



**FRIEDRICH-SCHILLER-
UNIVERSITÄT
JENA**

**s-Block-Metall-vermittelte Hydrophosphoranylierung
von Heterokumulenen und Alkinen**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Chem. Stephan Maximilian Härling
geboren am 11.02.1989 in Zeitz

Gutachter:

1. Prof. Dr. Matthias Westerhausen, Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. Prof. Dr. Rainer Beckert, emeritiert (ehemals Friedrich-Schiller-Universität Jena)

Tag der Verteidigung: 15.06.2018

Inhaltsverzeichnis

Einleitung

1.1)	Nachhaltigkeit und „Grüne Chemie“.....	1
1.2)	Ökonomische und ökologische Relevanz alternativer Zugangswege für phosphororganische Verbindungen.....	6
1.3)	Entwicklung der P–H-Übertragungsreaktionen.....	14
1.4)	Reaktivität und Koordinationsverhalten von Phosphanen und Phosphanchalkogeniden.....	33

Ergebnisse & Diskussion

2.1)	Alkalimetallphosphinite (Synthese & Koordinationsverhalten).....	37
2.1.1)	Synthese und Charakterisierung von Lithiumphosphiniten.....	46
2.1.2)	Synthese und Charakterisierung von Natriumphosphiniten.....	52
2.1.3)	Synthese und Charakterisierung von Kaliumphosphiniten.....	56
2.1.4)	Synthese und Charakterisierung von Kaliumthiophosphiniten.....	70
2.1.5)	Übersicht der Synthese und Charakterisierung von Alkalimetall(thio)phosphiniten.....	75
2.2)	Erdalkalimetallphosphinite (Synthese & Koordinationsverhalten).....	79
2.2.1)	Etablierte Synthesemethoden für Erdalkalimetallverbindungen.....	80
2.2.2)	Synthese und Charakterisierung von Magnesium(thio)phosphiniten....	82
2.2.3)	Synthese und Charakterisierung von Calciumphosphiniten.....	91
2.2.4)	Synthese und Charakterisierung von Strontiumphosphiniten.....	108
2.3)	s-Block-Metall-katalysierte Hydrophosphoranylierung von Heterokumulenen.....	113
2.3.1)	Kinetische und mechanistische Untersuchungen.....	133

Ergebnisse & Diskussion

2.4)	Hydrophosphoranylierung von Alkinen.....	143
2.4.1)	Spektroskopische Untersuchung der Alkenylphosphanoxide.....	160
2.4.2)	Katalysezyklus der Kaliumphosphinit-vermittelten Hydrophosphoranylierung von Alkinen.....	167

Zusammenfassung & Ausblick

3)	Zusammenfassung & Ausblick.....	173
----	---------------------------------	-----

Experimenteller Teil & Anhang

	Generelle Bemerkungen.....	182
4.1)	Synthesedurchführung und Analytik der Produkte.....	184
4.2)	Anhang.....	230
	Kristallographische Daten.....	235
	Literaturverzeichnis.....	241
	Danksagung.....	262
	Selbstständigkeitserklärung.....	263
	Lebenslauf.....	263

1.) Einleitung

1.1) Nachhaltigkeit und „Grüne Chemie“

„Katalytische Verfahren sind der Schlüssel zu nachhaltigen Synthesen in der chemischen Industrie. [...] Ihre hohen Selektivitäten bewirken geringen Anfall an Nebenprodukten – was nicht nur ein wirtschaftlicher Vorteil ist, sondern auch unsere Umwelt schont.“^[1]

Michael Röper
Chemie In Unserer Zeit **2006**, 40, 126–135.

Mit diesen treffenden Worten leitet ein wissenschaftlicher Artikel die Thematik der homogenen Katalyse im industriellen Maßstab ein, denn homogene und heterogene katalytische Prozesse bilden das Fundament der modernen chemischen Industrie. Nahezu 80 % der großtechnisch hergestellten Produkte durchlaufen mindestens einen katalytischen Schritt, wobei 90 % auf heterogen katalysierte Reaktionen entfallen.^[2] Dennoch sind auch homogene Katalyseprozesse aus ökonomischer (Wertschöpfung) und ökologischer Sicht (Ressourcenschonung, Energieeffizienz) essentiell für Industrie und Gesellschaft. Jährlich werden weltweit Produkte mit einem Wert von etwa 400 Milliarden Euro durch homogene Katalysen erzeugt. Der Großteil entfällt hierbei auf Olefinsynthesen (SHOP),^[3] Olefinpolymerisationen (ZIEGLER-NATTA-Verfahren),^[4] Carbonylierungen,^[5] Hydroformylierungen (Oxosynthesen),^[6] Hydrocyanierungen,^[7] Oxidationen^[8] und Hydrierungen^[9], aber auch die Synthese von Feinchemikalien durch diverse andere Prozesse ist bedeutsam.

Betrachtet man das Feld der homogenen Katalysen stellt man fest, dass Übergangsmetallverbindungen den Großteil der verwendeten Katalysatoren darstellen. Diese Tatsache ist vor allem durch die Verfügbarkeit der d-Elektronen und der damit verbundenen Befähigung zu wichtigen Redoxprozessen wie oxidative Addition und reduktive Eliminierung bedingt. Des Weiteren bieten die teilweise besetzten d-Orbitale die Möglichkeit zur Ausbildung von bindenden oder antibindenden Wechselwirkungen mit den Orbitalen des Liganden und häufig eine definierte Vororientierung des Substrates am Metallzentrum. Zum einen können

Metallzentren mit hohen Oxidationsstufen, durch σ -Hinbindungen und zusätzlich π - bzw. δ -Hinbindungen mit geeigneten Liganden, stabile Komplexverbindungen bilden. Zum anderen sind auch Metallverbindungen in niedrigen Oxidationsstufen, durch die partielle Verschiebung der Elektronendichte aus den d-Orbitalen des Metalls in ein leeres Molekülorbital des Liganden (π -Rückbindung), häufig stabil. Dabei sind nicht nur Übergangsmetallkomplexe mit besetzten d-Orbitalen für katalytische Umsetzungen geeignet wie das mit dem Nobelpreis bedachte ZIEGLER-NATTA-Verfahren^[4c, 4d, 10] zeigt. In diesem Prozess stellen d^0 -Metallzentren wie Ti(IV), Zr(IV)^[11] oder Hf(IV)^[12], welche aus der Reaktion von M(IV)-Präkursoren und Alkylaluminium-Derivaten gebildet werden, die aktive Katalysatorspezies dar.

Es bestimmen demnach Faktoren wie LEWIS-Acidität^[13] des Metallzentrums, LEWIS-Basizität und Labilität der Liganden den Reaktionsverlauf und die katalytische Aktivität.^[14]

Die geforderten Eigenschaften sind ebenfalls für Metallverbindungen der ersten beiden Hauptgruppen gegeben^[15]. Obwohl sie keine Redoxaktivität besitzen, bilden sie durch geringe Elektronegativität der Metalle stark ionische Verbindungen, was ihre Anionen zu extrem LEWIS-basischen Gruppierungen macht. Neben dem reaktiven Potential dieser Verbindungsklasse drängen auch ökologische und ökonomische Faktoren zur Weiterentwicklung von Katalysatoren auf Basis von s-Block-Elementen. Ein Großteil der ökonomischen Problematik bei der Verwendung von Katalysatoren auf Basis der Metalle der 9. (Co, Rh, Ir) und 10. Gruppe (Ni, Pd, Pt), welche den Hauptanteil der eingesetzten metallhaltigen homogenen Katalysatoren ausmachen, resultiert aus ihrer eingeschränkten Verfügbarkeit und ihrem hohen Preis^[2, 15a, 16]. In diesem Zusammenhang ist auch die starke regionale Konzentration der abbaufähigen Vorkommen zu nennen, was zu einer Knappheit bei politischer Instabilität führen kann. Beispielsweise stammen fast 80 % des gewonnenen Palladiums aus Vorkommen in Südafrika und Russland^[17]. Folglich sind Preise und Verfügbarkeit durch nationale Ereignisse und die internationale politische Lage extrem beeinflussbar.

Bezieht man die teilweise hohe Toxizität^[18] einiger Metalle und ihrer Verbindungen ein, wird die enorme Notwendigkeit zur effektiveren Nutzung der vorhandenen

Ressourcen und der Entwicklung alternativer Katalysatorsysteme deutlich. In diesem Bewusstsein initiierte die japanische Regierung Anfang der 2000er Jahre eine strategische Initiative zur Sicherung und Erhaltung von Elementen („Element Strategy Initiative“)^[16a]. Diese Initiative sieht effektivere Gewinnungsverfahren, Rückgewinnungsstrategien,^[19] regulatorische Maßnahmen zur Reduktion des Verbrauchs (Effektivität, Selektivität) und die Entwicklung alternativer Systeme als Ansatzpunkte zur Bekämpfung der Rohstoffknappheit an. Insbesondere die effiziente Nutzung vorhandener Ressourcen und Entwicklung von neuartigen Ersatzsystemen / -technologien sind dringliche Zielsetzungen für globalen Wohlstand und Erhaltung der Umwelt. Neben dem drohenden Mangel an industriell bedeutsamen Metallen werden auch schöpfbare Phosphorvorkommen laut Prognosen in nächsten 50 Jahren versiegen^[16a, 20]. Dies ist speziell mit Blick auf das weitere prognostizierte Wachstum der Erdbevölkerung prekär, da Phosphorverbindungen in großen Mengen Bestandteil von Düngemitteln,^[21] Nahrungsmittelzusätzen,^[22] Pflanzenschutzmitteln^[23], Pharmazeutika,^[24] Rostschutzmitteln,^[25] Extraktionsmitteln^[26], Flammschutzmitteln^[27] und Weichmachern^[28] sind. In der Konsequenz müssen auch für phosphorhaltige Produkte Ersatzstoffe ermittelt, eine Rückgewinnung des Phosphors aus Abfällen^[29] forciert und die Nutzung der eingesetzten Phosphorspezies optimiert werden. Ein wichtiger Teil des effektiven Einsatzes an phosphorhaltigen Ressourcen beinhaltet die möglichst verlustarme Synthese von phosphororganischen Zwischen- / Endprodukten.

Unter solch einem verlustarmen Prozess versteht man Herstellungswege, welche hohe Umsätze, Selektivitäten, Atomeffizienzen (Atomökonomie) und Masseneffizienzen (Environmental factor = E-Faktor) aufweisen.^[30]

Zur Verdeutlichung des Massenstroms in einem chemischen Prozess soll das in Abbildung 1 (A) dargestellte Schema dienen. In diesem werden unter Einsatz von Reagenzien (stöchiometrisch oder katalytisch) und Lösungsmitteln Edukte in Produkte überführt. Dabei entstehen Stoffe, welche nicht weiterverwendet werden können. Zu diesen zählen nichtkommerzialisierbare Nebenprodukte oder Abprodukte die aus der erwünschten Reaktion hervorgehen (Salze, Gase, Wasser etc.). Damit Lösungsmittel, nicht umgesetzte Reagenzien und Edukte nicht als zusätzliche Abfälle anfallen, sollten diese rückgeführt oder recycelt werden.

Um ein Verfahren hinsichtlich der Kriterien der „Grünen Chemie“^[30a, 31] beurteilen zu können, sind Kennzahlen wie die Atomeffizienz und der E-Faktor nötig.

Die Atomeffizienz, wie sie TROST^[32] definierte, bezeichnet hierbei das Verhältnis der Masse der gewünschten Produkte zur Gesamtmasse aller gebildeten Produkte (Gleichung 1). Dabei handelt es sich um einen rein theoretischen Wert, da weder die tatsächliche Ausbeute noch die Masse des eingesetzten Lösungsmittels einbezogen werden. Durch Multiplikation mit der Ausbeute kann eine experimentelle Atomeffizienz ermittelt werden, welche unter identischen Konzentrationen und Art des Lösungsmittels zur quantitativen Wertung von Prozessen genutzt werden kann (Gleichung 2). Die Analyse einer Synthese nach Gesichtspunkten der Nachhaltigkeit bezieht ebenfalls die Masseneffizienz in Form des von SHELDON^[31B] etablierten E-Faktors ein, welcher sich aus dem Quotienten der Gesamtmasse der Abfälle und Masse des gebildeten Produktes ergibt (Gleichung 3).

$$\text{theoretische Atomeffizienz} = \frac{\text{Masse der gewünschten Produkte}}{\text{Gesamtmasse aller gebildeten Produkte}} \quad (1)$$

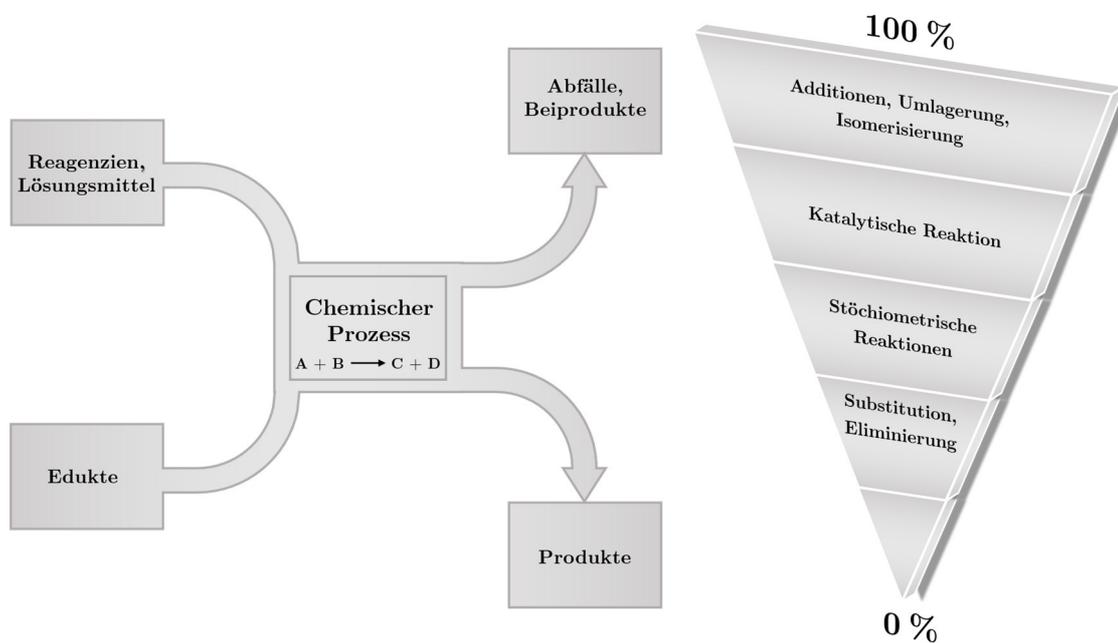
$$\text{experimentelle Atomeffizienz} = \text{theoretische Atomeffizienz} \cdot \text{Ausbeute} \quad (2)$$

$$\text{E-Faktor} = \frac{\text{Masse der Abfälle}}{\text{Masse des Produktes}} \quad (3)$$

Unter Annahme eines selektiven Reaktionsverlaufes unterscheiden sich verschiedene Reaktionstypen in der Anzahl der gebildeten Produkte und somit in ihrer Atomeffizienz. In Abbildung 1 (**B**) sind verschiedene chemische Reaktionen nach ihrer generellen Atomeffizienz eingeordnet. Infolge der Bildung von mehreren Reaktionsprodukten sind Eliminierungen und Substitutionen häufig atomökonomisch ineffizient. In gleichem Sinne sind auch Reaktionstypen mit stöchiometrischen Reagenzien mit Ausnahme der Addition durch eine geringe Atomeffizienz gekennzeichnet. Eine Verbesserung der Atombilanz kann hier durch katalytische Reaktionen erzielt werden.

Isomerisierungen, Umlagerungen und Additionsreaktionen besitzen eine sehr gute Atomökonomie, unter der Voraussetzung, dass ein vollständiger Reaktionsverlauf

vorliegt und keine Hilfsstoffe für die Realisierung dieser Umsetzungen benötigt werden.



A) Massenfluss in chemischen Prozessen

B) Atomökonomie chemischer Reaktionstypen

Abbildung 1: Schematische Darstellung eines allgemeinen Massenflussdiagramms eines chemischen Prozesses (**A**) und der generellen Atomökonomie verschiedener Reaktionstypen (**B**).

1.2) Ökonomische und ökologische Relevanz alternativer Zugangswege für phosphororganische Verbindungen

Im Zusammenhang mit der zuvor erörterten Notwendigkeit einer effizienten Nutzung der vorhandenen Phosphorressourcen mit Hilfe von selektiven, effizienten und nachhaltigen Herstellungsverfahren ist es erforderlich, etablierte Syntheseverfahren phosphorhaltiger Verbindungen zu optimieren.

Phosphorhaltige Verbindungen sind weit verbreitet und finden Anwendung in vielfältigen Bereichen, welche im Folgenden erörtert werden sollen.

