

**Neuartige, kegelförmige
Phosphinliganden durch
Boranverbrückung**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
Fakultät für Chemie und Geowissenschaften
der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von
Helene Schall (Master of Science)
August 2015

**Neuartige, kegelförmige
Phosphinliganden durch
Boranverbrückung**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
Fakultät für Chemie und Geowissenschaften
der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von
Helene Schall (Master of Science)
August 2015

Kurzzusammenfassung:

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit monodentaten Phosphinliganden, bei denen drei Imidazolreste durch Kondensation von Boranen verbrückt sind. Es resultieren kegel- bzw. schalenförmige Moleküle, die sich durch Winkel von annähernd 90° zwischen den P-C-Bindungen auszeichnen. Die Substituenten der verbrückenden BR_2 -Einheiten können über einen weiten Bereich variiert werden, wodurch sowohl der sterische Anspruch als auch die Symmetrie der Liganden kontrolliert werden können. Durch Verbrückung mit drei C_2 -symmetrischen *R,R*-2,5-Dimethylborolan-1-yl-Einheiten wurde ein enantiomerenreines, C_3 -symmetrisches Phosphin erhalten. Mit diesem konnte der erste, C_3 -symmetrische Monophosphin-Gold-Komplex hergestellt werden. Mit einem achiralen Phosphin-Derivat konnte noch ein weiterer Gold(I)-Komplex sowie vier Nickel(0)-Komplexe hergestellt werden. Die Metall-Phosphor-Bindungsabstände in allen Komplexen sind sehr kurz. Diese kurzen Abstände, IR-Messungen, DFT-Rechnungen und Substitutionsexperimente deuten darauf hin, dass die neue Phosphinklasse im Vergleich zu Triphenylphosphin über schwache σ -Donor- und starke π -Akzeptoreigenschaften verfügt.

Short Summary:

This work was focussed on monodentate phosphine ligands, which are obtained by intramolecular condensation of the imidazole moieties by boranes. The outcome of this are bowl shaped molecules that feature small angles of almost 90° between the P-C-bonds. The substituents at the bridging BR_2 -units can be varied over a wide range, whereby the steric demand and the symmetry of the ligands can be changed. By applying the C_2 symmetrical *R,R*-2,5-dimethylborolane as bridging unit a C_3 symmetrical phosphine could be obtained. This derivative was used to synthesize the first C_3 symmetrical monophosphine gold(I) complex. Another gold complex as well as four nickel(0) complexes were synthesized by using an achiral phosphine derivative. In all complexes the metal phosphorus bonds are very short. These short bonds, IR measurements, DFT calculations and substitution experiments indicate that this new type of phosphine ligand is a weak σ -donor but strong π -acceptor in comparison to triphenylphosphine.

Neuartige, kegelförmige Phosphinliganden durch Boranverbrückung

vorgelegt von
Helene Schall (Master of Science)
August 2015

Gutachter: Prof. Dr. Markus Enders
Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel

Tag der mündlichen Prüfung: 16.10.2015

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Phosphinliganden.....	1
1.2	Aggregat-Bildung durch Kondensation von Imidazolen mit Boranen.....	2
1.3	Chirale, monodentate Phosphinliganden in der Katalyse.....	4
1.4	Donoreigenschaften von Phosphin-Liganden mit kleinen CPC-Winkeln.....	6
2	Kenntnisstand.....	10
3	Zielsetzung.....	15
4	Synthese boryl-verbrückter Tris(imidazolyl)-Systeme.....	16
4.1	Verbesserung der Synthese eines bereits bekannten Systems.....	16
4.2	Synthese eines neuen C_3 -symmetrischen Phosphins.....	17
4.3	Versuchter Einbau anderer, chiraler Borane.....	19
4.4	Einbau anderer, achiraler Borane in $P(\text{ImH})_3$	22
4.5	Versuchter Austausch der Templatstruktur.....	25
5	Weitere Untersuchungen zur Reaktivität der boryl-verbrückten Tris(imidazolyl)phosphine.....	28
5.1	Allgemeines zur Reaktivität der boryl-verbrückten Tris(imidazolyl)phosphine.....	28
5.2	Selektive Oxidation am Phosphoratom.....	28
5.3	Reaktivität der Phosphinoxide.....	30
6	Synthese und Eigenschaften von neuen $P(\text{ImBR}_2)_3$ -Komplexen.....	32
6.1	Herstellung von Ni(0)-Komplexen.....	32
6.2	Herstellung eines achiralen Gold(I)-Komplexes.....	42
6.3	Herstellung eines chiralen Gold(I)-Komplexes.....	46
6.4	Versuchte Herstellung von Pd-Komplexen.....	50
6.5	Untersuchung der Komplexe auf katalytische Aktivität.....	51
7	Untersuchungen zur Donorfähigkeit von $P(\text{ImBR}_2)_3$ -Liganden.....	55
7.1	Deformation der PC_3 -Einheit in den boryl-verbrückten Phosphinen und ihren Komplexen.....	55

7.2	Stabilität der P(ImBR ₂) ₃ -Komplexe im Vergleich zu PPh ₃ -Komplexen.....	58
7.3	IR-Spektroskopische Untersuchungen der Nickel(0)-Komplexe	62
7.4	Betrachtung der ¹ J(C-P)-Kopplungskonstanten in den P(ImBR ₂) ₃ -Komplexen	65
7.5	Bestimmung der Kegelwinkel	68
8	Zusammenfassung.....	70
9	Abkürzungen und Nummerierung der Verbindungen	76
10	Experimenteller Teil.....	79
11	Kristallstrukturdaten.....	89
12	Ausgewählte NMR-Spektren	92
13	Literatur	97

Einleitung

1.1 Phosphinliganden

Phosphine im Allgemeinen verfügen im Vergleich zu vielen, anderen Liganden-Typen, in welchen das Donoratom beispielsweise ein S, O oder ein N ist, über starke π -Akzeptoreigenschaften. Hingegen ist insbesondere im Vergleich zu Liganden mit Sauerstoffatomen das σ -Donorvermögen schwach ausgeprägt.¹ Neben den elektronischen Eigenschaften, auf welche in Kap. 1.4 näher eingegangen wird, haben auch die sterischen Eigenschaften des Phosphinliganden einen großen Einfluss auf das chemische Verhalten von Phosphin-Komplexen. Tolman hat dies in einem ausführlichen Review dargestellt. Als sterischen Parameter zur Klassifikation von *komplexgebundenen* Phosphinen definierte er den sogenannten cone angle θ (dt.: Kegelwinkel). Dieser Parameter beschreibt den Winkel eines Kegels, in welche das Fragment MPR_3 gerade hineinpasst. Definitionsgemäß befindet sich das Metallatom in der Kegelspitze, 2,28 Å vom Phosphoratom entfernt, und die beiden Mantellinien berühren gerade die Van-de-Waals-Radien der äußersten Atome der Phosphor-Substituenten (Abbildung 1).²

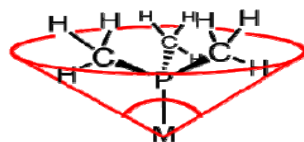


Abbildung 1: Der Kegelwinkel θ zur Klassifizierung von komplexgebundenen Phosphinen.²

Zu der enormen Fülle an bekannten Phosphinliganden gehören auch die Derivate des dreifach N-alkylierten Tris(imidazol-2-yl)phosphins ($\text{P}(\text{ImR})_3$). Verschiedene Syntheserouten für dieses Phosphin sind in der Literatur beschrieben worden.^{3, 4, 5} Theoretisch verfügt es über vier Koordinationsstellen: ein Phosphoratom und drei Stickstoffatome, woraus sich zwei Koordinationsmodi ergeben (Abbildung 2). Wenn es über die drei Stickstoffatome an ein Metallzentrum bindet, so entsteht ein tripodal koordinierter Komplex. Derartige Komplexe mit Zink oder Kupfer sind vielfach als Modellverbindungen für Metalloenzyme eingesetzt worden.⁶ Beispielsweise dient es als Modellverbindung für Carboanhydrase. In dieser wird das aktive Zentrum durch drei Histidin-Reste gebildet, welche ein Zinkatom in einer tripodalen Geometrie umgeben.⁷

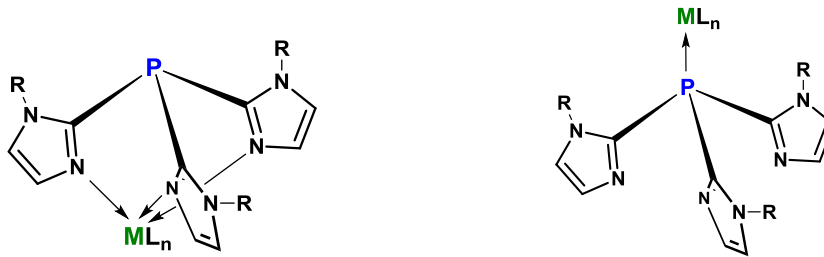


Abbildung 2: Die zwei Koordinationsmodi des dreifach N-alkylierten Tris(imidazol-2-yl)phosphins (R=Alkyl). Links: Tripodale Koordination über die drei Stickstoffatome. Rechts: Monodentate Koordination über das Phosphoratom.

Setzt man das N-alkylierte **P(ImR)₃** einer eher weichen Lewis-Säure, wie beispielsweise Gold(I), aus, so koordiniert es über das Phosphoratom und es entsteht ein monodentater Komplex.⁸

1.2 Aggregat-Bildung durch Kondensation von Imidazolen mit Boranen

Imidazol kann als Baustein für Aggregate dienen, da es über zwei Stickstoff-Atome verfügt, die zwei Lewis-acide Einheiten EX_n miteinander verbrücken können. Das Lewis-acide Fragment EX_n kann wiederum zwei Imidazol-Einheiten miteinander verbrücken, so dass unendliche Aggregate erhalten werden können mit den Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs) als prominentestes Beispiel. In den ZIFs sind tetraedrisch koordinierte, zweiwertige Metallionen (z. B. Co^{+II}, Zn^{+II}) über Imidazolat-Anionen zu dreidimensionalen, mikroporösen Polykristallen verbrückt. Die allgemeine Zusammensetzung von ZIFs, [M(Im)₂], verhält sich in Analogie zu der von anorganischen Zeolithen. Dabei werden Si⁴⁺ bzw. Al³⁺ durch das M²⁺-Ion und O²⁻ durch das Imidazolat-Anion (Im⁻) ersetzt. Auch die Topologie dieser Kristalle ist isomorph mit anorganischen Zeolithen. Der genaue Aufbau der Struktur ist abhängig von der Reaktionsführung, den Kristallisationsbedingungen sowie von dem eingesetzten Metallion und dem eingesetzten Imidazol-Derivat. Anstelle eines Imidazol-Derivats kann auch 1H-Imidazol eingesetzt und nachträglich chemisch modifiziert werden. Da ZIFs sich durch eine hohe chemische und thermische Stabilität auszeichnen, ist eine chemische Modifikation ohne Veränderung der Kristallstruktur möglich. Diese besonderen Eigenschaften der ZIFs eröffnen vielseitige Anwendungsmöglichkeiten: Selektive Adsorption von CO₂,⁹ Auftrennung von leichten Kohlenwasserstoffen,¹⁰ Adsorption von Schwermetallen aus wässrigen Lösungen,¹¹ Einsatz als Anoden-Material in Lithium-Ionen-Batterien,¹² reversible H₂-Speicherung¹³ etc.

Anstelle von Übergangsmetallen lassen sich auch Boratome als Lewis-acide Zentren einsetzen (Abbildung 3). Dies bietet den Vorteil der geringeren Dichte der so erhaltenen Festkörper.¹⁴

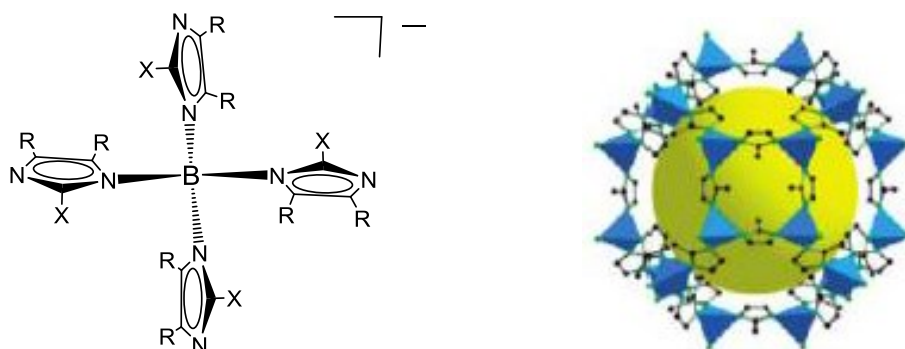
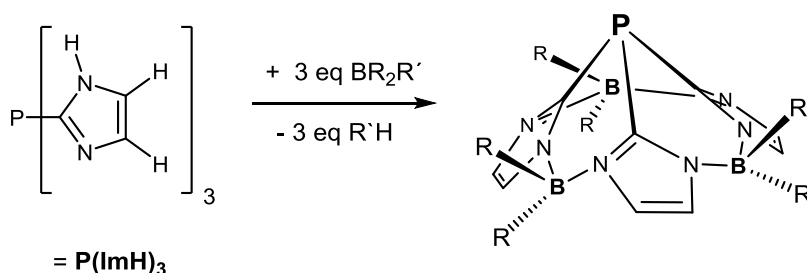


Abbildung 3: Links: Eine Tetraeder-Einheit eines ZIFs mit Bor als Lewis-acidem Zentrum.¹⁴ Rechts: Eine Kristallstruktur des ZIF-8. Die Eckpunkte der blauen Tetraeder stellen Zn²⁺-Ionen dar. Die Tetraeder sind über 2-Methylimidazol-Einheiten miteinander verbrückt. Die gelbe Kugel repräsentiert eine Kavität in der Kristallstruktur.⁹

Unter bestimmten Reaktionsbedingungen entstehen aus Imidazolen und Boranen nicht polymere, sondern oligomere Aggregate. Beispielsweise gelang Siebert et al. die gezielte Synthese von cyclischen Tetrameren bzw. Pentameren aus N-silylierten Imidazolen und Halogenboranen.¹⁵ Olaf Fritz vereinfachte die Synthese solcher cyclischen Tetramere, in dem er das 1H-Imidazol ohne vorherige Silylierung mit Hydridoboranen umsetzte.¹⁶

Die oligomere Aggregation kann auch erreicht werden, wenn die Imidazol-Einheiten durch ein verknüpfendes Element präorganisiert werden, wie z. B. durch das Phosphoratom in Tris(imidazol-2-yl)phosphin. In verschiedenen Forschungsarbeiten wurde Tris(imidazol-2-yl)phosphin mit diversen Boranen intramolekular kondensiert (Schema 1).^{16, 17, 18} Voraussetzung ist, dass das Tris(imidazol-2-yl)phosphin als Tris-Protio-Derivat (**P(ImH)₃**) eingesetzt wird.

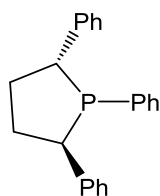


Schema 1: Allgemeine Reaktionsgleichung zur Boranverbrückung von Tris(imidazol-2-yl)phosphin (**P(ImH)₃**)

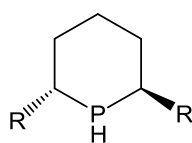
Aus dieser Kondensationsreaktion resultiert eine kelchförmig verkrümmte Verbindung mit sehr kleinen C-P-C-Winkeln am Phosphoratom (jeweils ca. 92°). Diese Verbindung ist als monodentater Phosphinligand einsetzbar. Der Einsatz unterschiedlicher Borane mit unterschiedlich großen Resten eröffnet die Möglichkeit die sterischen Eigenschaften dieses Phosphinliganden bzw. den Kegelwinkel θ über einen weiten Bereich hinweg zu variieren. Wenn außerdem das verwendete Boran chiral ist, so kann ein damit hergestellter Komplex theoretisch in der asymmetrischen Katalyse eingesetzt werden.

1.3 Chirale, monodentate Phosphinliganden in der Katalyse

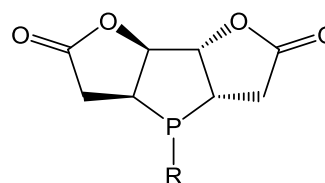
Lange Zeit wurde das Sortiment an Phosphorliganden, welche für die asymmetrische Katalyse untersucht wurden, vom C_2 -symmetrischen, bidentaten Typus dominiert, wohingegen monodentate, chirale Phosphinliganden eine untergeordnete Rolle spielten. In den letzten zwanzig Jahren verschiebt sich der Fokus der Forschung allmählich zu monodentaten Phosphinen.¹⁹ So wurden in der asymmetrischen Hydrogenierung von C=C-Bindungen Phospholane,²⁰ Oxaphosphinane²¹ und Phosphole basierend auf Weinsäure²² erfolgreich als Liganden eingesetzt. Diese Phosphinliganden haben die Gemeinsamkeit, dass das einzige Phosphoratom im Liganden in einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring eingebaut ist (Abbildung 4).



Phospholane



Oxaphosphinane



Phosphole basierend auf Weinsäure

Abbildung 4: Monodentate Phosphorliganden, bei welchen das Phosphoratom in einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring eingebaut ist

Ebenso konnten mit Phosphinen,²³ Phosphiten,²⁴ Phosphoniten²⁵ und Phosphoramiditen,²⁶ welche das atropisomere Binaphthyl-Rückgrat tragen und wodurch das Phosphoratom in einen siebengliedrigen Ring eingebettet ist, gute Ergebnisse in der asymmetrischen Katalyse erzielt werden. Ein Binaphthyl-Rückgrat tragen auch die verschiedenen Derivate des 2-Alkoxy-2'-(phosphino)diaryl-1,1'-binaphthyls (MOP)²⁷. Hingegen ist in diesem Phosphin-Liganden das Phosphoratom nicht in eine Ringstruktur eingebettet (Abbildung 5).

Ein Grund für die Wiederentdeckung der monodentaten Phosphinliganden ist ihre inherente Flexibilität. Im Gegensatz zu ihren bidentaten Pendanten erlauben sie die Heterokombination von Liganden (z. B. chiral-chiral oder chiral-achiral).²⁸

Die Mehrheit der monodentaten Phosphinliganden, die in den letzten Jahren beschrieben worden sind, gehört zur Punktgruppe C_2 , oder wenn irgendwo im Molekül Substituenten eingeführt werden (wie beispielsweise $R_1 \neq R_2$ im Phosphoramidit), zur Punktgruppe C_1 .

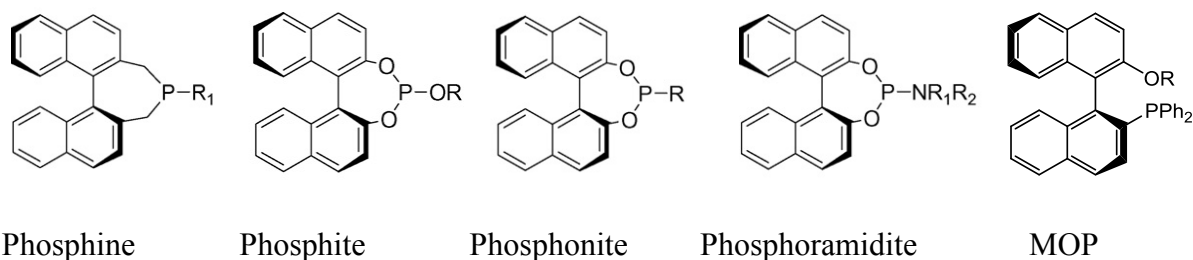


Abbildung 5: Monodentate Phosphorliganden, die ein Binaphthalin-Rückgrat tragen.

Die erste Gruppe, welche Phosphinliganden in der asymmetrischen Katalyse anwandte, die sowohl monodentat als auch C_3 -symmetrisch sind, war die von Bogdanović. Sie synthetisierte Phosphinliganden mit drei identischen, optisch aktiven Substituenten ausgehend von leicht zugänglichen Naturstoffen wie z. B. β (-)-Pinen.²⁹ In der Nickel-katalysierten Dimerisierung von cyclischen 1,3-Diolefinen und Ethylen wurde damit ein Enantiomerenüberschuss von bis zu 50% erreicht. Eine ähnliche Untersuchung im Bereich der Palladium-katalysierten, allylischen Alkylierung wurde von Powell et al. unternommen. Sie entwarfen Triarylphosphine, welche chirale Ethyl(alkoxy)-Gruppen an der meta-Position des P-Arylrestes tragen. Die Enantiomerenüberschüsse (ee), die mit diesem Liganden-Typ beobachtet wurden, reichten bis zu 82%. Es wurde eine weitere Ethyl(alkoxy)-Gruppe an der zweiten meta-Position des aromatischen Rings eingefügt, um die konformative Flexibilität des Ligandenrückgrats zu reduzieren (siehe Abbildung 6). Entgegen den Erwartungen bewirkte diese Modifikation keine Erhöhung des ee. Diese Beobachtung deckte sich mit Röntgenstruktur-Untersuchungen von Palladium-Komplexen dieses C_3 -symmetrischen Liganden mit der allgemeinen Zusammensetzung $trans$ -(Ar₃P)₂PdCl₂. Sie zeigten, dass keiner der eingesetzten Liganden eine perfekte Propeller-artige Konformation im Festkörper annimmt. Schlussfolgernd schlugen Powell et al. vor die konformative Flexibilität im Ligandenrückgrat noch stärker einzuschränken als es in den Tris(aryl-3,5-di(ethyl(alkoxy)))phosphinen der Fall ist.³⁰

Dieser Herausforderung stellte sich die Gruppe von Grützmacher et al. durch Synthese des sogenannten BABAR-Phos-Liganden³¹ und dessen Anwendung in der katalytischen Hydroborierung³² und Hydrosilylierung³³. Dieser Ligand besteht aus einem dreigliedrigen, gespannten PC₂-Ring, der wiederum in ein polycyclisches System eingebaut ist. Das rigide Ligandenrückgrat bewirkt zum einen, dass die Bindungswinkel, bei denen das Phosphoratom den Scheitelpunkt bildet, sehr klein sind (in der Summe 250°), und verhindert zum anderen eine freie Rotation der Substituenten entlang der C-P-Bindungen.

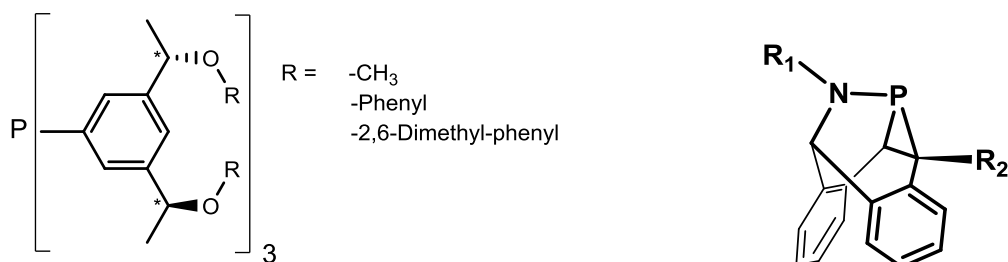


Abbildung 6: Derivate des Tris(aryl-3,5-di(ethyl(alkoxy)))phosphins von Powell et al.³⁰ (links) und der BABAR-Phos-Ligand von Grützmacher et al.³¹ (rechts)

Die unsubstituierte Form dieses Liganden ist C_3 -symmetrisch. Durch Einführung von Substituenten am Ligandenrückgrat (ein chiraler Substituent an Position R₁ oder ein achiraler Substituent an Position R₂) entsteht eine C_1 -symmetrische Version.³¹

Die intramolekulare Boran-Verbrückung von Tris(imidazol-2-yl)phosphin könnte es ermöglichen beide Anforderungen, die an einen effizient in der asymmetrischen Katalyse funktionierenden Phosphinliganden gestellt werden, zu erfüllen: konformative Rigidität durch Verknüpfung der drei Substituenten am Phosphoratom über chemische Bindungen und die Bereitstellung von so viel homotopen Koordinationssphären wie möglich für das Substrat durch Erzeugung einer C_3 -Symmetrie.

1.4 Donoreigenschaften von Phosphin-Liganden mit kleinen CPC-Winkeln

Die Abhängigkeit des s-Charakters im freien Elektronenpaar eines Phosphins (lone pair) vom CPC-Winkel α lässt sich nach Gleichung 1 abschätzen.³⁴

$$s = \frac{2 \cos \alpha + 1}{1 - \cos \alpha} \quad (\text{Gl. 1})$$

Eine ausführliche Untersuchung zum s-Charakter im Donor-Orbital von Phosphin-Liganden wurde von der Gruppe Wayland et al. durchgeführt. Dazu nahmen sie Elektronenspinresonanz-Spektren (ESR) von Komplexen auf, in denen ein Cobalt(II)-Zentrum von Tetraphenylporphyrin sowie von einem oder zwei Äquivalenten eines Phosphin-Liganden koordiniert wird. Den Anteil an 3s- und 3p-Elektronenspindichte bestimmten sie mittels der isotropen und anisotropen ^{31}P -Hyperfein-Kopplungskonstanten. Ihre Betrachtung ergab, dass der s-Anteil im Liganden-Donor-Orbital mit zunehmender Elektronegativität der Substituenten am Phosphoratom ansteigt: $\text{PR}_3 < \text{P(OR)}_3 < \text{PF}_3$.^{35, 36}

Mit zunehmendem s-Charakter sollte auch die σ -Donorfähigkeit des Phosphins abnehmen. Drago et al. führten die sogenannten E- und C-Parameter als Maß für die σ -Donorfähigkeit eines Liganden ein. Dabei beschreibt E den elektrostatischen und C den kovalenten Anteil in einer Donor-Akzeptor-Bindung. Diese Parameter werden empirisch bestimmt, in dem bei gleich bleibendem Donor und variierendem Akzeptor die Enthalpie der Adduktformierung gemessen wird. Mittels eines mathematischen Anpassungsmodells werden die Parameter dann aus den gemessenen Enthalpien errechnet. Das Modell funktioniert nur für Donor-Akzeptor-Paare, in welchen σ -Anteile die Bindung dominieren. Mit zunehmender Elektronegativität der Substituenten nehmen sowohl der E- als auch der C-Parameter und damit auch die σ -Donorfähigkeit ab: $\text{P(C}_2\text{H}_5)_3 > \text{P(OC}_2\text{H}_5)_3$ bzw. $\text{P(C}_6\text{H}_5)_3 > \text{P(4-Cl-C}_6\text{H}_4)_3$.³⁷

An der π -Akzeptor-Wechselwirkung mit dem Lewis-Zentrum sind primär die P-X- σ^* -Orbitale (X = Substituent am Phosphoratom) beteiligt.³⁸ Pacchioni et al. konnten mit ab initio Rechnungen zeigen, dass die nicht besetzten 3d-Orbitale am Phosphoratom nur indirekt an der π -Bindung durch Hybridisierung mit den P-X- σ^* -Orbitalen beteiligt sind. Zwar verstärkt ihre Beteiligung die π -Bindung, sie spielen dabei aber lediglich die Rolle von Polarisationsfunktionen. Die Rechnungen von Pacchioni et al. zeigten auch, dass mit zunehmender Elektronegativität der Substituenten X am Phosphoratom auch die π -Akzeptorfähigkeit des Phosphins zunimmt. Denn mit steigender Polarität der P-X-Bindung in Richtung X werden die Orbitalkoeffizienten der σ^* -Orbitale größer, was wiederum eine bessere Überlappung mit den Metall-d-Orbitalen ermöglicht.³⁹

Schlussfolgernd lässt dies erwarten, dass σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften im Phosphinliganden sich tendenziell invers verhalten sollten. Folglich sollten Phosphine mit hohem s-Charakter im freien Elektronenpaar über eine hohe π -Akzeptorfähigkeit verfügen.

Auch das freie Elektronenpaar in boryl-verbrückten Tris(imidazolyl)phosphinen sollte einen hohen s-Charakter aufweisen. Die Ursache hierfür sollte allerdings nicht in einer hohen Elektronegativität der Substituenten, sondern in den kleinen CPC-Winkeln begründet liegen. Diese Phosphine verfügen über C_{3v} -Symmetrie (Schema 1) und unabhängig davon, welches Boran eingebaut ist, betragen die Winkel jeweils ungefähr 92° . Die drei Winkel addieren sich somit zu einer Summe von 276° . In der Literatur sind allerdings bislang kaum Untersuchungen hinsichtlich der Donoreigenschaften solcher Phosphine beschrieben worden. Dies liegt daran, dass bislang sehr wenig Phosphine mit solch kleinen Winkeln publiziert worden sind. Abbildung 7 zeigt ein aus der Chemical Structure Database entnommenes Histogramm. Es zeigt die Anzahl der mittels Röntgen-Kristallstrukturanalyse untersuchten Strukturen, deren CPC-Winkel-Summen in einem bestimmten Bereich liegen. Beschränkt wurde die Suche dabei auf nicht koordinierte, tertiäre Alkyl- und Arylphosphine.

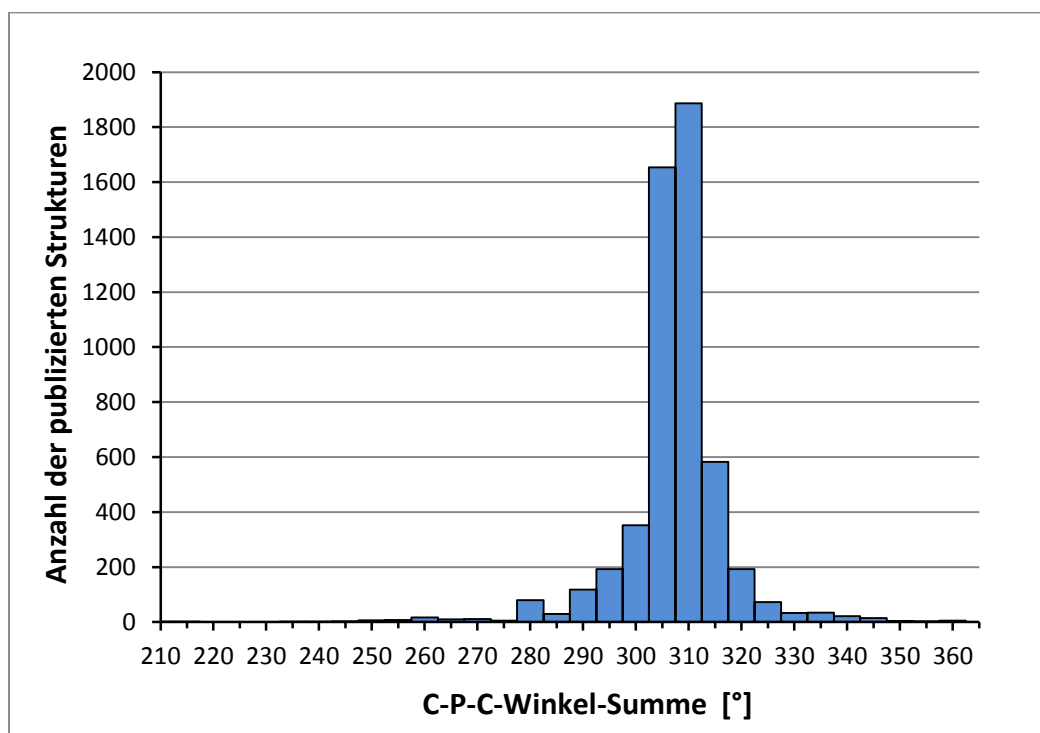


Abbildung 7: Histogramm aus der Chemical Structure Data Base (CSD). Die Suche wurde auf tertiäre, unkoordinierte Alkyl- und Arylphosphine beschränkt. Es zeigt die Anzahl an publizierten Strukturen, deren CPC-Bindungswinkel-Summen in einem bestimmten Bereich liegt. Stand: Ende Juli 2015.

Es wurden etwa 3700 publizierte Strukturen gefunden. In diesen Strukturen wurden insgesamt etwa 5300 CPC-Winkel-Summen gemessen. Der größte Teil entfällt auf den Winkelbereich von 305 bis 310° . Dies sind knapp 1900 Strukturen. Der zweitgrößte Teil, etwa 1650

Strukturen, hat CPC-Winkel-Summen im Bereich von 300 bis 305°. Hingegen weisen nur wenige Strukturen CPC-Winkel-Summen in der Größe der boryl-verbrückten Tris(imidazol-2-yl)phosphine auf. So haben nur etwa 15 Strukturen eine CPC-Winkel-Summe, die zwischen 270 und 275° liegt. Bei diesen Strukturen, so wie bei den Strukturen mit noch kleineren Winkeln, handelt es sich hauptsächlich um unsymmetrisch substituierte Phosphine ohne C_3 -Achse. Bei diesen Strukturen ist i. d. R. nur einer von drei CPC-Winkeln klein, während die anderen beiden verhältnismäßig groß sind.

2 Kenntnisstand

Nachfolgend werden alle Derivate an boryl-verbrückten Tris(imidazolyl)phosphinen ($\mathbf{P}(\mathbf{ImBR}_2)_3$), welche in vorangegangenen Arbeiten synthetisiert und mittels der gängigen Analytik-Methoden charakterisiert worden sind, vorgestellt.

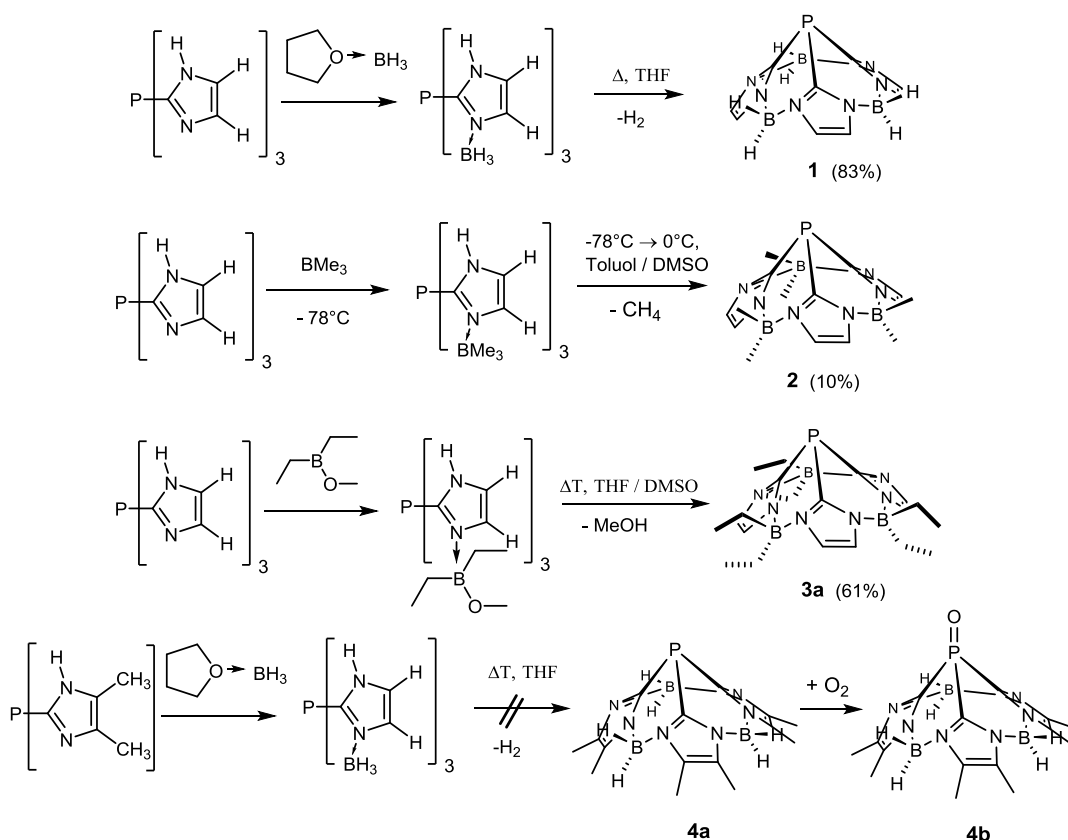
Das Grundgerüst der in diesen Arbeiten untersuchten Phosphinliganden stellt das Tris(imidazol-2-yl)phosphin ($\mathbf{P}(\mathbf{ImH})_3$) bzw. das um zwei Methylgruppen erweiterte Derivat Tris(4,5-dimethyl-imidazol-2-yl)phosphin ($\mathbf{P}(\mathbf{Im}^{\mathbf{Me}}\mathbf{H})_3$) dar. Die besten Ausbeuten wurden mit einer von Olaf Fritz optimierten Variante^{16, 40} der von Curtis et al. beschriebenen Syntheseroute³ erzielt ($\mathbf{P}(\mathbf{ImH})_3$: 78%; $\mathbf{P}(\mathbf{Im}^{\mathbf{Me}}\mathbf{H})_3$: 49%). Die Synthese verläuft hierbei durch Lithiierung der C²-Position des Imidazols in der Kälte, welches am N-Atom mit einer Schutzgruppe versehen ist, anschließender Umsetzung mit PCl_3 bei noch tieferer Temperatur und Entfernung der Schutzgruppe im wässrigen Milieu bei Raumtemperatur. $\mathbf{P}(\mathbf{ImH})_3$ ist ein farbloser, luftstabiler Feststoff, der auf Grund intermolekularer N \cdots H-Brückenbindungen in allen organischen Lösemitteln unlöslich ist und der keinen Schmelzpunkt besitzt, sondern sich bei etwa 190-200°C zersetzt.^[1] Eine Ausnahme stellen die Lösungsmittel Dimethylsulfoxid (DMSO) und Methanol dar, in denen es sich allerdings langsam zersetzt. $\mathbf{P}(\mathbf{Im}^{\mathbf{Me}}\mathbf{H})_3$ zeigt diesbezüglich ähnliche Eigenschaften.

Es wurden insgesamt drei achirale Derivate des $\mathbf{P}(\mathbf{ImBR}_2)_3$ synthetisiert mit R = H (**1**, Ref. 16), R = Me (**2**, Ref. 16) und R = Et (**3a**, Ref. 17). Die Derivate sind in Schema 2 dargestellt.

Im Allgemeinen erfolgt die Synthese durch Hinzufügen eines Überschusses an Boran zu einer Suspension von $\mathbf{P}(\mathbf{ImH})_3$ in Tetrahydrofuran (THF), THF/DMSO oder Toluol/DMSO. Im Falle von Phosphin **1** und **3a** wird das Boran in Form einer THF-Lösung zu der Suspension bei Raumtemperatur hinzugetropft, wohingegen im Falle von Phosphin **2** das gasförmige Trimethylboran in die auf -78°C gekühlte Suspension eingeleitet wird. Nach einer Weile wird aus der Suspension eine Lösung. Gemäß NMR-Spektren wird in diesem Moment das Boran koordinativ vom iminischen Stickstoff-Atom des Imidazols gebunden, wodurch die intermolekularen N \cdots H-Brückenbindungen aufbrechen und das Molekül in Lösung geht. Die intramolekulare Kondensation wird dann durch Auftauen und Erwärmen auf Rückfluss (**2**) bzw. nur Erwärmen auf Rückfluss (**1** und **3a**) induziert. Im Falle von Phosphin **1** macht sich

^[1] Die Zersetzung von $\mathbf{P}(\mathbf{ImH})_3$ und $\mathbf{P}(\mathbf{Im}^{\mathbf{Me}}\mathbf{H})_3$ bei etwa 200°C wurde mittels DSC-Messungen bestimmt und widerspricht Beobachtungen von Curtis et al.³, denen nach $\mathbf{P}(\mathbf{ImH})_3$ bei 229-231°C und $\mathbf{P}(\mathbf{Im}^{\mathbf{Me}}\mathbf{H})_3$ bei 255-257°C schmelzen.

die Kondensation durch eine lebhaft Wasserstoff-Entwicklung bemerkbar. Die Ausbeuten liegen bei 83% (**1**), 10% (**2**) und 61% (**3a**) und mit Ausnahme von Verbindung **2** werden die Produkte in guter Reinheit erhalten. Alle Phosphine sind farblose, luftstabile Feststoffe. Phosphin **1** zeigt nur eine geringe Löslichkeit in gängigen, organischen Lösemitteln. Phosphin **2** löst sich in polaren organischen Lösemitteln gut, in CDCl_3 nur mäßig und nur in Hexan gar nicht. In Phosphin **3a** ist auf Grund der Ethylketten die Löslichkeit noch weiter erhöht. Es löst sich auch in CDCl_3 gut und mäßig in Hexan. Des Weiteren untersuchte Olaf Fritz, ob das sterisch stärker gehinderte Derivat $\text{P}(\text{Im}^{\text{MeH}})_3$ ebenfalls mit $-\text{BH}_2-$ intramolekular zu Phosphin **4a** verbrückt werden könnte. Eine zu Phosphin **1** analoge Reaktionsführung erbrachte allerdings nur ein Produktgemisch. Schema 2 stellt diese Verbindungen mit ihren entsprechenden Synthesemethoden und den erzielten Ausbeuten dar.



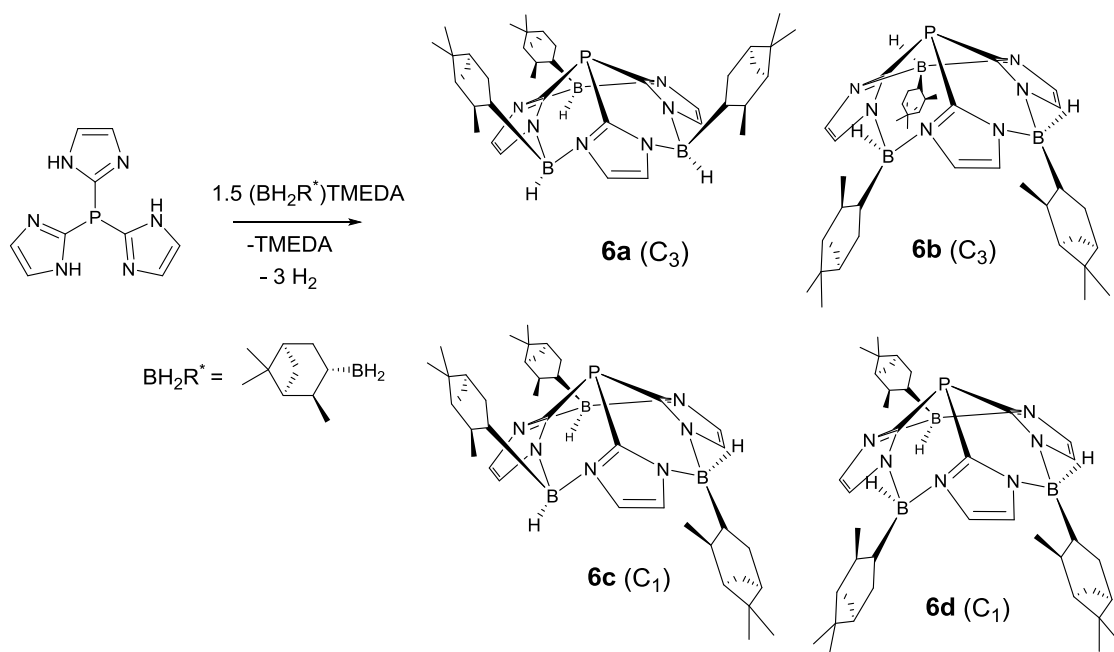
Schema 2: Synthesen der drei achiralen Derivate des boryl-verbrückten Tris(imidazol-2-yl)phosphins **1**, **2** und **3a** mit den erzielten Ausbeuten sowie die versuchte Synthese des boryl-verbrückten Tris(4,5-dimethyl-imidazol-2-yl)-phosphins **4a**.

