<sub>4</sub> in THF.

## Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

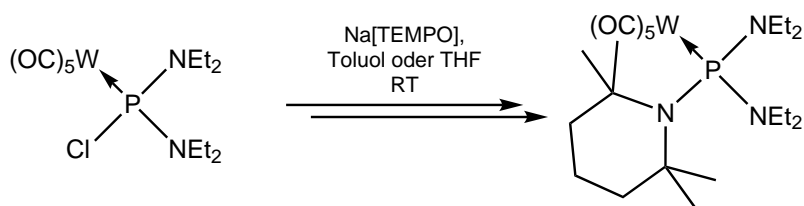
Chemikalie	<i>M</i> / g/mol	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / mg	<i>c</i> / mol/l	<i>V</i> / mL
Pentacarbonyl(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan)wolfram(0)	442,01	0,1	44		
<i>n</i> -Butyllithium in <i>n</i> -Hexan	64,05	0,11		1,6	0,07
[TEMPO]BF <sub>4</sub>	243,05	0,1	24		
THF	72,11				1

## Durchführung:

Eine Lösung aus 44 mg (0,1 mmol) Pentacarbonyl(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan)wolfram(0) in 0,5 mL THF wurde in einem 10 mL-SCHLENKROHR in 0,5 mL auf  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und unter Rühren mit 0,07 mL (0,11 mmol, 1,1 Äq.) einer 1,6-molaren Lösung *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt, woraufhin sich die Farbe der Lösung zu orange änderte. Nach 10 min wurden 24 mg (0,1 mmol) [TEMPO]BF<sub>4</sub> zugegeben, was eine Gelbfärbung nach sich zog. Nach 2 h wurde das Kältebad bei  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  entfernt und die Lösung erneut nach 1 h per  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie vermessen. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.46 gezeigt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz):  $\delta$  / ppm = 40,1 [s, 7 %,  $[(\text{OC})_5\text{W}]_2\{(\text{Me})\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{Me})\text{P}\}_2$ ], 53,7 [s, 14 %, nicht identifiziert], 96,0 [s, 14 %,  $((\text{N}(\text{Me})(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{Me}))\text{P})_2$ ], 132,2 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 341,2\text{ Hz}$ , 56 %,  $[(\text{OC})_5\text{W}\{(\text{Me})\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{Me})\}\text{POTEMP}]$ ].

### 5.7.21 Reaktion von Pentacarbonyl[chlorobis(diethylamino)phosphan]wolfram(0) mit Na[TEMPO]



**Schema 5.47:** Reaktion von Pentacarbonyl[chlorobis(diethylamino)phosphan]wolfram(0) mit Na[TEMPO] in Toluol bzw. THF.

#### Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

Chemikalie	<i>M</i> / g/mol	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / mg	<i>V</i> / mL
Pentacarbonyl[chlorobis(diethylamino)-phosphan]wolfram(0)	534,58	0,16	83	
Natrium(2,2,6,6-tetramethylpiperidinolat)	179,24	0,16	28	
Toluol	92,14			1,5
<i>oder:</i>				
Pentacarbonyl[chlorobis(diethylamino)-phosphan]wolfram(0)	534,58	0,1	54	
Natrium(2,2,6,6-tetramethylpiperidinolat)	179,24	0,1	19	
THF	72,11			1

#### Durchführung:

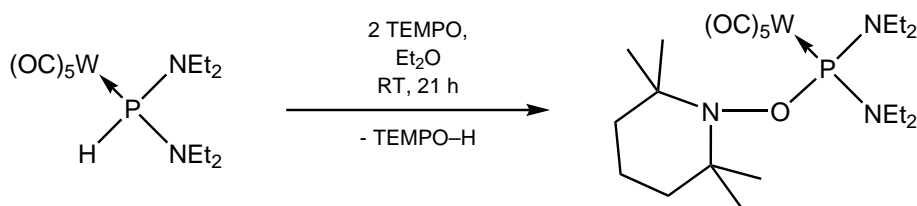
In einem 10 mL-SCHLENKROHR wurde eine orange Lösung aus 83 mg (0,16 mmol) Pentacarbonyl[chlorobis(diethylamino)phosphan]wolfram(0) in 1,5 mL Toluol zu 28 mg (0,16 mmol) Na[TEMPO] gegeben. Nach 17 h wurde eine Probe für eine  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messung entnommen.

Im Fall von THF als Lösungsmittel wurde eine Lösung aus 54 mg (0,1 mmol) Pentacarbonyl[chlorobis(diethylamino)phosphan]wolfram(0) in 1 mL THF zu 19 mg (0,1 mmol) Na[TEMPO] gegeben. Die dunkelorange Lösung wurde nach 1,5 h per  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie vermessen. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.47 dargestellt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz, Toluol):  $\delta$  / ppm = 148,1 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 349,0$  Hz, 82 %, Edukt], 175,8 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 335,1$  Hz, 14 %, vermutlich  $[(\text{OC})_5\text{W}\{(\text{NEt}_2)_2\text{PTEMP}}]$ ].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz, THF):  $\delta$  / ppm = 19,4 [s, 11 %, nicht identifiziert], 102,2 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 305,6$  Hz, 35 %, nicht identifiziert], 148,3 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 348,8$  Hz, 42 %, Edukt], 174,5 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 329,7$  Hz, 12 %, vermutlich  $[(\text{OC})_5\text{W}\{(\text{NEt}_2)_2\text{PTEMP}}]$ ].

### 5.7.22 Reaktion von Pentacarbonyl[bis(diethylamino)phosphan]wolfram(0) mit TEMPO



Schema 5.48: Reaktion von **54** mit TEMPO in Et<sub>2</sub>O.

#### Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

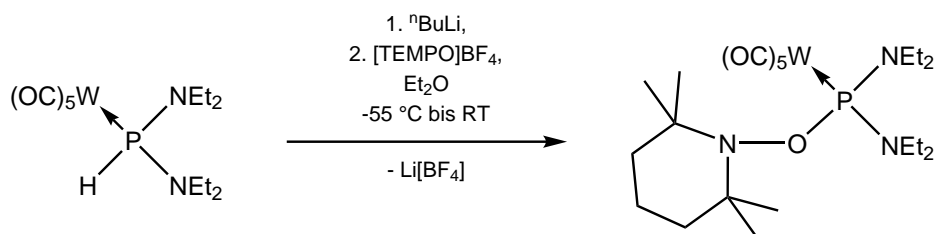
Chemikalie	<i>M</i> / g/mol	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / mg	<i>V</i> / mL
Pentacarbonyl[bis(diethylamino)phosphan]wolfram(0)	500,13	0,18	89	
TEMPO	156,25	0,36	56	
Diethylether	74,12			0,5

#### Durchführung:

In einem YOUNG-NMR-Rohr wurden 89 mg (0,18 mmol) Pentacarbonyl[bis(diethylamino)phosphan]-wolfram(0) mit 56 mg (0,36 mmol, 2 Äq.) TEMPO in 0,5 mL Et<sub>2</sub>O gelöst. Nach 21 h wurde die rötliche Lösung mittels <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie vermessen. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.48 gezeigt.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121,51 MHz): δ / ppm = 22,9 [s, 24 %, vermutlich (Et<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>P(O)TEMP],  
 84,8 [s<sub>Sat</sub>, <sup>1</sup>J<sub>W,P</sub> = 278,3 Hz, 60 %, Edukt],  
 159,1 [s<sub>Sat</sub>, <sup>1</sup>J<sub>W,P</sub> = 351,7 Hz, 11 %, vermutlich [(OC)<sub>5</sub>W{(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>POTEMP}]].

### 5.7.23 Reaktion von Lithium{pentacarbonyl[bis(diethylamino)phosphanido]wolfram(0)} mit [TEMPO]BF<sub>4</sub>



Schema 5.49: Reaktion von Lithium{pentacarbonyl[bis(diethylamino)phosphanido]wolfram(0)} mit [TEMPO]BF<sub>4</sub> in THF.

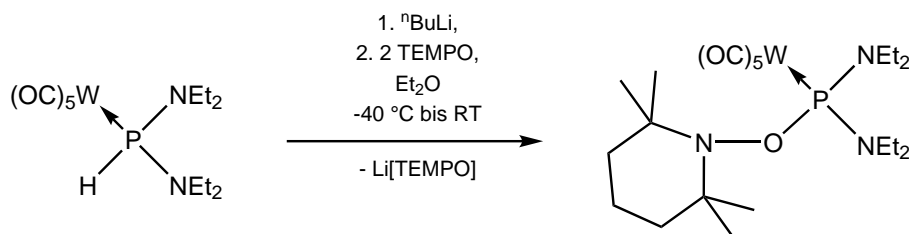
**Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:**

Chemikalie	<i>M</i> / g/mol	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / mg	<i>c</i> / mol/L	<i>V</i> / mL
Pentacarbonyl[bis(diethylamino)phosphan]wolfram(0)	500,13	0,1	51		
<i>n</i> -Butyllithium in <i>n</i> -Hexan	64,05	0,11		1,6	0,07
[TEMPO]BF <sub>4</sub>	243,05	0,1	25		
THF	72,11				1

**Durchführung:**

In 1 mL THF wurden in einem 10 mL-SCHLENKROHR 51 mg (0,1 mmol) Pentacarbonyl[bis(diethylamino)phosphan]wolfram(0) gelöst und die entstandene Lösung auf  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Durch die Zugabe von 0,07 mL (0,11 mmol, 1,1 Äq.) einer 1,6-molaren Lösung *n*-Butyllithium in *n*-Hexan wurde die Lösung orange. Nach 50 min wurde das [TEMPO]BF<sub>4</sub> (25 mg, 0,1 mmol) bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  dazugegeben, woraufhin sich die Lösung rot färbte. Nachdem die Temperatur der Lösung binnen 5 h  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  erreicht hatte, wurde von der orangen Lösung eine Probe zur Vermessung mittels <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie entnommen. Das Reaktionsschema ist in Schema 3.37 gezeigt.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121,51 MHz):  $\delta$  / ppm = 79,2 [*s*<sub>Sat</sub>, <sup>1</sup>*J*<sub>W,P</sub> = 277,7 Hz, 48 %, Edukt], 156,3 [*s*<sub>Sat</sub>, <sup>1</sup>*J*<sub>W,P</sub> = 350,5 Hz, 37 %, vermutlich [(OC)<sub>5</sub>W{(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>POTEMP}]].

**5.7.24 Reaktion von Lithium{pentacarbonyl[bis(diethylamino)phosphanido]wolfram(0)} mit TEMPO**

**Schema 5.50:** Reaktion von Lithium{pentacarbonyl[bis(diethylamino)phosphanido]wolfram(0)} mit TEMPO in THF.

**Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:**

Chemikalie	<i>M</i> / g/mol	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / mg	<i>c</i> / mol/L	<i>V</i> / mL
Pentacarbonyl[bis(diethylamino)phosphan]wolfram(0)	500,13	0,2	101		
TEMPO	156,25	0,44	69		
<i>n</i> -Butyllithium in <i>n</i> -Hexan	64,05	0,22		1,6	0,15
THF	72,11				2

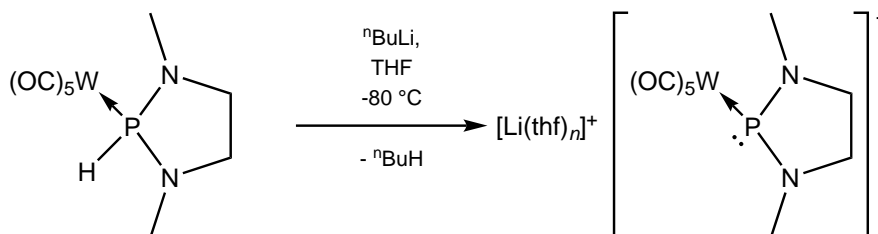
**Durchführung:**

In einem 10 mL-SCHLENKROHR wurden 101 mg (0,2 mmol) Pentacarbonyl[bis(diethylamino)phosphan]-wolfram(0) in 1,5 mL THF gelöst und auf  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Anschließend wurden unter Rühren 0,15 mL (0,22 mmol, 1,1 Äq.) einer 1,6-molaren Lösung *n*-Butyllithium in *n*-Hexan zu der gelben Lösung hinzugefügt, woraufhin sich diese orange färbte. Nach 20 min wurde eine Lösung aus 69 mg (0,44 mmol, 2,2 Äq.) TEMPO in 0,5 mL THF bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  zugegeben und die entstandene rot-orange Lösung langsam auf RT gebracht. Nach 1,5 h wurde die gelbe Lösung mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie vermessen. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.50 gezeigt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz, nach 1,5 h):  $\delta / \text{ppm} = 108,1$  [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 232,1 \text{ Hz}$ , 29 %, nicht identifiziert], 156,4 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 349,8 \text{ Hz}$ , 57 %, [(OC)<sub>5</sub>W{(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>POTEMP}]]].

$^{31}\text{P}$ -NMR (121,51 MHz, nach 1,5 h):  $\delta / \text{ppm} = 108,1$  [dq<sub>int</sub><sub>Sat</sub>,  $^1J_{\text{P,H}} = 372,4 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{P,H}} = 8 \text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 232,1 \text{ Hz}$ , 29 %, nicht identifiziert], 156,4 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 349,8 \text{ Hz}$ , 57 %, [(OC)<sub>5</sub>W{(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>POTEMP}]]].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz, nach 68 h):  $\delta / \text{ppm} = 104,2$  [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 313,9 \text{ Hz}$ , 70 %, nicht identifiziert], 156,4 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 349,8 \text{ Hz}$ , 10 %, [(OC)<sub>5</sub>W{(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>POTEMP}]]].

**5.7.25 Erzeugung von Lithium[pentacarbonyl(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan-2-ido)wolfram(0)]**


**Schema 5.51:** Reaktionsschema zur Erzeugung von Lithium[pentacarbonyl(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan-2-ido)wolfram(0)] bei tiefer Temperatur in THF.

**Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:**

Chemikalie	$M / \text{g/mol}$	$n / \text{mmol}$	$m / \text{mg}$	$c / \text{mol/l}$	$V / \text{mL}$
Pentacarbonyl(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan)wolfram(0)	442,01	0,1	44		
<i>n</i> -Butyllithium in <i>n</i> -Hexan	64,05	0,11		1,6	0,07
THF	72,11				1



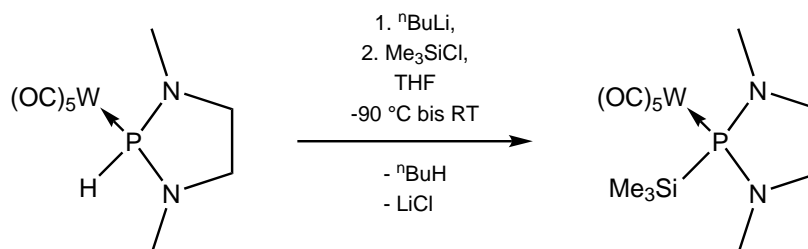
**Durchführung:**

In einem 10 mL-SCHLENKROHR wurden 44 mg (0,1 mmol) Pentacarbonyl(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan)wolfram(0) in 1 mL THF gelöst und auf  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden unter Rühren 0,07 mL (0,11 mmol, 1,1 Äq.) einer 1,6-molaren Lösung *n*-Butyllithium in *n*-Hexan zu der farblosen Lösung hinzugefügt, woraufhin sich diese orange färbte. Nach 1 h hatte die Mischung eine Temperatur von  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  erreicht und wurde wieder auf  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt, damit die Hälfte der entstandenen Lösung in ein, unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) ausgeheiztes und anschließend mit Argon gefülltes und auf  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühltes, NMR-Rohr mittels Kanüle transferiert werden konnte. Das NMR-Rohr wurde gekühlt zur Vermessung in einem NMR-Spektrometer gebracht und dort mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie vermessen. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.51 dargestellt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz):  $\delta$  / ppm = 34,0 [s, 24 %, nicht identifiziert], 246,1 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 51,5$  Hz, 66 %,  $\text{Li}[(\text{OC})_5\text{W}\{(\text{Me})\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{Me})\text{P}\}]$ ].

$^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR (116,64 MHz):  $\delta$  / ppm =  $-0,24$  [br s].

### 5.7.26 Reaktion von Lithium[pentacarbonyl(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan-2-ido)wolfram(0)] mit Trimethylsilylchlorid



**Schema 5.52:** Reaktion von Lithium[pentacarbonyl(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan-2-ido)wolfram(0)] mit Trimethylsilylchlorid in THF.

**Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:**

Chemikalie	$M$ / g/mol	$n$ / mmol	$m$ / mg	$c$ / mol/L	$\rho$ / g/mL	$V$ / mL
Pentacarbonyl(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan)wolfram(0)	442,01	0,1	44			
<i>n</i> -Butyllithium in <i>n</i> -Hexan	64,05	0,11		1,6		0,07
Trimethylsilylchlorid	108,64	0,1	11		0,85	0,013
THF	72,11					1

**Durchführung:**

Zu einer sich in einem 10 mL-SCHLENKROHR befindenden Lösung aus 44 mg (0,1 mmol) Pentacarbonyl(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan)wolfram(0) in 1 mL THF wurden nach dem Abkühlen auf  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$

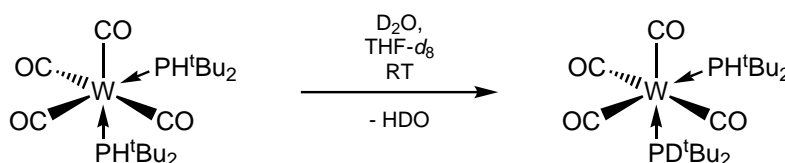
0,07 mL (0,11 mmol, 1,1 Äq.) einer 1,6-molaren Lösung *n*-Butyllithium in *n*-Hexan zugetropft. Die entstandene orange Lösung wurde nach 20 min mit 13  $\mu\text{L}$  (0,1 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  versetzt, wobei die Farbe nach Gelb wechselte. Nach 21 h wurde eine Probe mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie vermessen. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.52 dargestellt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz):  $\delta / \text{ppm} = 52,9$  [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 245,5 \text{ Hz}$ , 29 %, Isomer 1 (nicht identifiziert)], 53,7 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 246,2 \text{ Hz}$ , 17 %, Isomer 2 (nicht identifiziert)], 113,5 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 350,7 \text{ Hz}$ , 46 %, [(OC) $_5$ W((Me)N(CH $_2$ ) $_2$ N(Me))PSiMe $_3$ )].

$^{31}\text{P}$ -NMR (121,51 MHz):  $\delta / \text{ppm} = 52,9$  [ $d_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{P,H}} = 356,4 \text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 245,5 \text{ Hz}$ , 29 %, Isomer 1 (nicht identifiziert)], 53,7 [ $d_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{P,H}} = 353,3 \text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 246,2 \text{ Hz}$ , 17 %, Isomer 2 (nicht identifiziert)], 113,5 [ $m_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 350,7 \text{ Hz}$ , 46 %, [(OC) $_5$ W((Me)N(CH $_2$ ) $_2$ N(Me))PSiMe $_3$ )].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -DEPT20-NMR (59,62 MHz):  $\delta / \text{ppm} = 6,5$  [s, Isomer 2 (nicht identifiziert)], 6,9 [s, Isomer 1 (nicht identifiziert)], 11,0 [d,  $^1J_{\text{P,Si}} = 24,4 \text{ Hz}$ , [(OC) $_5$ W((Me)N(CH $_2$ ) $_2$ N(Me))PSiMe $_3$ )], 30,5 [s,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ].

### 5.7.27 Teilweises Deuterieren von *cis*-Tetracarbonylbis(di-*tert*-butylphosphan)wolfram(0)



**Schema 5.53:** Reaktionsschema der Umsetzung von *cis*-Tetracarbonylbis(di-*tert*-butylphosphan)wolfram(0) mit schwerem Wasser in THF- $d_8$ .

#### Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

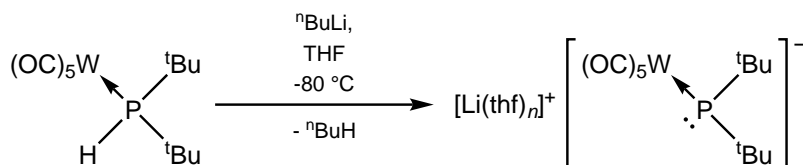
Chemikalie	$M / \text{g/mol}$	$n / \text{mmol}$	$m / \text{mg}$	$\rho / \text{g/mL}$	$V / \text{mL}$
<i>cis</i> -Tetracarbonylbis(di- <i>tert</i> -butylphosphan)wolfram(0)	588,31	0,11	65		
Schweres Wasser	20,03	7,20	0,14	1,11	0,13
THF- $d_8$	80,16				0,5

#### Synthese und Aufreinigung:

Ein NMR-Rohr wurde mit einer Lösung aus 65 mg (0,1 mmol) *cis*-Tetracarbonylbis(di-*tert*-butylphosphan)wolfram(0) in 0,5 mL THF- $d_8$  gefüllt und mit 0,13 mL (7,2 mmol, 65 Äq.)  $\text{D}_2\text{O}$  versetzt. Nach 5 d wurde ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Es wurden nur wenige Prozent in das gewünschte Produkt umgewandelt. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.53 dargestellt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (283,55 MHz):  $\delta$  / ppm = 51,6 [dt,  $^2J_{\text{P,P}} = 20,7$  Hz,  $^1J_{\text{P,D}} = 46,3$  Hz, 6 %, [W]PD], 53,0 [ $d_{\text{Sat}}$ ,  $^2J_{\text{P,P}} = 20,7$  Hz,  $^1J_{\text{W,P}} = 211,6$  Hz, 6 %, [W]PH].

### 5.7.28 Erzeugung von Lithium[pentacarbonyl(di-*tert*-butylphosphanido)wolfram(0)]



**Schema 5.54:** Reaktionsschema der Erzeugung von Lithium[pentacarbonyl(di-*tert*-butylphosphanido)wolfram(0)] bei tiefer Temperatur in THF.

#### Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

Chemikalie	$M$ / g/mol	$n$ / mmol	$m$ / mg	$c$ / mol/L	$V$ / mL
Pentacarbonyl(di- <i>tert</i> -butylphosphan)wolfram(0)	470,10	0,1	47		
<i>n</i> -Butyllithium in <i>n</i> -Hexan	64,05	0,11		1,6	0,07
THF	72,11				1

#### Synthese und Aufreinigung:

In einem 10 mL-SCHLENKROHR wurden 47 mg (0,1 mmol) Pentacarbonyl(di-*tert*-butylphosphan)wolfram(0) in 1 mL THF gelöst und auf  $-80$  °C gekühlt. Zu der Lösung wurden langsam unter Rühren 0,07 mL *n*-Butyllithium ( $1,6$  mol/L in *n*-Hexan, 0,11 mmol, 1,1 Äq.) hinzugegeben. Dabei färbte sich die Lösung orange.

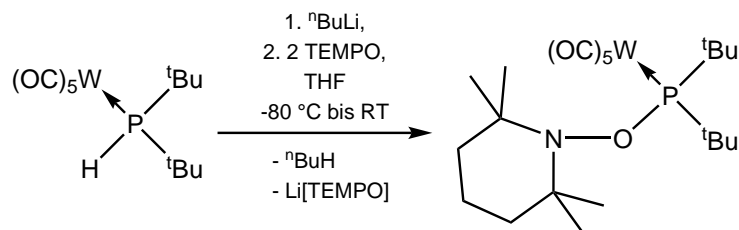
Diese Lösung wurde mittels Kanüle in ein, unter vermindertem Druck (im Bereich um  $10^{-2}$  mbar) ausgeheiztes und anschließend mit Argon gefülltes und auf  $-80$  °C gekühltes, NMR-Rohr transferiert. Das NMR-Rohr wurde gekühlt zur Vermessung in einem NMR-Spektrometer gebracht, in dem die entsprechenden NMR-Spektren bei  $-80$  °C aufgenommen wurden. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.54 dargestellt.

$^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR (116,64 MHz,  $-80$  °C):  $\delta$  / ppm =  $-0,47$  [br s,  $\text{Li}[(\text{OC})_5\text{W}(\text{tBu}_2\text{P})]$ ],  $1,77$  [d,  $^1J_{\text{P,Li}} = 70,0$  Hz,  $[(\text{OC})_5\text{W}\{\text{Li}(\text{tBu}_2\text{P})\}]$ ].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz,  $-80$  °C):  $\delta$  / ppm =  $38,2$  [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 81,5$  Hz, 94 %,  $\text{Li}[(\text{OC})_5\text{W}(\text{tBu}_2\text{P})]$ ],  $59,1$  [q\*,  $^1J_{\text{P,Li}} = 70,0$  Hz, 3 %,  $[(\text{OC})_5\text{W}\{\text{Li}(\text{tBu}_2\text{P})\}]$ ].

$^{31}\text{P}$ -NMR (121,51 MHz,  $-80$  °C):  $\delta$  / ppm =  $38,2$  [br  $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 81,8$  Hz, 94 %,  $\text{Li}[(\text{OC})_5\text{W}(\text{tBu}_2\text{P})]$ ],  $59,1$  [br q\*,  $^1J_{\text{P,Li}} = 70,0$  Hz, 3 %,  $[(\text{OC})_5\text{W}\{\text{Li}(\text{tBu}_2\text{P})\}]$ ].

### 5.7.29 Reaktion von Lithium[pentacarbonyl(di-*tert*-butylphosphanido)wolfram(0)] mit TEMPO



**Schema 5.55:** Reaktion zur Erzeugung von Lithium[pentacarbonyl(di-*tert*-butylphosphanido)wolfram(0)] mit TEMPO in THF.

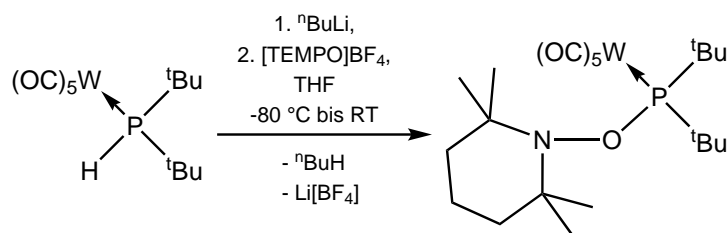
#### Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

Chemikalie	$M / \text{g/mol}$	$n / \text{mmol}$	$m / \text{mg}$	$c / \text{mol/L}$	$V / \text{mL}$
Pentacarbonyl(di- <i>tert</i> -butylphosphan)wolfram(0)	470,10	0,1	47		
<i>n</i> -Butyllithium in <i>n</i> -Hexan	64,05	0,11		1,6	0,07
TEMPO	156,25	0,2	32		
THF	72,11				1

#### Synthese und Aufreinigung:

Zu einer Lösung aus 47 mg (0,1 mmol) Pentacarbonyl(di-*tert*-butylphosphan)wolfram(0) in 0,5 mL THF in einem 10 mL-SCHLENKROHR wurden bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Rühren 0,07 mL *n*-Butyllithium ( $1,6\text{ mol/L}$  in *n*-Hexan, 0,11 mmol, 1,1 Äq.) hinzugegeben, was in einer Orangefärbung der Lösung resultierte. Nach 30 min wurde eine gekühlte Lösung aus 32 mg (0,2 mmol, 2 Äq.) TEMPO in 0,5 mL THF mittels Transferkanüle dazugegeben. Von der gelben Reaktionsmischung wurde nach 2 h bei  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine Probe zu Vermessung per  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie entnommen. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.55 dargestellt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz):  $\delta / \text{ppm} = 41,2$  [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 218,7\text{ Hz}$ , 18 %, Edukt],  
 45,9 [s, 18 %, vermutlich  $^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{P}^t\text{Bu}_2$ ],  
 127,3 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 256,4\text{ Hz}$ , 54 %, vermutlich  $[(\text{OC})_5\text{W}(^t\text{Bu}_2\text{POTEMP})]$ ].

5.7.30 Reaktion von Lithium[pentacarbonyl(di-*tert*-butylphosphanid)wolfram(0)] mit [TEMPO]BF<sub>4</sub>

**Schema 5.56:** Reaktion von Lithium[pentacarbonyl(di-*tert*-butylphosphanid)wolfram(0)] mit [TEMPO]BF<sub>4</sub> in THF.

## Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

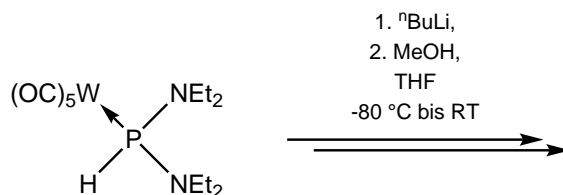
Chemikalie	<i>M</i> / g/mol	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / mg	<i>c</i> / mol/L	<i>V</i> / mL
Pentacarbonyl(di- <i>tert</i> -butylphosphan)wolfram(0)	470,10	0,1	47		
<i>n</i> -Butyllithium in <i>n</i> -Hexan	64,05	0,11		1,6	0,07
[TEMPO]BF <sub>4</sub>	243,05	0,1	24		
THF	72,11				1

## Synthese und Aufreinigung:

In ein 10 mL-SCHLENKROHR wurden zu einer auf  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung aus 47 mg (0,1 mmol) Pentacarbonyl(di-*tert*-butylphosphan)wolfram(0) in 1 mL THF unter Rühren 0,07 mL *n*-Butyllithium (1,6 mol/L in *n*-Hexan, 0,11 mmol, 1,1 Äq.) hinzugegossen. Zu der orangenen Lösung wurden nach 30 min 24 mg (0,1 mmol) [TEMPO]BF<sub>4</sub> gegeben, wobei sich die Lösung rot-orange färbte. Bei  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde nach 2 h von der orangenen Reaktionsmischung eine Probe entnommen und per <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie vermessen. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.56 gezeigt.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121,51 MHz):  $\delta$  / ppm = 41,2 [<sub>Sat</sub>, <sup>1</sup>J<sub>W,P</sub> = 218,7 Hz, 42 %, Edukt],  
 46,8 [s, 8 %, vermutlich <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>P–P<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>],  
 128,0 [<sub>Sat</sub>, <sup>1</sup>J<sub>W,P</sub> = 258,0 Hz, 25 %, vermutlich [(OC)<sub>5</sub>W(<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>POTEMP)]],  
 150,7 [s, 15 %, nicht identifiziert].

## 5.7.31 Reaktion von Lithium{pentacarbonyl[bis(diethylamino)phosphanid]wolfram(0)} mit Methanol



**Schema 5.57:** Reaktion von Lithium{pentacarbonyl[bis(diethylamino)phosphanid]wolfram(0)} mit Methanol in THF.

## Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

Chemikalie	$M / \text{g/mol}$	$n / \text{mmol}$	$m / \text{mg}$	$c / \text{mol/l}$	$\rho / \text{g/mL}$	$V / \text{mL}$
Pentacarbonyl[bis(diethylamino)phosphan]wolfram(0)	500,13	0,11	56			
<i>n</i> -Butyllithium in <i>n</i> -Hexan	64,05	0,13		1,6		0,08
Methanol	32,04	0,11	3		0,79	0,0045
THF	72,11					1

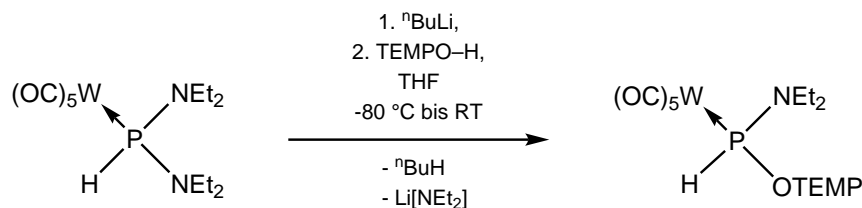
## Durchführung:

In einem 10 mL-SCHLENKROHR wurden 56 mg (0,11 mmol) Pentacarbonyl[bis(diethylamino)phosphan]wolfram(0) in 1 mL THF gelöst und auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend wurden 0,08 mL (0,13 mmol, 1,1 Äq.) einer 1,6-molaren Lösung *n*-Butyllithium in *n*-Hexan zugetropft, wobei sich die Lösung orange färbte. Die entstandene Lösung wurde nach 10 min mit  $4,5\ \mu\text{L}$  (0,11 mmol) MeOH versetzt, wobei die Farbe nach Gelb wechselte. Das Kühlbad wurde entfernt und nach 1 h wurde eine Probe mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie vermessen. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.57 dargestellt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz):  $\delta / \text{ppm} = 79,2$  [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 277,4 \text{ Hz}$ , 84 %, Edukt],  
 107,9 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 272,2 \text{ Hz}$ , 16 %, nicht identifiziert].

$^{31}\text{P}$ -NMR (121,51 MHz):  $\delta / \text{ppm} = 79,2$  [ $d_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{P,H}} = 396,0 \text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 277,4 \text{ Hz}$ , 84 %, Edukt],  
 107,9 [ $d_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{P,H}} = 372,1 \text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 272,2 \text{ Hz}$ , 16 %, nicht identifiziert].

## 5.7.32 Reaktion von Lithium{pentacarbonyl[bis(diethylamino)phosphanid]wolfram(0)} mit TEMPO-H



**Schema 5.58:** Reaktion von Lithium{pentacarbonyl[bis(diethylamino)phosphanid]wolfram(0)} mit TEMPO-H in THF.

## Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

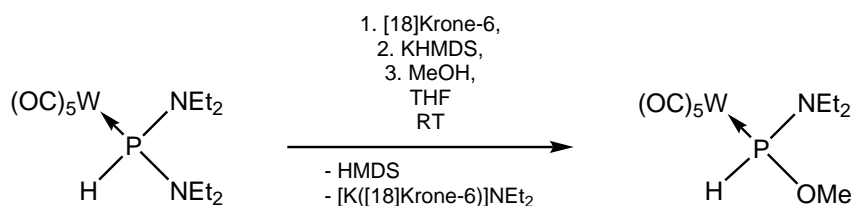
Chemikalie	$M / \text{g/mol}$	$n / \text{mmol}$	$m / \text{mg}$	$c / \text{mol/L}$	$V / \text{mL}$
Pentacarbonyl[bis(diethylamino)-phosphan]wolfram(0)	500,13	0,1	50		
<i>n</i> -Butyllithium in <i>n</i> -Hexan	64,05	0,11		1,6	0,07
TEMPO-H	157,26	0,1	16		
THF	72,11				1

## Durchführung:

In eine, sich in einem 10 mL-SCHLENKROHR befindende, auf  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlte Lösung aus 50 mg (0,1 mmol) Pentacarbonyl[bis(diethylamino)phosphan]wolfram(0) in 0,75 mL THF wurden 0,07 mL (0,1 mmol, 1,1 Äq.) einer 1,6-molaren Lösung *n*-Butyllithium in *n*-Hexan getropft. Zu der entstandenen orangen Lösung wurde nach 15 min eine gekühlte Lösung aus 16 mg (0,1 mmol) TEMPO-H in 0,25 mL THF über eine Transferkanüle gegeben. Nach 43 h wurde eine Probe der gelben Lösung bei RT mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie vermessen. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.58 dargestellt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz):  $\delta / \text{ppm} = 79,1$  [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 277,7 \text{ Hz}$ , 36 %, Edukt],  
 99,1 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 271,4 \text{ Hz}$ , 30 %, wahrscheinlich [(OC) $_5$ W{(NEt $_2$ )HPOTEMP}],  
 108,0 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 271,9 \text{ Hz}$ , 30 %, nicht identifiziert].

$^{31}\text{P}$ -NMR (121,51 MHz):  $\delta / \text{ppm} = 79,1$  [ $d_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{P,H}} = 395,6 \text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 277,7 \text{ Hz}$ , 36 %, Edukt],  
 99,1 [ $d_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{P,H}} = 375,0 \text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 271,4 \text{ Hz}$ , 30 %, wahrscheinlich [(OC) $_5$ W{(NEt $_2$ )HPOTEMP}],  
 107,9 [ $d_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{P,H}} = 372,5 \text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 271,9 \text{ Hz}$ , 30 %, nicht identifiziert].

**5.7.33 Reaktion von Kalium{pentacarbonyl[bis(diethylamino)phosphanido]wolfram(0)} mit Methanol**


**Schema 5.59:** Reaktion von Kalium{pentacarbonyl[bis(diethylamino)phosphanido]wolfram(0)} mit Methanol in THF.

**Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:**

Chemikalie	<i>M</i> / g/mol	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / mg	$\rho$ / g/mL	<i>V</i> / mL
Pentacarbonyl[bis(diethylamino)phosphan]-wolfram(0)	500,13	0,1	50		
[18]Krone-6	264,32	0,1	27		
KHMDS	199,48	0,1	20		
Methanol	32,04	0,1	3	0,79	0,0045
THF	72,11				1

**Durchführung:**

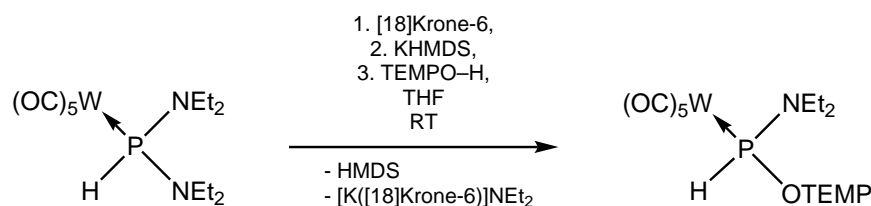
Zu einer, in einem 10 mL-SCHLENKROHR vorgelegten, Lösung aus 50 mg (0,1 mmol) Pentacarbonyl[bis(diethylamino)phosphan]wolfram(0) in 0,5 mL THF wurde bei RT eine Lösung aus 27 mg (0,1 mmol) [18]Krone-6 und 20 mg (0,1 mmol) KHMDS in ebenfalls 0,5 mL THF gegeben. Dabei trat eine rot-orange Färbung auf. Nach 15 min wurden 4,5  $\mu$ L (0,1 mmol) MeOH hinzugefügt, was in einer leicht trüben, hell-orangen Lösung resultierte. Nach 1 h wurde eine Probe mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie vermessen. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.59 dargestellt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz):  $\delta$  / ppm = 102,4 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 261,6$  Hz, 95 %, nicht identifiziert].

$^{31}\text{P}$ -NMR (121,51 MHz):  $\delta$  / ppm = 102,4 [ $d_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{P,H}} = 373,3$  Hz,  $^1J_{\text{W,P}} = 261,6$  Hz, 95 %, nicht identifiziert].



## 5.7.34 Reaktion von Kalium{pentacarbonyl[bis(diethylamino)phosphanid]wolfram(0)} mit TEMPO-H



**Schema 5.60:** Reaktion von Kalium{pentacarbonyl[bis(diethylamino)phosphanid]wolfram(0)} mit TEMPO-H in THF.

## Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel:

Chemikalie	$M / \text{g/mol}$	$n / \text{mmol}$	$m / \text{mg}$	$c / \text{mol/L}$	$V / \text{mL}$
Pentacarbonyl[bis(diethylamino)phosphan]-wolfram(0)	500,13	0,1	50		
[18]Krone-6	264,32	0,1	27		
KHMDS	199,48	0,1	20		
TEMPO-H	157,26	0,1	16		
THF	72,11				1

## Durchführung:

In einem 10 mL-SCHLENKROHR wurde zu einer Lösung aus 50 mg (0,1 mmol) Pentacarbonyl[bis(diethylamino)phosphan]wolfram(0) in 0,4 mL THF bei RT eine Lösung aus 27 mg (0,1 mmol) [18]Krone-6 und 20 mg (0,1 mmol) KHMDS in ebenfalls 0,4 mL THF gegeben. Zu der rot-orangen Reaktionsmischung wurden nach 6 min 16 mg (0,1 mmol) TEMPO-H in 0,2 mL THF hinzugegeben, was zu einer Aufhellung der Lösung führte. Nach 4 h wurde eine Probe der Lösung mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie vermessen. Das Reaktionsschema ist in Schema 5.60 dargestellt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz):  $\delta / \text{ppm} = 78,9$  [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 277,6 \text{ Hz}$ , 14 %, Edukt],  
 98,9 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 270,9 \text{ Hz}$ , 54 %, wahrscheinlich  $[(\text{OC})_5\text{W}\{(\text{NEt}_2)\text{HPOTEMP}\}]$ ],  
 105,9 [ $s_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 258,3 \text{ Hz}$ , 33 %, nicht identifiziert].

$^{31}\text{P}$ -NMR (121,51 MHz):  $\delta / \text{ppm} = 78,9$  [ $d_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{P,H}} = 369,3 \text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 277,6 \text{ Hz}$ , 14 %, Edukt],  
 98,9 [ $d_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{P,H}} = 375,7 \text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 270,9 \text{ Hz}$ , 54 %, wahrscheinlich  $[(\text{OC})_5\text{W}\{(\text{NEt}_2)\text{HPOTEMP}\}]$ ],  
 105,9 [ $m_{\text{Sat}}$ ,  $^1J_{\text{W,P}} = 258,3 \text{ Hz}$ , 33 %, nicht identifiziert].



# Literaturverzeichnis

---

- [1] E. Wiberg, A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [2] M. E. Weeks, *J. Chem. Educ.* **1932**, 9, 11–21.
- [3] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 6. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2004**.
- [4] D. Cordell, J.-O. Drangert, S. White, *Global Environ. Chang.* **2009**, 19, 292–305.
- [5] D. P. van Vuuren, A. F. Bouwmana, A. H. W. Beusen, *Global Environ. Chang.* **2010**, 20, 428–439.
- [6] L. D. Quin, *A Guide to Organophosphorus Chemistry*, Wiley VCH, Weinheim, **2000**.
- [7] I. van der Veen, J. de Boer, *Chemosphere* **2012**, 88, 1119–1153.
- [8] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 3. Aufl., Spektrum, Heidelberg, **2007**.
- [9] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Aufl., Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [10] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1711–1732.
- [11] (a) P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2179–2181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2039–2041; (b) P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 100–110.
- [12] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, 1, 953–956.
- [13] G. Wittig, U. Schöllkopf, *Chem. Ber.* **1954**, 87, 1318–1330.
- [14] O. I. Kolodiaznyi, *Phosphorus Ylides: Chemistry and Application in Organic Synthesis*, Wiley VCH, Weinheim, **2008**.
- [15] (a) F. Mathey, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 285–296; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 275–286; (b) F. Mathey, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1616–1643; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1578–1604; (c) K. Lammertsma, *Top. Curr. Chem.* **2003**, 229, 95–119; (d) H. Aktaş, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 2148–2159; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2102–2113; (e) L. Liu, D. A. Ruiz, D. Munz, G. Bertrand, *Chem.* **2016**, 1, 147–153.
- [16] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 725–739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 711–724.
- [17] K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy: From Organophosphorus to Phospha-organic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, Chichester, **1998**.
- [18] W. Siems, *Oxidativer Stress und Pharmaka*, Govi, Eschborn, **2005**.
- [19] N. Panth, K. R. Paudel, K. Parajuli, *Advances in Medicine* **2016**, 2016, 1–12.
- [20] R. G. Hicks, *Can. J. Chem.* **2004**, 82, 1119–1127.
- [21] R. G. Hicks, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, 5, 1321–1338.
- [22] D. Griller, K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* **1976**, 9, 13–19.
- [23] M. Albrecht, M. Nieger, A. Schmidt, *Z. Naturforsch. B* **2011**, 66b, 209–212.