Zum einen stellen sie exzellente Liganden für eine Vielzahl katalytischer Prozesse dar, da sie leicht in ihren elektronischen und sterischen Eigenschaften variiert werden können. Zum anderen bieten Kombinationen aus klassischer Phosphan- und P–O-Einheit vielversprechende Eigenschaften in Metallkomplexen.^[33] Dabei besitzen diese Liganden zugleich nach dem HSAB-Prinzip weiche (P) und harte Donoratome (O), welche je nach aktueller Präferenz des Metallzentrums komplexierend wirken können. In diesem Zusammenhang können diese ambidenten Liganden hemilabil^[34] sein und eröffnen somit durch flexible Gestaltung des Koordinationsmodus Möglichkeiten zur Stabilisierung von anderenfalls instabilen Intermediaten oder Zwischenstufen.^[34b, 35] Somit können hemilabile Liganden die Änderung der Oxidationsstufe des Metallzentrums während eines katalytischen Prozesses effektiv kompensieren. Des Weiteren führt die chelatisierende Wirkung dieser Liganden häufig zur Bildung von Metallkomplexen mit geringeren Koordinationszahlen, weshalb für essentielle katalytische Schritte wie Vorkoordination, oxidative Addition und reduktive Eliminierung, eine geringe Aktivierungsenergie verzeichnet werden kann.^[36]

Exemplarisch kann hier eine Modifikation der industriell bedeutsamen Carbonylierung von Methanol genannt werden. In diesem meist homogenen katalytischen Verfahren kommen klassischerweise Rhodium(III)-halogenide (MONSANTO-Prozess)^[37] oder Iridium(IV)-halogenide (CATIVA-Prozess)^[38] als Präkatalysatoren zum Einsatz. Durch Zusatz von hemilabilen Liganden können hohe Umsätze unter milden Bedingungen erreicht werden.^[39]

Weitere wichtige Anwendungsgebiete für phosphorbasierte Liganden stellen die Carbonylierung von Estern,^[40] Isomerisierung von Methylformiat zu Essigsäure,^[41]

Ethylen-CO-Copolymerisation^[42] und Hydroformylierungen^[43] sowie Hydrocarboxylierungen von Olefinen^[44] dar.

Neben dem Einsatz als stabilisierende Liganden erfuhren phosphororganische Verbindungen auch in anderen Bereichen in den letzten Jahrzehnten große Beachtung. Sie fanden Anwendung als funktionelle Materialien, wichtige synthetische Intermediate (WITTIG-,^[45] HORNER-WADSWORTH-EMMONS-^[46] und chirale Reagenzien^[47]), Liganden für asymmetrische Synthesen,^[48] biologisch aktive Substanzen^[49] und stereochemische Kontrollgruppen.^[50]

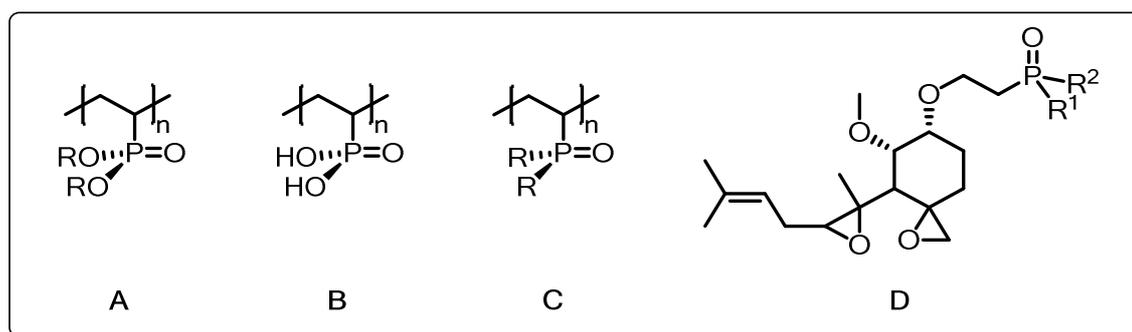


Abbildung 2: Allgemeine Strukturformeln von Polyvinylphosphonsäureestern (**A**), Polyvinylphosphonsäuren (**B**), Polyvinylphosphanoxiden (**C**) und Phosphorylfumagillin (**D**).

Besonders für das Teilgebiet der funktionellen Materialien stellen Polymere der Phosphorylalkene (**C** in Abbildung 2) und der Vinylphosphonsäurederivate (siehe Abbildung 2, **A** + **B**) aufgrund ihrer leichten Modifizierbarkeit wichtige Grundbausteine dar. Die enthaltenen C-C-Doppelbindungen können leicht radikalisch polymerisiert werden und makroskopische Eigenschaften wie Mizellenbildung oder Amphiphilie lassen sich durch geeignete Substitution des Kohlenstoffgerüsts bzw. der phosphorgebunden Gruppen gezielt einstellen. Dabei dienen die natürlich vorkommenden Phosphorlipide als Vorbild. Diese weisen, wie in Abbildung 3 dargestellt, ein lipophiles kohlenstoffbasiertes Rückgrat sowie eine hydrophile phosphatbasierte Gruppe auf.

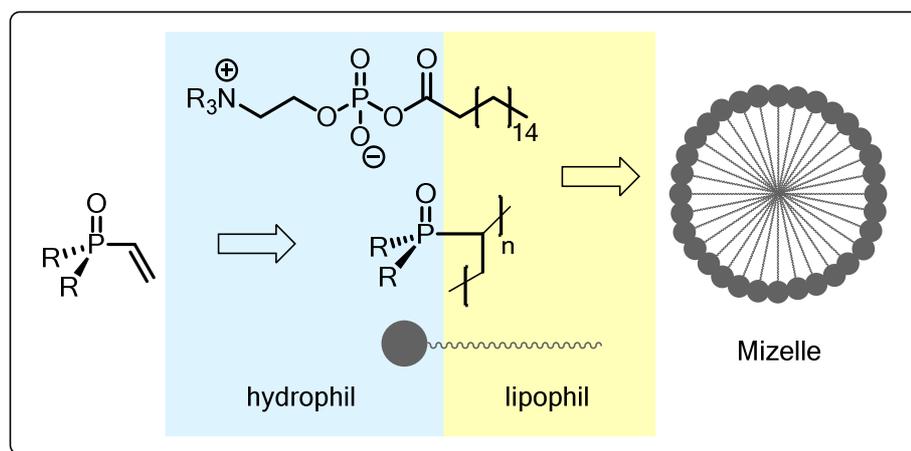


Abbildung 3: Amphiphilie natürlicher Phosphorlipide und synthetischer phosphorhaltiger Polymere sowie deren Mizellenbildung.

Aufgrund des amphiphilen Charakters können phosphorhaltige Polymere als Korrosionsschutzmittel (z.B. in Wassererhitzern und -kühlern), Flammschutzmittel, Elektrolytmembranmaterialien (z.B. Brennstoffzelle), Hydrogele für Drug-Delivery-Anwendungen, biomimetisches Material und Zahnzement verwendet werden.^[51] Häufig genutzte phosphorhaltige Polymere sind die in Abbildung 2 gezeigten Polyvinylphosphonsäurederivate (**A** & **B**) und Polyvinylphosphanoxide (**C**). Phosphorylalkene finden nicht nur bei der Synthese von makromolekularen Materialien Einsatz. Vielmehr stellen sie wichtige Zwischenprodukte für bioaktive Moleküle wie z.B. speziellen Fumagillinderivaten (**D** in Abbildung 2) dar^[52]. Fumagillin wird natürlich vom *Aspergillus fumigatus* gebildet und ist das Grundgerüst einer Reihe von Pharmazeutika zur Bekämpfung von Neoplasmen, Malaria, Amöbenbefall, Leishmanien und Tryptosamen.

Die biologische Aktivität phosphororganischer Verbindungen ist nicht auf die Phosphorylalkane beschränkt. In gleicher Weise sind Phosphororganyle Bestandteil von vielen Pharmazeutika (Cancerostatika,^[53] Antimykotika, Antiprotozoika, Anthelminthika, Angstlöser, Sedativa)^[54] und Pestiziden^[51c, 55].

Im Kontext der vielfältigen Anwendungsbereiche und der erörterten Notwendigkeit einer effektiven Nutzung der vorhandenen Phosphorressourcen sind selektive, effiziente und nachhaltige Herstellungsverfahren phosphororganischer Verbindungen von zentraler Bedeutung. In diesem Zusammenhang können häufig

etablierte Syntheseverfahren phosphorhaltiger Verbindungen optimiert oder alternative Zugangswege etabliert werden. Zur Verdeutlichung dieses Sachverhaltes sind in Abbildung 4 beispielhaft phosphorhaltige Synthesebausteine und ihre klassischen Syntheseprotokolle aufgezeigt. Diese etablierten Synthesemethoden beinhalten häufig mehrstufige, stöchiometrische Reaktionen, in denen Abfallstoffe (z.B. Salze, Säuren) anfallen und teilweise geringe Selektivitäten verzeichnet werden.

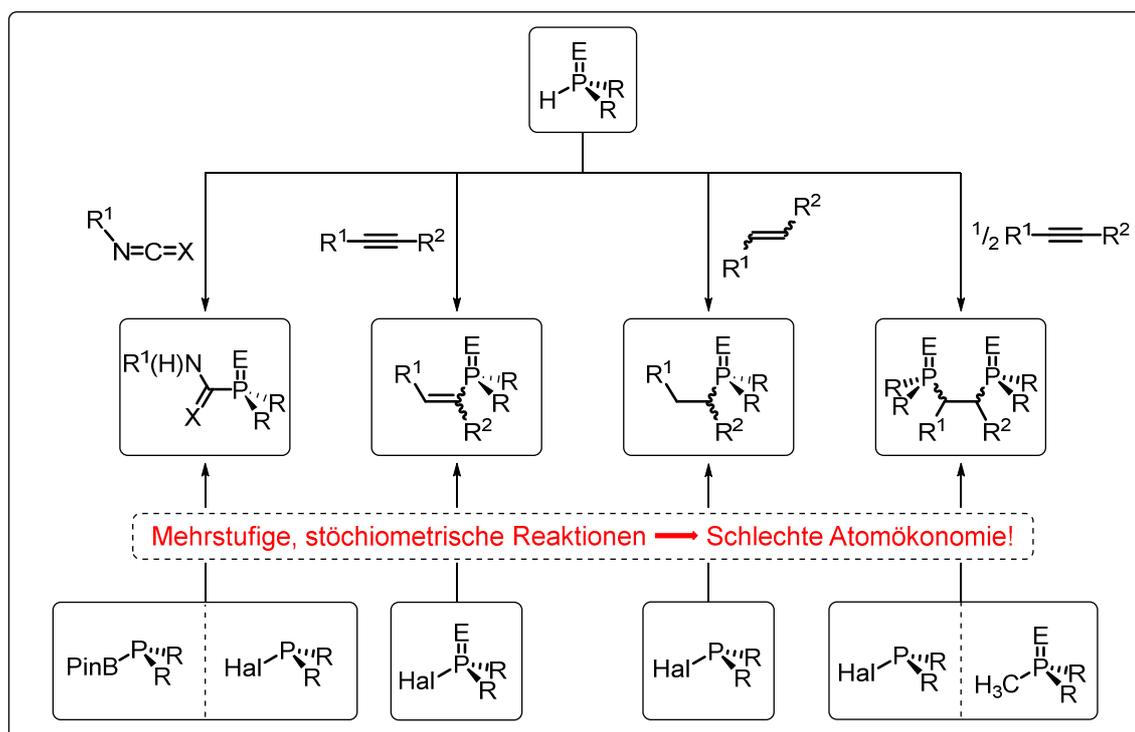


Abbildung 4: Gegenüberstellung von etablierten und alternativen atomeffizienteren Synthesemethoden. E = Elektronenpaar, NR, O, S, Se; R, R¹, R² = H, Alk, Ar; Hal = Cl, Br.^[56]

Es ist demnach ratsam, alternative und verlustärmere Zugangswege zu entwickeln und zu verwenden. Eine dieser denkbaren Optionen repräsentiert unter Vernachlässigung des Lösungsmittels die direkte Addition von Verbindungen mit P–H-Funktion an ungesättigte Systeme.

Diese direkte Addition von E–H-Verbindungen an Mehrfachbindungssysteme (Abbildung 5) wird dem Gebiet der Hydroelementierungsreaktionen (Hydrofunktionalisierungen)^[57] untergeordnet und kann unter idealen Bedingungen als 100% atomökonomische Synthesemethode angesehen werden.

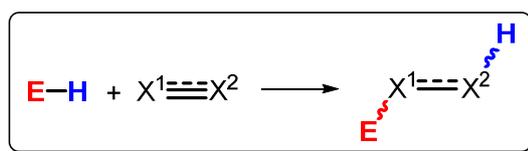


Abbildung 5: Allgemeine Reaktionsgleichung der Addition einer E–H-Verbindung an ein ungesättigtes System (Hydroelementierung).

Dabei repräsentiert E eine Reihe von Elementen oder deren Verbindungen: H (Hydrierung),^[9a, 58] BR₂ (Hydroborierung),^[59] CR_x (z.B. Hydrocyanierung R_x = N)^[7b, 60], NR₂ (Hydroaminierung),^[15a, 15c, 61] OR (Hydratisierung^[62] / Hydroalkoxylierung^[63]), Halogen (Hydrohalogenierung)^[64], SiR₃ (Hydrosilylierung),^[7b, 65] P(X)R₂ (Hydrophosph{or}anylierung; X = Elektronenpaar, NR, O, S, Se)^[15a, 15c, 15e, 57c, 61e, 66] und SR (Hydrothiolierung)^[67].

Als ungesättigte Substrate kommen reine C–C-Mehrfachbindungssysteme wie Alkene und Alkine, aber auch heteroatomhaltige ungesättigte Verbindungen in Frage.^[58d, 61c, 61d, 68] Hierbei können mehrere Mehrfachbindungen in einem Molekül vorhanden sein, welche isoliert,^[61b] konjugiert^[61b, 69] oder kumuliert^[61b, 70] vorliegen können. Gleichmaßen kann auch die Anzahl und Position der Heteroatome variieren, sodass eine Vielzahl von E–H-Additionen an organische Substrate den Hydroelementierungsreaktionen zuzuordnen sind. Beispielsweise sind Hydrofunktionalisierungen von CO,^[71] Aldehyden,^[71a, 72] Ketonen,^[71a, 72-73] Iminen,^[73-74] Isonitrilen,^[75] CO₂^[65a, 73, 76] und verschiedensten Heterokumulenen^[77] literaturbekannt.

In Anbetracht der Effektivität, der Bildung einer Heteroatom–C-Bindung durch Additionsreaktionen ist es wenig verwunderlich, dass diese Art von Reaktionen im Fokus zahlreicher Veröffentlichungen steht.

Im Zuge dieser Arbeit soll das Teilgebiet der Übertragung von P–H-haltigen Verbindungen auf ungesättigte Substrate beforscht werden. In diesem Zusammenhang ist es zunächst notwendig, auf die Nomenklatur der phosphororganischen Verbindungen und den damit verbundenen P–H-Übertragungsreaktionen näher einzugehen. Eine systematische Aufstellung verschiedener P–H-Spezies, unter Angabe des Namens der Stammverbindungen und die Bezeichnung der Übertragungsreaktion ist in Tabelle 2 zu finden.

Die Zuordnung der Oxidationszahlen der Phosphor-Substanzen ist dabei recht komplex, da eine eindeutige Zuordnung der Elektronen von Bindungen mit Hilfe der Elektronegativität abhängig von dem verwendeten Elektronegativitätsmodell ist (siehe Tabelle 1).

Elektronegativität nach	H	C	P	O
ALLRED-ROCHOW ^[78]	2,2	2,5	2,1	3,5
MULLIKEN ^[79]	2,1	2,7	2,4	3,2
PAULING ^[80]	2,2	2,6	2,2	3,4

Tabelle 1: Elektronegativitäten von H, C, P und O nach den verschiedenen Skalen.

Aus diesem Grund wurde auf eine Einteilung nach Oxidationsstufen verzichtet und stattdessen eine Einordnung nach Wertigkeit (Bindigkeit) des Phosphoratoms vollzogen. Diese Art der Einteilung erscheint auch im Kontext der Übertragungsreaktionen angemessener, da beispielsweise die Phosphoratom in PH_3 und R_2PH rein formal unterschiedliche Oxidationsstufen aufweisen, aber die Übertragung beider $\text{P}(\lambda^3)$ -Spezies auf ungesättigte Moleküle als Hydrophosphanylierung bezeichnet werden. Weiterhin spiegelt die formale Oxidationsstufe nicht die reale Elektronendichte am Phosphoratom wider.^[81]

Wertigkeit des P-Atoms	Allgemeine Strukturformel	Säure / Stammverbindung	Salze	Übertragungsreaktion
λ^3	$\begin{array}{c} \text{R} \cdots \bar{\text{P}} \cdots \text{H} \\ \\ \text{R} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R} \cdots \text{P} \cdots \text{H} \\ \\ \text{R} \end{array}$	Phosphane	Phosphanide	Hydrophosphanylierung/ Hydrophosphanylierung
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R} \cdots \text{P} \cdots \text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$	Phosphinige Säure / Phosphanoxide	Phosphinite	Hydrophosphoranylierung
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R} \cdots \text{P} \cdots \text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$	Phosphinsäure	Phosphinate	Hydrophosphinoxylierung
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R} \cdots \text{P} \cdots \text{H} \\ \\ \text{RO} \end{array}$	Phosphinsäure	Phosphonite	Hydrophosphinoxylierung
λ^4	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{RO} \cdots \bar{\text{P}} \cdots \text{OH} \\ \\ \text{RO} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{RO} \cdots \text{P} \cdots \text{H} \\ \\ \text{RO} \end{array}$	Phosphorige Säure / Phosphonsäure	Phosphite / Phosphonate	Hydrophosphonylierung
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{RO} \cdots \text{P} \cdots \text{OH} \\ \\ \text{RO} \end{array}$	Phosphorsäure	Phosphate	Hydrophosphatierung
	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R} \cdots \text{P} \cdots \text{CH}_2 \\ \\ \text{R} \end{array}^{\oplus} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R} \cdots \text{P} \cdots \text{CH}_2 \\ \\ \text{R} \end{array}^{\ominus}$	Phosphonium (Ylid) / Phosphoran (Ylen)	Phosphonium	

Tabelle 2: Systematische Nomenklatur verschiedener Phosphorstammverbindungen (R = H; bei R ≠ H liegen die entsprechenden Ester vor), Name ihrer durch Deprotonierung erzeugten Salze und die Bezeichnung ihrer Übertragungsreaktionen.