Eine Röntgen-kristallographische Untersuchung von Einkristallen, welche aus dem Produktgemisch der versuchten Synthese von Phosphin **4a** isoliert worden waren, zeigte die Bildung einer Struktur, die sich von der gewünschten Struktur **4a** durch eine Sauerstoff-

Oxidation am Phosphoratom unterscheidet (**4b**). Hingegen wurden die gewünschten, molekularen Strukturen von Phosphin **1**, **2** und **3a** mittels Röntgen-Kristallstrukturanalyse bestätigt, wobei die Struktur von **1** für eine Verfeinerung der Analyse zu stark fehlgeordnet war. Die Analysen zeigen eine durch die intramolekulare Kondensation bedingte, kegelförmige Struktur mit dem Phosphoratom als Kegelspitze und daraus resultierenden, sehr kleinen CPC-Winkel. Im Durchschnitt misst der CPC-Winkel in den Phosphinen **2** und **3a** nur etwa 92° , was sogar unter dem Wert von PH_3 liegt (93.8°).⁴¹ Im nicht cyclisierten $\text{P}(\text{Im}^{\text{Me}}\text{H})_3$ beträgt er hingegen etwa 102° ¹⁶ ($\text{P}(\text{ImH})_3$ ist bislang noch nicht mittels Röntgen-Strukturanalyse untersucht worden). In **4b** bewirkt die Sauerstoffoxidation des Phosphoratoms mit einem durchschnittlichen CPC-Winkel von 97° eine deutliche Planarisierung der PC_3 -Einheit gegenüber den PC_3 -Einheiten in **2** und **3a**.

Olaf Fritz konnte mit Phosphin **1** einen Wolfram-Pentacarbonyl-Phosphin-Komplex herstellen, welcher die Zusammensetzung $\text{W}(\text{CO})_5\text{P}(\text{ImBH}_2)_3$ hat und mit der Nummer **5** bezeichnet wird. Er verglich die $^1J(\text{P-W})$ -NMR-Kopplungskonstante, charakteristische IR-Schwingungsbanden der CO-Liganden und relevante, Röntgen-kristallographisch bestimmte Bindungsabstände von **5** mit entsprechenden Literaturwerten und konnte Phosphin **1** als einen sehr schwachen σ -Donor- und als einen mittleren bis guten π -Akzeptor-Liganden ähnlich Trimethylphosphit klassifizieren.¹⁶

In einer darauf folgenden Masterarbeit wurde $\text{P}(\text{ImH})_3$ mittels eines chiralen Borans intramolekular cyclisiert.¹⁸ Isopinocampheylboran ist ein Produkt aus der equimolaren Addition von BH_3 an α -Pinen. Da Hydridoborane zur Isomerisierung neigen, wird es im Handel als Tetramethylethylendiamin-Addukt (TMEDA) angeboten. Dieses Addukt schmilzt bei 140°C , was die Möglichkeit eröffnet es in der Schmelze mit dem schwerlöslichen $\text{P}(\text{ImH})_3$ umzusetzen.



Schema 3: Synthese des Tris(isopinocampheylboryl-imidazol-2-yl)phosphins in allen vier stereoisomeren Formen (**6a**, **6b**, **6c** und **6d**).

Erhitzen einer Mischung von **P(ImH)₃** und 1.5 eq des enantiomerenreinen Boran-TMEDA-Addukts auf ihren Schmelzpunkt führte unter Wasserstoff- und TMEDA-Abspaltung zur Bildung des entsprechenden Cyclisierungsprodukts Tris(isopinocampheylboryl-imidazol-2-yl)-phosphin in allen vier stereoisomeren Formen (Schema 3). Die Stereoisomerie kommt dadurch zustande, dass im Gegensatz zu den achiralen, verbrückten Phosphinen das Boratom zwei verschiedene Substituenten trägt. Bei Orientierung aller Isopinocampheyl-Reste *in* oder *entgegen* Richtung der Kegelspitze bzw. des Phosphoratoms ist eine C_3 -Achse vorhanden (**6a** und **6b**), während die gemischte Orientierung keine Symmetrieeoperation erlaubt (**6c** und **6d**). Diese vier Diastereomere konnten mittels Säulenchromatographie voneinander getrennt werden. Alle Isomere sind farblose, luftstabile Feststoffe. Die niedrige Ausbeute von jeweils 5-8% pro Isomer ist der partiellen Zersetzung des Phosphins auf dem Säulenmaterial geschuldet. Wird die Mischung deutlich über ihren Schmelzpunkt auf 185°C erwärmt, so wird nach anschließender Aufarbeitung nur das Isomer **6a** mit einer Ausbeute von 49% isoliert. **6a** stellt das thermodynamische Minimum dar, da sich in dieser Konfiguration die raumerfüllenden Pinen-Reste alle in Richtung der Kegelspitze anordnen und somit den größtmöglichen Abstand voneinander einnehmen. Bei Temperaturerhöhung werden die gebildeten B-N-Bindungen reversibel geöffnet und so wird den Substituenten am Boratom eine Umorientierung in die thermodynamisch günstigste Konfiguration ermöglicht. Bei Erwärmung auf noch höhere Temperaturen findet vornehmlich Zersetzung statt. Die beiden

C_3 -symmetrischen Isomere **6a** und **6b** wurden mittels Röntgen-Kristallstrukturanalyse untersucht. Die mittleren CPC-Winkel von **6a** und **6b** sind mit etwa 92° genauso klein wie in den achiralen, borylverbrückten Phosphinen. In **6a** ordnen sich die sechsgliedrigen Ringe der chiralen Substituenten ungefähr orthogonal zur Kegelachse an, so dass die molekulare C_3 -Symmetrie in der Festkörperstruktur erhalten bleibt. Hingegen verhalten sich in **6b** zwei der Ringe parallel und einer orthogonal zur erwähnten Achse, wodurch die C_3 -Symmetrie im Festkörper zerstört wird. Grund hierfür ist, dass sich die chiralen Substituenten im thermodynamisch ungünstigen Isomer **6b** zu nah kommen und die sterische Spannung reduzieren, indem sie sich voneinander wegdrehen.

Die Verwendung des Grundgerüsts $\text{P}(\text{Im}^{\text{MeH}})_3$ führte unabhängig von der Temperatur zur Bildung nur eines Isomers (**7**). Die Ausbeute lag bei 56%. Die zwei zusätzlichen Methylgruppen am Imidazol-Rückgrat erlauben den Pinen-Resten nur eine Orientierung *in* Richtung des Phosphoratoms. Röntgen-Struktur-Untersuchungen zeigten wie in allen zuvor vorgestellten Phosphinen einen CPC-Winkel von etwa 92° und eine Erhaltung der C_3 -Symmetrie im Festkörper.¹⁸

3 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war die Evaluierung von boryl-verbrückten Trisimidazolylphosphinen bezüglich ihrer Ligandeneigenschaften in der Koordinationschemie. Hierzu sollten die bereits bekannten Derivate **1**, **2**, **3a** und **6a** sowie ein neues Derivat verwendet werden. Diesbezüglich wurde die Synthese eines neuen, C_3 -chiralen Liganden angestrebt, welcher das chirale *R,R*-2,5-Dimethylborolan-1-yl-Fragment besitzt, da hier gute Löslichkeit und konformative Rigidität mit hoher Stabilität (Abwesenheit reaktiver B-H-Bindungen) kombiniert sein sollten.

Die Evaluierung der Ligandeneigenschaften sollte auf Grundlage der Ergebnisse von diversen Experimenten erfolgen: Berechnung der M-P-Bindungsenergien, Durchführung von Substitutionsexperimenten, Aufnahme von NMR-, Röntgen-Strukturanalyse- und IR-Daten.

Ein weiteres Ziel war die Anwendung von Metallkomplexen der $P(\text{ImBR}_2)_3$ -Liganden in der homogenen Katalyse.

Auch sollte untersucht werden, ob sich das Konzept der präorganisierten, intramolekularen Kondensation auch auf andere Grundgerüste (z. B. Grundgerüst mit zwei Phosphoratomen) übertragen lässt.

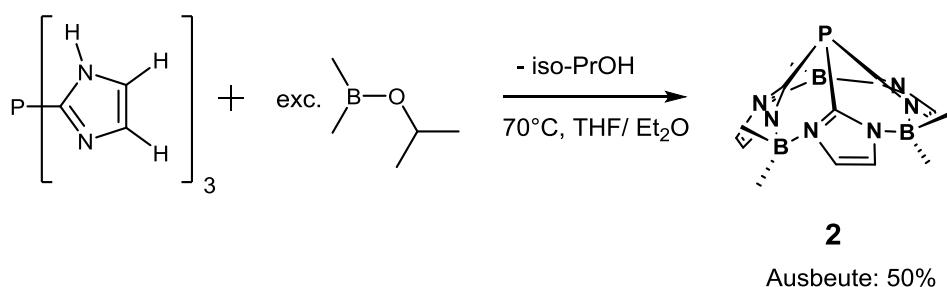
Des Weiteren sollte noch untersucht werden, ob sich die boryl-verbrückten Tris(imidazolyl)phosphine selektiv am Phosphoratom modifizieren lassen, wie z. B. durch eine Sauerstoffoxidation. Eine derartige Struktur könnte ebenfalls wertvolle Erkenntnisse für die Ligandenevaluierung liefern.

4 Synthese boryl-verbrückter Tris(imidazolyl)-Systeme

4.1 Verbesserung der Synthese eines bereits bekannten Systems

Für das bereits von Olaf Fritz beschriebene Tris(1,1-dimethylborylimidazol-2-yl)phosphin **2** konnte die Synthese hinsichtlich Ausbeute und Praktikabilität deutlich verbessert werden. Olaf Fritz synthetisierte die Verbindung durch Einleiten des gasförmigen Trimethylborans in eine auf -78°C gekühlte Dispersion von Tris(imidazol-2-yl)phosphin in Toluol. Nachdem die Reaktionsmischung auf RT erwärmt war, versetzte er sie anschließend mit DMSO und erwärmte sie kurz, um die intramolekulare Kondensation des Addukts zu bewirken (siehe auch Schema 2 in Kap. 2). Die Ausbeute an Phosphin **2** lag mit dieser Methode bei 10%.¹⁶

In der vorliegenden Arbeit wurde das Phosphin **2** ausgehend von Tris(imidazol-2-yl)phosphin und Dimethylisopropoxyboran hergestellt. Hierzu wurde ein Überschuss an in Diethylether gelöstem Dimethylisopropoxyboran zu einer Dispersion von Tris(imidazol-2-yl)phosphin gegeben und in einem geschlossenen Schlenk-Gefäß für mehrere Tage auf 70°C erwärmt (Schema 4). Nach Abfiltrieren von Resten an nicht umgesetztem $\text{P}(\text{ImH})_3$ wurde die THF/Ether-Lösung unter Hochvakuum getrocknet und das Phosphin **2** als feines, farbloses Pulver mit einer Ausbeute von 50% erhalten.



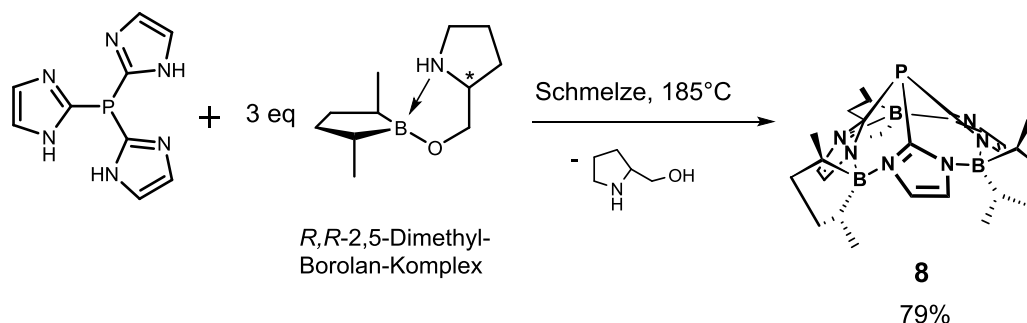
Schema 4: Verbesserte Synthese von Phosphin **2** ausgehend von Tris(imidazol-2-yl)phosphin und Dimethylisopropoxyboran

Neben der höheren Ausbeute bietet die neue Methode den Vorteil des geringeren, praktischen Aufwands, da Dimethylisopropoxyboran bei normalen Bedingungen eine bei 52°C siedende Flüssigkeit ist. Es lässt sich über zwei Stufen ausgehend von dem kommerziell erhältlichen Triisopropoxyboran gemäß einer Vorschrift von Brown et al. herstellen.⁴² Hingegen handelt es sich bei Trimethylboran um ein pyrophores Gas.

4.2 Synthese eines neuen C_3 -symmetrischen Phosphins

Die Kristallstrukturanalyse von Phosphin **6b** hatte gezeigt, dass die chiralen Isopinocampheylreste am Boratom flexibel genug sind, um die C_3 -Symmetrie zu zerstören. Aus diesem Grund sollte ein anderes, chirales Boran, das *R,R*-2,5-Dimethyl-Borolan, in **P(ImH)₃** eingebaut werden. Abgesehen von einer erhöhten konformativen Einschränkung sollte dieses Boryl-Fragment noch weitere Vorteile bewirken: Es könnte nur ein Isomer in der Kondensationsreaktion entstehen, da das Verbrückungs-Fragment über eine lokale C_2 -Symmetrie verfügt. Zudem sollte die Abwesenheit von reaktiven B-H-Bindungen zu einer erhöhten Stabilität des Liganden führen. Der Abstand zwischen dem Phosphoratom und der chiralen Information sollte vergleichsweise kurz sein, was sich als vorteilhaft in katalytischen Anwendungen erweisen könnte.

Enantiomerenreines *R,R*- bzw. *S,S*-2,5-Dimethyl-Borolan wurde erstmalig von Masamune et al. in einer mehrstufigen Synthese hergestellt und als hoch effizientes Reagenz für die asymmetrische Hydroborierung von C=C-Bindungen eingesetzt.⁴³ Eine der letzten Stufen ist die kinetische Racematspaltung des Borolans durch Komplexierung mit einem chiralen Aminoalkohol. Da dieses Zwischenprodukt ähnlich dem Isopinocampheylboran-TMEDA-Komplex über einen Schmelzpunkt verfügt, wurde es als Edukt für die Umsetzung mit **P(ImH)₃** ausgewählt. Dieser Schmelzpunkt ist eigentlich zu hoch (225°C), da die Zersetzung von **P(ImH)₃** schon bei über 200°C beginnt und deshalb wurde der Schmelzpunkt des Borolan-Komplexes durch Verunreinigung mit Toluol erniedrigt. Dies wiederum ermöglichte die Umsetzung der beiden Komponenten in der Schmelze bei 185°C in Analogie zu den Synthesen von **6a-d** und **7** (Schema 5).



Schema 5: Umsetzung von **P(ImH)₃** mit dem *R,R*-2,5-Dimethyl-Borolan-*S*-Prolinol-Komplex zum C_3 -symmetrischen Phosphin **8**

Die Reaktion verläuft einheitlich und erfordert nur eine simple Aufarbeitung, um einen hochreinen, luftstabilen Feststoff in einer Ausbeute von 79% zu erhalten. Phosphin **8** wurde mittels NMR, MS, EA und Röntgen-Kristallstrukturanalyse charakterisiert. Auf die NMR-Spektren von Phosphin **8** soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden. Sie werden im Zusammenhang mit den NMR-Spektren des mit Phosphin **8** gebildeten Gold(I)-Komplexes diskutiert (Verbindung **14**, siehe Kap. 6.3).

8 ist gut löslich in den meisten, organischen Lösungsmitteln. In Hexan löst es sich mäßig und erlaubt das Wachstum von Einkristallen, die für eine XRDA geeignet sind.

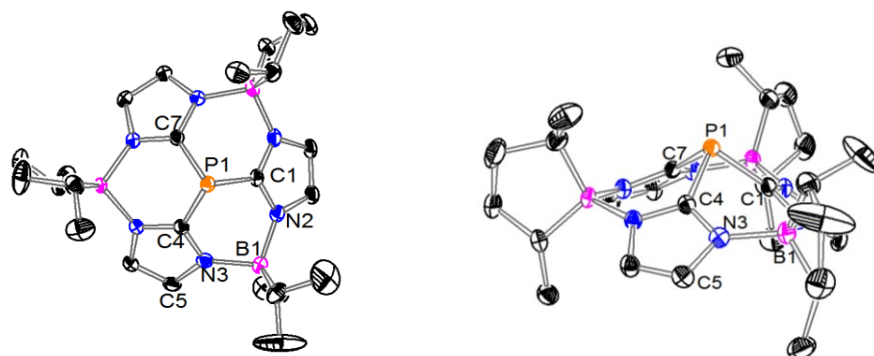


Abbildung 8: Eine der beiden unabhängigen Strukturen von **8** dargestellt aus zwei Perspektiven. Wasserstoffatome wurden um der Übersichtlichkeit willen weggelassen. Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und -winkel (°); Werte [Werte in eckigen Klammern beziehen sich auf die andere, unabhängige Struktur in der asymmetrischen Einheit]: P(1)-C(1) 1.809(2), P(1)-C(4) 1.803(2), P(1)-C(7) 1.804(2) [P(51)-C(51) 1.804(3), P(51)-C(54) 1.805(2), P(51)-C(57) 1.810(2)], N(3)-B(1) 1.609(3) [N(51)-B(53) 1.612(3)]. C(4)-P(1)-C(1) 91.84(10), C(4)-P(1)-C(7) 92.14(10), C(7)-P(1)-C(1) 91.57(11), [C(51)-P(51)-C(54) 91.91(10), C(51)-P(51)-C(57) 92.36(11), C(54)-P(51)-C(57) 91.41(11)], C(5)-N(3)-B(1) 131.6(2) [C(52)-N(51)-B(53) 129.2(2)], N(2)-B(1)-N(3) 103.96(18) [N(56)-B(53)-N(51) 102.82(17)], C(13)-B(1)-C(10) 103.08(19) [C(72)-B(53)-C(75) 103.3(2)].

Die asymmetrische Einheit des Kristalls enthält zwei unabhängige Strukturen, für die sehr ähnliche Daten bestimmt wurden. Der aus der XRDA bestimmte Flack-Parameter (0.01(3)) bestätigt die korrekte, absolute Konfiguration des C_3 -symmetrischen, kegelförmigen Moleküls. Der durchschnittliche CPC-Winkel beträgt etwa 91.9° und die Methylgruppen kommen relativ nahe zum Phosphoratom mit einem minimalen Abstand von 3 Å zwischen Phosphor- und Wasserstoffatom (Abbildung 8). Relevante Bindungswinkel mitteln sich zu 103.0° für NBN und zu 103.6° für CBC (102.9° und 103.5° in dem anderen, unabhängigen Molekül). Im Gegensatz zu **6b**, wo sich die chiralen Substituenten am Boratom voneinander weg drehen, um die sterische Spannung zu reduzieren, lässt die Molekülstruktur von **8** keine konformative Flexibilität erkennen. Folglich sollte auch in Lösung eine

Symmetrieerniedrigung nicht möglich sein. Außerdem hat Phosphin **8** gegenüber den bereits bekannten, C_3 -symmetrischen Phosphinen **6a**, **6b** und **7** noch den Vorteil der deutlich besseren Ausbeute.

4.3 Versuchter Einbau anderer, chiraler Borane

Des Weiteren sollte noch ein anderes, chirales Boran eingebaut werden. In der Literatur werden neben dem Isopinocampheylboran noch drei weitere, chirale Borane auf Naturstoffbasis beschrieben: Diisopinocampheylboran,⁴⁴ Limonylboran⁴⁵ und Dilongifolylboran⁴⁶ (Abbildung 9). Das erstgenannte Boran ist in einer derivatisierten Form als B-Methoxy-Diisopinocampheylboran im Chemikalienhandel erhältlich. Das aus dem Sesquiterpen (+)-Longifolen erhaltene Dilongifolylboran ist ebenfalls als Dimer im Chemikalienhandel erhältlich und schmilzt bei 169-172°C.

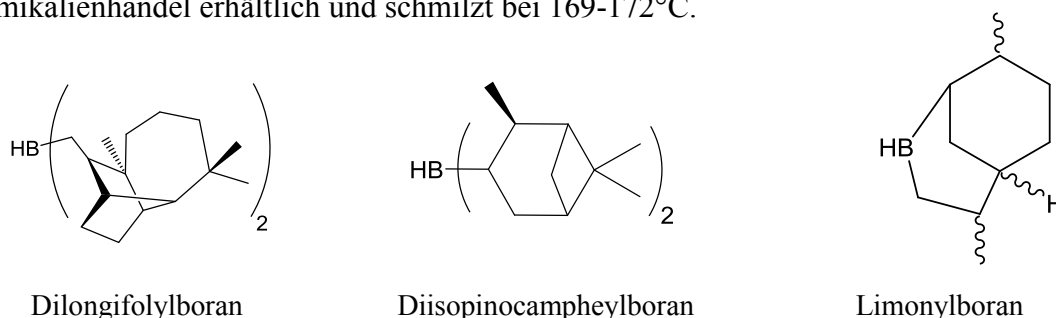


Abbildung 9: Darstellung aller aus der Literatur bekannten, chiralen Borane auf Naturstoffbasis. Die Konfiguration von Limonylboran ist in der Darstellung nicht definiert.

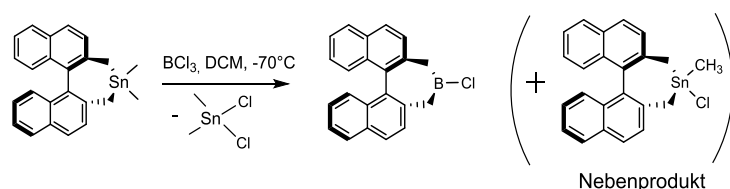
Beim Versuch B-Methoxy-Diisopinocampheylboran und $P(\mathbf{ImH})_3$ in einer THF/DMSO-Lösung unter Erwärmen miteinander umzusetzen gab es keinen eindeutigen Hinweis auf die intramolekulare Cyclisierung des Phosphins. Dasselbe gilt für Dilongifolylboran, das sowohl in der Schmelze als auch in Lösung keine einheitliche Reaktion mit $P(\mathbf{ImH})_3$ zeigt. Vermutlich sind die chiralen Organylreste sterisch zu anspruchsvoll.

In dem aus dem Dien Limonen hergestellten Limonylboran ist das Boratom in einen unsymmetrischen Bicyclus eingebaut, wodurch das ganze Molekül C_1 -symmetrisch wird. Da es außerdem nicht kommerziell erhältlich ist, wurde von einer Umsetzung mit $P(\mathbf{ImH})_3$ abgesehen.

Zu den in der Literatur bekannten, nicht Naturstoff-basierten, chiralen Boranen gehören das 2,5-Dimethyl-Borolan und davon abgeleitete, am Boratom modifizierte Derivate. Ebenso von Masamune et al. sind Borolane mit verschiedenen Alkylsubstituenten an Position 3 und 4 des

Rings hergestellt worden.⁴³ Darüber hinaus findet sich in der Literatur nur noch ein chirales, nicht Naturstoff-basiertes Boran wieder, und zwar das von Kaufmann et al. beschriebene Chloro-Borepin, welches zwei miteinander verknüpfte Naphthalin-Moleküle als Rückgrat trägt.⁴⁷

Die Synthese verläuft über mehrere Stufen ausgehend vom inhärent helikalen 1,1'-Bi(2-naphthol) in seiner enantiomerenreinen Form. In der letzten Stufe wird das erhaltene Stannepin in der Kälte mit Trichlorboran versetzt. Dabei findet ein Ligandenaustausch zwischen Bor- und Zinnatom unter Eliminierung von Dichlordimethylstannan statt. Nach Entfernung des eliminierten Stannans durch Sublimation wird das gewünschte, Binaphthyl-Rückgrat tragende Chloro-Borepin erhalten (Schema 6).



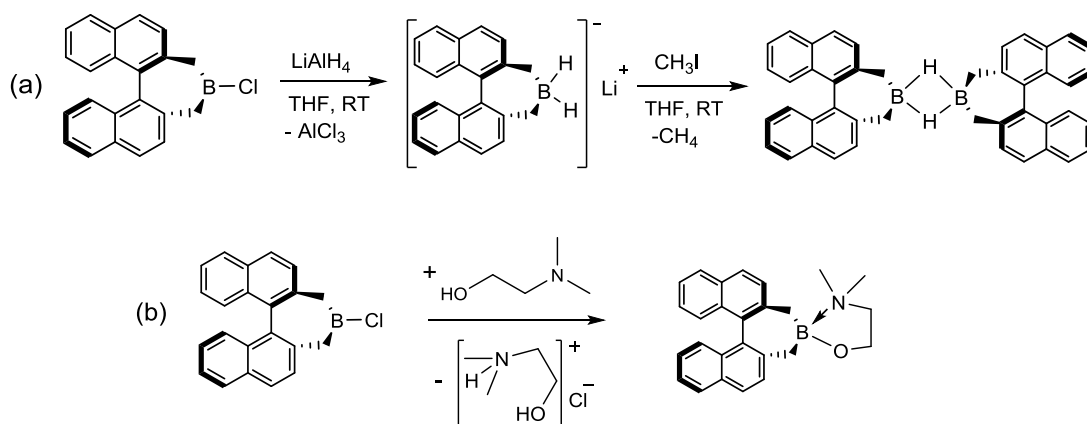
Schema 6: Synthese des Binaphthyl-Rückgrat tragenden Chloro-Borepins ausgehend von *R*-1,1'-Bi-2-naphthol⁴⁷

Kaufmann et al. beschrieben, dass in der letzten Stufe der Ligandenaustausch zwischen Bor- und Zinnatom nicht einheitlich verläuft. Und so entsteht neben dem gewünschten Chloro-Borepin als Hauptprodukt in einem Verhältnis von 5:1 noch die in Schema 6 dargestellte Zinnverbindung als Nebenprodukt. Laut Kaufmann lässt sich dieses Nebenprodukt durch Umkristallisation in Hexan abtrennen,⁴⁷ was in dieser Arbeit aber nicht nachvollzogen werden konnte. Deshalb wurde für die versuchte Cyclisierung von **P(ImH)₃** das verunreinigte Borepin eingesetzt.

HCl stellt auf Grund der Basizität von 1H-Imidazol eine ungünstige Abgangsgruppe dar. Diesem Problem kann auf zwei verschiedenen Weisen begegnet werden. Zum einen kann die aminische Position an den Imidazol-Ringen durch Umsetzung mit Trimethylsilylchlorid mit einer Trimethylsilylgruppe versehen werden. Dann würde im Falle einer erfolgreichen Cyclisierung mit dem Chloro-Borepin das leicht flüchtige Trimethylsilylchlorid eliminiert werden. Eine andere Möglichkeit wäre die Modifikation des Chloro-Borepins am Boratom. Idealerweise sollte das dreifach-koordinierte, luftempfindliche Boran dabei gleichzeitig in eine vierfach-koordinierte, stabilere Form überführt werden.

Es wurde versucht $\text{P}(\text{ImH})_3$ in Gegenwart von Triethylamin unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit bei Raumtemperatur zu silylieren. Aus der THF-Dispersion mit farblosen, eher pulverigen Feststoff-Partikeln wurde eine Dispersion mit farblosen, eher flockigen Feststoff-Partikeln, was auf eine Umsetzung des $\text{P}(\text{ImH})_3$ und auf die Bildung von Triethylammoniumchlorid hindeuten könnte. Die NMR-Spektren deuteten auf die Entstehung eines einheitlichen Produkts hin. So erschien im ^{31}P -NMR-Spektrum nur ein neues Signal mit einer chemischen Verschiebung bei etwa -33 ppm und im ^1H -NMR waren anstelle von nur einem Signal im aromatischen Bereich jetzt zwei Signale zu sehen. Dies wäre in Übereinstimmung mit einer durch die Silylierung bedingten Zerstörung der Symmetrie des Imidazol-Rings. Allerdings erwies sich das vermeintliche Silylierungsprodukt als extrem empfindlich und außerdem schwer reproduzierbar.

Die Modifikation des Boratoms wurde auf zwei verschiedene Weisen versucht. Zunächst wurde in Anlehnung an eine von Masamune et al.⁴³ entworfene Vorschrift zur Modifikation von Borolanen das Chloro-Borepin mit LiAlH_4 in THF versetzt. Das ^1H -gekoppelte ^{11}B -NMR-Spektrum dieser Mischung zeigte ausschließlich ein Triplett, das der Verschiebung und der Größe der Kopplungskonstante nach⁴⁸ von einem Dihydridoborat stammen sollte. Bei Umsetzung eines solchen Dihydridoborats mit CH_3I wurde von Masamune et al. unter Abspaltung von Methan das als Dimer vorliegende, entsprechende B-H-Boran erhalten.⁴³ Mit dem hier hergestellten Dihydridoborat wurde nach Zugabe ein neues, breites Singulett im ^{11}B -NMR beobachtet, das der chemischen Verschiebung nach zu urteilen dem B-H-Boran entsprechen könnte (Schema 7 a). Allerdings erwies sich dieses vermeintliche Produkt als zu instabil für eine Aufarbeitung.



Schema 7: Oben a): Versuchte Darstellung des Binaphthyl-Rückgrat tragenden B-H-Borepins. Unten b): Versuchte Darstellung des Binaphthyl-Rückgrat tragenden N,N-Dimethylaminoethoxy-Borepins.

In einem anderen Versuch wurde das Binaphthyl-Rückgrat tragende Chloro-Borepin mit einem Überschuss an N,N-Dimethylaminoethanol versetzt (Schema 7 b). Hierbei fiel ein flockiger, farbloser Feststoff aus. Der vermutlich aus Ammoniumchlorid bestehende Feststoff wurde abgetrennt. Das intensivste Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum des Filtrats zeigte eine chemische Verschiebung von etwa +14 ppm und liegt somit im typischen Verschiebungsbereich von vierfach-koordinierten, neutralen Boranen.⁴⁸ Verunreinigungen, wozu auch die ebenfalls mit dem Aminoalkohol abreagierende Zinn-Nebenverbindung gehört, konnten trotz diverser Aufreinigungsversuche nicht abgetrennt werden. Diese verunreinigte Boran-Verbindung wurde mit dem $\text{P}(\text{ImH})_3$ sowohl in einer Lösemittel-Mischung aus Toluol und DMSO als auch ohne Lösemittel erhitzt. In beiden Fällen zeigten die NMR-Spektren einen uneinheitlichen Reaktionsverlauf.

4.4 Einbau anderer, achiraler Borane in $\text{P}(\text{ImH})_3$

Um das Sortiment an Derivaten der hier beschriebenen Ligandenklasse zu erweitern, wurde versucht noch weitere, achirale Borane in die Templatstruktur von $\text{P}(\text{ImH})_3$ einzufügen. Zuerst wurde für diesen Zweck Tris(benzyl)boran ausgesucht, was ausgehend von Benzylmagnesium-chlorid und BF_3 -Diethyletherat leicht zugänglich ist.⁴⁹

Das schwerlösliche $\text{P}(\text{ImH})_3$ und drei Äquivalente von Tris(benzyl)boran ($\text{B}(\text{Benzyl})_3$) wurden in THF bei RT miteinander vermengt, wobei aus der Suspension in kurzer Zeit eine klare Lösung wurde. Sowohl das ^{31}P -NMR-Spektrum als auch das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigten jeweils nur ein Signal im typischen Verschiebungsbereich für boryl-verbrückte Phosphine (^{31}P -NMR: $\delta \sim -83$ ppm; ^{11}B -NMR: $\delta \sim 0$ ppm). Hingegen wurde die Annahme der intramolekularen Kondensation von $\text{P}(\text{ImH})_3$ durch das ^1H - und das ^{13}C -NMR nicht bestätigt, da daraus keine Freisetzung von Toluol ersichtlich war. Durch langsames Eindiffundieren von Hexan in die bis zur Sättigung eingeengten Reaktionslösung wurden Einkristalle erhalten. Die Röntgen-Kristallstrukturanalyse dieser luftempfindlichen Einkristalle zeigte, dass nur zwei Äquivalente von Tris(benzyl)boran von den iminischen Stickstoffatomen zweier Imidazol-Reste ohne Eliminierung von Toluol koordinativ gebunden werden. Hingegen verbleibt das dritte Imidazol-Molekül unkoordiniert. Die Struktur dieser Verbindung **9** ist in der nachfolgenden Abbildung 10 dargestellt.

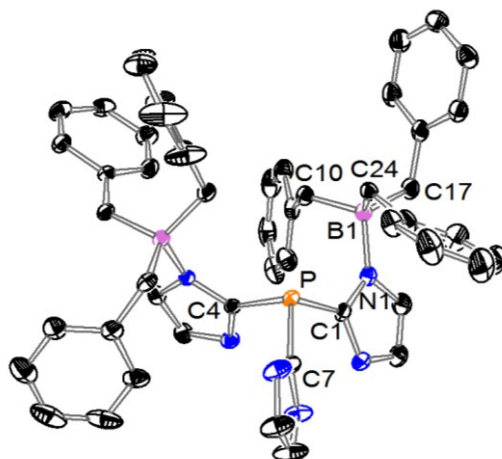


Abbildung 10: Molekulare Struktur von **9**. Zwei Moleküle THF sind in die asymmetrische Einheit eingeschlossen, aber nicht abgebildet. Ein Phenyl-Ring ist fehlgeordnet (Fehlordnung nicht gezeigt). Wasserstoffatome wurden um der Übersichtlichkeit willen weggelassen. Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und -winkel (°); Werte: P-C(1) 1.8316(16), P-C(4) 1.8312(16), P-C(7) 1.8153(17), N(1)-B(1) 1.622(2), N(3)-B(2) 1.643(2). C(4)-P-C(1) 97.91(7), C(7)-P-C(1) 98.97(8), C(7)-P-C(4) 99.57(7), C(10)-B(1)-C(17) 110.74(13), C(10)-B(1)-C(24) 108.99(12), C(24)-B(1)-C(17) 112.96(13), N(1)-B(1)-C(10) 108.49(12), N(1)-B(1)-C(17) 107.51(12), N(1)-B(1)-C(24) 108.02(12).

Die drei C-P-Bindungen bilden einen Kegel mit dem Phosphoratom als Kegelspitze. Die Ebenen der drei Imidazol-Ringe stehen ungefähr orthogonal zum Kegelmantel. Der Öffnungswinkel dieses Kegels bzw. der mittlere CPC-Winkel beträgt 98.8° und liegt damit zwischen dem der boryl-verbrückten ($91.9 - 92.5^\circ$) und dem der unverbrückten Tris(imidazolyl)phosphine (102° für **P(Im^{Me}H)₃**¹⁶). Die Stickstoffatome, welche an Bor-Zentren koordinieren, sind in Richtung der Kegelspitze gedreht. Die Boratome sind von einem Imidazol-Molekül sowie drei Benzylgruppen in einer geometrischen Anordnung umgeben, die leicht von einem idealen Tetraeder abweicht. Die beiden B-N-Bindungen sind mit $1.622(2)$ Å für N(1)-B(1) und $1.643(2)$ Å für N(3)-B(2) leicht unterschiedlich und etwas länger als die B-N-Bindungslängen der boryl-verbrückten Phosphine.

Die Struktur **9** wirft zwei prinzipielle Fragen auf: Zum einen, warum nur zwei anstatt drei Äquivalente Tris(benzyl)boran vom **P(ImH)₃** koordinativ gebunden werden und zum anderen, ob sich die intramolekulare Cyclisierung durch eine Temperaturerhöhung forcieren lässt.

Der ersten Frage wurde durch Austausch des Lösemittels nachgegangen. Reines, in *d*₈-THF aufgelöstes Tris(benzyl)boran zeigt im ¹¹B-NMR eine chemische Verschiebung von etwa +48 ppm, während es in Dimethoxyethan bei etwa +83 ppm erscheint. Signale von

Trisalkylboranen erscheinen im ^{11}B -NMR normalerweise stark Tieffeld verschoben, während Ether-Addukte sowie Addukte mit sp^2 -hybridisierten Stickstoffatomen normalerweise im ^{11}B -NMR eine chemische Verschiebung nahe 0 ppm erzeugen.⁴⁸ Als Beispiel sei das 3-Methyl-1-Boraadamantan genannt. Es ergibt im ^{11}B -NMR ein Signal bei +82.6 ppm (gemessen in CDCl_3 , 64 MHz und BF_3 -Etherat als externer Standard),⁵⁰ während das Signal des unter denselben Bedingungen gemessenen, entsprechenden THF-Addukts bei +13.1 ppm erscheint.⁵¹ Da das ^{11}B -NMR-Referenzspektrum von Tris(benzyl)boran in d_8 -THF ein Hochfeld-Signal aufweist, lag somit für die Bildung der unerwarteten Festkörper-Struktur von Verbindung **9** die Begründung nahe, dass die Koordination des dritten Äquivalents von $\text{B}(\text{Benzyl})_3$ an **9** durch die Bildung eines THF-Boran-Addukts oder einer Addukt-artigen Verbindung („frustriertes Lewis-Säure-Base-Paar“) verhindert wird. In Dimethoxyethan (DME) ist das Sauerstoff-Donoratom sterisch etwas stärker abgeschirmt als im THF-Molekül, was das entsprechende Signal von $\text{B}(\text{Benzyl})_3$ im Referenzspektrum bei +83 ppm erklärt. Die Durchführung der Reaktion in DME, anschließende Züchtung von Einkristallen und dessen Röntgen-kristallographische Untersuchung zeigte allerdings wieder die Bildung von Struktur **9**. Somit kann ein Lösemittelleffekt als Ursache für die Struktur von **9** ausgeschlossen werden. Möglicherweise liegt die Ursache im sterischen Anspruch des Borans begründet.

Anschließend wurde eine Mischung aus $\text{P}(\text{ImH})_3$ und drei Äquivalenten von $\text{B}(\text{Benzyl})_3$ in THF auf Rückfluss erwärmt. Im ^{31}P -NMR erschien daraufhin neben dem anfänglichen Signal bei -83 ppm ein zusätzliches Signal bei -85 ppm mit geringerer Intensität. Außerdem waren im ^{13}C -NMR daraufhin Spuren von Toluol zu sehen. Nach fortschreitender Erwärmung erschienen im ^{31}P -NMR bei gleichzeitigem Verschwinden des Edukt-Signals noch weitere, zusätzliche Signale im ^{31}P -NMR, was einen uneinheitlichen Reaktionsverlauf belegt. Möglicherweise entsteht zunächst eine Phosphin-Spezies, die auf Grund koordinativ gebundener Boran-Moleküle und der dadurch bedingten Störung von $\text{N}\cdots\text{H}$ -Brückenbindungen löslich ist. In diesem Zustand ist die $\text{P}(\text{ImH})_3$ -Struktur empfindlich. Findet dann die intramolekulare Kondensation zu dem gewünschten, thermodynamisch stabilen Cyclisierungsprodukt nicht unverzüglich und quantitativ statt, so dominieren Zersetzungen den Reaktionsverlauf.

Ähnliche Beobachtungen wurden bei der versuchten Umsetzung von $\text{P}(\text{ImH})_3$ mit Triethylboran und Triphenylboran unter Erwärmen gemacht. Trimethylboran, welches für die Bildung von Phosphin **2** eingesetzt wird, ist somit jetzigen Untersuchungen nach das einzige Trialkylboran, das sich für die Herstellung von boryl-verbrückten Tris(imidazolyl)phosphinen

eignet. Der experimentelle Befund, dass sich Trialkyl- (bzw. Triaryl-)Borane weniger für die Cyclisierungsreaktion eignen als Dialkylalkoxy-Borane hängt mit der niedrigeren, kinetischen Stabilität von B-O-R-Einheiten zusammen, obwohl deren thermodynamische Stabilität gegenüber der B-C-Bindung erhöht ist (z. B. wurden für die Dissoziationsenergie der B-C-Bindung in $\text{BH}_2\text{-CH}_3$ $426.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und für die B-O-Bindung in $\text{BH}_2\text{-OH}$ $626 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ berechnet⁵²).

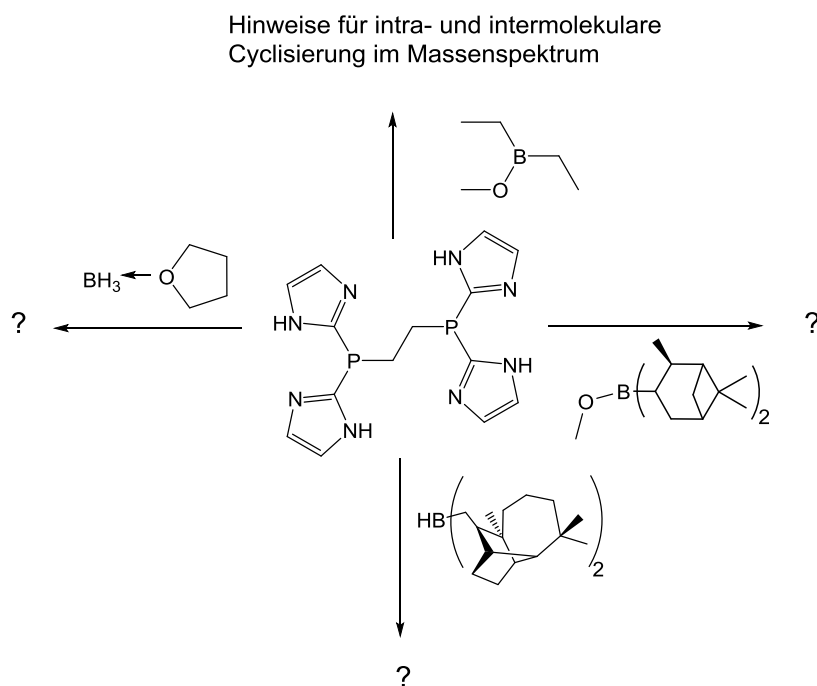
Hingegen ist eine B-O- oder eine B-H-Bindung im eingesetzten Boran nicht immer ein Garant für eine intramolekulare Kondensation des $\text{P}(\text{ImH})_3$. Beim Versuch 9-Borabicyclo(3.3.1)nonan (9-BBN) mit $\text{P}(\text{ImH})_3$ in THF miteinander umzusetzen entstand zunächst eine klare, Gas bildende Lösung, aus der nach weiterem Erwärmen ein in sowohl unpolaren als auch polaren und protischen Lösemitteln unlöslicher Feststoff ausfiel. Die Elementaranalyse dieses Feststoffs bestätigte die korrekte Zusammensetzung für das gewünschte, borabicyclononyl-verbrückte Phosphin. Da aber Phosphine dieser Klasse normalerweise sehr gut löslich sind in organischen Lösemitteln, sprechen die Beobachtungen für eine intermolekulare Kondensation des Phosphins mit 9-BBN zu unlöslichen Polymeren.⁵³ Ebenso entsteht ein unlöslicher Feststoff, wenn das eingesetzte 9-BBN an Stelle eines H-Atoms eine Methoxygruppe am Boratom trägt.

4.5 Versucher Austausch der Templatstruktur

Ein Ziel dieser Arbeit war es zu untersuchen, ob sich das Konzept der präorganisierten, intramolekularen Kondensation auch auf andere Templatstrukturen übertragen lässt.

Das von Kunz et al. beschriebene Bis(diimidazol-2-yl-phosphino)ethan⁵⁴ besteht aus zwei Phosphoratomen, welche jeweils zwei 1H-Imidazol-Substituenten tragen und über eine Ethylenbrücke miteinander verbunden sind. Nach intramolekularer Kondensation der Imidazol-Reste über Borane könnte eine derartige Verbindung theoretisch als zweizähniger Phosphin-Ligand fungieren. Außerdem sollten bedingt durch die Ethylenbrücke die CPC-Winkel an den beiden Phosphoratomen größer sein als in den boryl-verbrückten Tris(imidazolyl)phosphinen, was sich positiv auf die σ -Donorfähigkeit der Phosphoratome auswirken könnte. Die Herstellung des Bis(diimidazol-2-yl-phosphino)ethans erfolgt in Analogie zu der von Curtis et al. beschriebenen Synthese von Tris(imidazol-2-yl)phosphin³ und genauso wie das Tris(imidazol-2-yl)phosphin ist es mit Ausnahme von DMSO und Methanol ein in allen, organischen Lösemitteln unlöslicher, farbloser Feststoff.