- [24] C. G. Wetter, *Der „Persistent Radical Effect“ in der organischen Synthese und in der Polymerchemie*, Cuvillier, Göttingen, **2004**.
- [25] P. H. Rieger, *Electron Spin Resonance: Analysis and Interpretation*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2007**.
- [26] (a) M. Gomberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, *33*, 3150–3163; (b) M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1900**, *22*, 757–771.
- [27] (a) M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1902**, *24*, 597–628; (b) M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1901**, *23*, 496–502.
- [28] H. Lankamp, W. T. Nauta, C. MacLean, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 249–254.
- [29] J. M. McBride, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 2009–2022.
- [30] M. Stein, W. Winter, A. Rieker, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 737–738; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 692–694.
- [31] S. Grimme, P. R. Schreiner, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12849–12853; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12639–12642.
- [32] (a) L. Tebben, A. Studer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5138–5174; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5034–5068; (b) L. Vogler, A. Studer, *Synthesis* **2008**, 1979–1993.
- [33] E. Frémy, *Ann. Chim. Phys.* **1845**, *15*, 408–488.
- [34] O. L. Lebedev, S. N. Kazarnovsky, *Tr. Khim. Khim. Tekhnol.* **1959**, *2*, 649–656; *Chem. Abstr.* **1962**, *56*, 15479–15486.
- [35] J. Guin, S. de Sarkar, S. Grimme, A. Studer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8855–8858; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8727–8730.
- [36] (a) M. Raguz, L. Mainali, J. Widomska, W. K. Subczynski, *Chem. Phys. Lipids* **2011**, *164*, 819–829; (b) C. E. Jones, L. J. Berliner, *Cell Biochem. Biophys.* **2017**, *75*, 195–202.
- [37] Z. Rinkevicius, B. Frecuş, N. A. Murugan, O. Vahtras, J. Kongsted, H. Ågren, *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8.1*, 257–263.
- [38] R. Ciriminna, M. Pagliaro, *Org. Process Res. Dev.* **2010**, *14*, 245–251.
- [39] N. Merbouh, J. M. Bobbitt, C. Brückner, *Org. Prep. Proced. Int.* **2004**, *36*, 1–31.
- [40] S. Wertz, S. Kodama, A. Studer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11713–11717; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11511–11515.
- [41] C. Galli, P. Gentili, O. Lanzalunga, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4868–4874; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4790–4796.
- [42] P. Astolfi, P. Brandi, C. Galli, P. Gentili, M. F. Gerini, L. Greci, O. Lanzalunga, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 1308–1317.
- [43] M. Lucarini, E. Marchesi, G. F. Pedulli, C. Chatgililoglu, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1687–1693.
- [44] E. G. Bagryanskaya, S. R. A. Marque, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5011–5056.
- [45] G. Gryn'ova, J. L. Hodgson, M. L. Coote, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 480–490.
- [46] G. Gryn'ova, K. U. Ingold, M. L. Coote, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12979–12988.
- [47] A. D. Jenkins, R. G. Jones, M. Graeme, *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 483–491.
- [48] (a) W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 93–146; (b) D. A. Shipp, *Poly. Rev.* **2011**, *51*, 99–103; (c) M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, *Mater. Horiz.* **2016**, *3*, 471–477.

- [49] M. Szwarc, *Nature* **1956**, *178*, 1168–1169.
- [50] A. D. Jenkins, P. Kratochvíl, R. F. T. Stepto, U. W. Suter, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 2287–2311.
- [51] (a) B. E. Daikh, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2938–2943; (b) H. Fischer, *Macromolecules* **1997**, *30*, 5666–5672; (c) H. Fischer, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3581–3610; (d) A. Studer, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 267–273.
- [52] (a) N. V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2270–2299; (b) M. Ouchi, T. Terashima, M. Sawamoto, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4963–5050; (c) K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015–4039.
- [53] (a) A. Favier, M.-T. Charreyre, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 653–692; (b) C. Barner-Kowollik, S. Perrier, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2008**, *46*, 5715–5723; (c) G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Polymer* **2008**, *49*, 1079–1131.
- [54] K. Matyjaszewski, B. E. Woodworth, X. Zhang, S. G. Gaynor, Z. Metzner, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5955–5957.
- [55] (a) C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3661–3688; (b) V. Sciannamea, R. Jérôme, C. Detrembleur, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1104–1126; (c) J. Nicolas, Y. Guillaeneuf, C. Lefay, D. Bertin, D. Gigmes, B. Charleux, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 63–235.
- [56] A. Nabifar, N. T. McManus, E. Vivaldo-Lima, L. M. F. Lona, A. Penlidis, *Chem. Eng. Sci.* **2009**, *64*, 304–312.
- [57] S. Marque, P. Tordo, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *250*, 43–76.
- [58] N. G. Connelly, T. Damhus, R. M. Hartshorn, A. T. Hutton, Hrsg., *Nomenclature of Inorganic Chemistry - IUPAC Recommendations 2005*, The Royal Society of Chemistry, **2005**.
- [59] (a) S. Sasaki, K. Sutoh, F. Murakami, M. Yoshifuji, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14830–14831; (b) R. T. Boéré, A. M. Bond, S. Cronin, N. W. Duffy, P. Hazendonk, J. D. Masuda, K. Pollard, T. L. Roemmele, P. Tran, Y. Zhang, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 214–231; (c) X. Pan, X. Chen, T. Li, Y. Li, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3414–3417; (d) G. Ménard, J. A. Hatnean, H. J. Cowley, A. J. Lough, J. M. Rawson, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6446–6449.
- [60] (a) D. H. R. Barton, S. W. McCombie, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 1574–1585; (b) D. H. R. Barton, D. O. Jang, J. C. Jaszberenyi, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2311–2314; (c) D. H. R. Barton, D. O. Jang, J. C. Jaszberenyi, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6838–6842.
- [61] J. Omelanzcuk, A. E. Sopchik, S. G. Lee, K. Akutagawa, S. M. Cairns, W. G. Bentrude, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6908–6909.
- [62] (a) A. Eibel, M. Schmallegger, M. Zalibera, A. Huber, Y. Bürkl, H. Grützmacher, G. Gescheidt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2469–2478; (b) B. P. Roberts, K. Singh, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *159*, 31–35; (c) L. Gonsalvi, M. Peruzzini, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8017–8019; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7895–7897; (d) G. W. Sluggett, C. Turro, M. W. George, I. V. Koptuyg, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5148–5153; (e) S. Jockusch, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11773–11777; (f) A. Huber, A. Kuschel, T. Ott, G. Santiso-Quinones, D. Stein, J. Bräuer, R. Kissner, F. Krumeich, H. Schönberg, J. Levalois-Grützmacher, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4726–4730; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4648–4652; (g) U. Kolczak, G. Rist, K. Dietliker, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6477–6489; (h) M. Kamachi, K. Kuwata, T. Sumiyoshi, W. Schnabel, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1988**, 961–965; (i) T. Sumiyoshi, W. Schnabel, A. Henne, *J. Photochem.* **1986**, *32*, 191–201; (j) J. E. Baxter, R. S. Davidson, H. J. Hageman, K. A. McLauchlan, D. G. Stevens, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 73–75; (k) N. J. Winter, J. Fossey, B. Beccard, Y. Berchadsky, F. Vila, L. Werbelow,

- P. Tordo, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 6749–6750; (l) H. Takahashi, Y. Marushima, K. Tsuji, K. Shibuya, A. Kawai, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 8261–8268; (m) K. Ikemura, K. Ichizawa, M. Yoshida, S. Ito, T. Endo, *Dent. Mater.* **2008**, *27*, 765–774.
- [63] M. Köhler, D. G. Leppard, A. Valet, „Alkylphenylbisacylphosphinoxide“, Patent DE 19708294B4, **2011**.
- [64] H. Grützmacher, J. Geier, D. Stein, T. Ott, H. Schönberg, R. H. Sommerlade, S. Boulmaaz, J.-P. Wolf, P. Murer, T. Ulrich, *CHIMIA* **2008**, *62*, 18–22.
- [65] P. P. Power, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 789–809.
- [66] (a) U. Schmidt, K. Kabitzke, K. Markau, A. Müller, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1497–1501; (b) M. Geoffroy, E. A. C. Lucken, C. Mazeline, *Mol. Phys.* **1974**, *28*, 839–845.
- [67] (a) M. J. S. Gynane, A. Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1976**, 623–624; (b) S. L. Hinchley, C. A. Morrison, D. W. H. Rankin, C. L. B. Macdonald, R. J. Wiacek, A. H. Cowley, M. F. Lappert, G. Gundersen, J. A. C. Clyburnee, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2000**, 2045–2046; (c) S. L. Hinchley, C. A. Morrison, D. W. H. Rankin, C. L. B. Macdonald, R. J. Wiacek, A. Voigt, A. H. Cowley, M. F. Lappert, G. Gundersen, J. A. C. Clyburnee, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9045–9053.
- [68] J.-P. Bezombes, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. E. Nycz, *Dalton Trans.* **2004**, 499–501.
- [69] M. Blum, O. Puntigam, S. Plebst, F. Ehret, J. Bender, M. Nieger, D. Gudat, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1987–1997.
- [70] S. Sasaki, F. Murakami, M. Yoshifuji, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 351–354; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 340–343.
- [71] (a) S. Loss, C. Widauer, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3546–3548; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3329–3331; (b) S. Loss, A. Magistrato, L. Cataldo, S. Hoffmann, M. Geoffroy, H. G. U. Röthlischberger, *Angew. Chem.* **2001**, 749–751; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 723–726; (c) L. Cataldo, C. Dutan, S. K. Misra, S. Loss, H. Grützmacher, M. Geoffroy, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3463–3468.
- [72] S. Ishida, F. Hirakawa, T. Iwamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12968–12971.
- [73] (a) R. Edge, R. J. Less, E. J. L. McInnes, K. Muther, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2009**, 1691–1693; (b) D. Förster, H. Dilger, F. Ehret, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3989–3994; (c) O. Puntigam, D. Förster, N. A. Giffin, S. Burck, J. Bender, F. Ehret, A. D. Hendsbee, M. Nieger, J. D. Masuda, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2041–2050.
- [74] N. A. Giffin, A. D. Hendsbee, T. L. Roemmele, M. D. Lumsden, C. C. Pye, J. D. Masuda, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11837–11850.
- [75] A. H. Cowley, R. A. Kemp, J. C. Wilburn, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 331–332.
- [76] B. Ndiaye, S. Bhat, A. Jouaiti, T. Berclaz, G. Bernardinelli, M. Geoffroy, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 9736–9742.
- [77] (a) M. Schiffer, E. Leiner, M. Scheer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1661–1663; (b) M. Scheer, D. Himmel, C. Kuntz, S. Zhan, E. Leiner, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9020–9029; (c) M. Scheer, C. Kuntz, M. Stubenhofer, M. Linseis, R. F. Winter, M. Sierka, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2638–2642; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2600–2604.

- [78] (a) A. Özbolat, G. von Frantzius, J. Marinas Pérez, M. Nieger, R. Streubel, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9488–9491; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9327–9330; (b) A. Özbolat, G. von Frantzius, W. Hoffbauer, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2008**, 2674–2676; (c) R. Streubel, M. Bode, J. Marinas Pérez, G. Schnakenburg, J. Daniels, M. Nieger, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1163–1171; (d) M. Bode, J. Daniels, R. Streubel, *Organometallics* **2009**, *28*, 4636–4638; (e) R. Streubel, A. Özbolat-Schön, M. Bode, J. Daniels, G. Schnakenburg, F. Teixidor, C. Vinas, A. Vaca, A. Pepiol, P. Farràs, *Organometallics* **2009**, *28*, 6031–6035; (f) L. Duan, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Organometallics* **2011**, *30*, 3246–3249; (g) L. Duan, G. Schnakenburg, J. Daniels, R. Streubel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2314–2319; (h) L. Duan, G. Schnakenburg, J. Daniels, R. Streubel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3490–3499; (i) V. Nesterov, G. Schnakenburg, A. Espinosa, R. Streubel, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12343–12349; (j) R. Streubel, A. Özbolat-Schön, G. von Frantzius, H. Lee, G. Schnakenburg, D. Gudat, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3313–3325; (k) R. Streubel, A. W. Kyri, L. Duan, G. Schnakenburg, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 2088–2097; (l) P. K. Majhi, A. W. Kyri, A. Schmer, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 15413–15419; (m) R. Streubel, A. Schmer, A. W. Kyri, G. Schnakenburg, *Organometallics* **2017**, *36*, 1488–1495.
- [79] A. Özbolat-Schön, M. Bode, G. Schnakenburg, A. Anoop, M. van Gastel, F. Neese, R. Streubel, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7047–7051; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6894–6898.
- [80] V. Nesterov, A. Özbolat-Schön, G. Schnakenburg, L. Shi, A. Cangönül, M. van Gastel, F. Neese, R. Streubel, *Chem. Asian. J.* **2012**, *7*, 1708–1712.
- [81] S. Ishida, F. Hirakawa, T. Iwamoto, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 94–96.
- [82] (a) M. R. Banks, R. F. Hudson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1989**, 463–467; (b) F. Gao, K. Auclair, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2006**, *181*, 159–165.
- [83] (a) H. G. Ang, K. F. Ho, *J. Fluorine Chem.* **1976**, *8*, 497–504; (b) H. G. Ang, K. K. So, *J. Fluorine Chem.* **1985**, *27*, 451–460; (c) H. G. Ang, F. K. Lee, *J. Fluorine Chem.* **1990**, *47*, 111–116.
- [84] R. J. Baker, E. Hashem, *Helv. Chim. Acta* **2010**, *93*, 1081–1085.
- [85] J. E. Baxter, R. S. Davidson, H. J. Hageman, T. Overeem, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1987**, *8*, 311–314.
- [86] P. W. Siu, S. C. Serin, I. Krummenacher, T. W. Hey, D. P. Gates, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7105–7108; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6967–6970.
- [87] V. Nesterov, S. Schwieger, G. Schnakenburg, S. Grimme, R. Streubel, *Organometallics* **2012**, *31*, 3457–3459.
- [88] V. Nesterov, Z.-W. Qu, G. Schnakenburg, S. Grimme, R. Streubel, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12508–12511.
- [89] T. Heurich, *Synthese und Eigenschaften von Diphenyl(piperidinyloxy)phosphan-Metallkomplexen*, Diplomarbeit: Universität Bonn, **2012**.
- [90] (a) J. G. Smith, D. T. Thompson, *J. Chem. Soc. A.* **1967**, 1694–1697; (b) D. T. Thompson, „Transition Metal Carbonyl Derivatives“, Patent GB1156336, **1969**.
- [91] (a) P. M. Treichel, W. M. Douglas, W. K. Dean, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1615–1618; (b) D. J. Brauer, G. Hasselkuß, S. Morton, S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40B*, 1161–1172.

- [92] T. Heurich, V. Nesterov, G. Schnakenburg, Z.-W. Qu, S. Grimme, K. Hazin, D. P. Gates, M. Engeser, R. Streubel, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 14654–14658; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14439–14443.
- [93] T. Heurich, Z.-W. Qu, S. Nožinović, G. Schnakenburg, H. Matsuoka, S. Grimme, O. Schiemann, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 10102–10110.
- [94] C. Popovici, P. Oña-Burgos, I. Fernández, L. Rocés, S. García-Granda, M. J. Iglesias, F. López-Ortiz, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 428–431.
- [95] T. Kupka, A. Wawer, J. O. Dzięgielewski, P. S. Zacharias, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1991**, *339*, 253–257.
- [96] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8. Aufl., Georg Thieme, Stuttgart, **2012**.
- [97] H. G. Korth, J. Lusztyk, K. U. Ingold, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 624–631.
- [98] J. C. Walton, F. Portela-Cubillo, „1,4-Cyclohexadiene“, *e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, **2001**.
- [99] F. Dénès, M. Pichowicz, G. Povie, P. Renaud, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 2587–2693.
- [100] J. B. Levy, S. V. Hughes, M. K. Esancy, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1993**, *75*, 75–78.
- [101] J.-G. Sun, H. Yang, P. Li, B. Zhang, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 5114–5117.
- [102] R. Kumar, Saima, A. Shard, N. H. Andhare, Richa, A. K. Sinha, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 842–846; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 828–832.
- [103] N. A. Giffin, M. Makramalla, A. D. Hendsbee, K. N. Robertson, C. Sherren, C. C. Pye, J. D. Masuda, J. A. C. Clyburne, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 3672–3680.
- [104] J. E. Nycz, G. Malecki, S. Chikkali, I. Hajdok, P. Singh, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2012**, *187*, 564–572.
- [105] W. Dabkowski, A. Ozarek, S. Olejniczak, M. Cypryk, J. Chojnowski, J. Michalski, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1747–1756.
- [106] (a) A. Zschunke, M. Riemer, H. Schmidt, K. Issleib, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1983**, *17*, 237–244; (b) H. J. Reich, R. R. Dykstra, *Organometallics* **1994**, *13*, 4578–4585; (c) I. Fernández, E. Martínez-Viviente, P. S. Pregosin, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4555–4557.
- [107] D. Hunter, J. K. Michie, J. A. Miller, W. Stewart, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1981**, *10*, 267–269.
- [108] G. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4751–4751.
- [109] K. E. Debruin, S. M. Schelble, E. E. Boros, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1993**, *75*, 151–154.
- [110] S. Min, H. Ishihara, T. Murai, S. Kato, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44b*, 153–157.
- [111] P. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti, G. Gilli, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10405–10417.
- [112] S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8617–8636.
- [113] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186–197.
- [114] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50–80; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48–76.
- [115] (a) M. Geoffroy, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 1552–1557; (b) O. M. Aagaard, R. A. J. Janssen, H. M. Buck, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1989**, *108*, 262–267.



- [116] C.-E. Wilén, M. Aubert, T. Tirri, W. Pawelec, „Sulfenamides as flame retardants“, Patent WO2015067736A1, **2015**.
- [117] (a) J. E. Bennett, H. Sieper, P. Tavs, *Tetrahedron* **1967**, *23*, 1697–1699; (b) W. C. Danen, D. D. Newkirk, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 516–520; (c) B. Maillard, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 520–523; (d) N. Bricklebank, A. Pryke, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 2048–2051.
- [118] F. Dornhaus, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1777–1785.
- [119] C. A. Jaska, A. J. Lough, I. Manners, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1090–1099.
- [120] K. Hassler, F. Höfler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *448*, 161–166.
- [121] P. S. Bryan, R. L. Kuczkowski, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 553–559.
- [122] J. C. Huffman, W. A. Skupinski, K. G. Caulton, *Cryst. Struct. Comm.* **1982**, *11*, 1435–1440.
- [123] J. Velder, T. Robert, I. Weidner, J.-M. Neudörfl, J. Lex, H.-G. Schmalz, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1309–1315.
- [124] (a) S. O. Grim, D. A. Wheatland, W. McFarlane, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5573–5577; (b) U. Kunze, S. Budhi Sastrawan, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 3149–3158.
- [125] T. Heurich, Z.-W. Qu, G. Schnakenburg, Y. NejatyJahromy, O. Schiemann, S. Grimme, R. Streubel, *Organometallics* **2017**, *36*, 2877–2883.
- [126] C. Zeiher, J. Mohyla, I.-P. Lorenz, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, 159–170.
- [127] P. H. Budzeelar, *gNMR Version 5.0.6.0*, IvorySoft, **2006**.
- [128] H. J. Reich, *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*, 1086–1086.
- [129] S. B. Owens, A. A. Kaisare, G. M. Gray, *J. Chem. Crystallogr.* **2007**, *37*, 655–661.
- [130] H. B. Linden, *Eur. J. Mass Spectrom.* **2004**, *10*, 459–468.
- [131] E. H. Wong, R. M. Ravenelle, E. J. Gabe, F. L. Lee, L. Prasad, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *233*, 312–331.
- [132] N. I. Tzerpos, A. K. Zarkadis, R. P. Kreher, L. Repas, M. Lehnig, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, 755–761.
- [133] T. H. Colle, P. S. Glaspie, E. S. Lewis, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2722–2725.
- [134] T. V. RajanBabu, P. C. Bulman Page, B. R. Buckley, „Tri-*n*-butylstannane“, *e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, **2001**.
- [135] J. A. Iggo, *NMR Spectroscopy in Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, New York, **1999**.
- [136] C. Chatgililoglu, M. Newcomb, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, *44*, 67–112.
- [137] O. M. Musa, J. H. Horner, H. Shahin, M. Newcomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3862–3868.
- [138] W. K. Busfield, K. Heiland, I. D. Jenkins, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 1109–1112.
- [139] C. S. Kraihanzel, C. M. Bartish, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3572–3575.
- [140] C. Zeiher, W. Hiller, I.-P. Lorenz, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3127–3134.
- [141] W. Hiller, C. Zeiher, I.-P. Lorenz, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1984**, *40*, 1806–1808.
- [142] N. H. T. Huy, F. Mathey, *Synlett* **1995**, 353–354.

- [143] (a) S. Al-Jibori, M. Hall, A. T. Hutton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1069–1071; (b) S. Al-Jibori, M. Hall, A. T. Hutton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 863–867.
- [144] R. Leardini, A. Tundo, G. Zanardi, G. F. Pedulli, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1985**, 1117–1121.
- [145] E. G. Janzen, J. I.-P. Liu, *J. Magn. Reson.* **1973**, 9, 510–512.
- [146] (a) A. Mackor, T. A. J. W. Wajer, T. J. de Boer, J. D. W. van Voorst, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 7, 2115–2123; (b) S. Forshult, C. Lagercrantz, *Acta Chem. Scand.* **1969**, 23, 522–530.
- [147] K. G. Orrell, V. Šik, D. Stephenson, *Magn. Reson. Chem.* **1987**, 25, 1007–1011.
- [148] A. Calder, A. R. Forrester, S. P. Hepburn, *Org. Synth.* **1972**, 52, 77–80.
- [149] J. C. Stowell, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 3055–3056.
- [150] H. Ikehira, S. Tanimoto, *Synthesis* **1983**, 716–717.
- [151] C. M. Andújar Sánchez, M. J. Iglesias, J. García Lopez, I. J. Pérez Álvarez, F. López Ortiz, *Tetrahedron* **2006**, 62, 3648–3662.
- [152] G. Masse, G. Sturtz, *Synthesis* **1988**, 904–907.
- [153] D. J. Darensbourg, M. Pala, D. Simmons, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3537–3541.
- [154] (a) A. Jayaraman, T. V. Jacob, J. Bisskey, B. T. Sterenberg, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 8788–8791; (b) A. Jayaraman, B. T. Sterenberg, *Organometallics* **2016**, 35, 2367–2377.
- [155] K. Utvary, V. Gutmann, C. Kemenater, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1965**, 1, 75–76.
- [156] U. Koelle, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 133, 53–58.
- [157] D. W. Bennett, J. L. Coffey, *J. Coord. Chem.* **1994**, 33, 271–278.
- [158] (a) M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **1959**, 30, 11–15; (b) M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2870–2871.
- [159] K. Diemert, W. Kuchen, J. Kutter, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 238, 113–123.
- [160] F. Mercier, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 1323–1326.
- [161] F. Mercier, F. Mathey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 782–783.
- [162] M. L. G. Borst, R. E. Buló, D. J. Gibney, Y. Alem, F. J. J. de Kanter, A. W. Ehlers, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 16985–16999.
- [163] A. Bogdanov, V. Mironov, *Russ. J. Gen. Chem.* **2013**, 83, 404–405.
- [164] R. A. Jones, J. G. Lasch, N. C. Norman, A. L. Stuart, T. C. Wright, B. R. Whittlesey, *Organometallics* **1984**, 3, 114–119.
- [165] O. Stelzer, E. Unger, *Chem. Ber.* **1975**, 108, 1246–1258.
- [166] I. J. Colquhoun, H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 220–221.
- [167] (a) K. Issleib, M. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 1320–1324; (b) D. L. Dodds, M. F. Haddow, A. G. Orpen, P. G. Pringle, G. Woodward, *Organometallics* **2006**, 25, 5937–5945.
- [168] (a) G. Köbrich, A. Akhtar, F. Ansari, W. E. Breckoff, H. Büttner, W. Drischel, R. H. Fischer, K. Flory, H. Fröhlich, W. Goyert, H. Heinemann, I. Hornke, H. R. Merkle, H. Trapp, W. Zündorf, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 15–27; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, 6, 41–52; (b) G. Boche, J. C. W. Lohrenz, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 697–756.

- [169] H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4256–4264.
- [170] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–92.
- [171] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [172] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485–496.
- [173] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, P. von Ragué Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14970–14971.
- [174] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, P. von Ragué Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069–1071.
- [175] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5793–5796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5683–5686.
- [176] M. Yoshifuji, T. Sato, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1988**, *17*, 1735–1738.
- [177] Z. Benkő, R. Streubel, L. Nyulászai, *Dalton Trans.* **2006**, 4321–4327.
- [178] H. Lang, G. Mohr, O. Scheidsteger, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 574–596.
- [179] (a) A. W. Kyri, V. Nesterov, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10985–10988; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10809–10812; (b) A. W. Kyri, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Organometallics* **2016**, *35*, 563–568; (c) A. W. Kyri, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 8593–8595; (d) A. W. Kyri, P. Brehm, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 2904–2909.
- [180] T. V. Gryaznova, Y. G. Budnikova, O. G. Sinyashin, *Russ. J. Electrochem.* **2007**, *43*, 1151–1155.
- [181] J.-M. Alcaraz, J. Svara, F. Mathey, *Nouv. J. Chem.* **1986**, *10*, 321–326.
- [182] J. Maul, B. G. Frushour, J. R. Kontoff, H. Eichenauer, K.-H. Ott, C. Schade, „Polystyrene and Styrene Copolymers“, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [183] M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2987–2988.
- [184] V. Sciannamea, J.-M. Catala, R. Jerome, C. Jérôme, C. Detrembleur, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 1085–1097.
- [185] K. S. Khuong, W. H. Jones, W. A. Pryor, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1265–1277.
- [186] J. Bevington, T. Huckerby, *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 1433–1436.
- [187] T. Kawamura, N. Toshima, K. Matsuzaki, *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 479–486.
- [188] I. Poljanšek, V. Margon, A. Šebenik, *Acta Chim. Slov.* **1999**, *46*, 1–13.
- [189] C. Patois, P. Savignac, *Heteroatom Chem.* **1990**, *1*, 369–374.
- [190] M. Stankevič, M. Siek, K. M. Pietrusiewicz, *Arkivoc* **2011**, *5*, 102–126.
- [191] C. Yuan, H. Feng, Q. Lin, *Synthesis* **1989**, 48–50.
- [192] H. Rein, *Angew. Chem.* **1948**, *60*, 159–161.
- [193] P. Bajaj, T. V. Sreekumar, K. Sen, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *79*, 1640–1652.
- [194] M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3701–3707.
- [195] Y. Zhao, M. Yu, S. Zhang, Z. Wu, Y. Liu, C.-H. Peng, X. Fu, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2979–2988.
- [196] I. D. Eubanks, F. J. Abbot, *Anal. Chem.* **1969**, *41*, 1708–1709.

- [197] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 6. Aufl., Butterworth-Heinemann, Oxford, **2009**.
- [198] (a) W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael, A. Thal, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, *47*, 473–490; (b) J. Geier, H. Rügger, H. Grützmacher, *Dalton Trans.* **2006**, 129–136.
- [199] (a) R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. C. de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795–1818; (b) R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. C. de Menezes, P. Granger, R. E. Hoffman, K. W. Zilm, *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 59–84; (c) S. Berger, U. Zeller, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2070–2083.
- [200] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [201] S. Berger, U. Zeller Leipzig, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3293–3302.
- [202] (a) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112–122; (b) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2015**, *71*, 3–8; (c) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C* **2015**, *71*, 3–8.
- [203] O. V. Dolomanov, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst* **2009**, *42*, 339–341.
- [204] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.
- [205] (a) R. Ahlrichs, M. K. Armbruster, R. A. Bachorz, M. Bär, H.-P. Baron, R. Bauernschmitt, F. A. Bischoff, S. Böcker, N. Crawford, P. Deglmann, F. D. Sala, M. Diedenhofen, M. Ehrig, K. Eichkorn, S. Elliott, F. Furche, A. Glöß, F. Haase, M. Häser, C. Hättig, A. Hellweg, S. Höfener, H. Horn, C. Huber, U. Huniar, M. Kattannek, W. Klopper, A. Köhn, C. Kölmel, M. Kollwitz, K. May, P. Nava, C. Ochsenfeld, H. Öhm, M. Pabst, H. Patzelt, D. Rappoport, O. Rubner, A. Schäfer, U. Schneider, M. Sierka, D. P. Tew, O. Treutler, B. Unterreiner, M. von Arnim, F. Weigend, P. Weis, H. Weiss, N. Winter, *TURBOMOLE Version 6.4*, TURBOMOLE GmbH, **2012**; (b) *TURBOMOLE Version 7.0*, TURBOMOLE GmbH, **2015**.
- [206] J. M. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401–146401.
- [207] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104–154104.
- [208] S. Grimme, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [209] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.
- [210] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152.
- [211] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [212] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [213] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124.
- [214] P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 103–107.
- [215] S. Grimme, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9955–9964.
- [216] (a) A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1993**, *2*, 799–805; (b) A. Klamt, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 2224–2235; (c) F. Eckert, A. Klamt, *AIChE J.* **2002**, *48*, 369–385; (d) F. Eckert, A. Klamt, *COSMOtherm, Version C2.1, Release 01.11*, COSMOlogic GmbH & Co. KG, Leverkusen, **2010**; (e) F. Eckert, A. Klamt, *COSMOtherm, Version C3.0, Release 14.01*, COSMOlogic GmbH & Co. KG, Leverkusen, **2013**.
- [217] P. G. Chantrell, C. A. Pearce, C. R. Toyer, R. Twaits, *J. Appl. Chem.* **1964**, *14*, 563–564.

- [218] (a) R. Leardini, D. Nanni, G. F. Pedulli, A. Tundo, G. Zanardi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1986**, 1591–1594; (b) C. Chen, H. Lee, R. F. Jordan, *Organometallics* **2010**, 29, 5373–5381.



---

## Hintergrundinformationen

---

### A.1 Ergänzende NMR-Daten und -Spektren

#### A.1.1 Erzeugung, Charakterisierung und Zersetzung von Phosphan 5

##### NMR-Daten zu TEMPO–H

$^1\text{H-NMR}$  (300,13 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  / ppm = 1,06 [s, 12 H, CH<sub>3</sub>],  
1,43 [s, 6 H, CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub> und CH<sub>2</sub>–CMe<sub>2</sub>], 6,31 [br s, 1 H, OH].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,48 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  / ppm = 18,2 [s, CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>], 25–26 [br s, CH<sub>3</sub>],  
40,5 [s, CH<sub>2</sub>–CMe<sub>2</sub>], 58,8 [s, CMe<sub>2</sub>].

##### NMR-Daten zu TEMP–H

$^1\text{H-NMR}$  (300,13 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  / ppm = 0,67 [br s, 1 H, NH], 1,06 [s, 12 H, CH<sub>3</sub>],  
1,26–1,33 [m, 4 H, CH<sub>2</sub>–CMe<sub>2</sub>], 1,58–1,68 [m, 2 H, CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,48 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  / ppm = 19,5 [s, CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>], 32,5 [br s, CH<sub>3</sub>],  
39,4 [s, CH<sub>2</sub>–CMe<sub>2</sub>], 50,3 [s, CMe<sub>2</sub>].

##### NMR-Daten zu Phosphanoxid 2

$^1\text{H-NMR}$  (300,13 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  / ppm = 1,08 [br s, 12 H, CH<sub>3</sub>],  
1,51 [br s, 6 H, CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub> und CH<sub>2</sub>–CMe<sub>2</sub>], 7,33–7,52 [m, 6 H, *m*- und *p*-H<sub>Phenyl</sub>],  
7,77–7,95 [m, 4 H, *o*-H<sub>Phenyl</sub>].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,48 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  / ppm = 17,9 [s, CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>], 20,4 [br s, CH<sub>3</sub>],  
33,4 [br s, CH<sub>3</sub>], 41,3 [s, CH<sub>2</sub>–CMe<sub>2</sub>], 62,2 [d,  $^3J_{\text{P,C}} = 2,7$  Hz, CMe<sub>2</sub>],  
129,1 [d,  $^3J_{\text{P,C}} = 12,6$  Hz, *m*-C<sub>Phenyl</sub>], 132,2 [d,  $^4J_{\text{P,C}} = 2,8$  Hz, *p*-C<sub>Phenyl</sub>],  
132,6 [d,  $^2J_{\text{P,C}} = 9,1$  Hz, *o*-C<sub>Phenyl</sub>], 136,1 [d,  $^1J_{\text{P,C}} = 133,6$  Hz, *ipso*-C<sub>Phenyl</sub>].

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121,51 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  / ppm = 31,5 [s<sub>Sat</sub>,  $^1J_{\text{P,C}} = 133,6$  Hz].

Lösung zur Charakterisierung von Phosphan 5

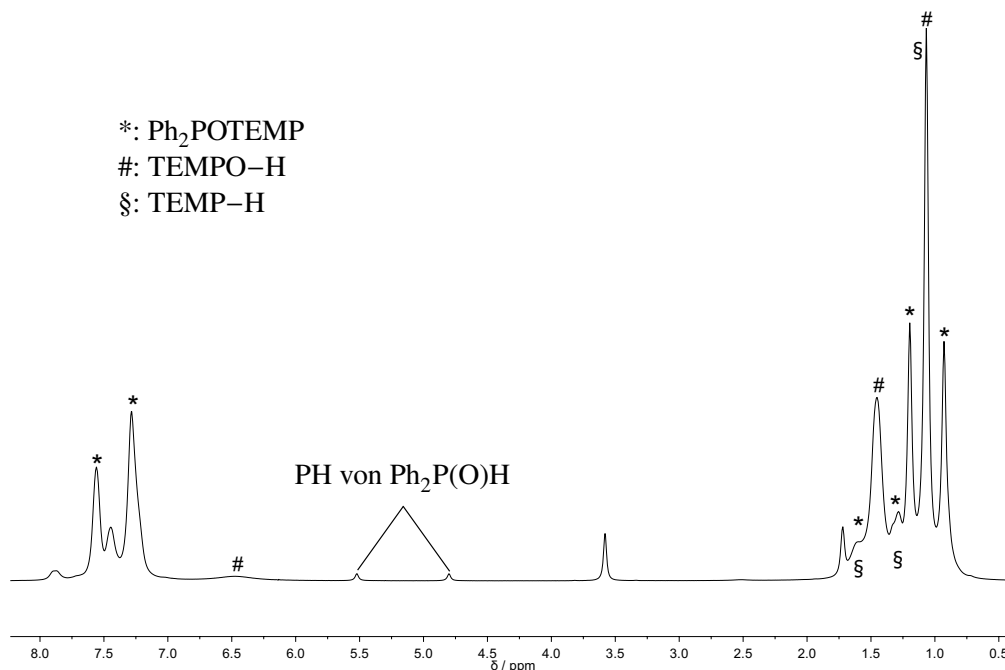


Abbildung A.1: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Lösung zur Charakterisierung von Phosphan 5 in THF-*d*<sub>8</sub> bei -20 °C.

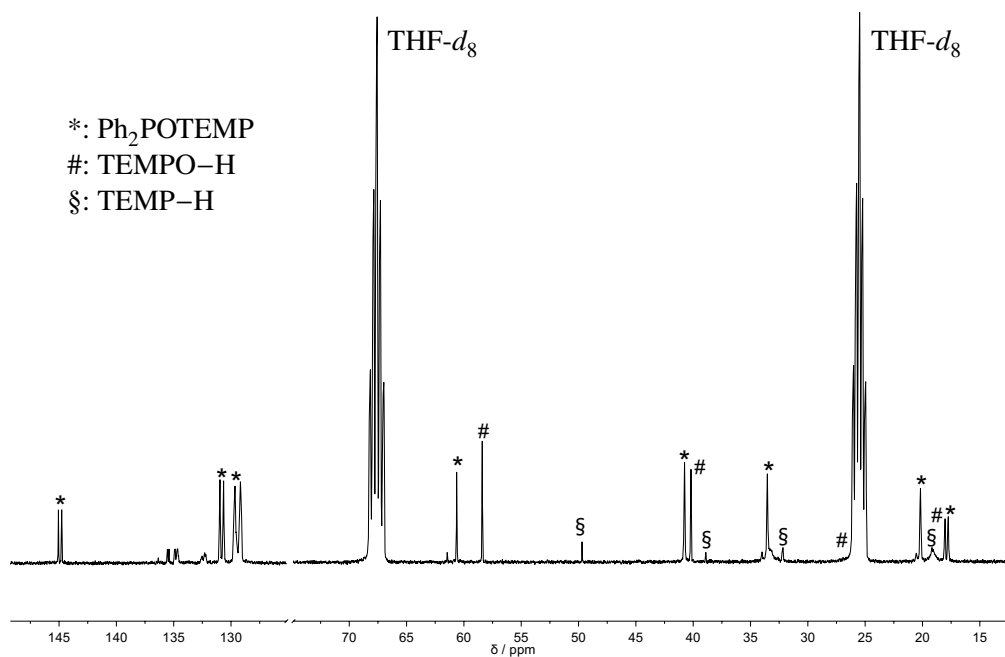
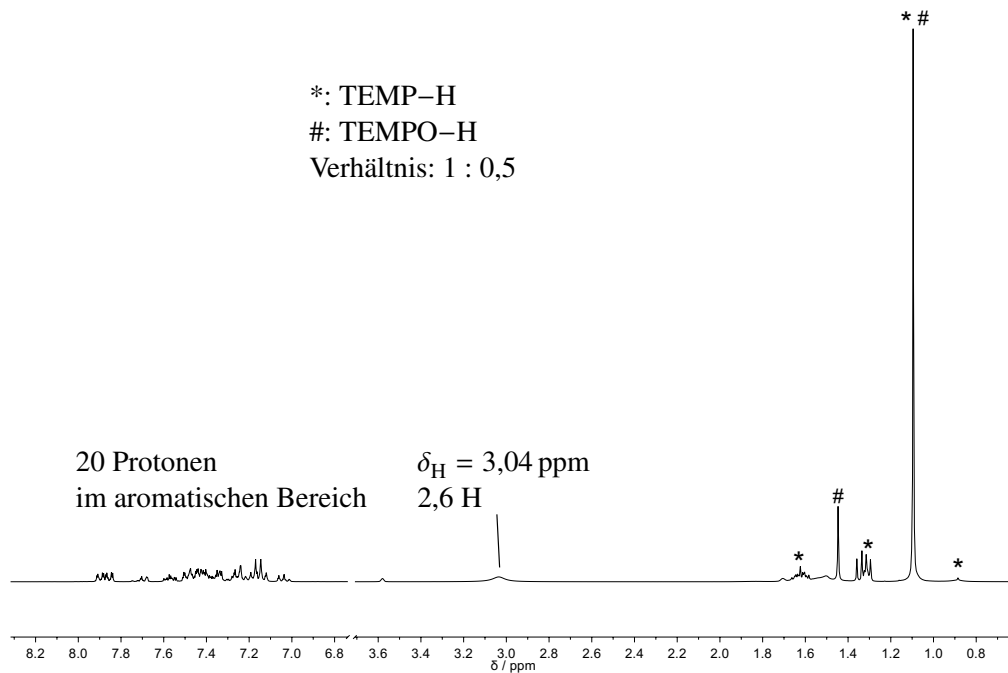


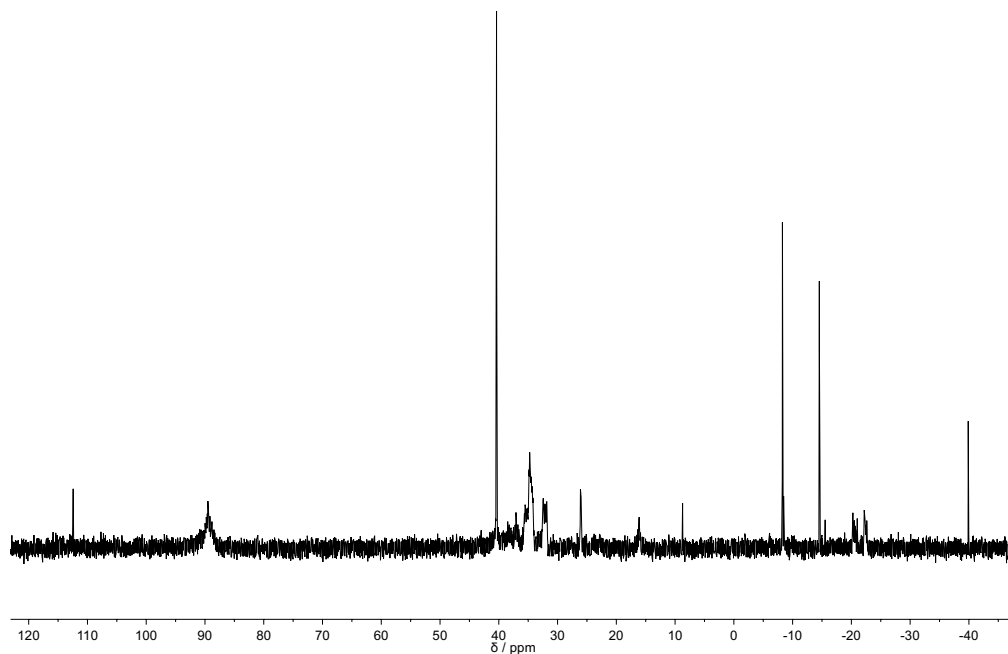
Abbildung A.2: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Lösung zur Charakterisierung von Phosphan 5 in THF-*d*<sub>8</sub> bei -20 °C.



## Abfangreaktion von Phosphan 5 mit Thiophenol



**Abbildung A.3:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung von Phosphan **5** mit Thiophenol nach vollständiger Reaktion.

Reaktion von Phosphanid **11** mit  $[\text{TEMPO}]\text{BF}_4$ 

**Abbildung A.4:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung von Phosphanid **11** mit  $[\text{TEMPO}]\text{BF}_4$  nach vollständiger Reaktion.

### A.1.2 Reaktion von Phosphansulfid 14 mit Wasser in $\text{CDCl}_3$

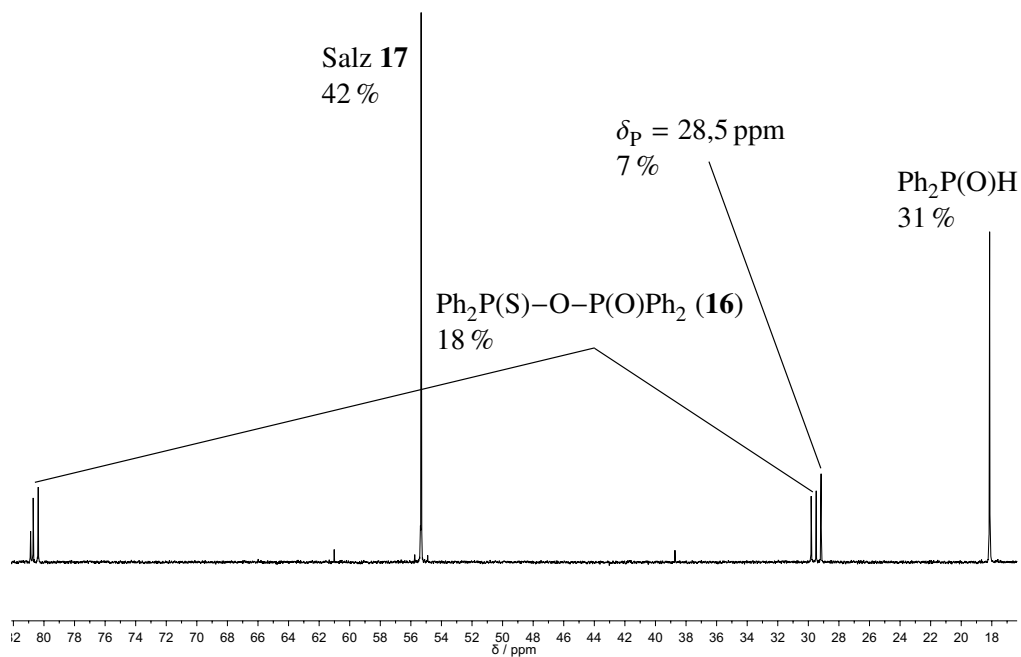


Abbildung A.5:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung von Phosphansulfid **14** mit Wasser in  $\text{CDCl}_3$  nach dem Erhitzen auf  $80^\circ\text{C}$ .