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf dem Teilgebiet der Hydrophosphorylierung, also dem Transfer von Phosphanchalkogeniden der allgemeinen Summenformel $R_2P(E)H$ ($E = O, S$) auf diverse Mehrfachbindungssysteme.

Dabei besteht jedoch eine enge Verbindung zwischen den Additionsprodukten von Phosphanen und Phosphanchalkogeniden (vgl. Abbildung 6), denn diese sind, sowohl vor als auch nach der Übertragung, ineinander überführbar. Bekannterweise lassen sich Phospane mit Wasserstoffperoxid^[82] ($E = O$) oder elementarem Chalkogen^[83] ($E = S, Se$) oxidieren und Phosphanchalkogenide mit einer Vielzahl an Reagenzien wie z.B. $LiAlH_4$,^[84] DIBAL,^[85] Cl_3SiH ^[75, 86] oder APPEL-Reagenz^[87] reduzieren.

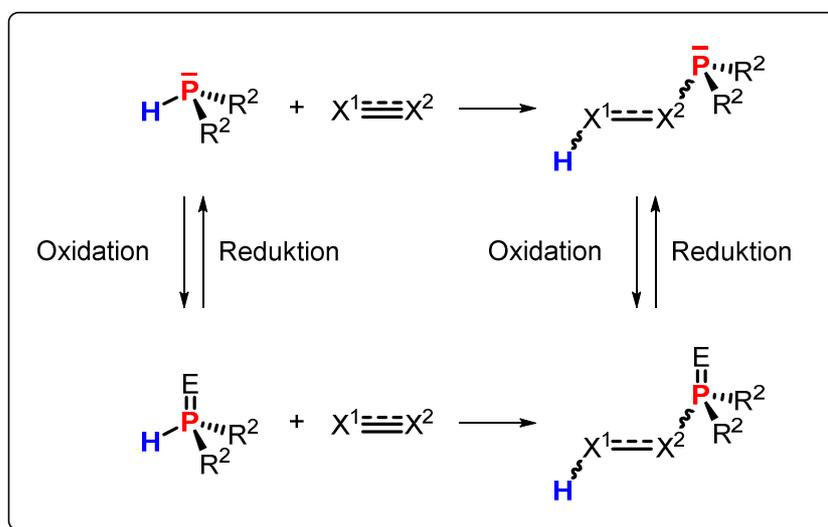


Abbildung 6: Mögliche Transformationen von Phosphanen in Phosphanchalkogenide und vice versa sowie Hydrofunktionalisierung von Mehrfachbindungen.

Prinzipiell kann demnach der Transfer der leichter übertragbaren Gruppe erfolgen und die gebildete Spezies anschließend in die andere umgewandelt werden. Angesichts der teilweise unterschiedlichen Regioselektivitäten bei der Übertragung von Phosphanen im Vergleich zu den Phosphanchalkogeniden kann eine Steuerung der Selektivität der Synthese durch die Wahl der Phosphorspezies erreicht werden.^[88]

1.3) Entwicklung der P-H-Übertragungsreaktionen

Die effektive Erzeugung von Phosphorspezies durch Addition an Mehrfachbindungssysteme beschäftigte Teile der wissenschaftlichen Gemeinschaft bereits Mitte des 20. Jahrhunderts, als PUDOVİK im Jahre 1948 erstmalig die Addition von organischen Phosphonsäureestern an Olefine beobachtete.^[89] In der Folge erschienen zahlreiche Veröffentlichungen, die die Übertragung von Phosphanoxiden, Phosponiten und Phosponaten auf aktivierte Doppelbindungssysteme (Estergruppierungen) beschrieben.^[90] Diese Reaktionen wurden in Gegenwart von Alkalimetallalkoholaten durchgeführt oder radikalisch mit Dibenzoylperoxid bzw. photochemisch durch Bestrahlung (UV-Strahlung) initiiert. Im gleichen Zeitraum untersuchte ebenfalls PUDOVİK die Möglichkeit der Funktionalisierung von aktivierten Alkinen und Iso(thio)cyanaten (R-NCO / R-NCS) durch Phosponate unter identischen Bedingungen (Alkalimetallalkoholate / UV-Bestrahlung).^[91] Im weiteren Fortgang wurden die basenvermittelten Additionsreaktionen stetig weiterentwickelt, sodass unter Verwendung von einfachen Basen wie NaOH^[92] die Darstellung von Polyphosphanylderivaten realisiert werden konnte.^[93] Dabei ist jedoch anzumerken, dass die Substrate begrenzt auf stabilisierte bzw. elektronenarme Systeme wie Alkene mit Ester-, Phosphino- oder Nitrilfunktion waren. Als Folge dessen wurde nach anderen Übertragungswegen wie die LEWIS-Säure-vermittelte Reaktionsführung oder radikalische Initiation (AIBN, Peroxide) gesucht.

Daraufhin gelangen Hydrophosphanylierungen von Alkenen durch Aktivierung mit HCl,^[92] Carbonsäuren,^[92] Sulfonsäuren^[94] und BF₃.^[49b, 92, 95] Allerdings ist auch in diesen elektrophilen Additionen die Substratauswahl limitiert und eine Steuerung der Isomerenverteilung nahezu unmöglich, da stets die Bildung von α -Additionsprodukten (vgl. Abbildung 7) bevorzugt wird. Ein weiterer Nachteil ist die große Menge an benötigter Säure, was die Atombilanz drastisch verschlechtert. Der erhöhte Bedarf an Säure resultiert dabei vermutlich aus der basischen Wirkung des Phosphans, welches ein Phosponiumsalz bildet und deshalb für die Übertragung nicht mehr verfügbar ist.

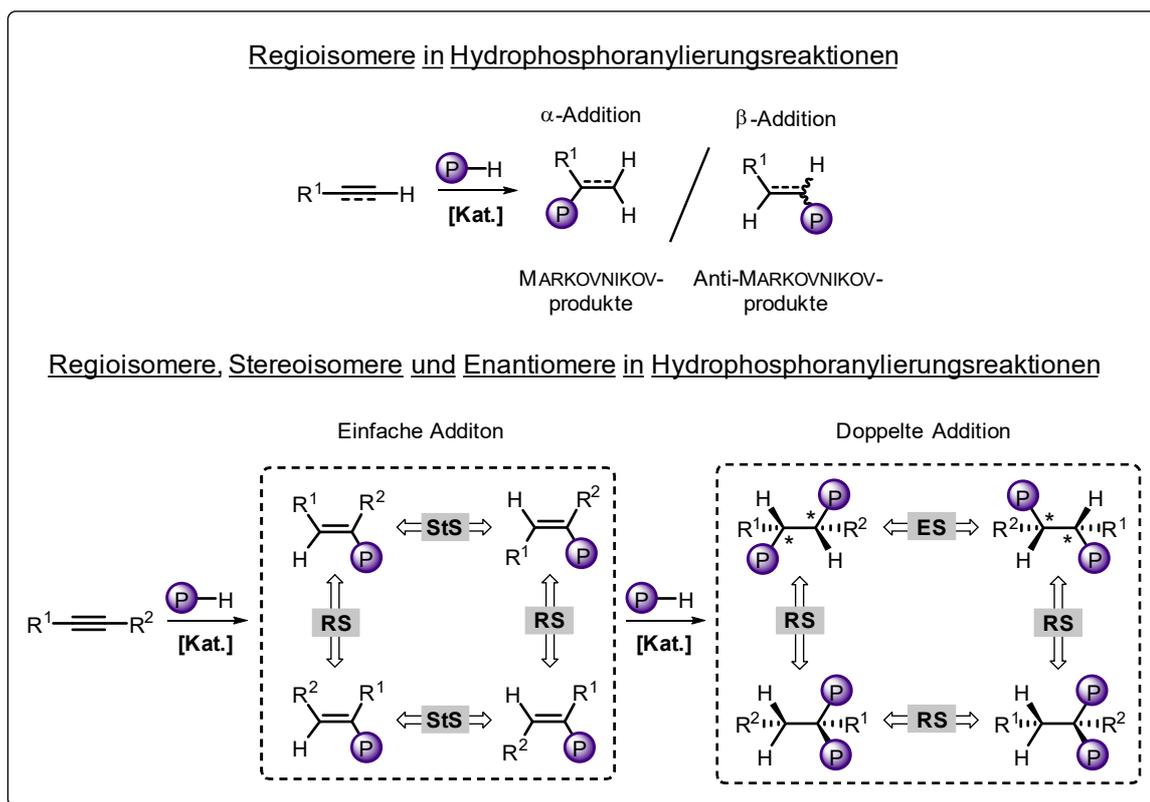


Abbildung 7: **Oben:** Deklaration der Regioisomere der Additionsprodukte von P-H-Verbindungen und Alkenen bzw. Alkinen.
Unten: Regioselektivität (**RS**), Stereoselektivität (**StS**) und Enantioselektivität (**ES**) bei einfacher bzw. doppelter Addition von P-H-Spezies an Alkine. **P** = Phosphorhaltige Spezies; $R^1 \neq R^2$; $R^1, R^2 = H, \text{Alk}, \text{Ar}$.

In Koinzidenz der Entwicklung elektrophiler und nukleophiler Addition von P-H-Verbindungen an Mehrfachbindungen wurden radikalisch induzierte Übertragungswege entwickelt, deren Reaktionsparameter an die ursprünglich von PUDOVIK verwendeten angelehnt sind. Auf diesem Wege konnten in moderaten bis guten Ausbeuten, unter Zuhilfenahme von UV-Bestrahlung, Peroxiden oder AIBN, substituierte und zyklische Phosphanylalkane synthetisiert werden.^[95b, 96] Gleichwohl ist eine Steuerung der Stereoselektivität bezüglich der Regioisomere bzw. Stereoisomere, wie in Abbildung 7 dargestellt, nur in geringem Maße durch das Phosphin-Alken-Verhältnis erreichbar.^[97]

Demnach ist die Bildung von β -Additionsprodukten lediglich für sterisch anspruchsvolle Alkene möglich.^[97-98]

Neuere Studien ziehen einen Vergleich zwischen homogener basenvermittelter, basischer Festphasen-unterstützter, photochemischer und radikalisch-induzierter Übertragung von aciden P–H-Spezies auf Alkene / Alkine.^[83a, 99] Diese PUDOVIK-analogen Reaktionen an C–C-Mehrfachbindungen besitzen häufig keinen einheitlichen Reaktionsverlauf, da abhängig von der Phosphorspezies, des ungesättigten Substrates und den Reaktionsparametern ein ionischer oder ein radikalischer Mechanismus auftreten kann.

Trotz allem konnte gezeigt werden, dass die Übertragung von Phosphonaten ($\{RO\}_2P\{O\}H$) unter basischen Bedingungen an Al_2O_3 -Festphasen nahezu vollständig verläuft. Dagegen konnten für Phosphane (R_2PH) und Phosphansulfide ($R_2P\{S\}H$) lediglich mäßige Ausbeuten unter Einsatz von AIBN (40 - 65 %) und Ultraschallbehandlung oder Bestrahlung mit UV-Licht (300 nm) (30 - 41 %) erreicht werden. Ferner vollzog sich eine doppelte Addition von DPPO an der aktivierten Dreifachbindung des Propinsäureethylesters (20 %).

Durch stetige Weiterentwicklung von radikalischen Übertragungswegen und Umsetzungsmethoden im superbasischen KOH-DMSO-Medium sind heute viele sekundäre und tertiäre Phosphan(chalkogenid)e durch Additionsreaktionen zugänglich.^[66g] Für eine regioselektive (α - / β -Additionsprodukte), stereoselektive (*E*- / *Z*-Isomere) und / oder enantioselektive Reaktionsführung sind zweifellos andere Zugangswege gefordert, um diese Lücke zu schließen.

Mit dem einsetzenden Siegeszug der Pd-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen fanden zunehmend Übergangsmetallverbindungen den Weg in die Anwendung als Katalysatoren in Hydroelementierungsreaktionen. Zu diesem Zeitpunkt existierten bereits umfangreiche Kenntnisse über die Möglichkeit, E–H-Verbindungen oxidativ an elektronenreiche, niedrig valente Übergangsmetallzentren zu addieren. In diesem Zusammenhang waren bereits die homogene Hydroformylierung (ROELEN, 1938)^[6c] als auch eine homogene katalytische Hydrierung von terminalen Olefinen (WILKINSON, 1966)^[9a] mit Hilfe von Übergangsmetallkatalysatoren etabliert worden. Diesem Beispiel folgten in 1970 / 80er Jahren die Hydrosilylierungen^[100] und die Hydroaminierungen,^[101] welche größtenteils durch

Komplexverbindungen der Platinmetalle bewerkstelligt werden konnten. Infolgedessen war eine P-H-Übertragung durch Übergangsmetallkatalysatoren naheliegend. Die vermeintlich erste Übergangsmetall-vermittelte Hydrophosphanylierung an C-C-Mehrfachbindungen berichtete PRINGLE 1990,^[102] welche den charakteristischen mechanistischen Verlauf der späten d-Block-Metall-katalysierten Addition von Phosphanen an ungesättigte Substrate beinhaltet. Ein repräsentativer Mechanismus ist in Abbildung 8 am Beispiel der Übertragung einer P-H-Spezies auf Ethylen gegeben. Der skizzierte Ablauf ist auch für andere C-C-Mehrfachbindungssysteme wie Alkine oder Diene denkbar.^[57c, 66e, 103]

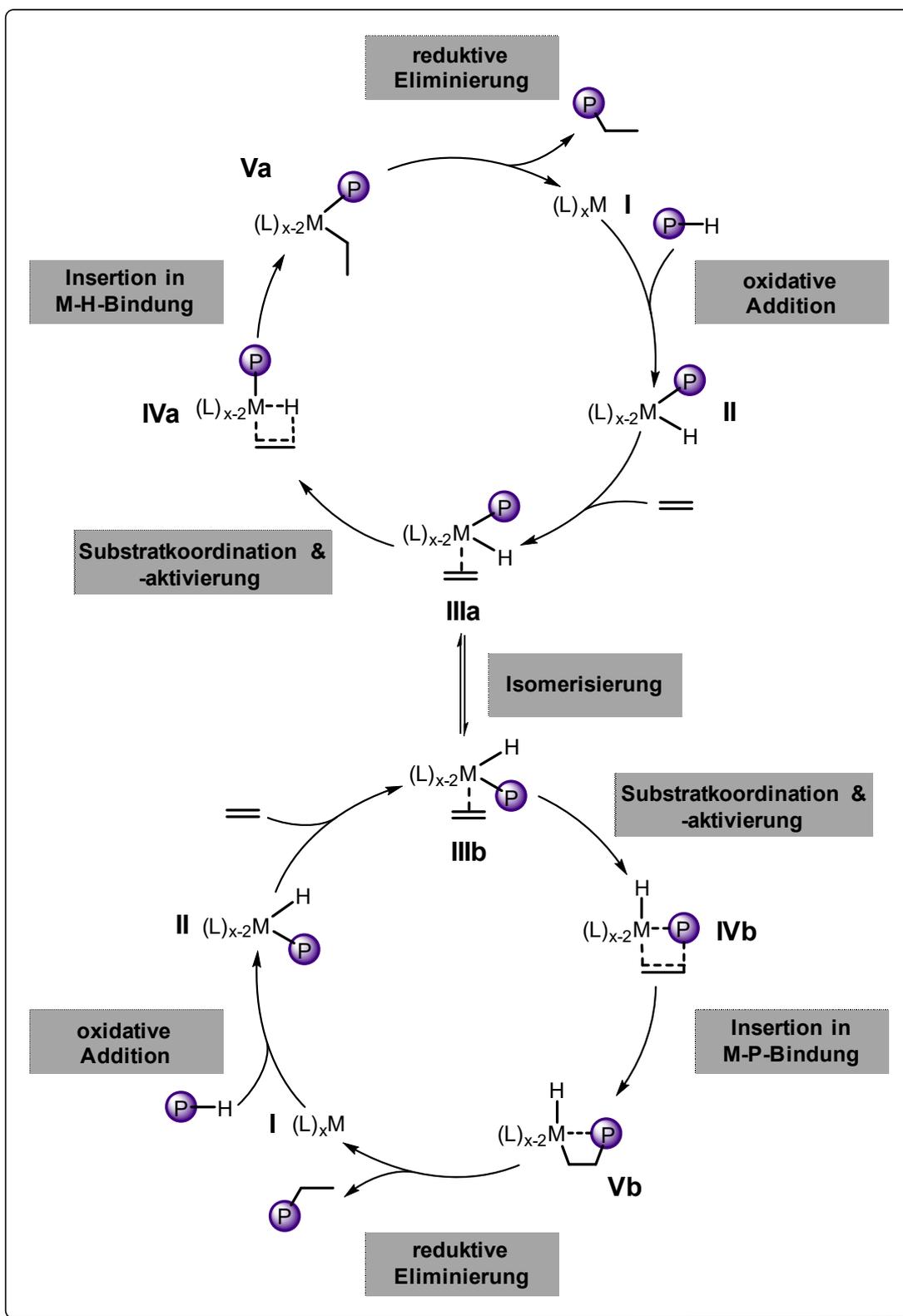


Abbildung 8: Möglicher Katalysezyklus der Hydrophosph(or)anylierung unter Verwendung von Ni^{+0} / Pd^{+0} -Präkatalysatoren. $M = Ni, Pd$; $L = PR_3, COD, DMPE, DMPP$. \textcircled{P} = Phosphorhaltige Spezies.