Die intramolekulare Kondensation über Borane wäre auf verschiedene Weisen denkbar. Es könnten beispielsweise insgesamt vier Äquivalente eines Borans eingebaut werden, welche die insgesamt acht Stickstoffatome der Templatstruktur miteinander verbrücken. Sehr wahrscheinlich müsste in diesem Fall eine in den meisten, organischen Lösemitteln gut lösliche Spezies entstehen. Möglicherweise könnte aber solch ein vollständig cyclisiertes Bisphosphin auf Grund der Ethylenbrücke sterisch zu gespannt sein.



Schema 8: Überblick über die durchgeführten Versuche zur intramolekularen Cyclisierung von Bis(diimidazol-2-yl-phosphino)ethan mit verschiedenen Boranen

In diesem Fall würden nur zwei Äquivalente Boran eingebaut werden, wobei jeweils ein Molekül Boran zwei an dasselbe Phosphoratom gebundene Imidazol-Moleküle miteinander verbrücken könnte. In diesem Fall wären immer noch zwei zur intermolekularen N··H-Brückenbindung befähigte Stickstoffatome vorhanden. Wie das Beispiel von Struktur **9** zeigt, könnte solch eine Spezies aber dennoch löslich sein.

Schema 8 zeigt einen Überblick zu allen versuchten Cyclisierungen des Bisphosphins.

Zuerst wurde das Bisphosphin zusammen mit zwei Äquivalenten Diethylmethoxyboran für zwei Tage in THF auf Rückfluss erwärmt. Der Basispeak eines aus der getrockneten Reaktionsmischung entnommenen ESI-Massenspektrums (ESI = Elektrospray-Ionisation) entspricht der Masse des gewünschten, zweifach borylierten Bisphosphins. Dieses

gewünschte Produkt konnte aber nicht isoliert werden. In einem anderen Versuch wurde das Diethylmethoxyboran in einem Überschussverhältnis zum Bisphosphin und außerdem eine THF/DMSO-Mischung als Lösemittel eingesetzt. Gerührt wurde ebenfalls zwei Tage bei Raumtemperatur und das aus dieser Dispersion aufgenommene FAB-Massenspektrum zeigt zwei intensive Signale, die jeweils dem Bisphosphin mit drei eingebauten Ethylboryl-Fragmenten bzw. dem mit vier eingebauten Ethylboryl-Fragmenten entsprechen. Die Isolation eines Produkts war aber auch nicht möglich. Daher wurde der zuletzt beschriebene Versuch wiederholt mit dem Unterschied der Temperaturerhöhung, um so die Menge an gebildetem Produkt zu erhöhen. Doch trotz dieser Modifikation in der Reaktionsführung und trotz diverser Aufarbeitungsversuche konnte in diesem Fall auch kein einheitliches Produkt erhalten werden. Möglicherweise sind die in den Massenspektren identifizierten Produkte nur in Spuren entstanden.

Im Falle von überschüssigem $\text{BH}_3\text{-THF}$ als Reagenz konnten zwar Gasblasen beobachtet werden, jedoch wiesen die NMR-Spektren auch nicht auf einen einheitlichen Reaktionsverlauf hin.

Ebenso ergebnislos waren die Versuche das Bis(diimidazol-2-yl-phosphino)ethan mit dem Dilongifolylboran sowohl in der Schmelze als auch in einer THF/DMSO-Lösung miteinander umzusetzen. Dieselbe Aussage trifft auf die Versuche mit B-Methoxy-Diisopinocampheylboran zu.

5 Weitere Untersuchungen zur Reaktivität der boryl-verbrückten Tris(imidazolyl)phosphine

5.1 Allgemeines zur Reaktivität der boryl-verbrückten Tris(imidazolyl)phosphine

Boryl-verbrückte Tris(imidazolyl)phosphine lassen sich nicht wie die meisten Trisalkylphosphine am Phosphoratom protonieren oder alkylieren. Stattdessen zeigen sie gegenüber gängigen Elektrophilen keine Reaktivität oder reagieren unter Zersetzung. So waren Umsetzungen von Phosphin **1** mit zusätzlichem BH_3 , Iodwasserstoff, Dimethylanilinium Tetrakis(pentafluorophenyl)borat, Trifluormethansulfonsäuremethylester, Tritylium Tetrafluoroborat und auch mit der sehr starken Lewis-Säure BI_3 erfolglos.¹⁶ Auch das besser lösliche Phosphin **3a** wird durch Methyljodid am Phosphoratom nicht angegriffen. Ebenso greift elementarer Schwefel Phosphin **3a** selbst nach längerem Erwärmen in Toluol nicht an. Erwärmen von Trimethyloxoniumtetrafluoroborat ($(\text{CH}_3)_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$) und Phosphin **3a** in DMSO führte zur Zersetzung des Letzteren.

Das einzige, selektiv am Phosphoratom modifizierte, boryl-verbrückte Tris(imidazolyl)phosphin, das bislang beschrieben worden war, ist das Phosphinoxid **4b**. Dies war bei der versuchten Synthese des Phosphins **4a** als eines von mehreren Produkten entstanden.¹⁶ Strukturelle Informationen über Phosphine dieser Klasse, welche am Phosphoratom modifiziert sind, sind für eine Ligandenevaluierung von Bedeutung (siehe Kap. 7.1). Daher war die gezielte und reproduzierbare Herstellung eines Phosphinoxids ein Ziel dieser Arbeit.

5.2 Selektive Oxidation am Phosphoratom

Für die gezielte Herstellung eines Phosphinoxids wurde wegen seiner einfachen Synthese und guten Löslichkeit das Derivat **3a** ausgewählt. N-Pyridinoxid und H_2O_2 gingen mit Derivat **3a** keine Reaktion ein, jedoch konnte eine Oxidation mit meta-Chlorperbenzoesäure (*m*-CPBA) erreicht werden. Nach stöchiometrischer Umsetzung bei Raumtemperatur in Toluol und Aufarbeitung mittels Säulenfiltration wurde Phosphinoxid **3b** als weißer Feststoff in guter Reinheit und mit einer Ausbeute von 89% erhalten. Im ^{31}P -NMR dieses Produkts ist das Signal um $\Delta\delta = +44.8$ ppm ins tiefere Feld gegenüber Verbindung **3a** verschoben.

Einkristalle, welche für eine XRDA geeignet sind, wuchsen aus einer gesättigten Lösung von **3b**, aus der langsam das Toluol verdampfte. Die durch die XRDA aufgelöste Struktur ist in Abbildung 11 dargestellt. Ähnlich wie bei Phosphinoxid **4b** ist der CPC-Winkel vergleichsweise groß. Gegenüber dem Edukt **3** ist er nach der Oxidation um etwa 4.8° aufgeweitet bei gleichzeitiger Verkürzung des C-P-Abstands um etwa 0.034 \AA .

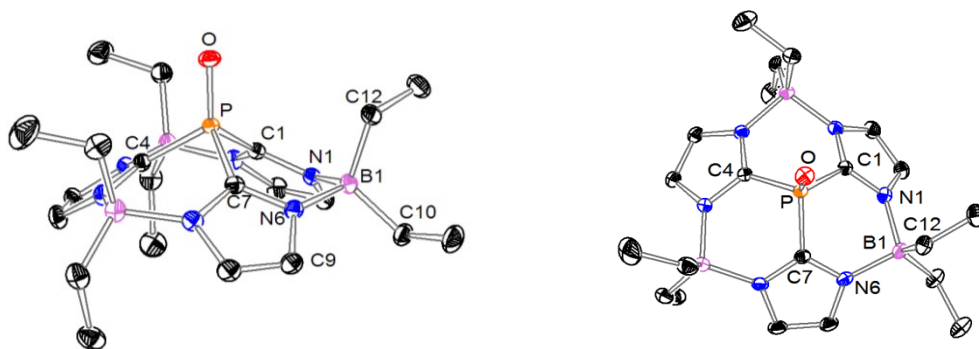


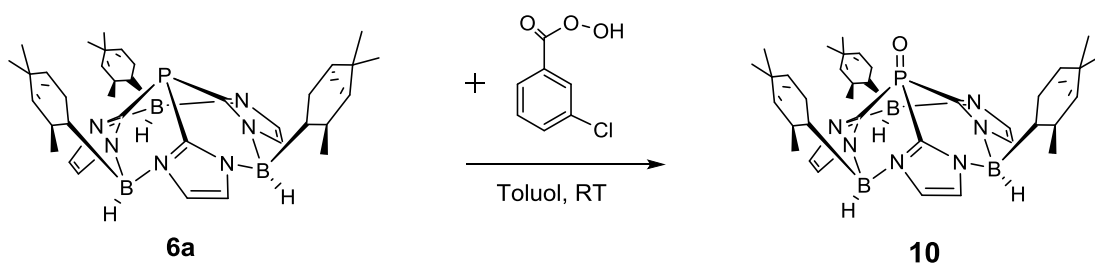
Abbildung 11: Molekulare Struktur von **3b** dargestellt aus zwei Perspektiven. Ein Molekül Toluol ist in die asymmetrische Einheit eingeschlossen, aber nicht abgebildet. Wasserstoffatome wurden um der Übersichtlichkeit willen weggelassen. Ausgesuchte Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$); Werte: P=O 1.4742(12), P-C1 1.7725(14), P-C4 1.7724(13), P-C7 1.7775(16), N1-B1 1.6202(18), C10-B1 1.6030(18). O-P-C1 120.57(5), O-P-C4 119.42(6), O-P-C7 120.50(5), C1-P-C4 97.03(6), C1-P-C7 97.22(5), C4-P-C7 96.64(5), N1-B1-N6 102.16(8), C10-B1-C12 115.73(9), C9-N6-B1 130.73(9), C1-N1-B1 123.21(9).

Gemäß XRDA ist ein halbes Molekül Toluol in die asymmetrische Einheit miteingebaut. Dies ist in Übereinstimmung mit der Elementaranalyse (EA). Diese ist korrekt, wenn ein halbes Molekül Toluol miteinberechnet wird.

Des Weiteren sollte untersucht werden, ob sich die Oxidation des Phosphoratoms auch auf andere Derivate des neuen Phosphintyps übertragen lässt. Das C_3 -symmetrische Derivat **6a**, welches mit Isopinocampheylboran verbrückt ist, wurde deshalb in einer zu **3b** analogen Durchführung mit *m*-CPBA zur Reaktion gebracht (Schema 9). Die EA bestätigt die korrekte Zusammensetzung für das gewünschte Produkt. Eine XRDA von Verbindung **10** war nicht möglich, da sie aus diversen Lösemitteln in langen, feinen Nadeln auskristallisiert.

Die NMR-Spektren des aufgearbeiteten Produkts zeigten die einheitliche Bildung des gewünschten Phosphinoxids **10** an. Einige Veränderungen von relevanten NMR-Signalen, die in ähnlicher Weise bei Oxidation von Phosphin **3a** zu Phosphinoxid **3b** stattfinden, sollen hier genannt werden: So ist das ^{31}P -NMR-Signal des aufgearbeiteten Produkts um 42.2 ppm ins tiefere Feld gegenüber dem entsprechenden Signal von **6a** verschoben. Im ^1H -NMR sind die

beiden Signale des Imidazol-Rückgrats um etwa 0.8 ppm ins höhere Feld verschoben und zeigen eine zusätzliche Feinkopplung, welche bei **6a** im ^1H -Spektrum nicht sichtbar ist. Überraschenderweise wird auch das vom Phosphoratom relativ weit entfernte, an das Boratom gebundene C-Atom durch die Modifikation beeinflusst. Es erzeugt im Falle von Verbindung **6a** eine chemische Verschiebung von etwa 29.2 ppm und im Falle von **10** eine Verschiebung von etwa 33.7 ppm.



Schema 9: Umsetzung von Phosphin **6a** zu Phosphinoxid **10**.

Besonders charakteristisch für die Oxidation eines Phosphins ist die Änderung der $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante, welche aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum ermittelt wird. Während diese Kopplungskonstante in Phosphin **3a** nur 13 Hz beträgt, ist sie in Phosphinoxid **3b** mit 152 Hz nahezu 12-mal so groß. Bei Oxidation von Phosphin **6a** zu Phosphinoxid **10** vergrößert sie sich in etwa gleichem Ausmaß von 14 Hz auf 151 Hz. Dies ist auf eine Zunahme des s-Charakters der P-C-Bindung bei Oxidation des Phosphins zurückzuführen (zur ausführlichen Diskussion des s-Charakters im freien Elektronenpaar bzw. in der P-C-Bindung siehe Kap. 7.4).

5.3 Reaktivität der Phosphinoxide

Die Reaktivität von Phosphinoxid **3b** wurde näher untersucht, indem **3b** mit Tris(pentafluorphenyl)boran ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) in stöchiometrischem Verhältnis bei Raumtemperatur in Toluol umgesetzt wurde. Durch Kühlen der eingeeengten Lösung auf -30°C wurden Einkristalle erhalten. Eine Röntgen-kristallographische Untersuchung ergab die Molekülstruktur des Addukts **11** (Abbildung 12). In der Struktur **11** ist das Sauerstoffatom des Phosphinoxids in einer fast linearen Geometrie an das stark Lewis-acide Borzentrum gebunden (POB-Winkel: $178.60(10)^\circ$). Gleichzeitig sind die CPC-Winkel im Schnitt um 2.1° gegenüber dem unkoordinierten Phosphinoxid aufgeweitet und erreichen den für diese Phosphinklasse gemessenen Maximalwert von etwa 99° . Der P-O-Bindungsabstand bleibt im Rahmen der Messgenauigkeit unverändert.

In dem aus $B(C_6F_5)_3$ und Triphenylphosphinoxid gebildeten Addukt wurde mit $178.7(2)^\circ$ ein ähnlicher Wert für den POB-Winkel gemessen.⁵⁵ Hingegen ist die Aufweitung des mittleren CPC-Winkels um etwa 1.5° nach der Adduktbildung nicht ganz so deutlich wie in Verbindung **11**. Außerdem ist der B-O-Bindungsabstand in $PPh_3P-O-B(C_6F_5)_3$ ($1.538(3)$ Å) signifikant kleiner als in **11** ($1.5928(18)$ Å), was sich wahrscheinlich auf den geringeren, sterischen Anspruch von Triphenylphosphinoxid gegenüber **3b** zurückführen lässt.

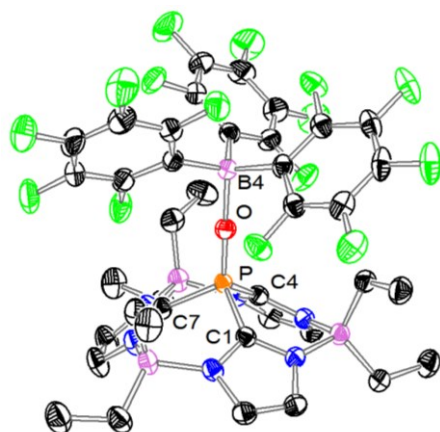


Abbildung 12: Molekulare Struktur von Verbindung **11**. Zwei Moleküle Toluol sind in die asymmetrische Einheit eingeschlossen, aber nicht abgebildet. Wasserstoffatome wurden um der Übersichtlichkeit willen weggelassen. Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$); Werte: P-O $1.4853(11)$; O-B4 $1.5928(18)$; P-C1 $1.7631(14)$; P-C4 $1.7624(15)$; P-C7 $1.7674(15)$. P-O-B4 $178.60(10)$; C1-P-C7 $99.06(7)$; C4-P-C1 $99.05(7)$; C4-P-C7 $99.18(7)$.

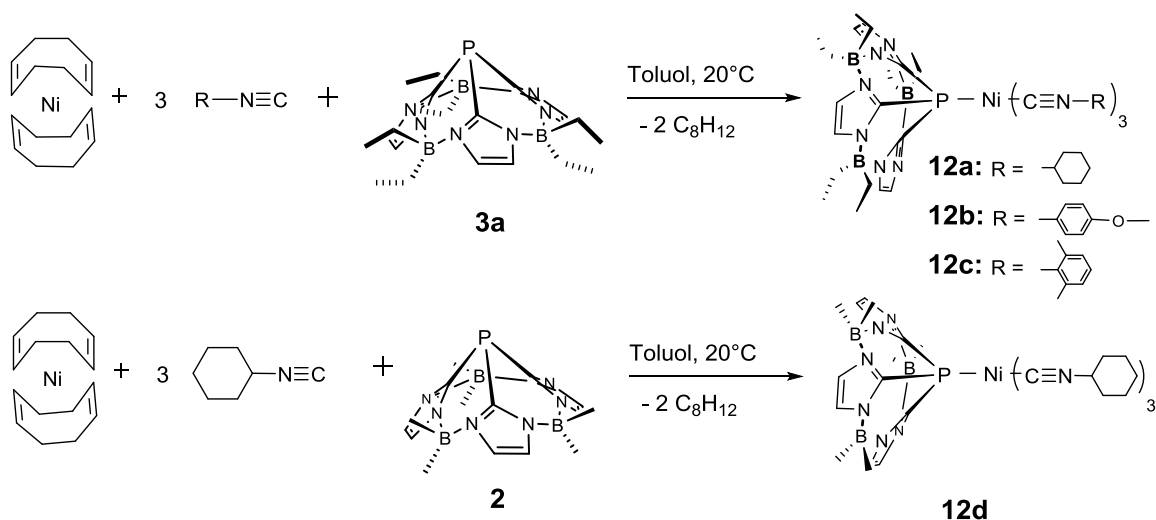
Auch die Verschiebung des ^{31}P -NMR-Signals ändert sich nach der Adduktformierung von $PPh_3P-O-B(C_6F_5)_3$ um -4.2 ppm ($\Delta\delta = \delta_{(Addukt)} - \delta_{(freie\ Base)}$) in ähnlicher Weise wie in Verbindung **11** ($\Delta\delta = -4.5$ ppm). Das ^{31}P -NMR-Signal von Addukt **11** ist stark verbreitert, was darauf hindeutet, dass in Lösung möglicherweise ein dynamisches Gleichgewicht zwischen dem Addukt und der freien Lewis-Säure bzw. -Base vorliegt. Ob dies auch für das ^{31}P -NMR-Signal von $PPh_3P-O-B(C_6F_5)_3$ der Fall ist, ist nicht bekannt. Die $^1J(^{13}C-^{31}P)$ -Konstante vergrößert sich nach der Addukt-Formierung von ausgehend 151 Hz im freien Phosphinoxid **3b** auf etwa 181 Hz.

Folglich befähigt die Sauerstoff-Oxidation am Phosphoratom das boryl-verbrückte Tris(imidazolyl)phosphin dazu mit einer harten Lewis-Säure ein Addukt zu bilden. Dies ist mit der nicht oxidierten Form nicht möglich.

6 Synthese und Eigenschaften von neuen P(ImBR₂)₃-Komplexen

6.1 Herstellung von Ni(0)-Komplexen

Auf Grund der guten Löslichkeit und der Einfachheit der Herstellung wurde von den achiralen Derivaten zunächst das BEt₂-verbrückte Phosphin **3a** für die Metallkomplexierung ausgewählt. Dieses Phosphin wurde an ein Nickel⁰-Zentrum in Anlehnung an eine Vorschrift von Wenschuh et al. koordiniert.⁵⁶ Sie synthetisierten Komplexe des Typs Ni(PPh₃)(CNR)₃ mit verschiedenen Isonitrilen als Heteroliganden und Bis(1,5-cyclooctadien)-Nickel(0) als Nickel(0)-Quelle. In der gleichen Weise wurden Komplexe mit Phosphin **3a** und Cyclohexylisonitril (**12a**), *p*-Methoxy-Phenylisonitril (**12b**) und 2,6-Dimethyl-phenylisonitril (**12c**) als jeweiligem Co-Liganden hergestellt (Schema 10). Des Weiteren wurde ein Nickel(0)-Komplex ausgehend aus dem BMe₂-verbrückten Phosphin **2** und Cyclohexylisonitril hergestellt (**12d**).



Schema 10: Synthese der Nickel-Komplexe **12a**, **12b**, **12c** und **12d**.

Komplex **12a** wurde mittels NMR, EA und XRDA charakterisiert. Die Röntgen-Kristallstrukturanalyse von **12a** zeigte die Bildung zweier unabhängiger Strukturen (Abbildung 13). In beiden Strukturen steht die NiC₃-Einheit ekliptisch relativ zur PC₃-Einheit. Legt man in den Cyclohexylring eine Ebene, die durch die C-Atome 1, 3 und 5 definiert ist, so ordnen sich zwei der Cyclohexylreste mit dieser Ebene ungefähr orthogonal zu der Ni-P-Achse an während sich der dritte Rest parallel dazu orientiert. Die Koordinationsgeometrie des Nickel-Zentrums ist gegenüber der Geometrie eines idealen Tetraeders ungleichmäßig

verzerrt, was in einer Struktur etwas stärker ausgeprägt ist als in der anderen. In einer der beiden Strukturen betragen die C-Ni-P-Winkel ungefähr 99° , 102° und 115° und die C-Ni-C-Winkel ungefähr 119° , 112° und 109° .^[1] Alle anderen Bindungswinkel und -abstände nehmen in beiden Strukturen ungefähr die gleichen Werte an. Diese Art der Verzerrung wird nicht in Nickel-Phosphin-Tris(isocyanid)-Komplexen, welche von Nieger et al.⁵⁷ untersucht wurden, beobachtet. In Tris(N-2,4,6-Tri-*t*-butyl-phenylisocyanid)-tri(*n*-butyl)phosphin-Nickel wurde 109.0° für alle C-Ni-P-Winkel und 110.0° für alle C-Ni-C-Winkel gemessen. Der Ni-P-Abstand in diesem von Nieger et al. untersuchten Komplex beträgt 2.223 \AA .

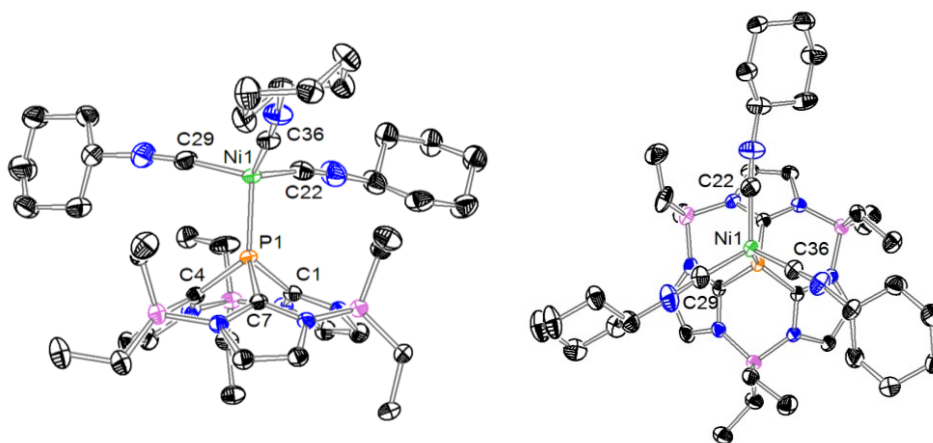


Abbildung 13: Molekulare Struktur von Komplex **12a** dargestellt aus zwei Perspektiven. Es ist nur eine der zwei unabhängigen Strukturen abgebildet und eine Methylgruppe ist fehlgeordnet, was auch nicht gezeigt ist. Wasserstoffatome wurden um der Übersichtlichkeit willen weggelassen. Ausgesuchte Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$) [Werte in eckigen Klammern beziehen sich auf die andere, unabhängige Struktur in der asymmetrischen Einheit]: Ni1-P1 $2.1091(4)$ [Ni51-P51 $2.1071(4)$]; P1-C1 $1.8108(16)$ [P51-C51 $1.8220(16)$]; Ni1-C22 $1.8486(19)$ [Ni51-C72 $1.8344(19)$]; C22-Ni1-P1 $99.21(6)$, C29-Ni1-P1 $101.58(6)$, C36-Ni1-P1 $115.22(5)$ [C72-Ni51-P51 $103.23(6)$, C86-Ni51-P51 $113.55(5)$, C79-Ni51-P51 $102.02(6)$]; C22-Ni1-C29 $118.54(9)$, C22-Ni1-C36 $112.35(8)$, C29-Ni1-C36 $109.33(8)$ [C72-Ni51-C79 $115.17(9)$, C72-Ni51-C86 $113.73(8)$, C79-Ni51-C86 $108.55(8)$]; C1-P1-C4 $91.24(7)$, C1-P1-C7 $90.86(7)$, C7-P1-C4 $91.16(7)$ [C54-P51-C51 $91.50(7)$, C54-P51-C57 $90.78(7)$, C57-P51-C51 $90.87(7)$].

Im kristallographisch untersuchten Bis(benzylisocyanid)-bis(triphenylphosphin)-Nickel beträgt der Ni-P-Abstand $2.206(1) \text{ \AA}$ und $2.207(1) \text{ \AA}$ für die beiden Phosphin-Liganden.⁵⁶ Somit ist der Ni-P-Abstand von Komplex **12a** mit einem Wert von $2.1091(4) \text{ \AA}$ unerwartet

¹ In der anderen, unabhängigen Struktur von Komplex **12a** betragen die C-Ni-P-Winkel ungefähr 103° , 102° und 114° und die C-Ni-C-Winkel ungefähr 115° , 114° und 109° .

kurz. Der kurze Ni-P-Abstand bekräftigt die Annahme eines hohen Anteils an s-Charakter im freien Elektronenpaar des Phosphoratoms. Denn ein ausgeprägter Anteil an s-Charakter im freien Elektronenpaar des Phosphoratoms bedingt kompakte Bindungorbitale zwischen Phosphor- und Metallatom. Dies wiederum bedingt, dass die M-P-Bindung kurz, aber schwach ist.⁵⁸ Es finden sich mehrere Belege in der Literatur, die diese These untermauern. So wurde bereits in Kap. 1.4 erwähnt, dass der s-Charakter im freien Elektronenpaar ansteigt, wenn die Substituenten am Phosphoratom stärker elektronegativer werden.^{35, 36} So ist beispielsweise die M-P-Bindung in $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PCr}(\text{CO})_5$ um 0.11 Å kürzer als im analogen Komplex mit dem weniger elektronegativen PPh_3 .^{59, 60} Ebenso ist die M-P-Bindung in *trans*- $\text{CpMoCO}_2\text{P}(\text{OMe})_3$ ⁶¹ um 0.075 Å kürzer als in *trans*- $\text{CpMoCO}_2\text{P}(\text{PPh}_3)$.⁶²

In der CSD-Datenbank findet sich nur ein von monodentaten Trisalkylphosphinen tetraedrisch koordinierter Nickel-Komplex mit einem Ni-P-Abstand wieder, der vergleichbar kurz ist mit dem in **12a** bestimmten Abstand (ungefähr 2.11 Å).⁶³ Außerdem beträgt die niedrigste CPC-Winkel-Summe, die in einem derartigen Komplex bislang gemessen wurde, etwa 284.4°,⁶⁴ was immer noch um 11° größer ist als die CPC-Winkel-Summe in Komplex **12a** (etwa 273.3°).

Bei Betrachtung des Phosphin-Liganden fällt auf, dass der mittlere CPC-Winkel gegenüber dem unkoordinierten Phosphin um etwa 1.1° reduziert und der mittlere C-P-Abstand um etwa 0.011 Å verlängert ist. Dies deutet auf einen ausgeprägten π -Rückbindungscharakter der Nickel-Phosphor-Bindung hin, worauf in Kap. 7.1 noch näher eingegangen wird.

Das ^1H -NMR-Spektrum von Komplex **12a** zeigt das Signal der chemisch äquivalenten Protonen am Imidazol-Rückgrat als Singulett bei 6.8 ppm mit einem Integral von 6.

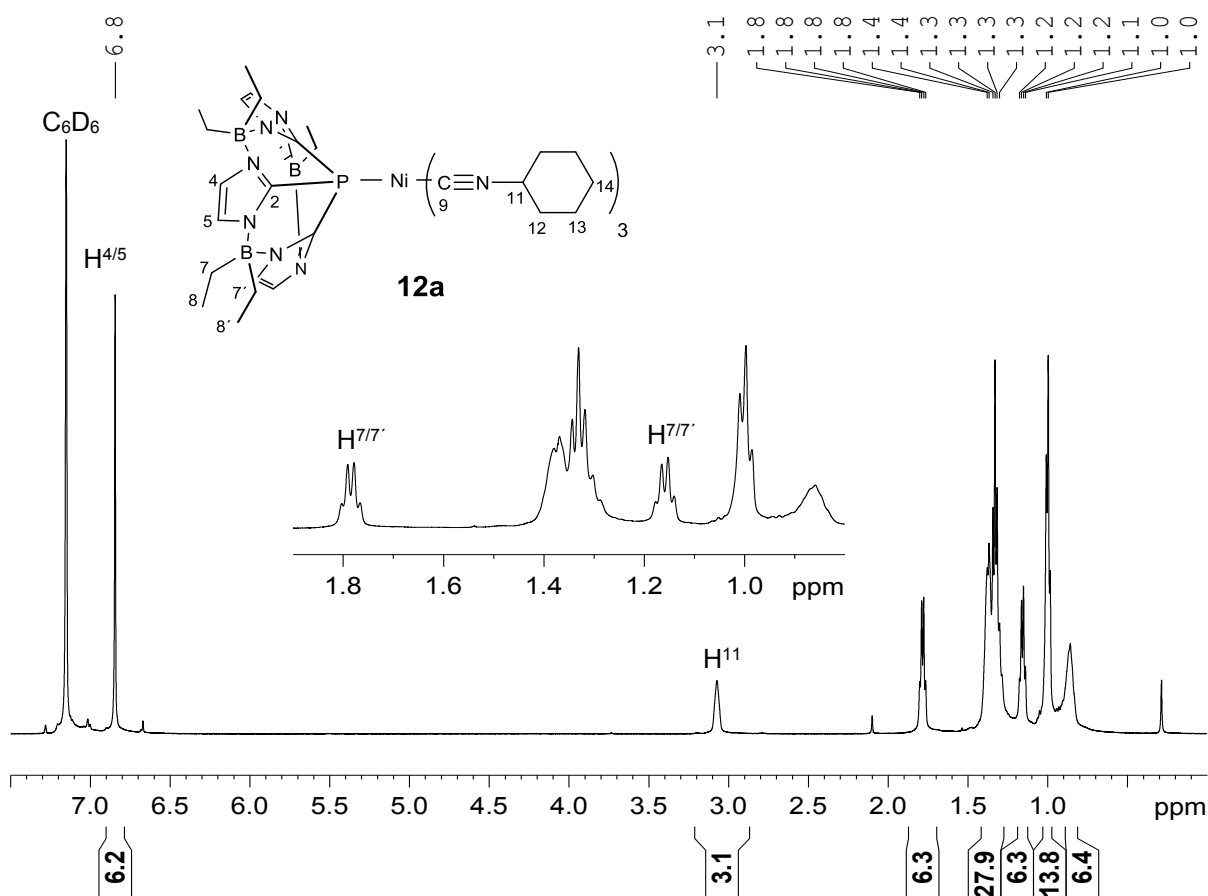


Abbildung 14: ^1H -NMR-Spektrum (600 MHz, C_6D_6) von Komplex **12a**. Der Bereich zwischen 1.9 und 0 ppm ist vergrößert dargestellt.

Ebenso haben die beiden Quartetts bei 1.2 und 1.8 ppm jeweils ein Integral von 6 und werden den beiden nicht äquivalenten Methylengruppen am Boratom zugeordnet. Das der Isonitrilgruppe direkt benachbarte Proton erscheint bei 3.1 ppm und hat ein Integral von 3. Die Methylgruppen des Boryl-Fragments und die restlichen Protonen des Cyclohexylrings erscheinen als Multipletts im aliphatischen Bereich. Die Integrale dieser Multipletts addieren sich zu der erwarteten Summe von 48. In Abbildung 14 ist dieses Spektrum mit vergrößertem, aliphatischen Bereich dargestellt.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum des freien Cyclohexylisonitrils werden das C-Atom der Isonitrilgruppe und das mit der Isonitrilgruppe direkt verknüpfte C-Atom auf Grund der Kopplung zum ^{14}N -Kern jeweils als Triplets mit einem Integralverhältnis von 1:1:1 beobachtet.

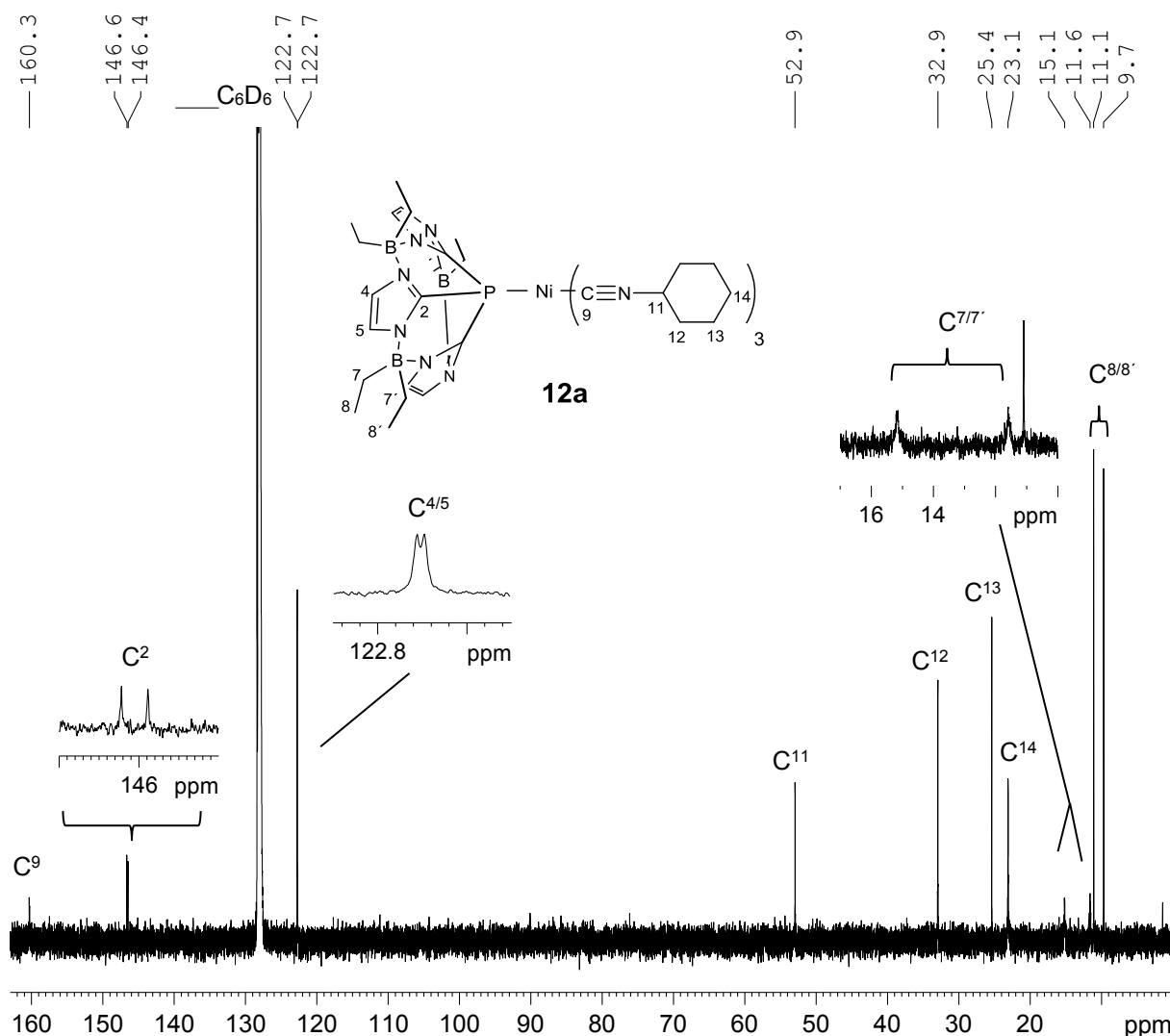


Abbildung 15: ^{13}C -NMR-Spektrum (151 MHz, C_6D_6) von Komplex **12a**. Die beiden Dubletts bei 146.5 ppm und bei 122.7 ppm sowie der aliphatische Bereich zwischen 17 und 11 ppm sind vergrößert dargestellt.

In Komplex **12a** sind diese Signale keine 1:1:1-Triplets mehr und sie sind außerdem um etwa 3 ppm zu tieferem Feld verschoben. So erscheint das Signal des Isonitril-C-Atoms (C^9) als breites Singulett mit schwacher Intensität bei 160.3 ppm (Abbildung 15). Das Signal des C-Atoms, welches mit der Isonitrilgruppe verknüpft ist (C^{11}), erzeugt ein schmales Singulett bei 52.9 ppm. Bei 146.5 ppm spaltet das Signal von C^2 auf Grund der Kopplung zum Phosphoratom zu einem Dublett mit einer 1J -Kopplungskonstante von 25 Hz auf. Die Kopplungskonstante ist somit deutlich größer als im freien Phosphin (13 Hz). Ebenso ergibt

das C-Atom am Imidazol-Rückgrat ein Dublett mit einer $^3J(C-P)$ -Kopplungskonstante von 3 Hz. Die Signale der verbleibenden, drei C-Atome des Cyclohexylrings ergeben ebenfalls Singulets, die mit zunehmender Entfernung von der Isonitrilgruppe bei zunehmend höherem Feld im Bereich zwischen 32.9 und 23.1 ppm erscheinen. C^7 und $C^{7'}$ werden als breite Singulets bei 15.4-15.0 ppm und 11.7-11.5 ppm beobachtet. Die Signalverbreiterung entsteht auf Grund der nicht aufgelösten Kopplung zum benachbarten ^{11}B - bzw. ^{10}B -Quadrupolkern. Die Methylgruppen C^8 und $C^{8'}$ werden den schmalen Singulets bei 11.1 und 9.7 ppm zugeordnet.

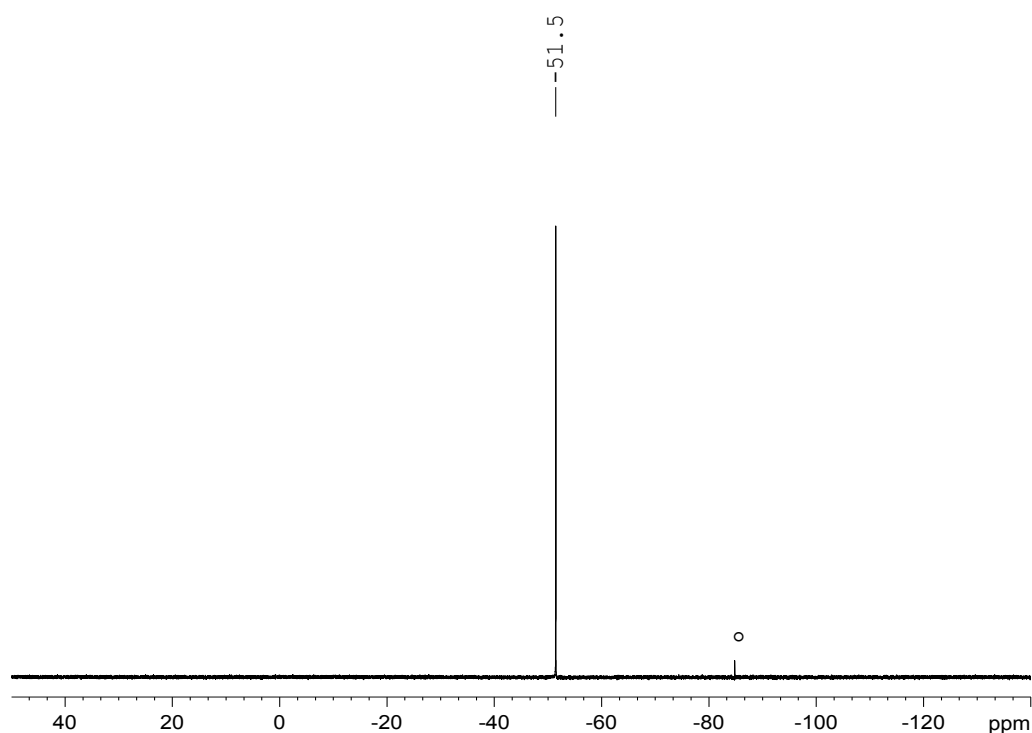


Abbildung 16: ^{31}P -NMR-Spektrum (243 MHz, C_6D_6) von Komplex **12a**. ° Freier Phosphin-Ligand.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von Komplex **12a** (Abbildung 16) zeigt ein schmales Signal bei -51.5 ppm sowie Spuren an nicht koordiniertem Phosphin-Liganden bei -85.6 ppm. Alle nachfolgenden Nickel-Komplexe zeigen ^{31}P -NMR-Signale mit sehr ähnlichen Verschiebungswerten.

Bei Komplex **12b** erfolgte die Charakterisierung mittels NMR und XRDA. Aus einer bei +5°C gelagerten Pentan-Lösung wuchsen orange-gelbe, rechteckige, für eine XRDA geeignete Kristalle. In Komplex **12b** ordnen sich die *p*-Methoxy-Phenyl-Isonitril-Moleküle ähnlich wie in Komplex **12a** an, so dass die NiC₃-Einheit ekliptisch zur PC₃-Einheit steht (Abbildung 17). Einer der *p*-Methoxy-Phenyl-Reste ordnet sich dabei mit einer gedanklich durch den Phenylring gelegten Ebene ungefähr parallel und der zweite Rest ungefähr orthogonal zu der Ni-P-Achse an. Der dritte Rest nimmt eine Zwischenstellung ein. Die Ni-P-Bindung in Komplex **12b** ist mit einer Länge von 2.1256(3) Å etwas länger als in Komplex **12a**, aber für eine Bindungslänge dieser Art immer noch sehr kurz. Der durchschnittliche Ni-C-Bindungsabstand in Komplex **12b** ist mit 1.84 Å im Rahmen der Messgenauigkeit genau so lang wie die durchschnittliche Ni-C-Bindung in Tetrakis(*p*-Methoxy-Phenyl-Isonitril)-Nickel(0)⁶⁵. Die Koordinationsgeometrie des Nickel-Zentrums weicht ebenso wie in Komplex **12a** deutlich ab von einem idealen Tetraeder.