### A.1.3 Thermolyse von Phosphanboran 20 in Toluol

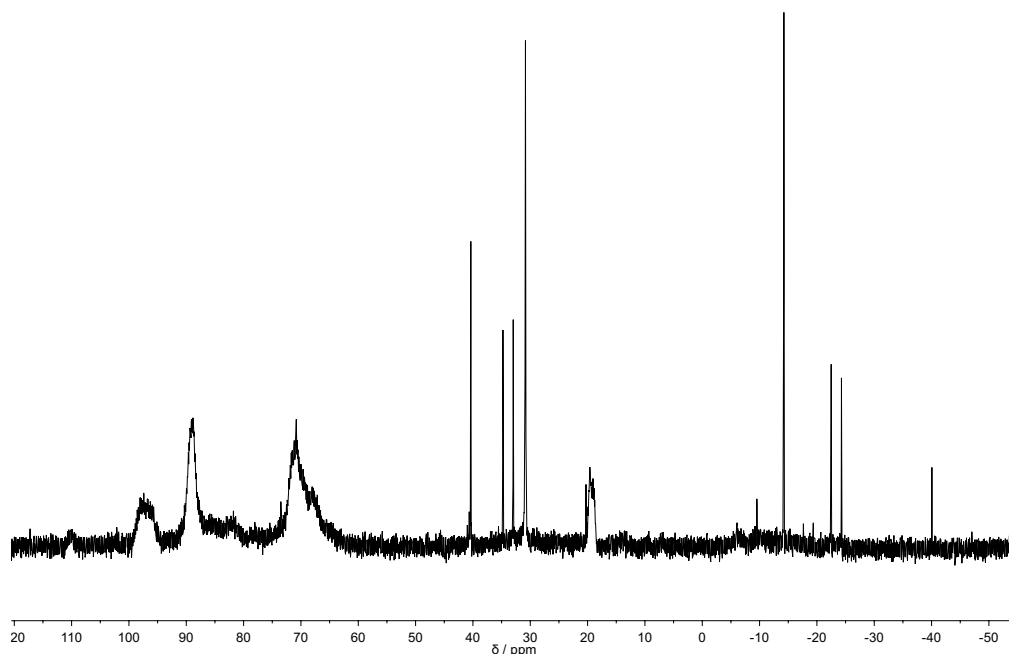


Abbildung A.6:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung von Phosphanboran **20** in Toluol nach dem Erhitzen auf  $100^\circ\text{C}$  für zwei Stunden.

## A.1.4 Phosphankomplex 25

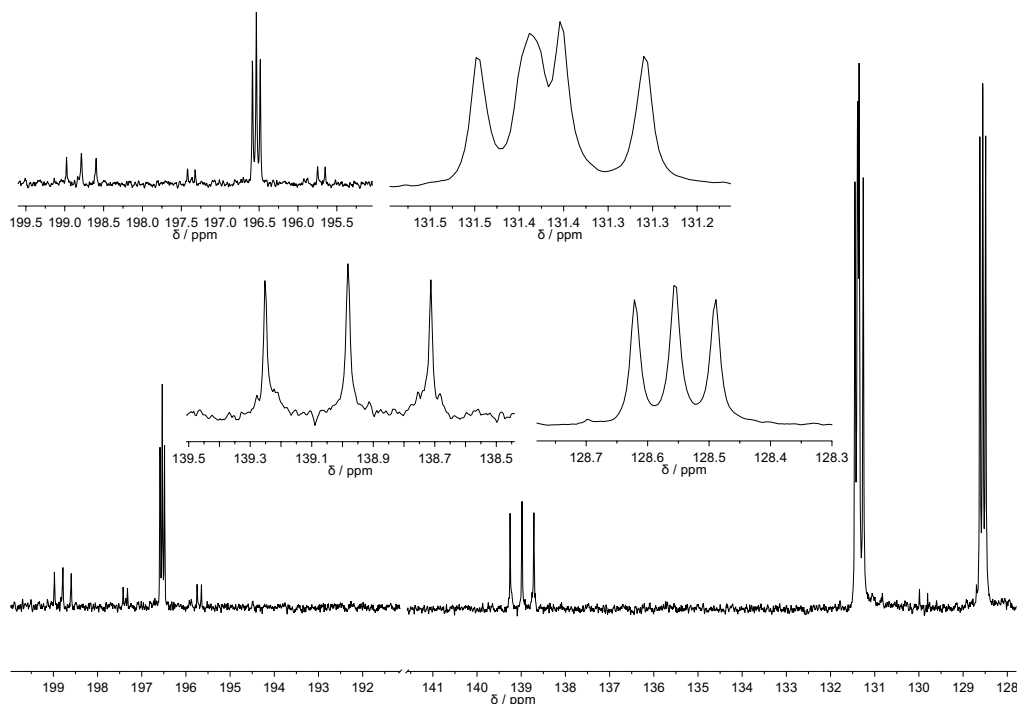


Abbildung A.7:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Phosphankomplex **25** in  $\text{CDCl}_3$  mit Vergrößerungen der einzelnen Signale.

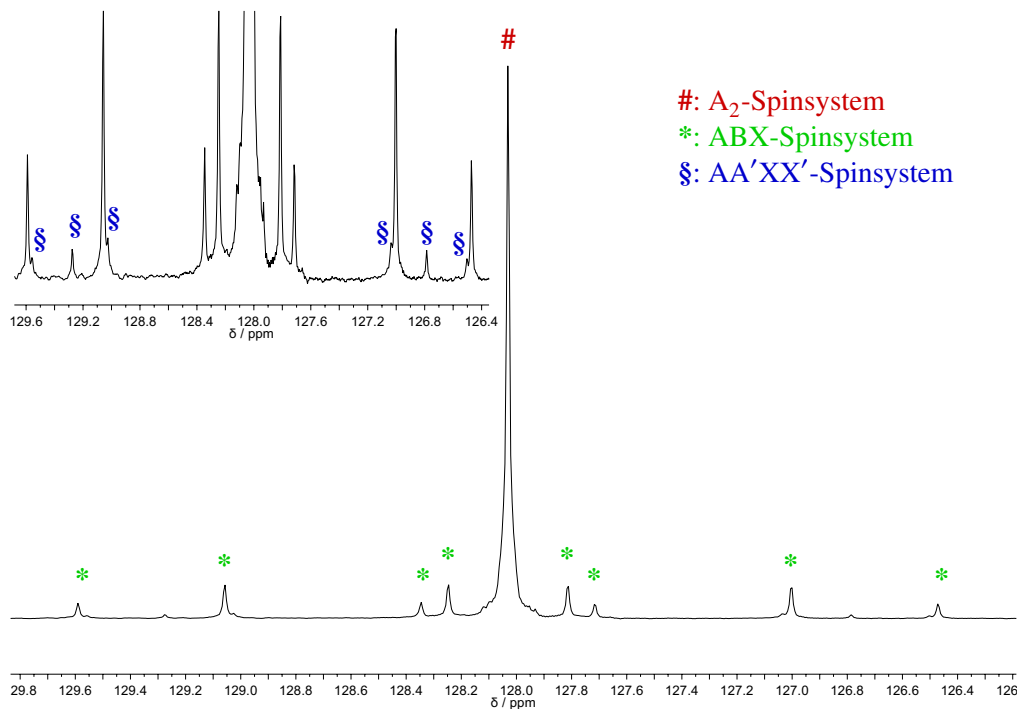


Abbildung A.8:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Phosphankomplex **25** in  $\text{CDCl}_3$  mit Vergrößerung der Satellitensignale und deren Zuordnung zum entsprechenden Spinsystem.

### A.1.5 Thermolyse von Phosphankomplex LXa

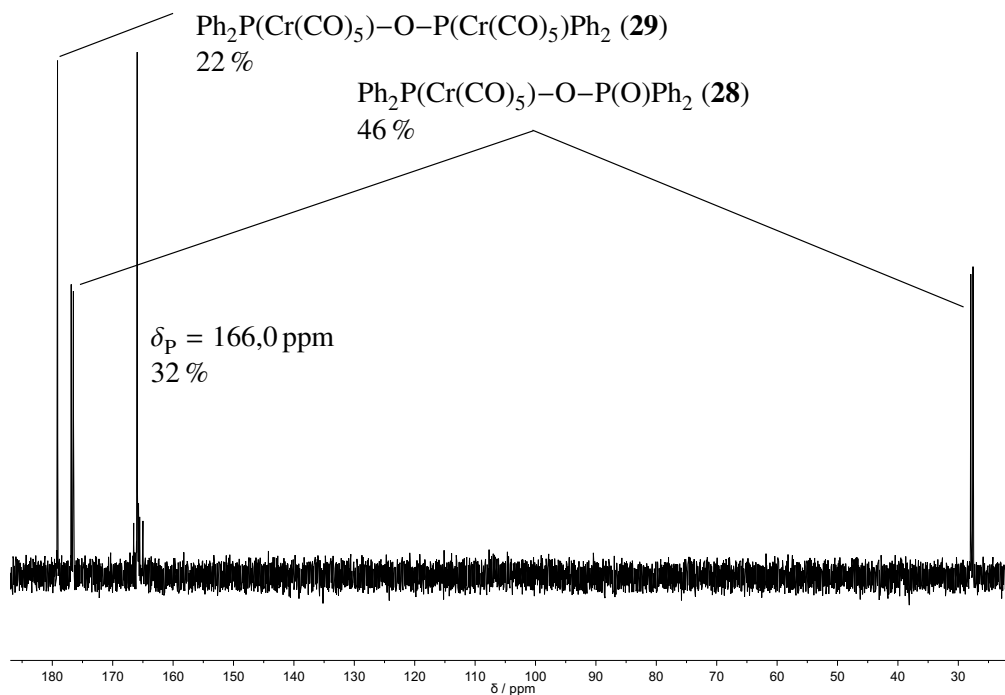


Abbildung A.9:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung nach Thermolyse von **LXa** in Toluol nach 1 h bei  $50^\circ\text{C}$  und 1 h bei  $60^\circ\text{C}$ .

### A.1.6 Thermolyse von Phosphankomplex 24

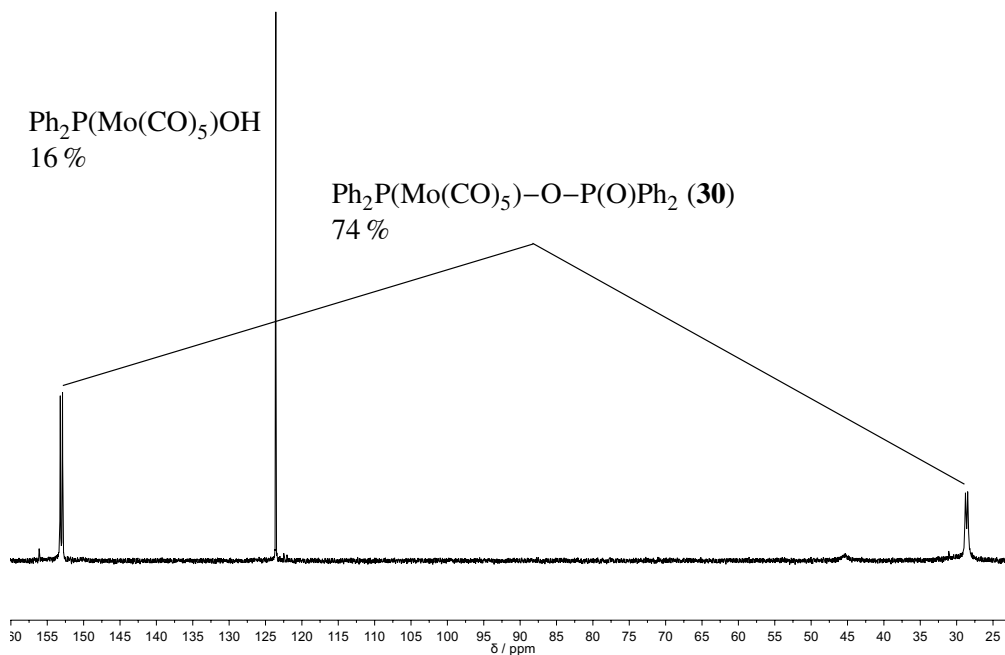
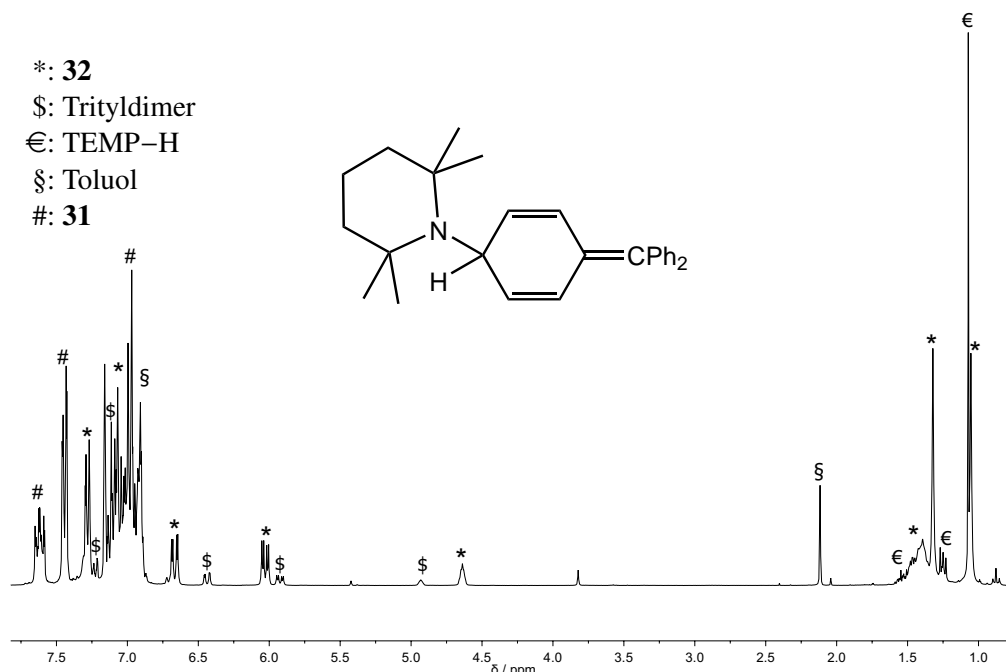


Abbildung A.10:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung nach Thermolyse von **24** in  $\text{CDCl}_3$  nach Temperaturen von  $40^\circ\text{C}$  bis  $60^\circ\text{C}$ .

## A.1.7 Thermolyse von Phosphankomplex LXb in Gegenwart des Trityldimers



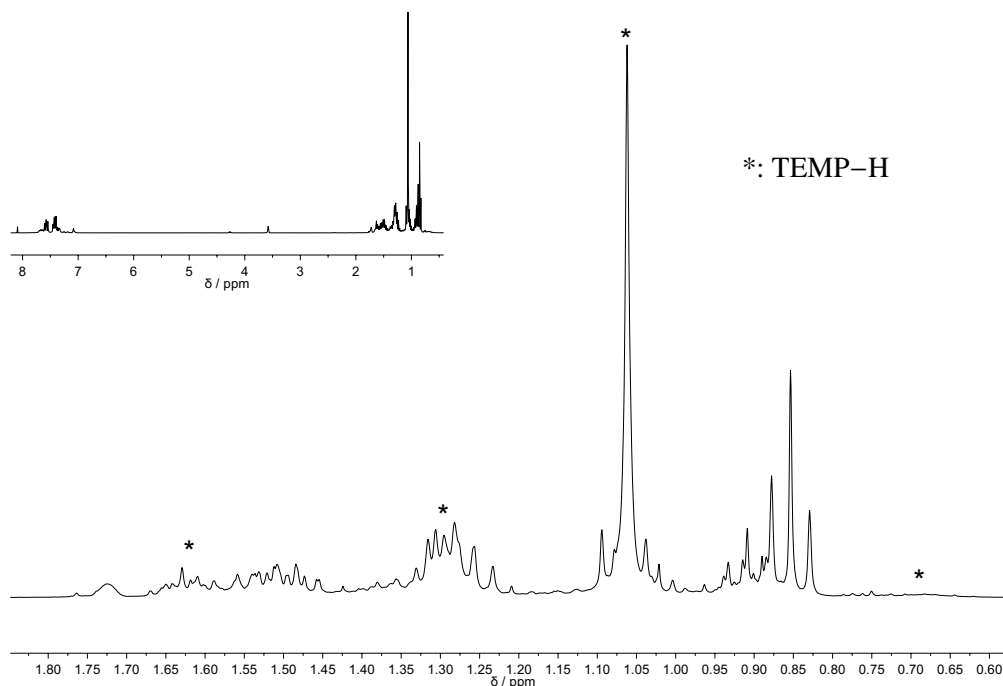
**Abbildung A.11:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  der Lösung nach Thermolyse von **LXb** bei  $50^\circ\text{C}$  für 5 h in Gegenwart des Trityldimers.

 **$^1\text{H-NMR}$ -Daten zu Verbindung **32****

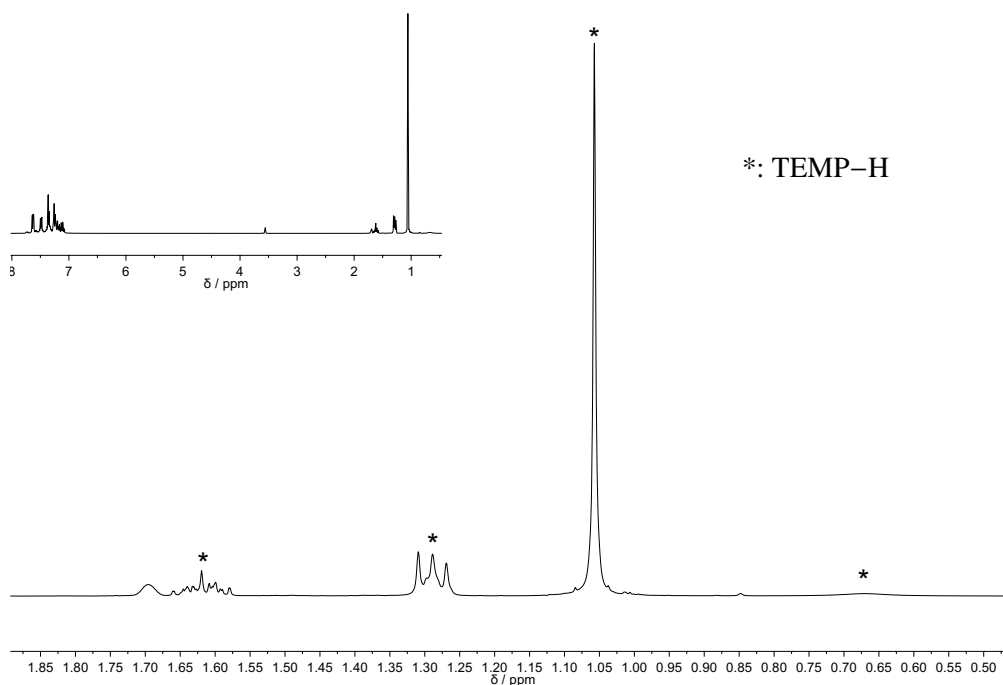
Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde auf Verbindung **31** kalibriert, was bedeutet, dass die Integrale für diese Verbindung auf genau ein Molekül angepasst sind. Daneben enthält die Reaktionsmischung noch etwa 28 % Toluol, ungefähr 18 % des Trityldimers (durch Vergleich mit Literaturwerten<sup>[218]</sup>) und ca. 20 % des Amins TEMP-H. Die Verbindung 1,1-Diphenylmethylene-4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)cyclohexa-2,5-dien (**32**) ist mit 73 % vertreten, die im Folgenden angegebenen Werte beziehen sich aber auf ein vollständiges Molekül.

**$^1\text{H-NMR}$  (300,13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta$  / ppm = 1,05 [s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ], 1,32 [s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ], 1,35–1,51 [m, 6 H,  $\text{CH}_2$ ], 4,63 [dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 4,0$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,6$  Hz, 1 H, NCH], 6,03 [dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 10,4$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 2,6$  Hz, 2 H,  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}$ ], 6,67 [dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 10,4$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 4,0$  Hz, 2 H, N(H)C-CH], 7,02–7,14 [m, 6 H, *m*- und *p*- $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ], 7,25–7,31 [m, 4 H, *o*- $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ].

### A.1.8 Reaktionen von Phosphankomplex LXb mit Triorganyltetrelhydriden



**Abbildung A.12:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Lösung nach Reaktion von **LXb** mit  $^n\text{Bu}_3\text{SnH}$  in  $\text{THF-}d_8$  nach 1 h bei  $80^\circ\text{C}$ .



**Abbildung A.13:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Lösung nach Reaktion von **LXb** mit  $\text{Ph}_3\text{SnH}$  in  $\text{THF-}d_8$  nach 41 h bei  $60^\circ\text{C}$ .

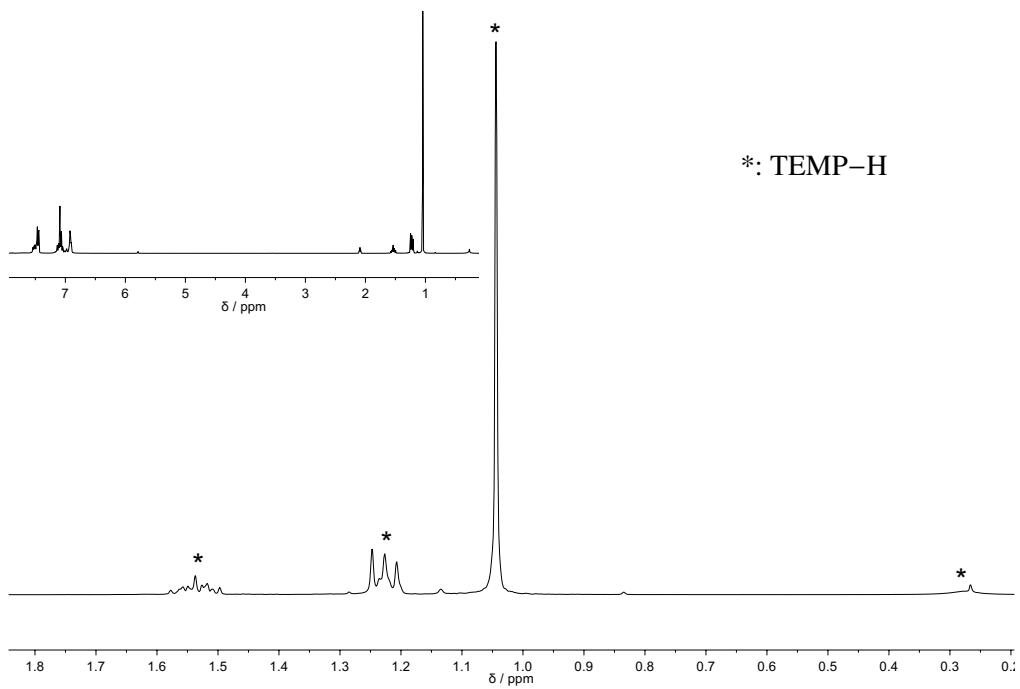


Abbildung A.14:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Lösung nach Reaktion von **LXb** mit  $\text{Ph}_3\text{GeH}$  in  $\text{Toluol-}d_8$  nach 24 h bei  $60^\circ\text{C}$ .

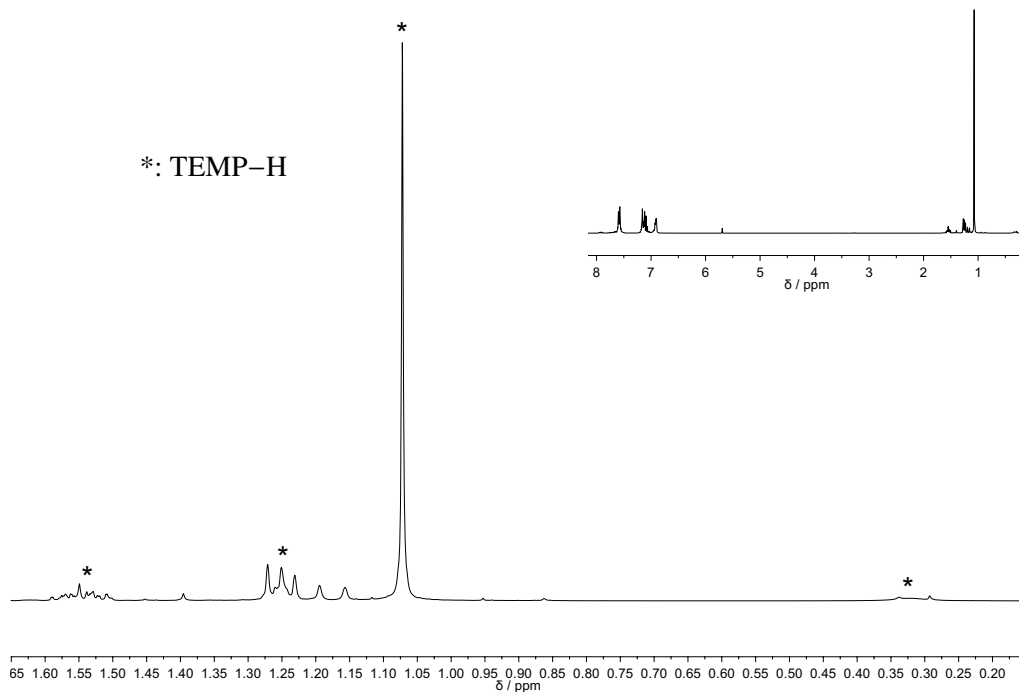
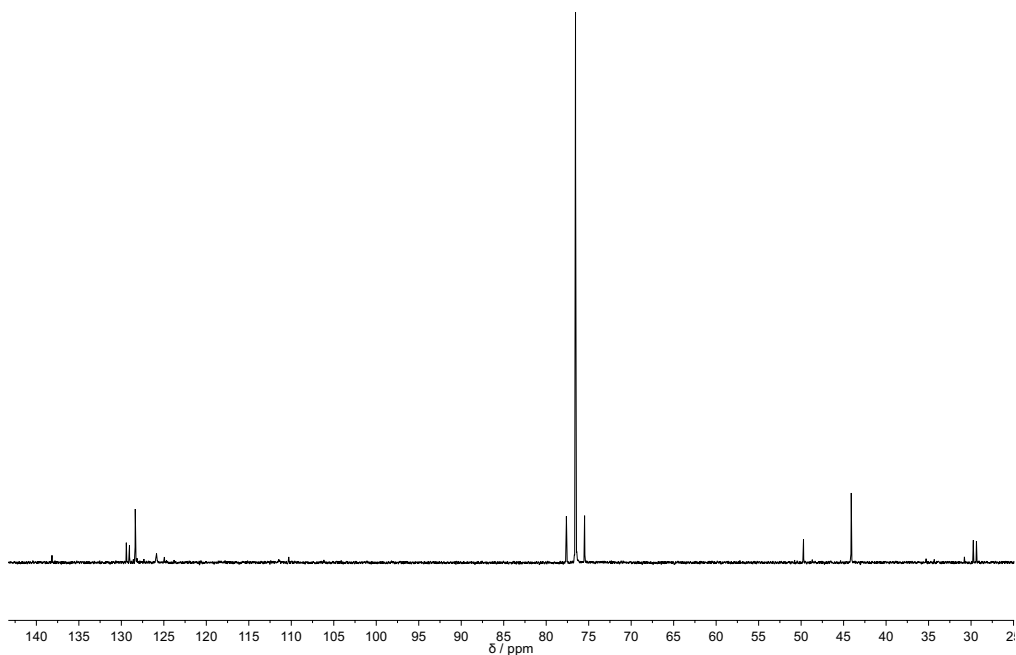


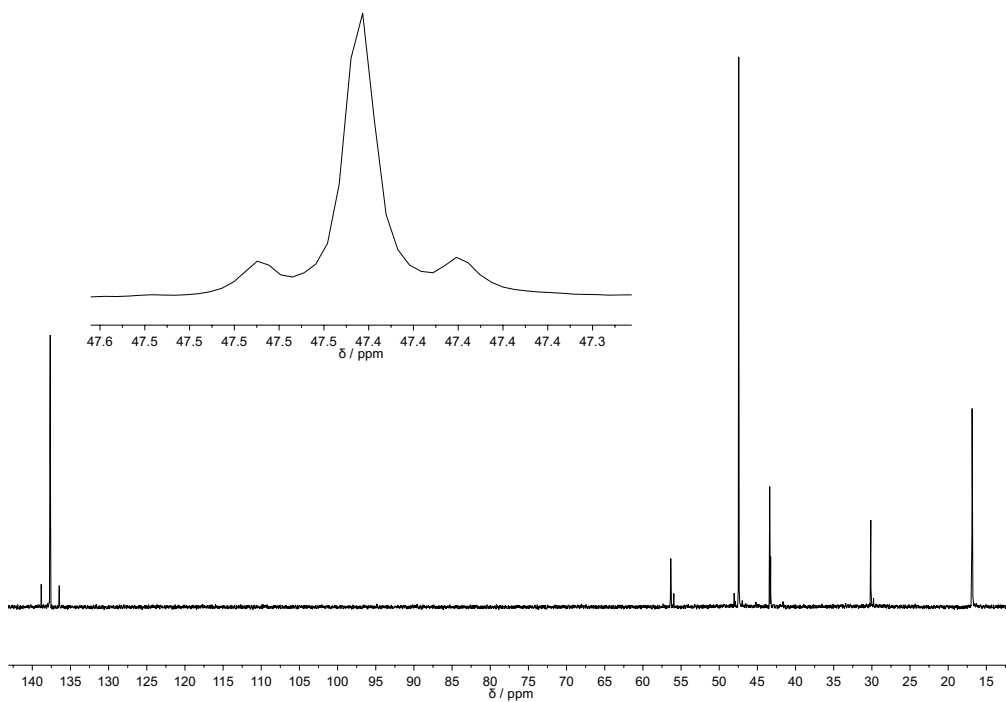
Abbildung A.15:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Lösung nach Reaktion von **LXb** mit  $\text{Ph}_3\text{SiH}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  nach 17 h bei  $50^\circ\text{C}$ .

### A.1.9 Reaktionslösung von Phosphankomplex LXb mit Thiophenol



**Abbildung A.16:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung nach Reaktion von **LXb** mit Thiophenol in Toluol nach 2 h bei  $80^\circ\text{C}$ .

### A.1.10 Reaktionslösung von Phosphankomplex LXb mit *tert*-Nitrosobutan



**Abbildung A.17:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung nach Reaktion von **LXb** mit 6 Äq. *tert*-Nitrosobutan in Toluol nach dem Erhitzen.



### A.1.11 Reaktionslösungen zur Erzeugung von Phosphankomplex 49

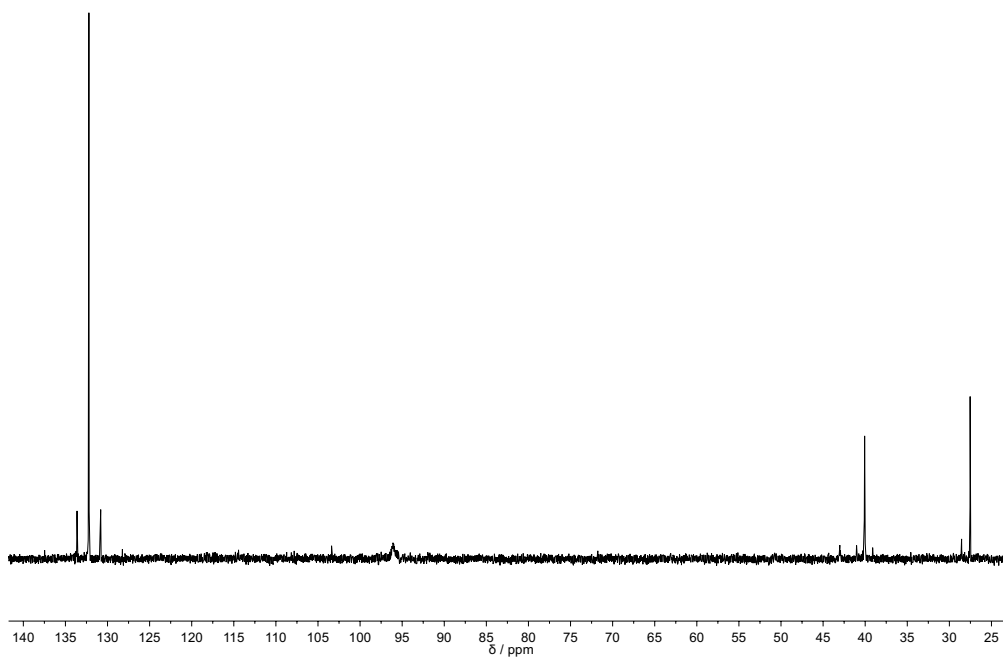


Abbildung A.18:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung nach Reaktion von **50** mit TEMPO.

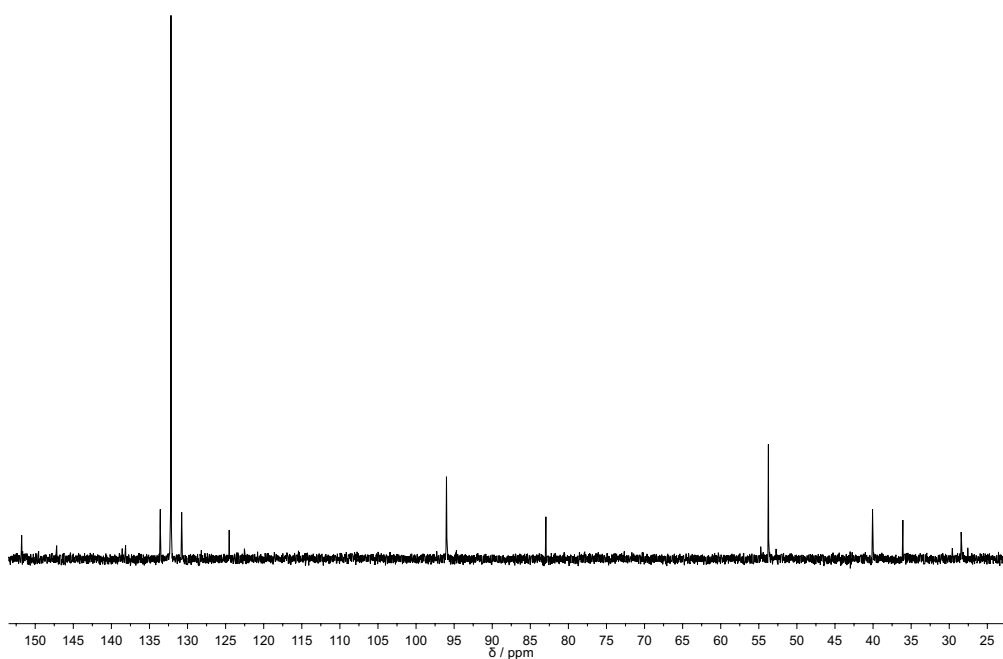


Abbildung A.19:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung nach Reaktion von **50** mit  $[\text{TEMPO}]\text{BF}_4$ .

### A.1.12 Reaktionslösung aus der Zersetzung von 49

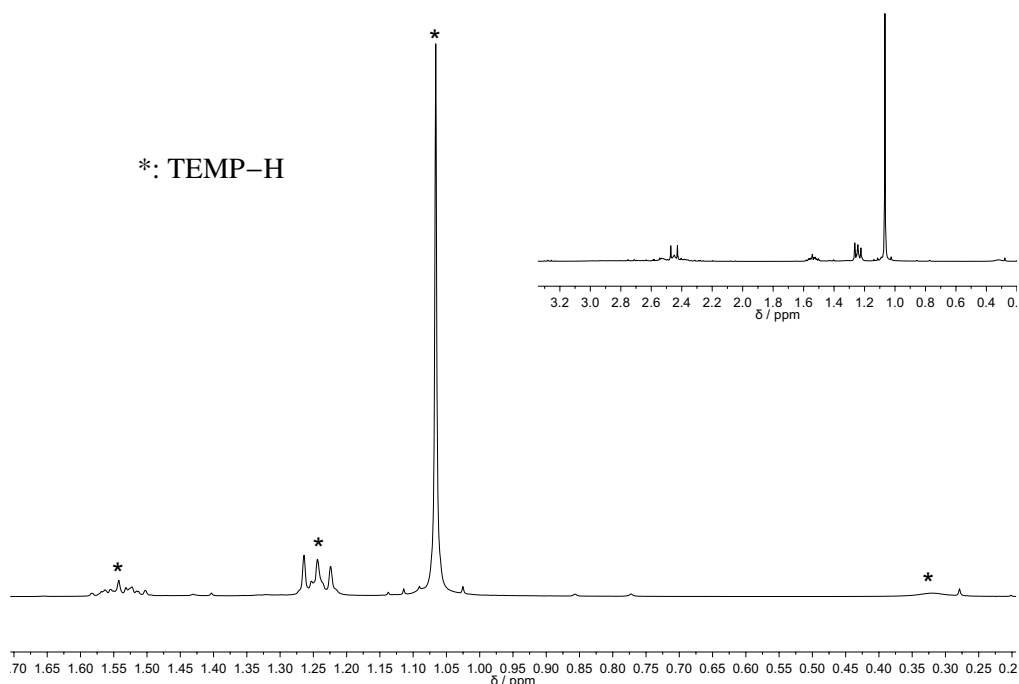


Abbildung A.20:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus der Zersetzung von **49** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  nach 2 Tagen.

### A.1.13 Reaktionslösung von 61

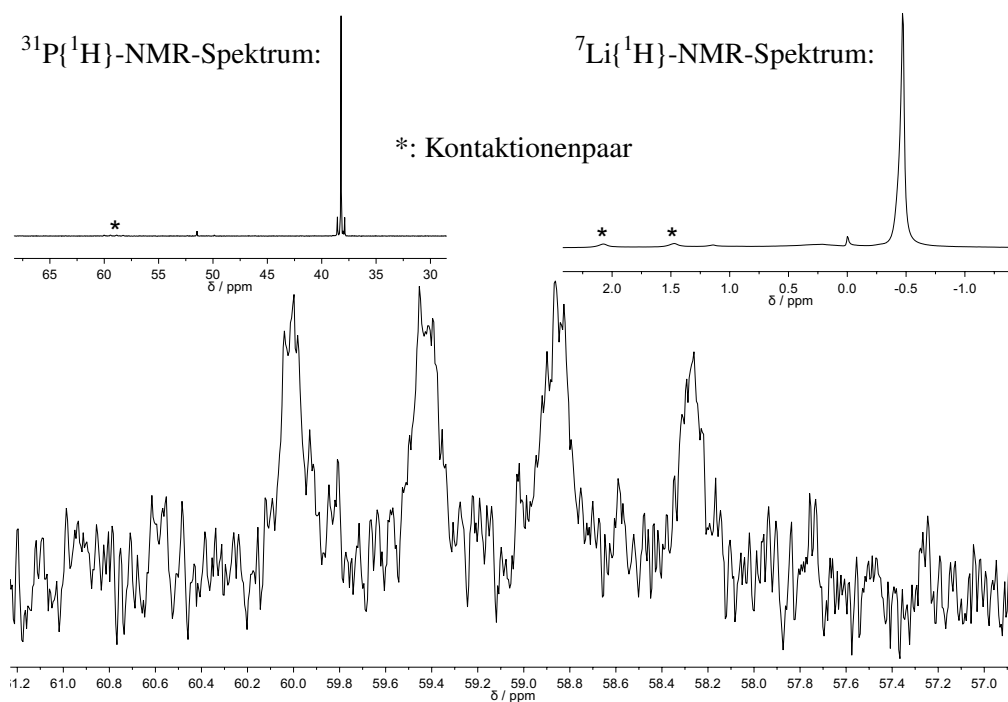
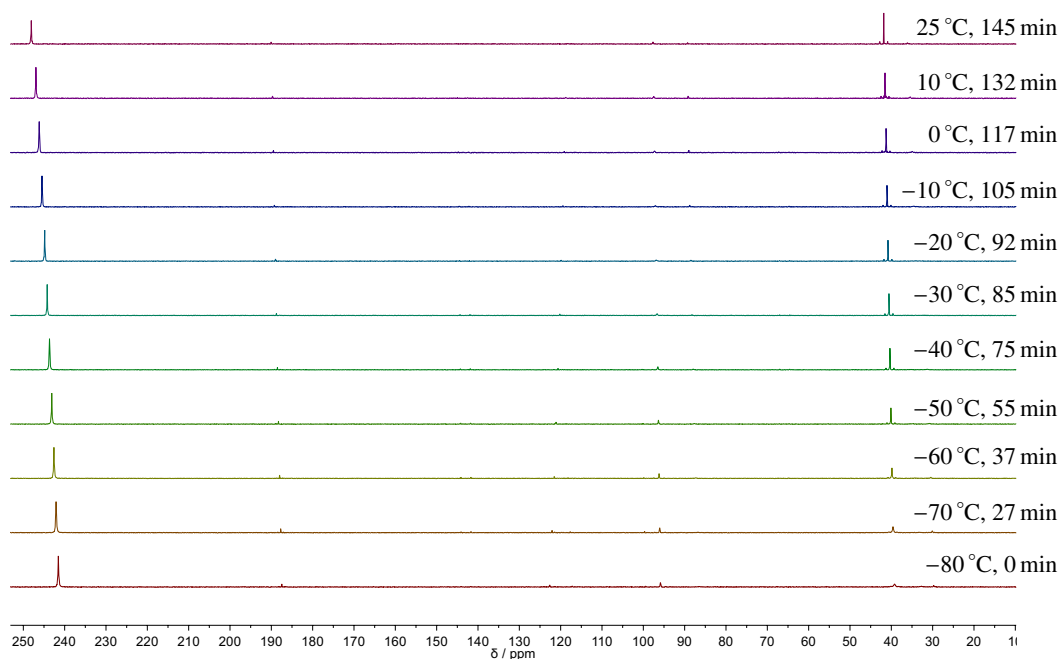
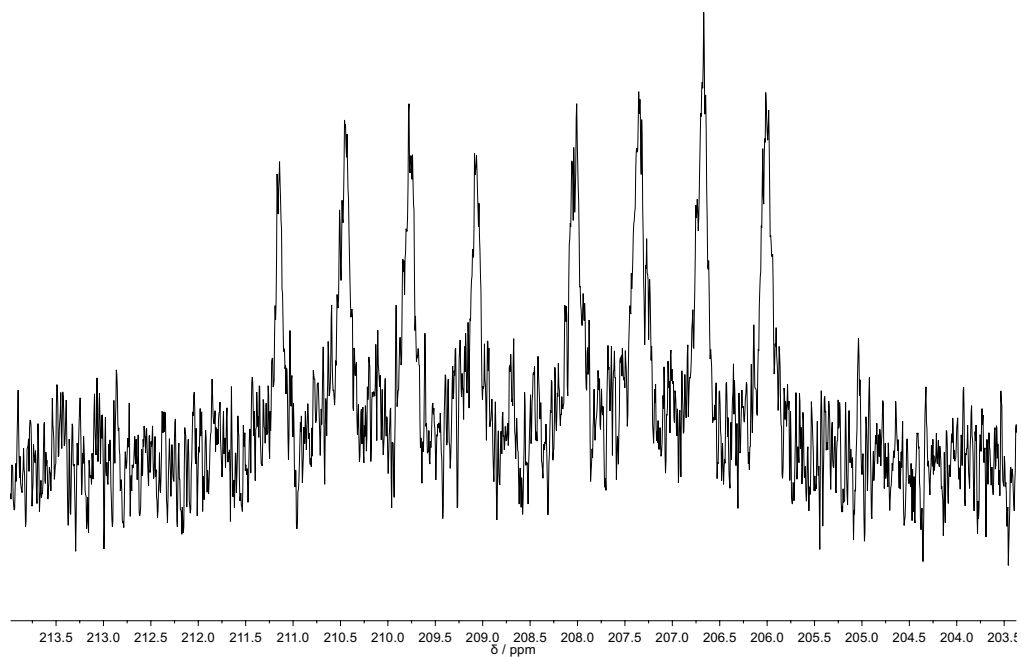


Abbildung A.21: Vergrößerung des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums der Reaktionslösung von **61** in THF bei  $-80^\circ\text{C}$  im Bereich des Signals des Kontaktionenpaares. Das Kontaktionenpaar ist mit einem \* gekennzeichnet.