Den initialen Schritt der katalytischen Hydrophosph(or)anylierungen an elektronenreichen Metallzentren (**I**) bildet zunächst die oxidative Addition der P-H-Spezies, woraufhin ein Metallhydridkomplex mit anionischem Phosphorliganden gebildet wird (**II**). Durch side-on-Koordination kommt es zu einer Polarisierung des Ethens und einer räumlichen Nähe von π -Elektronen und metallgebundenen Anionen (**IIIa** / **IIIb**). Dabei ist eine Umwandlung zwischen isomeren Verbindungen **IIIa** und **IIIb** schon bei geringen Temperaturen möglich.^[57c] Anschließend erfolgt eine Insertion des koordinierten Alkens in die M-H- (**IVa**) (Abbildung 8, oberer Zyklus) oder M-P-Bindung (**IVb**), was in der Bildung eines σ -Alkyl-Metallkomplexes mündet (**Va** / **Vb**). Zuletzt wird durch reduktive Eliminierung das Additionsprodukt gebildet und die katalytisch aktive Spezies durch Koordination von Neutralliganden zurückgebildet.

Der Verlauf der Insertion wird in der Literatur kontrovers diskutiert^[103] und ist abhängig von Metall, Alken, Phosphorspezies, Coliganden, Reaktionsparametern und -bedingungen (LM, Temp.). BELETSKAYA^[66e, 103] ermittelte durch ihre quantenchemischen Berechnung zur Hydrophosph(or)anylierung von Ethylen an elektronenreichen Metallzentren wie Ni(0), Pd(0), Pt(0) oder Rh(I), dass unabhängig von der Art der Phosphorspezies (HPMe₂, Me₂P{O}H und {MeO}₂P{O}H) eine Insertion des Alkins in die M-H-Bindung leichter realisierbar ist als eine Insertion des Ethylens in die M-P-Bindung. Jedoch sind häufig Intermediate, welche aus einer Insertion in die M-H-Bindung gebildet werden (**Va**), energetisch ungünstiger als jene des Typs **Vb**. Hierbei führen laut quantenchemischer Betrachtungen Wechselwirkungen des Phosphoratoms von Spezies **Vb** mit dem Metallzentrum, wie in Abbildung 9 qualitativ verdeutlicht, zur Absenkung des Energieniveaus. Im Zuge der Analyse der Energiegehalte der möglichen Intermediate konnte BELETSKAYA zeigen, dass dieser Effekt für Phosphorspezies mit P-O-Doppelbindung im Vergleich zu den Phosphanen stärker ausgeprägt ist.

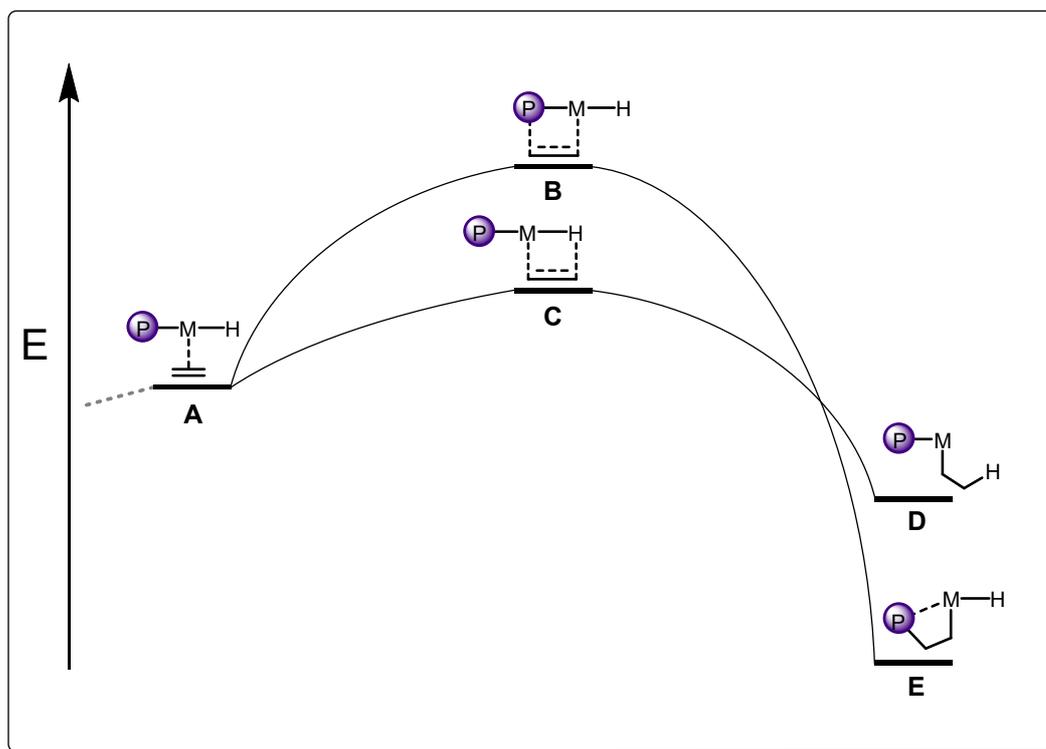


Abbildung 9: Qualitative energetische Betrachtung der Intermediate durch Insertion von Ethen in die M–H- bzw. M–P-Bindung auf Grundlage quantenchemischer Berechnungen von BELETSKAYA.^[66E, 103] **P** = Phosphorhaltige Spezies.

In diesem Zusammenhang bezeichneten die Autoren Additionsverbindungen, welche aus einer Insertion der ungesättigten Spezies in die M–H-Bindung hervorgehen, als kinetische Produkte und Additionsverbindungen, die einer Insertion der ungesättigten Spezies in die M–P-Bindung entstammen, als thermodynamische Produkte.

Im dargestellten Verlauf der Hydrophosph(or)anylierung an Ethylen erfolgt unabhängig vom Verlauf der Insertion die Bildung des identischen Additionsproduktes. Wird jedoch eine Addition an einem asymmetrisch substituierten Olefin / Acetylen vollzogen, können zwei Regioisomere (α - / β -Addukt) (vgl. Seite 15, Abbildung 7) beobachtet werden. Dabei wird das Verhältnis der gebildeten Isomere maßgeblich von der Art des Metallions und der Substitution der ungesättigten Spezies bestimmt. Entsprechend konnten zahlreiche Arbeiten zeigen, dass Rh(I)-Präkatalysatoren unter homogenen Bedingungen^[104] als auch an Festphasen^[105] für eine Vielzahl von Systemen mit C–C-Mehrfachbindung selektiv zur Bildung des β -Addukts führen. In gleicher

Weise konnten in wässrigem Milieu alkinsubstituierte Steroide mit Hydroxylgruppen selektiv funktionalisiert werden.^[106] Lediglich STOCKLAND^[107] berichtete für Rh(I)-katalysierte Hydrophosphoranylierungen von auftretenden Nebenreaktionen wie Oligomerisierung und Polymerisation von Alkinen für anspruchsvolle P–H-Verbindungen.

Im Kontrast zu der Vielzahl an Anwendungsbeispielen für Rh(I)-Systeme sind nur wenige Pt(0)-katalysierte P–H-Additionen für aktivierte Doppelbindungen (Nitril- oder Ester-substituiert) dokumentiert,^[102, 108] in welchen ebenfalls die Bildung von β -Additionsprodukten registriert wurde.

Werden dagegen Ni- oder Pd-Komplexe verwendet, sind prinzipiell α - oder β -Additionsprodukte durch Variation der eingesetzten Metallverbindung und Co-Liganden zugänglich. Dabei führen elektronenreiche Systeme ($\text{Ni}^{\pm 0}$ und $\text{Pd}^{\pm 0}$)^[109] wie Rh(I)- und Pt(0)-Verbindungen bevorzugt zu β -Addukten, was als Folge der begünstigten Insertion der Alkene / Alkine in die M–H-Bindung angesehen werden kann.

Setzt man dagegen an Festphasen immobilisierte^[105c] oder gelöste Ni(II)-^[109b, 110] bzw. Pd(II)-Präkatalysatoren^[109a, 111] ein, sind ausschließlich α -Additionsprodukte isolierbar. Diese selektive Synthese von 1,1-disubstituierten Alkanen / Alkenen kann ebenfalls durch Verwendung von Ni(0) / Pd(0)-Komplexen unter Zusatz äquimolarer Mengen (bezogen auf Kat.) Diphenylphosphinsäure ($\text{Ph}_2\text{P}\{\text{O}\}\text{OH}$) erreicht werden. Die Tatsache, dass Katalystorsysteme aus Ni(0) / Pd(0)-Präkatalysatoren und katalytische Mengen einer Säure die gleiche Regioselektivität wie Ni(II) / Pd(II)-Katalysatoren zeigen, kann unter Berücksichtigung eines veränderten Reaktionsmechanismus, wie in Abbildung 10 dargestellt, erschlossen werden.

Demnach vollzieht die M(0)-Spezies (**A**) die bekannte oxidative Addition zu einem Hydrido-Metallkomplex mit anionischem Phosphorliganden (**B**), welcher einer Säure-Base-Reaktion mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ unterliegt und die katalytisch aktive Katalysatorspezies mit koordinierter Phosphinateinheit (**D1**) bildet.

Auf der anderen Seite vollführen M(II)-Präkatalysatoren der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{L})_{x-2}\text{MA}_2$ Säure-Base-Gleichgewichte mit zu addierendem

P-H-Substrat und bilden Komplexverbindungen mit den entsprechenden Phosphoranionen (**D2**).

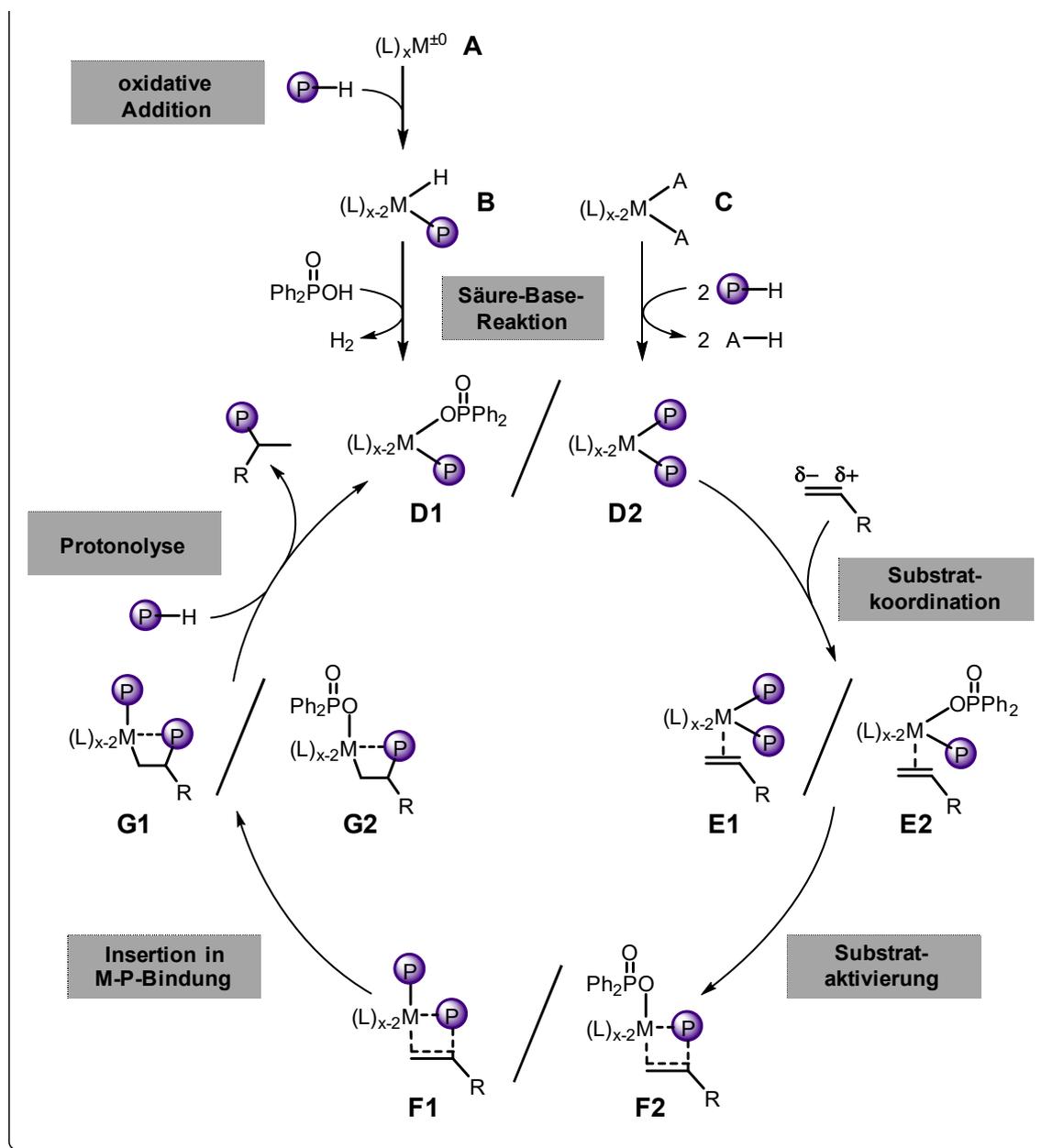


Abbildung 10: Möglicher Katalysezyklus der Hydrophosph(oryl)ierung mit Ni^{2+} / Pd^{2+} -Präkatalysatoren bzw. $Ni^{\pm 0}$ / $Pd^{\pm 0}$ -Präkatalysatoren und $Ph_2P(O)OH$. $M = Rh, Ni, Pd, Pt$; $L = PR_3, COD, DMPE, DMPP$. \textcircled{P} = Phosphorhaltige Spezies;

Nach anschließender side-on-Koordination der ungesättigten Spezies an die Metallzentren von **D1** bzw. **D2** können in beiden Verbindungen (**E1** / **E2**), in Folge der Abwesenheit von Hydridionen, bevorzugt Wechselwirkungen zwischen

Metallion, anionischer Phosphorspezies und der Mehrfachbindung (**F1** / **F2**) stattfinden. Demzufolge erfolgt ausschließlich eine Insertion des Alkens / Alkins in die M–P-Bindung, woraus die Intermediate **G1** und **G2** hervorgehen. Darauf folgend vollzieht sich eine Protonolyse des Phosph(or)anylalkans / -alkens mit P–H-Molekülen in der Lösung, woraufhin sich die α -Additionsprodukte vom Metallzentrum lösen und somit die katalytisch aktiven Spezies (**D1** / **D2**) zurückerhalten werden.

Das Konzept, dass Verbindungen der späten Übergangsmetalle in niedrigeren Oxidationsstufen durch Bildung einer Metallhydridspezies zu α -Additionen führen und höhere Oxidationsstufen β -Additionen bewirken, konnte in jüngster Zeit ebenfalls für Fe(II)-^[112] und Fe(III)-Systeme^[112b, 113] bestätigt werden.

Im Einklang mit der Realisierbarkeit einer katalytischen Hydrophosph(or)anylierung ohne oxidative Addition konnte im Verlauf der letzten Jahre gezeigt werden, dass elektronenarme, frühe d-Block-Metall-Komplexe wie Ti(IV)- und Zr(IV)-Spezies ebenfalls effektive Katalysatoren für die Addition einer P–H-Spezies an Alkene,^[114] Diene,^[115] Alkine^[114c, 116] und Heterokumulene^[116b] darstellen. An diesem Punkt kommen insbesondere die LEWIS-sauren Eigenschaften des Metallions als auch die Steigerung der Nukleophilie des Phosphoratoms durch Deprotonierung zum Tragen. Auf diese Weise sind auch Metallionen mit abgeschlossener oder leerer d-Elektronenschale in der Lage, eine Übertragung einer P–H-Einheit auf π -Systeme zu vermitteln.

Deshalb gerieten seit Beginn des 21. Jahrhundert zunehmend Verbindungen der Lanthanoidmetalle und der Hauptgruppenmetalle in den Fokus der Suche nach alternativen Katalysatorsystemen für derartige Transformationen.