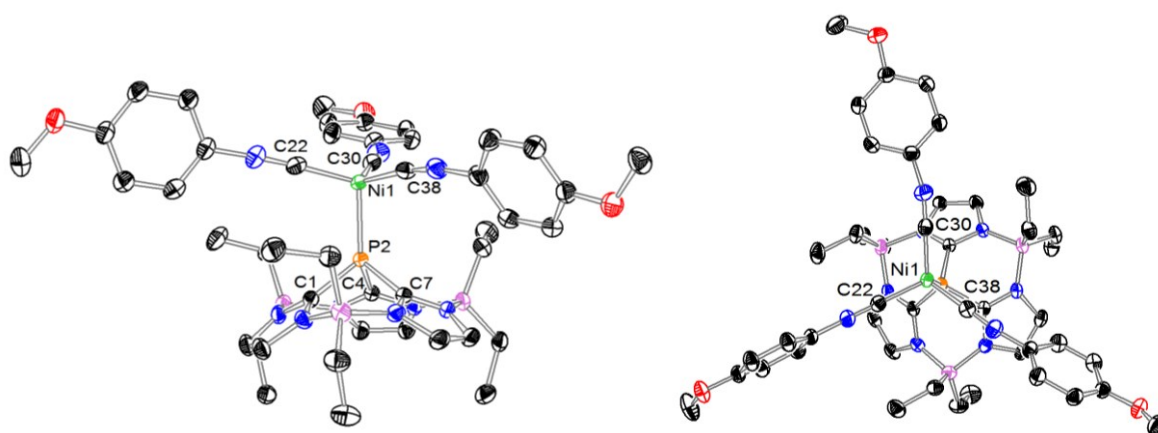


Abbildung 17: Molekulare Struktur von Komplex **12b** dargestellt aus zwei Perspektiven. Wasserstoffatome wurden um der Übersichtlichkeit willen weggelassen. Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Ni1-P2 2.1256(3), Ni1-C38 1.8398(10), P2-C1 1.8063(10). C22-Ni1-P2 105.89(3), C30-Ni1-P2 105.80(3), C38-Ni1-P2 100.24(3), C30-Ni1-C22 112.30(4), C30-Ni1-C38 117.78(5), C38-Ni1-C22 113.04(5), C1-P2-C4 91.62(4), C1-P2-C7 91.94(4), C7-P2-C4 92.41(4).

Hingegen wird die Geometrie der PC₃-Einheit im Phosphin-Liganden nach Koordination an das Ni(CN-Ph-OMe)₃-Fragment praktisch nicht verändert. Dies lässt auf einen gegenüber Komplex **12a** etwas schwächeren, aber dennoch ausgeprägten π -Rückbindungscharakter der Nickel-Phosphorbindung schließen (siehe Kap. 7.1).

Komplex **12c** konnte mittels NMR, XRDA, IR und EA charakterisiert werden. Außerdem konnte davon mittels Liquid Injection Field Desorption Ionisation (LIFDI) ein Massenspektrum erhalten werden, welches den Molekülonen-Peak ($m/z = 887.3$) als Basispeak zeigt.

Aus einer bei Raumtemperatur gelagerten Toluol/Hexan-Mischung wuchsen rechteckige, gelbe Kristalle, welche für eine XRDA verwendet wurden.

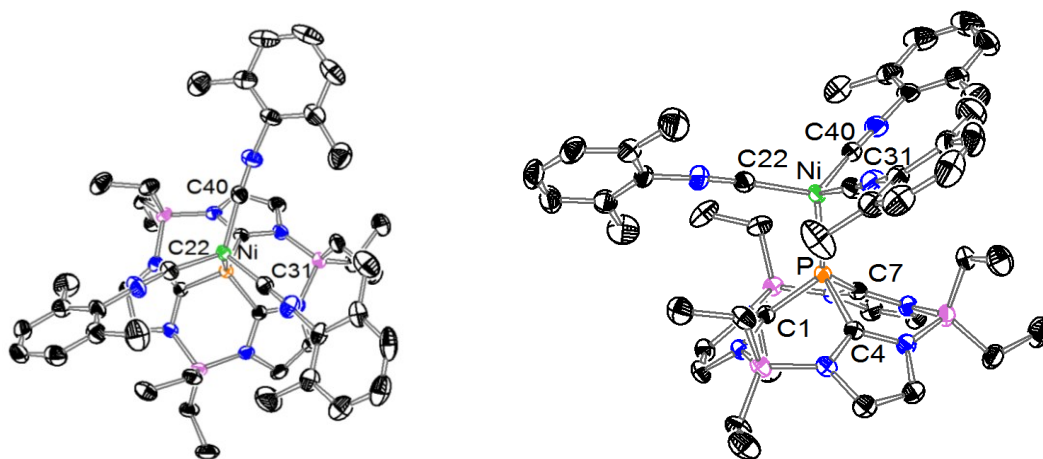


Abbildung 18: Molekulare Struktur von Komplex **12c** dargestellt aus zwei Perspektiven. Wasserstoffatome wurden um der Übersichtlichkeit willen weggelassen. Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Ni-P 2.1255(12), Ni-C22 1.8359(17), P-C1 1.8119(14). C22-Ni-P 106.50(5), C40-Ni-P 106.22(6), C31-Ni-P 109.45(5), C22-Ni-C31 105.67(7), C22-Ni-C40 119.87(7), C40-Ni-C31 108.87(7), C1-P-C4 91.90(7), C1-P-C7 91.71(7), C4-P-C7 91.69(6).

Wie in den beiden zuvor diskutierten Nickel-Komplexen sind in der molekularen Struktur von **12c** die Isonitril-Liganden über den Imidazol-Ringen positioniert (Abbildung 18). Zwei der 2,6-Dimethylphenyl-Reste ordnen sich dabei mit einer gedanklich durch den Phenylring gelegten Ebene ungefähr orthogonal zu der Ni-P-Achse an. Die Ringebene des dritten Restes ist gegenüber dieser orthogonalen Orientierung leicht verdreht. Die Koordinationsgeometrie des Komplexes **12c** entspricht ähnlich wie in den anderen, beiden Derivaten nicht der eines idealen Tetraeders, sondern ist ungleichmäßig verzerrt. So misst der kleinste C-Ni-C-Winkel etwa 106° und der größte knapp 120° . Lediglich die in **12c** gemessenen C-Ni-P-Winkel weichen mit Werten von etwa 106° , 106.5° und 109.5° weniger stark vom idealen Tetraederwinkel ab. Der Ni-P-Abstand ist mit einem Wert von 2.1255(12) Å ebenfalls sehr kurz. Der mittlere Ni-C-Abstand ist im Rahmen der Messgenauigkeit gleich lang wie in Tetrakis(2,6-Dimethylphenylisonitril)-Nickel(0).⁶⁶

Die PC₃-Einheit im Phosphinliganden ist gegenüber der PC₃-Einheit im freien Liganden leicht pyramidalisiert. Mit einer Verlängerung des mittleren P-C-Bindungsabstandes um 0.006 Å und einer Reduktion des mittleren C-P-C-Winkels um etwa 0.4° gestaltet sich diese Pyramidalisierung allerdings weniger deutlich als in Komplex **12a**. (zur Deutung dieser Pyramidalisierung siehe Kap. 7.1).

In den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von Komplex **12c** erscheinen in der Nähe der Signale des 2,6-Dimethylphenylisonitril-Liganden einige Signale in schwacher Intensität, deren Ursprung nicht eindeutig geklärt ist. Zwischen den intensiven Signalen des 2,6-Dimethylphenylisonitrils und diesen Signalen schwächerer Intensität werden teilweise Kreuzpeaks im NOESY-Spektrum (NOESY = Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy) beobachtet. Möglicherweise handelt es sich hierbei um einen zweiten Signalsatz desselben Moleküls, der auf Grund einer konformativen Spannung und einer damit verbundenen Abweichung von der idealen C_{3v}-Symmetrie zustande kommt. Die Verzerrung könnte sich hierbei so wie in der Kristallstrukturanalyse darstellen: Zwei der 2,6-Dimethylphenyl-Reste ordnen sich mit ihrer Ringebene orthogonal zur Ni-P-Achse an, während der dritte Rest eine dazu leicht verdrehte Orientierung einnimmt. Für diese These spricht die korrekte EA von **12c**, die eine Verunreinigung durch andere Verbindungen ausschließt. Dagegen spricht allerdings, dass in diesem Fall insgesamt drei Signalsätze zu sehen sein müssten: ein Signalsatz für die zwei Liganden, welche sich orthogonal zur Ni-P-Achse orientieren, und zwei Signalsätze für den verdrehten Liganden. Des Weiteren wäre ein in Lösung vorliegendes Gleichgewicht zwischen **12c** und einem Tetrakis(Isonitril)-Nickel(0)-Komplex denkbar. In diesem Fall müsste die Verbindung **12c** mit freiem Isonitril-Liganden verunreinigt sein, was wiederum in Widerspruch zu den Ergebnissen der EA steht.

Die Synthese und Aufarbeitung von Komplex **12d**, in welchem drei Moleküle Cyclohexylisonitril und ein Molekül des BMe₂-verbrückten Phosphins **2** an das Nickel(0)-Zentrum binden, erfolgten in der gleichen Weise wie bei den zuvor beschriebenen Nickel-Komplexen. Die Charakterisierung dieses Komplexes **12d** erfolgte mittels NMR, Röntgen-Kristallstrukturanalyse, IR und EA. Einkristalle wurden aus einer bei +5°C gelagerten Toluol-Lösung erhalten.

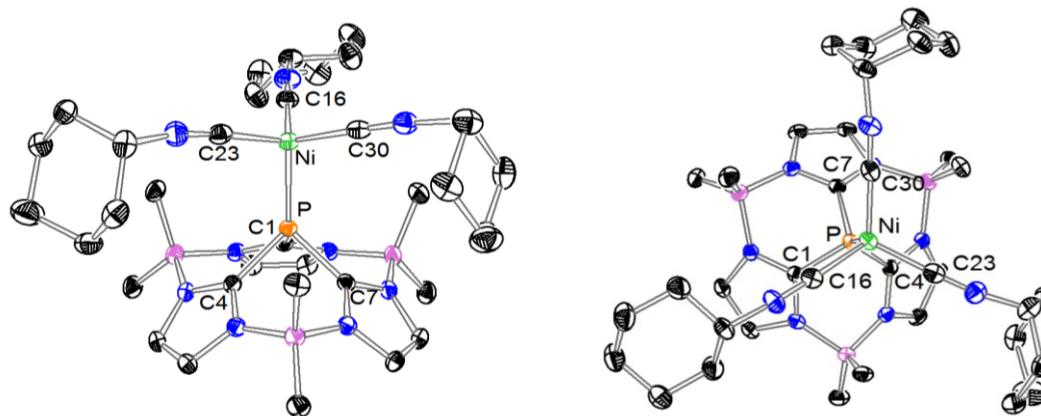


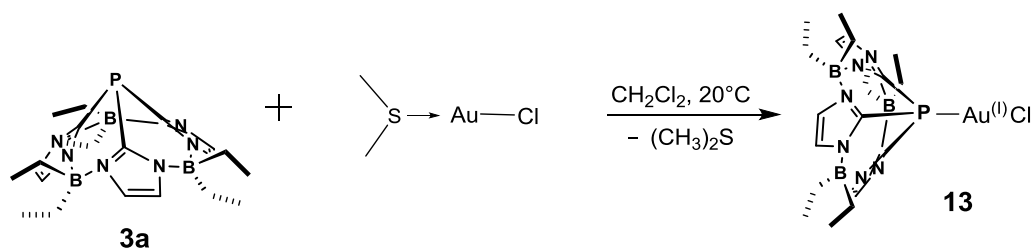
Abbildung 19: Molekulare Struktur von Komplex **12d** dargestellt aus zwei Perspektiven. Einer der drei Cyclohexyl-Ringe ist fehlgeordnet, was nicht gezeigt ist. Wasserstoffatome wurden um der Übersichtlichkeit willen weggelassen. Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Ni-P 2.1014(4), Ni-C16 1.8551(15), Ni-C23 1.8593(16), Ni-C30 1.8494(15), P-C1 1.8241(13), P-C4 1.8287(13), P-C7 1.8238(13). C1-P-C4 91.16(6), C7-P-C1 91.05(6), C7-P-C4 90.76(6), C16-Ni-C23 115.74(6), C30-Ni-C16 112.44(6), C30-Ni-C23 112.22(6), C16-Ni-P 102.25(4), C23-Ni-P 105.32(4), C30-Ni-P 107.78(4).

Der Ni-P-Bindungsabstand in Komplex **12d** ist mit 2.1014(4) Å unter Berücksichtigung der Messfehler genau so lang wie in Derivat **12a**, das den Diethylboryl-verbrückten Phosphinliganden trägt (Abbildung 19). Die PC₃-Einheit verhält sich wiederum ekliptisch zur NiC₃-Einheit, wobei zwei der drei Cyclohexyl-Reste in Richtung der Ni-P-Bindung „abknicken“. Die C-Ni-P-Winkel sind mit etwa 102°, 105° und 108° alle kleiner und die C-Ni-C-Winkel mit etwa 112°, 112.5° und 116° alle größer als der ideale Tetraederwinkel. Die Deformation der PC₃-Einheit gestaltet sich ähnlich wie in Komplex **12a**: Der P-C-Bindungsabstand verlängert sich um 0.007 Å und der CPC-Winkel reduziert sich um etwa 1.1° gegenüber dem unkoordinierten Phosphin-Liganden **2**.

Die NMR-Spektren von Komplex **12d** sind in guter Übereinstimmung mit denen von Komplex **12a**.

6.2 Herstellung eines achiralen Gold(I)-Komplexes

Raubenheimer et al. setzten verschiedene Tris(azolyl)phosphine mit Chloro-(tetrahydrothiophen)-gold(I) um, wobei der Schwefel-Ligand durch das Phosphin verdrängt wird.⁸ In der gleichen Weise wurde Phosphin **3a** mit Chloro(dimethylsulfid)-gold(I) in stöchiometrischem Verhältnis umgesetzt (Schema 11).



Schema 11: Synthese von Komplex **13** ausgehend von Phosphin **3a**

Das ^{31}P -NMR zeigt, dass die Koordination nicht quantitativ erfolgt. Deshalb wurde der quantitative Umsatz durch Einsatz eines Überschusses an Gold-Vorläufer-Komplex erzwungen. Der überschüssige Vorläufer-Komplex wurde dann durch Kühlen der DCM-Lösung ausgefällt und rückgewonnen. Der Komplex **13** wurde mit einer Ausbeute von 47% isoliert. Die Charakterisierung erfolgte mittels NMR und XRDA. Die EA bestätigte außerdem die korrekte Zusammensetzung. Durch Kontakt mit Luft erfolgt die Zersetzung von Komplex **13** und macht sich durch eine Verdunkelung des farblosen Feststoffs bemerkbar. Sie tritt in festem Zustand erst nach ein paar Tagen auf, in gelöstem Zustand allerdings schneller.

Die Röntgen-Strukturanalyse von Komplex **13** zeigt wie erwartet einen zweifach koordinierten Gold-Komplex mit einem etwas von der idealen, linearen Geometrie abweichenden Cl-Au-P-Winkel von $174.07(4)^\circ$ (Abbildung 20). Das von Raubenheimer et al. synthetisierte Chloro[tris(1N-methyl-imidazol-2-yl)phosphin]gold(I) reicht mit einem entsprechenden Winkel von $178.59(5)^\circ$ etwas näher an die ideale, lineare Geometrie heran. Der Au-P-Abstand in Komplex **13** ($2.1939(13) \text{ \AA}$) ist signifikant kürzer als derselbe, in Chloro[tris(1N-methyl-imidazol-2-yl)phosphin]gold(I) bestimmte Abstand ($2.218(1) \text{ \AA}$). Dieser kurze Au-P-Bindungsabstand deutet, wie bereits bei den Nickel-Komplexen in Kap. 6.1 erwähnt wurde, auf einen vergleichsweise hohen Anteil an s-Charakter in der Au-P-Bindung hin.

Die PC_3 -Einheit im Phosphin-Liganden erfährt nach Koordination an ein Gold(I)-Zentrum eine geometrische Änderung, die sich genau umgekehrt zur geometrischen Änderung in den

bereits beschriebenen Nickel-Komplexen verhält. So weiten sich die CPC-Winkel im Mittel um etwa 3° auf, während sich die P-C-Bindungslänge im Schnitt um etwa 0.03 \AA verkürzt.

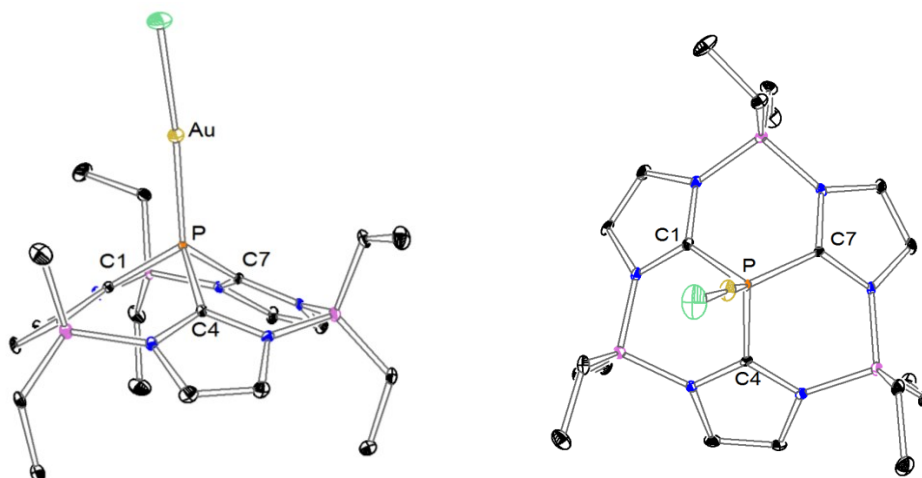


Abbildung 20: Molekulare Struktur von Komplex **13** dargestellt aus zwei Perspektiven. Ein Molekül CH_2Cl_2 ist in die asymmetrische Einheit eingeschlossen, aber nicht abgebildet. Wasserstoffatome wurden um der Übersichtlichkeit willen weggelassen. Ausgesuchte Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$): P-Au $2.1939(13)$; Au-C11 $2.2684(14)$; P-Au-C11 $174.07(4)$; C4-P-C1 $95.25(15)$; C7-P-C1 $96.02(15)$; C7-P-C4 $95.70(15)$.

Im ^1H -NMR-Spektrum von Komplex **13** werden die chemisch äquivalenten Protonen am Imidazol-Rückgrat als Singulett bei 7.2 ppm mit einer relativen Intensität von 6 beobachtet.

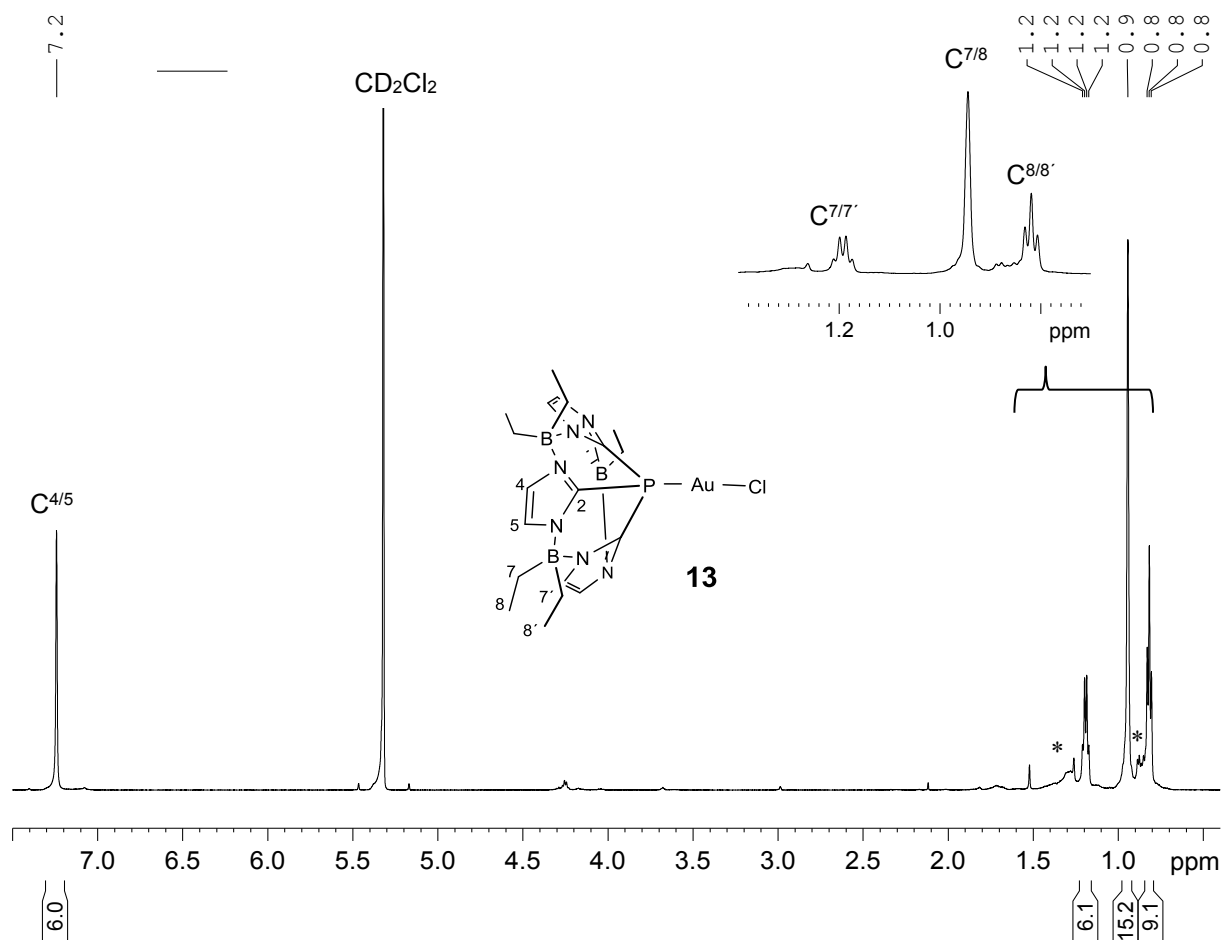


Abbildung 21: ^1H -NMR-Spektrum von Komplex **13** (600 MHz, CD_2Cl_2). * Pentan.

Eine der beiden Bor-gebundenen Ethylgruppen ergibt eine Triplet-Quartett-Kombination bei 0.80 bzw. 1.19 ppm, während bei der anderen Ethylgruppe die chem. Verschiebung zufällig isochron ist, so dass ein Singulett mit der Intensität 15 (d. h. $3 \times \text{C}_2\text{H}_5$) resultiert (Abbildung 21). Auch im ^{13}C -NMR liegen die beiden Signale dieser Ethylgruppe nahezu an der gleichen Stelle, sind aber wegen deren unterschiedlicher Linienbreite beide erkennbar (siehe Abbildung 22, Signal bei 9.8 ppm).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von Komplex **13** wird das bei 133.7 ppm erscheinende Dublett C^2 zugeordnet. Die $^1J(\text{C}-\text{P})$ -Kopplungskonstante ist mit einem Wert von 84 Hz deutlich größer als in den Nickel-Komplexen (ca. 25-30 Hz).

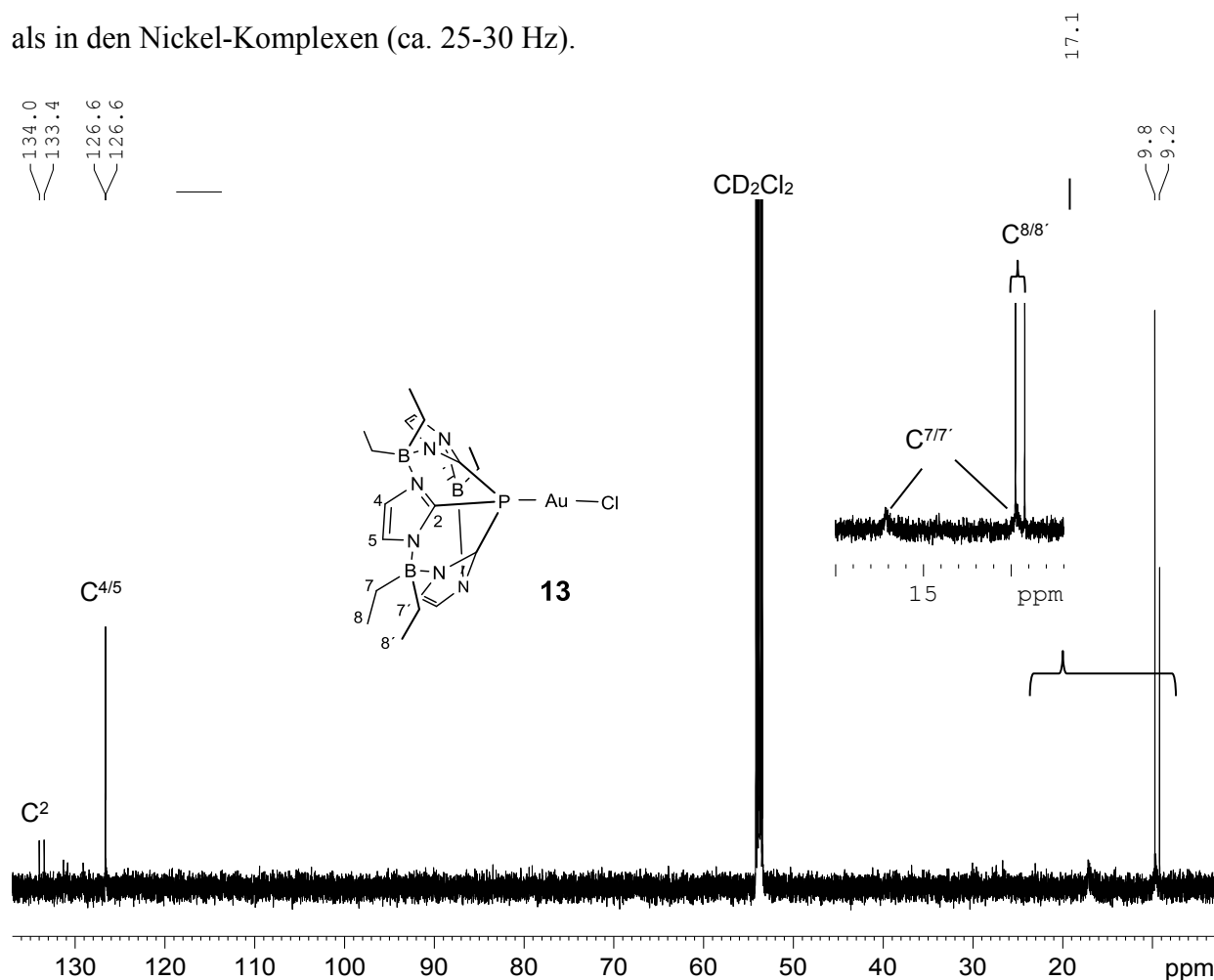


Abbildung 22: ^{13}C -NMR-Spektrum von Komplex **13** (151 MHz, CD_2Cl_2).

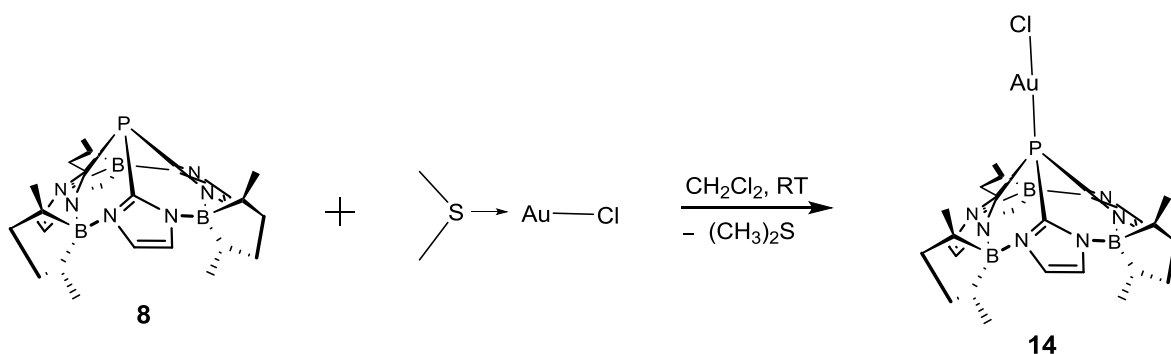
Auch die $^3J(\text{C}-\text{P})$ -Kopplungskonstante des Dubletts von $\text{C}_{4/5}$ ist mit einem Wert von 6 Hz vergleichsweise hoch. Die beiden Methylgruppen werden als schmale Singuletts bei 9.8 und 9.2 ppm detektiert. Dabei sind die beiden Signale nicht gleich intensiv, da eines mit einem verbreiterten Signal, welches von einer Methylengruppe erzeugt wird, zusammen fällt. Das breite Signal der anderen Methylengruppe erscheint bei 17.1 ppm (Abbildung 22).

Im ^{31}P -NMR verschiebt sich das Signal des Phosphins **3a** nach Koordination an Gold(I) um $\Delta\delta = +45.2$ ppm ins tiefere Feld. Ähnlich verhält es sich mit Tris(1-N-methyl-imidazol-2-yl)phosphin, dessen ^{31}P -NMR-Signal sich nach Koordination an das Gold(I) um $\Delta\delta = +40.2$ ppm verschiebt.⁸ Obwohl das ^{31}P -Atom an den Quadrupolkern Gold gebunden ist, ist das entsprechende Signal von Komplex **13** schmal. Dies hängt mit dem sehr hohen

Quadrupolmoment von ^{197}Au und der daraus folgenden sehr schnellen Relaxation des Goldkerns zusammen, wodurch die Kopplung ausgemittelt wird.

6.3 Herstellung eines chiralen Gold(I)-Komplexes

In Analogie zu dem achiralen Gold-Komplex **13** wurde anschließend die Herstellung von C_3 -symmetrischen Gold-Komplexen durch Einsatz der entsprechenden Phosphine versucht. Genauso wie bei der Synthese von **13** wurde ein Überschuss an Gold-Vorläufer-Komplex eingesetzt, um eine quantitative Koordination des Phosphins zu forcieren (Schema 12).



Schema 12: Synthese von Gold-Komplex **14** ausgehend von Phosphin **8**

Zuerst wurde das Borolan-verbrückte Phosphin **8** mit Chloro(dimethylsulfid)-gold(I) zur Reaktion gebracht.

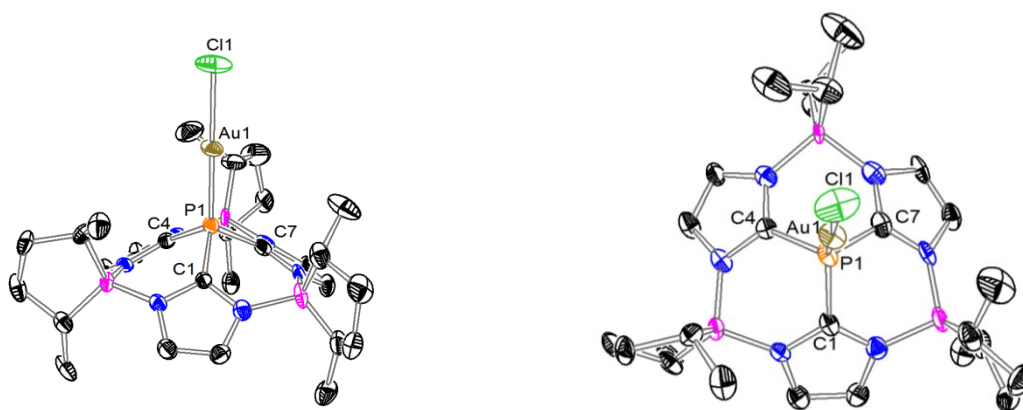


Abbildung 23: Eine der beiden unabhängigen Strukturen von **14** dargestellt aus zwei Perspektiven. Die asymmetrische Einheit enthält neben den zwei, unabhängigen Strukturen auch noch drei Moleküle CH_2Cl_2 . Wasserstoffatome wurden um der Übersichtlichkeit willen weggelassen. Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$) [Werte in eckigen Klammern beziehen sich auf die andere, unabhängige Struktur in der asymmetrischen Einheit]: Au1-Cl1 2.278(3) [Au51-Cl51 2.267(3)]; Au1-P1 2.202(3) [Au51-P51 2.199(3)]; P1-Au1-Cl1 174.91(11) [P51-Au51-Cl51 175.84(11)]; C1-P1-C4 96.4(4); C1-P1-C7 94.9(5); C7-P1-C4 96.2(4) [C51-P51-C54 96.4(5), C51-P51-C57 94.9(4), C54-P51-C57 95.3(4)].

Ähnlich wie in Komplex **13** verschiebt sich das Signal im ^{31}P -NMR nach der Koordination um $\Delta\delta = +46.3$ ppm ins tiefere Feld. Hingegen anders als im Falle des achiralen Analogons **13** konnte Komplex **14** nur mit einer sehr niedrigen Ausbeute isoliert werden (8%) und stellte sich zudem als empfindlicher gegenüber Luft und Licht heraus. Dies ist überraschend, da sich die Struktur von Komplex **14** von der Struktur von Komplex **13** nur dadurch unterscheidet, dass die beiden Ethylketten am Boratom über eine $(\text{CH}_2\text{-CH}_2)$ -Brücke miteinander verknüpft sind. Durch Kühlen einer gesättigten Hexan/DCM-Lösung der Verbindung **14** auf -30°C wurden Einkristalle erhalten, die sich für eine XRDA eigneten. Die XRDA bestätigte die Bildung des gewünschten, C_3 -symmetrischen Gold-Komplexes (Abbildung 23). Er kristallisiert in der Raumgruppe $P 2_1$ in zwei unabhängigen, sehr ähnlichen Strukturen. Nach meinem Wissen ist dies der erste Bericht über einen C_3 -symmetrischen Monophosphin-Gold-Komplex. Die P-Au-Bindungslänge ist mit $2.202(3)$ Å ähnlich der in Komplex **13**. Gleichmaßen wie in Komplex **13** wird der CPC-Winkel im Liganden **14** nach der Koordination um etwa 3° aufgeweitet und der P-C-Abstand um etwa 0.027 Å verkürzt.

Die NMR-Spektren von Komplex **14** werden auf den nachfolgenden Seiten dargestellt und diskutiert.

Im $^1\text{H-NMR}$ von Komplex **14** werden zwei Dubletts, die jeweils bei 0.89 und 1.02 ppm erscheinen, den beiden Methylgruppen am Borolan zugeordnet. Die beiden Multipletts bei 1.25-1.35 und 1.45-1.55 ppm werden den beiden CH -Protonen zugeordnet. Die zwei Methylengruppen erzeugen ebenfalls Multipletts bei 1.55-1.65 und 2.0-2.2 ppm mit einem Gesamtintegral von 4H bezogen auf ein Molekülfragment, welches sich bedingt durch die C_3 -Achse dreimal im Molekül wiederholt. Die beiden am Imidazol-Rückgrat befindlichen Protonen erscheinen bei 7.25 und 7.45 ppm (Abbildung 24).

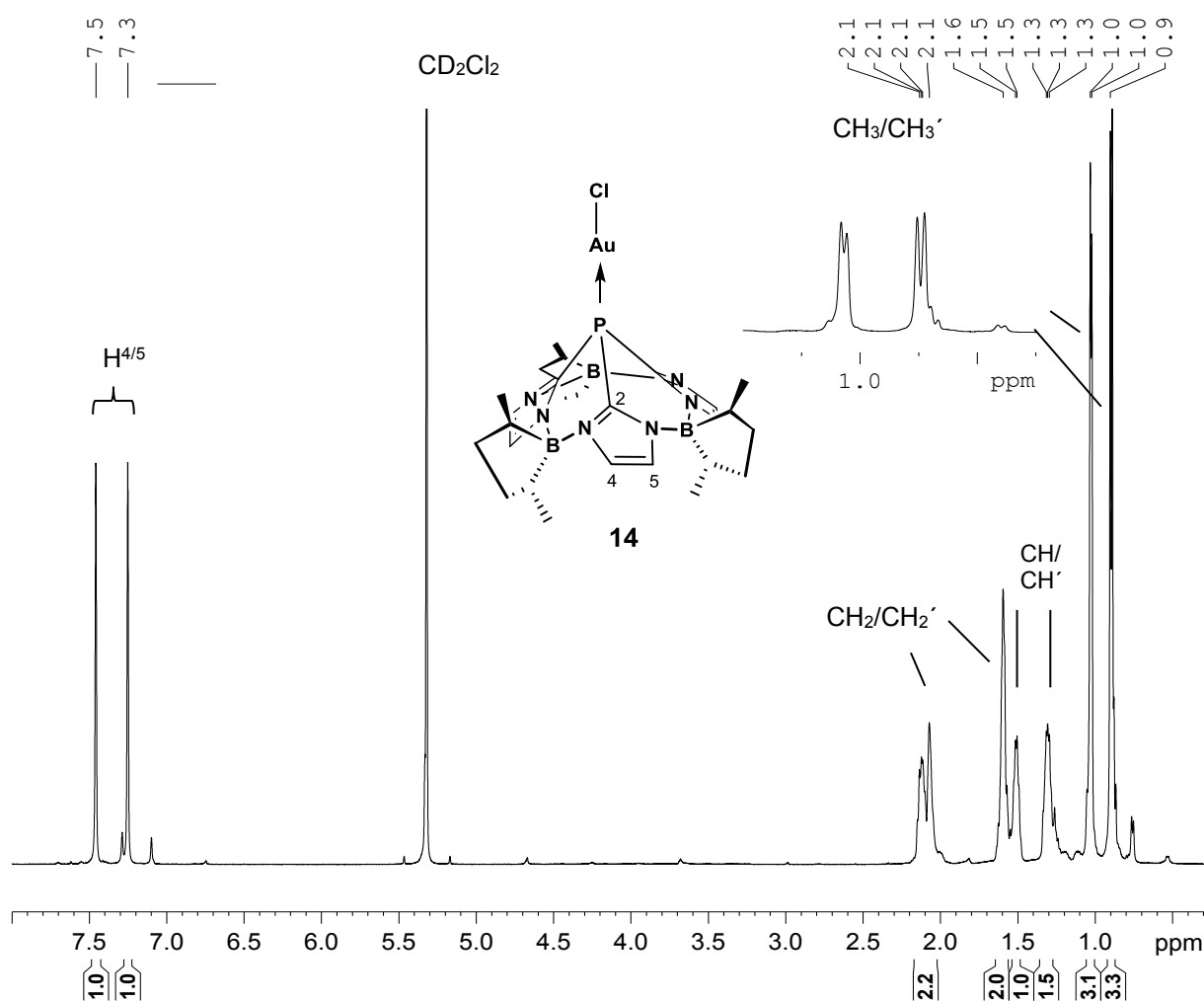


Abbildung 24: $^1\text{H-NMR}$ von **14** (600 MHz, CD_2Cl_2). Die Integrale beziehen sich auf ein Molekülfragment, welches wegen der C_3 -Achse dreimal im Molekül vorkommt.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erscheinen die beiden Methylgruppen des Borolanrings relativ weit entfernt voneinander bei 14.27 und 21.89 ppm als schmale Singulets. Hingegen unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen der beiden Methylengruppen nur wenig und erscheinen bei 34.3 und 34.6 ppm. Die zum Boratom benachbarten C-Atome erzeugen auf Grund der Quadrupolkern-Kopplung zwei stark verbreiterte Signale bei etwa 24.5 und

27.8 ppm. Die C-Atome am Imidazol-Rückgrat werden bei 126.83 und 126.84 ppm detektiert. Sie spalten wegen der 3J -Kopplung zum ^{31}P -Atom in zwei Dubletts mit einer jeweiligen Konstante von 6 Hz auf. Gleichfalls kann das C^2 -Atom am Imidazol-Ring einem Dublett bei 134.3 ppm zugeordnet werden. Diese $^1J(\text{C-P})$ -Konstante beträgt 85 Hz. Außerdem sind in den beiden Spektren von **14** noch schwache Signale von freiem Phosphin-Liganden sichtbar (Abbildung 25).

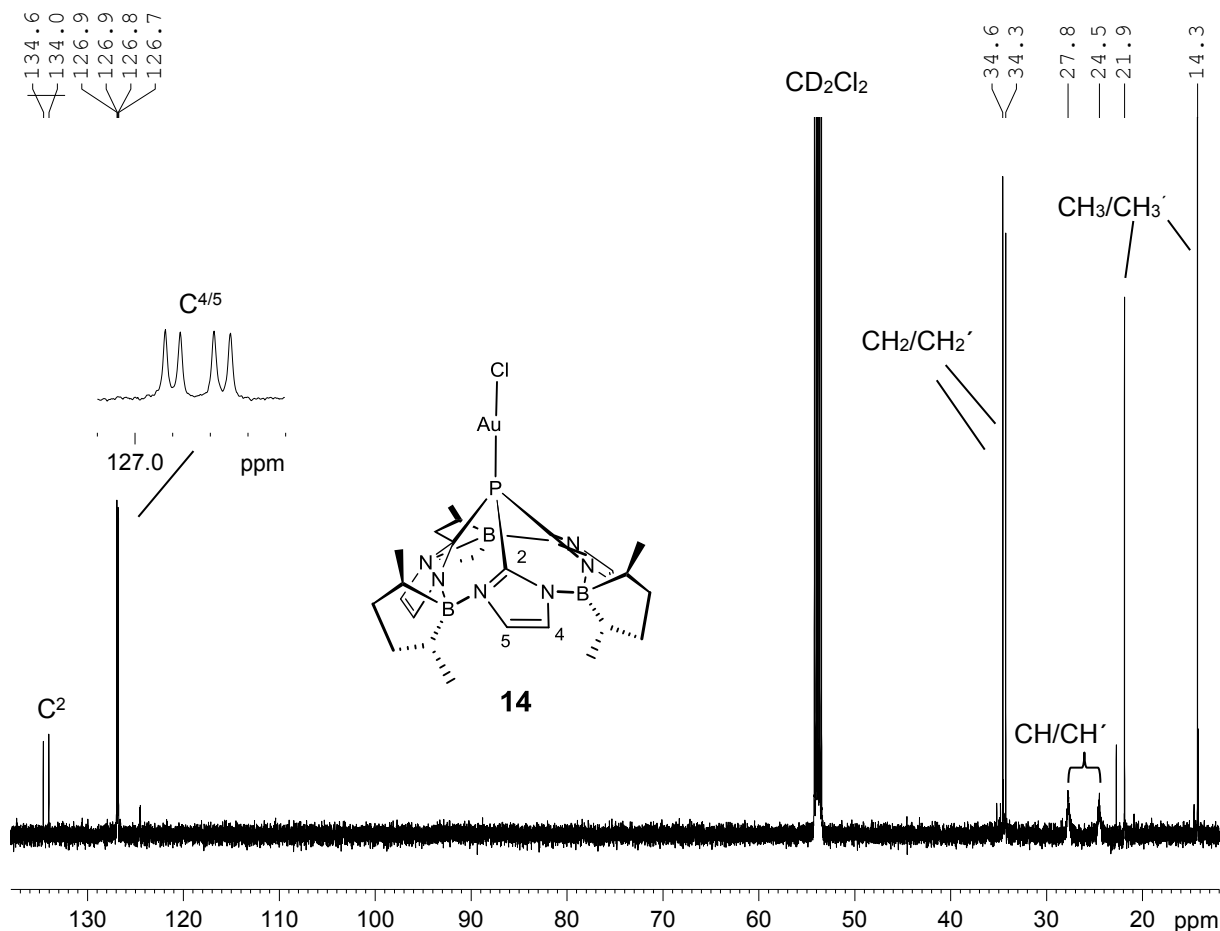
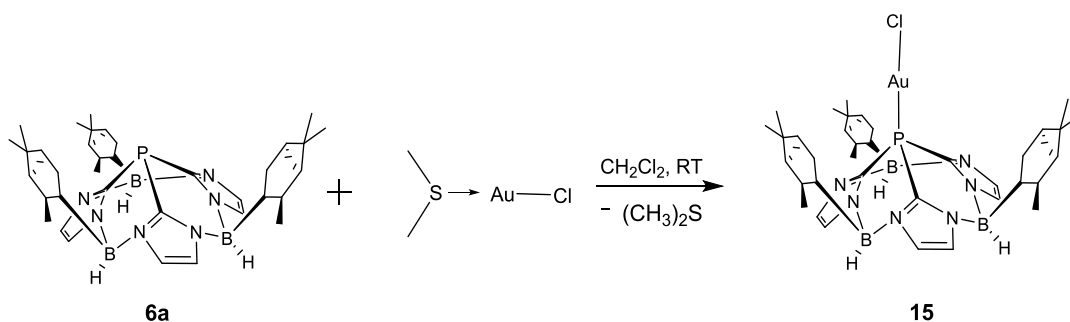


Abbildung 25: ^{13}C -NMR von **14** (151 MHz, CD_2Cl_2).