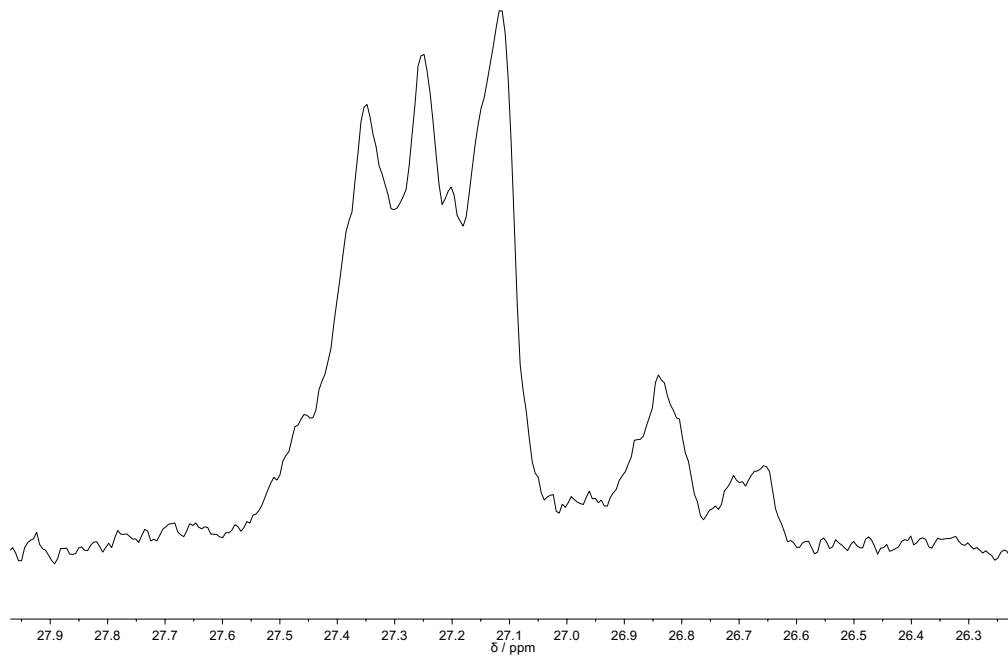
A.1.14 NMR-Spektren der Tieftemperaturverfolgung von **50**

**Abbildung A.22:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionsverfolgung von **50** in THF mit Angabe der Temperaturen und Messzeiten als Differenz zur ersten Messung bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ .

A.1.15 Reaktionslösung von **64**

**Abbildung A.23:** Vergrößerung des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums der Reaktionslösung von **64** bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ .

### A.1.16 Deuterotoluolösung von Polystyrol 68



**Abbildung A.24:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Deuterotoluolösung von Polystyrol **68**.

## A.2 Zur Kinetikuntersuchung der Reaktion von Diphenylphosphan mit TEMPO

### A.2.1 Differentielle Geschwindigkeitsgesetze zur Simulation der experimentellen Ergebnisse der Reaktion von Diphenylphosphan mit TEMPO

- Für **1**:  

$$dc(\mathbf{1}) = c(\mathbf{1}) - k_1 \cdot c(\mathbf{1}) \cdot c(\text{TEMPO}) dt - k_7 \cdot c(\mathbf{1}) \cdot c(\text{TEMPO}) dt - k_9 \cdot c(\text{TEMPO}) \cdot c(\text{TEMP}) dt$$
- Für **5**:  

$$dc(\mathbf{5}) = c(\mathbf{5}) + k_2 \cdot c(\mathbf{A}) \cdot c(\text{TEMPO}) dt - k_3 \cdot c(\mathbf{5}) dt - k_5 \cdot c(\mathbf{5}) dt$$
- Für **2**:  

$$dc(\mathbf{2}) = c(\mathbf{2}) + k_4 \cdot c(\mathbf{B}) \cdot c(\text{TEMPO}) dt$$
- Für **3**:  

$$dc(\mathbf{3}) = c(\mathbf{2}) + k_5 \cdot c(\mathbf{5}) dt$$
- Für **4**:  

$$dc(\mathbf{4}) = c(\mathbf{4}) + k_6 \cdot c(\mathbf{B}) \cdot c(\text{TEMPO-H}) dt + k_7 \cdot c(\mathbf{1}) \cdot c(\text{TEMPO}) dt$$
- Für TEMPO:  

$$dc(\text{TEMPO}) = c(\text{TEMPO}) - k_1 \cdot c(\mathbf{1}) \cdot c(\text{TEMPO}) dt - k_2 \cdot c(\mathbf{A}) \cdot c(\text{TEMPO}) dt - k_4 \cdot c(\mathbf{B}) \cdot c(\text{TEMPO}) dt + k_6 \cdot c(\mathbf{B}) \cdot c(\text{TEMPO-H}) dt - k_7 \cdot c(\mathbf{1}) \cdot c(\text{TEMPO}) dt + k_8 \cdot c(\text{TEMP}) \cdot c(\text{TEMPO-H}) dt$$
- Für Phosphanylradikal **A**:  

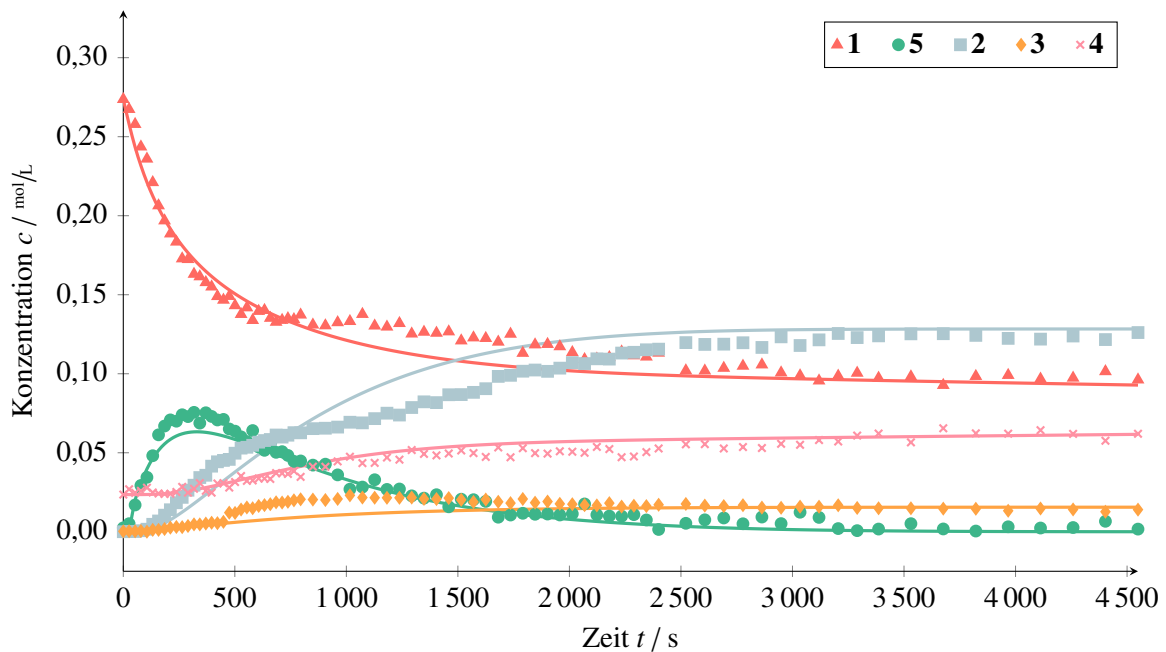
$$dc(\mathbf{A}) = c(\mathbf{A}) + k_1 \cdot c(\mathbf{1}) \cdot c(\text{TEMPO}) dt - k_2 \cdot c(\mathbf{A}) \cdot c(\text{TEMPO}) dt + k_7 \cdot c(\mathbf{1}) \cdot c(\text{TEMPO}) dt + k_9 \cdot c(\mathbf{1}) \cdot c(\text{TEMP}) dt$$
- Für Phosphinoylradikal **B**:  

$$dc(\mathbf{B}) = c(\mathbf{B}) + k_3 \cdot c(\mathbf{5}) dt - k_4 \cdot c(\mathbf{B}) \cdot c(\text{TEMPO}) dt - k_5 \cdot c(\mathbf{5}) dt + k_6 \cdot c(\mathbf{B}) \cdot c(\text{TEMPO-H}) dt$$
- Für TEMPO-H:  

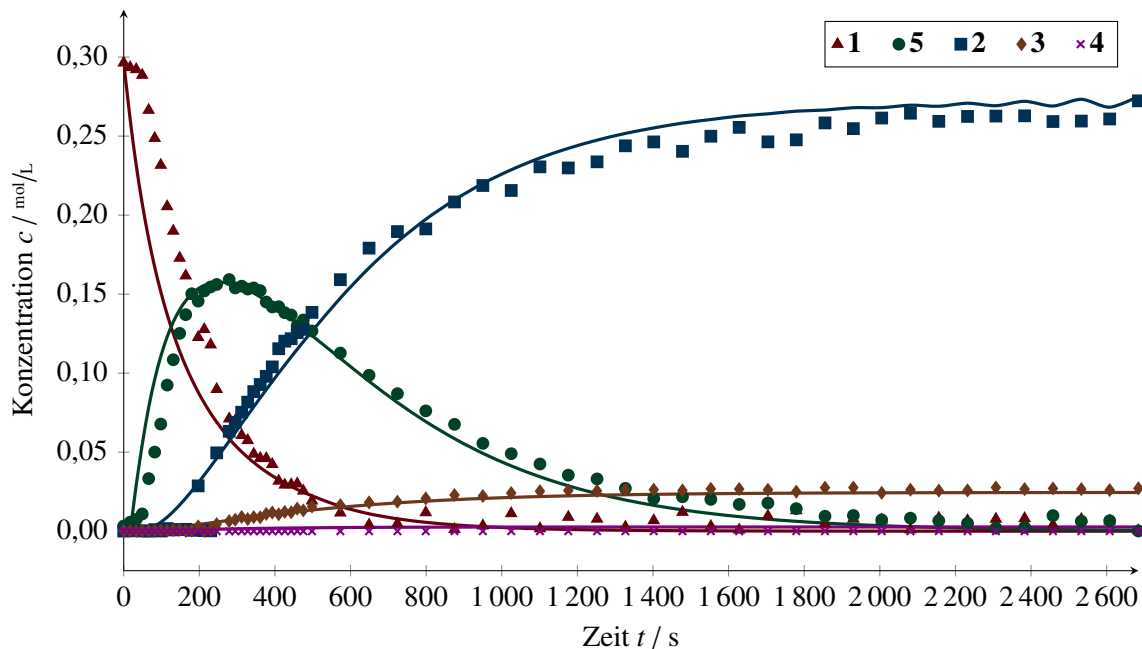
$$dc(\text{TEMPO-H}) = c(\text{TEMPO-H}) + k_1 \cdot c(\mathbf{1}) \cdot c(\text{TEMPO}) dt - k_6 \cdot c(\mathbf{B}) \cdot c(\text{TEMPO-H}) dt - k_8 \cdot c(\text{TEMP}) \cdot c(\text{TEMPO-H}) dt$$
- Für TEMP:  

$$dc(\text{TEMP}) = c(\text{TEMP}) + k_3 \cdot c(\mathbf{5}) dt + k_7 \cdot c(\mathbf{1}) \cdot c(\text{TEMPO}) dt - k_8 \cdot c(\text{TEMP}) \cdot c(\text{TEMPO-H}) dt - k_9 \cdot c(\mathbf{1}) \cdot c(\text{TEMP}) dt$$

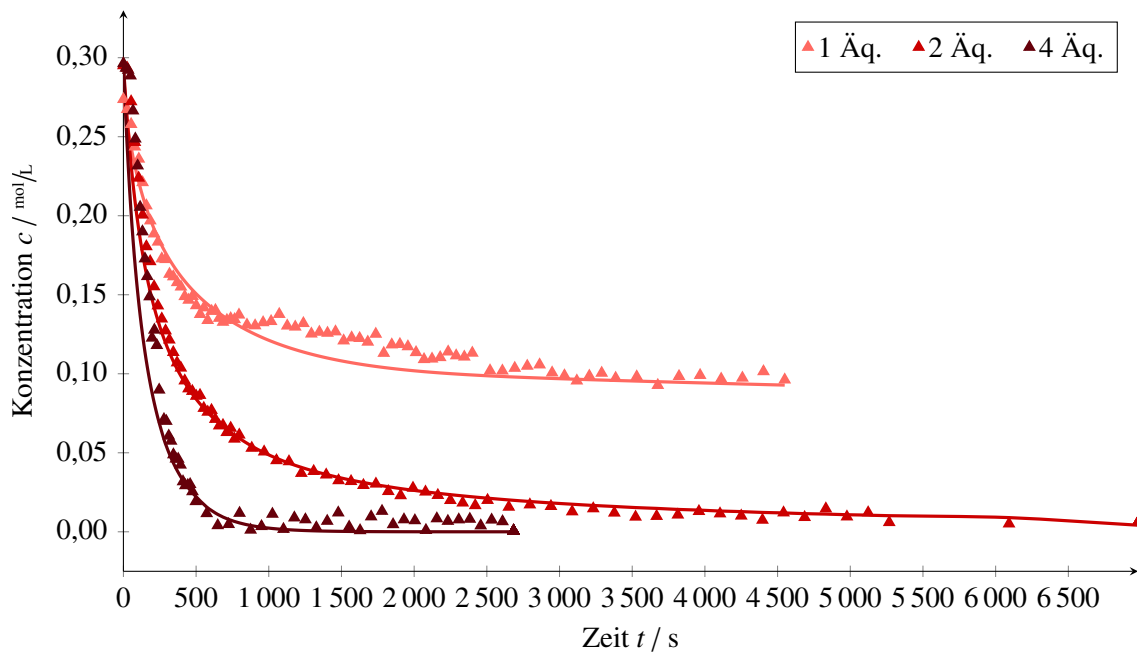
### A.2.2 Diagramme der Kinetikmessungen von Diphenylphosphan mit TEMPO



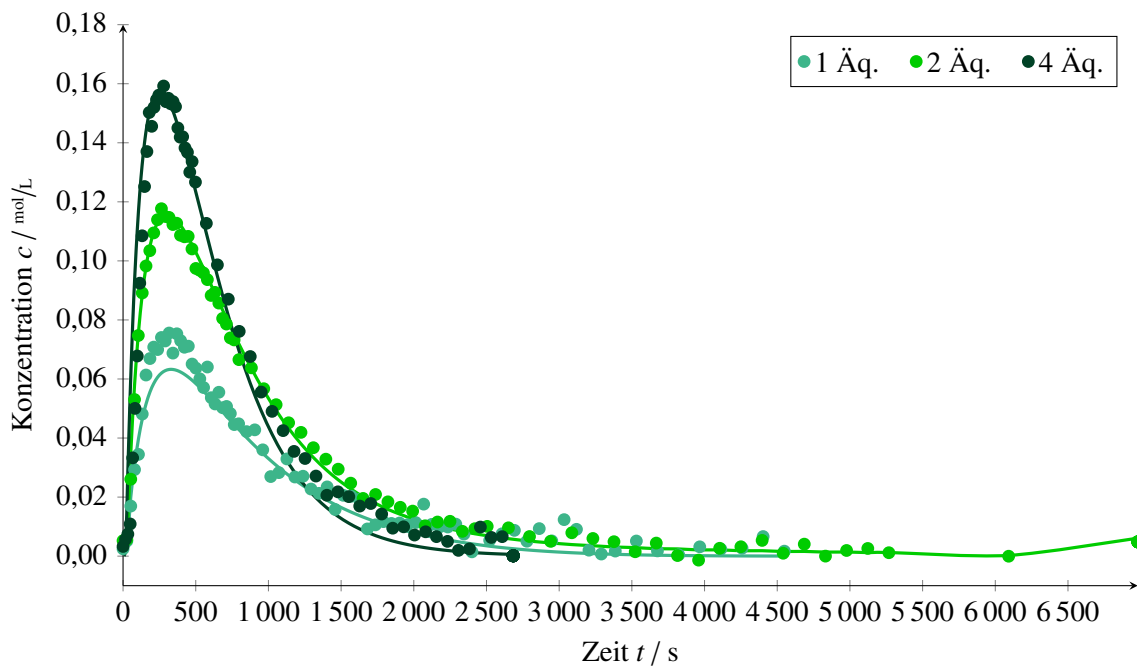
**Abbildung A.25:** Diagramm der Kinetikmessung der involvierten Verbindungen 1–5 in der Reaktion von Diphenylphosphan mit 1 Äq. TEMPO bei 15 °C; die experimentellen Daten sind als einzelne Datenpunkte dargestellt, die Simulationen als durchgängige Linien.



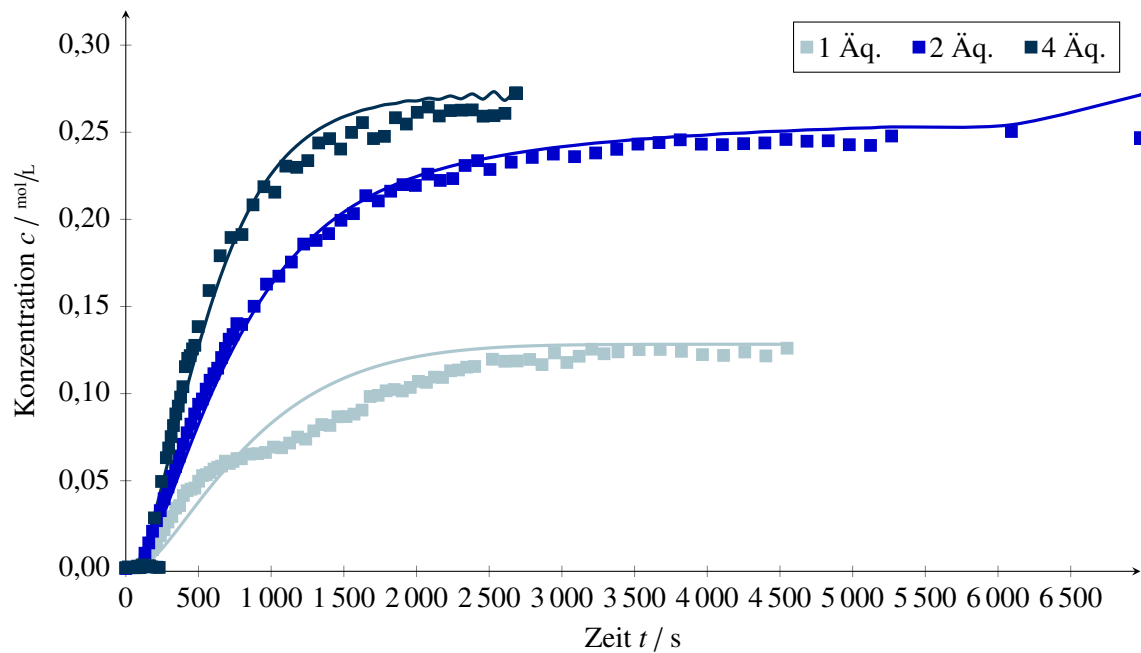
**Abbildung A.26:** Diagramm der Kinetikmessung der involvierten Verbindungen 1–5 in der Reaktion von Diphenylphosphan mit 4 Äq. TEMPO bei 15 °C; die experimentellen Daten sind als einzelne Datenpunkte dargestellt, die Simulationen als durchgängige Linien.



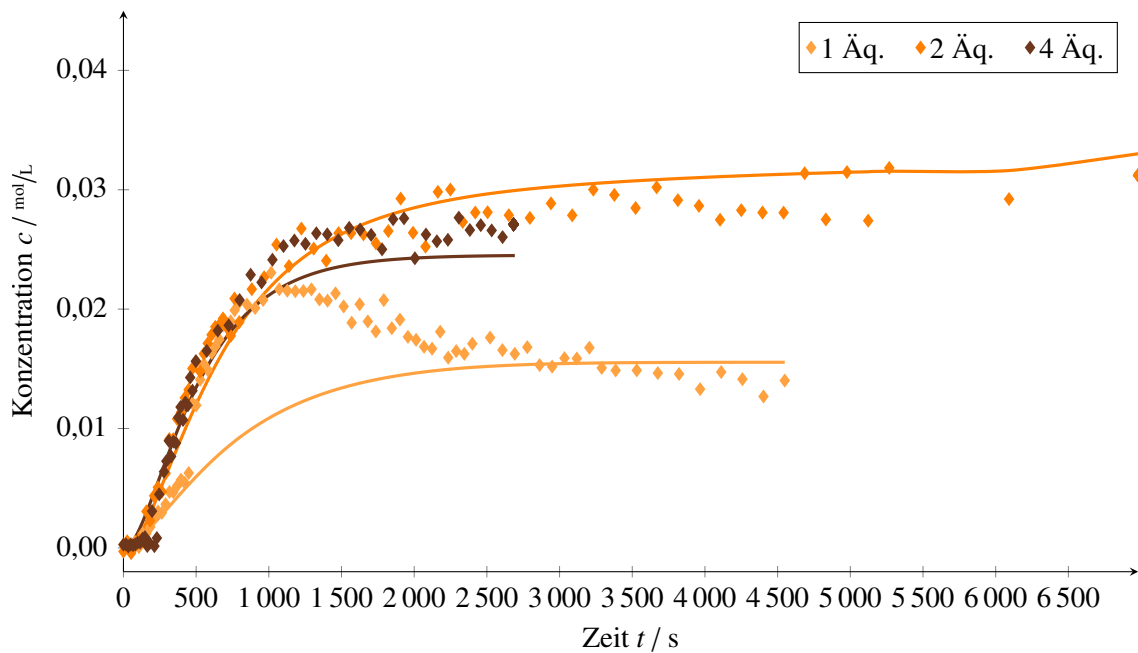
**Abbildung A.27:** Zeitlicher Verlauf der Konzentration von **1** in der Reaktion von Diphenylphosphan mit 1, 2 und 4 Äq. TEMPO bei 15 °C; die experimentellen Daten sind als einzelne Datenpunkte dargestellt, die Simulationen als durchgängige Linien.



**Abbildung A.28:** Zeitlicher Verlauf der Konzentration von **5** in der Reaktion von Diphenylphosphan mit 1, 2 und 4 Äq. TEMPO bei 15 °C; die experimentellen Daten sind als einzelne Datenpunkte dargestellt, die Simulationen als durchgängige Linien.

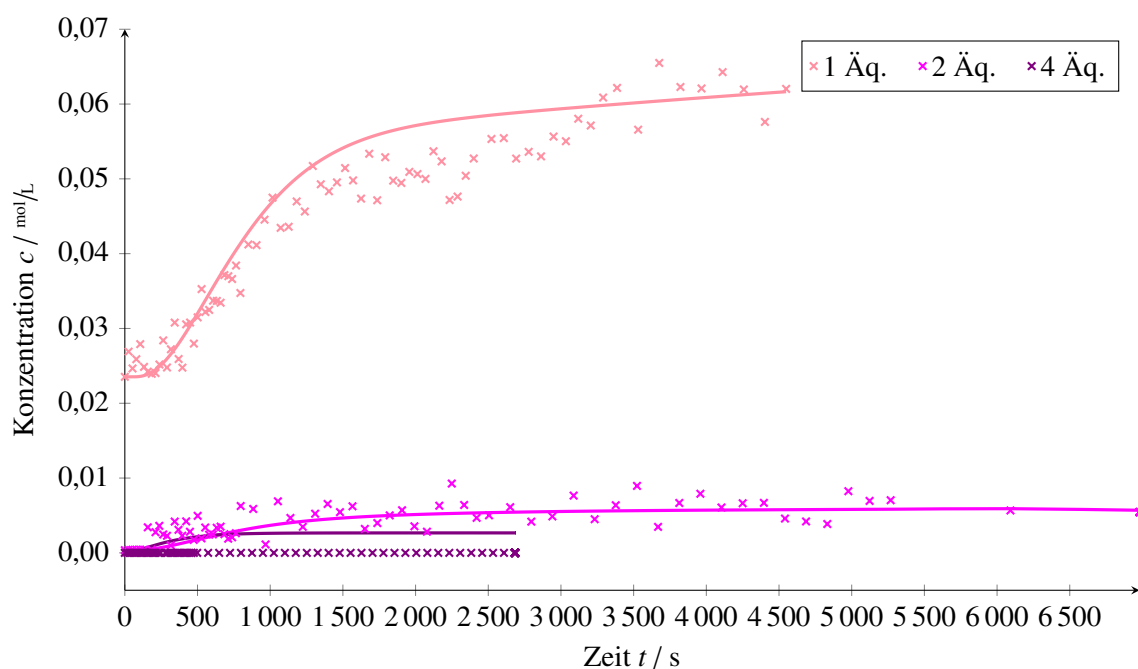


**Abbildung A.29:** Zeitlicher Verlauf der Konzentration von **2** in der Reaktion von Diphenylphosphan mit 1, 2 und 4 Äq. TEMPO bei 15 °C; die experimentellen Daten sind als einzelne Datenpunkte dargestellt, die Simulationen als durchgängige Linien.



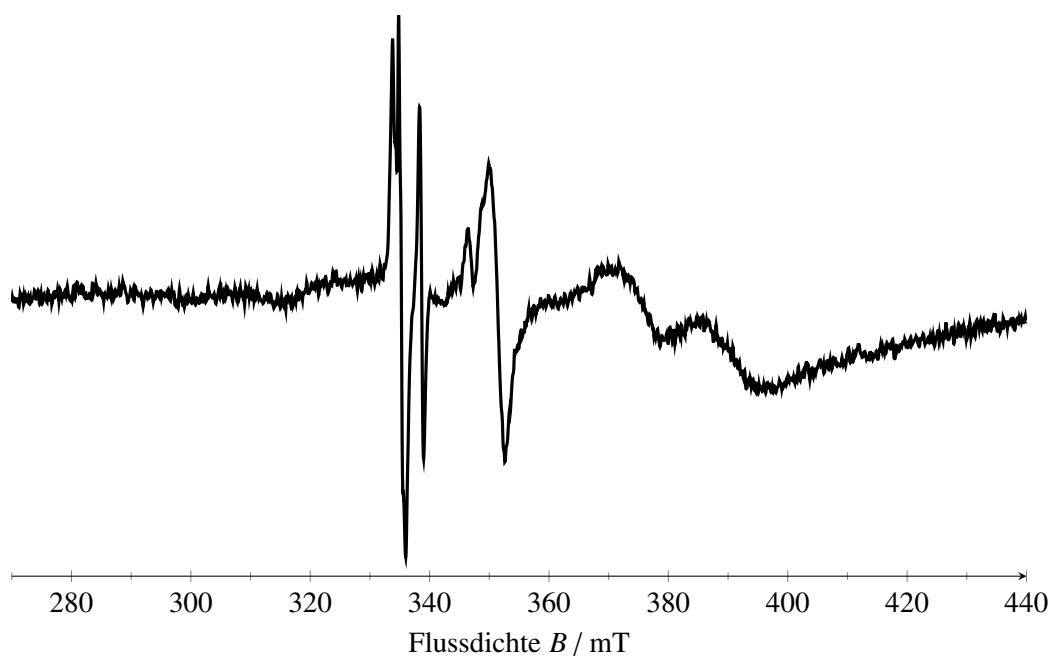
**Abbildung A.30:** Zeitlicher Verlauf der Konzentration von **3** in der Reaktion von Diphenylphosphan mit 1, 2 und 4 Äq. TEMPO bei 15 °C; die experimentellen Daten sind als einzelne Datenpunkte dargestellt, die Simulationen als durchgängige Linien. Die Simulation der Daten der Reaktion mit 1 Äq. weicht stark von den experimentellen Ergebnissen ab und nimmt mit der Zeit ab, was in den anderen Fällen nicht beobachtet wurde und deshalb einem Fehler in der Integration zugeschrieben wird, was durch die sehr nahe beieinander liegenden Signale auch durchaus möglich ist.





**Abbildung A.31:** Zeitlicher Verlauf der Konzentration von **4** in der Reaktion von Diphenylphosphan mit 1, 2 und 4 Äq. TEMPO bei 15 °C; die experimentellen Daten sind als einzelne Datenpunkte dargestellt, die Simulationen als durchgängige Linien.

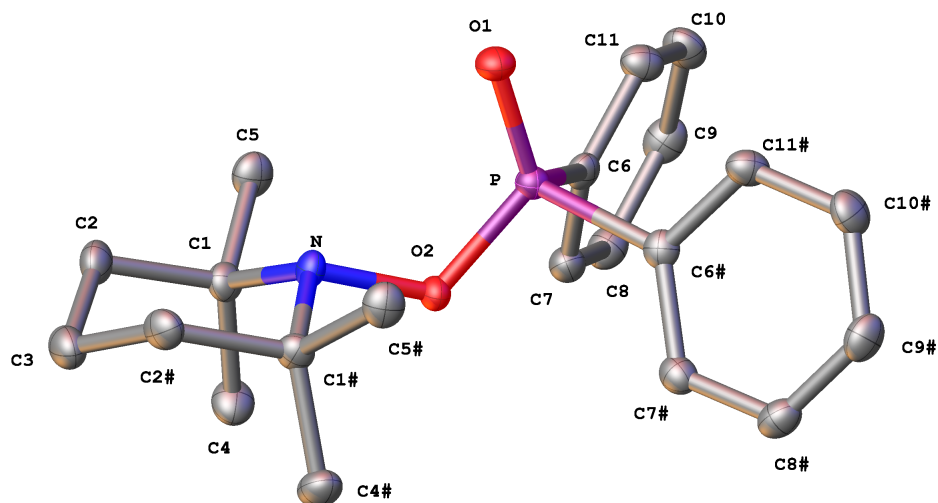
### A.3 ESR-Spektrum der Thermolyse von **LXb** nach Abschluss der Messungen



**Abbildung A.32:** ESR-Spektrum der Toluol- $d_8$ -Lösung bei RT nach erfolgter Thermolyse von **LXb**.

## A.4 Daten der Röntgeneinkristallstrukturanalysen

### A.4.1 Kristallstrukturdaten von [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphanoxid (2)



**Abbildung A.33:** Molekülstruktur im Einkristall von [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphanoxid. Die nicht strukturelevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide geben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % an.

**Tabelle A.1:** Einkristalldaten und Strukturverfeinerung für [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphanoxid.

Strukturname	GSTR281, 2534, THN-112RS
Messapparatur	STOE IPDS2T
Summenformel	$C_{21}H_{28}NO_2P$
Molare Masse	357,41 g/mol
Temperatur	123,15 K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorhombisch, <i>Pnma</i>
Einheitszellendimension	$a = 18,7781(9)$ Å, $\alpha = 90^\circ$ $b = 16,6178(11)$ Å, $\beta = 90^\circ$ $c = 6,0070(3)$ Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1874,49(18)$ Å <sup>3</sup>
Z; berechnete Dichte	4; 1,266 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0,161 mm <sup>-1</sup>
$F(000)$	768,0
Kristallgröße	0,4 mm × 0,08 mm × 0,03 mm
Gemessener $2\Theta$ -Bereich	6,548° bis 50,492°
Vollständigkeit für $\Theta$	99,5 %

Tabelle A.1 wird auf der nächsten Seite fortgeführt.

Fortführung von Tabelle A.1

Indexgrenzen	$-22 \leq h \leq 22, -19 \leq k \leq 19, -7 \leq l \leq 6$
Gemessene / unabhängige Reflexe	7 027 / 1 753 [ $R_{\text{int}} = 0,0539, R_{\text{sigma}} = 0,0626$ ]
Absorptionskorrektur	Integration
Max. und min. Transmission	0,9807 und 0,9373
Strukturverfeinerung	Voll-Matrix <i>least-squares</i> an $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	1 753 / 0 / 123
Güte der Anpassung an $F^2$	0,900
Endgültige $R$ -Werte ( $I > 2 \sigma(I)$ )	$R_1 = 0,0344, wR_2 = 0,0589$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0618, wR_2 = 0,0634$
Größtes Maximum und Minimum	$0,20 e \text{ \AA}^{-3}$ und $-0,28 e \text{ \AA}^{-3}$
Symmetrie-Transformation zur Generierung äquivalenter Atome	# $+x, -1/2 - y, +z$
CCDC-Nummer	1440121

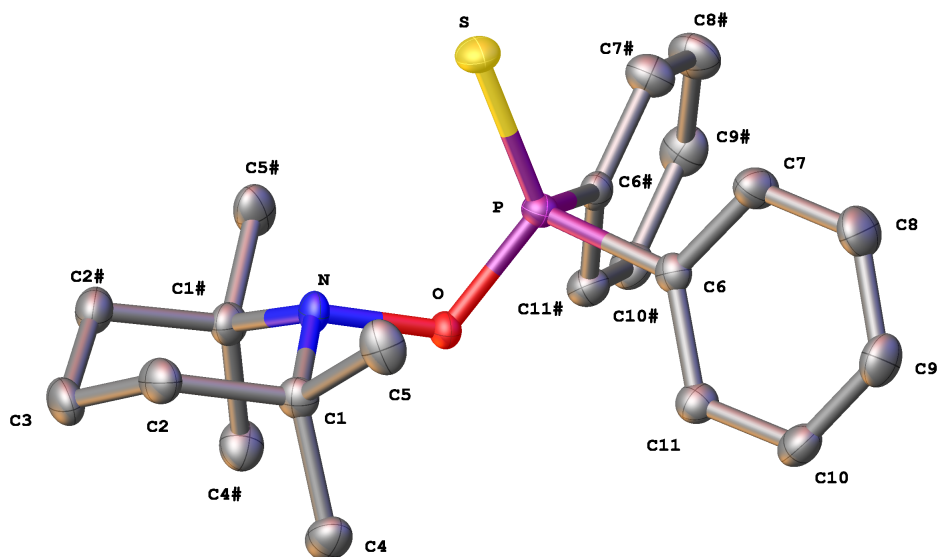
**Tabelle A.2:** Bindungslängen  $d$  für [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphanoxid.

Atome	$d / \text{\AA}$	Atome	$d / \text{\AA}$	Atome	$d / \text{\AA}$
P-O1	1,4700(18)	N-C1#	1,4934(18)	C6-C7	1,392(2)
P-O2	1,6081(17)	C1-C2	1,536(3)	C6-C11	1,394(2)
P-C6	1,8091(16)	C1-C4	1,533(2)	C7-C8	1,390(2)
P-C6#	1,8092(16)	C1-C5	1,527(2)	C8-C9	1,377(3)
O2-N	1,481(2)	C2-C3	1,517(2)	C9-C10	1,383(2)
N-C1	1,4935(18)	C3-C2#	1,517(2)	C10-C11	1,392(2)

**Tabelle A.3:** Bindungswinkel  $\phi$  für [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphanoxid.

Atome	$\phi / ^\circ$	Atome	$\phi / ^\circ$	Atome	$\phi / ^\circ$
O1-P-O2	119,43(10)	C1-N-C1#	118,97(19)	C7-C6-P	123,39(13)
O1-P-C6#	112,52(7)	N-C1-C2	105,10(13)	C7-C6-C11	119,69(15)
O1-P-C6	112,52(7)	N-C1-C4	116,15(15)	C11-C6-P	116,92(12)
O2-P-C6	103,11(7)	N-C1-C5	106,26(14)	C8-C7-C6	119,76(17)
O2-P-C6#	103,11(7)	C4-C1-C2	111,64(15)	C9-C8-C7	120,23(16)
C6-P-C6#	104,61(11)	C5-C1-C2	108,02(14)	C8-C9-C10	120,61(15)
N-O2-P	117,45(13)	C5-C1-C4	109,26(14)	C9-C10-C11	119,61(17)
O2-N-C1#	106,15(11)	C3-C2-C1	113,42(16)	C10-C11-C6	120,07(16)
O2-N-C1	106,15(11)	C2-C3-C2#	108,7(2)		

### A.4.2 Kristallstrukturdaten von [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphansulfid (14)



**Abbildung A.34:** Molekülstruktur im Einkristall von [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphansulfid. Die nicht strukturelevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide geben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % an.

**Tabelle A.4:** Einkristalldaten und Strukturverfeinerung für [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphansulfid.

Strukturname	GSTR320, 3094, THN-170
Messapparatur	Nonius KappaCCD
Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> NOPS
Molare Masse	373,47 g/mol
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorhombisch, <i>Pnma</i>
Einheitszellendimension	$a = 18,4416(10) \text{ \AA}$ , $\alpha = 90^\circ$ $b = 16,3645(9) \text{ \AA}$ , $\beta = 90^\circ$ $c = 6,5056(2) \text{ \AA}$ , $\gamma = 90^\circ$
Volumen	1963,31(16) Å <sup>3</sup>
Z; berechnete Dichte	4; 1,264 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0,255 mm <sup>-1</sup>
<i>F</i> (000)	800
Kristallgröße	0,8 mm × 0,4 mm × 0,02 mm
Gemessener $\Theta$ -Bereich	2,49° bis 28,00°
Vollständigkeit für $\Theta$	98,6 %

Tabelle A.4 wird auf der nächsten Seite fortgeführt.

Fortführung von Tabelle A.4

Indexgrenzen	$-20 \leq h \leq 24, -16 \leq k \leq 21, -6 \leq l \leq 8$
Gemessene / unabhängige Reflexe	9 893 / 2 421 [ $R_{\text{int}} = 0,0711$ ]
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Max. und min. Transmission	0,9949 und 0,8218
Strukturverfeinerung	Voll-Matrix <i>least-squares</i> an $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	2 421 / 0 / 123
Güte der Anpassung an $F^2$	0,947
Endgültige $R$ -Werte ( $I > 2 \sigma(I)$ )	$R_1 = 0,0384, wR_2 = 0,0825$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0684, wR_2 = 0,0913$
Größtes Maximum und Minimum	$0,374 e \text{ \AA}^{-3}$ und $-0,530 e \text{ \AA}^{-3}$
Symmetrie-Transformation zur Generierung äquivalenter Atome	# $+x, -y + 1/2, +z$
CCDC-Nummer	1440122

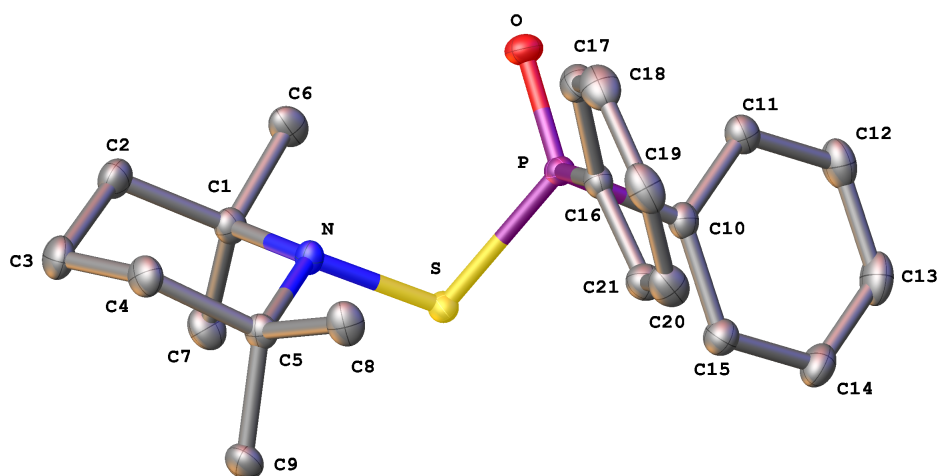
**Tabelle A.5:** Bindungslängen  $d$  für [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphansulfid.

Atome	$d / \text{\AA}$	Atome	$d / \text{\AA}$	Atome	$d / \text{\AA}$
S-P	1,9308(7)	N-C1#	1,4920(18)	C6-C7	1,394(2)
P-O	1,6230(14)	C1-C5	1,522(2)	C6-C11	1,401(2)
P-C6	1,8095(16)	C1-C4	1,538(2)	C7-C8	1,382(2)
P-C6#	1,8095(16)	C1-C2	1,541(2)	C8-C9	1,386(2)
O-N	1,493(2)	C2-C3	1,514(2)	C9-C10	1,384(2)
N-C1	1,4920(18)	C3-C2#	1,514(2)	C10-C11	1,385(2)

**Tabelle A.6:** Bindungswinkel  $\phi$  für [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphansulfid.

Atome	$\phi / ^\circ$	Atome	$\phi / ^\circ$	Atome	$\phi / ^\circ$
O-P-C6	103,33(6)	C1#-N-O	106,84(10)	C7-C6-C11	118,98(15)
O-P-C6#	103,32(6)	N-C1-C5	106,61(13)	C7-C6-P	118,35(12)
C6-P-C6#	104,90(10)	N-C1-C4	116,50(14)	C11-C6-P	122,66(12)
O-P-S	118,78(6)	C5-C1-C4	109,10(14)	C8-C7-C6	120,52(15)
C6-P-S	112,55(5)	N-C1-C2	105,36(13)	C7-C8-C9	120,32(16)
C6#-P-S	112,55(5)	C5-C1-C2	107,85(13)	C10-C9-C8	119,58(16)
N-O-P	117,12(11)	C4-C1-C2	111,02(13)	C9-C10-C11	120,69(15)
C1-N-C1#	120,03(17)	C3-C2-C1	113,41(15)	C10-C11-C6	119,89(15)
C1-N-O	106,85(10)	C2-C3-C2#	108,84(19)		

### A.4.3 Kristallstrukturdaten von [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)sulfanyl]diphenylphosphanoxid (15)



**Abbildung A.35:** Molekülstruktur im Einkristall von [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)sulfanyl]diphenylphosphanoxid. Die nicht strukturelevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide geben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % an.

**Tabelle A.7:** Einkristalldaten und Strukturverfeinerung für [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)sulfanyl]diphenylphosphanoxid.