Organolanthanoidmetallverbindungen und Erdalkalimetallorganyle zeichnen sich häufig durch ein ähnlich reaktives Verhalten wie die σ -Bindungsmetathese, hohe Nukleophilie der Anionen und hohe Elektrophilie des Metallzentrums aus.^[15a-c, 61a]

Im Besonderen sind die Gemeinsamkeiten von Yb(II)- und Ca(II)-Verbindungen zu betonen. Bedingt durch den ähnlichen Ionenradius (Yb²⁺ = 1,02 Å; Ca²⁺ = 1,00 Å) und die ähnliche Elektronegativität (Yb = 1,1; Ca = 1,0) sind

Ytterbium(II)- und Calcium(II)-organyle häufig im kristallinen Feststoff isomorph, zeigen ähnliche Bindungsverhältnisse und Reaktivitäten.^[117]

Die aus der Stellung der Erdalkalimetalle (Ea) und Seltenerdmetalle (SE) im Periodensystem resultierende Kombination von LEWIS-saurem Charakter des Metallions und LEWIS-basischen Eigenschaften der Anionen ist für die Aktivierung von Substraten essentiell.^[118] Des Weiteren können durch die relative kinetische Labilität der ionischen M-E-Bindungen (E = H, C, N, P, S) leicht Insertionen von Molekülen mit Mehrfachbindung erfolgen.^[61a]

Kombiniert man diese Eigenschaften, ergibt sich für die Addition einer P-H-Verbindung an Mehrfachbindungen durch Lanthanoid-, Alkali- und Erdalkalimetallkatalysatoren ein ähnlicher mechanistischer Reaktionsverlauf wie bei den Katalysen durch Ni²⁺ / Pd²⁺-Spezies (vgl. Abbildung 11).^[15b, 61a, 61e]

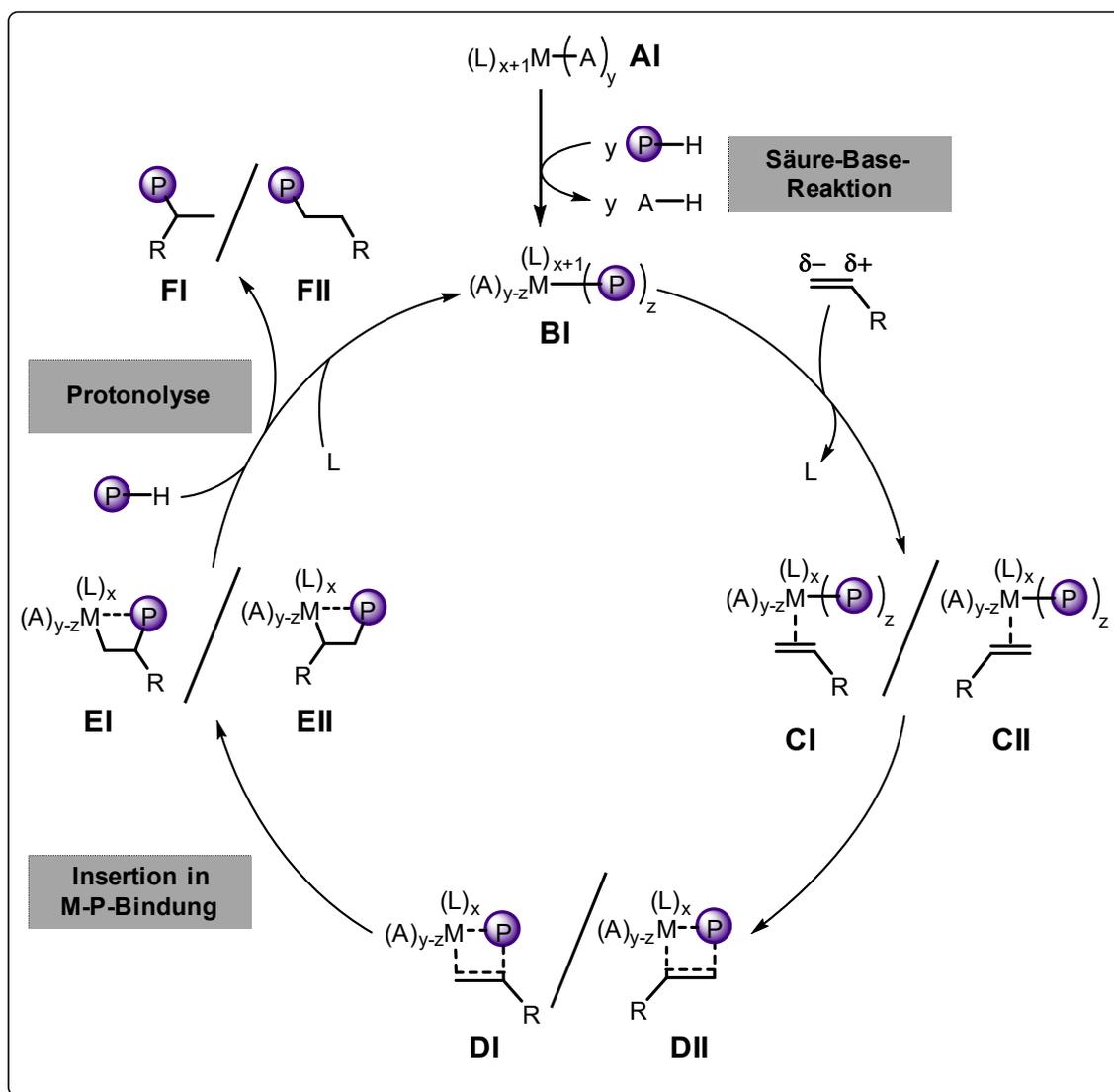


Abbildung 11: Möglicher Katalysezyklus der Hydrophosph(or)anylierung an Seltenerdmetall- und s-Block-Metallzentren. M = Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und Seltenerdmetalle; L = neutrale Liganden. (Ether, Amine). P = Phosphorhaltige Spezies.

Den initialen Schritt zur Bildung der katalytisch aktiven M–P-Spezies (**BI**), stellt die Säure-Base-Reaktion der Anionen der Metallkomplexe (**AI**) und der zu übertragenden P–H-aciden Verbindung dar. Hierbei können verschiedene Anionen (A) an einem Metallzentrum gebunden sein (heteroleptische Komplexe), welche sich in ihrer Basizität und Nucleophilie unterscheiden, oder identische Anionen anwesend sein (homoleptische Komplexe). Häufig werden für Ea- und Ln-vermittelte Hydroelementierungsreaktionen heteroleptische Komplexe eingesetzt, um mit Hilfe eines nicht direkt an der Reaktion beteiligten anionischen Liganden eine Steuerung der Selektivität des Reaktionsverlaufes bewirken zu

können. Die zweite, reaktive anionische Funktion stellt häufig eine nur geringfügig nukleophile Base wie z.B. $(\text{SiMe}_3)_2\text{N}^-$ -Ionen (Hexamethyldisilazidion,^[119] HMDS) oder Tetramethylpiperididionen (TMP)^[120] dar.

Nach erfolgter Bildung der M-P-Spezies (**BI**) wechselwirkt das ungesättigte Substrat mit dem Metallzentrum, wodurch das π -System polarisiert (**CI** / **CII**) und so für einen nukleophilen Angriff aktiviert wird. An diesem Punkt ist ein Angriff des Anions der Phosphorspezies grundsätzlich an beiden Atomen der Mehrfachbindung möglich (**DI** / **DII**). Da aber Erdalkalimetallverbindungen und oftmals auch Lanthanoidmetallverbindungen im Vergleich zu den d-Block-Metallen stärker durch ionische Wechselwirkung zwischen Metallzentrum und Anion geprägt sind, wird die Stabilität des entstehenden Anions vorrangig durch die elektronischen und sterischen Faktoren des Substrates bestimmt. Beispielsweise sind für phenylsubstituierte Alkene / Alkine ausschließlich die Additionen des Phosphoranions in β -Position zum Phenylring in der Literatur beschrieben,^[77c, 121] da so ein resonanzstabilisiertes Anion entsteht. Die intermediären carbanionischen Metallkomplexe (**EI** / **EII**) werden durch eine Protonenquelle, welche zumeist die entsprechende P-H-Verbindung darstellt, einer Protonolyse unterzogen, woraufhin die protonierten Additionsprodukte die Koordinationssphäre des Metalls verlassen und der aktive Katalysator mit phosphorhaltigem Anion zurückerhalten wird.

Der aufgezeigte Reaktionsmechanismus ist sowohl für intermolekulare als auch für intramolekulare Hydrophosph(or)anylierungen, wie sie MARKS^[122] 2000 für Phosphanylalkene / -alkine mit Hilfe von Ln(III)-Katalysatoren der Form $[(\text{Cp}^*)_2\text{LnCH}(\text{SiMe}_3)_2]$ (Ln = La, Sm, Y) berichtete, plausibel. MARKS konnte zeigen, dass der Einsatz der verwendeten Ln(III)-Komplexe zur bevorzugten Bildung von Phospholanen führt, wohingegen bei Licht-initiierten Zyklisierungen Phosphorinane entstehen. In der Folge erschienen weitere Veröffentlichungen zum Einfluss von Ln(III)-Ionen,^[123] Cp-Liganden (ansa-Metallocene)^[124] und sterisch anspruchsvoller Phosphoranylalkene / -alkine^[125] in intramolekularen Hydrophosphanylierungen sowie Betrachtungen zur Eignung^[61a] von homoleptischen Lanthanoid(III)-Verbindungen der Zusammensetzung

$[\text{Ln}(\text{E}\{\text{SiMe}_3\}_2)_2]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}$; $\text{E} = \text{CH}, \text{N}$) als Präkatalysatoren für solche Transformationen.

Im Anschluss konnten ebenfalls Additionen von Phosphanen an Carbodiimide mit Hilfe von Ln(III)-Halbsandwich-^[126] und Ln(III)-tris(alkyl)at-Komplexen^[126b] sowie die Hydrophosphanylierung weiterer Heterokumulene durch Ln(III)-(benzylamin)-Katalysatoren^[127] realisiert werden.

Untersuchungen zur katalytischen Aktivität in P-H-Übertragungsreaktionen der Seltenerdmetallkomplexe erfolgten vornehmlich an Molekülen mit Ln(II)-Zentralteilchen. Auf diese Weise konnten in jüngst unter Verwendung unterschiedlicher Yb(II)-Präkatalysatorsysteme von TAKAKI (Imin-Diide),^[128] von CUI (Tridentate Imino-Amidinate / NHC-Addukte von HMDS-Verbindungen)^[121c, 129] und von TRIFONOV (Amidinate / Phenolate)^[121a, 121b, 130] Phosphane an aktivierte Alkene, Diene und Alkine addiert werden. Einzig TAKAKI beschrieb eine Umsetzung elektronenreicher Alkine unter Bildung der α -Additionsprodukte. Dagegen konnte TRIFONOV eine stufenweise Übertragung von PhPH_2 an zwei verschieden substituierte Styrenderivate erfassen, was eine selektive Synthese asymmetrischer tertiärer Phosphane ermöglicht.^[121a]

Parallel zu den Errungenschaften auf dem Gebiet der katalytischen P-C-Bindungsknüpfung mit Hilfe von f-Block-Metallverbindungen ergründeten Teile der Forschungsgemeinschaft das Potential von s-Block-Metallkomplexen für solche Transformationen. HOU schilderte 2006, dass Alkalimetallbasen wie $\text{MN}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) die Übertragung verschiedener sekundärer Phosphane auf Carbodiimide ermöglichen und zeigte in diesem Zusammenhang, dass eine Insertion von Carbodiimiden in die M-P-Bindung möglich ist.^[131] Dennoch blieben, bis auf die intramolekulare Hydrophosphanylierung von aktivierten Alkinylphosphanen durch substöchiometrische Mengen $n\text{-BuLi}$,^[132] weitere Studien zu Hydrophosphanylierungsreaktionen unter Einwirken reiner Alkalimetall-basierter Katalysatoren aus. Dagegen publizierte HILL 2007 die Möglichkeit, unter milden Bedingungen HPPH_2 an aktivierte Alkene, Diene und Diphenylacetylen zu addieren.^[77c] Dabei bewirkten heteroleptische Ca(II)-Komplexe der Form $[(\text{DIPP-nacnac})\text{Ca}(\text{A})]$ mit $\text{A} = \{\text{SiMe}_3\}_2\text{N}^-, \text{Ph}_2\text{P}^-$ einen schnelleren Umsatz der Edukte als homoleptisches $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{N}\{\text{SiMe}_3\}_2)_2]$. Nur kurze Zeit später gelang es HILL abermals unter Verwendung des

heteroleptischen $[(\text{DIPP-nacnac})\text{Ca}(\text{N}\{\text{SiMe}_3\}_2)]$ und der homoleptischen Hexamethyldisilazide der schweren Erdalkalimetalle $[(\text{thf})_2\text{M}(\text{N}\{\text{SiMe}_3\}_2)_2]$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) die Addition von Diarylphosphanen an Carbodiimide.^[77b]

Gleichzeitig publizierte WESTERHAUSEN die einfache Addition von Ph_2PH an Diphenylacetylen und doppelte 1,4-Addition der Phosphanylgruppen von Ph_2PH an Diphenylbutadiin.^[133]

Eine darauffolgende Abhandlung von WESTERHAUSEN belegt die Möglichkeit einer doppelten Addition von Ph_2PH an Diphenylbutadiin unter Katalyse von $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{PPh}_2)_2]$ mit Phosphanylgruppen in 1,2- und 1,4-Position (siehe Abbildung 12).^[134] Setzt man dagegen Diphenylphosphanoxid ein, wird eine Addition der Phosphoranylgruppen (R_2PO^-) in 2 und 3 Position für 1,4-Diphenylbutadiin und in 1 sowie 4 Position für 1,4-Di(*t*-Butyl)butadiin bevorzugt.^[88] Somit lassen sich durch die Verwendung von Phosphanoxiden regioselektiv Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen generieren, was einen selektiven Zugangsweg für chelatisierende 1,4-Di-phosphanyl-butadien-Liganden darstellt. Weiterhin stellte diese Untersuchung die bis dahin einzige veröffentlichte s-Block-Metall-vermittelte Übertragung von sekundären Phosphanoxiden auf Diene dar.

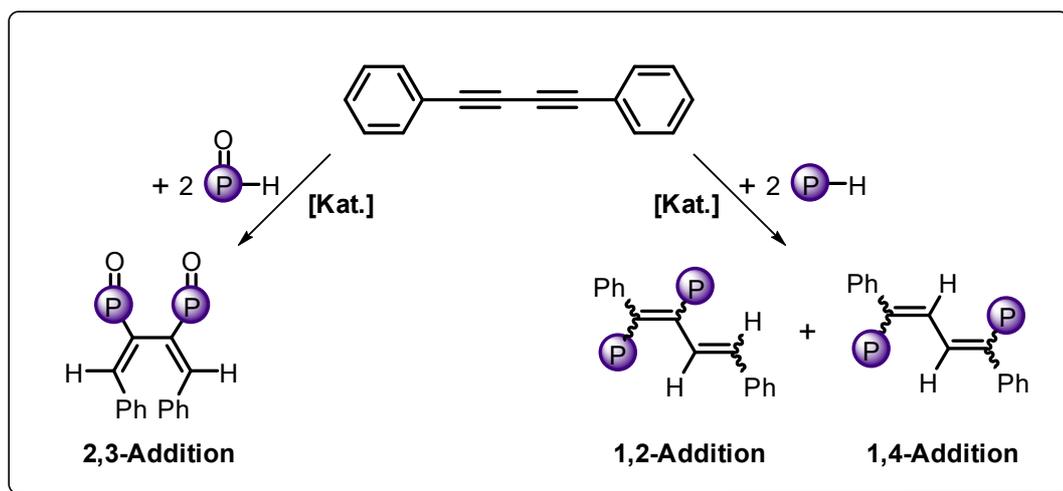


Abbildung 12: Einfluss der P-H-Spezies auf die Regioselektivität in doppelten Ca-vermittelten Hydrophosphanylierungsreaktionen von 1,4-Diphenylbutadien durch $\text{Ph}_2\text{P(O)H}$ bzw. Ph_2PH in THF. **[Kat.]** = $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{PPh}_2)_2]$. P = PPh_2 .^[88, 134]

Im Jahr 2013 folgte unter Einsatz eines Erdalkalimetallpräkatalysators die Addition von Diphenylphosphanoxid an Isocyanate und Isothiocyanate.^[135] Die Funktionalisierung dieser leicht zu Dimerisierungen bzw. Trimerisierungen neigenden Substanzen konnte selektiv unter milden Bedingungen (R.T.) erfolgen. Vor kurzem erfolgte die Veröffentlichung einer regio- und stereoselektiven Funktionalisierung von 1-(Diorganylamino)-1,4-diphenylbut-1-en-3-inen mit Ph_2PH durch den Einsatz katalytischer Mengen eines Kaliumcalcates der Zusammensetzung $\text{K}_2[\text{Ca}(\text{N}\{\text{H}\}\text{DIPP})_4]$ (siehe Abbildung 13).^[136] In diesem Zusammenhang konnte das eingesetzte Edukt (1-Aminobut-1-en-3-in-Derivat) unter Verwendung des gleichen Präkatalysators regioselektiv mittels Hydroaminierung von 1,4-Diphenylbutadien durch HNPh_2 und $\text{HN}(\text{Me})\text{Ph}$ erhalten werden.

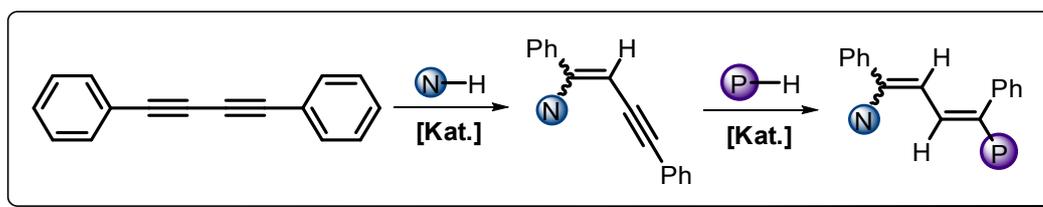


Abbildung 13: Kombination von der katalysierten Hydroaminierung und Hydrophosphanylierung von 1,4-Diphenylbutadiin in THF. **[Kat.]** = $\text{K}_2[\text{Ca}(\text{N}\{\text{H}\}\text{DIPP})_4]$; **(P)** = PPh_2 . **(N)** = $\text{N}(\text{Me})\text{Ph}_2$, NPh_2 .^[136]

Während die Hydroaminierung nicht stereoselektiv verläuft, wird in der darauffolgenden Hydrophosphanylierung ausschließlich eine *syn*-Addition zu den entsprechenden *E*-Isomeren beobachtet. Die gezeigte Kombination von Hydroaminierung und Hydrophosphanylierung an Butadiinderivaten durch ein und denselben Präkatalysator stellt ein effektives Syntheseprotokoll für 1,4-difunktionalisierte Butadiene dar.

Neben der Fokussierung auf Erdalkalimetallkomplexe finden sich nur vereinzelte Beispiele für katalytische Hydrophosph(or)anylierungen durch Hauptgruppenmetallverbindungen des p-Blocks. Grundsätzlich sind Übertragungen von Phosphanen auf terminale Alkene durch Zugabe von Sn(IV)-Organylen möglich, jedoch kommt es während dieser Reaktionen zur Bildung großer Mengen des Dehydrokopplungsproduktes ($\text{R}_2\text{P}-\text{PR}_2$).^[137] In Verbindung mit den moderaten Umsätzen und der Toxizität der Abbauprodukte von Sn(IV)-Organylen in Organismen ist die Praktikabilität von Sn(IV)-vermittelten Hydrophosph(or)anylierungen als kritisch anzusehen.