Der augenfälligste Unterschied zwischen den ^{13}C -NMR-Spektren des Phosphin-Komplexes **14** gegenüber dem unkoordinierten Phosphin **8** sind die Kopplungskonstanten. In Phosphin **8** spaltet das Signal einer Methylgruppe auf Grund einer $^5J(\text{C-P})$ -Kopplung zu einem Dublett auf. Nach Koordination an das Gold(I)-Zentrum wird aus diesem Signal ein Singulett. Umgekehrt verhält es sich mit $^3J(\text{C-P})$ von $\text{C}^{4/5}$ und mit $^1J(\text{C-P})$ von C^2 . Diese Kopplungskonstanten vergrößern sich um den Faktor von ungefähr 6 bzw. 9 nach Koordination an das Gold(I)-Zentrum. Zudem verschiebt sich das C^2 -Dublett um etwa 9 ppm zu höherem Feld. Die Änderungen im ^1H -NMR sind weniger signifikant.

Anschließend wurde das Isopinocampheylboryl-verbrückte Phosphin **6a** mit einem Überschuss an Chloro(dimethylsulfid)-gold(I) umgesetzt (siehe Schema 13). Die NMR-Spektren deuten auf die Bildung des gewünschten Komplexes **15** hin.

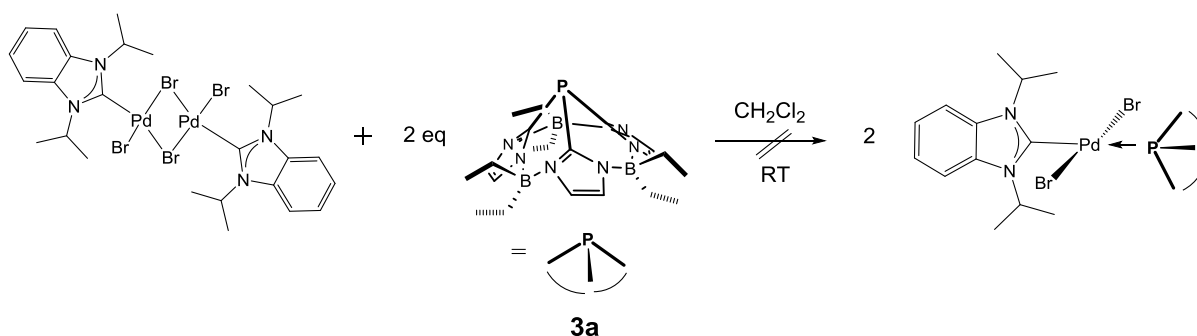


Schema 13: Synthese von Gold-Komplex **15** ausgehend von Phosphin **6a**

Die durch Koordination des Goldfragments induzierten Änderungen in den NMR-Spektren in **15** sind vergleichbar mit den Änderungen in **13** und **14**. Die Struktur konnte allerdings nicht durch eine XRDA bestätigt werden, da alle Kristallisationsversuche für eine XRDA ungeeignete, nadelförmige Kristalle lieferten.

6.4 Versuchte Herstellung von Pd-Komplexen

Es wurden verschiedene Palladium(0)- sowie Palladium(II)-Quellen zur Herstellung von Pd-Komplexen eingesetzt. Mit dem in Schema 14 dargestellten Carben-Palladium(II)-Komplex ging Phosphin **3a** im Gegensatz zu den von Huynh et al. eingesetzten Trisalkyl- bzw. Trisarylphosphinen keine Reaktion ein.⁶⁷



Schema 14: Versuchte Synthese eines NHC-Palladium-Phosphin-Komplexes in Anlehnung an eine Vorschrift von Huynh et al.⁶⁷

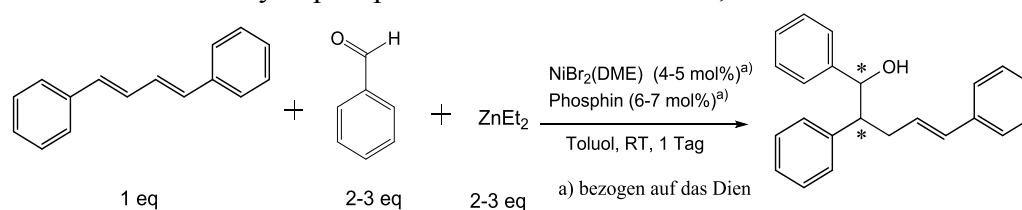
Mit dem BH₂-verbrückten Phosphin **1** anstelle von Phosphin **3a** und dem genannten Palladium-Vorläufer-Komplex findet eine allmähliche Zersetzung des Phosphin-Liganden statt.

Ebenfalls zeigte Phosphin **3a** keine Reaktion mit Allylpalladium(II)chlorid-Dimer ($(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2$), Bis(dibenzylidenaceton)-palladium(0) und Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0).

6.5 Untersuchung der Komplexe auf katalytische Aktivität

Die hier dargestellte Ligandenklasse der boryl-verbrückten Tris(imidazolyl)phosphine wurde in drei verschiedenen, katalytischen Anwendungen auf Aktivität getestet. Die katalytischen Anwendungen wurden nach folgenden Kriterien aus der Literatur ausgesucht: Das katalytisch aktive Metall sollte ein spätes Übergangsmetall sein, die Edukte sollten kommerziell erhältlich sein, der Phosphinligand sollte sich in situ einsetzen und die erzielte Dia- und Enantioselektivität sollte sich auf einfachem Wege, wie beispielsweise Auftrennung des Produktgemisches über einer chiralen HPLC, überprüfen lassen.

Bei der ersten, katalytischen Anwendung handelt es sich um eine Nickel(0)-katalysierte Kupplung von Benzaldehyd mit *trans-trans*-1,4-Diphenylbutadien zu einem bishomoallylischen Alkohol. Als Co-Katalysator dient hierbei Diethylzink, welches den Nickel(II)-Vorläufer-Komplex in situ zu Nickel(0) reduziert.⁶⁸ Da bei dieser Kupplungsreaktion zwei chirale Zentren entstehen, ist bei dieser Reaktion die Bildung von insgesamt vier Isomeren möglich, die sich wiederum in zwei Enantiomerenpaare unterteilen. Eine Dia- und Enantioselektivität in dieser Katalyse ist bereits mit mehreren Phosphinliganden, wie z. B. mit den substituierten Spirobiindan-Phosphoramiditen⁶⁹ von Zhou et al. und den Cyclophosphazanen von Gade et al.⁷⁰, erreicht worden.



Schema 15: Nickel(0)-katalysierte Kupplung von Benzaldehyd und *trans-trans*-1,4-Diphenylbutadien.^{68, 69} Die Abkürzung DME in $\text{NiBr}_2(\text{DME})$ steht für Dimethoxyethan.

Schema 15 zeigt die Nickel(0)-katalysierte Kupplung mit den Bedingungen wie sie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt worden ist. Das aufgearbeitete Produktgemisch wurde mittels chiraler HPLC aufgetrennt und an einem angeschlossenen UV-Detektor analysiert. Als Referenz wurde die Katalyse ohne Phosphinligand getestet. In diesem Fall wurde keine Produktbildung beobachtet. Als zweite Referenz wurde die Katalyse mit PPh_3 durchgeführt,

in welchem Falle alle vier Isomere in ungefähr gleichem Verhältnis entstanden. Mit dem BEt₂-verbrückten Phosphinliganden **3a** entstanden nur zwei der vier Isomere, was bedeutet, dass mit diesem Liganden die Katalyse diastereoselektiv verläuft. Auch die Umsetzung zum Kupplungsprodukt wurde bei der Reaktion mit Phosphin **3a** auf einen höheren Wert bestimmt (ca. 90%) als bei der Reaktion mit PPh₃ (ca. 80%). Allerdings zeigte das ¹H-NMR-Spektrum im ersteren Fall auch die Entstehung von mehr Nebenprodukten. Ebenso wurden die chiralen Phosphine **6a**, **6b**, **6c**, **6d** und **8** in dieser Katalyse eingesetzt. In allen Fällen wurde eine Diastereoselektivität, aber keine Enantioselektivität festgestellt. Dass auch das Phosphin **6b** eine Diastereoselektivität in der Reaktionsführung bewirkt, ist zunächst überraschend, da bei diesem Isomer die chiralen Isopinocampheyl-Reste *entgegen* Richtung des Phosphoratoms und somit auch entgegen Richtung des katalytisch aktiven Metallzentrums orientiert sind.

Tabelle 1: Ergebnisse aus der Nickel(0)-katalysierten Kupplung eines Aldehyds mit *trans*-, *trans*-, 1,4-Diphenylbutadien. Die Katalysen wurden unter den in Schema **15** angegebenen Bedingungen durchgeführt. Die Stereoselektivität wurde durch Auftrennung des Produktgemischs über einer chiralen HPLC und anschließender UV-Absorptionsspektroskopie bestimmt. Details dazu können Ref. 69 entnommen werden. Die Umsetzung wurde aus dem ¹H-NMR-Spektrum des aufgearbeiteten Produktgemischs bestimmt. Hierbei wurden die Integral-Verhältnisse von Dien zu Kupplungsprodukt bestimmt.

Phosphin bzw. P(ImBR) ₂ ₃	Aldehyd	Reaktionszeit	Diast.	Enant.	Umsetzung
Phosphin = PPh ₃	Ph-CH=O	1 Tag	nein	-	zu ca. 80%
R = Et (3a)	Ph-CH=O	1 Tag	ja	-	zu ca. 90 %
R = H, Isopinocampheol (6a)	Ph-CH=O	1 Tag	ja	nein	nur in Spuren
	Ph-CH=O	1 Woche	ja	nein	> 95% ^{a)}
	3-Methyl-Benzaldehyd	3 Tage	ja	nein	> 90%
R = H, Isopinocampheol (6b)	Ph-CH=O	3 Tage	ja	nein	zu ca. 50%
		1 Tag	ja	nein	zu ca. 70% ^{b)}
R = H, Isopinocampheol (6c)	Ph-CH=O	1 Woche	ja	nein	> 90 % ^{a), b)}
R = H, Isopinocampheol (6d)	Ph-CH=O	1 Woche	ja	nein	zu ca. 80%
R = H, Isopinocampheol (6d)	Ph-CH=O	1 Woche	ja	nein	zu ca. 75%
R = 2,5-Dimethylborolan (8)	Ph-CH=O	1 Tag	ja	nein	nur in Spuren

a) Das ¹H-NMR zeigt neben der Entstehung des gewünschten Produkts auch noch die Bildung diverser Nebenprodukte. b) Das ³¹P-NMR zeigt eine partielle Isomerisierung zu **6a**.

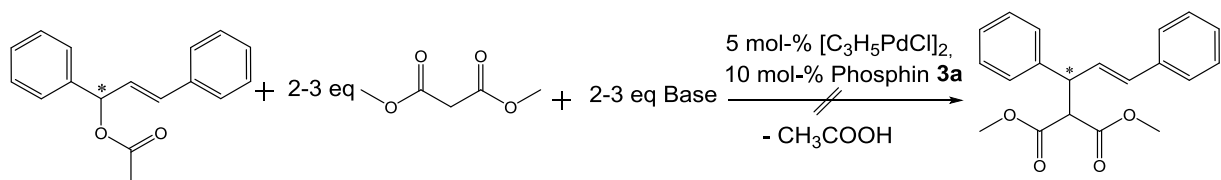
Dies erklärt sich nach Betrachtung des ³¹P-NMR-Spektrums der Produktmischung: Es zeigt eine partielle Isomerisierung zum thermodynamisch günstigsten Isomer **6a**. Anschließend wurde versucht bei Verwendung von **6a** eine Enantioselektivität durch Verlängerung der Reaktionszeit sowie durch Austausch des eingesetzten Aryl-Aldehyds zu bewirken. Beides führte nicht zum gewünschten Ergebnis.

Des Weiteren wurden die hier beschriebenen Phosphinliganden in der Palladium-katalysierten, allylischen Alkylierung eingesetzt. Als Substrat dient ein cyclisches oder acyclisches En-Molekül mit einer sich in der allylischen Position befindlichen Acyloxy-Gruppe. Im Gegensatz zu der zuvor untersuchten Nickel(0)-katalysierten Kupplungsreaktion ist das Substrat chiral und wird in Form seines Racemats eingesetzt. Standardmäßig wird das *trans*-(±)-1,3-Diphenylallylacetat eingesetzt. Es hat den Vorteil, dass nur zwei sich zueinander enantiomer verhaltende Isomere und keine weiteren Diastereomere entstehen können. Im Jahre 1996 betrug nach einer Recherche von B. M. Trost und D. L. Van Vranken⁷¹ die Zahl an chiralen Phosphinliganden, welche eine asymmetrische Induktion in der Pd-katalysierten, allylischen Alkylierung von 1,3-Diphenylallylacetat zeigten, etwa 30.^[1] Bei der Mehrheit dieser Liganden handelt es sich um zweizählige P,P- oder P,N-Liganden. Im Jahre 2001 konnte auch mit einem monodentaten, C₃-symmetrischen Phosphinliganden eine asymmetrische Induktion in dieser Reaktion gezeigt werden. Wie bereits in Kapitel 1 erwähnt, erzielte die Gruppe von M. T. Powell mit Tris(aryl-3,5-di(ethyl(alkoxy)))phosphinen in dieser Reaktion Enantioselektivitäten von bis zu 82%.³⁰

In dieser Arbeit wurde die Alkylierung von *trans*-(±)-1,3-Diphenylallylacetat stets mit Dimethylmalonat als Nucleophil und Allylpalladium(II)chlorid-Dimer ((η^3 -C₃H₅)₂Pd₂Cl₂) als Vorläufer-Komplex durchgeführt. Die Base, das Lösemittel sowie Reaktionstemperatur und -dauer wurden variiert (Schema 16).^[2] Zunächst wurde die Reaktion unter Abwesenheit eines Phosphinliganden durchgeführt. Nach Analyse des wässrig aufgearbeiteten Reaktionsgemischs mittels NMR und HPLC konnte ähnlich wie bei der zuvor beschriebenen Nickel(0)-Katalyse keine Produktbildung beobachtet werden. Dann wurde der achirale Phosphinligand **3a** eingesetzt. Bei allen gewählten Variationen der Reaktionsbedingungen konnte entweder gar keine Produktbildung oder nur Produktbildung in Spuren beobachtet werden. Aus diesem Grunde wurde auf weitere Untersuchungen mit den chiralen Phosphin-Derivaten verzichtet.

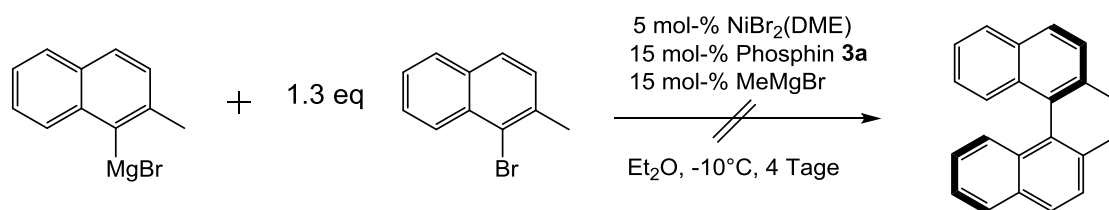
^[1] Die genaue Anzahl variiert je nachdem, ob Derivate eines Liganden, die sich nur durch Substituenten am Liganden-Rückgrat unterscheiden, einzeln gezählt werden oder nicht.

^[2] Eingesetzte Basen: N,O-Bis(trimethylsilyl)acetamid in CH₂Cl₂ bei 0°C/1 Tag, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-en in CH₂Cl₂ bei 0°C/1 Tag, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan in THF bei RT/mehrere Tage, Natriumhydrid in THF und NaH zusammen mit 15-Kronenether-5 jeweils in THF bei RT/mehrere Tage.



Schema 16: Pd-katalysierte, allylische Alkylierung von *trans*-(±)-1,3-Diphenylallylacetat⁷¹ mit Phosphin **3a**. Eingesetzte Base, Lösemittel, Reaktionstemperatur und -dauer wurden variiert.^[2]

Des Weiteren wurde das Phosphin **3a** in der von Hayashi et al. beschriebenen, Nickel-katalysierten, asymmetrischen Kreuzkupplung eingesetzt.⁷² Die Bildung des axial chiralen 2,2'-Dimethyl-1,1'-Binaphthalins aus 1-Bromo-2-Methyl-Naphthalin und dem daraus abgeleiteten Grignard konnte nicht beobachtet werden. Die katalytische Reaktion ist in Schema 17 dargestellt.



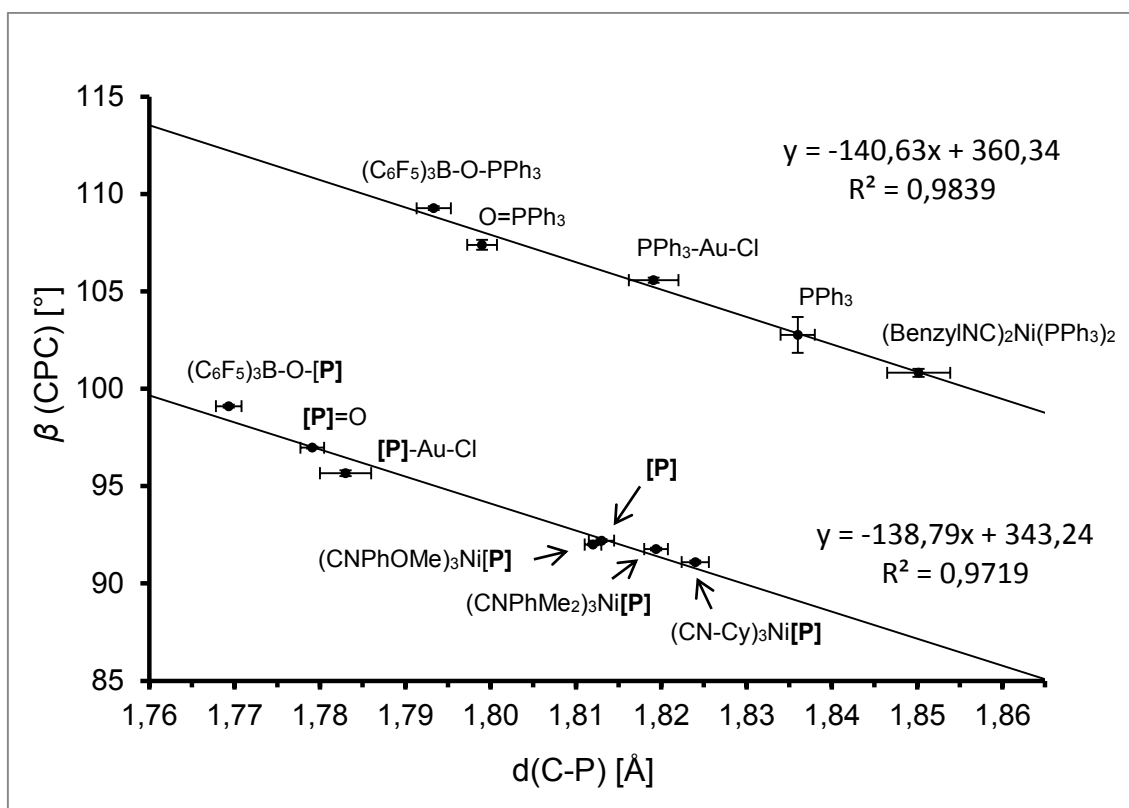
Schema 17: Nickel-katalysierte Kreuzkupplung von 1-Bromo-2-Methyl-Naphthalin und daraus abgeleitetem Grignard⁷² mit Phosphin **3a** als Liganden.

7 Untersuchungen zur Donorfähigkeit von P(ImBR₂)₃-Liganden

7.1 Deformation der PC₃-Einheit in den boryl-verbrückten Phosphenen und ihren Komplexen

Die Gruppe von Orpen et al. analysierte etwa 1300 publizierte Röntgen-Kristall-Strukturen, welche Triphenylphosphin-Fragmente der allgemeinen Zusammensetzung ZPPh₃ (Z = Übergangsmetall, H⁺, R⁺, O etc.) enthalten, in Hinblick auf die geometrische Verzerrung der PC₃-Einheiten.⁷³ Dabei beobachteten sie eine strenge, negative Korrelation zwischen dem mittleren P-C-Abstand, d , und dem mittleren CPC-Winkel, β . Stark σ -bindende Substrate Z (wie z. B. H⁺, R⁺ (R = alkyl), O etc.) sind mit einem kleinen Abstand d (1.79-1.80 Å) und einem großen Winkel β (107-110°) verbunden. Für Z = Übergangsmetall werden größere Abstände d (ca. 1.83 Å) und kleinere Winkel β (102-104°) beobachtet.

Orpen et al. entwarfen zur Erklärung dieser Beobachtungen ein qualitatives Molekül-Orbital-Modell. Entsprechend diesem Modell wird die Verzerrung der PX₃-Einheit (X = irgendein Substituent) von planarer (D_{3h}) in Richtung pyramidalen Geometrie (C_{3v}) begleitet von der Destabilisierung der P-X- σ -Bindungsorbitale, da die Orbital-Überlappung erschwert ist, wenn das X-Atom des Substituenten sich aus der Ebene der 3p_x- und 3p_y-Orbitale des Phosphoratoms herausbewegt. Gleichzeitig werden das HOMO, das als das freie Elektronenpaar am Phosphoratom angesehen werden kann, und die LUMOs, welche sich primär aus P-X- σ^* - und sekundär aus 3d-Orbitalen zusammensetzen und für die π -Akzeptoreigenschaften des Phosphins verantwortlich sind, stabilisiert. Deshalb wird die Koordination eines Phosphins an eine π -Donor-Spezies Z eine verstärkte Population der LUMOs und eine verminderte Population der P-A- σ -Bindungsorbitale bewirken. Folglich müssen im Falle eines starken Z-P- π -Bindungscharakter β klein und d groß sein. Der umgekehrte Fall tritt ein, wenn Z ein σ -Akzeptor ist: Das HOMO und die LUMOs sind destabilisiert, während die P-A- σ -Bindungsorbitale begünstigt werden. Dies führt zu einem größeren β und einem kleineren d verglichen mit freiem Triphenylphosphin.



Grafik 1: Korrelation zwischen dem mittleren CPC-Winkel β und dem mittleren P-C-Bindungsabstand d aller Addukte/Komplexe des BEt₂-verbrückten Tris(imidazolyl)phosphins **3a** (repräsentiert durch [P]; **untere Gerade**) und aller Addukte/Komplexe von PPh₃ (**obere Gerade**). Die Standardabweichungen sind durch Fehlerbalken gekennzeichnet. Für beide Geraden sind jeweils die Geradengleichung und das Bestimmtheitsmaß R^2 angegeben.

Ebenso konnte für das BEt₂-verbrückte Phosphin **3a**, das Phosphinoxid **3b**, und für die damit hergestellten Addukte bzw. Komplexe eine lineare Korrelation zwischen dem mittleren CPC-Winkel β und der mittleren P-C-Bindungslänge d gefunden werden. Das Bestimmtheitsmaß R^2 liegt bei 0,9719 (siehe untere Gerade in Grafik 1).

Die Oxidation von Phosphin **3a** zu Phosphinoxid **3b** führt zu einer Aufweitung des CPC-Winkels um etwa 4,8° (im Mittel), während der P-C-Bindungsabstand im Mittel um etwa 0,034 Å verkürzt ist. Eine Planarisierung der PC₃-Einheit findet auch bei Koordination von Phosphin **3a** an ein Gold-Zentrum statt. Hierbei weitet sich der CPC-Winkel um 3,0° auf und die P-C-Bindungen verkürzen sich um 0,03 Å gegenüber dem ungebundenen Phosphin, was zeigt, dass der Anteil an σ -Charakter in der Au-P-Bindung geringer ist als in einer P=O-Bindung. Die σ -Donation vom Phosphor- zum Sauerstoffatom kann verstärkt werden, indem das Sauerstoffatom an das stark Lewis-saure Tris-(pentafluorophenyl)-boran (B(C₆F₅)₃)

koordiniert wird. In diesem Falle erreicht der durchschnittliche CPC-Winkel ein Maximum von 99.1° und der mittlere P-C-Bindungsabstand ein Minimum von 1.764 \AA .

Die Grafik zeigt auch, dass die Koordination von Phosphin **3a** an ein $\text{Ni}^0(\text{CNPhOMe})_3$ -Fragment praktisch keine Veränderung in der PC_3 -Einheit bewirkt. Wenn hingegen das weniger elektronenziehende 2,6-Dimethylphenylisonitril als Co-Ligand eingesetzt wird, wird der mittlere CPC-Winkel um 0.4° reduziert und der mittlere P-C-Bindungsabstand um 0.006 \AA verlängert. Mit Cyclohexylisonitril als Co-Ligand erfährt der Phosphinligand eine noch stärkere Pyramidalisierung: Gegenüber dem freien Phosphinliganden verringert sich der mittlere CPC-Winkel um 1.1° , während sich der mittlere C-P-Abstand um 0.011 \AA verlängert. Der Grad der Pyramidalisierung und die damit verbundene π -Rückbindungsfähigkeit des Nickel-Zentrums steigt somit mit der Stärke des positiven, induktiven Effekts des Isonitril-Liganden an: $\text{MeO-Ph-NC} < \text{Me}_2\text{Ph-NC} < \text{CyNC}$.

Die geometrische Veränderung der PC_3 -Einheit im Triphenylphosphin bei Sauerstoff-Oxidation bzw. Komplexbildung ist ähnlich. So vergrößert sich beispielsweise der CPC-Winkel von ausgehend $102.767(924)^\circ$ in PPh_3 im Schnitt um etwa 4.7° zu $107.387(820)^\circ$ in O=PPh_3 . Der C-P-Bindungsabstand verkürzt sich von ausgehend $1.831(2) \text{ \AA}$ in PPh_3 im Schnitt um etwa 0.037 \AA zu $1.794(7) \text{ \AA}$ in O=PPh_3 .⁷³ In Grafik 1 ist die Gerade abgebildet, welche sich bei Auftragung der CPC-Winkel und der C-P-Bindungsabstände von PPh_3 ,⁷³ $\text{PPh}_3=\text{O}$,⁷³ $(\text{BenzylNC})_2\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2$,⁵⁶ Cl-Au-PPh_3 ⁷⁴ und $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B-O-PPh}_3$ ⁵⁵ ergibt.^[1] Die Steigung dieser Gerade hat einen Wert von -140.63 . Die Steigung der Gerade, welche durch Phosphin **3a** und davon abgeleiteten Verbindungen gebildet wird, hat einen sehr ähnlichen Steigungswert ($-138,79$) und ist gegenüber der PPh_3 -Gerade entlang der y-Achse nach unten verschoben.

Dieser Vergleich liefert die überraschende Erkenntnis, dass, obwohl in der hier vorgestellten Phosphin-Klasse das Phosphoratom in ein rigides, cyclisches System eingebettet ist, die PC_3 -Einheit eine ähnlich große Winkel- und Bindungslängendeformation zeigt wie PPh_3 .

^[1] Der Datenpunkt von $\text{PPh}_3=\text{O}$ errechnet sich als Mittelwert aus insgesamt 16 Röntgen-kristallographisch analysierten Strukturen (siehe Ref. 73) und der Datenpunkt von Cl-Au-PPh_3 als Mittelwert aus insgesamt 3 analysierten Strukturen (siehe Ref. 74).

7.2 Stabilität der P(ImBR₂)₃-Komplexe im Vergleich zu PPh₃-Komplexen

Die Stabilität der hergestellten Metall-Komplexe sollte mit der Stabilität von entsprechenden Komplexen des Triphenylphosphins verglichen werden. Hierzu wurden die Energien der Metall-Phosphor-Bindungen in Gold(I)-Komplex **13**, in den Nickel(0)-Komplexen **12a**, **12c** und **12d** sowie im hypothetischen Nickel-Komplex mit der Zusammensetzung (CH₃-NC)₃NiP(ImBEt₂)₃ mittels DFT berechnet. Die Bindungsenergien wurden aus den berechneten Bildungsenergien des Komplexes, des freien Phosphinliganden und des nach Entfernung des Phosphinliganden verbleibenden Komplex-Fragments nach folgender Gleichung 2 berechnet:

$$E_{M-P} = E'_{Komplex} - (E'_{Phosphin} + E'_{Metallfragment}) \quad (\text{Gl. 2})$$

E: Bindungsenergie

E': Bildungsenergie

In gleicher Weise wurden die M-P-Bindungsenergien von Komplexen berechnet, die sich in der Zusammensetzung von den zuletzt genannten nur dadurch unterscheiden, dass das boryl-verbrückte Tris(imidazolyl)phosphin (P(ImBR₂)₃) durch Triphenylphosphin ersetzt ist. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Tabelle 2 einander gegenübergestellt. Insofern Röntgenkristallographisch bestimmte Daten für die Komplexe vorlagen, wurden die Rechnungen auf Basis dieser Daten nach ihrer Optimierung durchgeführt. Neben den berechneten Metall-Phosphor-Bindungsenergien sind auch die berechneten M-P-Bindungsabstände angegeben. Diese sind, sofern vorhanden, in guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Abständen, die ebenfalls in Tabelle 2 angegeben sind.

Gemäß den Rechnungen sollte die Metall-Phosphor-Bindung in allen Nickel-Komplexen der boryl-verbrückten Tris(imidazolyl)phosphine um etwa 5 bis 7 kcal/mol stabiler sein als in den analogen Komplexen mit Triphenylphosphin. Genau umgekehrt sollte es sich mit den Gold-Komplexen verhalten: Die Au-P-Bindung in Cl-Au(I)-PPh₃ sollte um 12.9 kcal/mol stabiler sein als in Komplex **13**.

Die Ergebnisse dieser Rechnungen sollten im Experiment überprüft werden. Hierzu wurde eine CD₂Cl₂-Lösung des Gold-Komplexes **13** bei RT mit einer äquimolaren Menge an Triphenylphosphin versetzt und ein ³¹P-NMR-Spektrum der Mischung aufgenommen. Es wurde folgendes beobachtet: Das von Komplex **13** erzeugte Signal verschwindet vollständig,

es erscheint ein Signal von frei gewordenem Phosphin **3a** sowie ein neues, breites Signal bei etwa +31 ppm, was der chemischen Verschiebung von Cl-Au-PPh₃ entspricht.⁷⁵ Somit bestätigt das Experiment die Rechnung und der boryl-verbrückte Phosphinligand **3a** wird vollständig und ohne Zersetzung aus dem Gold(I)-Komplex durch PPh₃ verdrängt.

Tabelle 2: Berechnete Metall-Phosphor-Bindungsenergien sowie experimentell bestimmte und berechnete Metall-Phosphor-Bindungsabstände in verschiedenen Komplexen mit P(ImBR₂)₃ oder PPh₃ als Liganden

Komplexe mit [P] = P(ImBEt ₂) ₃ [P]* = P(ImBMe ₂) ₃	d(M-P) _{exp} / d (M-P) _{ber.}	E _{M-P} [kcal ⁻¹ · mol]	Komplexe mit PPh ₃	E _{M-P} [kcal ⁻¹ · mol]	d(M-P) _{exp} / d (M-P) _{ber.}
(CH ₃ NC) ₃ Ni[P]	- / 2.10442	-44.9	(CH ₃ NC) ₃ NiPPh ₃	-38.3	- / 2.17971
(CyNC) ₃ Ni[P] 12a	2.1091(4) / 2.09922	-54.7	(CyNC) ₃ NiPPh ₃	-48.5	- / 2.16988
(CyNC) ₃ Ni[P]* 12d	2.1014(4) / 2.09849	-53.2	(Me ₂ PhNC) ₃ NiPPh ₃	-43.9	- / 2.19360
(Me ₂ PhNC) ₃ Ni[P] 12c	2.1255(12) / 2.12202	-50.3	Cl-Au-PPh ₃	-72.1	2.2308(5) ^{77c} / 2.24136
Cl-Au-[P] 13	2.1939(13) / 2.21047	-59.2			

Analoge Verdrängungsexperimente wurden mit C₆D₆-Lösungen von den Nickel-Komplexen **12c** und **12d** durchgeführt. Komplex **12c** trägt das 2,6-Dimethylphenylisonitril als Co-Liganden und sollte somit von den vier beschriebenen Derivaten dasjenige mit der höchsten, sterischen Anhäufung am Nickel-Zentrum darstellen. In Komplex **12d** hingegen sollte die sterische Anhäufung im Molekül deutlich geringer sein, da zum Einen Cyclohexylisonitril den Co-Liganden darstellt und zum Anderen das Tris(imidazolyl)phosphin mit einer BMe₂-Gruppe anstelle einer BEt₂-Gruppe intramolekular verbrückt ist.

Dem ³¹P-NMR-Spektrum der Mischung aus Komplex **12c** und einem Überschuss an PPh₃ wurden folgende Informationen entnommen: Das von Komplex **12c** erzeugte ³¹P-NMR-Signal verschwindet nahezu vollständig, es erscheint ein Signal von frei gewordenem P(ImBEt₂)₃ sowie ein Signal bei +33.9 ppm, was dem typischen, chemischen Verschiebungsbereich von Tris(arylisonitril)-Triphenylphosphin-Nickel(0)-Komplexen entspricht⁵⁶ (Abbildung 26).

Im Falle des sterisch weniger gespannten Nickel-Komplexes **12d** findet nur eine partielle Verdrängung des boryl-verbrückten Phosphinliganden durch PPh_3 statt. Zu etwa 20-25%^[1] wird der boryl-verbrückte Phosphinligand unzersetzt freigesetzt unter Entstehung von $(\text{CyNC})_3\text{NiPPh}_3$ in ungefähr gleichem Verhältnis (Abbildung 26). Folglich ist Komplex **12d** thermodynamisch stabiler als das Pendant mit PPh_3 .

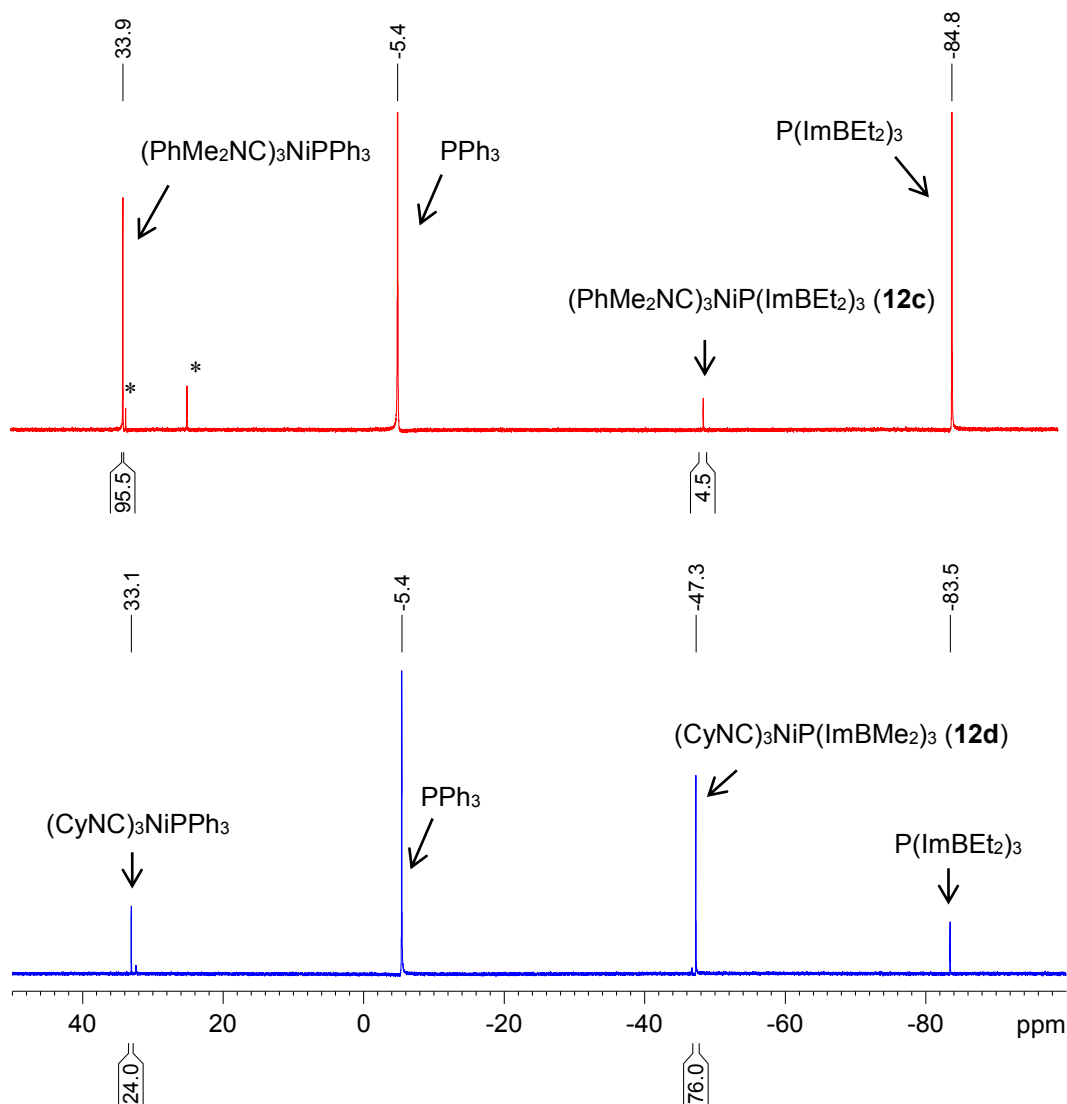


Abbildung 26: ^{31}P -NMR-Spektren (243 MHz) einer C_6D_6 -Lösung von Komplex **12c** nach Zugabe eines Überschusses an PPh_3 (oben) sowie einer C_6D_6 -Lösung von Komplex **12d** nach Zugabe eines Überschusses an PPh_3 (unten). * Verunreinigungen.

Des Weiteren wurde mit Nickel-Komplex **12a** ein Verdrängungsexperiment, aber in umgekehrter Weise, durchgeführt. Es wurde dazu der Komplex $(\text{CyNC})_3\text{NiPPh}_3$ hergestellt⁵⁶

^[1] Der Anteil an verdrängtem Phosphinliganden hängt davon ab, ob das Integral des ^{31}P -NMR-Signals von dem verdrängten Phosphinliganden oder das des neu entstandenen Nickel-Phosphin-Komplexes zu Grunde gelegt wird.

und eine C₆D₆-Lösung davon bei RT mit einem Überschuss an Phosphin **3a** versetzt. Das ³¹P-NMR dieser Mischung zeigt eine partielle Verdrängung des PPh₃-Liganden durch Phosphin **3a** unter Entstehung von Komplex **12a**. Das Signal von frei gesetztem PPh₃ ist stark verbreitert, was auf ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den beiden Nickel-Komplexen zurückzuführen ist und eine Quantifizierung der Verdrängung nicht möglich macht. Die Integrale von gebildetem Komplex **12a** und (CyNC)₃NiPPh₃ verhalten sich etwa 2:1.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass für den Gold-Komplex das Experiment die Rechnung bestätigt: Die Au-PPh₃-Bindung ist gegenüber der Au-P(ImBR₂)₃-Bindung energetisch begünstigt. Da die Au-P-Bindung vor allem σ -Anteile hat, charakterisiert diese Untersuchung das Phosphin **3a** somit als einen schlechteren σ -Donor verglichen mit PPh₃.

Bei den untersuchten Nickel(0)-Komplexen sollte es sich gemäß der Rechnung genau umgekehrt verhalten: die Ni-P(ImBR₂)₃-Bindung sollte in allen untersuchten Derivaten energetisch günstiger als die Ni-PPh₃-Bindung sein. Für die Komplexe **12a** und **12d** bestätigt das Experiment ebenfalls die Rechnung. Der Nickel-P(ImBR₂)₃-Komplex verbleibt bzw. bildet sich in einer größeren Menge als der entsprechende Nickel-PPh₃-Komplex. Da die Ni(0)-P-Bindung maßgeblich von π -Rückbindungs-Anteilen bestimmt werden sollte, charakterisieren diese Untersuchungen boryl-verbrückte Tris(imidazol-2-yl)phosphine als bessere π -Akzeptoren gegenüber PPh₃. Widersprüchlich dazu verhält sich allerdings das Experiment mit Komplex **12c**. In diesem Komplex mit dem sterisch anspruchsvollsten Isonitril als Co-Liganden wird das Phosphin **3a** vollständig von PPh₃ verdrängt.

Grützmaier et al. haben den Charakter der Pt-P-Bindung in Platin-Komplexen, welche BABAR-Phos als Liganden tragen, untersucht. Wie in der Einleitung bereits erwähnt wurde, handelt es sich bei BABAR-Phos ebenfalls um eine Phosphinklasse mit sehr kleinen X-P-X-Winkeln (minimale Winkel-Summe: 250°). Es finden sich mehrere Parallelen zwischen den Komplexen der boryl-verbrückten Tris(imidazolyl)phosphine und den Pt-BABAR-Phos-Komplexen. Kalorimetrische Messungen und DFT-Rechnungen von den zuletzt genannten Komplexen zeigen, dass die Pt-P-Bindungsbildung nur schwach exotherm ist. Zudem wurde in einfachen, mittels NMR verfolgten Substitutionsreaktionen BABAR-Phos von PPh₃ schnell und quantitativ aus dem Pt-Komplex verdrängt. Eine weitere Gemeinsamkeit ist, dass der experimentell bestimmte Pt-P-Bindungsabstand relativ kurz ist im Vergleich zu Platin-Komplexen mit anderen Phosphinen. Zum besseren Verständnis der Pt-P-Bindung führten Grützmaier et al. CDA-Rechnungen (Charge Decomposition Analysis) von Pt(II)- und Pt(0)-Komplexen durch, welche ein einfaches P-Amino-Phosphiran als Modell-Liganden

tragen. Entgegen der Erwartung ergaben die Rechnungen, dass das Phosphiran sowohl ein mittelmäßiger σ -Donor als auch ein mittelmäßiger π -Akzeptor ist. Folglich sollte gemäß den Rechnungen der s-Charakter im freien Elektronenpaar des BABAR-Phos nicht ungewöhnlich hoch sein.

Sie erklären diese Beobachtungen damit, dass das p-Orbital am Phosphoratom auf Grund des kleinen CPC-Winkels schlecht in Richtung Metallzentrum ausgerichtet ist. Dies führt zu einer schlechten Orbital-Überlappung, die wiederum in einer schwachen und kurzen Bindung resultiert.⁷⁶ Dies könnte auch als mögliche Charakterisierung für die Bindungseigenschaften von boryl-verbrückten Tris(imidazolyl)phosphinen dienen: Der kleine CPC-Winkel führt weniger zu einer Reduktion des p-Charakters bzw. Verstärkung des s-Charakters am Phosphoratom, sondern viel mehr zu einer schlechten Ausrichtung des p-Orbitals.