Strukturname	GSTR354, 3371, THN-192
Messapparatur	Nonius KappaCCD
Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> NOPS
Molare Masse	373,47 g/mol
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Einheitszellendimension	<i>a</i> = 20,1973(4) Å, $\alpha$ = 90° <i>b</i> = 6,13890(10) Å, $\beta$ = 106,0090(10)° <i>c</i> = 16,3931(2) Å, $\gamma$ = 90°
Volumen	1 953,74(6) Å <sup>3</sup>
Z; berechnete Dichte	4; 1,270 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0,257 mm <sup>-1</sup>
<i>F</i> (000)	800
Kristallgröße	0,16 mm × 0,08 mm × 0,06 mm
Gemessener $\Theta$ -Bereich	2,51° bis 28,00°
Vollständigkeit für $\Theta$	99,8 %
Indexgrenzen	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 26, -7 ≤ <i>k</i> ≤ 8, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Gemessene / unabhängige Reflexe	36 669 / 4 697 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0466]
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten

Tabelle A.7 wird auf der nächsten Seite fortgeführt.

Fortführung von Tabelle A.7

Max. und min. Transmission	0,9848 und 0,9601
Strukturverfeinerung	Voll-Matrix <i>least-squares</i> an $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	4 697 / 0 / 230
Güte der Anpassung an $F^2$	1,070
Endgültige $R$ -Werte ( $I > 2 \sigma(I)$ )	$R_1 = 0,0319$ , $wR_2 = 0,0786$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0401$ , $wR_2 = 0,0828$
Größtes Maximum und Minimum	$0,287 e \text{ \AA}^{-3}$ und $-0,419 e \text{ \AA}^{-3}$
CCDC-Nummer	1440123

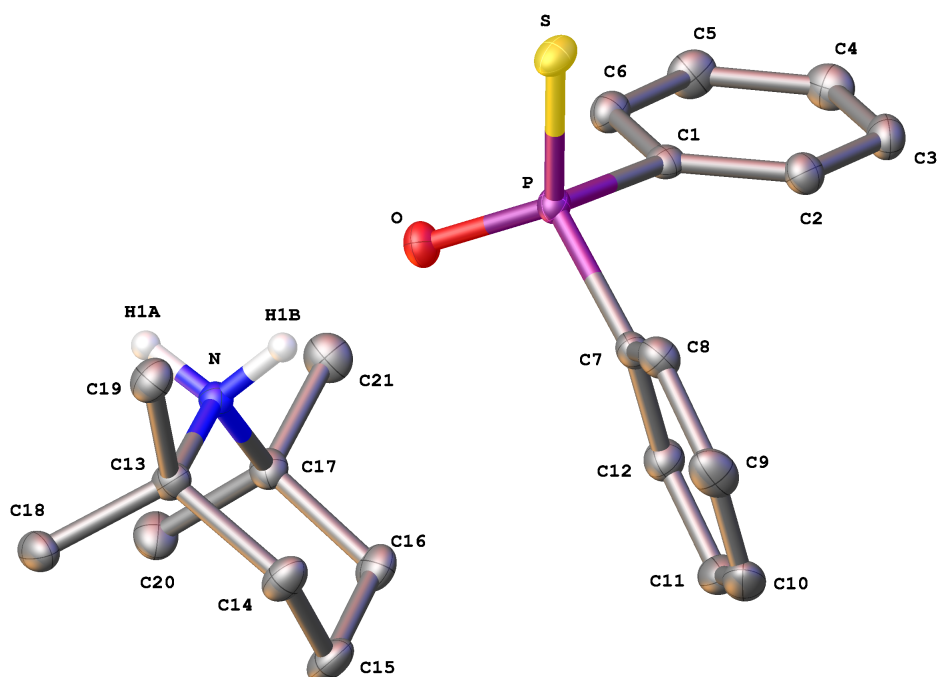
**Tabelle A.8:** Bindungslängen  $d$  für [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)sulfanyl]diphenylphosphanoxid.

Atome	$d / \text{\AA}$	Atome	$d / \text{\AA}$	Atome	$d / \text{\AA}$
S-N	1,7243(10)	C1-C7	1,5396(18)	C12-C13	1,383(2)
S-P	2,1072(4)	C2-C3	1,5196(18)	C13-C14	1,389(2)
P-O	1,4831(9)	C3-C4	1,5185(18)	C14-C15	1,3927(18)
P-C10	1,8099(12)	C4-C5	1,5356(17)	C16-C17	1,3941(18)
P-C16	1,8118(12)	C5-C8	1,5285(17)	C16-C21	1,3977(18)
N-C5	1,5102(15)	C5-C9	1,5393(18)	C17-C18	1,3936(18)
N-C1	1,5131(15)	C10-C11	1,3971(18)	C18-C19	1,386(2)
C1-C6	1,5293(17)	C10-C15	1,3986(18)	C19-C20	1,391(2)
C1-C2	1,5361(17)	C11-C12	1,3901(18)	C20-C21	1,3903(18)

**Tabelle A.9:** Bindungswinkel  $\phi$  für [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)sulfanyl]diphenylphosphanoxid.

Atome	$\phi / ^\circ$	Atome	$\phi / ^\circ$	Atome	$\phi / ^\circ$
N-S-P	104,16(4)	C6-C1-C7	108,70(10)	C12-C11-C10	120,11(13)
O-P-C10	112,73(6)	C2-C1-C7	110,42(10)	C13-C12-C11	120,16(13)
O-P-C16	110,56(6)	C3-C2-C1	114,25(11)	C12-C13-C14	120,19(12)
C10-P-C16	107,83(5)	C4-C3-C2	108,09(11)	C13-C14-C15	120,18(13)
O-P-S	117,42(4)	C3-C4-C5	113,82(10)	C14-C15-C10	119,77(12)
C10-P-S	97,94(4)	N-C5-C8	108,01(10)	C17-C16-C21	119,54(11)
C16-P-S	109,43(4)	N-C5-C4	107,83(10)	C17-C16-P	117,26(10)
C5-N-C1	118,84(9)	C8-C5-C4	106,98(10)	C21-C16-P	123,19(10)
C5-N-S	112,54(8)	N-C5-C9	114,28(10)	C18-C17-C16	119,91(12)
C1-N-S	111,22(7)	C8-C5-C9	108,53(11)	C19-C18-C17	120,43(13)
N-C1-C6	107,88(10)	C4-C5-C9	110,93(10)	C18-C19-C20	119,81(12)
N-C1-C2	108,38(9)	C11-C10-C15	119,58(11)	C21-C20-C19	120,16(13)
C6-C1-C2	107,52(11)	C11-C10-P	115,71(10)	C20-C21-C16	120,12(12)
N-C1-C7	113,73(10)	C15-C10-P	124,70(9)		

#### A.4.4 Kristallstrukturdaten von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinium(diphenylphosphinothioat) (17)



**Abbildung A.36:** Molekülstruktur im Einkristall von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinium(diphenylphosphinothioat). Die nicht strukturelevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide geben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % an.

**Tabelle A.10:** Einkristalldaten und Strukturverfeinerung für 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinium(diphenylphosphinothioat).

Strukturname	GSTR330, 3149g, THN-165
Messapparatur	Bruker X8-KappaApexII
Summenformel	$C_{21}H_{30}NOPS$
Molare Masse	375,49 g/mol
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P2_1/c$
Einheitszellendimension	$a = 11,796(4)$ Å, $\alpha = 90^\circ$ $b = 10,321(4)$ Å, $\beta = 105,269(12)^\circ$ $c = 17,543(7)$ Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2060,4(13)$ Å <sup>3</sup>
Z; berechnete Dichte	4; 1,210 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0,244 mm <sup>-1</sup>
$F(000)$	808

Tabelle A.10 wird auf der nächsten Seite fortgeführt.



Fortführung von Tabelle A.10

Kristallgröße	0,16 mm × 0,14 mm × 0,08 mm
Gemessener $\Theta$ -Bereich	3,75° bis 28°
Vollständigkeit für $\Theta$	98,0 %
Indexgrenzen	$-15 \leq h \leq 10, -13 \leq k \leq 13, -23 \leq l \leq 23$
Gemessene / unabhängige Reflexe	13 355 / 4 879 [ $R_{\text{int}} = 0,0396$ ]
Absorptionskorrektur	Empirisch
Max. und min. Transmission	0,9808 und 0,9621
Strukturverfeinerung	Voll-Matrix <i>least-squares</i> an $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	4 879 / 0 / 236
Güte der Anpassung an $F^2$	1,078
Endgültige $R$ -Werte ( $I > 2 \sigma(I)$ )	$R_1 = 0,0379, wR_2 = 0,1074$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0485, wR_2 = 0,1143$
Größtes Maximum und Minimum	$0,412 e \text{ \AA}^{-3}$ und $-0,367 e \text{ \AA}^{-3}$
CCDC-Nummer	1440124

**Tabelle A.11:** Bindungslängen  $d$  für 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinium(diphenylphosphinothioat).

Atome	$d / \text{\AA}$	Atome	$d / \text{\AA}$	Atome	$d / \text{\AA}$
C1-C6	1,395(2)	C8-C9	1,396(2)	C16-C17	1,533(2)
C1-C2	1,401(2)	C9-C10	1,392(2)	C17-N	1,5293(18)
C1-P	1,8267(16)	C10-C11	1,389(2)	C17-C20	1,530(2)
C2-C3	1,396(2)	C11-C12	1,391(2)	C17-C21	1,530(2)
C3-C4	1,392(2)	C13-N	1,5292(19)	O-P	1,5097(11)
C4-C5	1,393(2)	C13-C18	1,530(2)	P-S	1,9935(9)
C5-C6	1,396(2)	C13-C19	1,532(2)	N-H1A	0,9258(3)
C7-C8	1,392(2)	C13-C14	1,536(2)	N-H1B	0,9037(2)
C7-C12	1,402(2)	C14-C15	1,528(2)		
C7-P	1,8286(16)	C15-C16	1,533(2)		

**Tabelle A.12:** Bindungswinkel  $\phi$  für 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinium(diphenylphosphinothioat).

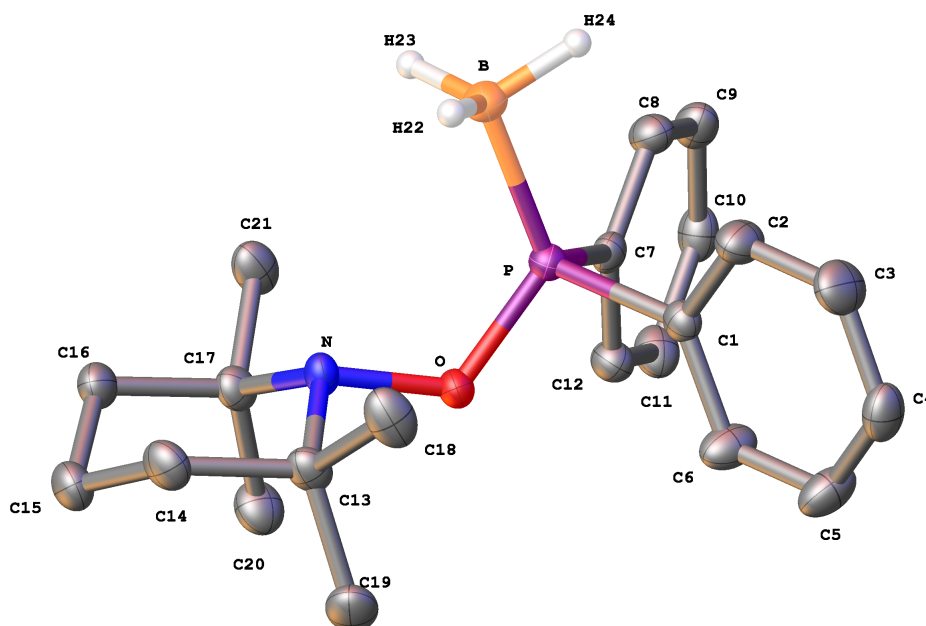
Atome	$\phi / ^\circ$	Atome	$\phi / ^\circ$	Atome	$\phi / ^\circ$
C6-C1-C2	118,72(14)	C11-C10-C9	120,27(15)	N-C17-C21	105,31(11)
C6-C1-P	118,50(12)	C10-C11-C12	119,53(15)	C20-C17-C21	108,80(12)
C2-C1-P	122,76(11)	C11-C12-C7	120,95(15)	N-C17-C16	107,60(11)
C3-C2-C1	120,92(14)	N-C13-C18	111,50(12)	C20-C17-C16	112,70(12)
C4-C3-C2	119,81(15)	N-C13-C19	105,42(11)	C21-C17-C16	111,18(13)
C3-C4-C5	119,72(15)	C18-C13-C19	108,59(13)	C13-N-C17	120,23(11)
C4-C5-C6	120,35(15)	N-C13-C14	106,95(12)	O-P-C1	107,68(7)
C1-C6-C5	120,48(15)	C18-C13-C14	112,91(12)	O-P-C7	109,67(7)
C8-C7-C12	118,83(14)	C19-C13-C14	111,24(12)	C1-P-C7	103,78(7)

Tabelle A.12 wird auf der nächsten Seite fortgeführt.

Fortführung von Tabelle A.12

<b>Atome</b>	<b><math>\phi / ^\circ</math></b>	<b>Atome</b>	<b><math>\phi / ^\circ</math></b>	<b>Atome</b>	<b><math>\phi / ^\circ</math></b>
C8-C7-P	122,30(11)	C15-C14-C13	113,42(13)	O-P-S	117,83(5)
C12-C7-P	118,84(11)	C14-C15-C16	110,47(13)	C1-P-S	108,27(5)
C7-C8-C9	120,52(15)	C15-C16-C17	113,29(13)	C7-P-S	108,69(5)
C10-C9-C8	119,89(15)	N-C17-C20	111,01(12)		

### A.4.5 Kristallstrukturdaten von [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphanboran (20)



**Abbildung A.37:** Molekülstruktur im Einkristall von [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphanboran. Die nicht strukturelevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide geben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % an.

**Tabelle A.13:** Einkristalldaten und Strukturverfeinerung für [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphanboran.

Strukturname	GSTR299, 2705, THN-135
Messapparatur	Nonius KappaCCD
Summenformel	$C_{21}H_{31}BNOP$
Molare Masse	355,25 g/mol
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P2_1/c$
Einheitszellendimension	$a = 11,3341(5)$ Å, $\alpha = 90^\circ$ $b = 9,1423(4)$ Å, $\beta = 91,678(2000)^\circ$ $c = 20,0512(7)$ Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2076,81(15)$ Å <sup>3</sup>
Z; berechnete Dichte	4; 1,136 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0,141 mm <sup>-1</sup>
$F(000)$	768
Kristallgröße	0,21 mm × 0,08 mm × 0,06 mm

Tabelle A.13 wird auf der nächsten Seite fortgeführt.

Fortführung von Tabelle A.13

Gemessener $\Theta$ -Bereich	1,80° bis 28,00°
Vollständigkeit für $\Theta$	99,5 %
Indexgrenzen	$-13 \leq h \leq 14$ , $-12 \leq k \leq 12$ , $-26 \leq l \leq 26$
Gemessene / unabhängige Reflexe	22 598 / 4 979 [ $R_{\text{int}} = 0,0442$ ]
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Max. und min. Transmission	0,9916 und 0,9711
Strukturverfeinerung	Voll-Matrix <i>least-squares</i> an $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	4 979 / 0 / 239
Güte der Anpassung an $F^2$	1,020
Endgültige $R$ -Werte ( $I > 2 \sigma(I)$ )	$R_1 = 0,0384$ , $wR_2 = 0,0919$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0580$ , $wR_2 = 0,0982$
Größtes Maximum und Minimum	$0,214 e \text{ \AA}^{-3}$ und $-0,387 e \text{ \AA}^{-3}$
CCDC-Nummer	1440120

**Tabelle A.14:** Bindungslängen  $d$  für [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphanboran.

Atome	$d / \text{\AA}$	Atome	$d / \text{\AA}$	Atome	$d / \text{\AA}$
P-O	1,6236(9)	C3-C4	1,376(2)	C13-C19	1,537(2)
P-C7	1,8108(13)	C4-C5	1,378(2)	C13-C14	1,5390(18)
P-C1	1,8136(13)	C5-C6	1,379(2)	C14-C15	1,5201(19)
P-B	1,9017(16)	C7-C8	1,3961(18)	C15-C16	1,5187(19)
O-N	1,4892(13)	C7-C12	1,3968(17)	C16-C17	1,5355(18)
N-C13	1,4962(16)	C8-C9	1,3849(19)	C17-C21	1,5295(19)
N-C17	1,5013(16)	C9-C10	1,3831(19)	C17-C20	1,5339(19)
C1-C2	1,3861(18)	C10-C11	1,386(2)	B-H22	1,104(14)
C1-C6	1,3938(19)	C11-C12	1,3859(18)	B-H23	1,129(14)
C2-C3	1,389(2)	C13-C18	1,5293(19)	B-H24	1,131(13)

**Tabelle A.15:** Bindungswinkel  $\phi$  für [(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphanboran.

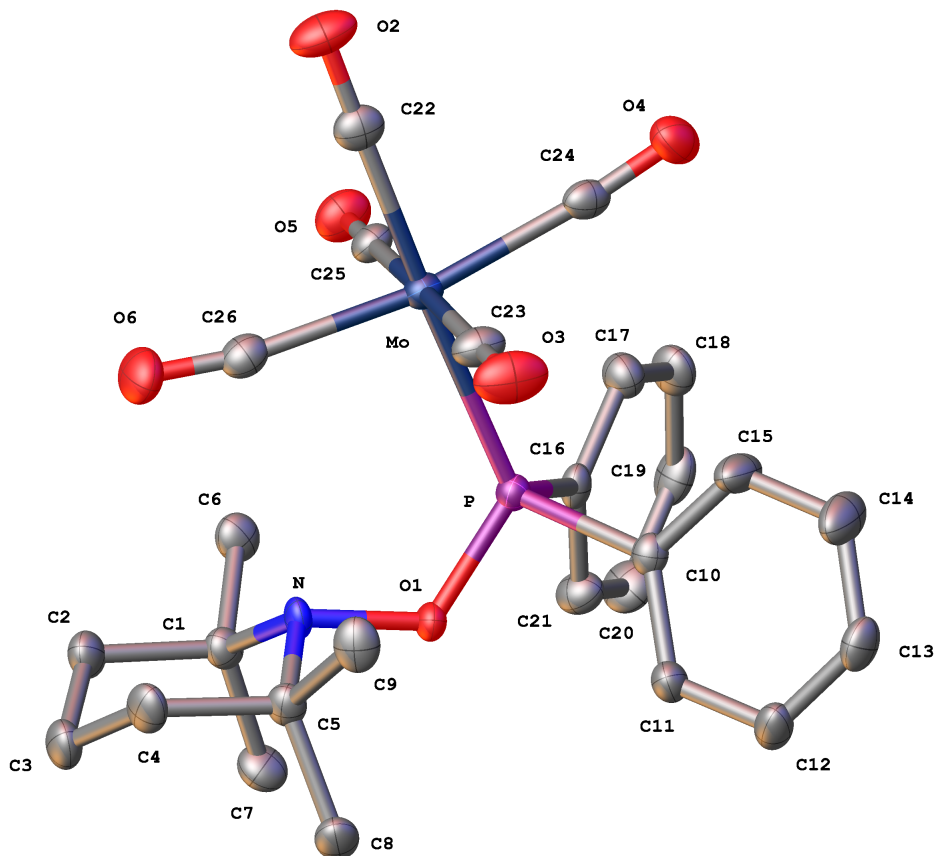
Atome	$\phi / ^\circ$	Atome	$\phi / ^\circ$	Atome	$\phi / ^\circ$
O-P-C7	100,93(5)	C4-C3-C2	120,23(13)	C18-C13-C19	109,04(12)
O-P-C1	102,25(5)	C3-C4-C5	119,53(13)	N-C13-C14	105,99(10)
C7-P-C1	105,03(6)	C4-C5-C6	120,61(14)	C18-C13-C14	107,76(12)
O-P-B	121,79(6)	C5-C6-C1	120,52(13)	C19-C13-C14	111,07(11)
C7-P-B	113,06(7)	C8-C7-C12	119,00(12)	C15-C14-C13	113,62(11)
C1-P-B	111,92(7)	C8-C7-P	119,82(10)	C16-C15-C14	108,95(11)
N-O-P	116,63(7)	C12-C7-P	121,17(10)	C15-C16-C17	113,26(11)
O-N-C13	105,33(9)	C9-C8-C7	120,28(13)	N-C17-C21	107,16(10)
O-N-C17	106,12(9)	C10-C9-C8	120,24(13)	N-C17-C20	116,32(11)
C13-N-C17	118,99(10)	C9-C10-C11	120,07(13)	C21-C17-C20	108,56(11)

Tabelle A.15 wird auf der nächsten Seite fortgeführt.

Fortführung von Tabelle A.15

<b>Atome</b>	<b><math>\phi / ^\circ</math></b>	<b>Atome</b>	<b><math>\phi / ^\circ</math></b>	<b>Atome</b>	<b><math>\phi / ^\circ</math></b>
C2-C1-C6	118,44(12)	C10-C11-C12	120,01(13)	N-C17-C16	105,65(10)
C2-C1-P	120,09(10)	C11-C12-C7	120,39(12)	C21-C17-C16	107,63(11)
C6-C1-P	121,44(10)	N-C13-C18	106,75(10)	C20-C17-C16	111,14(10)
C1-C2-C3	120,67(13)	N-C13-C19	115,86(11)		

#### A.4.6 Kristallstrukturdaten von Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]-diphenylphosphan}molybdän(0) (24)



**Abbildung A.38:** Molekülstruktur im Einkristall von Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}molybdän(0). Die nicht strukturelevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide geben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % an.

**Tabelle A.16:** Einkristalldaten und Strukturverfeinerung für Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}molybdän(0).

Strukturname	GSTR309, 2923, THN-158
Messapparatur	Nonius KappaCCD
Summenformel	$C_{26}H_{28}MoNO_6P$
Molare Masse	577,40 g/mol
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P2_1/c$
Einheitszellendimension	$a = 11,2245(4)$ Å, $\alpha = 90^\circ$ $b = 16,6924(7)$ Å, $\beta = 109,064(2)^\circ$

Tabelle A.16 wird auf der nächsten Seite fortgeführt.

Fortführung von Tabelle A.16

	$c = 15,1699(5) \text{ \AA}, \gamma = 90^\circ$
Volumen	$2\,686,40(18) \text{ \AA}^3$
Z; berechnete Dichte	4; $1,428 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$0,587 \text{ mm}^{-1}$
$F(000)$	1 184
Kristallgröße	$0,30 \text{ mm} \times 0,20 \text{ mm} \times 0,08 \text{ mm}$
Gemessener $\Theta$ -Bereich	$2,44^\circ$ bis $28,00^\circ$
Vollständigkeit für $\Theta$	99,0 %
Indexgrenzen	$-11 \leq h \leq 14, -22 \leq k \leq 21, -20 \leq l \leq 20$
Gemessene / unabhängige Reflexe	25 733 / 6 412 [ $R_{\text{int}} = 0,0761$ ]
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Max. und min. Transmission	0,9546 und 0,8436
Strukturverfeinerung	Voll-Matrix <i>least-squares</i> an $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	6 412 / 8 / 320
Güte der Anpassung an $F^2$	0,973
Endgültige $R$ -Werte ( $I > 2 \sigma(I)$ )	$R_1 = 0,0365, wR_2 = 0,0689$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0639, wR_2 = 0,0763$
Größtes Maximum und Minimum	$0,790 e \text{ \AA}^{-3}$ und $-0,962 e \text{ \AA}^{-3}$

**Tabelle A.17:** Bindungslängen  $d$  für Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}molybdän(0).

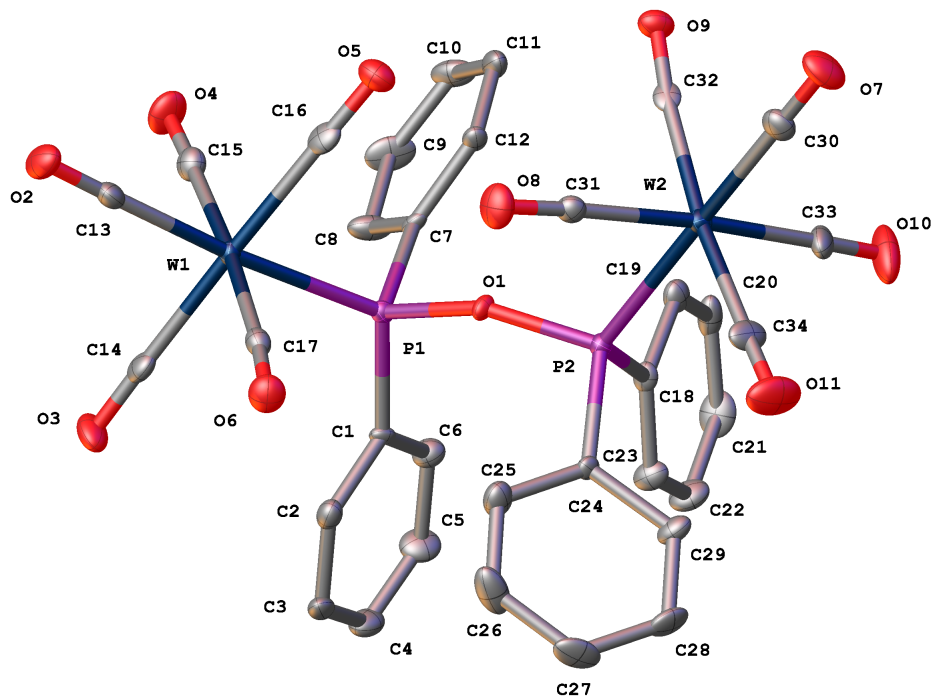
Atome	$d / \text{ \AA}$	Atome	$d / \text{ \AA}$	Atome	$d / \text{ \AA}$
C1-N	1,509(3)	C11-C12	1,388(3)	C23-O3	1,142(3)
C1-C6	1,530(3)	C12-C13	1,382(3)	C23-Mo	2,055(2)
C1-C7	1,535(3)	C13-C14	1,369(4)	C24-O4	1,148(3)
C1-C2	1,537(3)	C14-C15	1,388(3)	C24-Mo	2,022(3)
C2-C3	1,519(3)	C16-C17	1,390(3)	C25-O5	1,140(3)
C3-C4	1,522(3)	C16-C21	1,396(3)	C25-Mo	2,038(2)
C4-C5	1,539(3)	C16-P	1,834(2)	C26-O6	1,140(3)
C5-N	1,497(3)	C17-C18	1,395(3)	C26-Mo	2,063(3)
C5-C9	1,531(3)	C18-C19	1,378(3)	Mo-P	2,5317(6)
C5-C8	1,541(3)	C19-C20	1,381(4)	N-O1	1,480(2)
C10-C15	1,386(3)	C20-C21	1,385(3)	O1-P	1,6446(15)
C10-C11	1,387(3)	C22-O2	1,145(3)		
C10-P	1,841(2)	C22-Mo	2,010(2)		

**Tabelle A.18:** Bindungswinkel  $\phi$  für Pentacarbonyl{[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]diphenylphosphan}molybdän(0).

Atome	$\phi / ^\circ$	Atome	$\phi / ^\circ$	Atome	$\phi / ^\circ$
N-C1-C6	107,28(17)	C13-C14-C15	120,4(2)	C22-Mo-C26	85,57(10)
N-C1-C7	115,63(18)	C10-C15-C14	121,0(2)	C24-Mo-C26	170,76(9)
C6-C1-C7	108,73(19)	C17-C16-C21	118,1(2)	C25-Mo-C26	87,88(9)
N-C1-C2	106,00(18)	C17-C16-P	120,81(17)	C23-Mo-C26	92,31(10)
C6-C1-C2	107,83(19)	C21-C16-P	121,10(18)	C22-Mo-P	177,72(7)
C7-C1-C2	111,05(19)	C16-C17-C18	121,2(2)	C24-Mo-P	92,03(7)
C3-C2-C1	113,65(19)	C19-C18-C17	119,9(2)	C25-Mo-P	89,04(6)
C2-C3-C4	109,2(2)	C18-C19-C20	119,4(2)	C23-Mo-P	88,30(6)
C3-C4-C5	113,19(19)	C19-C20-C21	120,9(2)	C26-Mo-P	96,71(6)
N-C5-C9	107,10(18)	C20-C21-C16	120,4(2)	O1-N-C5	106,07(15)
N-C5-C4	106,15(18)	O2-C22-Mo	178,7(2)	O1-N-C1	105,80(15)
C9-C5-C4	107,83(18)	O3-C23-Mo	179,1(2)	C5-N-C1	117,57(17)
N-C5-C8	116,54(19)	O4-C24-Mo	175,3(2)	N-O1-P	118,47(11)
C9-C5-C8	108,59(19)	O5-C25-Mo	179,6(2)	O1-P-C16	100,13(9)
C4-C5-C8	110,27(19)	O6-C26-Mo	170,9(2)	O1-P-C10	98,78(9)
C15-C10-C11	118,2(2)	C22-Mo-C24	85,70(10)	C16-P-C10	100,10(10)
C15-C10-P	120,17(18)	C22-Mo-C25	91,15(9)	O1-P-Mo	122,18(6)
C11-C10-P	121,60(17)	C24-Mo-C25	89,28(9)	C16-P-Mo	116,22(8)
C10-C11-C12	120,6(2)	C22-Mo-C23	91,51(9)	C10-P-Mo	115,70(7)
C13-C12-C11	120,5(2)	C24-Mo-C23	90,93(10)		
C14-C13-C12	119,3(2)	C25-Mo-C23	177,35(9)		



### A.4.7 Kristallstrukturdaten von 1,1',3,3'-Tetraphenyldiphosphoxan-1,3-bis(pentacarbonylwolfram(0)) (25)



**Abbildung A.39:** Molekülstruktur im Einkristall von 1,1',3,3'-Tetraphenyldiphosphoxan-1,3-bis(pentacarbonylwolfram(0)). Die nicht strukturelevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide geben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % an.

**Tabelle A.19:** Einkristalldaten und Strukturverfeinerung für 1,1',3,3'-Tetraphenyldiphosphoxan-1,3-bis(pentacarbonylwolfram(0)).

Strukturname	GSTR541, 5022h, THN-481
Messapparatur	Bruker X8-KappaApexII
Summenformel	$C_{334}H_{20}O_{11}P_2W_2$
Molare Masse	1 034,14 g/mol
Temperatur	100 K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, $P\bar{1}$
Einheitszellendimension	$a = 10,2599(5)$ Å, $\alpha = 87,0036(15)^\circ$ $b = 11,1737(5)$ Å, $\beta = 83,4521(15)^\circ$ $c = 16,8611(7)$ Å, $\gamma = 62,6796(14)^\circ$
Volumen	$1 706,16(13)$ Å <sup>3</sup>
Z; berechnete Dichte	2; 2,013 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	6,890 mm <sup>-1</sup>

Tabelle A.19 wird auf der nächsten Seite fortgeführt.

Fortführung von Tabelle A.19

$F(000)$	980,0
Kristallgröße	0,24 mm × 0,06 mm × 0,05 mm
Gemessener $2\Theta$ -Bereich	2,432° bis 61,1°
Vollständigkeit für $\Theta$	99,6 %
Indexgrenzen	$-14 \leq h \leq 9, -15 \leq k \leq 15, -23 \leq l \leq 24$
Gemessene / unabhängige Reflexe	32 716 / 10 323 [ $R_{\text{int}} = 0,0420, R_{\text{sigma}} = 0,0470$ ]
Absorptionskorrektur	Empirisch
Max. und min. Transmission	0,6478 und 0,3176
Strukturverfeinerung	Voll-Matrix <i>least-squares</i> an $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	10 323 / 3 / 443
Güte der Anpassung an $F^2$	1,035
Endgültige $R$ -Werte ( $I > 2 \sigma(I)$ )	$R_1 = 0,0256, wR_2 = 0,0471$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0283, wR_2 = 0,0484$
Größtes Maximum und Minimum	$1,23 e \text{ \AA}^{-3}$ und $-1,15 e \text{ \AA}^{-3}$
CCDC-Nummer	1545939

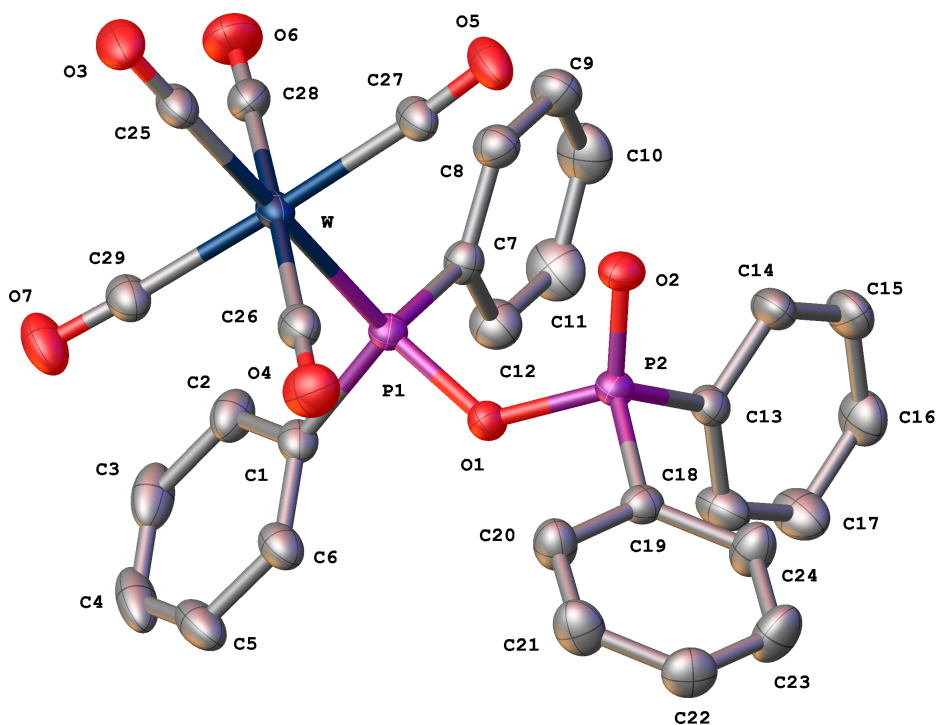
Tabelle A.20: Bindungslängen  $d$  für 1,1',3,3'-Tetraphenyldiphosphoxan-1,3-bis(pentacarbonylwolfram(0)).

Atome	$d / \text{\AA}$	Atome	$d / \text{\AA}$	Atome	$d / \text{\AA}$
W1-P1	2,4823(12)	O2-C13	1,141(6)	C8-C9	1,386(6)
W1-C13	2,021(5)	O3-C14	1,149(6)	C9-C10	1,382(7)
W1-C14	2,040(5)	O4-C15	1,147(6)	C10-C11	1,376(6)
W1-C15	2,047(5)	O5-C16	1,127(6)	C11-C12	1,392(6)
W1-C16	2,064(5)	O6-C17	1,149(6)	C18-C19	1,423(6)
W1-C17	2,024(5)	O7-C30	1,139(6)	C18-C23	1,394(6)
W2-P2	2,4920(13)	O8-C31	1,150(6)	C19-C20	1,391(6)
W2-C30	2,021(5)	O9-C32	1,136(6)	C20-C21	1,364(7)
W2-C31	2,028(5)	O10-C33	1,136(6)	C21-C22	1,394(7)
W2-C32	2,047(5)	O11-C34	1,128(6)	C22-C23	1,395(6)
W2-C33	2,037(5)	C1-C2	1,384(6)	C24-C25	1,376(6)
W2-C34	2,058(5)	C1-C6	1,400(6)	C24-C29	1,407(6)
P1-O1	1,652(4)	C2-C3	1,387(6)	C25-C26	1,378(6)
P1-C1	1,811(4)	C3-C4	1,385(7)	C26-C27	1,389(7)
P1-C7	1,810(4)	C4-C5	1,375(7)	C27-C28	1,378(7)
P2-O1	1,636(4)	C5-C6	1,374(7)	C28-C29	1,375(6)
P2-C18	1,805(4)	C7-C8	1,404(6)		
P2-C24	1,818(4)	C7-C12	1,399(6)		

**Tabelle A.21:** Bindungswinkel  $\phi$  für 1,1',3,3'-Tetraphenyldiphosphoxan-1,3-bis(pentacarbonylwolfram(0)).

Atome	$\phi / ^\circ$	Atome	$\phi / ^\circ$	Atome	$\phi / ^\circ$
C13-W1-P1	175,93(14)	C33-W2-C34	91,9(2)	C10-C11-C12	119,5(4)
C13-W1-C14	90,51(19)	C34-W2-P2	90,88(14)	C11-C12-C7	120,6(4)
C13-W1-C15	88,79(19)	O1-P1-W1	109,95(10)	O2-C13-W1	179,3(5)
C13-W1-C16	91,92(19)	O1-P1-C1	107,09(19)	O3-C14-W1	178,9(5)
C13-W1-C17	87,8(2)	O1-P1-C7	102,6(2)	O4-C15-W1	177,7(4)
C14-W1-P1	93,06(14)	C1-P1-W1	120,19(16)	O5-C16-W1	178,7(4)
C14-W1-C15	89,8(2)	C7-P1-W1	110,61(15)	O6-C17-W1	175,4(4)
C14-W1-C16	177,18(18)	C7-P1-C1	104,9(2)	C19-C18-P2	117,8(4)
C15-W1-P1	89,28(13)	O1-P2-W2	110,74(11)	C23-C18-P2	124,2(3)
C15-W1-C16	88,8(2)	O1-P2-C18	107,0(2)	C23-C18-C19	117,9(4)
C16-W1-P1	84,46(13)	O1-P2-C24	102,70(19)	C20-C19-C18	120,0(5)
C17-W1-P1	94,24(14)	C18-P2-W2	118,68(16)	C21-C20-C19	120,7(4)
C17-W1-C14	88,03(19)	C18-P2-C24	103,6(2)	C20-C21-C22	120,7(4)
C17-W1-C15	175,98(18)	C24-P2-W2	112,69(15)	C21-C22-C23	119,3(5)
C17-W1-C16	93,49(19)	C2-C1-P1	118,9(3)	C18-C23-C22	121,3(4)
C30-W2-P2	177,05(14)	C2-C1-C6	118,1(4)	C25-C24-P2	122,0(3)
C30-W2-C31	93,7(2)	C6-C1-P1	122,9(3)	C25-C24-C29	118,9(4)
C30-W2-C32	86,38(19)	C1-C2-C3	121,0(4)	C29-C24-P2	119,0(3)
C30-W2-C33	92,1(2)	C4-C3-C2	119,4(4)	C24-C25-C26	120,3(5)
C30-W2-C34	86,78(19)	C5-C4-C3	120,5(5)	C25-C26-C27	120,3(5)
C31-W2-P2	84,42(14)	C6-C5-C4	119,7(5)	C28-C27-C26	120,1(4)
C31-W2-C32	93,37(19)	C5-C6-C1	121,2(5)	C29-C28-C27	119,5(4)
C31-W2-C33	174,18(19)	C8-C7-P1	121,9(3)	C28-C29-C24	120,8(4)
C31-W2-C34	88,9(2)	C12-C7-P1	118,9(3)	O7-C30-W2	179,1(5)
C32-W2-P2	96,01(13)	C12-C7-C8	118,6(4)	O8-C31-W2	177,5(4)
C32-W2-C34	172,93(19)	C9-C8-C7	120,2(4)	O9-C32-W2	174,3(4)
C33-W2-P2	89,80(15)	C10-C9-C8	120,0(4)	O10-C33-W2	176,1(5)
C33-W2-C32	86,5(2)	C11-C10-C9	120,9(4)	O11-C34-W2	177,7(5)

### A.4.8 Kristallstrukturdaten von Pentacarbonyl{diphenyl[(diphenylphosphinyl)oxy]-phosphan}wolfram(0) (26)



**Abbildung A.40:** Molekülstruktur im Einkristall von Pentacarbonyl{diphenyl[(diphenylphosphinyl)oxy]phosphan}wolfram(0). Die nicht strukturelevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide geben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % an.

**Tabelle A.22:** Einkristalldaten und Strukturverfeinerung für Pentacarbonyl{diphenyl[(diphenylphosphinyl)oxy]phosphan}wolfram(0).

Strukturname	GSTR322, 3085, THN-167
Messapparatur	STOE IPDS2T
Summenformel	$C_{29}H_{20}O_7P_2W$
Molare Masse	726,24 $\frac{g}{mol}$
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P2_1/c$
Einheitszellendimension	$a = 12,7231(2)$ Å, $\alpha = 90^\circ$ $b = 12,8886(3)$ Å, $\beta = 119,9890(10)^\circ$ $c = 19,6359(3)$ Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	2788,87(9) Å <sup>3</sup>
Z; berechnete Dichte	4; 1,730 $\frac{g}{cm^3}$
Absorptionskoeffizient	4,302 $mm^{-1}$

Tabelle A.22 wird auf der nächsten Seite fortgeführt.