Generell kann festgehalten werden, dass mit Hilfe verschiedener Strategien, wie sie in Abbildung 14 zusammengefasst sind, eine Vielzahl unterschiedlicher ungesättigter Substrate mit Phosphanen / Phosphanchalkogeniden bereits funktionalisiert werden konnten. Dabei weisen jedoch alle Synthesewege mehr oder minder Nachteile auf und bieten Ansatzpunkte für Verbesserungen.

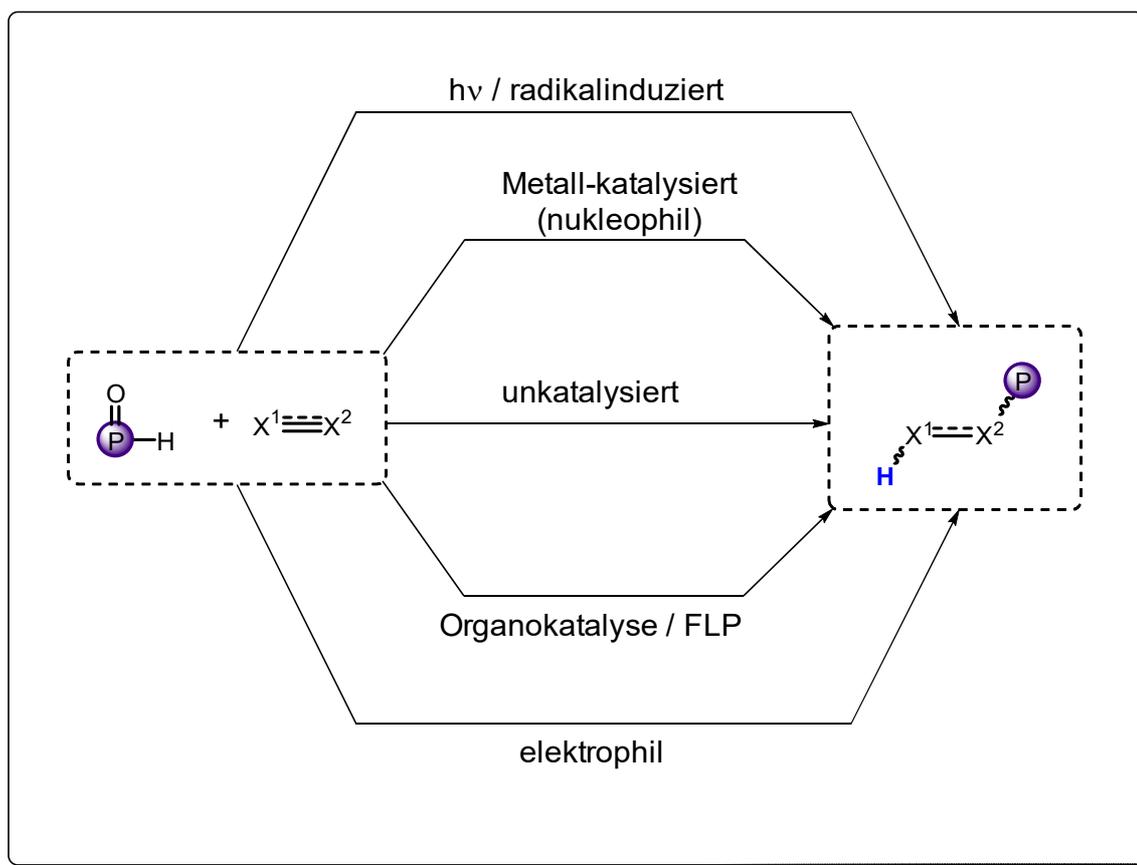


Abbildung 14: Strategien zur Hydrophosphanylierung (E = freies Elektronenpaar) / Hydrophosphoranylierung (E = O, S, Se) ungesättigter Verbindungen. P = PPh_2 .

In diesem Zusammenhang sind z.B. Reaktionen mit elektrophilem und radikalischem Verlauf häufig nicht selektiv oder atomökonomisch ineffizient.^[56c, 83a, 96a, 97, 138] Die zunehmend an Bedeutung gewinnenden organokatalytischen^[77d, 139] und FLP-vermittelten^[140] Reaktionen sind bisher auf einige wenige Beispiele beschränkt. Dementsprechend fokussiert sich der Großteil der veröffentlichten Studien zu P-H-Übertragungsreaktionen auf Katalysatoren mit Übergangsmetall-, Seltenerdmetall und zunehmend s-Block-Metall-Basis, da diese unter milden Bedingungen eine regio- und stereoselektive Reaktionsführung bewirken.^[114b]

Bis heute ist sehr wenig über die Eignung von Alkali- und Erdalkalimetallverbindungen als Präkatalysatoren für die Übertragung von Phosphanoxiden auf Mehrfachbindungssysteme bekannt. Dabei eröffnet insbesondere die abweichende Präferenz unterschiedlicher Regioisomere der Additionsprodukte im Vergleich zu den Phosphanen und Robustheit der

entstehenden tertiären Phosphanoxide neue Möglichkeiten für selektive katalytische P-C-Bindungsknüpfungen. Unter dem Gesichtspunkt nachhaltiger und kostengünstiger Prozesse kann die Entwicklung effektiver Zugangswege zu phosphororganischen Substanzen mit Hilfe von Alkali- / Erdalkalimetallkomplexen einen wichtigen Fortschritt darstellen.

Damit solche Funktionalisierungen gelingen können, sind grundlegende Kenntnisse zur unterschiedlichen Reaktivität der Phosphane (R_2PH) und Phosphanchalkogenide ($R_2P\{E\}H$), im besonderen Phosphanoxide ($R_2P\{O\}H$), und zum abweichenden Koordinationsverhalten der phosphorhaltigen Anionen in Metallkomplexen unabdingbar.

1.4) **Reaktivität und Koordinationsverhalten von Phosphanen und Phosphanchalkogeniden**

Die Übertragung einer P–H-haltigen Spezies auf ein ungesättigtes System ist, je nach Art der Reaktionsführung, abhängig von der Nucleophilie oder Elektrophilie des Phosphoratoms. Weiterhin ist es naheliegend, dass die Labilität der P–H-Bindung ausschlaggebend für die Reaktivität von Phosphorverbindungen in solchen Reaktionen ist, da während der Übertragung eine formale Bindungsspaltung erfolgt. Eine Orientierung für die Stärke der P–H-Bindung können die thermodynamischen pK_S -Werte der entsprechenden Phosphorspezies darstellen, welche für repräsentative Beispiele in Abbildung 15 aufgelistet sind.

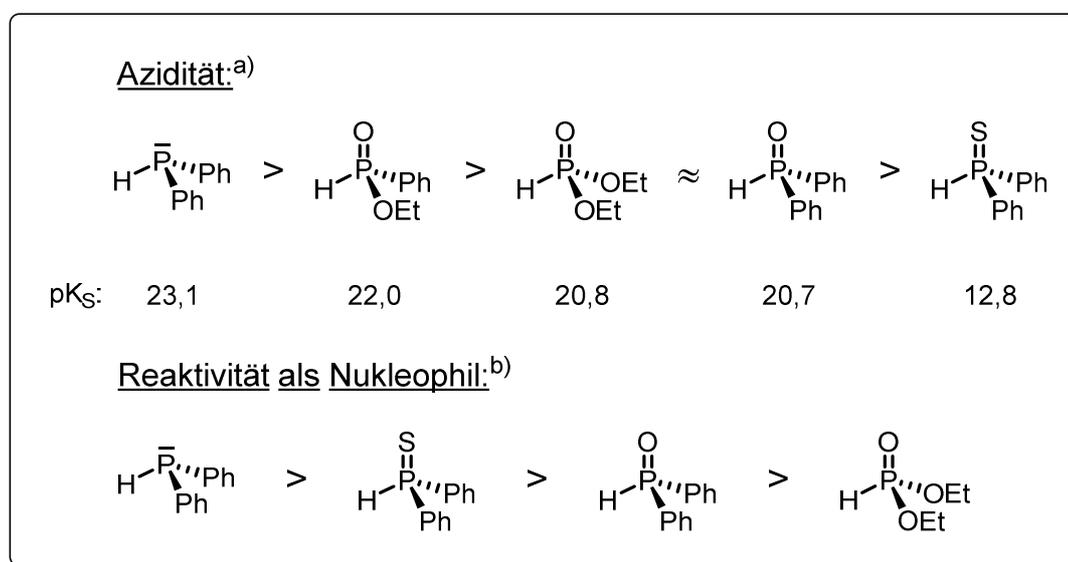


Abbildung 15: pK_S -Werte^[83a, 141] und relative Reaktivität in der nucleophilen Addition an Alkene und Alkine ausgewählter Phosphorverbindungen: a) pK_S -Werte sind durch UV / Vis-Messungen in Bezug auf Phenylfluoren ermittelt; b) relative Reaktivitäten nach KOENIG.^[83a]

Demnach kann nur eine geringe Steigerung der Säurestärke von sauerstoffhaltigen tetraedrischen Phosphorverbindungen im Vergleich zu trigonal pyramidalen Phosphanen vermerkt werden. Dagegen zeigen Phosphansulfide, durch ihre stärkere Ladungsseparation mit negativer Ladung am Schwefel und positiver Ladung am Phosphoratom, deutlich kleinere pK_S -Werte. Im Zuge der Übertragung dieser P–H-Spezies auf Alkene / Alkine beobachtete KOENIG,^[83A] dass neben der

Acidität der Phosphorverbindungen die Nukleophilie des phosphorhaltigen Anions entscheidend für die Reaktivität in Additionsreaktionen war. Dementsprechend beobachtete er für Phosphane, die durch ihr freies Elektronenpaar am Phosphoratom gute Nukleophile sind, die höchsten Umsätze und die kürzesten Reaktionszeiten. Folglich ist es nicht verwunderlich, dass ausgewählte Phosphane mit aktivierten Substraten ohne Katalysatoren reagieren, wenngleich häufig harsche Bedingungen notwendig sind (z.B. BAY 1986: 250 °C, 31 bar).^[66a, 142]

Im Falle der Phosphanoxide wird dagegen ohne vermittelnde Reagenzien weder eine Reaktion mit elektronenarmen noch mit elektronenreichen π -Systemen beobachtet. Das Phosphoratom ist durch den induktiven und mesomeren Effekt des Sauerstoffatoms nicht ausreichend positiviert, um einen elektrophilen Angriff an Mehrfachbindungen zu vollziehen. Des Weiteren besitzen heteroatomhaltige ungesättigte Verbindungen ein stark positiviertes Kohlenstoffatom, was zu einer Repulsion des Phosphoratoms der zu übertragenden Einheit und dem Kohlenstoffatom des π -Systems führt.

Eine nukleophile Addition von Phosphanoxiden kann im Gegensatz zu ausgewählten Beispielen für Phosphane nicht registriert werden. Das Ausbleiben einer Reaktion mit elektronenarmen Mehrfachbindungen ist vermutlich der Tatsache geschuldet, dass Phosphanoxide kein freies Elektronenpaar am Phosphorzentrum besitzen. Rein formal ist zwar eine tautomere Form, wie in Abbildung 16 verdeutlicht, möglich, jedoch finden sich in Lösung keine nachweisbaren Mengen der Phosphinigen Säure.^[95b, 143]

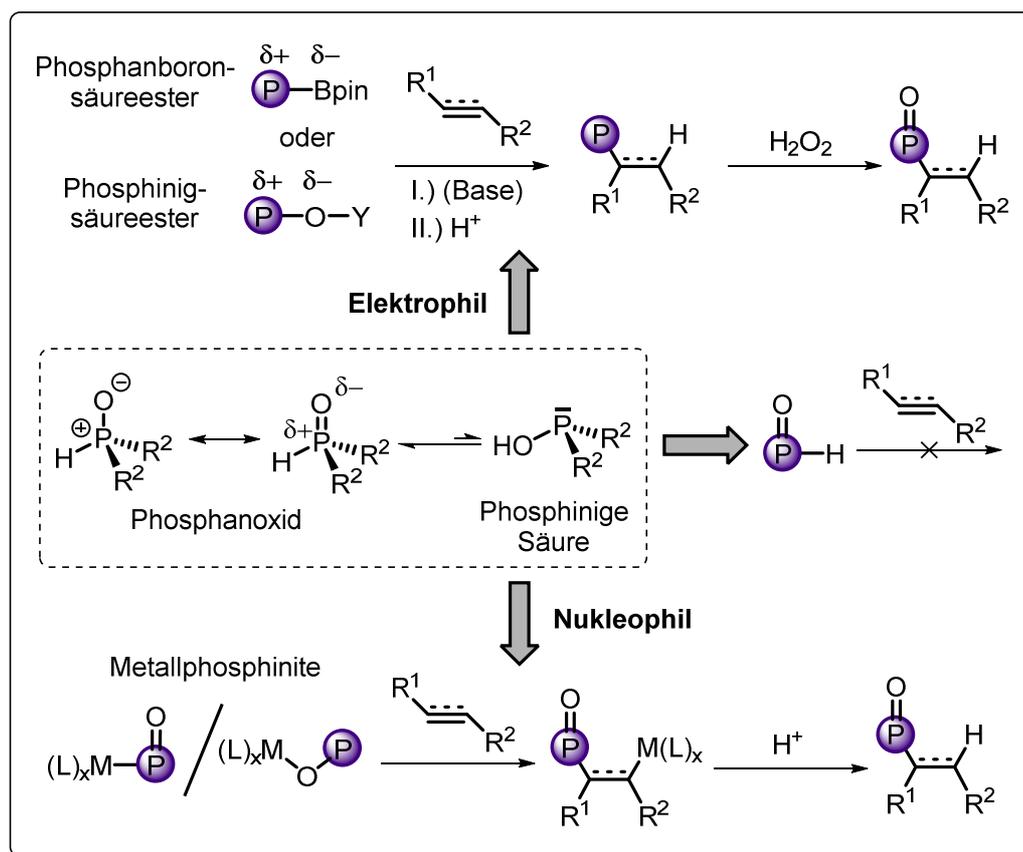


Abbildung 16: Darstellung der mesomeren Grenzstrukturen von Phosphanoxiden sowie der Tautomerie von Phosphanoxiden und Phosphinsäuren. Elektrophile (**oben**) und nukleophile (**unten**) Übertragung von Phosphorspezies; R^1 , R^2 = Alk; $Y = SiR_3$; $\textcircled{P} = PR_2$.

Um eine Übertragung dieser Gruppen zu ermöglichen ist es deshalb notwendig, die Elektrophilie des Phosphoratoms zu erhöhen oder ein freies Elektronpaar zu erzeugen und es somit für nukleophile Additionen zu aktivieren (vgl. Abbildung 16).^[138b, 144] Ersterer Ansatz beinhaltet das Forcieren der $P(\lambda^3)$ -Konfiguration der Phosphinigen Säure durch Veresterung mit Sulfonsäuren oder Veretherung mit Silylgruppierungen (vorrangig TMS). Jedoch beinhaltet die Synthesestrategie einige Nachteile wie geringe Atomeffizienz, schlechte Gesamtausbeuten und Nebenreaktionen (Elektrophile Phosphanylierung der Mehrfachbindungen), weshalb der Fokus dieser Arbeit auf der Metall-vermittelten Addition von Phosphanoxiden gerichtet sein soll.

Für Verständnis und Justierung der Reaktivität der s-Block-Metallkomplexe der Phosphanoxide in nukleophilen Additionen sind jedoch grundlegende Kenntnisse

zur Zusammensetzung der Metallphosphinite und ihres Koordinationsverhaltens unerlässlich.

2.) Ergebnisse & Diskussion

2.1.) Alkalimetallphosphinite (Synthese & Koordinationsverhalten)

Alkalimetallphosphinite sind bereits seit einigen Dekaden bekannt. Jedoch finden sich bis heute in der Literatur nur wenige systematische Studien, welche die Beschaffenheit dieser Verbindungen im Festkörper als auch in Lösung thematisieren.

Durch mesomere Grenzstrukturen lassen sich für das Phosphinitanion Strukturen mit negativer Ladung sowohl am Phosphoratom als auch am Sauerstoffatom formulieren, was zu einem ambidenten Verhalten dieser Ionen in Gegenwart von Metallionen führt. Dabei korrelieren die unterschiedlichen Koordinationsmodi des Phosphinitions (Abbildung 17) mit der ^{31}P -NMR-Verschiebung der Anionen. Bilden nach dem HSAB-Prinzip als weich bezeichnete Metallionen Koordinationsverbindungen mit Phosphinit-Anionen aus, wird eine Bindung über das Phosphoratom, welches eine geringere LEWIS-Basizität besitzt, bevorzugt.

Als weiche Kationen werden Ionen verstanden, die ein geringes Ladung/Oberfläche-Verhältnis aufweisen und dementsprechend leicht polarisiert werden können. Zu den weichen Säuren werden typischerweise die späten Übergangsmetalle der 5. und 6. Periode wie Pd^{2+} , Pt^{2+} , Cd^{2+} und Hg^{2+} gezählt. Jedoch gehören auch Ionen der s- sowie der p-Block Elemente wie Cs^+ , Ba^{2+} und Pb^{2+} in Relation zu den leichten Vertretern ihrer Hauptgruppen dazu.