7.3 IR-Spektroskopische Untersuchungen der Nickel(0)-Komplexe

Wird ein Phosphinligand an ein Metallcarbonylfragment koordiniert, so lässt sich die Stärke der π -Akzeptorfähigkeit dieses Phosphins anhand der Valenzschwingungs-Frequenzen der CO-Liganden im IR-Spektrum beurteilen. Für diesen Zweck wurden in der Literatur vor allem Komplexe des Typs $W(CO)_5L$ ($L = \text{Ligand}$) untersucht. Derartige Komplexe sind von C_{4v} -Symmetrie und besitzen drei IR-aktive CO-Valenzschwingungen mit den Symmetriebezeichnungen $A_1^{(1)}$, $A_1^{(2)}$ und E, wobei $A_1^{(1)}$ die Valenzschwingung der zum Phosphinliganden *trans*-ständigen CO-Gruppe darstellt und $A_1^{(2)}$ entsprechend der *cis*-ständigen CO-Gruppe zugeordnet wird. Da die *trans*-ständige CO-Gruppe am direktesten mit L um die Elektronendichte am Metallzentrum konkurriert, spiegelt die Wellenzahl der $A_1^{(1)}$ -Schwingung am besten die π -Akzeptorfähigkeit des Liganden L (z. B. Phosphin) wider. Je stärker die π -Rückbindung zwischen Metall- und Phosphoratom ist, desto schwächer sollte die M-C-Bindung und desto stärker die C-O-Bindung sein. Die Stärke der π -Rückbindung zwischen Metall- und Phosphoratom sollte mit zunehmender Elektronegativität der Substituenten am Phosphoratom ansteigen. Denn mit steigender Polarität der P-X-Bindung in Richtung X werden die Orbitalkoeffizienten der σ^* -Orbitale größer, was wiederum eine bessere Überlappung mit den Metall-d-Orbitalen ermöglicht (siehe Kap. 1.4).³⁹ Diese Annahme wird experimentell durch IR-Spektren bestätigt und so steigt die Wellenzahl der $A_1^{(1)}$ -Schwingung in $W(CO)_5L$ bei Austausch von Ligand L in folgender Reihenfolge an: $PPh_3 < P(OEt)_3 < P(OPh)_3 < PCl_3 < PF_3$.⁷⁷

Der im Kenntnisstand bereits erwähnte Wolframkomplex **5** der Zusammensetzung $W(CO)_5P(ImBH_2)_3$ wurde von Olaf Fritz ebenfalls IR-spektroskopisch untersucht. Für die $A_1^{(1)}$ -Schwingung bestimmte er eine Wellenzahl von 1945 cm^{-1} .¹⁶ Für dieselbe Schwingung wurde in $W(CO)_5PPh_3$ ein Wert von 1942 cm^{-1} gemessen.⁷⁸ Folglich charakterisiert die IR-Untersuchung das BH_2 -verbrückte Tris(imidazolyl)phosphin **1** als einen mit PPh_3 vergleichbar starken π -Akzeptor gegenüber einem $W(CO)_5$ -Fragment.

Von tetraedrischen Metallcarbonylphosphin-Komplexen der Zusammensetzung $M(CO)_3L$ sind ebenfalls einige Derivate IR-spektroskopisch untersucht worden. Die Wellenzahl der CO-Schwingung mit A_1 -Symmetrie steigt ähnlich wie bei den oktaedrischen Komplexen mit zunehmender Elektronegativität der Substituenten am Phosphoratom des Phosphin-Liganden an.⁷⁹

Da eine Isonitrilgruppe einer CO-Gruppe elektronisch ähnlich ist, erlaubt sie ebenfalls die Einschätzung der π -Akzeptorfähigkeit eines an dasselbe Metallzentrum gebundenen Phosphins. Tetraedrische Nickel-Komplexe der Zusammensetzung $[(R-NC)_3Ni^0PPh_3]$ gehören zur Punktgruppe C_{3v} , weshalb für die $N\equiv C$ -Gruppe eine A_1 - und eine E-Bande erwartet werden, wohingegen das unkoordinierte Alkyl- oder Arylisonitril nur eine A_1 -Bande für die $N\equiv C$ -Gruppe aufweisen sollte. Wenschuh et al. untersuchten derartige Nickel-Komplexe IR-spektroskopisch und verglichen sie mit den Spektren der entsprechenden, freien Isonitril-Liganden.

Tabelle 3: Verschiebung der $N\equiv C$ -Schwingung (E-Bande) in einem Trisisocyanid-Phosphin-Nickel⁰-Komplex gegenüber dem freien Isocyanid-Liganden (A_1 -Bande)

Nickel-Komplex	$\Delta\tilde{\nu}_{N\equiv C} = \tilde{\nu}_{\text{Komplex}} - \tilde{\nu}_{\text{Freier Ligand}} [\text{cm}^{-1}]$
Tris(t-butylisocyanid)-Triphenylphosphin-Nickel(0)	-130
Tris(cyclohexylisocyanid)-Triphenylphosphin-Nickel(0)	-115
Tris(benzylisocyanid)-Triphenylphosphin-Nickel(0)	-130
$(Cy-N\equiv C)_3Ni^0P(ImBMe_2)_3$ (12d)	-62
$(Me_2Ph-N\equiv C)_3Ni^0P(ImBEt_2)_3$ (12c)	-83

Da die A_1 -Bande dieser Komplexe sowohl bei Messung in Lösung als auch bei Messung in einer KBr-Matrix auf Grund Überlagerungen mit benachbarten Banden nicht eindeutig zu identifizieren ist, verglichen sie die E-Bande der im Komplex gebundenen Isonitril-Liganden

mit der A_1 -Bande der unkoordinierten Liganden.⁵⁶ Der Vergleich ist physikalisch sinnvoll, da es sich sowohl bei der A_1 - als auch bei der E-Bande um $N\equiv C$ -Streckschwingungen handelt. Die ermittelten Wellenzahldifferenzen sind in Tabelle 3 wiedergegeben. Ebenso wurden von den Nickel-Komplexen **12c** und **12d** IR-Spektren aufgenommen. Die Verschiebungen der relevanten Banden sind ebenfalls in Tabelle 3 wiedergegeben.

Die Verschiebung für $(\text{CyNC})_3\text{NiPPh}_3$ beträgt 115 cm^{-1} . Wird in diesem Komplex PPh_3 durch das BMe_2 -verbrückte Trisimidazolylphosphin ausgetauscht, wodurch Komplex **12d** entsteht, wird die Schwingungsenergie nur um 62 cm^{-1} geschwächt. In Abbildung 27 sind die IR-Spektren dieser beiden Komplexe zusammen mit dem Spektrum von reinem Cyclohexylisonitril dargestellt.

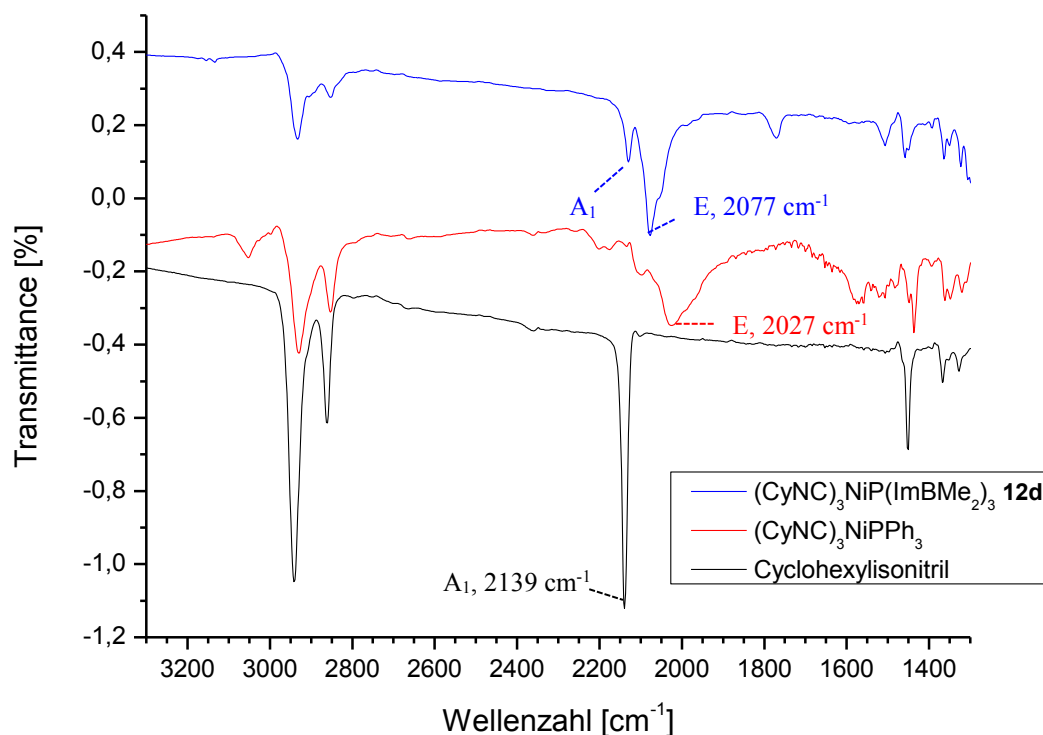


Abbildung 27: IR-Spektren (KBr-Pressling) von $(\text{CyNC})_3\text{NiP}(\text{ImBMe}_2)_3$ **12d**, $(\text{CyNC})_3\text{NiPPh}_3$ und freiem Cyclohexylisonitril. Bei den Komplexen wird die zweifache Entartung der E-Bande auf Grund einer Symmetrierniedrigung im Festkörper aufgehoben und es erscheint eine Schulter in Richtung niedrigerer Wellenzahlen. Bei $(\text{CyNC})_3\text{NiPPh}_3$ kann die A_1 -Bande nicht eindeutig zugeordnet werden.

Im Falle von Verbindung **12c** verschiebt sich die Bande um 83 cm^{-1} gegenüber dem unkoordinierten Liganden. Somit wird die $N\equiv C$ -Schwingung in **12c** und **12d** in geringerem

Maße geschwächt als in den Nickel-Komplexen mit Triphenylphosphin. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass boryl-verbrückte Tris(imidazolyl)phosphine als bessere π -Akzeptoren gegenüber dem betrachteten Ni(0)-Zentrum fungieren als PPh₃.

Da die Ni(0)-P-Bindung hauptsächlich π -Charakter hat, sind die IR-Messungen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Rechnungen in Kap. 7.2. Nach diesen Rechnungen sollte die Ni-P-Bindung in den Nickel-Komplexen mit boryl-verbrückten Tris(imidazolyl)phosphinen stärker sein als in den dazu analogen Komplexen mit PPh₃.

7.4 Betrachtung der $^1J(C-P)$ -Kopplungskonstanten in den P(ImBR₂)₃-Komplexen

Die 1J -Kopplungskonstante zwischen zwei benachbarten Kernen ist ein leicht zugänglicher und bezüglich des Charakters der betreffenden Bindung aussagekräftiger Parameter. Denn im Gegensatz zu anderen, physikalischen Eigenschaften wie dem Dipolmoment oder der Schwingungsfrequenz leisten andere Bindungen keine substantiellen Beiträge und somit ist die Kenntnis bzw. Abschätzung dieser Beiträge nicht erforderlich. Ein weiterer Vorteil der 1J -Kopplungskonstante gegenüber vielen Parametern ist, dass eine Gleichung zur Abschätzung ihrer Größe aus der MO-Theorie abgeleitet werden kann.³⁴ Pople und Santry zeigten, dass Kopplungskonstanten von direkt miteinander verbundenen Atomen vor allem durch eine Fermi-Kontakt-Wechselwirkung zwischen den magnetischen Kernmomenten und Elektronenspins in s-Orbitalen entstehen und leiteten eine Gleichung unter Verwendung der LCAO-Methode her.⁸⁰

Diese Gleichung konnte von Nixon und Pidcock für Metall-Phosphin-Komplexe mit hoher Mikrosymmetrie am Metallzentrum vereinfacht werden. In dieser vereinfachten Gleichung steigt $^1J_{P-M}$ quadratisch mit dem Term $P(s_M, s_P)$, welcher die s-Anteile in den beteiligten Orbitalen sowie die MO-Bindungsordnung zwischen den beteiligten s-Orbitalen beschreibt, an.³⁴ Die damit berechneten Kopplungskonstanten von einigen Metall-Phosphin-Komplexen sind in guter Übereinstimmung mit experimentellen Werten.⁸¹ Weitere, experimentelle Belege dafür, dass der s-Charakter des Hybridorbitals am Phosphoratom der Faktor ist, welcher die Größe der 1J -Kopplungskonstante am stärksten beeinflusst, finden sich beispielsweise in einer Untersuchung von Pidcock et al. Sie bestimmten die $^1J_{M-P}$ -Kopplungskonstanten von verschiedenen, quadratisch-planaren Platin(II)-Phosphin-Komplexen mit der allgemeinen Zusammensetzung [PtX₂(PR₃)₂] (X = Halogenid). Diese Werte trugen sie graphisch gegen die

experimentell bestimmten Pt-P-Bindungslängen derselben, oder, falls keine entsprechenden Daten vorhanden waren, ähnlicher Komplexe auf. Sie fanden eine negative Korrelation: Die Pt-P-Bindungslänge wird kürzer mit größer werdendem Betrag von $^1J_{M-P}$.⁸² Es wird angenommen, dass ein kurzer M-P-Bindungsabstand mit einem hohen s-Charakter der M-P-Bindung zusammen hängt. Gestützt wird diese These, wie bereits in Kap. 6.1 erwähnt, beispielsweise durch Untersuchungen von Frenking⁵⁸ und Wayland^{35,36}.

Von den in dieser Arbeit vorgestellten, neuen Komplexen konnten keine Phosphor-Metall-Kopplungskonstanten gemessen werden, da sowohl das NMR-aktive Nickel-Isotop (^{61}Ni , natürliche Häufigkeit: 1.13 %) ⁸³ als auch das NMR-aktive Gold-Isotop (^{197}Au , natürliche Häufigkeit: 100%) ⁸³ die ungünstige Kernspin-Quantenzahl von 3/2 haben. Aus diesem Grund sollen nachfolgend die $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten der neuen Komplexe betrachtet werden.

Dass es auch einen Zusammenhang zwischen dem s-Charakter in einer C-P-Bindung und $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$ gibt, konnte in einer Publikation von B. E. Mann gezeigt werden.⁸⁴ Er untersuchte die ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren von tertiären und quartären Alkylphosphinen. Den s-Charakter des C-P-Hybridorbitals am Phosphoratom, s_P , schätzte er mittels einfacher Trigonometrie aus dem CPC-Winkel α nach Gleichung 2 ab:^[1]

$$s_P = \frac{\cos \alpha}{\cos \alpha - 1} \quad (\text{Gl. 2})$$

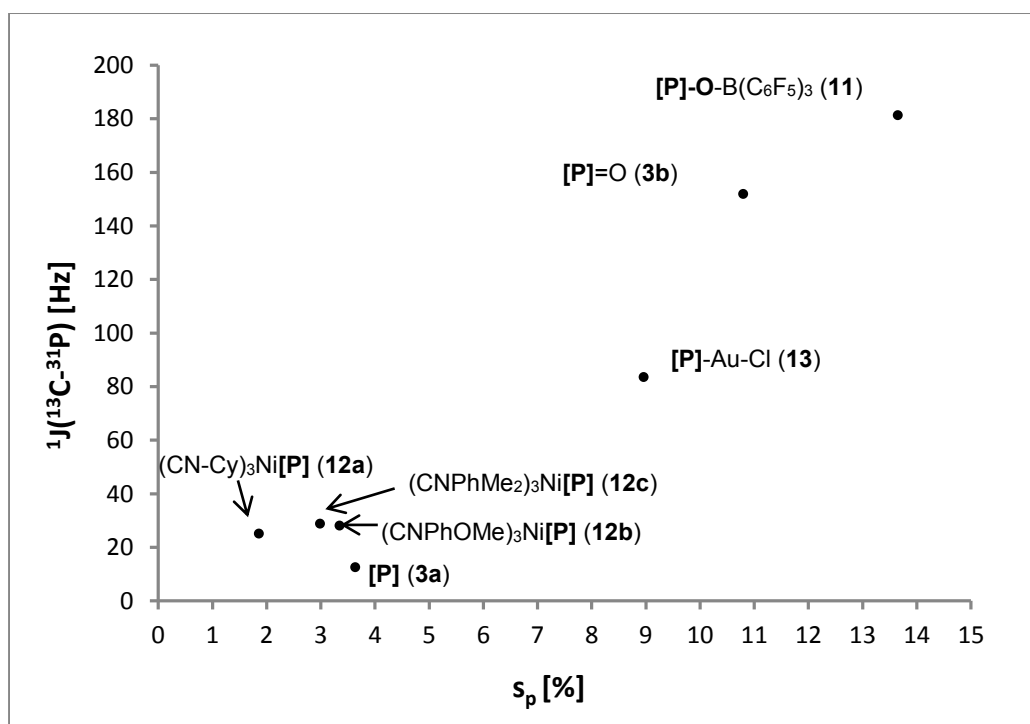
Für s_C , den s-Charakter des C-P-Hybridorbitals am Kohlenstoffatom, nahm er wie üblich im Falle eines sp^3 -Kohlenstoffatoms einen Wert von 0.25 und im Falle eines sp^2 -Kohlenstoffatoms einen Wert von 0.33 an. Den Quotienten $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})/s_C$ trug er graphisch gegen s_P auf und beobachtete eine positive, lineare Korrelation. Der Quotient $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})/s_C$ steigt mit zunehmender Größe von s_P und folglich auch mit zunehmendem CPC-Winkel an.

Wenn ein Phosphin mit seinem freien Elektronenpaar an ein Metallzentrum bindet, so wird erwartet, dass eine sogenannte Rehybridisierung am Phosphoratom stattfindet. Der s-Charakter des zuvor freien Elektronenpaares sollte ab- und der p-Charakter zunehmen. Gleichzeitig muss in den C-P-Bindungen genau das Umgekehrte passieren: der s-Charakter sollte zunehmen bei gleichzeitiger Abnahme des p-Charakters.⁸⁵ Frenking et al. berechneten die prozentualen s- und p-Anteile im freien Elektronenpaar verschiedener Phosphine (PH_3 ,

¹ Wie Gleichung 1 in Kap. 1.4 lässt sich diese Gleichung 2 aus dem Walsh-Diagramm ableiten.

PMe₃, PF₃, PCl₃) vor und nach der Koordination an ein M(CO)₅-Fragment (M = Cr, Mo und W) und konnten diese Rehybridisierungs-Theorie bestätigen.⁵⁸

Wenn bei Ausbildung einer Z-PR₃-Bindung (Z = Übergangsmetall oder Hauptgruppenelement) der s-Anteil in der C-P-Bindung zunimmt, sollte nach dem oben Erläuterten auch der Betrag der ¹J(¹³C-³¹P)-Kopplungskonstante zunehmen. In Grafik 2 sind für Phosphin **3a** sowie für alle damit hergestellten Komplexe/Verbindungen die Beträge der gemessenen ¹J(¹³C-³¹P)-Kopplungskonstanten gegen die nach Gleichung 2 berechneten s-Anteile in den jeweiligen C-P-Bindungen, s_p, aufgetragen. Dabei wird angenommen, dass ¹J_{C-P} in allen Verbindungen das gleiche Vorzeichen hat. Die Grafik zeigt, dass entsprechend der Erwartung ¹J_{C-P} mit zunehmendem s_p ansteigt. Besonders stark vergrößern sich die Werte von ¹J_{C-P} und s_p im Falle der Phosphinoxid-Verbindungen und des Gold-Komplexes, während sich diese Werte im Falle der Nickel-Komplexe nur wenig von denen des freien Phosphins unterscheiden.



Grafik 2: Korrelation zwischen dem Betrag der ¹J(¹³C-³¹P)-Kopplungskonstante und dem nach Gleichung 2 berechneten s-Anteil in der C-P-Bindung, s_p, für Phosphin **3a** und alle damit hergestellten Verbindungen. Das BEt₂-verbrückte Phosphin **3a** wird durch [P] repräsentiert. Im Falle von Addukt **11** kann auf Grund eines dynamischen Gleichgewichts das C²-Signal im ¹³C-NMR nicht detektiert werden. Die ¹J_{C-P}-Konstante wurde deshalb aus dem ³¹P-NMR-Spektrum entnommen.

Des Weiteren soll die Änderung von ${}^1J_{C-P}$ in Phosphin **3a** bei Koordination an ein Gold-Fragment mit der in PPh_3 verglichen werden. Für ${}^1J_{C-P}$ im freien Phosphin **3a** bzw. PPh_3 wurden im Rahmen der Messgenauigkeit die praktisch identischen Beträge von 12,6 bzw. 12,5 Hz⁸⁶ gemessen. Nach Koordination an das Fragment Au-Cl steigt ${}^1J_{C-P}$ auf die Beträge von 83,6 Hz in Phosphin **3a** bzw. 62,4 Hz⁷⁵ in PPh_3 an. Demnach sollte die Orbital-Rehybridisierung, aus welcher ein größerer s-Charakter in der C-P-Bindung resultiert, in Phosphin **3a** sogar in etwas stärkerem Maße stattfinden als in PPh_3 . Gleichzeitig ist aber die Au-P-Bindung in Komplex **13** signifikant kürzer und schwächer als in $\text{PPh}_3\text{-Au-Cl}$ (**13**: 2.1939(13) Å, -59.2 kcal · mol⁻¹; $\text{PPh}_3\text{-Au-Cl}$: 2.2308(5) Å^{74c}, -72.1 kcal · mol⁻¹, siehe Kap. 7.1).

In der Gesamtbetrachtung zeigt sich, dass ein qualitativer Zusammenhang zwischen dem aus geometrischen Daten ermittelten s-Anteil der P-C-Bindung und der ${}^1J({}^{13}\text{C}-{}^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante beobachtet wird, dass aber auf Grund diverser Beiträge zur skalaren Kopplung diese Korrelation unvollständig ist.^{34, 80}

7.5 Bestimmung der Kegelwinkel

Tolman konnte in einem Review mit dem Titel “Steric effects of Phosphorus Ligands in Organometallic Chemistry and Homogenous Catalysis” zeigen, dass sterische Eigenschaften einen starken Einfluss auf die Strukturen, die spektroskopischen Eigenschaften und die Reaktivität von Phosphin-Liganden und ihren Komplexen haben. Deshalb sollte für alle boryl-verbrückten Tris(imidazol-2-yl)phosphine der Kegelwinkel θ abgeschätzt werden. Hierzu wurden die mittels XRDA analysierten Strukturen im Programm GaussView dargestellt. Die Bestimmung erfolgte nach der von Tolman^{2, 79, 87} vorgeschlagenen Vorgehensweise. Dazu wurde ein Metallzentrum mit einem Abstand von 2.28 Å zum Phosphoratom positioniert. Außerdem wurden die Bindungen der H-Atome, welche sich in der äußersten Sphäre des Phosphin-Liganden befinden, um 1.2 Å verlängert, um so den van-der-Waals-Radius der Atome zu imitieren. Im Falle des Phosphins, welches im Festkörper eine C_1 -Symmetrie hat (**6b**), wurde Gleichung 3 zur Bestimmung von θ angewendet:

$$\theta = \frac{2}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{\theta_i}{2} \quad (\text{Gl. 3})$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt. Die Tabelle beinhaltet auch die CPC-Winkel der unkoordinierten Phosphine sowie die CPC-Winkel und θ -Werte von einigen, tertiären Phosphinen, die bereits aus der Literatur bekannt sind.

Tabelle 4: CPC-Winkel und θ -Werte von bekannten, tertiären Phosphinen sowie von boryl-verbrückten Tris(imidazolyl)phosphinen

Phosphin-Ligand/ P(ImBR ₂) ₃	CPC-Winkel des freien Liganden [°] ^{b)}	θ [°]
PH ₃	93.8	87
PMe ₃	98.9	118
PPh ₃	103	145
P(<i>t</i> -Bu) ₃	105.7 ^{c)}	182
P(<i>o</i> -Tol) ₃	-	194
P(mesityl) ₃	-	212
1 ^{a)} R = H	-	139
2 R = CH ₃	91.0	148
3a R = C ₂ H ₅	92.2	182 ^{d)}
6a R = C ₁₀ H ₁₈ /H	91.9	224
6b R = C ₁₀ H ₁₈ /H	91.9	163
8 R = C ₆ H ₁₂	91.9	193

a) Im Falle von Phosphin **1** konnte keine XRDA durchgeführt werden. Stattdessen wurde die Struktur von **4b** verwendet, die sich von **1** durch ein Sauerstoffatom am Phosphoratom und zwei Methylgruppen am Imidazol-Rückgrat unterscheidet. b) Für die tertiären Phosphine wurden die CPC- und θ -Werte aus Ref. 2, 79 und 87 entnommen, so weit nicht anders vermerkt. c) Abgeschätzt aus der ¹J_{C-P}-Kopplungskonstante aus Ref. 84. d) Die Ethylgruppen sind entlang der B-C-Bindung rotiert, so dass die CH₃-Gruppe den größtmöglichen Abstand vom P-Atom annimmt (Dieder-Winkel P-B-C-C = 180°) und so ein minimaler Kegelwinkel erzeugt wird.

Die Tabelle zeigt, dass die θ -Werte, welche durch die neuen Phosphin-Liganden erzeugt werden, im Bereich zwischen 139° und 224° liegen. Der Ligand **8** erzeugt einen θ -Wert, der um 11° größer ist als im achiralen Pendant **3a**. Der cone angle von **6a** ist sogar größer als der von P(mesityl)₃, was der größte, von Tolman bestimmte Wert war. Da die neuen Phosphin-Liganden relativ kurze M-P-Bindungen ausbilden, sollten die tatsächlichen θ -Werte noch größer sein.

8 Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit monodentaten Phosphinliganden mit kleinen Winkeln am Phosphoratom, welche durch intramolekulare Kondensation von Imidazol-Substituenten mit Boranen erhalten werden.

Zunächst konnte die Synthese des bereits bekannten Tris(1,1-dimethylborylimidazol-2-yl)phosphins (**2**) hinsichtlich Ausbeute und Praktikabilität verbessert werden.

Bei Umsetzung von Tris(imidazol-2-yl)phosphin mit Tris(benzyl)boran konnte keine intramolekulare Cyclisierung erzielt werden, da nur zwei Äquivalente Tris(benzyl)boran von zwei iminischen Stickstoffatomen gebunden werden (Abbildung 28). Auch Temperaturerhöhung und Austausch des Lösungsmittels bewirkten keine Kondensation.

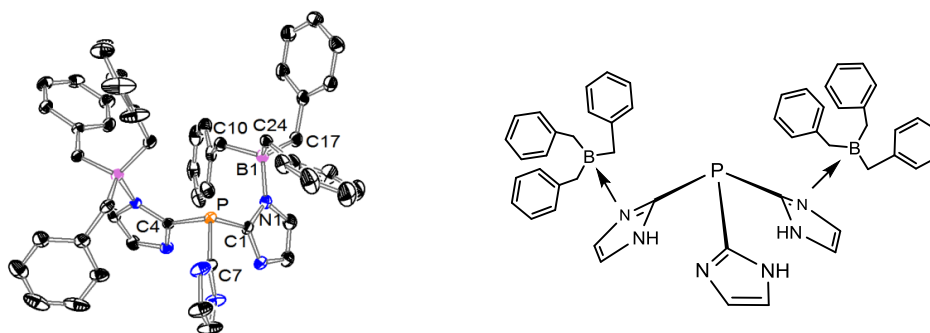


Abbildung 28: Verbindung **9** als XRDA (links) und als zeichnerische Darstellung (rechts)

Mit *m*-CPBA konnten erstmalig zwei Phosphin-Derivate (**3a** und **6a**) selektiv und reproduzierbar am Phosphoratom oxidiert werden. Von Phosphinoxid **3b** konnte eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 29).

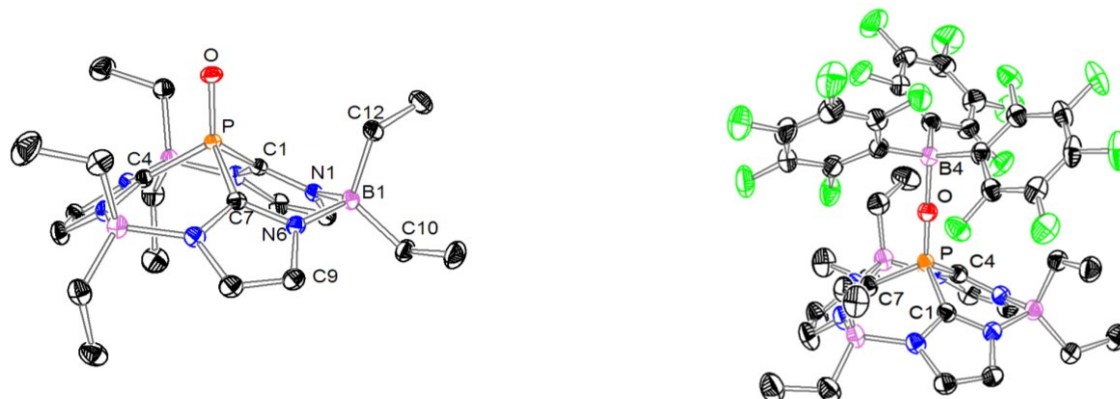


Abbildung 29: Links: XRDA von Phosphinoxid **3b**. Rechts: XRDA von Boran-Addukt **11**.

Im Gegensatz zu der nicht oxidierten Form, die gegenüber gängigen Lewis-Säuren inert ist, bildet Phosphinoxid **3b** mit Boranen Addukte. So bildet **3b** mit $B(C_6F_5)_3$ das Addukt **11**, welches ebenfalls mittels Röntgen-Kristallstrukturanalyse untersucht wurde (Abbildung 29).

Mit Phosphin **3a**, welches mit Diethylboryl-Einheiten intramolekular verbrückt ist, konnte ein linearer, zweifach koordinierter Gold-Komplex (**13**) hergestellt werden (Abbildung 30).

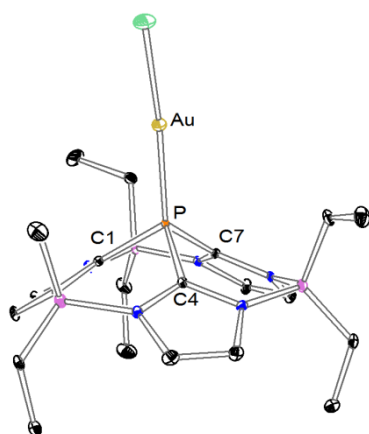


Abbildung 30: XRDA des linearen, zweifach koordinierten Gold-Komplexes **13**.

Ebenso konnten mit Phosphin **3a** drei verschiedene Nickel(0)-Komplexe hergestellt und mittels NMR und XRDA charakterisiert werden. Zwei der Komplexe konnten zusätzlich mit EA und ein weiterer außerdem noch mittels Massenspektrometrie charakterisiert werden.

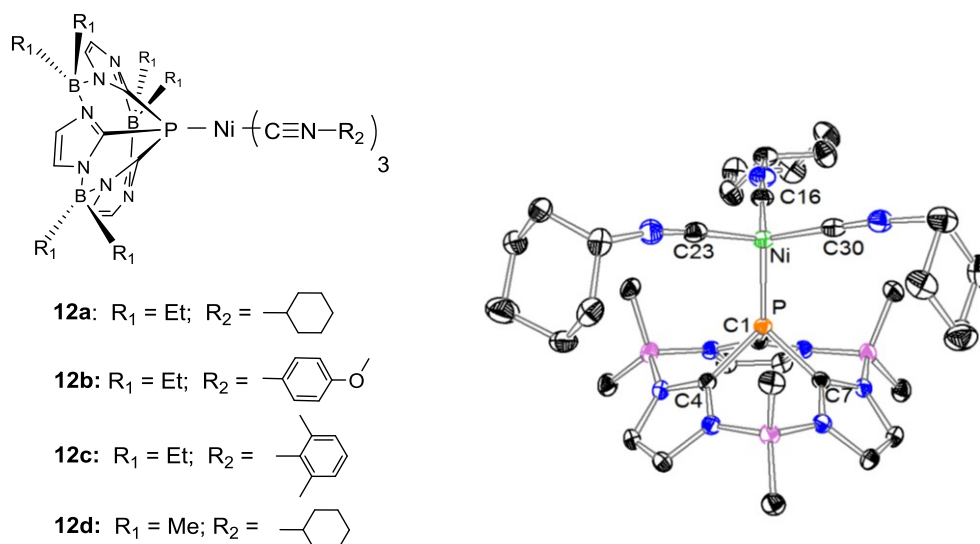


Abbildung 31: Links: Strukturen der Nickel-Komplexe **12a-12d**. Rechts: XRDA von **12d**.

In diesen Komplexen ist das Nickel(0)-Zentrum in ungefähr tetraedrischer Geometrie von einem Äquivalent Phosphin **3a** sowie von drei Äquivalenten eines Isonitril-Liganden umgeben. In einem vierten Nickel-Komplex-Derivat ist Phosphin **3a** durch Phosphin **2** ersetzt, welches mit Dimethylboryl-Einheiten intramolekular verbrückt ist. Auch damit wurde eine XRDA aufgenommen (Abbildung 31). Mit Pd(0)- und Pd(II)-Quellen konnte keine Komplexierung erreicht werden. In allen Metall-Komplexen der boryl-verbrückten Tris(imidazolyl)phosphine ist der Metall-Phosphor-Abstand sehr kurz im Vergleich zu aus der Literatur bekannten Metall-Phosphin-Komplexen.

Die P(ImBR₂)₃-Liganden wurden auch in der Katalyse getestet. Der Fokus wurde dabei auf die Nickel(0)-katalysierte Kupplung eines Aldehyds mit einem Dien^{68, 69} und die Palladium-katalysierte, allylische Alkylierung⁷¹ gelegt. Bei der erstgenannten Katalyse findet unter Abwesenheit eines Phosphinliganden gar keine Produktbildung statt. Bei Verwendung von PPh₃ werden alle vier möglichen Isomere in ungefähr gleichem Verhältnis gebildet. Wenn P(ImBR₂)₃-Liganden eingesetzt werden, so findet eine diastereoselektive, aber keine enantioselective Produktbildung statt. Das gilt sowohl für die achiralen als auch die chiralen Derivate. Bei der zweiten Katalyse wurde gar keine Produktbildung beobachtet. Im Allgemeinen spiegeln die Ergebnisse der katalytischen Untersuchungen die Komplexierungs-Versuche wider. Mit Nickel als Metallzentrum konnten Komplexe hergestellt und isoliert werden. Mit Palladium hingegen nicht.

Die Energie der M-P-Bindung wurde für den Gold-Komplex **13** sowie für einige der Nickel-Komplexe mittels DFT berechnet. Vergleichend dazu wurden auch die M-P-Bindungsenergien von Komplexen berechnet, in welchen das boryl-verbrückte Tris(imidazolyl)phosphin durch PPh₃ ersetzt ist. Gemäß Rechnungen sollte die Au-P-Bindung mit PPh₃ deutlich stabiler sein als mit P(ImBR₂)₃. Genau umgekehrt sollte es sich mit den Nickel-Komplexen verhalten. Die Ergebnisse der Rechnungen wurden durch einfache, im NMR-Maßstab durchgeführte Substitutionsexperimente überprüft. Im Falle der Gold-Komplexe konnten die Rechnungen durch das Experiment bestätigt werden. Bei den Nickel-Komplexen **12a** und **12d**, in welchen die sterische Akkumulation eher gering ist, waren die Rechnungen ebenfalls in Übereinstimmung mit den Experimenten. Hingegen wurde in Nickel-Komplex **12c**, in welchem die sterische Anhäufung stark ausgeprägt ist, das P(ImBR₂)₃ durch PPh₃ verdrängt. Zusammenfassend deutet das darauf hin, dass boryl-verbrückte Tris(imidazolyl)phosphine schlechtere σ -Donoren, aber dafür auch bessere π -Akzeptoren als PPh₃ sind. Dieses Ergebnis bekräftigt zusammen mit den kurzen

M-P-Bindungsabständen die Annahme, dass der s-Charakter des freien Elektronenpaars bei den boryl-verbrückten Tris(imidazolyl)phosphinen auf Grund der kleinen CPC-Winkel relativ hoch ist. Eine weitere, mögliche Erklärung für die kurzen, aber schwachen Bindungen wäre, dass nicht der s-Charakter besonders hoch, sondern dass das p-Orbital nur ungenügend in Richtung des Metallzentrums ausgerichtet ist. Diese These wurde von Grützmacher et al. vorgeschlagen, um die kurzen und schwachen M-P-Bindungen in den BABAR-Phos-Komplexen zu erklären.⁷⁶

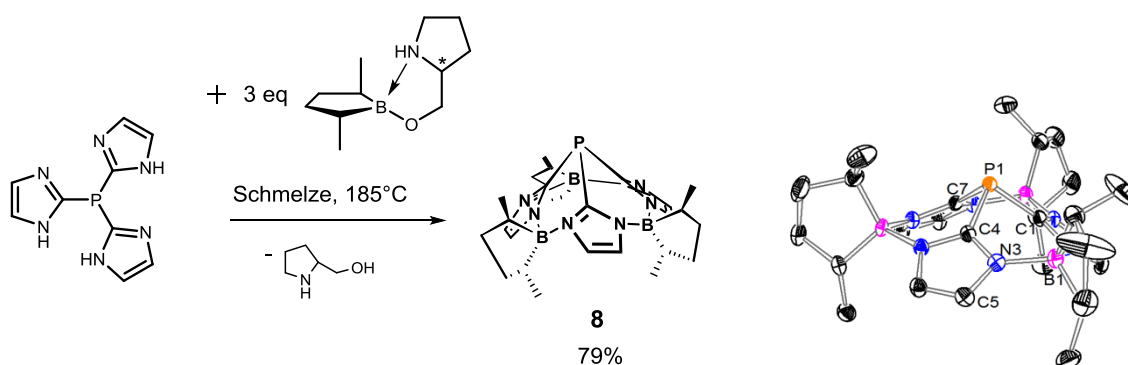
Die Annahme der vergleichsweise guten π -Akzeptorfähigkeit von $P(\text{ImBR}_2)_3$ -Liganden wird durch IR-spektroskopische Untersuchungen der Nickel-Komplexe untermauert. Hierzu wurde die Energie der $\text{N}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung im Komplex-gebundenen mit dem freien Isonitril-Liganden verglichen. Wenn ein $P(\text{ImBR}_2)_3$ -Ligand am Nickel(0)-Zentrum koordinativ gebunden ist, so wird diese Streckschwingung in geringerem Maße geschwächt als wenn PPh_3 koordinativ gebunden ist.

Zudem wurde die Deformation der PC_3 -Einheit von Phosphin **3a** nach Koordination an ein Metallzentrum näher betrachtet. Hierfür wurden die mittels XRDA bestimmten, mittleren CPC-Winkel gegen die mittleren P-C-Bindungsabstände in den Komplexen aufgetragen. Auch die strukturellen Daten von Phosphinoxid **3b** und von Boran-Addukt **11** wurden miteinbezogen. Die Auftragung ergab eine eindeutige, linear-negative Korrelation. Mit guten σ -Akzeptoren, wie beispielsweise Au(I) oder Sauerstoff, werden die CPC-Winkel aufgeweitet, und die P-C-Bindungsabstände verkürzt. Das Umgekehrte passiert mit guten π -Donoren, wie Nickel(0): Die PC_3 -Einheit wird stärker pyramidalisiert, d. h. die CPC-Winkel werden verringert und die P-C-Bindungsabstände verlängert. Eine derartige, lineare Korrelation wird auch bei Komplexen mit PPh_3 beobachtet. Die Steigung dieser Geraden hat nahezu denselben Wert wie die Steigung der Geraden, welche sich aus den $P(\text{ImBR}_2)_3$ -Verbindungen ergibt. Dies zeigt, dass die PC_3 -Einheit in $P(\text{ImBR}_2)_3$ -Liganden trotz der insgesamt rigideren Struktur eine ähnlich große Winkel- und Bindungslängendeformationen zeigt bei Komplexierung wie PPh_3 .

Die zu PPh_3 ähnliche Flexibilität der PC_3 -Einheit spiegelt sich auch in den $^1J(\text{C-P})$ -Kopplungskonstanten wider. Wenn ein Phosphin an ein Metallzentrum koordiniert, so findet eine Orbital-Rehybridisierung statt mit dem Ergebnis, dass der p-Charakter im freien Elektronenpaar nach der Koordination größer ist. Auf Grund dieser Orbital-Rehybridisierung vergrößert sich die $^1J(\text{C-P})$ -Kopplungskonstante nach der Koordination und dies geschieht in $P(\text{ImBR}_2)_3$ sogar in etwas stärkerem Maße als in PPh_3 .

Des Weiteren wurden die verschiedenen Derivate der boryl-verbrückten Tris(imidazolyl)phosphine sterisch charakterisiert. Hierzu wurde jeweils der Kegelwinkel nach der von Tolman beschriebenen Vorgehensweise² in einem Darstellungsprogramm bestimmt. Der cone angle variiert von 139° im BH₂-verbrückten Phosphin **1** bis zu 224° im Isopinocampheyl-boryl-verbrückten Phosphin **3a**. Folglich lässt sich bei nahezu gleich bleibender Geometrie des Grundgerüsts (CPC-Winkel immer etwa 92°) der sterische Anspruch des Phosphins allein durch Austausch des verbrückenden Borans über einen weiten Bereich variieren.

Des Weiteren konnte durch Einbau von *R,R*-2,5-Dimethylborolan in Tris(imidazol-2-yl)phosphin ein neues, C₃-symmetrisches Derivat hergestellt und vollständig charakterisiert werden (Schema 18).



Schema 18: Synthese(links) und Röntgen-Kristallstrukturanalyse des C₃-symmetrischen Phosphins **8**

Gegenüber einem bereits bekannten, C₃-symmetrischen Derivat bietet dieses neue Phosphin **8** mehrere Vorteile: 1. Es kann nur ein mögliches Isomer während der Synthese entstehen, was die Aufarbeitung stark vereinfacht. 2. Die Ausbeute der Synthese ist mit 79% deutlich höher. 3. Das Molekül ist sehr rigide, wodurch die chirale, C₃-symmetrische Umgebung auch in Lösung wohl definiert ist. Versuche zur Synthese anderer, chiraler Phosphine gelangen, trotz diverser Modifikationen am Boratom und am Tris(imidazol-2-yl)phosphin, nicht. Die Kegelwinkel der chiralen Verbindung **8** und des achiralen Pendants **3a** unterscheiden sich um etwa 11°.

In Anlehnung an die Synthese von Komplex **13** konnte Phosphin **8** ebenfalls an ein Gold(I)-Zentrum unter Bildung eines linearen Komplexes koordiniert werden.

Die Röntgen-Kristallstrukturanalyse dieses Komplexes zeigt, dass die chirale Information sehr nahe am Metallzentrum ist. Meines Wissens handelt es sich hierbei um den ersten, C_3 -symmetrischen Monophosphin-Gold-Komplex (Abbildung 32).

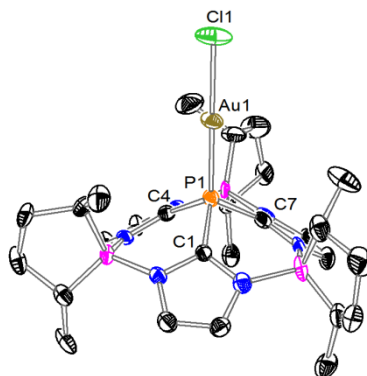


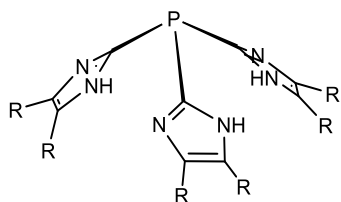
Abbildung 32: XRDA des chiralen Gold-Komplexes **14**.