Fortführung von Tabelle A.22

$F(000)$	1 416
Kristallgröße	0,12 mm × 0,09 mm × 0,06 mm
Gemessener $\Theta$ -Bereich	2,69° bis 27,99°
Vollständigkeit für $\Theta$	99,9 %
Indexgrenzen	$-16 \leq h \leq 16, -17 \leq k \leq 17, -25 \leq l \leq 25$
Gemessene / unabhängige Reflexe	82 246 / 6 705 [ $R_{\text{int}} = 0,0395$ ]
Absorptionskorrektur	Integration
Max. und min. Transmission	0,7824 und 0,6263
Strukturverfeinerung	Voll-Matrix <i>least-squares</i> an $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	6 705 / 6 / 352
Güte der Anpassung an $F^2$	1,388
Endgültige $R$ -Werte ( $I > 2 \sigma(I)$ )	$R_1 = 0,0297, wR_2 = 0,0555$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0317, wR_2 = 0,0560$
Größtes Maximum und Minimum	$1,266 e \text{ \AA}^{-3}$ und $-1,019 e \text{ \AA}^{-3}$
CCDC-Nummer	974093

**Tabelle A.23:** Bindungslängen  $d$  für Pentacarbonyl{diphenyl[(diphenylphosphinyl)oxy]phosphan}wolfram(0).

Atome	$d / \text{\AA}$	Atome	$d / \text{\AA}$	Atome	$d / \text{\AA}$
W-C25	2,012(3)	O4-C26	1,132(4)	C10-C11	1,388(6)
W-C28	2,016(4)	O5-C27	1,137(4)	C11-C12	1,383(5)
W-C29	2,047(3)	O6-C28	1,144(5)	C13-C18	1,387(5)
W-C27	2,054(3)	O7-C29	1,134(4)	C13-C14	1,389(4)
W-C26	2,060(4)	C1-C6	1,393(5)	C14-C15	1,389(5)
W-P1	2,4894(8)	C1-C2	1,398(5)	C15-C16	1,382(5)
P1-O1	1,657(2)	C2-C3	1,397(5)	C16-C17	1,382(5)
P1-C1	1,812(3)	C3-C4	1,376(7)	C17-C18	1,381(5)
P1-C7	1,818(3)	C4-C5	1,381(6)	C19-C24	1,383(5)
P2-O2	1,473(2)	C5-C6	1,387(5)	C19-C20	1,392(5)
P2-O1	1,605(2)	C7-C12	1,394(4)	C20-C21	1,384(5)
P2-C19	1,790(3)	C7-C8	1,394(4)	C21-C22	1,378(6)
P2-C13	1,799(3)	C8-C9	1,386(5)	C22-C23	1,376(5)
O3-C25	1,143(4)	C9-C10	1,373(6)	C23-C24	1,384(5)

**Tabelle A.24:** Bindungswinkel  $\phi$  für Pentacarbonyl{diphenyl[(diphenylphosphinyl)oxy]phosphan}wolfram(0).

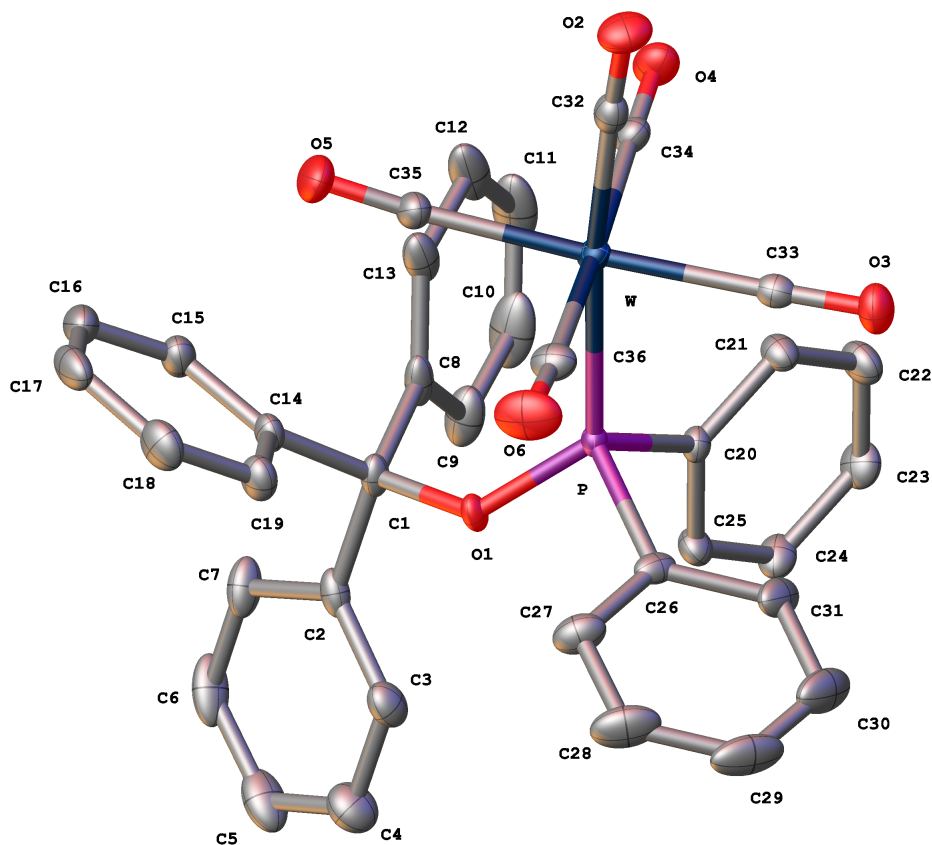
Atome	$\phi / ^\circ$	Atome	$\phi / ^\circ$	Atome	$\phi / ^\circ$
C25-W-C28	88,36(15)	O2-P2-C19	115,28(14)	C18-C13-C14	119,9(3)
C25-W-C29	88,61(13)	O1-P2-C19	100,90(13)	C18-C13-P2	123,7(2)
C28-W-C29	89,62(15)	O2-P2-C13	112,37(14)	C14-C13-P2	116,3(2)
C25-W-C27	87,92(13)	O1-P2-C13	106,60(13)	C13-C14-C15	120,3(3)

Tabelle A.24 wird auf der nächsten Seite fortgeführt.

Fortführung von Tabelle A.24

Atome	$\phi / ^\circ$	Atome	$\phi / ^\circ$	Atome	$\phi / ^\circ$
C28-W-C27	91,85(14)	C19-P2-C13	107,73(15)	C16-C15-C14	119,5(3)
C29-W-C27	176,19(13)	P2-O1-P1	127,40(14)	C17-C16-C15	120,1(3)
C25-W-C26	92,39(14)	C6-C1-C2	119,3(3)	C18-C17-C16	120,8(4)
C28-W-C26	178,17(14)	C6-C1-P1	119,2(2)	C17-C18-C13	119,4(3)
C29-W-C26	88,73(14)	C2-C1-P1	120,9(3)	C24-C19-C20	119,1(3)
C27-W-C26	89,84(14)	C3-C2-C1	119,6(4)	C24-C19-P2	120,3(3)
C25-W-P1	175,14(11)	C4-C3-C2	120,5(4)	C20-C19-P2	120,4(3)
C28-W-P1	87,14(10)	C3-C4-C5	120,0(3)	C21-C20-C19	120,2(3)
C29-W-P1	89,55(10)	C4-C5-C6	120,3(4)	C22-C21-C20	119,9(3)
C27-W-P1	94,04(9)	C5-C6-C1	120,3(4)	C23-C22-C21	120,3(3)
C26-W-P1	92,06(9)	C12-C7-C8	119,0(3)	C22-C23-C24	120,0(4)
O1-P1-C1	97,06(13)	C12-C7-P1	121,3(3)	C19-C24-C23	120,5(3)
O1-P1-C7	102,66(13)	C8-C7-P1	119,7(2)	O3-C25-W	177,4(4)
C1-P1-C7	105,16(15)	C9-C8-C7	120,5(3)	O4-C26-W	179,4(3)
O1-P1-W	118,55(8)	C10-C9-C8	120,2(4)	O5-C27-W	174,9(3)
C1-P1-W	111,42(10)	C9-C10-C11	119,9(4)	O6-C28-W	178,8(3)
C7-P1-W	119,08(11)	C12-C11-C10	120,4(4)	O7-C29-W	177,6(3)
O2-P2-O1	113,03(13)	C11-C12-C7	120,0(3)		

### A.4.9 Kristallstrukturdaten von Pentacarbonyl[diphenyl(triphenylmethoxy)phosphan]wolfram(0) (31)



**Abbildung A.41:** Molekülstruktur im Einkristall von Pentacarbonyl[diphenyl(triphenylmethoxy)phosphan]wolfram(0). Die nicht strukturelevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide geben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % an.

**Tabelle A.25:** Einkristalldaten und Strukturverfeinerung für Pentacarbonyl[diphenyl(triphenylmethoxy)phosphan]wolfram(0).

Strukturname	GSTR490, 4637f, THN-393
Messapparatur	Bruker D8-Venture
Summenformel	$C_{36}H_{25}O_6PW$
Molare Masse	768,38 g/mol
Temperatur	150,0 K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, $P\bar{1}$
Einheitszellendimension	$a = 10,5847(7) \text{ \AA}$ , $\alpha = 90,298(2)^\circ$ $b = 12,1765(8) \text{ \AA}$ , $\beta = 105,036(2)^\circ$ $c = 12,6889(9) \text{ \AA}$ , $\gamma = 102,699(2)^\circ$

Tabelle A.25 wird auf der nächsten Seite fortgeführt.

Fortführung von Tabelle A.25

Volumen	1 537,41(18) Å <sup>3</sup>
Z; berechnete Dichte	2; 1,660 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	3,855 mm <sup>-1</sup>
F(000)	756,0
Kristallgröße	0,26 mm × 0,24 mm × 0,12 mm
Gemessener 2 $\Theta$ -Bereich	4,536° bis 55,998°
Vollständigkeit für $\Theta$	99,8 %
Indexgrenzen	-13 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 16, -16 ≤ l ≤ 16
Gemessene / unabhängige Reflexe	80 015 / 7 396 [ $R_{\text{int}} = 0,0567$ , $R_{\text{sigma}} = 0,0247$ ]
Absorptionskorrektur	Empirisch
Max. und min. Transmission	0,7459 und 0,3871
Strukturverfeinerung	Voll-Matrix <i>least-squares</i> an $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	7 396 / 0 / 397
Güte der Anpassung an $F^2$	1,124
Endgültige R-Werte ( $I > 2 \sigma(I)$ )	$R_1 = 0,0223$ , $wR_2 = 0,0532$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0267$ , $wR_2 = 0,0567$
Größtes Maximum und Minimum	1,36 e Å <sup>-3</sup> und -2,15 e Å <sup>-3</sup>
CCDC-Nummer	1497606

**Tabelle A.26:** Bindungslängen  $d$  für Pentacarbonyl[diphenyl(triphenylmethoxy)phosphan]wolfram(0).

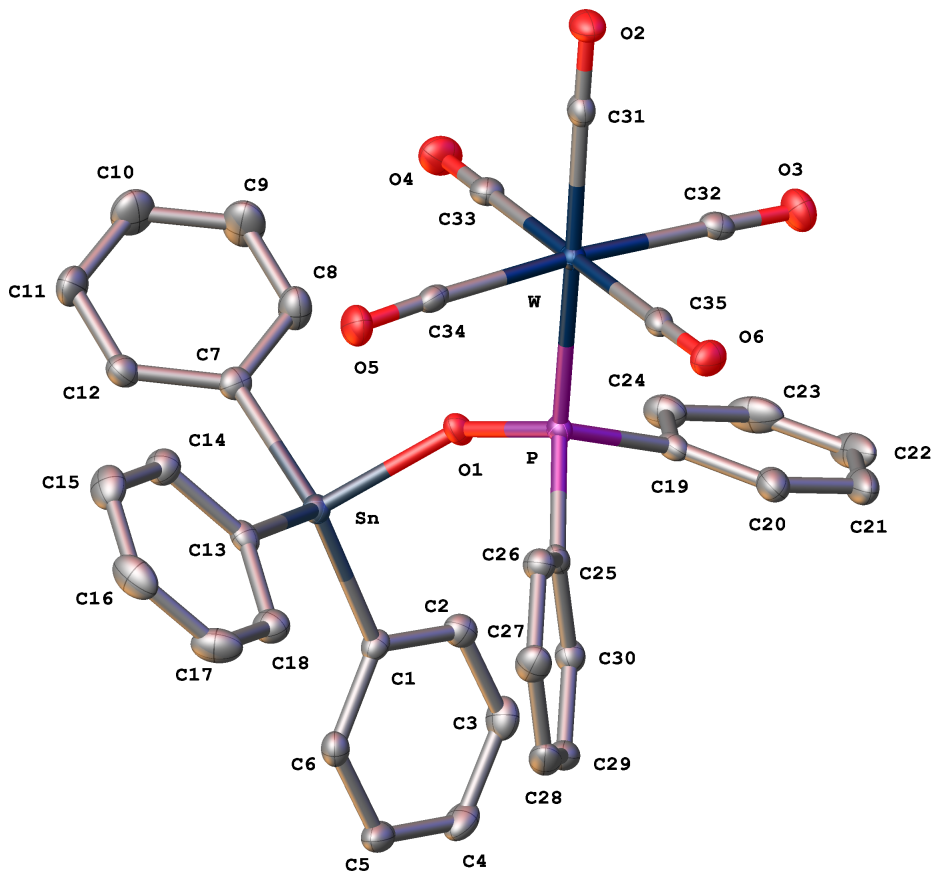
Atome	$d / \text{Å}$	Atome	$d / \text{Å}$	Atome	$d / \text{Å}$
W-P	2,5282(7)	C1-C8	1,539(4)	C15-C16	1,391(4)
W-C32	2,010(3)	C1-C14	1,540(4)	C16-C17	1,382(5)
W-C33	2,051(3)	C2-C3	1,384(4)	C17-C18	1,382(5)
W-C34	2,054(3)	C2-C7	1,400(4)	C18-C19	1,393(4)
W-C35	2,049(3)	C3-C4	1,391(4)	C20-C21	1,390(4)
W-C36	2,043(3)	C4-C5	1,381(5)	C20-C25	1,400(3)
P-O1	1,6282(18)	C5-C6	1,379(6)	C21-C22	1,392(4)
P-C20	1,822(3)	C6-C7	1,383(5)	C22-C23	1,383(4)
P-C26	1,833(3)	C8-C9	1,394(4)	C23-C24	1,387(4)
O1-C1	1,460(3)	C8-C13	1,394(4)	C24-C25	1,385(4)
O2-C32	1,144(4)	C9-C10	1,395(5)	C26-C27	1,395(4)
O3-C33	1,134(3)	C10-C11	1,377(6)	C26-C31	1,396(4)
O4-C34	1,134(3)	C11-C12	1,377(6)	C27-C28	1,393(4)
O5-C35	1,138(3)	C12-C13	1,398(4)	C28-C29	1,376(6)
O6-C36	1,134(4)	C14-C15	1,394(4)	C29-C30	1,380(6)
C1-C2	1,539(4)	C14-C19	1,391(4)	C30-C31	1,391(4)



**Tabelle A.27:** Bindungswinkel  $\phi$  für Pentacarbonyl[diphenyl(triphenylmethoxy)phosphan]wolfram(0).

Atome	$\phi / ^\circ$	Atome	$\phi / ^\circ$	Atome	$\phi / ^\circ$
C32-W-P	173,84(8)	C2-C1-C14	108,1(2)	C17-C18-C19	120,0(3)
C32-W-C33	89,61(10)	C8-C1-C2	111,0(2)	C14-C19-C18	121,0(3)
C32-W-C34	86,67(11)	C8-C1-C14	114,5(2)	C21-C20-P	122,31(19)
C32-W-C35	86,13(11)	C3-C2-C1	122,5(2)	C21-C20-C25	118,9(2)
C32-W-C36	88,87(11)	C3-C2-C7	118,3(3)	C25-C20-P	118,60(19)
C33-W-P	84,46(7)	C7-C2-C1	119,2(3)	C20-C21-C22	120,5(2)
C33-W-C34	90,28(10)	C2-C3-C4	120,8(3)	C23-C22-C21	120,0(3)
C34-W-P	94,99(8)	C5-C4-C3	120,3(3)	C22-C23-C24	120,0(3)
C35-W-P	99,76(8)	C6-C5-C4	119,3(3)	C25-C24-C23	120,2(3)
C35-W-C33	175,58(10)	C5-C6-C7	120,6(3)	C24-C25-C20	120,4(2)
C35-W-C34	90,65(11)	C6-C7-C2	120,5(3)	C27-C26-P	120,2(2)
C36-W-P	89,57(8)	C9-C8-C1	120,4(3)	C27-C26-C31	118,6(3)
C36-W-C33	90,97(11)	C9-C8-C13	118,8(3)	C31-C26-P	121,1(2)
C36-W-C34	175,37(10)	C13-C8-C1	120,7(3)	C28-C27-C26	120,7(3)
C36-W-C35	87,77(11)	C8-C9-C10	119,9(4)	C29-C28-C27	120,0(3)
O1-P-W	125,56(7)	C11-C10-C9	120,9(4)	C28-C29-C30	119,9(3)
O1-P-C20	103,52(11)	C12-C11-C10	119,8(3)	C29-C30-C31	120,6(3)
O1-P-C26	95,61(11)	C11-C12-C13	120,0(4)	C30-C31-C26	120,1(3)
C20-P-W	118,60(8)	C8-C13-C12	120,6(3)	O2-C32-W	177,8(2)
C20-P-C26	100,34(12)	C15-C14-C1	121,9(2)	O3-C33-W	178,6(2)
C26-P-W	108,05(8)	C19-C14-C1	119,5(2)	O4-C34-W	175,5(3)
C1-O1-P	131,96(16)	C19-C14-C15	118,5(3)	O5-C35-W	173,8(3)
O1-C1-C2	104,6(2)	C16-C15-C14	120,3(3)	O6-C36-W	175,6(3)
O1-C1-C8	110,25(19)	C17-C16-C15	120,8(3)		
O1-C1-C14	107,9(2)	C18-C17-C16	119,4(3)		

### A.4.10 Kristallstrukturdaten von Pentacarbonyl[diphenyl(triphenylstannyloxy)phosphan]wolfram(0) (34)



**Abbildung A.42:** Molekülstruktur im Einkristall von Pentacarbonyl[diphenyl(triphenylstannyloxy)phosphan]wolfram(0). Die nicht strukturelevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide geben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % an.

**Tabelle A.28:** Einkristalldaten und Strukturverfeinerung für Pentacarbonyl[diphenyl(triphenylstannyloxy)phosphan]wolfram(0).

Strukturname	GSTR522, 4885f, THN-290
Messapparatur	Bruker X8-KappaApexII
Summenformel	$C_{35}H_{25}O_6PSnW$
Molare Masse	875,06 g/mol
Temperatur	100 K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P2_1/n$
Einheitszellendimension	$a = 12,7649(9) \text{ Å}$ , $\alpha = 90^\circ$ $b = 16,8329(13) \text{ Å}$ , $\beta = 91,612(2)^\circ$

Tabelle A.28 wird auf der nächsten Seite fortgeführt.

Fortführung von Tabelle A.28

	$c = 15,0318(11) \text{ \AA}, \gamma = 90^\circ$
Volumen	$3\,228,6(4) \text{ \AA}^3$
Z; berechnete Dichte	4; $1,8 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$4,427 \text{ mm}^{-1}$
$F(000)$	1 688,0
Kristallgröße	$0,11 \text{ mm} \times 0,09 \text{ mm} \times 0,03 \text{ mm}$
Gemessener $2\Theta$ -Bereich	$6,816^\circ$ bis $56^\circ$
Vollständigkeit für $\Theta$	99,6 %
Indexgrenzen	$-15 \leq h \leq 16, -22 \leq k \leq 22, -19 \leq l \leq 17$
Gemessene / unabhängige Reflexe	38 720 / 7 779 [ $R_{\text{int}} = 0,0306, R_{\text{sigma}} = 0,0230$ ]
Absorptionskorrektur	Empirisch
Max. und min. Transmission	0,7459 und 0,5534
Strukturverfeinerung	Voll-Matrix <i>least-squares</i> an $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	7 779 / 0 / 397
Güte der Anpassung an $F^2$	1,030
Endgültige $R$ -Werte ( $I > 2 \sigma(I)$ )	$R_1 = 0,0164, wR_2 = 0,0360$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0199, wR_2 = 0,0374$
Größtes Maximum und Minimum	$0,79 e \text{ \AA}^{-3}$ und $-0,72 e \text{ \AA}^{-3}$
CCDC-Nummer	1545942

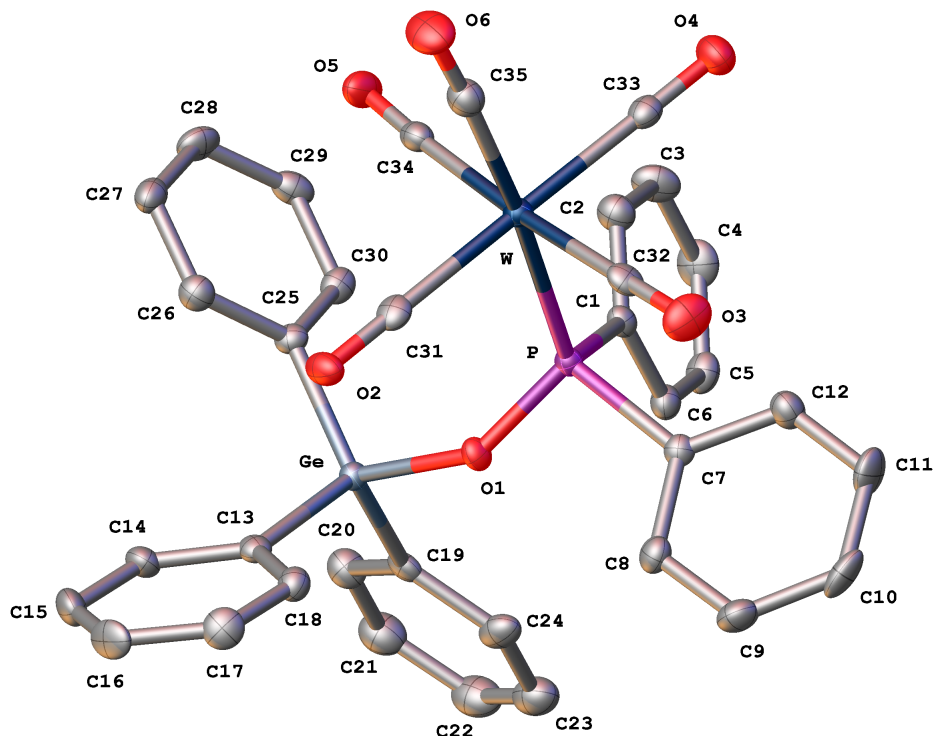
Tabelle A.29: Bindungslängen  $d$  für Pentacarbonyl[diphenyl(triphenylstannyloxy)phosphan]wolfram(0).

Atome	$d / \text{ \AA}$	Atome	$d / \text{ \AA}$	Atome	$d / \text{ \AA}$
W-P	2,4981(5)	O5-C34	1,145(2)	C14-C15	1,388(3)
W-C31	2,011(2)	O6-C35	1,144(2)	C15-C16	1,382(4)
W-C32	2,050(2)	C1-C2	1,401(3)	C16-C17	1,376(3)
W-C33	2,053(2)	C1-C6	1,389(3)	C17-C18	1,393(3)
W-C34	2,043(2)	C2-C3	1,388(3)	C19-C20	1,397(3)
W-C35	2,023(2)	C3-C4	1,388(3)	C19-C24	1,392(3)
Sn-O1	2,0279(13)	C4-C5	1,385(3)	C20-C21	1,385(3)
Sn-C1	2,123(2)	C5-C6	1,389(3)	C21-C22	1,385(4)
Sn-C7	2,135(2)	C7-C8	1,392(3)	C22-C23	1,376(4)
Sn-C13	2,1200(19)	C7-C12	1,399(3)	C23-C24	1,390(3)
P-O1	1,5822(13)	C8-C9	1,388(3)	C25-C26	1,395(3)
P-C19	1,821(2)	C9-C10	1,384(3)	C25-C30	1,395(3)
P-C25	1,832(2)	C10-C11	1,383(3)	C26-C27	1,388(3)
O2-C31	1,146(2)	C11-C12	1,385(3)	C27-C28	1,380(3)
O3-C32	1,142(3)	C13-C14	1,398(3)	C28-C29	1,393(3)
O4-C33	1,135(2)	C13-C18	1,391(3)	C29-C30	1,390(3)

**Tabelle A.30:** Bindungswinkel  $\phi$  für Pentacarbonyl[diphenyl(triphenylstannyloxy)phosphan]wolfram(0).

Atome	$\phi / ^\circ$	Atome	$\phi / ^\circ$	Atome	$\phi / ^\circ$
C31-W-P	174,34(6)	C19-P-C25	102,04(9)	C16-C17-C18	120,3(2)
C31-W-C32	89,14(8)	C25-P-W	119,86(6)	C13-C18-C17	120,2(2)
C31-W-C33	90,25(8)	P-O1-Sn	139,98(8)	C20-C19-P	120,72(15)
C31-W-C34	93,84(8)	C2-C1-Sn	119,10(15)	C24-C19-P	120,07(16)
C31-W-C35	90,28(8)	C6-C1-Sn	122,18(14)	C24-C19-C20	118,91(19)
C32-W-P	88,74(6)	C6-C1-C2	118,68(19)	C21-C20-C19	120,2(2)
C32-W-C33	91,57(8)	C3-C2-C1	120,7(2)	C22-C21-C20	120,4(2)
C33-W-P	84,57(6)	C4-C3-C2	119,8(2)	C23-C22-C21	119,7(2)
C34-W-P	88,56(6)	C5-C4-C3	120,0(2)	C22-C23-C24	120,4(2)
C34-W-C32	175,81(8)	C4-C5-C6	120,2(2)	C23-C24-C19	120,3(2)
C34-W-C33	91,36(8)	C5-C6-C1	120,63(19)	C26-C25-P	121,22(16)
C35-W-P	94,87(6)	C8-C7-Sn	119,87(15)	C30-C25-P	120,16(15)
C35-W-C32	87,69(8)	C8-C7-C12	118,2(2)	C30-C25-C26	118,57(19)
C35-W-C33	179,08(8)	C12-C7-Sn	121,87(15)	C27-C26-C25	120,8(2)
C35-W-C34	89,35(8)	C9-C8-C7	120,7(2)	C28-C27-C26	120,10(19)
O1-Sn-C1	99,03(6)	C10-C9-C8	120,5(2)	C27-C28-C29	120,0(2)
O1-Sn-C7	96,98(7)	C11-C10-C9	119,5(2)	C30-C29-C28	119,9(2)
O1-Sn-C13	108,62(6)	C10-C11-C12	120,2(2)	C29-C30-C25	120,68(19)
C1-Sn-C7	118,84(7)	C11-C12-C7	120,9(2)	O2-C31-W	178,67(18)
C13-Sn-C1	117,91(8)	C14-C13-Sn	119,24(15)	O3-C32-W	178,36(19)
C13-Sn-C7	111,59(8)	C18-C13-Sn	122,03(15)	O4-C33-W	179,4(2)
O1-P-W	111,59(6)	C18-C13-C14	118,61(19)	O5-C34-W	177,34(18)
O1-P-C19	103,18(8)	C15-C14-C13	120,9(2)	O6-C35-W	179,32(18)
O1-P-C25	106,56(8)	C16-C15-C14	119,5(2)		
C19-P-W	111,97(7)	C17-C16-C15	120,3(2)		

### A.4.11 Kristallstrukturdaten von Pentacarbonyl[diphenyl(triphenylgermanyloxy)phosphan]wolfram(0) (35)



**Abbildung A.43:** Molekülstruktur im Einkristall von Pentacarbonyl[diphenyl(triphenylgermanyloxy)phosphan]wolfram(0). Die nicht strukturelevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide geben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % an.

**Tabelle A.31:** Einkristalldaten und Strukturverfeinerung für Pentacarbonyl[diphenyl(triphenylgermanyloxy)phosphan]wolfram(0).

Strukturname	GSTR537, 4985n, THN-474
Messapparatur	Bruker X8-KappaApexII
Summenformel	$C_{35}H_{25}O_6PW$
Molare Masse	828,96 g/mol
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P2_1/n$
Einheitszellendimension	$a = 9,6516(2)$ Å, $\alpha = 90^\circ$ $b = 20,8528(6)$ Å, $\beta = 90,4370(10)^\circ$ $c = 15,5258(3)$ Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	3 124,68(13) Å <sup>3</sup>
Z; berechnete Dichte	4; 1,762 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	4,737 mm <sup>-1</sup>

Tabelle A.31 wird auf der nächsten Seite fortgeführt.

Fortführung von Tabelle A.31

$F(000)$	1 616,0
Kristallgröße	0,36 mm × 0,12 mm × 0,06 mm
Gemessener $2\Theta$ -Bereich	6,544° bis 55,998°
Vollständigkeit für $\Theta$	99,3 %
Indexgrenzen	$-12 \leq h \leq 12, -27 \leq k \leq 20, -20 \leq l \leq 16$
Gemessene / unabhängige Reflexe	19 231 / 7 437 [ $R_{\text{int}} = 0,0419, R_{\text{sigma}} = 0,0552$ ]
Absorptionskorrektur	Numerisch
Max. und min. Transmission	0,7461 und 0,5050
Strukturverfeinerung	Voll-Matrix <i>least-squares</i> an $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	7 437 / 19 / 397
Güte der Anpassung an $F^2$	1,115
Endgültige $R$ -Werte ( $I > 2 \sigma(I)$ )	$R_1 = 0,0341, wR_2 = 0,0576$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0439, wR_2 = 0,0641$
Größtes Maximum und Minimum	$1,35 e \text{ \AA}^{-3}$ und $-0,87 e \text{ \AA}^{-3}$
CCDC-Nummer	1545941

**Tabelle A.32:** Bindungslängen  $d$  für Pentacarbonyl[diphenyl(triphenylgermanyloxy)phosphan]wolfram(0).

Atome	$d / \text{\AA}$	Atome	$d / \text{\AA}$	Atome	$d / \text{\AA}$
W-P	2,4945(11)	O5-C34	1,130(5)	C14-C15	1,396(6)
W-C31	2,034(5)	O6-C35	1,148(5)	C15-C16	1,382(6)
W-C32	2,045(4)	C1-C2	1,379(5)	C16-C17	1,393(6)
W-C33	2,045(5)	C1-C6	1,403(6)	C17-C18	1,380(6)
W-C34	2,050(4)	C2-C3	1,394(6)	C19-C20	1,393(6)
W-C35	2,014(5)	C3-C4	1,378(6)	C19-C24	1,393(5)
Ge-O1	1,809(3)	C4-C5	1,380(6)	C20-C21	1,387(6)
Ge-C13	1,939(4)	C5-C6	1,379(6)	C21-C22	1,372(6)
Ge-C19	1,932(4)	C7-C8	1,394(5)	C22-C23	1,378(7)
Ge-C25	1,932(4)	C7-C12	1,395(6)	C23-C24	1,390(6)
P-O1	1,600(3)	C8-C9	1,396(5)	C25-C26	1,396(5)
P-C1	1,830(4)	C9-C10	1,378(7)	C25-C30	1,389(5)
P-C7	1,827(4)	C10-C11	1,383(6)	C26-C27	1,389(5)
O2-C31	1,146(5)	C11-C12	1,382(5)	C27-C28	1,380(6)
O3-C32	1,141(5)	C13-C14	1,391(6)	C28-C29	1,395(6)
O4-C33	1,141(5)	C13-C18	1,401(5)	C29-C30	1,390(5)

**Tabelle A.33:** Bindungswinkel  $\phi$  für Pentacarbonyl[diphenyl(triphenylgermanyloxy)phosphan]wolfram(0).

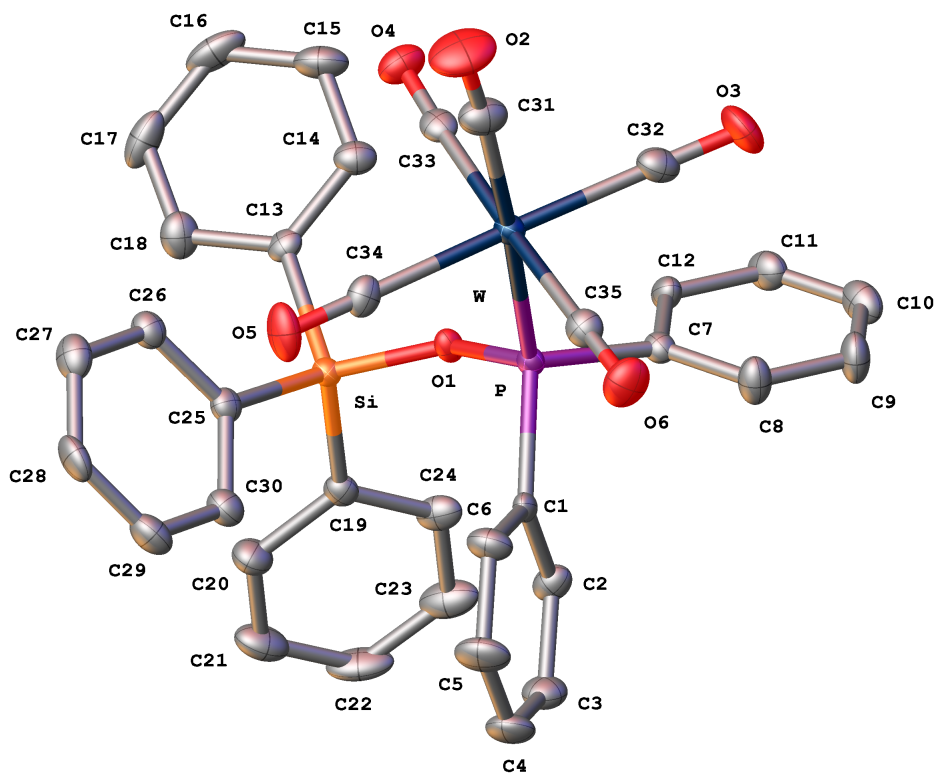
Atome	$\phi / ^\circ$	Atome	$\phi / ^\circ$	Atome	$\phi / ^\circ$
C31-W-P	87,93(12)	C1-P-W	118,46(14)	C15-C16-C17	120,0(4)
C31-W-C32	90,80(16)	C7-P-W	111,85(14)	C18-C17-C16	119,5(4)

Tabelle A.33 wird auf der nächsten Seite fortgeführt.

Fortführung von Tabelle A.33

<b>Atome</b>	$\phi / ^\circ$	<b>Atome</b>	$\phi / ^\circ$	<b>Atome</b>	$\phi / ^\circ$
C31-W-C33	178,03(17)	C7-P-C1	102,45(18)	C17-C18-C13	121,3(4)
C31-W-C34	92,48(16)	P-O1-Ge	140,67(17)	C20-C19-Ge	120,3(3)
C32-W-P	89,64(12)	C2-C1-P	121,5(3)	C20-C19-C24	118,7(4)
C32-W-C34	176,39(17)	C2-C1-C6	118,6(4)	C24-C19-Ge	121,0(3)
C33-W-P	93,06(12)	C6-C1-P	119,9(3)	C21-C20-C19	120,8(4)
C33-W-C32	87,49(16)	C1-C2-C3	120,9(4)	C22-C21-C20	119,7(5)
C33-W-C34	89,20(16)	C4-C3-C2	119,9(4)	C21-C22-C23	120,7(5)
C34-W-P	91,98(12)	C3-C4-C5	119,6(4)	C22-C23-C24	120,0(4)
C35-W-P	175,58(14)	C6-C5-C4	120,9(4)	C23-C24-C19	120,2(4)
C35-W-C31	87,90(17)	C5-C6-C1	120,1(4)	C26-C25-Ge	120,9(3)
C35-W-C32	91,88(17)	C8-C7-C12	119,0(4)	C30-C25-Ge	120,4(3)
C35-W-C33	91,16(17)	C12-C7-P	120,2(3)	C30-C25-C26	118,7(4)
C35-W-C34	86,74(17)	C7-C8-C9	120,1(4)	C27-C26-C25	120,6(4)
O1-Ge-C13	102,24(15)	C10-C9-C8	120,1(4)	C28-C27-C26	120,1(4)
O1-Ge-C19	103,87(15)	C9-C10-C11	120,2(4)	C27-C28-C29	120,2(4)
O1-Ge-C25	112,34(16)	C12-C11-C10	120,1(4)	C30-C29-C28	119,4(4)
C19-Ge-C13	115,74(17)	C11-C12-C7	120,5(4)	C25-C30-C29	121,1(4)
C19-Ge-C25	110,47(16)	C14-C13-Ge	120,8(3)	O2-C31-W	178,8(4)
C25-Ge-C13	111,67(16)	C14-C13-C18	118,6(4)	O3-C32-W	178,2(4)
O1-P-W	116,61(11)	C18-C13-Ge	120,5(3)	O4-C33-W	179,4(4)
O1-P-C1	105,43(18)	C13-C14-C15	120,2(4)	O5-C34-W	176,2(4)
O1-P-C7	99,54(17)	C16-C15-C14	120,4(4)	O6-C35-W	176,5(4)

### A.4.12 Kristallstrukturdaten von Pentacarbonyl[diphenyl(triphenylsilyloxy)phosphan]wolfram(0) (36)



**Abbildung A.44:** Molekülstruktur im Einkristall von Pentacarbonyl[diphenyl(triphenylsilyloxy)phosphan]wolfram(0). Die nicht strukturelevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide geben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % an.

**Tabelle A.34:** Einkristalldaten und Strukturverfeinerung für Pentacarbonyl[diphenyl(triphenylsilyloxy)phosphan]wolfram(0).

Strukturname	GSTR540, 5006f, THN-480
Messapparatur	Nonius KappaCCD
Summenformel	$C_{35}H_{25}O_6SiPW$
Molare Masse	784,46 g/mol
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P2_1/n$
Einheitszellendimension	$a = 9,6677(4)$ Å, $\alpha = 90^\circ$ $b = 21,2689(8)$ Å, $\beta = 90,136(2)^\circ$ $c = 15,2926(6)$ Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$3\,114,5(2)$ Å <sup>3</sup>
Z; berechnete Dichte	4; 1,657 g/cm <sup>3</sup>

Tabelle A.34 wird auf der nächsten Seite fortgeführt.



Fortführung von Tabelle A.34

Absorptionskoeffizient	3,808 mm <sup>-1</sup>
$F(000)$	1 544,0
Kristallgröße	0,16 mm × 0,09 mm × 0,06 mm
Gemessener 2 $\Theta$ -Bereich	5,336° bis 55,998°
Vollständigkeit für $\Theta$	99,8 %
Indexgrenzen	$-12 \leq h \leq 12, -28 \leq k \leq 25, -20 \leq l \leq 18$
Gemessene / unabhängige Reflexe	34 914 / 7 486 [ $R_{\text{int}} = 0,0659, R_{\text{sigma}} = 0,0610$ ]
Absorptionskorrektur	Empirisch
Max. und min. Transmission	0,7461 und 0,5709
Strukturverfeinerung	Voll-Matrix <i>least-squares</i> an $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	7 486 / 1 / 397
Güte der Anpassung an $F^2$	1,028
Endgültige $R$ -Werte ( $I > 2 \sigma(I)$ )	$R_1 = 0,0324, wR_2 = 0,0589$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0561, wR_2 = 0,0650$
Größtes Maximum und Minimum	0,92 e Å <sup>-3</sup> und -1,35 e Å <sup>-3</sup>
CCDC-Nummer	1545940

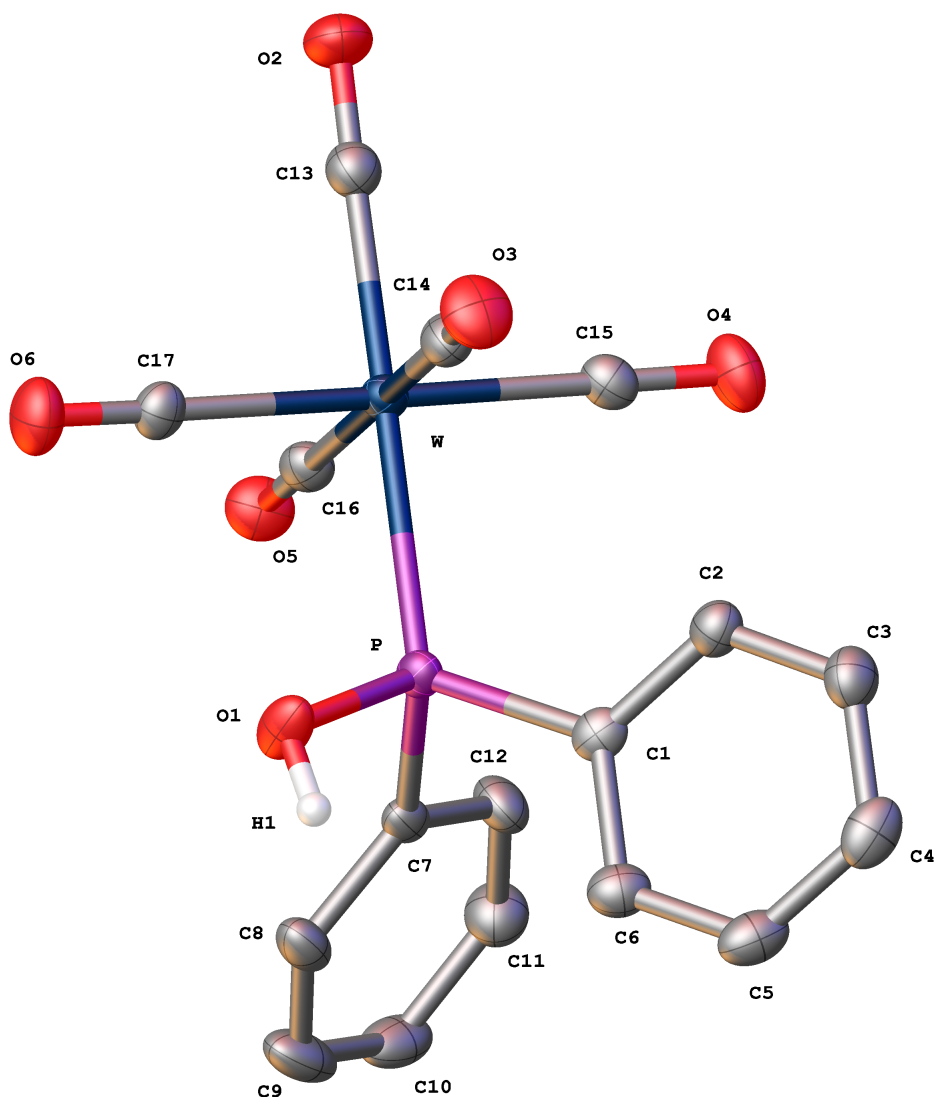
Tabelle A.35: Bindungslängen  $d$  für Pentacarbonyl[diphenyl(triphenylsilyloxy)phosphan]wolfram(0).

Atome	$d / \text{Å}$	Atome	$d / \text{Å}$	Atome	$d / \text{Å}$
W-P	2,4866(9)	O5-C34	1,137(4)	C14-C15	1,384(5)
W-C31	2,020(4)	O6-C35	1,139(4)	C15-C16	1,381(6)
W-C32	2,040(4)	C1-C2	1,389(5)	C16-C17	1,393(6)
W-C33	2,039(4)	C1-C6	1,399(5)	C17-C18	1,386(6)
W-C34	2,048(4)	C2-C3	1,379(5)	C19-C20	1,399(5)
W-C35	2,049(4)	C3-C4	1,382(6)	C19-C24	1,393(5)
P-O1	1,609(2)	C4-C5	1,383(6)	C20-C21	1,386(5)
P-C1	1,835(4)	C5-C6	1,385(5)	C21-C22	1,376(6)
P-C7	1,822(4)	C7-C8	1,394(5)	C22-C23	1,385(6)
Si-O1	1,662(2)	C7-C12	1,393(5)	C23-C24	1,388(5)
Si-C13	1,874(4)	C8-C9	1,392(5)	C25-C26	1,399(5)
Si-C19	1,863(4)	C9-C10	1,385(6)	C25-C30	1,393(5)
Si-C25	1,873(4)	C10-C11	1,382(6)	C26-C27	1,392(5)
O2-C31	1,145(5)	C11-C12	1,395(5)	C27-C28	1,373(6)
O3-C32	1,147(5)	C13-C14	1,395(5)	C28-C29	1,383(6)
O4-C33	1,141(4)	C13-C18	1,393(5)	C29-C30	1,386(5)

**Tabelle A.36:** Bindungswinkel  $\phi$  für Pentacarbonyl[diphenyl(triphenylsilyloxy)phosphan]wolfram(0).

Atome	$\phi / ^\circ$	Atome	$\phi / ^\circ$	Atome	$\phi / ^\circ$
C31-W-P	175,37(12)	C19-Si-C13	112,40(16)	C15-C16-C17	119,5(4)
C31-W-C32	91,22(17)	C19-Si-C25	109,44(16)	C18-C17-C16	120,0(4)
C31-W-C33	87,44(15)	C25-Si-C13	109,99(16)	C17-C18-C13	121,1(4)
C31-W-C34	87,29(16)	P-O1-Si	146,27(17)	C20-C19-Si	121,0(3)
C31-W-C35	90,66(16)	C2-C1-P	120,9(3)	C24-C19-Si	121,3(3)
C32-W-P	90,42(11)	C2-C1-C6	118,7(3)	C24-C19-C20	117,7(4)
C32-W-C34	176,57(15)	C6-C1-P	120,4(3)	C21-C20-C19	121,1(4)
C32-W-C35	87,78(15)	C3-C2-C1	120,8(4)	C22-C21-C20	120,0(4)
C33-W-P	88,22(10)	C2-C3-C4	120,2(4)	C21-C22-C23	120,2(4)
C33-W-C32	90,55(15)	C3-C4-C5	119,9(4)	C22-C23-C24	119,7(4)
C33-W-C34	92,46(15)	C4-C5-C6	120,1(4)	C23-C24-C19	121,3(4)
C33-W-C35	177,44(15)	C5-C6-C1	120,4(4)	C26-C25-Si	121,9(3)
C34-W-P	91,31(11)	C12-C7-P	121,1(3)	C30-C25-Si	120,3(3)
C34-W-C35	89,15(15)	C12-C7-C8	119,0(3)	C30-C25-C26	117,8(3)
C35-W-P	93,73(11)	C9-C8-C7	120,2(4)	C27-C26-C25	120,7(4)
O1-P-W	115,66(10)	C10-C9-C8	120,8(4)	C28-C27-C26	120,5(4)
O1-P-C1	104,08(15)	C11-C10-C9	119,0(4)	C27-C28-C29	119,8(4)
O1-P-C7	99,62(15)	C10-C11-C12	120,9(4)	C28-C29-C30	120,0(4)
C1-P-W	119,39(12)	C7-C12-C11	120,1(4)	C29-C30-C25	121,3(4)
C7-P-W	113,02(12)	C14-C13-Si	121,8(3)	O2-C31-W	176,5(4)
C7-P-C1	102,49(16)	C18-C13-Si	120,2(3)	O3-C32-W	178,6(4)
O1-Si-C13	105,43(15)	C18-C13-C14	117,9(4)	O4-C33-W	177,4(3)
O1-Si-C19	107,29(15)	C15-C14-C13	121,2(4)	O5-C34-W	176,0(3)
O1-Si-C25	112,24(15)	C16-C15-C14	120,2(4)	O6-C35-W	179,4(4)

### A.4.13 Kristallstrukturdaten von Pentacarbonyl[hydroxy(diphenyl)phosphan]wolfram(0) (37)



**Abbildung A.45:** Molekülstruktur im Einkristall von Pentacarbonyl[hydroxy(diphenyl)phosphan]wolfram(0). Die nicht strukturelevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide geben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % an.