Die experimentellen Befunde zu Phosphinitkomplexen weicher Metallionen bestätigen die theoretischen Annahmen des HSAB-Konzeptes. Demzufolge wurden für zahlreiche d-Block-Metalle wie Co^{3+} ,^[145] $\text{Re}^{2+/3+}$,^[146] Rh^{3+} ,^[147] Pt^{2+} ,^[148] $\text{Ru}^{2+/3+}$,^[149] $\text{Mo}^{\pm 0}$,^[150] $\text{W}^{\pm 0}$,^[151] Pd^{2+} ,^[152] Ni^{2+} ,^[110, 153] Hg^{2+} ^[154] und Fe^{2+} ^[155] sekundäre Phosphanoxid-Komplexe mit Koordination des Anions über das Phosphoratom ($\kappa^1\text{-P}$) beobachtet. In diesen Fällen wird jedoch für monodentate Phosphinitationen eine relativ lange P–O-Bindung beobachtet, welche einen hohen Einfachbindungsanteil besitzt. Somit kann das Phosphinit-Teilchen als O-anionischer Ligand (**IV** in Abbildung 17) mit formaler positiver Ladung am Phosphoratom angesehen werden. Jüngere Untersuchungen zur Bindungsordnung der P–O-Bindung in Phosphanoxiden / Phosphorylverbindungen bestätigen den stark polaren

Charakter und die ionische Struktur der P–O-Bindung wie sie aus Phosphoniumverbindungen bekannt sind.^[45a] Die ionische Natur der P–O-Einheit ermöglicht unter anderem die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Liganden an einem Metallion (**VI**) oder verbrückt zwischen zwei Metallzentren (**VII**). Die Verknüpfung von zwei R₂PO-Einheiten über eine Wasserstoffbrücke zwischen den beiden Sauerstoffatomen ist ein häufig auftretendes Phänomen, das bei der oxidativen Addition von sekundären Phosphanoxiden an d-Metalle beobachtet wird. Es handelt sich dabei vermutlich um einen mehrstufigen Additionsprozess, welcher die Bildung einer Metallhydridspezies beinhaltet.^[66e, 156] Wird hingegen die Phosphorylgruppe durch ARBUZOV-ähnliche Umlagerung oder einen Ligandenaustausch an Metallionen eingeführt, bleibt die Bildung von Wasserstoff-verbrückten Diphosphoryleinheiten (R₂POH...OPR₂) aus (**V** in Abbildung 17).^[157] Erst durch Zugabe einer verdünnten Mineralsäure lässt sich eine Wasserstoffbrücke zwischen zwei Phosphorylgruppen zweier Metallzentren gezielt generieren.

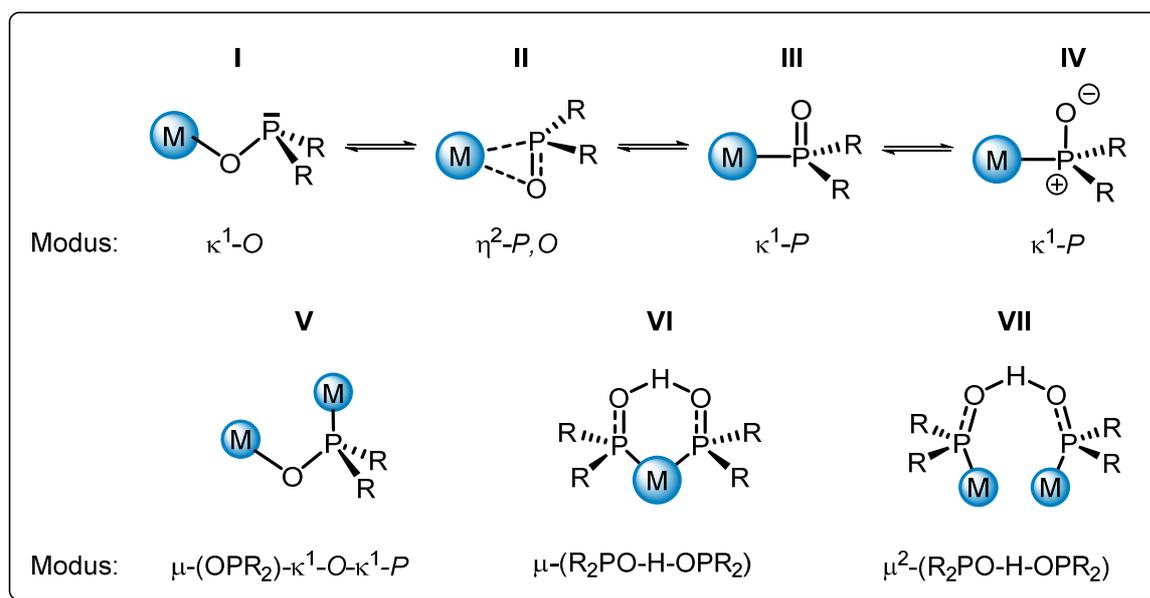


Abbildung 17: Mögliche Koordinationsmodi des Phosphinitanions R₂PO⁻ in Metallkomplexen.^[157d]

Aufgrund der dreifachen Wertigkeit und dem freien Elektronenpaar des Phosphoratoms werden O-anionische Phosphinite häufig als nicht klassische P(λ^3)-Liganden (z.B. PR₃, P(OR)₃) bezeichnet,^[157d] welche sich durch einen starken

Elektronendichte-donierenden Effekt (σ -Donor) auszeichnen. Gleichzeitig bilden diese Liganden durch geeignete Substitution starke π -Rückbindungen (π -Akzeptorfunktion) aus. Die Stärke des σ -Donor- und π -Akzeptor-Verhaltens wurde experimentell und theoretisch über den TOLMAN-Electronic-Parameter (TEP) an $[(OC)_3NiL]$ bestimmt. Die erhaltenen TEP demonstrieren die einzigartigen elektronischen Eigenschaften von anionischen (R_2PO^-) und neutralen (R_2POH) Phosphinitliganden in Komplexverbindungen, da diese stärkere σ -Donoren sind als Phosphane und *N*-Heterozyklische Carbene (NHC's). Die einfache Funktionalisierungsmöglichkeit ermöglicht ein gezieltes Einstellen der elektronischen und sterischen Eigenschaften analog zu den Phosphanen, was Phosphinite zu hervorragenden Liganden für Übergangsmetallkatalysatoren macht. Aber auch außerhalb der Chemie der d-Block-Metall-Komplexe gewannen Metallphosphinite in den letzten Jahren an Bedeutung, da Komplexverbindungen mit harten Metallionen des s- und p-Blocks synthetisiert und charakterisiert werden konnten.

Diese harten LEWIS-Säuren weisen ein zu den d-Block-Metallkationen unterschiedliches Koordinationsverhalten auf. Hierbei zeigen Komplexverbindungen der s- und p-Block-Metalle der frühen Perioden mit sekundären Phosphanoxiden einzig eine Koordination über das Sauerstoffatom (κ^1-O), was zu einem dreiwertigen Phosphorzentrum (λ^3) und somit zu einer klassischen Phosphinitdeklaration (**I** in Abbildung 17) führt. ISSLEIB bestätigte dieses Koordinationsverhalten für alle charakterisierten Alkalimetall-Diarylphosphinit-Komplexe durch NMR-spektroskopische Untersuchungen in 1,4-Dioxan und Diglyme und postulierte weiterhin die Abwesenheit von mononuklearen Phosphinitkomplexen in diesen Lösungsmitteln.^[158]

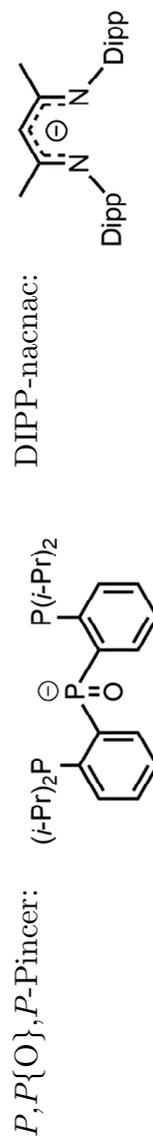
Darüber hinaus schlug ZEIHNER eine Unterscheidung der auftretenden Koordinationsmodi nach Anzahl der donierenden Elektronen vor.^[150] In diesem Zusammenhang werden Phosphinitionen mit κ^1-O -Koordination (**I**) als Ein-Elektronen-Donoren, mit κ^1-P -Koordination (**II**) als Zwei-Elektronen-Donoren und verbrückende Phosphinitionen $\mu-\kappa^1-O-\kappa^1-P-(OPR_2)$ (**V**) als Drei-Elektronen-Donoren angesehen.

Zur Verdeutlichung der Abhängigkeit der ^{31}P -NMR-Verschiebungen vom Koordinationsmodus der Anionen sind in Tabelle 3 sowohl Phosphinit- bzw. Phosphonatkomplexe weicher als auch harter Metallionen, unter Angabe der ^{31}P -NMR-Signale und ausgewählter Strukturparameter, aufgelistet.

Verbindung	δ (^{31}P) [ppm]	Lösungs- mittel	P–O [Å]	P–M [Å]	Literatur
$[(\text{dppe})\text{Pt}(\text{Me})(\kappa\text{-P-P}\{\text{O}\}\text{Ph}(\text{i-Bu}))]\cdot\text{H}_2\text{O}$	58,7	C_6D_6	1,532(4)	2,3140(12)	[148a]
$[(\text{NO})(\text{PPh}_3)\text{Re}(\eta^5\text{-Cp})(\kappa\text{-P-P}\{\text{O}\}\text{Ph}_2)]$	36,4	CD_2Cl_2	a)	a)	[146b]
$[(\text{PEt}_3)_2\text{Ru}(\eta^5\text{-Cp})(\kappa\text{-P-P}\{\text{O}\}\text{Ph}_2)]$	78,3	$[\text{D}_6]\text{Aceton}$	a)	a)	[149a]
$[(\text{terpy})(\text{bipy})\text{Ru}(\mu\text{-P}\{\text{O}\}\text{Ph}_2)] (\text{PF}_6)_2$	80,0	$[\text{D}_6]\text{Aceton}$	a)	a)	[149b]
$[\text{HN}(\text{Et})_3][(\text{OC})_5\text{Cr}(\kappa\text{-P-P}\{\text{O}\}\text{Ph}_2)]$	116,9	CDCl_3	a)	a)	[150]
$[\text{HN}(\text{Et})_3][(\text{OC})_5\text{Mo}(\kappa\text{-P-P}\{\text{O}\}\text{Ph}_2)]$	115,8	CDCl_3	1,533(6)	2,550(2)	[150]
$[\text{TMP-H}_2]_2 \text{ trans-}[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})_2(\kappa\text{-P-P}\{\text{O}\}\{2,3\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{-Ph}\}_2)]$	76,6	$[\text{D}_8]\text{THF}$	1,519(2)	2,329 ^{b)}	[148b]
$[(4,4'\text{-Bu-bipy})\text{Pd}(\eta^1\text{-}\{4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\})\{\kappa\text{-P-P}\{\text{O}\}\{\text{OEt}\}_2)]$	68,9	CDCl_3	1,493(2)	2,2316(5)	[152a]
$[\text{Pd}(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_5)(\kappa\text{-P,P}\{\text{O}\},\text{P-Pincer})]^*$	68,9	CDCl_3	1,514(3)	2,277(1)	[159]
$[\text{IrH}(\text{Cl})(\kappa\text{-P,P}\{\text{O}\},\text{P-Pincer})]^*$	128,3	CDCl_3	1,499(2)	2,259(1)	[153b]
$[\text{Ni}(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_5)(\kappa\text{-P,P}\{\text{O}\},\text{P-Pincer})]^*$	134,6	CDCl_3	a)	a)	[153b]
$[(\text{OC})\text{IrH}(\text{Cl})(\kappa\text{-P,P}\{\text{O}\},\text{P-Pincer})]^*$	67,1	CDCl_3	1,499(2)	2,259(1)	[153b]
$[(\text{OC})_3\text{Mn}(\text{CN-Ph})(\text{PMe}_3)(\kappa\text{-P-P}\{\text{O}\}\text{Me}_2)]$	80,2	CD_2Cl_2	1,492(4)	2,341(2)	[160]
$[(\text{Vitamin-B}_{12})(\kappa\text{-P-P}\{\text{O}\}\text{Ph}_2)]$	68,3	D_2O	a)	a)	[161]
$[(\text{dmpe})\text{Pd}(\kappa\text{-O-O}_2\text{PPPh}_2)(\kappa\text{-P-P}\{\text{O}\}\text{Ph}_2)]$	66,8	CDCl_3	a)	a)	[109a]

Verbindung	δ (^{31}P) [ppm]	Lösungs- mittel	P-O [Å]	P-M [Å]	Literatur
$[(\text{DIPP-nacnac})\text{Al}(\mu\text{-S})(\mu\text{-OP}\{\text{OEt}\}_2)\text{GaMe}_2]$	99,7	C_6D_6	1,541(2)	2,454(1)	[162]
$[(\text{DIPP-nacnac})\text{Al}(\kappa\text{-S-SH})(\kappa\text{-O-OP}\{\text{OEt}\}_2)]$	126,7	C_6D_6	a)	a)	[162]
$[(\text{thf})_2\text{Li}(1\text{-}\kappa^1\text{-O},2\text{-}\kappa^1\text{P-OPMe}_2)_2\text{Cd}(\text{N}\{\text{SiMe}_3\}_2)]$	c)	c)	1,519 ^{d)}	2,594 ^{d)}	[163]
$[(\text{OC})_4\text{Re}(\mu\text{-P}(\text{O})\text{Me}_2)]_2$	c)	c)	1,535 ^{d)}	2,467 ^{d)}	[164]
$[(\text{OC})_4\text{Mn}(\mu\text{-P}(\text{O})\text{Ph}_2)]_2$	c)	c)	1,5455 ^{d)}	2,049 ^{d)}	[165]
$[(\text{Et}_3\text{P})\text{Pt}(\text{Cl})(\mu\text{-PPH}_2\text{O})_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2][\text{BF}_4]$	75,6 56,4	CD_2Cl_2	1,54 ^{d)}	2,264 ^{d)}	[166]
$[(\text{OC})_9\text{Fe}_3(\mu\text{-P}(\text{O})\text{Ph}_2)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}\equiv\text{C-}t\text{-Bu})]$	150,5	C_6D_6	1,539(2)	2,2692(9)	[167]
$[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pt}(\mu\text{-PPH}_2\text{O})]_2$	49,4	CDCl_3	1,565(3)	2,203(1)	[168]
$[(\text{DIPP-nacnac})\text{Ge}(\kappa\text{-O-OPPPh}_2)]$	96,6	C_6D_6	1,631(3)	2,955(1)	[169]

Tabelle 3: Übersicht ausgewählter Phosphinitkomplexe unter Angabe der NMR-spektroskopischen Parameter sowie Bindungslängen im Festkörper. *) stark verzerrte tetraedrische Umgebung am P-Atom der R_2PO -Einheit führt zu starker Tieffeldverschiebung der ^{31}P NMR-Signale. a) Nur NMR-spektroskopische Daten verfügbar. b) Keine Standardabweichung angegeben. c) Keine NMR-spektroskopische Daten angegeben. d) Mittelwerte.



Infolge der analogen Koordinationseigenschaften von Phosphiniten und Phosphanen (σ -Donor und π -Akzeptor) erfolgten innerhalb der letzten Jahrzehnte zahlreiche Studien zur Synthese und Komplexstruktur von Übergangsmetallphosphiniten.^[148b, 157d] Auf diesem Wege fanden Phosphanoxide Einsatz als sogenannte Prä-Liganden in katalytischen Reaktionen wie z.B. Kreuzkupplungen. Im Gegensatz dazu führen Hauptgruppenmetallphosphinite vergleichsweise ein Schattendasein. So sind nur wenige Verbindungen vollständig charakterisiert und Beispiele für die Verwendung dieser Substanzen halten sich in einem überschaubaren Rahmen. Doch im Zuge der Suche nach günstigen alternativen Katalysatorsystemen ist es notwendig, die Synthese, das Koordinationsverhalten und die Reaktivität dieser Verbindungsklasse näher zu ergründen.

Für die Synthese von Metallphosphinit-Komplexen sind bereits eine Vielzahl potentieller Zugangswege Literatur bekannt. Eine Übersicht dieser etablierten Methoden ist in Abbildung 18 gezeigt. Beispielsweise sind s-Block-Metallphosphinite, wie in Abbildung 18 als Methode **a** dargestellt, durch Deprotonierung von sekundären Phosphanoxiden mit starken Metallbasen wie *n*-BuLi,^[170] $[\text{Ca}(\text{N}\{\text{SiMe}_3\}_2)_2]$ oder $[\text{Ca}(\text{CH}\{\text{SiMe}_3\}_2)_2]$ herstellbar.^[171] Alternativ kann im Falle der Alkalimetalle das Phosphanoxid direkt mit dem entsprechenden Metall in etherischen Lösungsmitteln umgesetzt werden, wobei die Substitution des Phosphoratoms von essentieller Bedeutung ist (**b** in Abbildung 18).^[158a] Diarylphosphanoxide lassen sich in Diglyme mit allen Alkalimetallen zur Reaktion bringen, wohingegen eine erfolgreiche Reaktion von Dialkylphosphanoxiden mit elementarem Lithium und Natrium nicht beschrieben wurde.

Die Deprotonierung durch Metallbasen findet aufgrund von milden Reaktionsbedingungen und einheitlichem Reaktionsverlauf am häufigsten Anwendung. Alkalimetallphosphinite können anschließend als Ausgangsstoff für Salzmetathesereaktionen mit p-, d- und f-Block-Metallhalogeniden dienen, da die Unlöslichkeit der entstehenden Alkalimetallhalogenide in vielen Kohlenwasserstoffen und etherischen Lösungsmitteln eine Triebkraft der Reaktion darstellt.