9 Abkürzungen und Nummerierung der Verbindungen

Abkürzungen

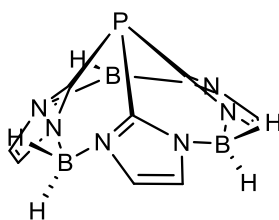
DME	Dimethoxyethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
ee	Enantiomerenüberschuss
eq	Equivalent
EA	Elementaranalyse
ESI	Elektrospray-Ionisation
ESR	Elektronenspinresonanz
FAB	Fast Atom Bombardement
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
P(ImBR ₂) ₃	Boryl-verbrückte Tris(imidazolyl)phosphine
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethlendiamin
XRDA	X-Ray Diffraction Analysis (dt.: Röntgen-Kristallstrukturanalyse)

Nummerierung der Verbindungen

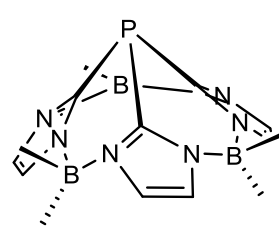


$P(\text{ImH})_3$: R = H

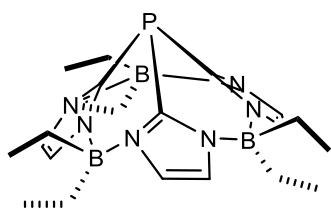
$P(\text{Im}^{\text{Me}}\text{H})_3$: R = -CH₃



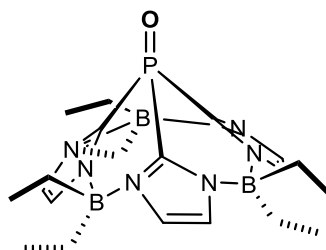
1



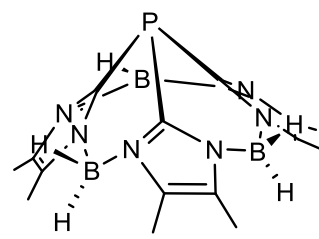
2



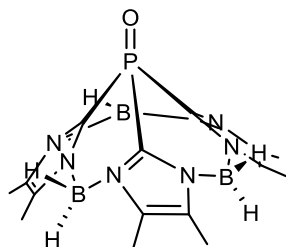
3a



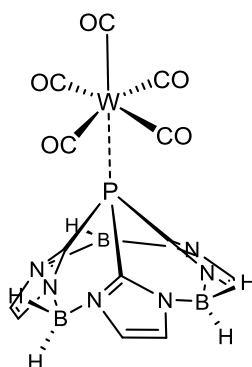
3b



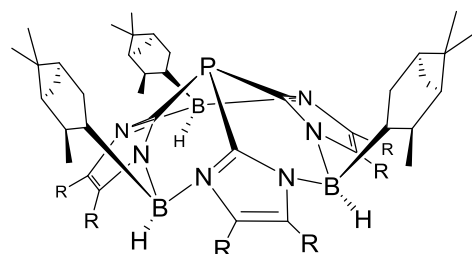
4a



4b

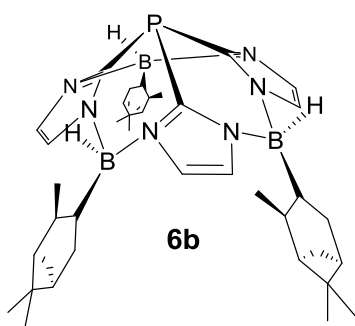


5

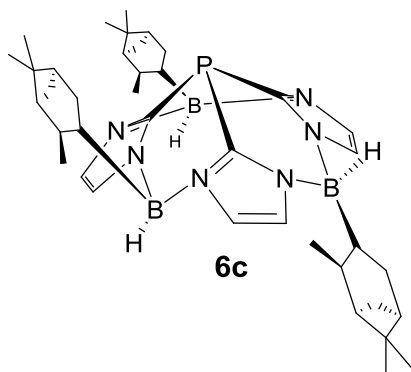


6a: R = H

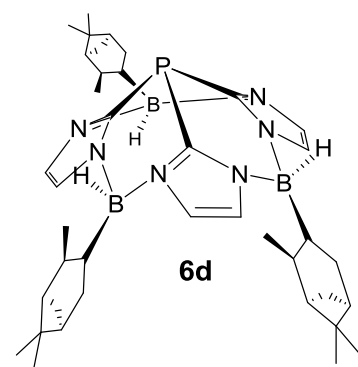
7: R = -CH₃



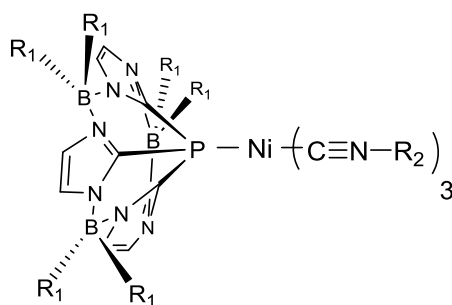
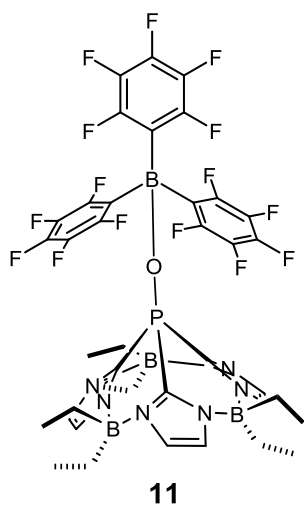
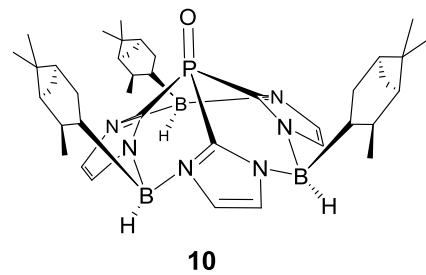
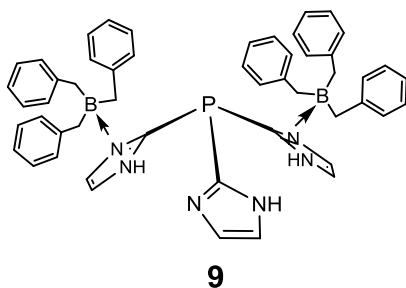
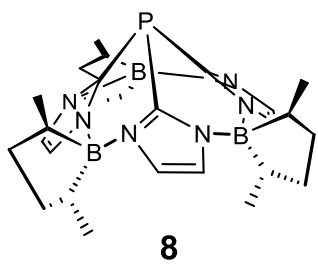
6b



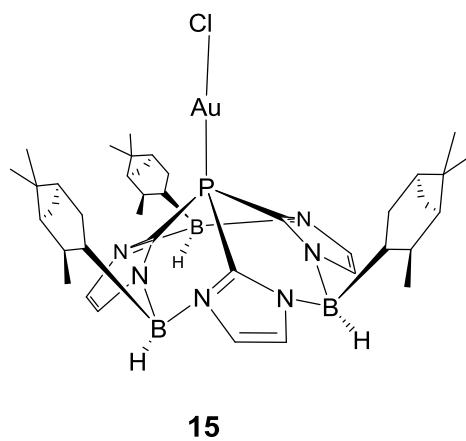
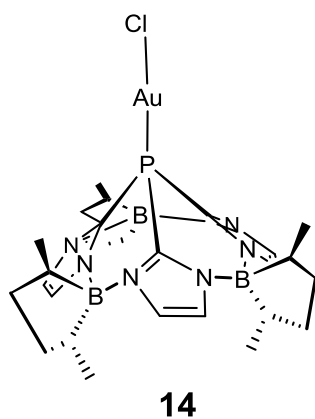
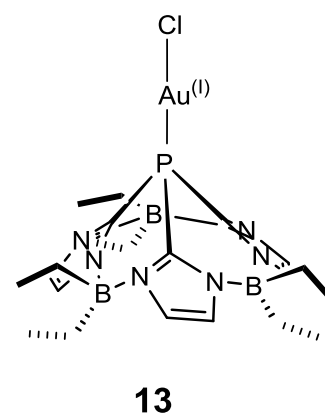
6c



6d



- 12a:** $R_1 = \text{Et}$; $R_2 =$
- 12b:** $R_1 = \text{Et}$; $R_2 =$
- 12c:** $R_1 = \text{Et}$; $R_2 =$
- 12d:** $R_1 = \text{Me}$; $R_2 =$



10 Experimenteller Teil

General Synthetic Procedures

Compound **3a**,¹⁷ *R,R*-2,5-dimethyl-borolane-*S*-prolinol-complex⁴³ and tris(benzyl)-borane⁴⁹ were synthesized according to literature procedures. Also dimethylisopropoxyborane⁴² was synthesized according to a literature procedure, but in contrast to the literature procedure the borane was not separated from the solvent by fractional distillation in the last step. B(C₆F₅)₃ was purchased from Sigma Aldrich and used as received. The synthesis of the four isomers **6a**, **6b**, **6c** and **6d** is published in Ref. 18. Tris(imidazole-2-yl)phosphine (**P(ImH)**₃) was synthesized according to an optimized procedure^{16, 40} originally drafted by Curtis et al.³ The synthetic procedures were performed using standard Schlenk techniques.

NMR spectra were recorded on a Bruker Avance II 400 or a Bruker Avance III 600 at 295 K. NMR assignments were supported by additional 2D experiments. Elemental analyses were performed on a vario MIKRO cube by the Mikroanalytisches Labor of the Institute of Organic Chemistry (University of Heidelberg). Melting points or decomposition temperatures were determined with a METTLER Toledo DSC821^e. Mass spectra were recorded on a JEOL JMS-700 MAT8230 by using either Electrospray Ionisation (ESI), Electron Ionisation (EI), High Resolution Electron Ionisation (HR-EI) or Liquid Injection Field Desorption Ionisation (LIFDI). IR spectra were recorded on a Varian 3100 FT-IR by embedding the sample into a potassium bromide matrix under pressure.

DFT calculations were conducted by Prof. Dr. Markus Enders with the program package Gaussian 09, rev. D01,⁸⁸ using the PBE1PBE functional (also known as PBE0 with 25% exchange and 75% correlation weighting) and def2tzvp basis set on all atoms except Au (here SDD basis set was used). In all calculations dispersion correction according to Grimme's D3 dispersion was applied.⁸⁹ The energy minima were identified by the absence of imaginary vibration frequencies.

Improved synthesis of compound 2 (hs-522, hs-527)

Tris(imidazole-2-yl)phosphine (645 mg, 2.8 mmol) was dispensed in THF (50 ml) in a Schlenk flask with a teflon plug valve. A solution of dimethylisopropoxyborane in 30 ml diethylether (amount of borane was not determined, but was supposed to be in excess referring to the phosphine) was added and the dispersion was heated to 70°C in the closed flask for 5 days. After cooling to room temperature the mixture was filtered in order to remove traces of remained tris(imidazole-2-yl)phosphine and the filtrate was dried under vacuum. Tris(1,1-dimethylborylimidazole-2-yl)phosphine was obtained as white powder with a yield of 50% (480 mg, 1.4 mmol) in good purity. A further purification by crystallization from THF is possible. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 0.28 (s, 9H, CH₃), 0.32 (s, 9H, CH₃), 6.97 ppm (s, 6H, H_{Im}⁴⁽⁵⁾); ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 4.5-5.5 (br s, CH₃), 9.2-10.0 (br s, CH₃), 123.4 (C_{Im}⁴⁽⁵⁾), 142.7 (d, ¹J(C,P) = 13.7 Hz; C_{Im}⁴⁽⁵⁾); ¹¹B-NMR (193 MHz, CDCl₃, 25°C, BF₃·Et₂O): δ = + 0.8 ppm (br s); ³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃, 25°C, H₃PO₄): δ = -82.9 ppm (s).

Synthesis of compound 3b (hs-487h)

Phosphine 3a (469 mg, 1.1 mmol) and meta-chloroperoxybenzoic acid (assay ≥ 77 %, 242 mg, 1.1 mmol) were dissolved and stirred in toluene (100 ml) without exclusion of air or moisture for 30 min. The solution was then filtered over a short column filled with silica gel. After the filtrate was dried under vacuum, a white solid was obtained in high purity and with a yield of 89 % (444 mg, 0.98 mmol). Crystals suitable for X-ray analysis were obtained by storing a solution in toluene at + 5°C. The XRDA showed that the asymmetric unit contains 0.5 molecules of toluene. m.p.: 153°C. ¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆, 25°C, TMS): δ = 0.82 (q, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 6 H, CH₂^{Syn-P}, CH₃^{Syn-P}), 0.94 (t, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 9 H, CH₂^{anti-P}), 0.97 (t, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 9 H, CH₃^{anti-P}), 1.49 (q, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 6H, CH₃^{anti-P}), 6.54 ppm (d, ³J(H,H) or ³J(H,P) = 1 Hz, 6 H, H_{Im}⁴⁽⁵⁾); ¹³C-NMR (151 MHz, C₆D₆, 25°C, TMS): δ = 9.06 (CH₃^{anti-P}), 9.3-9.5 (br s, CH₂^{anti-P}), 9.75 (CH₃^{syn-P}), 20.2-20.5 (br s, CH₂^{syn-P}), 124.50 (C_{Im}⁴⁽⁵⁾), 124.55 (C_{Im}⁴⁽⁵⁾), 140.55 ppm (d, ¹J(C,P) = 152 Hz; C_{Im}²); ¹¹B-NMR (193 MHz, C₆D₆, 25°C, BF₃·Et₂O): δ = + 4.0 ppm (br s); ³¹P-NMR (243 MHz, C₆D₆, 25°C, H₃PO₄): δ = -40.8 ppm (s); MS (EI): 423.1 (100 %) [M-C₂H₆]⁺; elemental analysis calcd (%) for [C₂₁H₃₆B₃N₆OP] · 0.5 [C₇H₈]: C 59.09, H 8.10, N 16.87; found: C 58.96, H 7.86, N 16.93.

Synthesis of the 6a isomer alone

For the synthesis of compound **6a** tris(imidazole-2-yl)phosphine (0.51 g, 2.2 mmol) and *R(-)*-isopinocampheylborane-TMEDA-complex (1.34 g, 3.2 mmol) were put in a Schlenk filled with Ar without previous mixing and heated to 185°C. The homogeneous bubbling melting mass was magnetically stirred and heated until further stirring was prevented by increasing viscosity. After drying under vacuum and cooling down to room temperature the mass was dissolved in DCM (20 ml) and filtered over a short column filled with silica gel. After removing of the solvent a white solid (0.72 g, 1.1 mmol; 49 % yield) was obtained. A further purification can be achieved by recrystallization from hexane. Whereas the solid is air stable over months the solution of the phosphine endures oxygen and moisture only for some time. The decomposition under Ar occurs at about 200°C. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 0.63 (d, 9H, ³J(H,H) = 7 Hz), 0.97 (d, 3H, ³J(H,H) = 9 Hz), 1.07 (s, 9H), 1.11 (m, 3H), 1.17 (s, 9H), 1.75 (m, 9H), 1.90 (m, 3H), 2.03 (m, 3H), 2.25 (m, 3H), 3.34 (br s, 3H, BH), 7.07 (s, 3H, H_{Im}⁴⁽⁵⁾), 7.10 ppm (s, 3H, H_{Im}⁴⁽⁵⁾); ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 22.88, 23.16, 28.27, 29.04, 31.50, 32.83, 39.48, 40.46, 42.30, 49.25, 126.44 (d, ³J(C,P)= 1 Hz; C_{Im}⁴⁽⁵⁾), 127.03 (d, ³J(C,P)= 1 Hz; C_{Im}⁴⁽⁵⁾), 142.59 ppm (d, ¹J(C,P) = 14 Hz; C_{Im}²); ¹¹B-NMR (128 MHz, CDCl₃, 25°C, BF₃·Et₂O): δ = 0.9 ppm (br s); ³¹P-NMR (243 MHz, CDCl₃, 25°C, H₃PO₄): δ = -84.0 ppm (s). [This synthesis is also published in Ref. 18.]

Synthesis of compound **8** (hs-257a)

P(ImH)₃ (94 mg, 0.4 mmol) and *R,R*-2,5-dimethylborolane-*S*-prolinol-complex (172 mg, 0.9 mmol) were suspended in some milliliters of toluene and DCM and then dried under vacuum. The remaining traces of solvents should cause a decrease of the melting point of the borane-complex. The mixture was heated to 185°C and magnetically stirred until further stirring was prevented by increasing viscosity. If crystals of the borane-complex sublimed and condensed at the glass wall the melt was cooled down and the crystals were rinsed back to the melt with dichloromethane. After again removing of the solvent the heating could be continued. The solidified mass was dried under vacuum, suspended in pentane and filtered via a cannula furnished with glass microfiber filter. After the filtrate was dried under vacuum, the product was obtained with a yield of 79 % (120 mg, 0.23 mmol referred to borane complex). Apart from unremovable traces of pentane the white powder was highly pure and stable towards air over months. Crystals suitable for X-ray analysis were obtained by slowly evaporation of DCM and hexane from a solution of the product at room temperature. ¹H-NMR (600 MHz,

CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 0.76 (d, 9 H, $^3J(\text{H,H})$ = 7 Hz; CH₃), 1.05 (d, 9 H, $^3J(\text{H-H})$ = 7 Hz; CH₃), 1.07-1.14 (m, 3 H), 1.14-1.24 (m, 3H), 1.45-1.61 (m, 6 H), 1.97-2.1 (m, 6 H), 7.10 (s, H_{Im}⁴⁽⁵⁾, 3 H), 7.29 ppm (s, H_{Im}⁴⁽⁵⁾, 3 H); ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS): δ = 14.64 (CH₃), 20.90 (d, $^5J(\text{C,P})$ = 4 Hz; CH₃), 24.70-25.40 (br s, C_q-CH₃), 27.40-28.10 (br s, C_q-CH₃), 34.83 (CH₂), 35.21 (CH₂), 124.46 (C_{Im}⁴⁽⁵⁾), 124.50 (d, $^3J(\text{C,P})$ = 1 Hz; C_{Im}⁴⁽⁵⁾), 143.73 ppm (d, $^1J(\text{C,P})$ = 9 Hz); ¹¹B-NMR (128 MHz, CD₂Cl₂, 25°C, BF₃·Et₂O): δ = +4.9 ppm (br s); ³¹P-NMR (243 MHz, CD₂Cl₂, 25°C, H₃PO₄): δ = -87.1 ppm (s); MS (HR-ED): [M-H]⁺ calc. 514.3488; found 514.3505 (100 %); elemental analysis calcd (%) for [C₂₇H₄₂B₃N₆P]₂ · [C₆H₁₄]: C 64.67, H 8.86, N 15.08; found: C 64.29, H 9.02, N 14.47.

Synthesis of compound 9 (hs-390f)

P(ImH)₃ (154 mg, 0.66 mmol) and tris(benzyl)borane (537 mg, 1.89 mmol) were suspended in 4 ml dry THF. After stirring for some minutes the suspension turned to a clear solution. The product is sensitive to air and moisture. Crystals suitable for XRDA were obtained by slow diffusion of hexane into a saturated solution of the product in THF. These crystals were isolated and redissolved in d₈-THF, in order to record NMR spectra. In the ¹³C-NMR spectrum no signals of the imidazole backbone are visible and in the ¹H-NMR spectrum the imidazole backbone causes one bright signal in the aromatic region. This is either due to a dynamic equilibrium between phosphine species with one, two or three equivalents of bounded tris(benzyl)borane or due to a fast relaxation of the affected proton and carbon atoms caused by a hetero nuclear coupling. ¹H-NMR (600 MHz, d₈-THF, 25°C, TMS): δ = 2.16 (s, 12H, -CH₂-), 6.69 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 12 H, CH^{ortho}), 6.75 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.2 Hz, 6 H, CH^{meta}), 6.83 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.2 Hz, 12H, CH^{para}), 6.9-7.3 (br m, 6 H, H_{Im}⁴⁽⁵⁾), 12.45 ppm (br s, 3H, N-H); ¹³C-NMR (151 MHz, d₈-THF, 25°C, TMS): δ = 34.69 (-CH₂-), 123.27 (CH^{Benzyl}), 127.78 (CH^{Benzyl}), 130.14 (CH^{Benzyl}), 140.04 ppm (d, $^1J(\text{C,P})$ = 16.4 Hz; C_{Im}²), 147.81 (C_q^{Benzyl}) ppm; ¹¹B-NMR (128 MHz, d₈-THF, 25°C, BF₃·Et₂O): δ = + 1.5 ppm (br s); ³¹P-NMR (162 MHz, d₈-THF, 25°C, H₃PO₄): δ = -83.0 ppm (s); elemental analysis calcd (%) for [C₅₁H₅₁B₂N₆P]: C 76.51, H 6.42, N 10.50; found: C 75.40, H 6.79, N 10.10.

Synthesis of compound 10 (hs-498)

The starting phosphine **6a** was obtained by the conversion of **P(ImH)₃** (0.25 g, 1.08 mmol) and Isopinocampheylborane-TMEDA complex (0.81 g, 1.95 mmol). See procedure described above. The product of this reaction was used without further purification. The solidified, molten mass and meta-chloroperoxybenzoic acid (assay \geq 77 %) were dissolved and briefly

stirred in toluene (200 ml). Since **6a** was not applied in a pure state and since precedent experiments showed that an excess of oxidation reagent completely decomposes the ligand, *m*-CPBA was added successively in small portions until a stoichiometric ratio was reached, which was evidenced by NMR. Altogether the amount of applied *m*-CPBA added up to 442 mg (1.97 mmol). Then the reaction mixture was dried under vacuum and redissolved in a mixture of toluene and hexane (1:1). This solution was filtered over a short column filled with silica gel. After removing of the solvent again under vacuum a white solid was obtained in good purity. Referring to the amount of **P(ImH)₃** applied for the synthesis of **6a**, the yield reached up to 95%. ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 25°C, TMS): δ = 0.92 (d, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 9H), 1.14 (s, 9H), 1.23 (s, 9 H), 1.31-1.35 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 3H), 1.79-1.89 (m, 3H), 1.91-2.00 (br m, 6 H), 2.11-2.16 (m, 3H), 2.16-2.22 (m, 3H), 2.22-2.29 (m, 3H), 2.45-2.55 (m, 3H), 3.21-3.62 (m, 3H), 6.48 (dd, 3H, H_{im}⁴⁽⁵⁾), 6.52 (dd, 3H, H_{im}⁴⁽⁵⁾); ¹³C-NMR (151 MHz, d₈-THF, 25°C, TMS): δ = 23.16, 23.30, 28.38, 31.95, 33.43, 33.72 (br s), 39.86, 41.19, 42.72, 49.61, 126.89 (d, ³J(C,P) = 8.0 Hz, C_{im}⁴⁽⁵⁾), 127.65 (d, ³J(C,P) = 8.0 Hz, C_{im}⁴⁽⁵⁾), 140.41 (d, ¹J(C,P) = 150.9 Hz; C_{im}²); ¹¹B-NMR (128 MHz, C₆D₆, 25°C, BF₃·Et₂O): δ = + 1.4 ppm (br s); ³¹P-NMR (243 MHz, C₆D₆, 25°C, H₃PO₄): δ = -41.7 ppm (s); elemental analysis calcd (%) for [C₃₉H₆₀B₃N₆PO]: C 67.66, H 8.74, N 12.14; found: C 67.31, H 8.58, N 11.63.

Synthesis of adduct **11** (hs-489, hs-490, hs-499)

Phosphine oxide **3b** (155 mg, 0.34 mmol) and B(C₆F₅)₃ (176 mg, 0.34 mmol) were dissolved in toluene (10 ml) in the glove box and briefly stirred. Crystals suitable for X-ray analysis were obtained by cooling down the solution to -30°C. The ³¹P-NMR signal is very broad (125 Hz at half height of rel. signal intensity). In the ¹³C-NMR the signals of the tris(pentafluoro)borane, which are already broadened in the spectrum of the pure compound, are not visible. Also the signal of C² in the phosphine oxide can not be detected. Furthermore in the ¹⁹F-NMR there are more signals than expected, which altogether indicates a dynamic equilibrium in solution. The single crystals determined by X-ray diffraction analysis contained two molecules of toluene. For the elemental analysis the crystals were dried under vacuum and the toluene was partly removed. ¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆, 25°C, TMS): δ = 0.48-0.54 (m, 6H), 0.56-0.62 (m, 8H), 0.65-0.71 (m, 10H), 0.93 (q, 6H, ³J(H,H) = 7 Hz, CH₂), 6.28 (d, 6H, ³J(H,H) or ⁴J(H,P) = 7 Hz, H_{im}⁴⁽⁵⁾); ¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆, 25°C, TMS): 9.01 (CH₃^{anti-P}), 9.5-9.7 (CH₂^{anti-P}, br s), 9.81 (CH₃^{anti-P}), 20.2-20.5 (CH₂^{anti-P}, br s), 125.72 (d, ³J(C-P) = 8.7 Hz) ppm. ¹¹B-NMR (128 MHz, C₆D₆, 25°C, BF₃·Et₂O): δ = +4.6 ppm (br s);

^{31}P -NMR (243 MHz, C_6D_6 , 25°C , H_3PO_4): $\delta = -43.0$ ppm (br s); elemental analysis calcd (%) for $[\text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{B}_4\text{F}_{15}\text{N}_6\text{OP}] \cdot [\text{C}_7\text{H}_8]$: C 52.32, H 4.20, N 7.96; found: C 52.75, H 3.80, N 7.46.

Synthesis of complex 12a (hs-252)

Bis(1,5-octacyclodiene)nickel⁰ (167 mg, 0.6 mmol), cyclohexylisocyanide (202 mg, 1.8 mmol) and ligand **3a** (266 mg, 0.6 mmol) were dissolved in toluene (10 ml) in the glove box. Upon brief stirring the solution became intensely yellow. To remove metallic Nickel particles the solution was concentrated under vacuum to a volume of 1 ml. By adding pentane (10 ml) the precipitation of Nickel was induced. It was removed subsequently by filtering over glass microfiber filter. To remove excess non-coordinating ligand the solvent was again completely removed under vacuum and hexane added. Upon cooling of the solution with dry-ice a bright yellow powder precipitated which was the complex. The supernatant solution was removed and the residual powder dried under vacuum. The product was obtained with a yield of 32% (163 mg, 0.2 mmol). If a hexane solution of the complex was cooled down slowly to $+5^\circ\text{C}$, crystals suitable for X-Ray analysis were formed. The complex is sensitive towards air. Especially in solution it easily releases the phosphine ligand which is either recognized by ^{31}P -NMR or the change in colour from intensely yellow to brown. ^1H -NMR (600 MHz, C_6D_6 , 25°C , TMS): $\delta = 0.8$ - 0.9 (br s, 6H), 1.0 - 1.02 (m, 15H), 1.16 (q, $J = 7$ Hz, 6H), 1.3 - 1.4 (m, 27H), 1.78 (q, 6 H, $J = 8$ Hz), 3.0 - 3.1 (br s, 3H, $\text{HC-N}\equiv\text{C}$), 6.85 ppm (s, 6H, $\text{H}_{\text{lm}}^{4(5)}$). ^{13}C -NMR (151 MHz, C_6D_6 , 25°C , TMS): $\delta = 9.8$ (CH_3), 11.2 (CH_3), 11.5 - 11.7 (br s, $\text{CH}_2\text{-B}$), 15.0 - 15.4 (br s, $\text{CH}_2\text{-B}$), 23.0 - 23.2 (br s, CH_2^{Cy}), 25.4 (CH_2^{Cy}), 33.0 (CH_2^{Cy}), 53.0 ($\text{C-N}\equiv\text{C}$), 122.8 (d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 3$ Hz; $\text{C}_{\text{lm}}^{4(5)}$), 146.5 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 25$ Hz; C_{lm}^2), 160.3 ppm (m, $\text{N}\equiv\text{C}$); ^{11}B -NMR (128 MHz, C_6D_6 , 25°C , $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$): $\delta = +3.9$ ppm (br s); ^{31}P -NMR (243 MHz, C_6D_6 , 25°C , H_3PO_4): $\delta = -51.5$ ppm (s); elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{42}\text{H}_{69}\text{B}_3\text{N}_9\text{NiP}$: C 61.36, H 8.46, N 15.33; found: C 61.40, H 8.48, N 15.74.

Synthesis of complex 12b (hs-225, hs-230)

Bis(1,5-octacyclodiene)nickel⁰ (146 mg, 0.53 mmol), sublimed *p*-methoxy-phenyl-isocyanide (213 mg, 1.6 mmol) and ligand **3a** (230 mg, 0.53 mmol) were dissolved in toluene (10 ml) in the glove box. Upon brief stirring the solution became intensely red. To remove metallic Nickel particles the solution was concentrated under vacuum and then pentane was added. The dispersion was filtered over a glass frit. The intensely yellow filtrate was concentrated under vacuum and stored at room temperature, whereupon crystals suitable for X-ray diffraction analysis were obtained. The ^{31}P -NMR of the filtrate shows that in solution about

30% of the phosphine ligand is released. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6 , 25°C , TMS): $\delta = 1.02$ (t, $J = 8$ Hz, 9H), 1.14 (q, $J = 7$ Hz, 6H), 1.26 (t, $J = 8$ Hz, 9H), 1.95 (q, $J = 8$ Hz, 6H), 3.01 (s, 9H, CH_3O) 6.31 (d, $^3J(\text{H,H}) = 9$ Hz, 6H), 6.85 (d, $^3J(\text{H,H}) = 9$ Hz, 6H), 6.87 (s, 6H, $\text{H}_{\text{Im}}^{4(5)}$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, C_6D_6 , 25°C , TMS): $\delta = 9.81$, 10.88, 11.2-11.4 (br s), 15.1-15.3 (br s), 54.8 (CH_3O), 114.56 (C_{Ph}), 123.02 ($\text{C-N}\equiv\text{C}$), 123.26 (d, $J = 2$ Hz, $\text{C}_{\text{Im}}^{4(5)}$), 123.38 (C_{Ph}), 126.96 (d, $J = 2$ Hz; C_{Ph}), 145.6 (d, $^1J(\text{C,P}) = 28$ Hz; C_{Im}^2), 158.47 ($\text{C}_{\text{Ph-O}}\text{Me}$), 166.36 (d, $^2J(\text{C,P}) = 6$ Hz, $\text{N}\equiv\text{C}$). $^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6 , 25°C , $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$): $\delta = +3.3$ ppm (br s); $^{31}\text{P-NMR}$ (243 MHz, C_6D_6 , 25°C , H_3PO_4): $\delta = -48.9$ ppm (s).

Synthesis of complex **12c** (hs-253-2)

Bis(1,5-octacyclodiene)nickel⁰ (162 mg, 0.58 mmol), 2,6-dimethylphenylisocyanide (230 mg, 1.76 mmol) and ligand **3a** (256 mg, 0.58 mmol) were dissolved in toluene (10 ml) in the glove box. To remove Nickel particles the mixture was filtered over a glass frit and the brown filtrate was concentrated under vacuum. Then pentane was added and it was cooled down with dry ice to cause precipitation of remaining Nickel particles and impurities. The dispersion was filtered via a cannula furnished with glass microfiber filter. The new filtrate was intensely yellow. Since after removing the solvent under vacuum the residuum appeared inhomogeneous, it was dissolved in 200 ml pentane and again filtered over a glass frit. Subsequently the filtrate was cooled down with dry ice and the precipitation of an intensely yellow solid was induced. The supernatant solution was removed via a cannula furnished with glass microfiber filter and the yellow precipitate was dried under vacuum. The product was obtained with a yield of 53% (272 mg, 0.31 mmol). The $^{31}\text{P-NMR}$ shows that in solution about 5% of the phosphine ligand is released. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6 , 25°C , TMS): $\delta = 0.86$ (t, $J = 7$ Hz, 3H), 0.89-0.94 (m, 8H), 1.01-1.07 (m, 15H), 1.72 (q, $J = 8$ Hz, 4H), 2.19 (s, 15H), 2.35 (s, 3H), 6.66-6.70 (m, 5H), 6.70-6.77 (m, 5H), 6.77-6.81 ppm (br s, 5H). $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, C_6D_6 , 25°C , TMS): $\delta = 9.56$ (CH_3), 10.47 (CH_3), 11.2-11.4 (CH_2 , br s), 15.3-15.5 (CH_2 , br s), 18.96 (Ph-CH_3), 123.4 (d, $^3J(\text{C,P}) = 3$ Hz; $\text{C}_{\text{Im}}^{4(5)}$), 126.7 (C_{Ph}), 127.7 (C_{Ph}), 134.3 (d, $^5J(\text{C,P}) = 2$ Hz, $\text{C}_q\text{-CH}_3$), 146.5 (d, $^1J(\text{C,P}) = 29$ Hz; C_{Im}^2), 171.4 ppm (br s, $\text{N}\equiv\text{C}$); One signal of the phenyl moiety is not visible. Maybe it is overlapped by the signal of C_6D_6 . $^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, C_6D_6 , 25°C , $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$): $\delta = +3.2$ ppm (br s); $^{31}\text{P-NMR}$ (243 MHz, C_6D_6 , 25°C , H_3PO_4): $\delta = -49.2$ ppm (s); MS (LIFDI): $[\text{M}]^+$ calc. 887.46; found 887.3 (100 %); elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{48}\text{H}_{63}\text{B}_3\text{N}_9\text{NiP}$: C 64.91, H 7.15, N 14.19; found: C 65.17, H 7.41, N 13.81; IR (KBr), characteristic bands: $\tilde{\nu} = 2000$ (strong), 2040 (very strong and broad), 2120 (medium) cm^{-1} .

Synthesis of complex **12d** (hs-530, hs-531-2)

Tris(1,1-dimethylborylimidazole-2-yl)phosphine (310 mg, 0.88 mmol), Bis(1,5-octacyclodiene)-nickel⁰ (241 mg, 0.88 mmol) and cyclohexylisocyanide (290 mg, 2.6 mmol) were dissolved in toluene (15 ml). The red-brown dispersion was then concentrated under vacuum to a volume of 5 ml and hexane was added in order to induce precipitation of Nickel(0)-particles. The dispersion was filtered via a cannula furnished with glass microfiber filter. Since red-brown particles precipitated again in the filtrate, the filtration was repeated twice. The last filtrate is dried under vacuum and a grey-yellow powder is obtained. This powder is washed with hexane. The dried powder is again dissolved in toluene and filtered in the glove box over a microfiber filter. The filtration is repeated until the filtrate is clear and intensely yellow. The solvent is removed under vacuum. Complex **12d** is obtained as an intensely yellow, homogenous powder with a yield of 17% (110 mg, 0.15 mmol). It is well soluble in toluene and insoluble in hexane. It slowly decomposes if it is exposed to air as a solid. Decomposition occurs much faster in solution what becomes noticeable by a decolorization of the yellow solution and the precipitation of red-brown particles. ¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆, 25°C, TMS): δ = 0.58 (s, 9H, CH₃), 0.86-0.94 (m, 6H), 1.03-1.13 (m, 3H), 1.16 (s, 9H), 1.19-1.26 (m, 6H), 1.26-1.40 (m, 15H), 3.05 (s, 3H), 6.75 (s, 6H, H_{lm}⁴⁽⁵⁾). ¹³C-NMR (151 MHz, C₆D₆, 25°C, TMS): δ = 7.8-8.1 (br s, CH₃), 10.3-10.6 (br s, CH₃), 22.5 (br s, CH₂^{Cy}), 25.5 (CH₂^{Cy}), 32.7 (CH₂^{Cy}), 52.6 (s, C-N≡C), 121.9 (d, ³J(C,P) = 2 Hz; C_{lm}⁴⁽⁵⁾), 146.3 (d, ¹J(C,P) = 23 Hz; C_{lm}⁴⁽⁵⁾), 160.0-160.8 ppm (br s, N≡C). ³¹P-NMR (243 MHz, C₆D₆, 25°C, H₃PO₄): δ = -47.3 ppm (s); elemental analysis calcd (%) for C₃₆H₅₇B₃N₉NiP: C 58.35, H 8.16, N 17.01; found: C 59.84, H 7.53, N 14.44; IR (KBr), characteristic bands: $\tilde{\nu}$ = 2077 (strong with a shoulder at lower wave numbers), 2130 (medium) cm⁻¹.

Synthesis of the complex **13** (hs-249)

Chloro(dimethylsulfide)gold^I (150 mg, 0.5 mmol) and ligand **3a** (67 mg, 0.15 mmol) were stirred in DCM (15 ml) in a darkened Schlenk for 15 min. The excess of precursor complex was necessary to effect a quantitative coordination of the phosphine ligand which was monitored by ³¹P-NMR. Then the clear solution was concentrated to one half of the original volume and cooled down with dry ice/ acetone to cause precipitation of the excess precursor complex. The dispersion was filtered via a cannula furnished with glass microfiber filter. Since the ³¹P-NMR of the clear filtrate showed partly release of the phosphine ligand, it was completely dried under vacuum and dissolved in pentane/DCM. The solution was then concentrated under vacuum so that the desired complex precipitated as a white powder.

Removing the solvent via a cannula, washing the remaining solid with pentane and again drying under vacuum yielded 50 mg of product (0.07 mmol, 47%). As a solid the product is stable towards air and light for several days. In solution it can also endure light for a couple of hours, if the flask remains free of air. Decomposition can be recognized by a darkening of the solution. Crystals suitable for X-ray analysis were obtained by slow diffusion of pentane in a concentrated dichloromethane solution. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C , TMS): $\delta = 0.80$ (t, 9H, $^3J(\text{H,H}) = 7$ Hz; CH_3), 0.95 (br s, 15 H), 1.19 (q, 6H, $^3J(\text{H,H}) = 7$ Hz; CH_2), 7.24 ppm (s, 6H, $\text{H}_{\text{Im}}^{4(5)}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C , TMS): $\delta = 9.24$ (CH_3), 9.5-10.0 (CH_2), 9.8 (CH_3), 17.0-17.4 (CH_2), 126.6 (d, $^3J(\text{C,P}) = 6$ Hz; $\text{C}_{\text{Im}}^{4(5)}$), 133.7 ppm (d, $^1J(\text{C,P}) = 85$ Hz; C_{Im}^2); $^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C , $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$): $\delta = + 4.4$ ppm (br s); $^{31}\text{P-NMR}$ (243 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C , H_3PO_4): $\delta = -40.4$ ppm (s); elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{AuB}_3\text{ClN}_6\text{P}$: C 37.74, H 5.43, N 12.57; found: C 37.19, H 5.06, N 12.25.

Synthesis of the complex **14** (hs-258)

Chloro(dimethylsulfide)gold^I (186 mg, 0.6 mmol) and the ligand **8** (92 mg, 0.2 mmol) were stirred in DCM (20 ml) in a darkened Schlenk for 15 min. Then the clear solution was cooled down with dry ice/acetone to cause precipitation of the excess precursor complex. The dispersion was filtered via a cannula furnished with glass microfiber filter. Cooling and filtrating were repeated twice. The procedure was followed up by $^1\text{H-NMR}$ to make sure that the precursor complex was completely removed. Then the filtrate was dried under vacuum and resolved in pentane. Cooling down the solution led to precipitation of the desired complex. Removing the solution via a cannula and drying the remaining solid under vacuum yielded a white powder (10 mg, 0.01 mmol, 8 %). It proved to be more sensitive towards air and light than complex **13**. Crystals suitable for X-ray analysis were obtained by cooling down a hexane/dichloromethane solution to -30°C . $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C , TMS): $\delta = 0.89$ (d, 9H, $^3J(\text{H,H}) = 7$ Hz; CH_3), 1.02 (d, 9H, $^3J(\text{H,H}) = 7$ Hz; CH_3), 1.25-1.35 (m, 3H), 1.45-1.55 (m, 3H), 1.55-1.65 (br s, 6H), 2.0-2.1 (br s, 3H), 2.1-2.2 (m, 3H), 7.25 ($\text{H}_{\text{Im}}^{4(5)}$, 3H), 7.45 ppm ($\text{H}_{\text{Im}}^{4(5)}$, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C , TMS): $\delta = 14.27$ (CH_3), 21.89 (CH_3), 24.3-24.8 (br s, B-CH), 27.5-28.0 (br s, B-CH), 34.27 (CH_2), 34.58 (CH_2), 126.77 (d, $^3J(\text{C,P}) = 6$ Hz; $\text{C}_{\text{Im}}^{4(5)}$), 126.90 (d, $^3J(\text{C,P}) = 6$ Hz; $\text{C}_{\text{Im}}^{4(5)}$), 134.33 ppm (d, $^1J(\text{C,P}) = 85$ Hz; C_{Im}^2); $^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C , $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$): $\delta = + 6.2$ ppm (br s); $^{31}\text{P-NMR}$ (243 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C , H_3PO_4): $\delta = -40.8$ ppm (s).

Synthesis of the complex **15** (hs-259)

Chloro(dimethylsulfide)gold^I (181 mg, 0.6 mmol) and the phosphine ligand **6a** (138 mg, 0.2 mmol) were stirred in DCM (10 ml) in a darkened Schlenk for 1.5 h. Then the clear solution was cooled down with dry ice/ acetone to cause precipitation of the excess precursor complex. The dispersion was filtered via a cannula furnished with glass microfiber filter. The filtrate was then concentrated to a volume of 1 ml and hexane was added to cause precipitation of the desired complex. The solution was again removed via a cannula and the residue was dried under vacuum. To raise the yield the hexane/DCM filtrate was concentrated under vacuum so that the remainder of the desired complex precipitated. It was separated from the solution as described before. The altogether yield added up to 68 mg (0.08 mmol, 37%). The product turned out to be very sensitive towards air and light which could be told by the appearance of a grey or violet gleam. Several attempts of crystallization provided long thin needles that were not suitable for X-ray analysis. ¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂, 25°C, TMS): δ = 0.73 (d, 9H, ³J(H,H) = 7 Hz, CH₃), 0.99 (d, 3H, ²J(H,H) = 9 Hz), 1.12 (s, 9H, CH₃), 1.18 (s, 9H, CH₃), 1.30 (m, 3H), 1.80 (m, 9H), 1.93 (br s, 3H), 2.10 (m, 3H), 2.29 (q, 3H, ³J(H,H) = 8 Hz, HC-CH₃), 3.2-3.6 (br s, 3H, BH), 7.27 (s, 3H, H_{lm}⁴⁽⁵⁾), 7.30 ppm (s, 3H, H_{lm}⁴⁽⁵⁾); ¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂, 25°C, TMS): δ = 23.27, 23.41, 28.29, 30.3-30.8 (br s), 31.87, 33.15, 39.84, 41.10, 42.65, 49.63, 128.63 (d, ³J(C,P) = 6 Hz; C_{lm}⁴⁽⁵⁾), 129.24 (d, ³J(C,P) = 6 Hz; C_{lm}⁴⁽⁵⁾), 133.7 ppm (d, ¹J(C,P) = 83 Hz; C_{lm}²); ¹¹B-NMR (128 MHz, CD₂Cl₂, 25°C, BF₃·Et₂O): δ = +1.6 ppm (br s); ³¹P-NMR (242 MHz, CD₂Cl₂, 25°C, H₃PO₄): δ = -38.6 ppm (s).

11 Kristallstrukturdaten

Crystal structure determination

Crystal data and details of the structure determinations are listed in tables 1 and 2. Intensity data were collected at low temperature with a Agilent Technologies Supernova-E CCD diffractometer (Mo- or Cu- K_{α} radiation, microfocus tube, multilayer mirror optics; compound **12a**, **12b**, **12d** and **11**) or a Bruker AXS Smart 1000 CCD diffractometer (Mo- K_{α} radiation, sealed tube, graphite monochromator; all other structures). The structures were solved by conventional direct methods (compound **11**),^{90, 91} by direct methods with dual-space recycling (compound **8**),^{92, 93} by “modern” direct methods (compound **12d**),⁹⁴ by the heavy atom method combined with structure expansion by direct methods applied to difference structure factors (compound **14**)⁹⁵ or by the charge flip procedure (all others).⁹⁶ Refinement was performed by full-matrix least squares methods based on F^2 against all unique reflections.^{91, 97} All non-hydrogen atoms were given anisotropic displacement parameters. The disordered groups in **4** were subjected to suitable geometry and adp restraints. Disordered solvent of crystallization (toluene) in the structure of **4b** was subjected to geometrical constraints (regular 6-membered phenyl ring) as well as planarity and distance restraints around the *ipso*-carbon atom.