**Tabelle A.37:** Einkristalldaten und Strukturverfeinerung für Pentacarbonyl[hydroxy(diphenyl)phosphan]wolfram(0).

Strukturname	GSTR563, 5131f, THN-522
Messapparatur	Bruker X8-KappaApexII
Summenformel	$C_{17}H_{11}O_6PW$

Tabelle A.37 wird auf der nächsten Seite fortgeführt.

Fortführung von Tabelle A.37

Molare Masse	526,08 g/mol
Temperatur	100 K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P2_1/n$
Einheitszellendimension	$a = 7,8007(5) \text{ Å}$ , $\alpha = 90^\circ$ $b = 11,0475(7) \text{ Å}$ , $\beta = 97,214(2)^\circ$ $c = 20,2017(15) \text{ Å}$ , $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1\,727,2(2) \text{ Å}^3$
Z; berechnete Dichte	4; $2,023 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$6,811 \text{ mm}^{-1}$
$F(000)$	1 000,0
Kristallgröße	0,26 mm × 0,18 mm × 0,08 mm
Gemessener $2\Theta$ -Bereich	6,428° bis 53,998°
Vollständigkeit für $\Theta$	99,6 %
Indexgrenzen	$-7 \leq h \leq 9$ , $-14 \leq k \leq 14$ , $-25 \leq l \leq 25$
Gemessene / unabhängige Reflexe	17 067 / 3 756 [ $R_{\text{int}} = 0,0431$ , $R_{\text{sigma}} = 0,0334$ ]
Absorptionskorrektur	Empirisch
Max. und min. Transmission	0,7460 und 0,3678
Strukturverfeinerung	Voll-Matrix <i>least-squares</i> an $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	3 756 / 0 / 227
Güte der Anpassung an $F^2$	1,116
Endgültige $R$ -Werte ( $I > 2 \sigma(I)$ )	$R_1 = 0,0236$ , $wR_2 = 0,0538$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0272$ , $wR_2 = 0,0556$
Größtes Maximum und Minimum	$1,00 e \text{ Å}^{-3}$ und $-1,51 e \text{ Å}^{-3}$

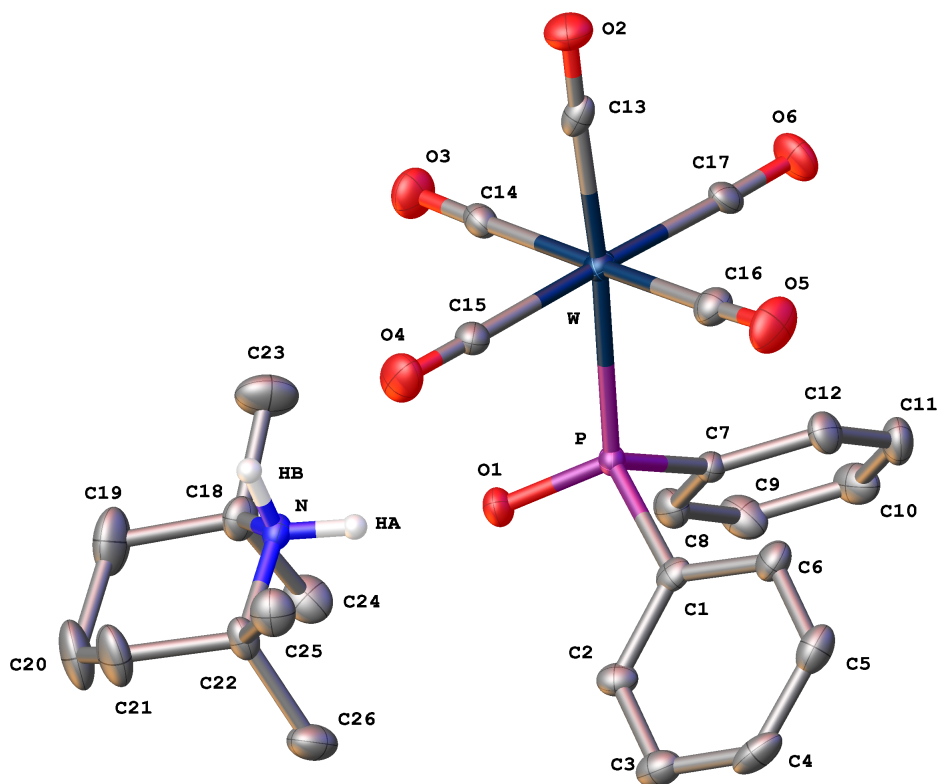
**Tabelle A.38:** Bindungslängen  $d$  für Pentacarbonyl[hydroxy(diphenyl)phosphan]wolfram(0).

Atome	$d / \text{Å}$	Atome	$d / \text{Å}$	Atome	$d / \text{Å}$
W-P	2,4803(8)	O2-C13	1,147(4)	C4-C5	1,382(5)
W-C13	2,024(3)	O3-C14	1,150(4)	C5-C6	1,381(5)
W-C14	2,036(3)	O4-C15	1,147(5)	C7-C8	1,381(4)
W-C15	2,038(4)	O5-C16	1,149(4)	C7-C12	1,389(5)
W-C16	2,029(3)	O6-C17	1,135(5)	C8-C9	1,405(5)
W-C17	2,056(4)	C1-C2	1,382(5)	C9-C10	1,368(6)
P-O1	1,625(3)	C1-C6	1,397(4)	C10-C11	1,394(6)
P-C1	1,830(3)	C2-C3	1,387(5)	C11-C12	1,384(5)
P-C7	1,824(3)	C3-C4	1,380(5)		

**Tabelle A.39:** Bindungswinkel  $\phi$  für Pentacarbonyl[hydroxy(diphenyl)phosphan]wolfram(0).

Atome	$\phi / ^\circ$	Atome	$\phi / ^\circ$	Atome	$\phi / ^\circ$
C13-W-P	178,44(10)	C17-W-P	88,26(9)	C5-C6-C1	120,3(3)
C13-W-C14	91,49(14)	O1-P-W	110,70(10)	C8-C7-P	121,9(3)
C13-W-C15	89,19(15)	O1-P-C1	102,65(14)	C8-C7-C12	119,5(3)
C13-W-C16	91,37(14)	O1-P-C7	103,53(15)	C12-C7-P	118,6(2)
C13-W-C17	90,77(15)	C1-P-W	119,55(11)	C7-C8-C9	119,7(4)
C14-W-P	87,24(10)	C7-P-W	117,01(10)	C10-C9-C8	120,7(4)
C14-W-C15	91,96(14)	C7-P-C1	101,33(15)	C9-C10-C11	119,5(3)
C14-W-C17	86,51(14)	C2-C1-P	121,9(2)	C12-C11-C10	120,0(4)
C15-W-P	91,75(10)	C2-C1-C6	118,7(3)	C11-C12-C7	120,5(3)
C15-W-C17	178,47(12)	C6-C1-P	119,4(3)	O2-C13-W	179,0(4)
C16-W-P	89,84(9)	C1-C2-C3	120,4(3)	O3-C14-W	176,5(3)
C16-W-C14	174,89(14)	C4-C3-C2	120,9(4)	O4-C15-W	179,5(3)
C16-W-C15	92,31(14)	C3-C4-C5	118,8(4)	O5-C16-W	178,0(3)
C16-W-C17	89,21(14)	C6-C5-C4	120,9(3)	O6-C17-W	177,7(3)

**A.4.14 Kristallstrukturdaten von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinium[pentacarbonyl(diphenylphosphinito)wolfram(0)] (38)**



**Abbildung A.46:** Molekülstruktur im Einkristall von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinium[pentacarbonyl(diphenylphosphinito)wolfram(0)]. Die nicht strukturelevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide geben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % an.

**Tabelle A.40:** Einkristalldaten und Strukturverfeinerung für 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinium[pentacarbonyl(diphenylphosphinito)wolfram(0)].

Strukturname	GSTR544, 5047f, THN-497
Messapparatur	Nonius KappaCCD
Summenformel	$C_{26}H_{30}NO_6PW$
Molare Masse	667,33 $g/mol$
Temperatur	123,15 K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, $P\bar{1}$
Einheitszellendimension	$a = 10,684(3)$ Å, $\alpha = 67,693(11)^\circ$ $b = 10,759(3)$ Å, $\beta = 84,944(12)^\circ$ $c = 12,516(4)$ Å, $\gamma = 83,568(12)^\circ$
Volumen	1 321,0(7) Å <sup>3</sup>

Tabelle A.40 wird auf der nächsten Seite fortgeführt.

Fortführung von Tabelle A.40

Z; berechnete Dichte	2; 1,678 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	4,473 mm <sup>-1</sup>
F(000)	660,0
Kristallgröße	0,32 mm × 0,21 mm × 0,1 mm
Gemessener 2 $\Theta$ -Bereich	4,298° bis 55,994°
Vollständigkeit für $\Theta$	99,9 %
Indexgrenzen	-13 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 16
Gemessene / unabhängige Reflexe	44 225 / 6 379 [ $R_{\text{int}} = 0,0839$ , $R_{\text{sigma}} = 0,0478$ ]
Absorptionskorrektur	Empirisch
Max. und min. Transmission	0,7464 und 0,4580
Strukturverfeinerung	Voll-Matrix <i>least-squares</i> an $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	6 379 / 0 / 320
Güte der Anpassung an $F^2$	1,085
Endgültige R-Werte ( $I > 2 \sigma(I)$ )	$R_1 = 0,0339$ , $wR_2 = 0,0882$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0421$ , $wR_2 = 0,0943$
Größtes Maximum und Minimum	1,70 e Å <sup>-3</sup> und -1,37 e Å <sup>-3</sup>

**Tabelle A.41:** Bindungslängen  $d$  für 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinium[pentacarbonyl(diphenylphosphinito)wolfram(0)].

Atome	$d / \text{Å}$	Atome	$d / \text{Å}$	Atome	$d / \text{Å}$
W-P	2,5678(13)	O5-C16	1,137(6)	C10-C11	1,391(8)
W-C13	2,002(5)	O6-C17	1,140(6)	C11-C12	1,384(7)
W-C14	2,050(5)	C1-C2	1,392(6)	N-C18	1,527(6)
W-C15	2,050(5)	C1-C6	1,390(7)	N-C22	1,516(6)
W-C16	2,046(5)	C2-C3	1,398(7)	C18-C19	1,530(7)
W-C17	2,047(5)	C3-C4	1,381(8)	C18-C23	1,518(7)
P-O1	1,532(3)	C4-C5	1,392(8)	C18-C24	1,524(7)
P-C1	1,849(5)	C5-C6	1,395(7)	C19-C20	1,542(9)
P-C7	1,841(4)	C7-C8	1,381(7)	C20-C21	1,528(9)
O2-C13	1,146(6)	C7-C12	1,402(6)	C21-C22	1,531(7)
O3-C14	1,149(6)	C8-C9	1,397(7)	C22-C25	1,533(7)
O4-C15	1,136(6)	C9-C10	1,385(8)	C22-C26	1,531(7)

**Tabelle A.42:** Bindungswinkel  $\phi$  für 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinium[pentacarbonyl(diphenylphosphinito)wolfram(0)].

Atome	$\phi / ^\circ$	Atome	$\phi / ^\circ$	Atome	$\phi / ^\circ$
C13-W-P	175,97(13)	C7-P-W	115,46(14)	O4-C15-W	179,4(4)
C13-W-C14	90,85(19)	C7-P-C1	99,75(19)	O5-C16-W	176,0(4)
C13-W-C15	90,85(18)	C2-C1-P	118,9(4)	O6-C17-W	178,2(4)

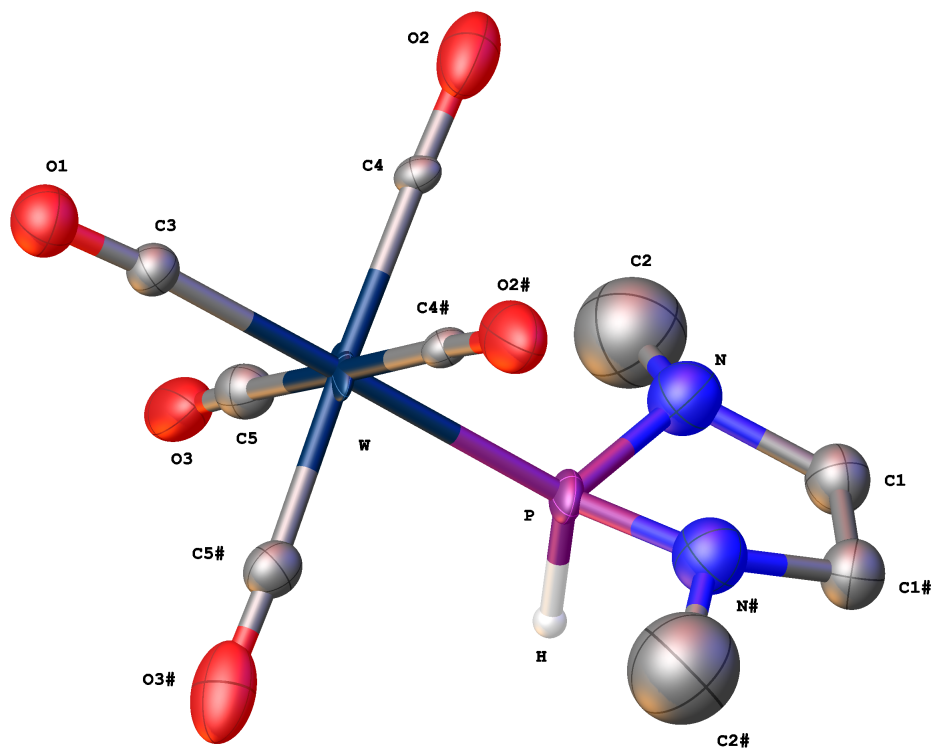
Tabelle A.42 wird auf der nächsten Seite fortgeführt.

Fortführung von Tabelle A.42

Atome	$\phi / ^\circ$	Atome	$\phi / ^\circ$	Atome	$\phi / ^\circ$
C13-W-C16	87,00(19)	C6-C1-P	122,9(4)	C22-N-C18	119,7(4)
C13-W-C17	91,13(18)	C6-C1-C2	118,2(4)	N-C18-C19	107,4(4)
C14-W-P	87,10(13)	C1-C2-C3	121,4(5)	C23-C18-N	106,1(4)
C15-W-P	85,67(13)	C4-C3-C2	119,7(5)	C23-C18-C19	110,8(5)
C15-W-C14	89,50(18)	C3-C4-C5	119,6(5)	C23-C18-C24	109,3(4)
C16-W-P	94,94(14)	C4-C5-C6	120,3(5)	C24-C18-N	110,8(4)
C16-W-C14	177,22(17)	C8-C7-P	119,3(3)	C24-C18-C19	112,2(5)
C16-W-C15	88,76(19)	C8-C7-C12	118,0(4)	C18-C19-C20	113,1(5)
C16-W-C17	91,91(19)	C12-C7-P	122,8(3)	C21-C20-C19	110,0(5)
C17-W-P	92,33(13)	C7-C8-C9	121,5(5)	C20-C21-C22	112,6(4)
C17-W-C14	89,89(18)	C10-C9-C8	119,6(5)	N-C22-C21	108,0(4)
C17-W-C15	177,94(17)	C9-C10-C11	119,7(5)	N-C22-C25	105,2(4)
O1-P-W	115,22(14)	C12-C11-C10	120,0(5)	N-C22-C26	111,0(4)
O1-P-C1	105,9(2)	C11-C12-C7	121,1(4)	C21-C22-C25	110,3(4)
O1-P-C7	105,1(2)	O2-C13-W	177,5(4)	C21-C22-C26	112,5(5)
C1-P-W	113,73(15)	O3-C14-W	178,1(4)		



### A.4.15 Kristallstrukturdaten von Pentacarbonyl(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan)wolfram(0) (48)



**Abbildung A.47:** Molekülstruktur im Einkristall von Pentacarbonyl(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan)wolfram(0). Die nicht strukturelevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide geben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % an.

**Tabelle A.43:** Einkristalldaten und Strukturverfeinerung für Pentacarbonyl(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan)wolfram(0).

Strukturname	GSTR409, 3967_0t0, THN-253
Messapparatur	Bruker X8-KappaApexII
Summenformel	$C_9H_{11}N_2O_5PW$
Molare Masse	442,02 g/mol
Temperatur	100 K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $C2/m$
Einheitszellendimension	$a = 10,9041(18) \text{ \AA}$ , $\alpha = 90^\circ$ $b = 13,704(3) \text{ \AA}$ , $\beta = 93,121(11)^\circ$ $c = 9,0834(17) \text{ \AA}$ , $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1\,355,3(5) \text{ \AA}^3$
Z; berechnete Dichte	4; 2,166 g/cm <sup>3</sup>

Tabelle A.43 wird auf der nächsten Seite fortgeführt.

Fortführung von Tabelle A.43

Absorptionskoeffizient	8,654 mm <sup>-1</sup>
$F(000)$	832,0
Kristallgröße	0,04 mm × 0,03 mm × 0,02 mm
Gemessener 2 $\Theta$ -Bereich	4,49° bis 50,476°
Vollständigkeit für $\Theta$	87,3 %
Indexgrenzen	$-13 \leq h \leq 13, 0 \leq k \leq 16, 0 \leq l \leq 10$
Gemessene / unabhängige Reflexe	1 220 / 1 220 [ $R_{\text{int}} = 0,1026, R_{\text{sigma}} = 0,1093$ ]
Absorptionskorrektur	Empirisch
Max. und min. Transmission	0,746122 und 0,315250
Strukturverfeinerung	Voll-Matrix <i>least-squares</i> an $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	1 220 / 55 / 92
Güte der Anpassung an $F^2$	1,070
Endgültige $R$ -Werte ( $I > 2 \sigma(I)$ )	$R_1 = 0,1245, wR_2 = 0,3180$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,1665, wR_2 = 0,3508$
Größtes Maximum und Minimum	7,30 e Å <sup>-3</sup> und -6,44 e Å <sup>-3</sup>
Symmetrie-Transformation zur Generierung äquivalenter Atome	# +x, 1 - y, +z

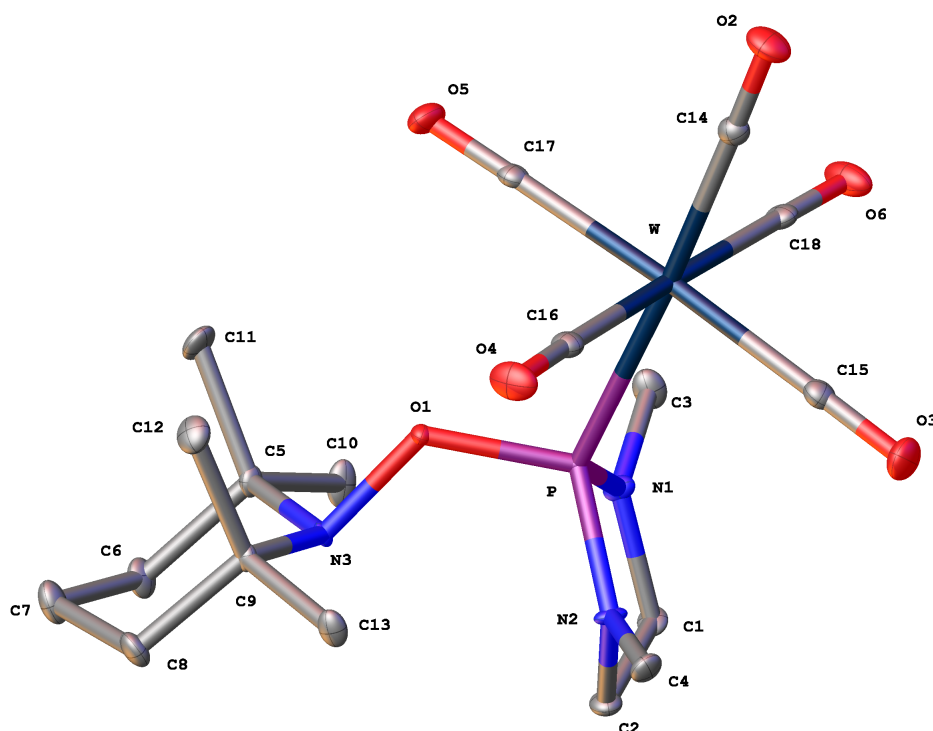
**Tabelle A.44:** Bindungslängen  $d$  für Pentacarbonyl(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan)wolfram(0).

Atome	$d / \text{Å}$	Atome	$d / \text{Å}$	Atome	$d / \text{Å}$
W-P	2,447(11)	W-C5#	1,91(4)	O3-C5	1,19(5)
W-C3	2,04(5)	P-N1	1,68(4)	N-C1	1,51(5)
W-C4#	1,91(3)	P-N	1,68(4)	N-C2	1,43(8)
W-C4	1,91(3)	O1-C3	1,11(6)	C1-C1#	1,46(8)
W-C5	1,91(4)	O2-C4	1,19(4)		

**Tabelle A.45:** Bindungswinkel  $\phi$  für Pentacarbonyl(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan)wolfram(0).

Atome	$\phi / ^\circ$	Atome	$\phi / ^\circ$	Atome	$\phi / ^\circ$
C3-W-P	179,5(13)	C5#-W-C3	91,7(14)	C1-N-P	109(3)
C4-W-P	90,8(9)	C5-W-C4#	177,7(14)	C2-N-P	121(4)
C4#-W-P	90,8(9)	C5-W-C4	89,8(13)	C2-N-C1	117(5)
C4-W-C3	89,6(13)	C5#-W-C4	177,7(14)	C1#-C1-N	109(2)
C4#-W-C3	89,6(13)	C5#-W-C4#	89,8(13)	O1-C3-W	175(4)
C4-W-C4#	88,2(18)	C5-W-C5#	92(2)	O2-C4-W	177(3)
C5#-W-P	88,0(11)	N#-P-W	120,3(13)	O3-C5-W	176(3)
C5-W-P	88,0(11)	N-P-W	120,3(13)		
C5-W-C3	91,7(14)	N-P-N#	93(3)		

### A.4.16 Kristallstrukturdaten von Pentacarbonyl{1,3-dimethyl-2-[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]1,3,2-diazaphospholan}wolfram(0) (49)



**Abbildung A.48:** Molekülstruktur im Einkristall von Pentacarbonyl{1,3-dimethyl-2-[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]1,3,2-diazaphospholan}wolfram(0). Die nicht strukturelevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide geben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % an.

**Tabelle A.46:** Einkristalldaten und Strukturverfeinerung für Pentacarbonyl{1,3-dimethyl-2-[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]1,3,2-diazaphospholan}wolfram(0).

Strukturname	GSTR572, 5209f, THN-553
Messapparatur	Bruker D8-Venture
Summenformel	$C_{18}H_{28}N_3O_6PW$
Molare Masse	597,25 g/mol
Temperatur	100,01 K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P2_1/n$
Einheitszellendimension	$a = 8,3506(7)$ Å, $\alpha = 90^\circ$ $b = 21,5952(16)$ Å, $\beta = 90,637(3)^\circ$ $c = 12,0596(9)$ Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2\,174,6(3)$ Å <sup>3</sup>
Z; berechnete Dichte	4; 1,824 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	5,424 mm <sup>-1</sup>

Tabelle A.46 wird auf der nächsten Seite fortgeführt.

Fortführung von Tabelle A.46

$F(000)$	1 176,0
Kristallgröße	0,32 mm × 0,24 mm × 0,18 mm
Gemessener $2\Theta$ -Bereich	5,23° bis 55,998°
Vollständigkeit für $\Theta$	99,8 %
Indexgrenzen	$-11 \leq h \leq 11, -28 \leq k \leq 28, -15 \leq l \leq 15$
Gemessene / unabhängige Reflexe	51 395 / 5 235 [ $R_{\text{int}} = 0,0484, R_{\text{sigma}} = 0,0219$ ]
Absorptionskorrektur	Empirisch
Max. und min. Transmission	0,7461 und 0,3403
Strukturverfeinerung	Voll-Matrix <i>least-squares</i> an $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	5 235 / 0 / 268
Güte der Anpassung an $F^2$	1,200
Endgültige $R$ -Werte ( $I > 2 \sigma(I)$ )	$R_1 = 0,0212, wR_2 = 0,0512$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0223, wR_2 = 0,0517$
Größtes Maximum und Minimum	$0,75 e \text{ \AA}^{-3}$ und $-1,93 e \text{ \AA}^{-3}$

**Tabelle A.47:** Bindungslängen  $d$  für Pentacarbonyl{1,3-dimethyl-2-[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]1,3,2-diazaphospholan}wolfram(0).

Atome	$d / \text{\AA}$	Atome	$d / \text{\AA}$	Atome	$d / \text{\AA}$
W-P	2,5009(6)	O2-C14	1,142(3)	N3-C9	1,506(3)
W-C14	2,023(3)	O3-C15	1,147(3)	C1-C2	1,531(4)
W-C15	2,033(3)	O4-C16	1,149(3)	C5-C6	1,539(4)
W-C16	2,044(3)	O5-C17	1,137(3)	C5-C10	1,533(4)
W-C17	2,060(3)	O6-C18	1,145(3)	C5-C11	1,536(4)
W-C18	2,039(3)	N1-C1	1,462(3)	C6-C7	1,521(4)
P-O1	1,6483(18)	N1-C3	1,450(3)	C7-C8	1,520(4)
P-N1	1,668(2)	N2-C2	1,470(3)	C8-C9	1,540(3)
P-N2	1,655(2)	N2-C4	1,451(3)	C9-C12	1,542(4)
O1-N3	1,495(3)	N3-C5	1,502(3)	C9-C13	1,527(3)

**Tabelle A.48:** Bindungswinkel  $\phi$  für Pentacarbonyl{1,3-dimethyl-2-[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]1,3,2-diazaphospholan}wolfram(0).

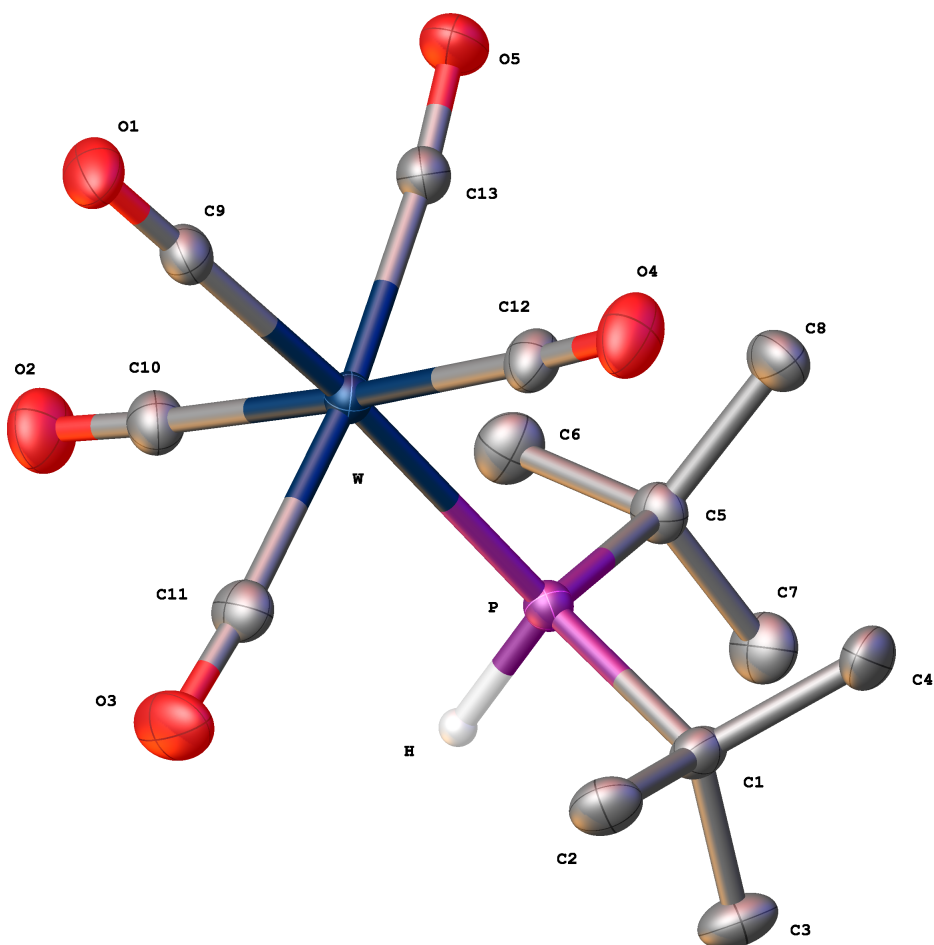
Atome	$\phi / ^\circ$	Atome	$\phi / ^\circ$	Atome	$\phi / ^\circ$
C14-W-P	177,00(8)	N1-P-W	121,74(8)	C10-C5-C11	107,7(2)
C14-W-C15	91,65(11)	N2-P-W	120,68(8)	C11-C5-C6	111,5(2)
C14-W-C16	89,04(10)	N2-P-N1	91,89(11)	C7-C6-C5	113,5(2)
C14-W-C17	91,29(10)	N3-O1-P	121,99(14)	C8-C7-C6	108,5(2)
C14-W-C18	88,14(10)	C1-N1-P	115,48(17)	C7-C8-C9	113,6(2)
C15-W-P	90,90(7)	C3-N1-P	126,22(19)	N3-C9-C8	107,0(2)
C15-W-C16	88,70(11)	C3-N1-C1	117,0(2)	N3-C9-C12	115,8(2)

Tabelle A.48 wird auf der nächsten Seite fortgeführt.

Fortführung von Tabelle A.48

<b>Atome</b>	$\phi / ^\circ$	<b>Atome</b>	$\phi / ^\circ$	<b>Atome</b>	$\phi / ^\circ$
C15-W-C17	177,05(10)	C2-N2-P	112,86(17)	N3-C9-C13	107,3(2)
C15-W-C18	88,58(11)	C4-N2-C2	119,1(2)	C8-C9-C12	111,1(2)
C16-W-P	89,43(7)	O1-N3-C5	106,85(18)	C13-C9-C8	107,3(2)
C16-W-C17	91,02(10)	O1-N3-C9	104,87(17)	C13-C9-C12	107,9(2)
C17-W-P	86,16(7)	C5-N3-C9	116,36(19)	O2-C14-W	178,9(3)
C18-W-P	93,51(8)	N1-C1-C2	105,2(2)	O3-C15-W	179,4(3)
C18-W-C16	176,03(11)	N2-C2-C1	104,8(2)	O4-C16-W	177,9(2)
C18-W-C17	91,84(10)	N3-C5-C6	106,2(2)	O5-C17-W	179,2(2)
O1-P-W	102,22(7)	N3-C5-C10	108,0(2)	O6-C18-W	177,1(3)
O1-P-N1	108,56(10)	N3-C5-C11	116,2(2)		
O1-P-N2	111,61(10)	C10-C5-C6	106,8(2)		

### A.4.17 Kristallstrukturdaten von Pentacarbonyl(di-*tert*-butylphosphan)wolfram(0) (58)



**Abbildung A.49:** Molekülstruktur im Einkristall von Pentacarbonyl(di-*tert*-butylphosphan)wolfram(0). Die nicht strukturelevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide geben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % an.

**Tabelle A.49:** Einkristalldaten und Strukturverfeinerung für Pentacarbonyl(di-*tert*-butylphosphan)wolfram(0).

Strukturname	GSTR502, 4753, THN-398.2
Messapparatur	Nonius KappaCCD
Summenformel	$C_{13}H_{19}O_5PW$
Molare Masse	470,10 g/mol
Temperatur	123 K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P2_1/n$
Einheitszellendimension	$a = 8,8298(2)$ Å, $\alpha = 90^\circ$

Tabelle A.49 wird auf der nächsten Seite fortgeführt.

Fortführung von Tabelle A.49

	$b = 12,7069(4) \text{ \AA}, \beta = 94,980(2)^\circ$
	$c = 14,6418(4) \text{ \AA}, \gamma = 90^\circ$
Volumen	$1\,636,60(8) \text{ \AA}^3$
Z; berechnete Dichte	4; $1,908 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$7,169 \text{ mm}^{-1}$
$F(000)$	904,0
Kristallgröße	$0,28 \text{ mm} \times 0,16 \text{ mm} \times 0,12 \text{ mm}$
Gemessener $2\Theta$ -Bereich	$5,586^\circ$ bis $55,994^\circ$
Vollständigkeit für $\Theta$	99,7 %
Indexgrenzen	$-10 \leq h \leq 11, -16 \leq k \leq 15, -19 \leq l \leq 19$
Gemessene / unabhängige Reflexe	11 844 / 3 944 [ $R_{\text{int}} = 0,0420, R_{\text{sigma}} = 0,0311$ ]
Absorptionskorrektur	Multi-Scan
Max. und min. Transmission	0,12324 und 0,04696
Strukturverfeinerung	Voll-Matrix <i>least-squares</i> an $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	3 944 / 0 / 191
Güte der Anpassung an $F^2$	1,140
Endgültige $R$ -Werte ( $I > 2 \sigma(I)$ )	$R_1 = 0,0215, wR_2 = 0,0549$
$R$ -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0231, wR_2 = 0,0558$
Größtes Maximum und Minimum	$1,45 e \text{ \AA}^{-3}$ und $-1,43 e \text{ \AA}^{-3}$

Tabelle A.50: Bindungslängen  $d$  für Pentacarbonyl(di-*tert*-butylphosphan)wolfram(0).

Atome	$d / \text{ \AA}$	Atome	$d / \text{ \AA}$	Atome	$d / \text{ \AA}$
W-P	2,5777(7)	P-C5	1,881(3)	C1-C3	1,537(4)
W-C9	1,994(3)	O1-C9	1,150(3)	C1-C4	1,534(4)
W-C10	2,044(3)	O2-C10	1,136(4)	C5-C6	1,547(4)
W-C11	2,048(3)	O3-C11	1,138(4)	C5-C7	1,547(4)
W-C12	2,052(3)	O4-C12	1,135(3)	C5-C8	1,533(4)
W-C13	2,030(3)	O5-C13	1,151(4)	P-H	1,29231(3)
P-C1	1,888(3)	C1-C2	1,535(4)		

Tabelle A.51: Bindungswinkel  $\phi$  für Pentacarbonyl(di-*tert*-butylphosphan)wolfram(0).

Atome	$\phi / ^\circ$	Atome	$\phi / ^\circ$	Atome	$\phi / ^\circ$
C9-W-P	175,09(9)	C13-W-C11	173,14(11)	C7-C5-C6	107,2(3)
C9-W-C10	88,43(11)	C13-W-C12	90,55(12)	C8-C5-P	111,6(2)
C9-W-C11	87,16(12)	C1-P-W	118,35(10)	C8-C5-C6	109,9(2)
C9-W-C12	87,96(11)	C5-P-W	116,33(10)	C8-C5-C7	109,2(2)
C9-W-C13	87,87(12)	C5-P-C1	111,58(13)	O1-C9-W	179,2(3)
C10-W-P	91,74(8)	C2-C1-P	108,40(19)	O2-C10-W	175,5(3)
C10-W-C11	86,48(12)	C2-C1-C3	106,8(2)	O3-C11-W	175,7(3)

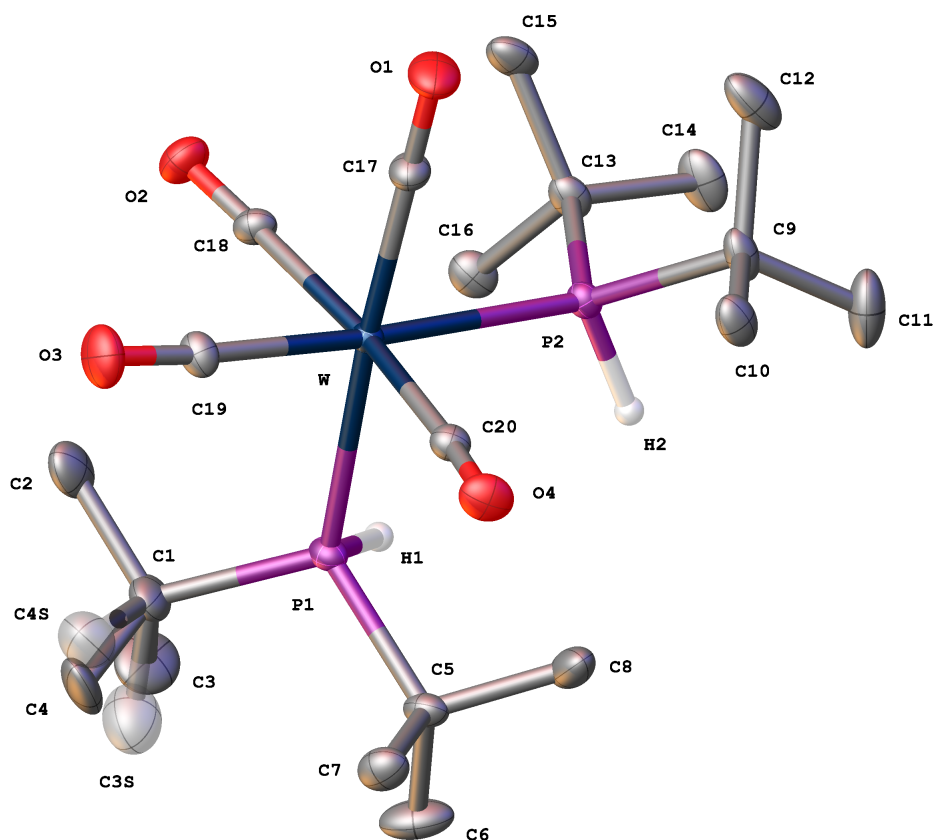
Tabelle A.51 wird auf der nächsten Seite fortgeführt.

Fortführung von Tabelle A.51

<b>Atome</b>	$\phi / ^\circ$	<b>Atome</b>	$\phi / ^\circ$	<b>Atome</b>	$\phi / ^\circ$
C10-W-C12	176,33(11)	C3-C1-P	111,5(2)	O4-C12-W	177,5(2)
C11-W-P	87,95(8)	C4-C1-P	110,66(18)	O5-C13-W	175,0(3)
C11-W-C12	94,01(12)	C4-C1-C2	109,2(2)	H-P-W	110,219(2)
C12-W-P	91,91(8)	C4-C1-C3	110,1(2)	H-P-C1	96,798(2)
C13-W-P	97,04(8)	C6-C5-P	104,75(19)	H-P-C5	99,964(2)
C13-W-C10	88,65(12)	C7-C5-P	114,0(2)		



### A.4.18 Kristallstrukturdaten von *cis*-Tetracarbonylbis(di-*tert*-butylphosphan)wolfram(0) (59)



**Abbildung A.50:** Molekülstruktur im Einkristall von *cis*-Tetracarbonylbis(di-*tert*-butylphosphan)wolfram(0). Die nicht strukturelevanten Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide geben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % an.

**Tabelle A.52:** Einkristalldaten und Strukturverfeinerung für *cis*-Tetracarbonylbis(di-*tert*-butylphosphan)wolfram(0).

Strukturname	GSTR521, 4884f, THN-434
Messapparatur	Bruker X8-KappaApexII
Summenformel	$C_{20}H_{38}O_4P_2W$
Molare Masse	588,29 g/mol
Temperatur	100 K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P2_1/n$
Einheitszellendimension	$a = 11,1909(7)$ Å, $\alpha = 90^\circ$ $b = 14,9678(9)$ Å, $\beta = 98,3791(17)^\circ$ $c = 14,9714(9)$ Å, $\gamma = 90^\circ$

Tabelle A.52 wird auf der nächsten Seite fortgeführt.

Fortführung von Tabelle A.52

Volumen	2 481,0(3) Å <sup>3</sup>
Z; berechnete Dichte	4; 1,575 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	4,805 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1 176,0
Kristallgröße	0,18 mm × 0,16 mm × 0,06 mm
Gemessener 2Θ-Bereich	4,26° bis 55,986°
Vollständigkeit für Θ	99,7 %
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 14, -19 ≤ k ≤ 19, -19 ≤ l ≤ 17
Gemessene / unabhängige Reflexe	33 479 / 5 978 [R <sub>int</sub> = 0,0548, R <sub>sigma</sub> = 0,0384]
Absorptionskorrektur	Empirisch
Max. und min. Transmission	0,7459 und 0,4406
Strukturverfeinerung	Voll-Matrix <i>least-squares</i> an F <sup>2</sup>
Daten / Einschränkungen / Parameter	5 978 / 36 / 283
Güte der Anpassung an F <sup>2</sup>	1,094
Endgültige R-Werte (I > 2 σ(I))	R <sub>1</sub> = 0,0230, wR <sub>2</sub> = 0,0461
R-Werte (sämtliche Daten)	R <sub>1</sub> = 0,0286, wR <sub>2</sub> = 0,0484
Größtes Maximum und Minimum	1,15 e Å <sup>-3</sup> und -0,74 e Å <sup>-3</sup>

**Tabelle A.53:** Bindungslängen *d* für *cis*-Tetracarbonylbis(di-*tert*-butylphosphan)wolfram(0).

Atome	<i>d</i> / Å	Atome	<i>d</i> / Å	Atome	<i>d</i> / Å
W-P1	2,5835(7)	O1-C17	1,158(3)	C5-C7	1,528(4)
W-P2	2,5777(7)	O2-C18	1,149(3)	C5-C8	1,524(4)
W-C17	1,976(3)	O3-C19	1,152(3)	C9-C10	1,536(4)
W-C18	2,032(3)	O4-C20	1,149(3)	C9-C11	1,533(4)
W-C19	1,983(3)	C1-C2	1,514(4)	C9-C12	1,539(4)
W-C20	2,027(3)	C1-C3	1,581(6)	C13-C14	1,538(4)
P1-C1	1,892(3)	C1-C4	1,501(6)	C13-C15	1,537(4)
P1-C5	1,895(3)	C1-C3S	1,441(19)	C13-C16	1,538(4)
P2-C9	1,891(3)	C1-C4S	1,553(10)	P1-H1	1,34008(8)
P2-C13	1,884(3)	C5-C6	1,536(4)	P1-H1	1,34540(5)

**Tabelle A.54:** Bindungswinkel  $\phi$  für *cis*-Tetracarbonylbis(di-*tert*-butylphosphan)wolfram(0).

Atome	$\phi$ / °	Atome	$\phi$ / °	Atome	$\phi$ / °
P2-W-P1	88,35(2)	C13-P2-C9	110,36(13)	C11-C9-P2	111,0(2)
C17-W-P1	175,99(8)	C2-C1-P1	108,79(19)	C11-C9-C10	107,0(2)
C17-W-P2	87,68(8)	C2-C1-C3	102,5(3)	C11-C9-C12	110,4(2)
C17-W-C18	88,68(11)	C2-C1-C4S	97,5(11)	C12-C9-P2	111,41(19)
C17-W-C19	89,39(11)	C3-C1-P1	109,7(3)	C14-C13-P2	113,8(2)
C17-W-C20	88,25(11)	C4-C1-P1	113,4(3)	C15-C13-P2	111,1(2)

Tabelle A.54 wird auf der nächsten Seite fortgeführt.

Fortführung von Tabelle A.54

<b>Atome</b>	$\phi / ^\circ$	<b>Atome</b>	$\phi / ^\circ$	<b>Atome</b>	$\phi / ^\circ$
C18-W-P1	92,11(8)	C4-C1-C2	110,3(4)	C15-C13-C14	109,1(2)
C18-W-P2	93,23(8)	C4-C1-C3	111,6(4)	C15-C13-C16	109,8(2)
C19-W-P1	94,60(8)	C3S-C1-P1	116,3(8)	C16-C13-P2	105,48(19)
C19-W-P2	176,57(8)	C3S-C1-C2	125,1(11)	C16-C13-C14	107,4(2)
C19-W-C18	84,92(11)	C3S-C1-C4S	100,9(12)	O1-C17-W	178,5(3)
C19-W-C20	84,57(12)	C4S-C1-P1	103,3(10)	O2-C18-W	173,2(2)
C20-W-P1	91,68(8)	C6-C5-P1	112,6(2)	O3-C19-W	175,9(3)
C20-W-P2	97,11(8)	C7-C5-P1	112,42(19)	O4-C20-W	172,8(2)
C20-W-C18	169,08(11)	C7-C5-C6	109,2(2)	H1-P1-W	108,905(4)
C1-P1-W	117,85(10)	C8-C5-P1	106,25(19)	H2-P2-W	114,001(4)
C1-P1-C5	110,58(14)	C8-C5-C6	107,4(2)	H1-P1-C1	99,052(2)
C5-P1-W	118,90(9)	C8-C5-C7	108,7(2)	H1-P1-C5	97,372(2)
C9-P2-W	118,07(9)	C10-C9-P2	108,72(18)	H2-P2-C9	99,298(4)
C13-P2-W	116,66(9)	C10-C9-C12	108,3(2)	H2-P2-C13	94,692(4)



# Abbildungsverzeichnis

---

1.1	Auswahl phosphororganischer Verbindungen unterschiedlicher Koordinationszahlen . . . . .	3
1.2	Beispiele für Nitroxide . . . . .	5
1.3	Übersicht über Phosphorradikalklassen . . . . .	8
1.4	Nachgewiesene Phosphoniumylradikale . . . . .	9
1.5	Beispiele für MAPO und BAPO Photoinitiatoren . . . . .	11
1.6	Spindichteverteilung in Phosphinoylen und experimentelle Ergebnisse dazu . . . . .	12
1.7	Das erste persistente Phosphanylradikal von LAPPERT und das dazugehörige Dimer . . . . .	13
1.8	Phosphanylradikale von GUDAT . . . . .	14
1.9	Derivate zyklischer gesättigter und ungesättigter Heterophosphanyle . . . . .	17
3.1	Molekülstruktur von Phosphanoxid <b>2</b> im Einkristall . . . . .	29
3.2	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Phosphanoxid <b>2</b> in Toluol . . . . .	30
3.3	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von Diphenylphosphan mit TEMPO in THF . . . . .	31
3.4	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der zur Charakterisierung von Produkt <b>5</b> verwendeten Lösung . . . . .	32
3.5	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von <b>5</b> mit Thiophenol . . . . .	34
3.6	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von <b>8</b> mit Na[TEMPO] bei $-20^\circ\text{C}$ . . . . .	35
3.7	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von <b>8</b> mit Na[TEMPO] bei RT . . . . .	36
3.8	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Phosphanid <b>11</b> mit [TEMPO]BF <sub>4</sub> bei $-80^\circ\text{C}$ . . . . .	37
3.9	Diagramm der Kinetikmessung von Diphenylphosphan mit 2 Äq. TEMPO . . . . .	38
3.10	ESR-Spektren von Diphenylphosphan mit TEMPO in Toluol . . . . .	40
3.11	MULLIKEN-Spindichten auf dem Diphenylphosphanyl- und Diphenylphosphinoylradikal . . . . .	42
3.12	Molekülstruktur von Phosphansulfid <b>14</b> im Einkristall . . . . .	43
3.13	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Phosphansulfid <b>14</b> in CDCl <sub>3</sub> . . . . .	44
3.14	Molekülstruktur von Phosphanoxid <b>15</b> im Einkristall . . . . .	46
3.15	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Thermolyse von Phosphansulfid <b>14</b> in THF- <i>d</i> <sub>8</sub> . . . . .	47
3.16	Molekülstruktur von Piperidiniumsalz <b>17</b> im Einkristall . . . . .	48
3.17	MULLIKEN-Spindichten auf <b>C</b> und <b>D</b> . . . . .	49
3.18	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von <b>21</b> mit TEMPO . . . . .	52
3.19	Molekülstruktur von <b>20</b> im Einkristall . . . . .	53
3.20	Molekülstruktur von Komplex <b>24</b> im Einkristall . . . . .	55
3.21	Molekülstruktur von Komplex <b>25</b> im Einkristall . . . . .	60
3.22	Molekülstruktur von Komplex <b>26</b> im Einkristall . . . . .	61
3.23	MULLIKEN-Spindichteverteilung in den Radikalen <b>E</b> , <b>E'</b> und <b>F</b> . . . . .	63
3.24	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Zersetzung von <b>LXa</b> in CDCl <sub>3</sub> . . . . .	64
3.25	Zeitabhängige ESR-Spektren der Toluol- <i>d</i> <sub>8</sub> -Lösung der Thermolyse von <b>LXb</b> . . . . .	66
3.26	Molekülstruktur von Komplex <b>31</b> im Einkristall . . . . .	67
3.27	Molekülstruktur von Komplex <b>34</b> im Einkristall . . . . .	70
3.28	Molekülstruktur von Komplex <b>35</b> im Einkristall . . . . .	71
3.29	Molekülstruktur von Komplex <b>36</b> im Einkristall . . . . .	72

3.30	Molekülstruktur von Komplex <b>38</b> im Einkristall . . . . .	77
3.31	Weitere Hydroxy-substituierte Phosphankomplexe . . . . .	78
3.32	Molekülstruktur von Komplex <b>37</b> im Einkristall . . . . .	80
3.33	Mögliches Produkt aus der Reaktion von <b>LXb</b> mit DMPO und Vergleichsverbindungen . . . . .	83
3.34	Räumliche Darstellung von Komplex <b>48</b> . . . . .	86
3.35	Molekülstruktur von <b>48</b> im Einkristall . . . . .	88
3.36	Molekülstruktur von Komplex <b>49</b> im Einkristall . . . . .	92
3.37	MULLIKEN-Spindichteverteilung auf dem aus <b>49</b> resultierenden Radikal <b>H</b> . . . . .	92
3.38	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Phosphankomplex <b>51</b> . . . . .	93
3.39	Molekülstruktur von Komplex <b>58</b> im Einkristall . . . . .	98
3.40	Molekülstruktur von Komplex <b>59</b> im Einkristall . . . . .	99
3.41	Vergrößerung des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von <b>59</b> und <b>60</b> . . . . .	100
3.42	Zur Simulation der $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Methylgruppen von <b>59</b> . . . . .	101
3.43	Zur Simulation der $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der PH-Protonen von <b>59</b> . . . . .	102
3.44	Zur Simulation der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Methylgruppe von <b>59</b> . . . . .	103
3.45	Zur Simulation der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der quartären C-Atome von <b>59</b> . . . . .	103
3.46	Zur Simulation der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der CO-Gruppen von <b>59</b> . . . . .	104
3.47	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von <b>61</b> mit TEMPO in THF . . . . .	106
3.48	Allgemeine Strukturformeln zu Phosphinidenoidkomplexen verwandten Verbindungen . . . . .	107
3.49	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von <b>64</b> in THF . . . . .	113
3.50	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Polymerisation von Styrol durch <b>LXb</b> . . . . .	118
3.51	MALDI-Massenspektrum der aus 20 Äq. Styrol hergestellten Polystyrolprobe . . . . .	119
3.52	Taktizität in Diaden eines Polymers . . . . .	123
4.1	LEWIS-Formel des Diphenylphosphinoylradikals <b>B</b> . . . . .	126
4.2	Molekülstruktur von Komplex <b>24</b> im Einkristall . . . . .	127
4.3	Spindichteverteilung des Phosphanoxyldkomplexes <b>E</b> . . . . .	128
4.4	LEWIS-Formel des Phosphankomplexe <b>49</b> . . . . .	129
A.1	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Phosphan <b>5</b> in THF- $d_8$ bei $-20^\circ\text{C}$ . . . . .	224
A.2	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Phosphan <b>5</b> in THF- $d_8$ bei $-20^\circ\text{C}$ . . . . .	224
A.3	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Phosphan <b>5</b> mit Thiophenol nach der Reaktion . . . . .	225
A.4	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Phosphanid <b>11</b> mit $[\text{TEMPO}]\text{BF}_4$ nach der Reaktion . . . . .	225
A.5	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Phosphansulfid <b>14</b> mit Wasser in $\text{CDCl}_3$ nach Erhitzen . . . . .	226
A.6	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Phosphanboran <b>20</b> in Toluol nach Erhitzen . . . . .	226
A.7	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Phosphankomplex <b>25</b> . . . . .	227
A.8	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Phosphankomplex <b>25</b> . . . . .	227
A.9	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung nach Thermolyse von <b>LXa</b> in Toluol . . . . .	228
A.10	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung nach Thermolyse von <b>24</b> in $\text{CDCl}_3$ . . . . .	228
A.11	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Lösung nach Thermolyse von <b>LXb</b> mit dem Trityldimer . . . . .	229
A.12	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Lösung nach Reaktion von <b>LXb</b> mit $^n\text{Bu}_3\text{SnH}$ . . . . .	230
A.13	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Lösung nach Reaktion von <b>LXb</b> mit $\text{Ph}_3\text{SnH}$ . . . . .	230
A.14	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Lösung nach Reaktion von <b>LXb</b> mit $\text{Ph}_3\text{GeH}$ . . . . .	231
A.15	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Lösung nach Reaktion von <b>LXb</b> mit $\text{Ph}_3\text{SiH}$ . . . . .	231
A.16	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung nach Reaktion von <b>LXb</b> mit Thiophenol . . . . .	232
A.17	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung nach Reaktion von <b>LXb</b> mit <i>tert</i> -Nitrosobutan . . . . .	232
A.18	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung nach Reaktion von <b>50</b> mit TEMPO . . . . .	233
A.19	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung nach Reaktion von <b>50</b> mit $[\text{TEMPO}]\text{BF}_4$ . . . . .	233

A.20	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus der Zersetzung von <b>49</b> . . . . .	234
A.21	NMR-Spektren der Reaktionslösung von <b>61</b> . . . . .	234
A.22	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionsverfolgung von <b>50</b> . . . . .	235
A.23	Vergrößerung des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums der Reaktionslösung von <b>64</b> . . . . .	235
A.24	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Polystyrol <b>68</b> . . . . .	236
A.25	Kinetikmessung der Reaktion von Diphenylphosphan mit 1 Äq. TEMPO . . . . .	238
A.26	Kinetikmessung der Reaktion von Diphenylphosphan mit 4 Äq. TEMPO . . . . .	238
A.27	Verlauf der Konzentration von <b>1</b> in der Reaktion von Diphenylphosphan mit TEMPO . . . . .	239
A.28	Verlauf der Konzentration von <b>5</b> in der Reaktion von Diphenylphosphan mit TEMPO . . . . .	239
A.29	Verlauf der Konzentration von <b>2</b> in der Reaktion von Diphenylphosphan mit TEMPO . . . . .	240
A.30	Verlauf der Konzentration von <b>3</b> in der Reaktion von Diphenylphosphan mit TEMPO . . . . .	240
A.31	Verlauf der Konzentration von <b>4</b> in der Reaktion von Diphenylphosphan mit TEMPO . . . . .	241
A.32	ESR-Spektrum der Toluol- $d_8$ -Lösung bei RT nach erfolgter Thermolyse von <b>LXb</b> . . . . .	241
A.33	Molekülstruktur im Einkristall von <b>2</b> . . . . .	242
A.34	Molekülstruktur im Einkristall von <b>14</b> . . . . .	244
A.35	Molekülstruktur im Einkristall von <b>15</b> . . . . .	246
A.36	Molekülstruktur im Einkristall von <b>17</b> . . . . .	248
A.37	Molekülstruktur im Einkristall von <b>20</b> . . . . .	251
A.38	Molekülstruktur im Einkristall von <b>24</b> . . . . .	254
A.39	Molekülstruktur im Einkristall von <b>25</b> . . . . .	257
A.40	Molekülstruktur im Einkristall von <b>26</b> . . . . .	260
A.41	Molekülstruktur im Einkristall von <b>31</b> . . . . .	263
A.42	Molekülstruktur im Einkristall von <b>34</b> . . . . .	266
A.43	Molekülstruktur im Einkristall von <b>35</b> . . . . .	269
A.44	Molekülstruktur im Einkristall von <b>36</b> . . . . .	272
A.45	Molekülstruktur im Einkristall von <b>37</b> . . . . .	275
A.46	Molekülstruktur im Einkristall von <b>38</b> . . . . .	278
A.47	Molekülstruktur im Einkristall von <b>48</b> . . . . .	281
A.48	Molekülstruktur im Einkristall von <b>49</b> . . . . .	283
A.49	Molekülstruktur im Einkristall von <b>58</b> . . . . .	286
A.50	Molekülstruktur im Einkristall von <b>59</b> . . . . .	289





# Verzeichnis der Schemata

---

1.1	GOMBERG-Dimer und aus dessen Dissoziation resultierende Triphenylmethylradikale . . .	4
1.2	Resonanzstrukturen der Nitroxide . . . . .	5
1.3	Synthesewege zu TEMPO . . . . .	5
1.4	Redoxverhalten der Nitroxide . . . . .	5
1.5	Oxidation metallorganischer Verbindungen durch TEMPO . . . . .	6
1.6	Reaktivität der Phosphoranylradikale . . . . .	10
1.7	BARTON-McCOMBIE-Desoxygenierung . . . . .	10
1.8	Bindungsspaltung eines MAPO unter Lichteinwirkung . . . . .	11
1.9	Diphosphan <b>XIX</b> , Phosphanylradikal von LAPPERT und die Reaktion mit P <sub>4</sub> . . . . .	14
1.10	Phosphanylradikalanion von YOSHIFUJI . . . . .	15
1.11	Das von GRÜTZMACHER entdeckte Diphosphanylradikal und seine Zersetzungprodukte . . . . .	15
1.12	Von IWAMOTO synthetisiertes zyklisches Phosphanylradikal . . . . .	16
1.13	Neutrale Phosphanylkomplexe von GEOFFROY . . . . .	17
1.14	Triphosphaallylradikalkomplex von SCHEER . . . . .	18
1.15	Transiente Phosphanylkomplexe aus Phosphinidenoidkomplexen und Folgereaktionen . . . . .	18
1.16	Umsetzung des Phosphanylradikals <b>XXXII</b> mit AZADO . . . . .	19
1.17	Vorgeschlagerener, berechneter Reaktionsmechanismus zur Bildung von <b>XLV</b> und <b>XLVI</b> . . . . .	20
1.18	SET-Oxidation und Abfangreaktion des Phosphanylradikals . . . . .	22
1.19	Entwickelten Routen zu den <i>P</i> -OTEMP-substituierten Phosphankomplexen . . . . .	22
3.1	Umsetzung von Diphenylphosphan mit TEMPO . . . . .	27
3.2	Reaktion von Diphenylphosphan mit TEMPO bei tiefer Temperatur . . . . .	30
3.3	Abfangreaktion der aus <b>5</b> gebildeten Radikale durch Thiophenol . . . . .	33
3.4	Reaktion von Chloro(diphenyl)phosphan mit Na[TEMPO] bei tiefer Temperatur . . . . .	34
3.5	Reaktion von <b>8</b> mit [TEMPO]BF <sub>4</sub> bei -80 °C . . . . .	36
3.6	DFT-Rechnungen für die Reaktion von Diphenylphosphan mit TEMPO . . . . .	41
3.7	Reaktion von Diphenylphosphansulfid mit TEMPO unter Bildung von Phosphansulfid <b>14</b> . . . . .	42
3.8	Umlagerung von Phosphansulfid <b>14</b> in CDCl <sub>3</sub> unter Bildung von Phosphanoxid <b>15</b> . . . . .	44
3.9	Zersetzung von <b>14</b> in THF- <i>d</i> <sub>8</sub> unter Bildung von <b>17</b> . . . . .	46
3.10	DFT-Rechnungen für die Reaktion von Diphenylphosphansulfid mit TEMPO . . . . .	49
3.11	Reaktion von Diphenylphosphanboran mit TEMPO . . . . .	50
3.12	Deprotonierung von Diphenylphosphanboran und nachfolgende Umsetzung mit TEMPO . . . . .	51
3.13	Reaktion von Phosphankomplex <b>23</b> mit TEMPO . . . . .	54
3.14	Thermolyse von Phosphankomplex <b>LXb</b> in Toluol . . . . .	57
3.15	Darstellung von Komplex <b>25</b> . . . . .	58
3.16	Darstellung von Komplex <b>26</b> . . . . .	59
3.17	DFT-Berechnungen zum Zerfallsmechanismus von <b>LXb</b> . . . . .	62
3.18	Thermolyse von Phosphankomplex <b>LXa</b> in Toluol . . . . .	63
3.19	Thermolyse von Phosphankomplex <b>24</b> in CDCl <sub>3</sub> . . . . .	65

3.20	Reaktion des Komplexes <b>LXb</b> mit dem Trityldimer	66
3.21	Reaktion des Komplexes <b>LXb</b> mit verschiedenen Tetrelhydriden	68
3.22	DFT-Berechnungen zur Reaktion zwischen <b>LXb</b> und Tetrelhydriden Ph <sub>3</sub> EH (E = Si, Sn)	74
3.23	Umsetzung von Komplex <b>LXb</b> mit Thiophenol	75
3.24	Darstellung des ionischen Komplexes <b>38</b>	76
3.25	Darstellung des Phosphankomplexes <b>37</b>	78
3.26	Reaktion einer Nitroverbindung mit einem Radikal	81
3.27	Reaktionen von Komplex <b>LXb</b> mit verschiedenen Reagenzien	82
3.28	Reaktionen von <b>LXb</b> mit TrtOH sowie Trifluormethansulfonsäure	84
3.29	Darstellung des Phosphankomplexes <b>48</b>	86
3.30	Reaktion von Phosphankomplex <b>48</b> mit TEMPO in THF	88
3.31	Synthese des Phosphankomplexes <b>49</b> über zwei alternative Routen	89
3.32	Synthese des Phosphankomplexes <b>49</b> über die Reaktion von <b>48</b> mit TEMPO in Et <sub>2</sub> O	90
3.33	Zersetzung von Phosphankomplexes <b>49</b> in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	92
3.34	Reaktion von <b>52</b> mit Na[TEMPO]	94
3.35	Reaktion von <b>54</b> mit TEMPO	94
3.36	Postulierter Mechanismus zur Zersetzung von <b>55</b>	95
3.37	Angestrebte Bildung von <b>55</b> aus <b>54</b> mit [TEMPO]BF <sub>4</sub> nach Deprotonierung	95
3.38	Angestrebte Darstellung von <b>55</b> aus <b>54</b> mit TEMPO nach Deprotonierung	96
3.39	Komplexierung von <b>57</b> unter Bildung von <b>58</b> und <b>59</b>	97
3.40	Deuterierung von <b>59</b>	100
3.41	Deprotonierung von Phosphankomplex <b>58</b>	105
3.42	Deprotonierung von Phosphankomplex <b>58</b> und Umsetzung mit TEMPO	106
3.43	Deprotonierung von Phosphankomplex <b>58</b> und Umsetzung mit [TEMPO]BF <sub>4</sub>	107
3.44	Synthesewege zur Darstellung der Phosphinidenoidkomplexe	109
3.45	Verschiedene Reaktionstypen der Phosphinidenoidkomplexe und gebildete Produkte	110
3.46	Mögliche Reaktivität des Phosphinidenoidkomplexes <b>50</b>	111
3.47	Erzeugung des Phosphinidenoidkomplexes <b>50</b>	111
3.48	Reaktion des Phosphinidenoidkomplexes <b>50</b> mit Me <sub>3</sub> SiCl	112
3.49	Darstellung des Phosphinidenoidkomplexes <b>64</b>	113
3.50	Darstellung des Phosphinidenoidkomplexes <b>65</b>	114
3.51	Erwartete Reaktion des Phosphinidenoidkomplexes <b>64</b> mit Methanol	115
3.52	Vermutete Reaktion des Phosphinidenoidkomplexes <b>64</b> mit TEMPO–H	115
3.53	Reaktion des Phosphinidenoidkomplexes <b>65</b> mit Methanol	116
3.54	Beabsichtigte Reaktion des Phosphinidenoidkomplexes <b>65</b> mit TEMPO–H	116
3.55	Reaktion von Komplex <b>LXb</b> mit Styrol	117
3.56	Reaktion von Komplex <b>49</b> mit Styrol	120
3.57	Reaktion von Komplex <b>LXb</b> mit Acrylnitril	122
3.58	Reaktion von Komplex <b>LXb</b> mit Methylacrylat	123
4.1	Darstellung <i>P</i> -OTEMP-substituierter Diphenylphosphane und deren Komplexe	125
4.2	Bildung von <b>15</b> und <b>17</b> aus <b>14</b>	126
4.3	Thermolyse von Komplex <b>LXb</b> unter Bildung der Komplexe <b>25</b> und <b>26</b>	127
4.4	Bildung der Phosphankomplexe <b>31–36</b>	128
4.5	Mithilfe von Komplex <b>LXb</b> dargestellte Polymere	129
5.1	Synthese von <b>2</b>	142
5.2	Synthese von <b>5</b>	143

5.3	Synthese von <b>14</b> . . . . .	144
5.4	Synthese von <b>15</b> . . . . .	146
5.5	Synthese von <b>17</b> . . . . .	147
5.6	Synthese von <b>20</b> . . . . .	149
5.7	Synthese von <b>24</b> . . . . .	150
5.8	Synthese von <b>25</b> . . . . .	152
5.9	Synthese von <b>26</b> . . . . .	153
5.10	Synthese von <b>31</b> . . . . .	155
5.11	Synthese von <b>33</b> . . . . .	157
5.12	Synthese von <b>34</b> . . . . .	158
5.13	Synthese von <b>35</b> . . . . .	160
5.14	Synthese von <b>36</b> . . . . .	162
5.15	Synthese von <b>38</b> . . . . .	163
5.16	Synthese von <b>37</b> . . . . .	165
5.17	Synthese von <b>48</b> . . . . .	166
5.18	Synthese von <b>49</b> . . . . .	168
5.19	Synthese von <b>58</b> . . . . .	170
5.20	Synthese von <b>59</b> . . . . .	171
5.21	Tieftemperatur-NMR-Charakterisierung von <b>64</b> . . . . .	172
5.22	Tieftemperatur-NMR-Charakterisierung von <b>65</b> . . . . .	173
5.23	Darstellung von Polystyrol unter Verwendung von <b>LXb</b> . . . . .	175
5.24	Darstellung von Polystyrol unter Verwendung von <b>49</b> . . . . .	176
5.25	Darstellung von Polyacrylnitril unter Verwendung von <b>LXb</b> . . . . .	177
5.26	Darstellung von Polymethylacrylat unter Verwendung von <b>LXb</b> . . . . .	178
5.27	Umsetzung von <b>1</b> mit TEMPO und anschließende Reaktion mit Thiophenol . . . . .	180
5.28	Reaktion von <b>8</b> mit Na[TEMPO] . . . . .	180
5.29	Erzeugung von <b>11</b> . . . . .	181
5.30	Umsetzung von <b>11</b> mit [TEMPO]BF <sub>4</sub> bei -80 °C . . . . .	182
5.31	Thermolyse von <b>14</b> in THF- <i>d</i> <sub>8</sub> . . . . .	183
5.32	Thermolyse von <b>14</b> mit Wasser in CDCl <sub>3</sub> bei 80 °C . . . . .	183
5.33	Zersetzung von <b>LXa</b> in CDCl <sub>3</sub> bei RT . . . . .	184
5.34	Thermolyse von <b>LXa</b> in Toluol . . . . .	185
5.35	Thermolyse von <b>24</b> in CDCl <sub>3</sub> . . . . .	186
5.36	Reaktion von <b>LXb</b> mit Thiophenol in Toluol . . . . .	187
5.37	Reaktion von <b>LXb</b> mit Diphenylphosphanoxid in Toluol . . . . .	188
5.38	Reaktion von <b>LXb</b> mit Diphenyldisulfid in Toluol . . . . .	189
5.39	Reaktion von <b>LXb</b> mit DMPO in Toluol . . . . .	190
5.40	Reaktion von <b>LXb</b> in 1,4-Cyclohexadien . . . . .	190
5.41	Reaktion von <b>LXb</b> mit Nitrosobenzol in Toluol . . . . .	191
5.42	Reaktion von <b>LXb</b> mit <i>tert</i> -Nitrosobutan in Toluol . . . . .	192
5.43	Reaktion von <b>LXb</b> mit Triphenylmethanol in Toluol . . . . .	193
5.44	Reaktion von <b>LXb</b> mit Trifluormethansulfonsäure in Toluol . . . . .	194
5.45	Reaktion von <b>50</b> mit TEMPO in THF . . . . .	195
5.46	Reaktion von <b>50</b> mit [TEMPO]BF <sub>4</sub> in THF . . . . .	196
5.47	Reaktion von <b>52</b> mit Na[TEMPO] . . . . .	197
5.48	Reaktion von <b>54</b> mit TEMPO . . . . .	198
5.49	Reaktion von <b>64</b> mit [TEMPO]BF <sub>4</sub> in THF . . . . .	198
5.50	Reaktion von <b>64</b> mit TEMPO . . . . .	199

5.51	Reaktionsschema zur Erzeugung von <b>50</b> . . . . .	200
5.52	Reaktion von <b>50</b> mit Me <sub>3</sub> SiCl . . . . .	201
5.53	Reaktionsschema der Umsetzung von <b>59</b> mit schwerem Wasser . . . . .	202
5.54	Reaktionsschema zur Erzeugung von <b>61</b> . . . . .	203
5.55	Reaktion von <b>61</b> mit TEMPO . . . . .	204
5.56	Reaktion von <b>61</b> mit [TEMPO]BF <sub>4</sub> . . . . .	205
5.57	Reaktion von <b>64</b> mit Methanol . . . . .	206
5.58	Reaktion von <b>64</b> mit TEMPO-H . . . . .	207
5.59	Reaktion von <b>65</b> mit Methanol . . . . .	208
5.60	Reaktion von <b>65</b> mit TEMPO-H . . . . .	209

# Tabellenverzeichnis

---

3.1	Verhältnisse der Verbindungen in der Reaktion von <b>1</b> mit TEMPO . . . . .	38
3.2	Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Diphenylphosphan mit TEMPO . . . . .	39
3.3	Verhältnisse der Verbindungen in der Reaktion von Diphenylphosphanboran mit TEMPO . . . . .	51
3.4	NMR-spektroskopische Daten der Phosphankomplexe <b>LXa,b</b> und <b>24</b> . . . . .	56
3.5	Bindungslängen in den Phosphankomplexen <b>LXa,b</b> und <b>24</b> . . . . .	56
3.6	Bindungsdissoziationsenergien der Phosphankomplexe <b>LXa,b</b> und <b>24</b> . . . . .	57
3.7	Simulierte Kopplungskonstanten von <b>25</b> . . . . .	58
3.8	<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR- und <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR-spektroskopische Daten der Komplexe <b>31</b> und <b>34–36</b> . . . . .	72
3.9	Bindungslängen und -winkel der Komplexe <b>31</b> und <b>34–36</b> . . . . .	73
3.10	Bindungslängen des Komplexes <b>38</b> und der Verbindung [HNEt <sub>3</sub> ][(OC) <sub>5</sub> W(Ph <sub>2</sub> PO)] . . . . .	77
3.11	NMR-spektroskopische Daten von Komplex <b>37</b> in verschiedenen Lösungsmitteln . . . . .	79
3.12	<sup>1</sup> H-NMR-spektroskopische Daten der OH-Gruppe von Komplex <b>37</b> in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> . . . . .	79
3.13	Bindungsdissoziationsenergien <i>P</i> -OTEMP-substituierter Phosphankomplexe . . . . .	85
3.14	NMR-spektroskopische Daten von Komplex <b>48</b> . . . . .	87
3.15	Kopplungskonstanten für das Spinsystem von Komplex <b>48</b> . . . . .	87
3.16	Kopplungskonstanten für das Spinsystem von Komplex <b>49</b> . . . . .	90
3.17	Kopplungskonstanten für das <sup>1</sup> H-Spinsystem von Komplex <b>59</b> . . . . .	101
3.18	Kopplungskonstanten für die <sup>13</sup> C-Spinsysteme von Komplex <b>59</b> . . . . .	104
3.19	Reaktionsbedingungen der Styrolpolymerisation mit Komplex <b>LXb</b> und GPC-Daten . . . . .	117
3.20	Reaktionsbedingungen der Styrolpolymerisation mit <b>2</b> , <b>14</b> und <b>20</b> und GPC-Daten . . . . .	121
5.1	Spezifikationen der verwendeten NMR-Spektrometer . . . . .	133
5.2	Eigenschaften der NMR-Kerne, deren Referenzsubstanzen und Messfrequenzen . . . . .	134
5.3	Verwendete deuterierte Lösungsmittel, deren <sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-chemische Verschiebungen . . . . .	135
5.4	Liste der eingesetzten käuflichen Chemikalien . . . . .	139
5.5	Liste der nach Literaturvorschriften hergestellten Chemikalien . . . . .	141
A.1	Einkristalldaten und Strukturverfeinerung für <b>2</b> . . . . .	242
A.2	Bindungslängen <i>d</i> für <b>2</b> . . . . .	243
A.3	Bindungswinkel $\phi$ für <b>2</b> . . . . .	243
A.4	Einkristalldaten und Strukturverfeinerung für <b>14</b> . . . . .	244
A.5	Bindungslängen <i>d</i> für <b>14</b> . . . . .	245
A.6	Bindungswinkel $\phi$ für <b>14</b> . . . . .	245
A.7	Einkristalldaten und Strukturverfeinerung für <b>15</b> . . . . .	246
A.8	Bindungslängen <i>d</i> für <b>15</b> . . . . .	247
A.9	Bindungswinkel $\phi$ für <b>15</b> . . . . .	247
A.10	Einkristalldaten und Strukturverfeinerung für <b>17</b> . . . . .	248
A.11	Bindungslängen <i>d</i> für <b>17</b> . . . . .	249
A.12	Bindungswinkel $\phi$ für <b>17</b> . . . . .	249

A.13 Einkristalldaten und Strukturverfeinerung für <b>20</b> . . . . .	251
A.14 Bindungslängen $d$ für <b>20</b> . . . . .	252
A.15 Bindungswinkel $\phi$ für <b>20</b> . . . . .	252
A.16 Einkristalldaten und Strukturverfeinerung für <b>24</b> . . . . .	254
A.17 Bindungslängen $d$ für <b>24</b> . . . . .	255
A.18 Bindungswinkel $\phi$ für <b>24</b> . . . . .	256
A.19 Einkristalldaten und Strukturverfeinerung für <b>25</b> . . . . .	257
A.20 Bindungslängen $d$ für <b>25</b> . . . . .	258
A.21 Bindungswinkel $\phi$ für <b>25</b> . . . . .	259
A.22 Einkristalldaten und Strukturverfeinerung für <b>26</b> . . . . .	260
A.23 Bindungslängen $d$ für <b>26</b> . . . . .	261
A.24 Bindungswinkel $\phi$ für <b>26</b> . . . . .	261
A.25 Einkristalldaten und Strukturverfeinerung für <b>31</b> . . . . .	263
A.26 Bindungslängen $d$ für <b>31</b> . . . . .	264
A.27 Bindungswinkel $\phi$ für <b>31</b> . . . . .	265
A.28 Einkristalldaten und Strukturverfeinerung für <b>34</b> . . . . .	266
A.29 Bindungslängen $d$ für <b>34</b> . . . . .	267
A.30 Bindungswinkel $\phi$ für <b>34</b> . . . . .	268
A.31 Einkristalldaten und Strukturverfeinerung für <b>35</b> . . . . .	269
A.32 Bindungslängen $d$ für <b>35</b> . . . . .	270
A.33 Bindungswinkel $\phi$ für <b>35</b> . . . . .	270
A.34 Einkristalldaten und Strukturverfeinerung für <b>36</b> . . . . .	272
A.35 Bindungslängen $d$ für <b>36</b> . . . . .	273
A.36 Bindungswinkel $\phi$ für <b>36</b> . . . . .	274
A.37 Einkristalldaten und Strukturverfeinerung für <b>37</b> . . . . .	275
A.38 Bindungslängen $d$ für <b>37</b> . . . . .	276
A.39 Bindungswinkel $\phi$ für <b>37</b> . . . . .	277
A.40 Einkristalldaten und Strukturverfeinerung für <b>38</b> . . . . .	278
A.41 Bindungslängen $d$ für <b>38</b> . . . . .	279
A.42 Bindungswinkel $\phi$ für <b>38</b> . . . . .	279
A.43 Einkristalldaten und Strukturverfeinerung für <b>48</b> . . . . .	281
A.44 Bindungslängen $d$ für <b>48</b> . . . . .	282
A.45 Bindungswinkel $\phi$ für <b>48</b> . . . . .	282
A.46 Einkristalldaten und Strukturverfeinerung für <b>49</b> . . . . .	283
A.47 Bindungslängen $d$ für <b>49</b> . . . . .	284
A.48 Bindungswinkel $\phi$ für <b>49</b> . . . . .	284
A.49 Einkristalldaten und Strukturverfeinerung für <b>58</b> . . . . .	286
A.50 Bindungslängen $d$ für <b>58</b> . . . . .	287
A.51 Bindungswinkel $\phi$ für <b>58</b> . . . . .	287
A.52 Einkristalldaten und Strukturverfeinerung für <b>59</b> . . . . .	289
A.53 Bindungslängen $d$ für <b>59</b> . . . . .	290
A.54 Bindungswinkel $\phi$ für <b>59</b> . . . . .	290

# Danksagung

---

Die Erstellung der vorliegenden Arbeit wäre ohne die Unterstützung vieler grandioser Menschen nicht möglich gewesen. Deshalb soll denen gedankt werden, die mir während meiner Promotionszeit helfend zur Seite standen.

Zuallererst danke ich Prof. Dr. Rainer Streubel für die Möglichkeit, meine Promotion in seinem Arbeitskreis anfertigen zu können, und für die Vergabe des fordernden und interessanten Themas. Seine Betreuung war stets hervorragend und ich konnte mich jederzeit an ihn wenden, wenn Probleme auftraten. Er ermöglichte mir ein selbstständiges Arbeiten, indes war ich mir immer seiner Unterstützung für meine Projekte sicher. Auch seine Angebote für den Besuch mehrerer Konferenzen, um die eigenen Ergebnisse in Vorträgen oder Posterbeiträgen zu präsentieren, sprechen für ihn. Eine herausragende Eigenschaft von ihm ist, dass er nicht alles zu ernst nimmt und wir oft und viel miteinander lachen konnten, auch wenn bei wichtigen Angelegenheiten die nötige Ernsthaftigkeit vertreten war. Ferner danke ich ihm, dass er mir den Auslandsaufenthalt in Japan ermöglicht hat, der meinen kulturellen Horizont immens erweiterte.

Mein Dank gilt ferner Prof. Dr. Olav Schiemann für die bereitwillige Übernahme des Koreferats. Auch PD Dr. Marianne Engeser und Prof. Dr. Jochen Dingfelder möchte ich für ihre Bereitschaft danken, sich als Mitglieder der Promotionskommission zur Verfügung zu stellen.

Prof. Dr. Dietrich Gudat schulde ich Dank für die herzliche Aufnahme in seinem Arbeitskreis während meines zweiwöchigen Forschungsaufenthaltes in Stuttgart. Ferner gilt mein Dank Markus Blum, mit dem ich während der Zeit im Pfaffenwaldring zusammenarbeiten durfte.

Für die Betreuung während meines Auslandsaufenthaltes in Kyoto/Japan bin ich Prof. Dr. Norihiro Tokitoh zu Dank verpflichtet. Ebenso seiner Arbeitsgruppe rechne ich deren freundliche Aufnahme während meiner dort verbrachten Zeit hoch an.

Prof. Dr. Takahiro Sasamori bin ich sehr verbunden, da wir viel Zeit in Bonn und leider nur sehr wenig Zeit in Kyoto miteinander verlebt haben. Dafür möchte ich *ありがとうございます* sagen.

Ferner möchte ich mich bei Prof. Dr. Olav Schiemann für die durchgeführten ESR-Messungen bedanken. Da diese ohne einige seiner Mitarbeiter nicht möglich gewesen wären, zeige ich mich deshalb auch Dr. Yaser NejatyJahromy sowie Dr. Hideto Matsuoka gegenüber erkenntlich.

Für die Unterstützung bei den Simulationen der NMR-Spektren und den Kinetikmessungen und -simulationen möchte ich mich bei Dr. Senada Nožinović bedanken. Bezüglich der Simulationen der NMR-Spektren darf auch die beratende Mithilfe von Prof. Dr. Dietrich Gudat nicht unterschlagen werden, die bei der Lösungsfindung hilfreich war.

Die vielen Ergebnisse im Bereich der theoretischen Berechnungen wären ohne den unermüdlichen Einsatz von Dr. Zheng-Wang Qu und auch Prof. Dr. Stefan Grimme nicht auf Papier gebracht worden. Davon zeugen nicht zuletzt die gemeinsamen Publikationen. Auch ihnen bekunde ich deshalb meinen Dank.

Ein ganz spezieller Dank geht an meinen Freund und ehemaligen Laborkollegen Dr. Vitaly Nesterov. Es war und ist mir immer eine Freude, mit ihm zu diskutieren – egal über welches Thema. Auch unsere gemeinsam verlebte Zeit in Japan war kaum mehr zu übertreffen und hat unsere Freundschaft noch intensiviert. Спасибо мой лучший друг!

Meinen Freunden und ehemaligen Laborkollegen Dr. Cristina Murcia García und Dr. José Manuel Villalba Franco danke ich für die tolle Zeit in Bonn. ¡Gracias por todo!

Außerdem bedanke ich mich bei Imtiaz Begum, Philipp Brehm, Jan Faßbender, Alexander Gese, Philip Junker, Dr. Melina Klein, Abhishek Koner, Dr. Paresh Kumar Majhi, Robert Kunzmann, Andreas Kyri, Nabila Rauf Naz und Alexander Schmer – kurz gesagt beim gesamten AK Streubel für das tolle Arbeitsklima während meiner dort verbrachten Zeit.

Der NMR-Abteilung, namentlich Dr. Senada Nožinović, Dipl.-Ing. Karin Prochnicki, Hannelore Spitz und Ulrike Weynand, danke ich für die zahlreich durchgeführten Messungen und die positive Stimmung, die in der Abteilung herrscht. Diese hat die manchmal längeren Aufenthalte zwecks Tieftemperaturmessungen etc. durchaus erträglich gemacht.

Auch der Massenspektrometrie-Abteilung von PD Dr. Marianne Engeser samt Mitarbeiterinnen möchte ich meinen Dank für die realisierten Messungen aussprechen. Christine Sondag danke ich für die LIFDI- und MALDI-Messungen, PD Dr. Marianne Engeser für die Hilfe bei der Auswertung und Simulation der MALDI-Spektren.

Herzlichen Dank spreche ich Dr. Gregor Schnakenburg und Charlotte Rödde für die meist sehr raschen Messungen der Einkristalle zur Strukturanalyse aus.

Bei Dr. Jürgen Tirrée und Dr. Wilfried Assenmacher bedanke ich mich für die nette Zeit in den Praktika, die wir zusammen verlebt haben. Auch Katrin Puffler hat einen großen Anteil daran, dass mir die gemeinsam betreuten Praktika immer in guter Erinnerung bleiben werden.

Den Mitarbeitern der Glasbläserei, insbesondere Tobias Schönberg, der Elektronikwerkstätten, der Feinmechanischen Werkstatt Eendenich, der Chemikalierversorgung ZVE (besonders José Villar) und dem Hausmeister Wolfgang Klein gilt mein ausdrücklicher Dank, denn ohne deren Engagement wäre ein ordentliches Arbeiten nicht möglich. Auch bedanke ich mich bei Ludwig Schwarz und Jörg Püchert für die netten, amüsanten und informativen Gespräche.

Ich danke Klaus Armbruster für die DTA/TGA-Messungen und Dr. Ralf Weisbarth für die EDX-Messungen.

Prof. Dr. Derek Gates und Khatera Hazin aus Vancouver/Kanada sowie Prof. Dr. Sigurd Höger und Dr. Michael Kremer bekunde ich meinen Dank für die GPC-Messungen.

Für das Korrekturlesen der Arbeit danke ich meinem Kollegen Andreas Kyri, Dr. Thomas Nadulski und besonders Miss Elli und meinem Bruder Nikolas. Zusätzlicher Dank für die Hilfe beim Setzen der Arbeit mit  $\LaTeX$  gebührt meinem Bruder Nikolas.

Schließlich danke ich meinen Eltern dafür, dass sie mir letztlich das Studium und die Promotion ermöglicht haben.

Mein größter und intensivster Dank geht an meine Mutter und meinen Bruder, die mich jederzeit unterstützt haben und ohne die eine erfolgreiche Promotion nicht möglich gewesen wäre. Ihr seid fabelhaft!