Table 1: Details of the crystal structure determinations of compounds **3b** to **12a**.

	3b · 0.5 Toluol	8	9 · 2 THF	11 · 2 C ₇ H ₈	12a
File name	en_hs17a	en_hs12	en_hs14_sq	en_hs18	en_hs10
formula	C _{24.50} H ₄₀ B ₃ N ₆ OP	C ₂₇ H ₄₂ B ₃ N ₆ P	C ₅₉ H ₆₇ B ₂ N ₆ O ₂ P	C ₅₃ H ₅₂ B ₄ F ₁₅ N ₆ OP	C ₄₂ H ₆₉ B ₃ N ₉ NiP
M _r	498.02	514.06	944.77	1148.21	822.17
crystal system	orthorhombic	triclinic	triclinic	monoclinic	triclinic
space group	<i>Pbc</i> a	<i>P</i> 1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 21/c	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	15.371(10)	9.888(4)	13.508(7)	22.37848(16)	11.41707(16)
<i>b</i> [Å]	11.801(7)	12.076(6)	13.814(7)	10.68333(6)	18.9485(2)
<i>c</i> [Å]	29.57(2)	12.714(6)	17.929(11)	22.42385(12)	22.6512(3)
α [°]	90	102.792(9)	69.668(13)	90	69.1506(11)
β [°]	90	94.597(9)	80.095(14)	100.7958(6)	79.5454(11)
γ [°]	90	106.111(7)	69.257(11)	90	78.6691(10)
V / Å ³	5364(6)	1406.0(11)	2929(3)	5266.14(6)	4456.75(10)
Z	8	2	2	4	4
<i>F</i> ₀₀₀	2136	552	1008	2360	1768
d _c / Mg · m ⁻³	1.233	1.214	1.071	1.448	1.225
X-radiation λ / Å	0.71073, Mo- α	0.71073, Mo- α	0.71073	1.54184	0.71073, Mo- α
μ / mm ⁻¹	0.132	0.126	0.091	1.341	0.512
max., min. transmission factors	0.7464, 0.6885	0.8623, 0.8283	0.8621, 0.7841	0.924, 0.792	0.932, 0.923
data collect. temperature / K	100(1)	100(2)	100(1)	120(1)	110(1)
θ -range / °	1.377 to 31.506	2.126 to 32.524	1.659 to 28.778 °	4.014 to 70.908	3.198 to 32.618
Index ranges (indep. set) <i>h, k, l</i>	-22 ... 22, -17 ... 17, -43 ... 41	-14...14, -18...17, -19...19	-18...18, -18...18, -24...24	-27...27, -13...13, -27...27	-17...17, -28...28, -34...34
Reflections measured	105578	36648	65035	185169	166380
unique [<i>R</i> _{int}]	8931 [0.0596]	17676 [0.0294]	15188 [0.0589]	10103 [0.0520]	32473 [0.0483]
observed [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	7197	15934	10285	9364	23346
parameters refined	407	679	709	769	1027
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.095	1.045	1.050	1.054	1.053
<i>R</i> indices [<i>F</i> > 4 σ (<i>F</i>)] <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0418, 0.0996	0.0439, 0.1092	0.0524, 0.1298	0.0376, 0.0920	0.0594, 0.1608
<i>R</i> indices (all data) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0601, 0.1132	0.0509, 0.1147	0.0814, 0.1402	0.0410, 0.0941	0.0823, 0.1795
difference density: max, min / e · Å ⁻³	0.111, 0.646, -0.331	0.059, 1.231, -0.344	0.052, 0.437, -0.292	0.043, 0.673, -0.373	0.104, 2.056, -0.534
absolute structure parameter	-	0.01(3)	-	-	-

Table 2: Details of the crystal structure determinations of compounds **12b** to **14**.

	12b	12c	12d	13 · 1 CH ₂ Cl ₂	14 · 3 CH ₂ Cl ₂
file name	en_hs9	en_hs20a	en_hs21	en_hs11a	en_hs13
formula	C ₄₅ H ₅₇ B ₃ N ₉ NiO ₃ P	C ₄₈ H ₆₃ B ₃ N ₉ NiP	C ₃₆ H ₅₇ B ₃ N ₉ NiP	C ₂₂ H ₃₈ AuB ₃ Cl ₃ N ₆ P	C _{28.50} H ₄₅ AuB ₃ Cl ₄ N ₆ P
M _r	894.10	888.18	738.01	753.30	873.87
crystal system	monoclinic	triclinic	monoclinic	triclinic	monoclinic
space group	<i>P</i> 2 1/ <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 1/ <i>n</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> [Å]	12.29215(7)	11.044(6)	10.32365(5)	10.933(6)	11.479(7)
<i>b</i> [Å]	27.09560(13)	12.097(7)	14.80651(7)	11.933(7)	17.153(9)
<i>c</i> [Å]	13.99543(7)	19.423(11)	25.95680(13)	13.625(8)	18.807(11)
α [°]	90	107.391(11)	90	65.907(10)	90
β [°]	99.2462(5)	98.510(6)	98.2175(4)	69.587(13)	100.828(9)
γ [°]	90	97.357(8)	90	63.200(9)	90
V / Å ³	4600.80(4)	2408(2)	3926.95(3)	1418.6(15)	3637(4)
Z	4	2	4	2	4
<i>F</i> ₀₀₀	1888	944	1576	744	1740
d _c / Mg · m ⁻³	1.291	1.225	1.248	1.764	1.596
X-radiation λ / Å	0.71073, Mo- α	0.71073, Mo- α	1.54184	0.71073, Mo- α	0.71073, Mo- α
μ / mm ⁻¹	0.507	0.479	1.385	5.549	4.412
max., min. transmission factors	0.986, 0.977	0.7464, 0.7036	0.918, 0.795	0.7464, 0.5939	0.4032, 0.3530
data collect. temperature / K	110(1)	190(1)	120(1)	100(2)	100(2)
θ -range / °	3.239 to 34.142	1.121 to 30.508	3.441 to 70.824	2.004 to 32.579	1.102 to 29.575
Index ranges (indep. set) <i>h, k, l</i>	-18 ... 19, -42 ... 42, -22 ... 21	-15 ... 15, -17 ... 17, -27 ... 27	-12 ... 12, -18 ... 18, -31 ... 31	-16 ... 16, -17 ... 17, -20 ... 19	-15 ... 15, -23 ... 23, -26 ... 25
Reflections measured	212586	59597	172252	36286	83717
unique [<i>R</i> _{int}]	18525 [0.0475]	14645 [0.0364]	7540 [0.0385]	9565 [0.0485]	20400 [0.0810]
observed [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	16216	11736	7327	8366	16364
parameters refined	658	571	494	331	796
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.076	1.021	1.054	1.041	1.010
<i>R</i> indices [<i>F</i> > 4 σ (<i>F</i>)] <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0360, 0.0850	0.0383, 0.0955	0.0310, 0.0773	0.0349, 0.0774	0.0467, 0.0994
<i>R</i> indices (all data) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0443, 0.0884	0.0536, 0.1052	0.0318, 0.0778	0.0446, 0.0810	0.0696, 0.1083
difference density: max, min / e · Å ⁻³	0.055, 0.611, -0.291	0.057, 0.488, -0.267	0.040, 0.685, -0.402	0.197, 2.055, -1.547	0.170, 2.285, -1.536
absolute structure parameter	-	-	-	-	0.016(4)

12 Ausgewählte NMR-Spektren

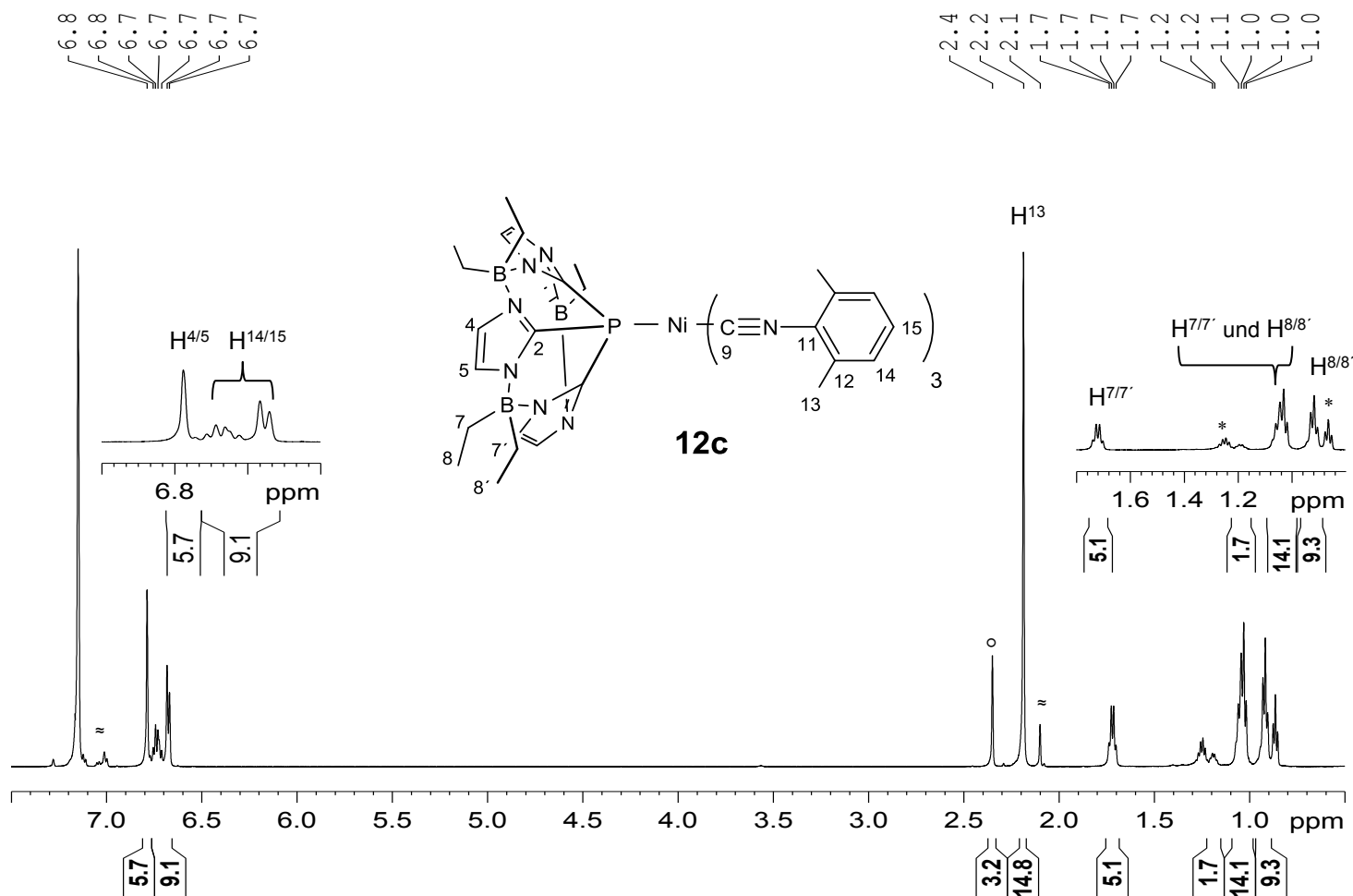


Abbildung 33: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6) von Komplex **12c**. Die Bereiche von 6.9 bis 6.6 ppm und von 1.8 bis 0.8 ppm sind vergrößert dargestellt. \sim Toluol. * Pentan. $^\circ$ Ursprung dieses Signals ist nicht eindeutig geklärt. Es zeigt im NOESY-Spektrum einen Kreuzpeak mit dem intensiven Signal bei 2.2 ppm. Möglicherweise kommt es durch eine konformative Spannung im Molekül und eine damit verbundene Abweichung von der idealen C_{3v} -Symmetrie zustande.

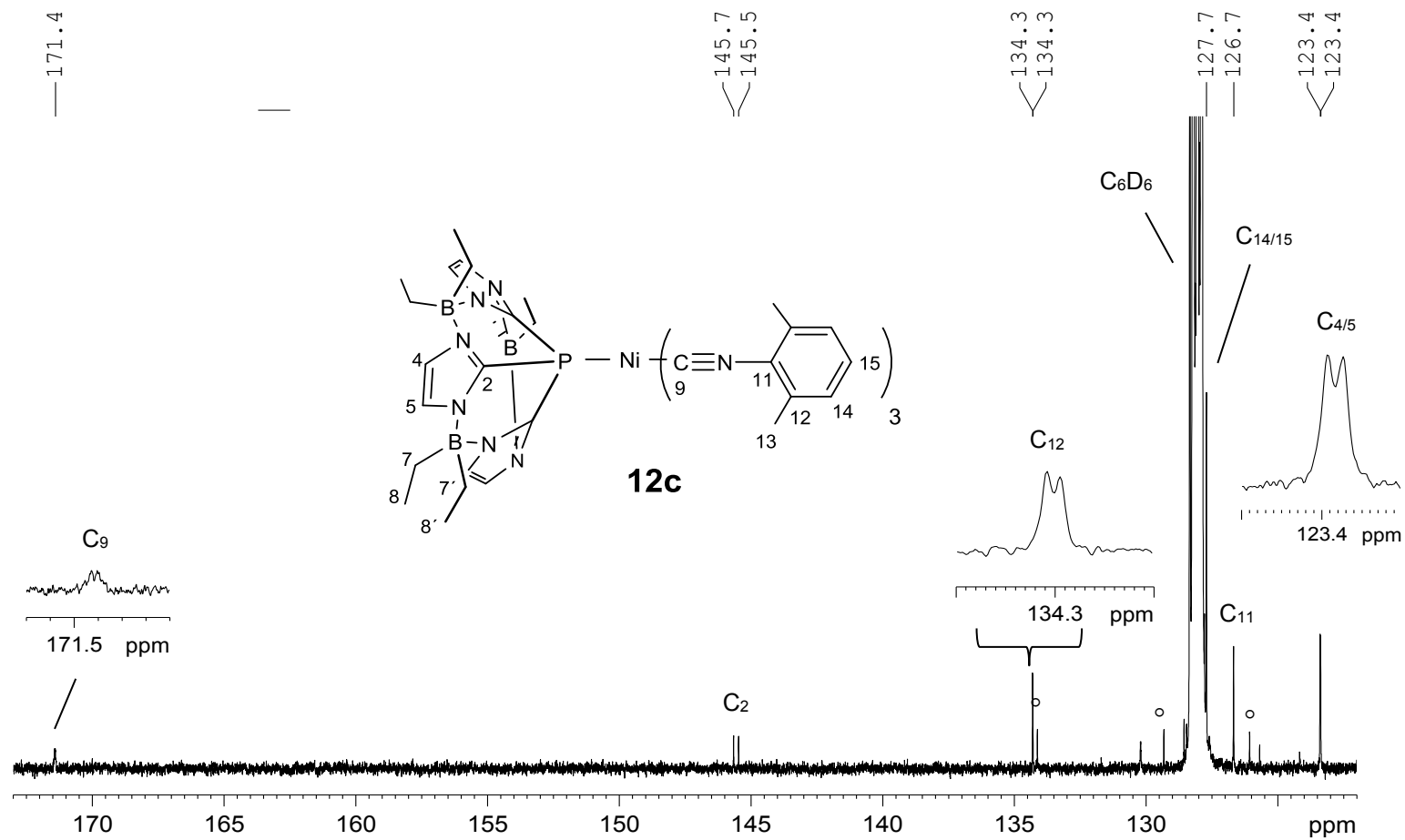


Abbildung 34: Ausschnitt des aromatischen Bereichs des ^{13}C -NMR-Spektrums (151 MHz, C_6D_6) von Komplex **12c**. Das Multipllett bei 171.4 ppm sowie die beiden Dubletts bei 134.3 ppm und 123.4 ppm sind vergrößert dargestellt. Der Ursprung der mit „°“ markierten Signale ist nicht eindeutig geklärt (siehe oben). Die schwachen Signale im Bereich 130 bis 120 ppm, welche um der besseren Übersichtlichkeit willen nicht markiert sind, werden Toluol zugeordnet.

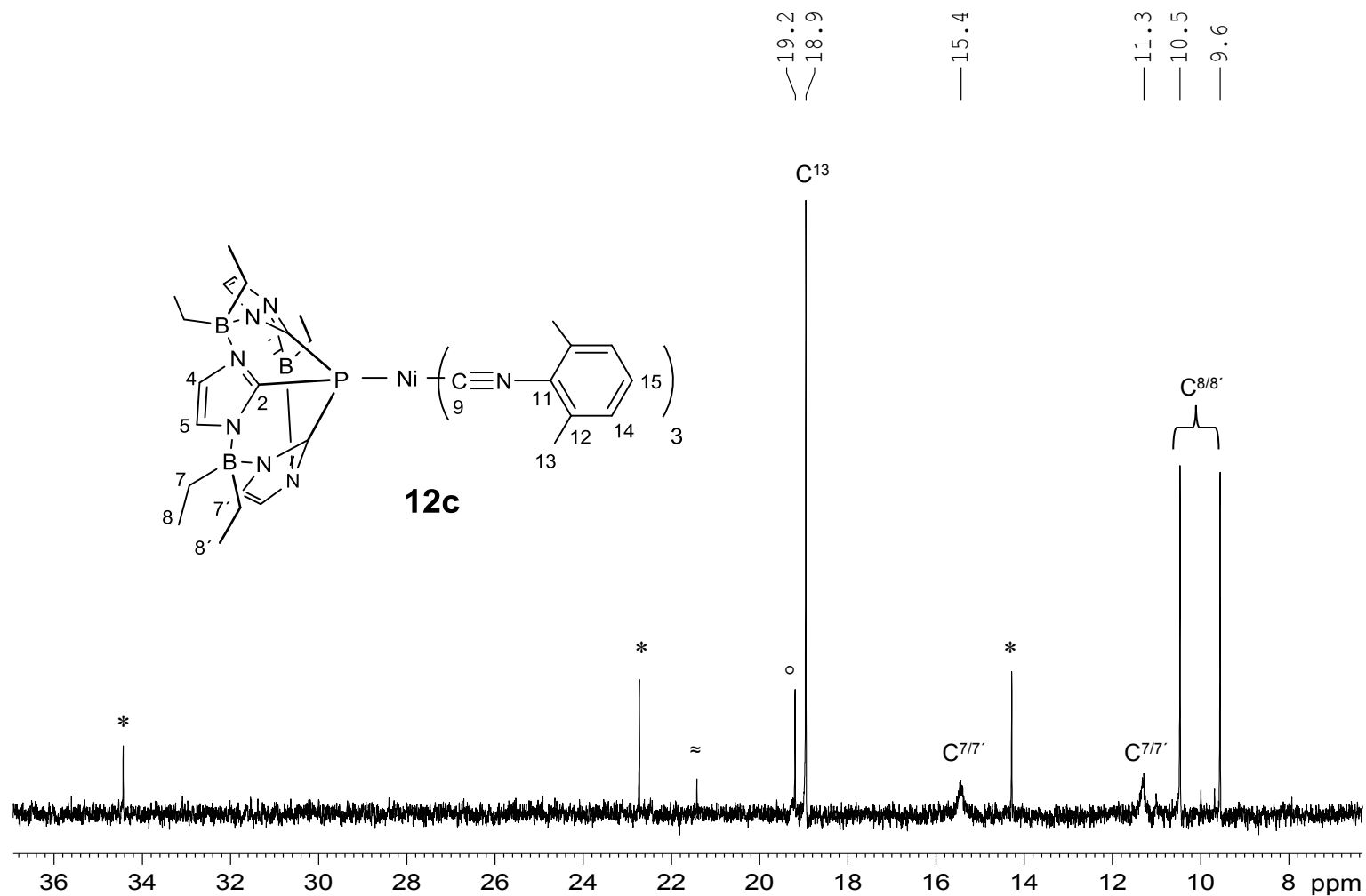


Abbildung 35: Ausschnitt des aliphatischen Bereichs des ^{13}C -NMR-Spektrums (151 MHz, C_6D_6) von Komplex **12c**. * Pentan. \circ Toluol. Der Ursprung der mit „ \circ “ markierten Signale ist nicht eindeutig geklärt (siehe oben). Möglicherweise entstehen sie auf Grund einer Symmetrierniedrigung im Molekül.

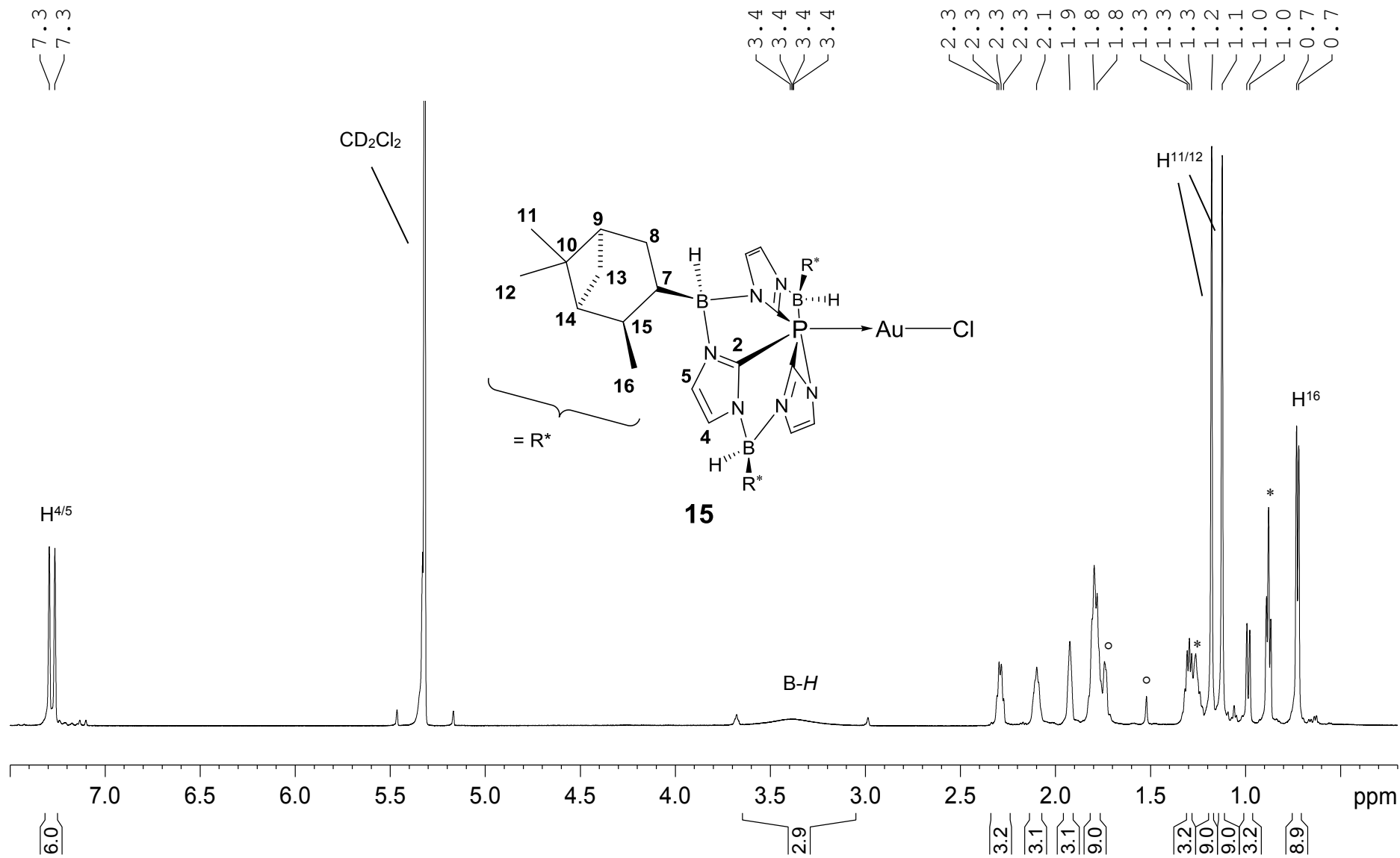


Abbildung 36: $^1\text{H-NMR}$ von Komplex **15** (600 MHz, CD_2Cl_2). * Pentan. ° Verunreinigungen.

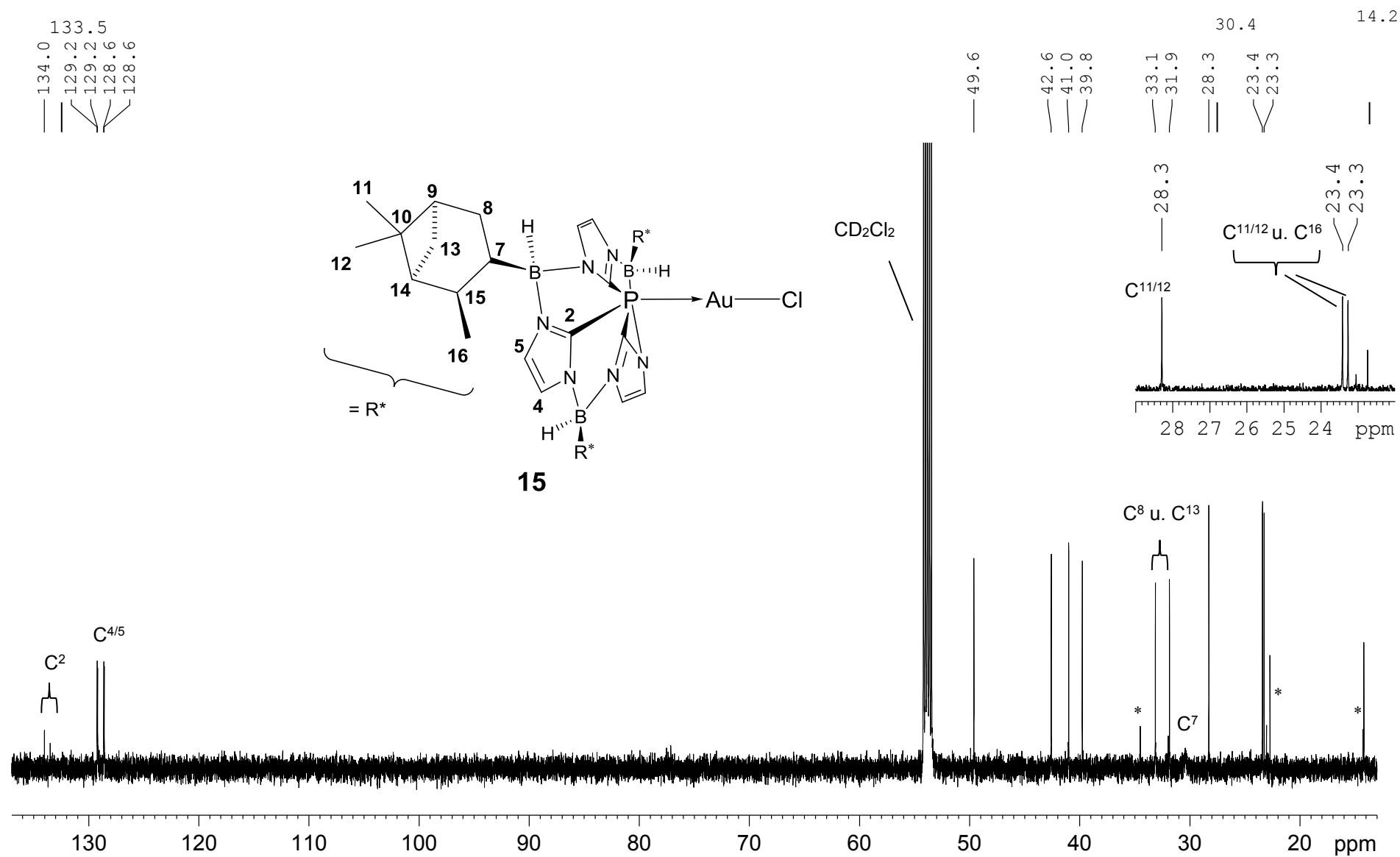


Abbildung 37: ^{13}C -NMR von Komplex **15** (151 MHz, CD_2Cl_2). Der Bereich zwischen 29 und 23 ppm ist vergrößert dargestellt. * Pentan.

13 Literatur

-
- ¹ W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.*, **1968**, *7*, 315.
- ² C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, **1977**, *77*, 313.
- ³ N. J. Curtis, R. S. Brown, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4038.
- ⁴ S. S. Moore, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1489.
- ⁵ A. A. Tolmachev, A. A. Yurchenko, *Heteroatom Chem.* **1999**, *10*.
- ⁶ a) G. Parkin, *Chem. Comm.*, **2000**, *20*, 1971. b) W. E. Lynch, D. M. Kurtz, S. Wang, R. A. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 11030. c) R. S. Brown, M. Zamkanej, J. L. Cocho, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 5222.
- ⁷ a) W. Kläui, C. Piefer, G. Rheinwald, H. Lang, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 1549. b) H. Slebocka-Tilk, J. L. Cocho, Z. Frackman, R. S. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 2421.
- ⁸ C. E. Strasser, W. F. Gabrielli, C. Esterhuysen, O. B. Schuster, S. D. Nogai, S. Cronje, H. G. Raubenheimer, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 138.
- ⁹ A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *43*, 58.
- ¹⁰ Y. Pan, W. Liu, Y. Zhao, C. Wang, Z. Lai, *Journal of Membrane Science*, **2015**, befindet sich noch im Druck.
- ¹¹ Y. Zhao, Y. Pan, W. Liu, L. Zhang, *Chem. Lett.*, **2015**, *44*, 758.
- ¹² Y. Song, L. Zuo, S. Chen, J. Wu, H. Hou, L. Wang, *Electrochimica Acta*, **2015**, *173*, 588.
- ¹³ S. S. Han, S.-H. Choi, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.*, **2011**, *115*, 3507.
- ¹⁴ J. Zhang, T. Wu, C. Zhou, S. Chen, P. Feng, X. Bu, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2580; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2542.
- ¹⁵ a) A. Weiss, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 558; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 547. b) A. Weiss, V. Barba, H. Pritzkow, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 294.
- ¹⁶ Olaf Fritz, Dissertation: „Metallkomplexe des Tris(imidazol-2-yl)phosphins – Darstellung, Reaktivität und Anwendung“, Universität Heidelberg, **2005**.
- ¹⁷ Margot Schikora, Bachelorarbeit: „Diethylverbrücktes Trisimidazolylphosphan und dessen Koordinationsverhalten“ Universität Heidelberg, **2010**.
- ¹⁸ Helene Schall, Masterarbeit: „Neue, chirale Tris(imidazolyl)-phosphin-Liganden – Synthese, Charakterisierung und Komplexierung“ Universität Heidelberg, **2012**.
- ¹⁹ G. Erre, S. Enthaler, K. Junge, S. Gladiali, M. Beller, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 471.
- ²⁰ F. Guillen, J.-C. Fiaud, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2939.
- ²¹ M. Ostermeier, J. Priess, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 625; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 612.

-
- ²² V. Bilenko, A. Spannenberg, W. Baumann, I. Komarov, A. Boerner, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 2082.
- ²³ a) S. Gladiali, A. Dore, D. Fabbri, O. De Lucchi, M. Manassero, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 511. b) S. Gladiali, A. Dore, D. Fabbri, O. De Lucchi, G. Valle, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6363. c) S. Gladiali, D. Fabbri, *Chem. Ber. Recueil* **1997**, *130*, 543.
- ²⁴ a) M.T. Reetz, T. Sell, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 6333. b) M.T. Reetz, G. Mehler, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4047; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3889.
- ²⁵ a) A. Gillon, K. Heslop, D. J. Heyett, A. Martorell, A. G. Orpen, P. G. Pringle, C. Claver, E. Fernandez, *Chem. Commun.* **2000**, 961-962.
- b) A. Martorell, R. Naasz, B.L. Feringa, P. G. Pringle, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 2497.
- ²⁶ a) L.A. Arnold, R. Imbos, A. Manoli, A. H. M. De Vries, R. Naasz, B. L. Feringa, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2865. b) M. van den Berg, A.J. Minnaard, E. P. Schudde, J. van Esch, A. H. M. De Vries, J. G. De Vries, B. L. Feringa *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11539.
- ²⁷ Y. Uozumi, T. Hayashi, *JACS* **1991**, *113*, 9887. Y. Uozumi, A. Tanahashi, S. Y. Lee, T. Hayashi, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1945. Y. Uozumi, N. Suzuki, A. Ogiwara, T. Hayashi, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4293.
- ²⁸ M.T. Reetz, G. Mehler, A. Meiswinkel, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 2165.
- ²⁹ B. Bogdanović, B. Henc, A. Lösler, B. Meister, H. Pauling, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 1013; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, *12*, 954.
- ³⁰ M. T. Powell, A. M. Porte, J. Reibenspies, K. Burgess, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 5027.
- ³¹ F. B. Läng, H. Grützmaier, *CHIMIA* **2003**, *57*, 187-190.
- ³² J. Liedtke, H. Rügger, S. Loss, H. Grützmaier, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2596; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2478.
- ³³ J. Liedtke, S. Loss, C. Widauer, H. Grützmaier, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 143.
- ³⁴ J. F. Nixon, A. Pidcock, *Annual Review of NMR Spectroscopy*, **1969**, *2*, 345.
- ³⁵ B. B. Wayland, M. E. Abd-Elmageed, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4809.
- ³⁶ B. B. Wayland, M. E. Abd-Elmageed, L. F. Mehne, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1456.
- ³⁷ R. S. Drago, S. Joerg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 2654.
- ³⁸ D. S. Marynick, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4064.
- ³⁹ G. Pacchioni, P. S. Bagus, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4391.
- ⁴⁰ M. Enders, O. Fritz, H. Pritzkow, *Z. allg. anorg. Chem.*, **2004**, *630*, 1501.
- ⁴¹ D. E. C. Corbridge, *"The Structural Chemistry of Phosphorus"*. Elsevier, Amsterdam, **1974**.
- ⁴² a) H. C. Brown, T. E. Cole, *Organometallics* **1983**, *2*, 1316. b) H. C. Brown, T. E. Cole, M. Srebnik *Organometallics* **1985**, *4*, 1788.
- ⁴³ S. Masamune, B. M. Kim, J. S. Petersen, T. Sato, S. J. Veenstra, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4549.

-
- ⁴⁴ H. C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 486.
- ⁴⁵ P. K. Jadhav, S. U. Kulkarni, *Heterocycles*, **1982**, 18, 169.
- ⁴⁶ H. C. Brown, P. K. Jadhav, A. K. Mandal, *Tetrahedron*, **1981**, 37, 3547.
- ⁴⁷ U.-M. Gross, M. Bartels, D. Kaufmann, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 344, 277.
- ⁴⁸ Heinrich Nöth, Bernd Wrackmeyer, „*NMR-Basic Principles and Progresses – Grundlagen und Fortschritte / Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*“, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1978**.
- ⁴⁹ a) H. C. Brown, U. S. Racherla *J. Org. Chem.*, **1986**, 51, 427; b) E. Krause, P. Nobbe, *Ber. der dt. chem. Gesell. (A und B Serien)*, **1930**, 63, 934.
- ⁵⁰ Sergey Yu. Erdyakov, Anatolii V. Ignatenko, Mikhail E. Gurskii, Yurii N. Bubnov, *Mendeleev Communications*, **2007**, 17, 271.
- ⁵¹ Sergey Yu. Erdyakov, Anatolii V. Ignatenko, Tamara V. Potapova, Konstantin A. Lyssenko, Mikhail E. Gurskii, Yuri N. Bubnov, *Organic Letters*, **2009**, 11, 2872.
- ⁵² O. Mó, M. Yáñez, M. Eckert-Maksić, Z. B. Maksić, I. Alkorta, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 4359.
- ⁵³ Jan Jung-König, AC-Forschungspraktikumsbericht: „Cyclisierung von Tris(imidazol-2-yl)phosphin mit chiralen und nicht chiralen Boranen“, **2010**, Universität Heidelberg.
- ⁵⁴ P. C. Kunz, C. Wetzel, M. Bongartz, A. L. Noffke, B. Spingler, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 695, 1891.
- ⁵⁵ M. A. Beckett, D. S. Brassington, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 1768.
- ⁵⁶ E. Wenschuh, D. Wilhelm, H. Hartung, U. Baumeister, *Z. allg. anorg. Chem.*, **1994**, 620, 2048.
- ⁵⁷ Nieger, M., Niecke, E., (Cambridge Structural Database, Private Comm., **1999**, CCDC 115545)
- ⁵⁸ G. Frenking, K. Wichmann, N. Fröhlich, J. Grobe, W. Golla, D. L. Van, B. Krebs, M. Läge, *Organometallics*, **2002**, 21, 2921.
- ⁵⁹ H. J. Plastas, J. M. Stewart, S. O. Grim, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, 265.
- ⁶⁰ H. S. Preston, J. M. Stewart, H. J. Plastas, S. O. Grim, *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 161.
- ⁶¹ A. D. U. Hardy, G. A. Sim, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 1900.
- ⁶² M. A. Bush, A. D. U. Hardy, Lj. Manojlovic-Muir, G. A. Sim, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 1003.
- ⁶³ R. A. Jones, A. L. Stuart, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Organometallics* **1983**, 2, 874.
- ⁶⁴ M. Bochmann, I. Hawkins, M. B. Hursthouse, R. L. Short, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 332, 361.
- ⁶⁵ C. L. Perrine, M. Zeller, J. Woolcock, T. M. Styranec, A. D. Hunter, *J. Chem. Cryst.* **2010**, 40, 289.
- ⁶⁶ F. E. Hahn, M. Munder, F. Frohlich, *Zeitschrift für Naturforschung B*, **2004**, 59, 850.
- ⁶⁷ a) H. V. Huynh, Y. Han, R. Jothibas, J. A. Yang, *Organometallics* **2009**, 28, 5395-5404. b) H. V. Huynh, Y. Han, J. Hui Hui Ho, *Organometallics*, **2006**, 25, 2367.

-
- ⁶⁸ a) M. Kimura, A. Ezoe, K. Shibata, Y. Tamaru, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 4033. b) M. Kimura, H. Fujimatsu, A. Ezoe, K. Shibata, M. Shimizu, S. Matsumoto, Y. Tamaru, *Angew. Chem.*, **1999**, *111*, 410; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 397. c) M. Kimura, A. Ezoe, M. Mori, K. Iwata, Y. Tamaru, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 8559.
- ⁶⁹ Y. Yang, S.-F. Zhu, H.-F. Duan, C.-Y. Zhou, L.-X. Wang, Q.-L. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2248.
- ⁷⁰ T. Roth, H. Wadepohl, D. S. Wright, L. H. Gade, *Chemistry - A European Journal* **2013**, *19*, 13823.
- ⁷¹ B. M. Trost, D. L. Van Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 395.
- ⁷² T. Hayashi, K. Hayashizaki, T. Kiyoi, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8153.
- ⁷³ a) B. J. Dunne, R. B. Morris, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1991**, 653. b) A. G. Orpen, N. G. Connelly, *Organometallics* **1990**, 1206.
- ⁷⁴ a) S. P. C. Dunstan, P. C. Healy, A. N. Sobolev, E. R. T. Tiekink, A. H. White, M. L. Williams, *J. Mol. Struct.* **2014**, *1072*, 253. b) N. C. Baenziger, W. E. Bennett, D. M. Soboroff, *Acta Crystallogr. Sect. B, Struct. Crystallogr. and Cryst. Chem.* **1976**, *32*, 962-963. c) A. O. Borissova, A. A. Korlyukov, M. Yu. Antipin, K. A. Lyssenko, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 11519.
- ⁷⁵ G. H. Woehrle, L. O. Brown, J. E. Hutchison, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2172.
- ⁷⁶ C. Laporte, G. Frison, H. Grützmacher, A. C. Hillier, W. Sommer, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, *22*, 2202.
- ⁷⁷ J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter „*Anorganische Chemie- Prinzipien von Struktur und Reaktivität*“, 3. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2003**, S.497-501.
- ⁷⁸ F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, **1964**, *3*, 702.
- ⁷⁹ C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 2956.
- ⁸⁰ J. A. Pople, D. P. Santry, *Mol. Phys.*, **1964**, *8*, 1.
- ⁸¹ E. A. C. Lucken, K. Noack, D. F. Williams, *J. Chem. Soc. A*, **1967**, 148.
- ⁸² G. G. Mather, A. Pidcock, G. J. N. Rapsey, *J. Chem. Soc, Dalton Transactions*, **1973**, 2095.
- ⁸³ A. F. Holleman, Nils Wiberg, „*Lehrbuch der Anorganischen Chemie*“, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1995**.
- ⁸⁴ B. E. Mann, *J. Chem. Soc., Perkin Transac. 2*, **1972**, 30.
- ⁸⁵ H. A. Bent, *Chem. Rev.*, **1961**, *61*, 275.
- ⁸⁶ G. A. Gray, S. E. Cremer, K. L. Marsi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 2109.
- ⁸⁷ C. A. Tolman, W. C. Seidel, L. W. Gosser, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 53.
- ⁸⁸ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R.

Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA, **2009**.

⁸⁹ S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104/1-154104/19.

⁹⁰ G. M. Sheldrick, *SHELXS*, University of Göttingen, Germany, **1997**.

⁹¹ G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112.

⁹² a) M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *SIR2004*, CNR IC, Bari, Italy, **2004**; b) M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **2005**, *38*, 381.

⁹³ a) M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, M. Mallamo, A. Mazzone, G. Polidori, R. Spagna, *SIR2011*, CNR IC, Bari, Italy, **2011**; b) M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, M. Mallamo, A. Mazzone, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **2012**, *45*, 357.

⁹⁴ (a) M. C. Burla, R. Caliendo, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Cuocci, C. Giacovazzo, M. Mallamo, A. Mazzone, G. Polidori, *SIR2014*, CNR IC, Bari, Italy, **2014**; (b) M. C. Burla, R. Caliendo, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Cuocci, C. Giacovazzo, M. Mallamo, A. Mazzone, G. Polidori, *J. Appl. Cryst.* **2015**, *48*, 306.

⁹⁵ a) P. T. Beurskens, G. Beurskens, R. de Gelder, J. M. M. Smits, S. Garcia-Granda, R. O. Gould, *DIRDIF-2008*, Radboud University Nijmegen, The Netherlands, **2008**; b) P. T. Beurskens, in: G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard (eds.), *Crystallographic Computing 3*, Clarendon Press, Oxford, UK, **1985**, p. 216.

⁹⁶ a) L. Palatinus, *SUPERFLIP*, EPF Lausanne, Switzerland, **2007-2014**; b) L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Cryst.* **2007**, *40*, 786.

⁹⁷ a) G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, University of Göttingen, Germany **1997**; b) G. M. Sheldrick, *SHELXL-20xx*, University of Göttingen and Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany **2012-2014**.

Acknowledgement

An dieser Stelle möchte ich meinem Doktorvater, Prof. Markus Enders, für seine ständige Bereitschaft zur Hilfe und Diskussion danken. Des Weiteren bedanke ich mich bei allen Mitgliedern des AK Enders und des AK Gade für ihre Mithilfe. Außerdem möchte ich Maik Rudloff, Tim Schlosser und Lucas Übericke für die im Rahmen ihrer Bachelorarbeiten bzw. Forschungspraktika hergestellten Substanzen danken.