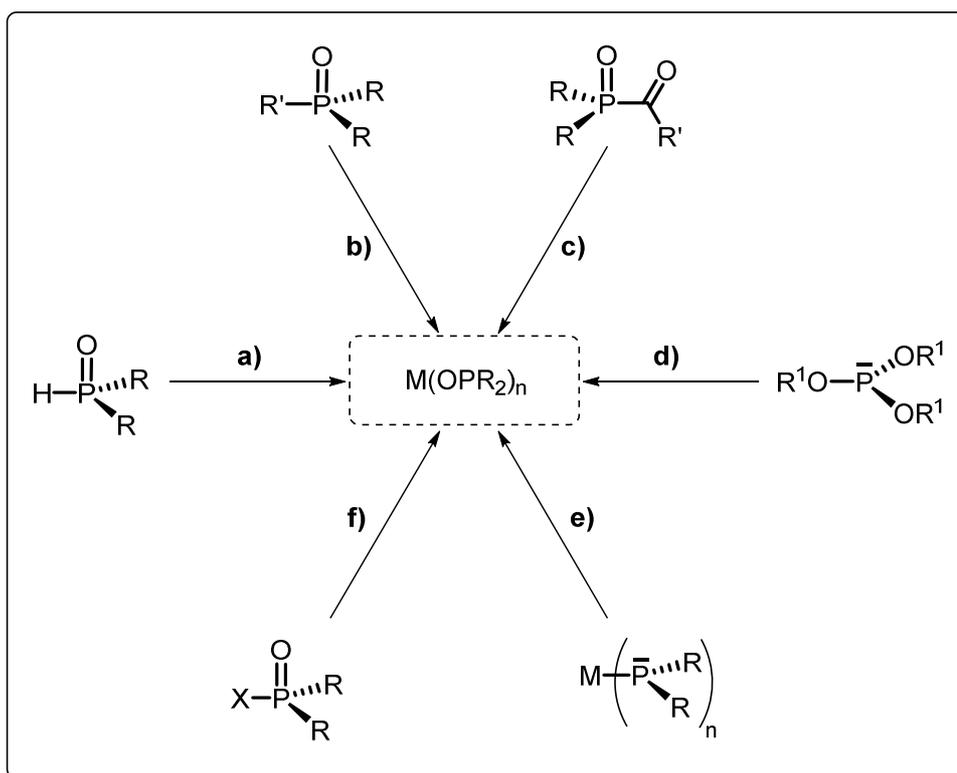


Abbildung 18: Mögliche Zugangswege für Metallphosphinite. **a)** Metallierung mittels MA_n ; $M = s-, p-$ oder d -Block-Metall; $A = H^-, Ar^-, Alk^-, (Me_3Si)_2N^-, (Me_3Si)_2(H)C^-$ oder Metallierung mittels $M^{\pm 0}$ mit $M = s$ -Block-Metalle oder oxidative Addition an elektronenreiche Übergangsmetalle. **b)** Metallierung unter C-P-Bindungsspaltung; $MA = LiH, NaH, KOt-Bu, Li$; $R' = Bz, Ar$. **c)** oxidative Addition, $M = Pd$. **d)** ARBUZOV-ähnliche Umlagerung, $+ L_nMX$ mit $M = d$ -Block-Metall, $X =$ häufig Cl^-, I^- **e)** Oxidation mit O_2 / H_2O_2 , $M = s- / d$ -Block-Metall. **f)** Reduktion von Phosphorylhalogeniden durch gemischte Hydride oder Lithiumnaphthalide.

Eine relativ drastische Möglichkeit, Metall-Komplexe von sekundären Phosphanoxiden zu erzeugen, ist die Spaltung einer P-C-Bindung von tertiären Phosphanoxiden mit Alkalimetall-haltigen Basen (Methode **b**) wie LiH ,^[83b, 170, 172] NaH ^[46c] und $KOt-Bu$ ^[158a, 173] unter Einsatz von hohen Temperaturen (200 °C). Neben den extremen Reaktionsbedingungen beschrieben die Autoren eine hohe Tendenz zu Disproportionierungsreaktionen bei den gewählten Bedingungen. Aus diesem Grund erfährt diese Synthesemethode kaum Beachtung im Gegensatz zu den milderen Synthesestrategien.

Gleichermaßen ist die oxidative Addition von Acetyl-Phosphonaten (**c** in Abbildung 18) auf elektronenreiche Metalle ($Pd^{\pm 0}, Pt^{\pm 0}$) beschränkt und die

entsprechenden Phosphonat-Komplexe nur mit stark basischen Phosphan-Co-Liganden (wie PMe_3) isolierbar.

Eine Synthesemöglichkeit, die anfänglich als ungewollte Nebenreaktionen von Cp-Verbindungen der d-Metalle beobachtet wurde, stellt die ARBUZOV-ähnliche Reaktion von Phosphiten mit metallgebundenen Nukleophilen (häufig Halogenidionen) dar (Methode **d**). Allerdings können auf diesem Weg ausschließlich Phosphonat-Komplexe $[\text{L}_x\text{M}(\{\text{O}\}\text{P}\{\text{OR}\}_2)]$ generiert werden, da die entsprechenden P–C-Bindungen im Vergleich zu den P–O-Bindungen eine geringere Labilität aufweisen.

Eine milde und selektive Synthese von $\text{P}(\text{O})\text{R}_2$ -Komplexen repräsentiert die Oxidation von Phosphaniden R_2P^- mit Oxidationsmitteln wie O_2 ,^[146b, 149a, 174] H_2O_2 ^[148a, 174] oder Ph-I-O_x ^[146b] (Methode **e**), wobei die Oxidationsempfindlichkeit des übrigen Ligandensystems und des Metallzentrums abgewogen werden muss.

Als letzte Darstellungsoption (Methode **f**) ist die Reduktion von Phosphorylhalogeniden mittels gemischter Hydride^[175] und Alkalimetallnaphthalide^[176] zu nennen, wenngleich ihre Bedeutung infolge von unerwünschten Nebenreaktionen und schwieriger Abtrennung der Reaktionsprodukte als gering einzuschätzen ist.

Im Fokus der Untersuchungen zu Phosphiniten der s-Block-Metalle sollen effiziente, reproduzierbare und möglichst günstige Zugangswege für s-Block-Metallphosphinite stehen. Im Zuge der Validierung der literaturbekannten Synthesewege für Metallphosphinite wurde relativ schnell deutlich, dass die Metallierung aufgrund der kommerziellen Verfügbarkeit von metallhaltigen Basen und des selektiven Reaktionsverlaufs sowie der milden Synthesebedingungen eine vielversprechende Herstellungsrouten für Alkalimetallphosphinite darstellt.

2.1.1) Synthese und Charakterisierung von Lithiumphosphiniten

Dass eine Deprotonierung von Diarylphosphanoxiden mit Lithiumorganyleen möglich ist, wurde bereits mehrfach in der Literatur beschrieben. Jedoch sind Untersuchungen zu der Zusammensetzung und dem Koordinationsverhalten dieser Substanzen rar und bestehen eher aus zufälligen Beobachtungen als aus systematischen Studien.^[163, 177]

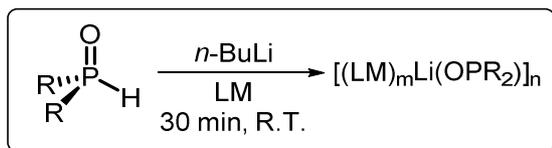


Abbildung 19: Synthese von Lithiumphosphiniten durch Deprotonierung von Phosphanoxiden mit *n*-BuLi.

Aus diesem Grund wurden DPPO und DMPO in diversen Lösungsmitteln mit *n*-BuLi versetzt (Abbildung 19) und die entstandenen Lithiumphosphinite NMR-spektroskopisch untersucht. Es zeigte sich, dass unabhängig von Temperatur und Lösungsmittel eine intensive Gelbfärbung der Reaktionslösung und ähnliche ³¹P-NMR-Verschiebungen für die Lithium-Komplexe beobachtet werden konnten. Allerdings schieden sich die gebildeten Lithiumphosphinite in Toluol als unlösliches, gelbliches Pulver ab. Diese Feststoffe konnten auch in siedenden etherischen Lösungsmitteln nicht mehr gelöst werden, was auf eine koordinationspolymere Struktur oder anderweitige hohe Aggregationen dieser Verbindungen hinweist. Reduziert man das Volumen der etherischen Reaktionslösungen oder lässt diese bei R.T. über mehrere Tage stehen, scheidet sich ein farbloser Feststoff ab und die überstehende Lösung färbt sich orange bis rot. Der entstandene Feststoff ist in allen getesteten aprotischen Lösungsmitteln unlöslich und zeigt nach Zugabe von EtOH und H₂O die charakteristischen NMR-spektroskopischen Parameter der Diarylphosphinsäuren R₂P(O)OH (R = Ph, Mes).^[178] Das ³¹P-NMR-Spektrum der überstehenden orangefarbenen Lösung weist eine breite Resonanz bei etwa -30 ppm (R = Ph)^[179] bzw. -95 ppm (R = Mes, Abbildung 20)^[180] auf.

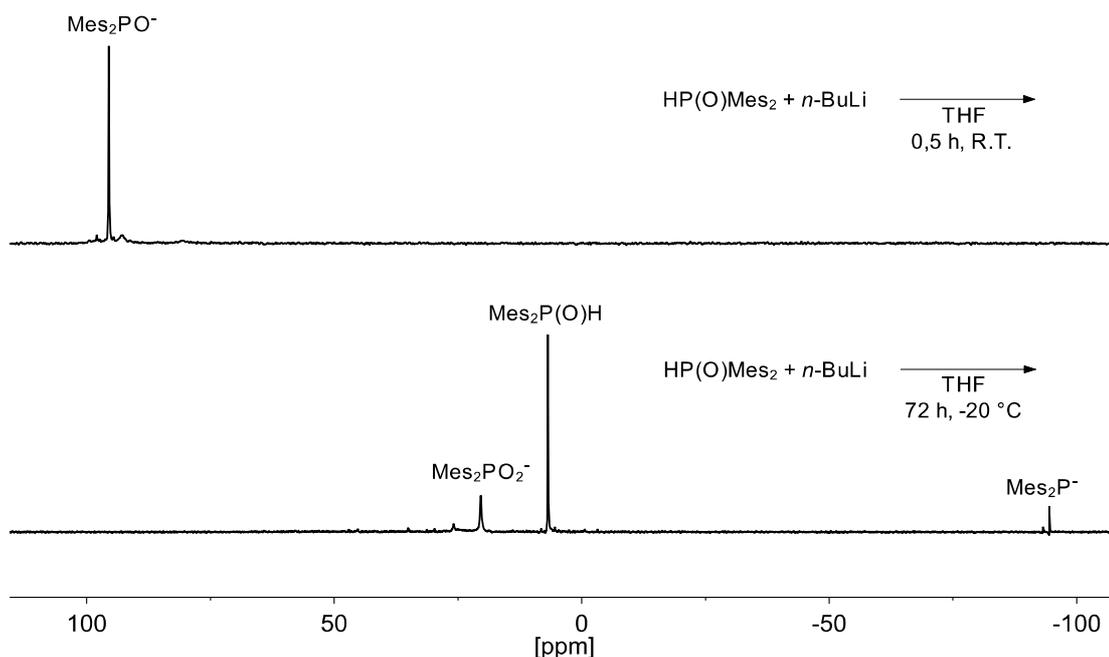


Abbildung 20: **oben:** $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 161,98 MHz, 297 K) der Reaktionslösung nach 0,5 h bei R.T.

Unten: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 161,98 MHz, 297 K) der Reaktionslösung nach Reduktion des Volumens und Lagerung für ca. 72 h bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$.

Das Auftreten von Phosphanid-Ionen R_2P^- und Phosphinationen R_2PO_2^- steht im Einklang mit den Beobachtungen von WRIGHT^[163], der eine Disproportionierung des Dimesitylphosphinit-Anions in Gegenwart eines nach dem HSAB-Prinzips harten Metallions wie Li^+ beschrieb. Die Untersuchungen zeigten, dass durch Zugabe eines weichen Metallzentrums wie Cd^{2+} eine Stabilisierung des Phosphinit-Ions stattfindet und somit eine Disproportionierung ausbleibt. Die Autoren führten weiterhin aus, dass es sich bei der Disproportionierung um einen komplexen Prozess mit mindestens einer Zwischenstufe handele. Diese Aussagen beruhen auf Tieftemperatur- ^{31}P -NMR-Messungen ($T = -80\text{ }^\circ\text{C}$) von einer Reaktionsmischung von $n\text{-BuLi}$ und $\text{HP}(\text{O})\text{Mes}_2$ in THF.

Bezieht man die Ähnlichkeit der Struktur des Phosphinit-Ions im Koordinationsmodus $\kappa^1\text{-O}(\text{OPMes}_2)$ zu den Alkoholaten der s-Block-Metalle ein,^[181] ist ein denkbarer Ablauf der Disproportionierung, analog zu den in Abbildung 21 formulierten Gleichungen, plausibel. Folglich ist eine Ausbildung

von höheren Aggregaten wie Hexameren oder Kettenstrukturen möglich, was zu einer räumlichen Nähe zweier Phosphinit-Ionen führt.^[182]

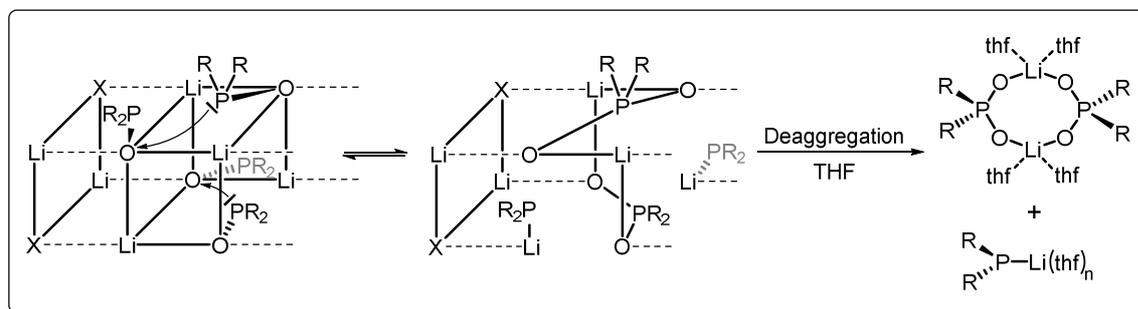


Abbildung 21 Schematische Darstellung eines möglichen Mechanismus der Disproportionierung von Lithiumphosphiniten durch räumliche Nähe zweier Phosphinitanionen in höheren Aggregaten. R = Ph, Mes; X = *n*-Bu, R₂PO.

Durch Angriff des negativierten Sauerstoffatoms an das Phosphoratom könnte eine neue P–O-Bindung geknüpft werden, was zu Ausbildung von verbrückenden Phosphinationen und Phosphanidionen führen kann. Nach Abbau der bestehenden Käfiganordnung kann eine Absättigung der Koordinationssphäre der Lithium-Ionen durch das Lösungsmittel THF erfolgen. In Übereinstimmung mit dem postulierten Mechanismus der Disproportionierung steht die Beobachtung, dass die ³¹P-NMR-Spektren frisch hergestellter Lithiumphosphinit-Lösung Signale im Bereich dreiwertiger Phosphoratome (λ^3) aufweisen.^[81] Erst nach einiger Zeit werden die ³¹P-NMR-Signale für Phosphinat- und Phosphanid-Ionen sichtbar. Dabei scheint auch die Zugabe von chelatisierenden Liganden wie TMEDA keine ausreichende Verringerung der Aggregation bewirken zu können, da aus den mit TMEDA versetzten Lithiumphosphinit-Lösungen ausschließlich Lithiumphosphate als TMEDA-Addukt isoliert werden konnten. Ein Motiv der Molekülstruktur der farblosen Kristalle der Zusammensetzung [(tmeda)Li(μ -O, O'-O₂PMes₂)]₂ (**LiA**) ist in Abbildung 22 dargestellt.

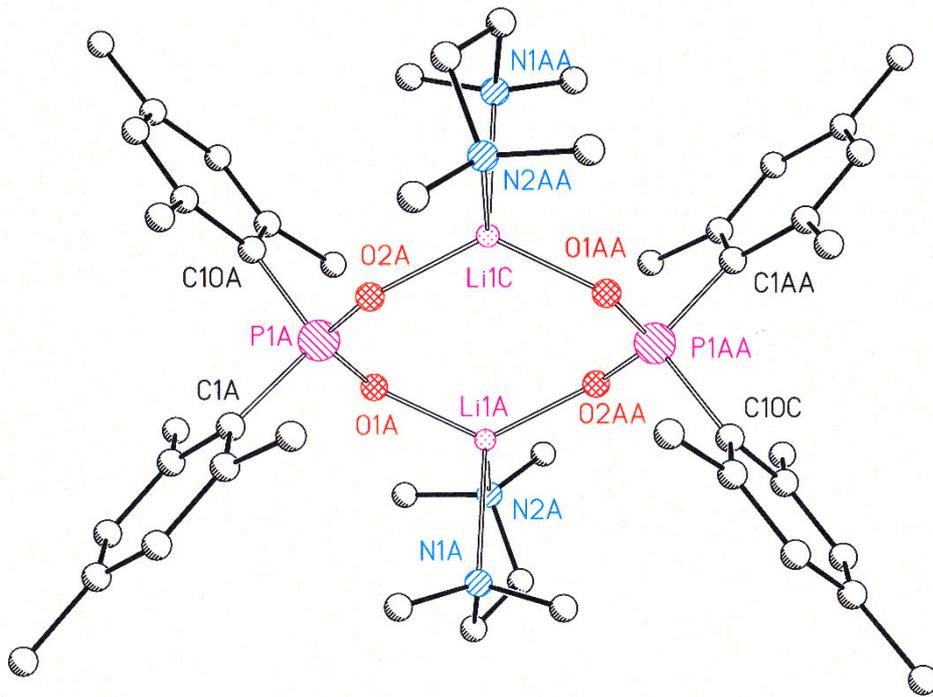


Abbildung 22: Motiv der Molekülstruktur und Beschriftungsschema von $[(\text{tmeda})\text{Li}(\mu\text{-O}_2\text{PMe}_2)]_2$ (**LiA**). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Durch Symmetrie erzeugte Atome sind mit „A“ gekennzeichnet.

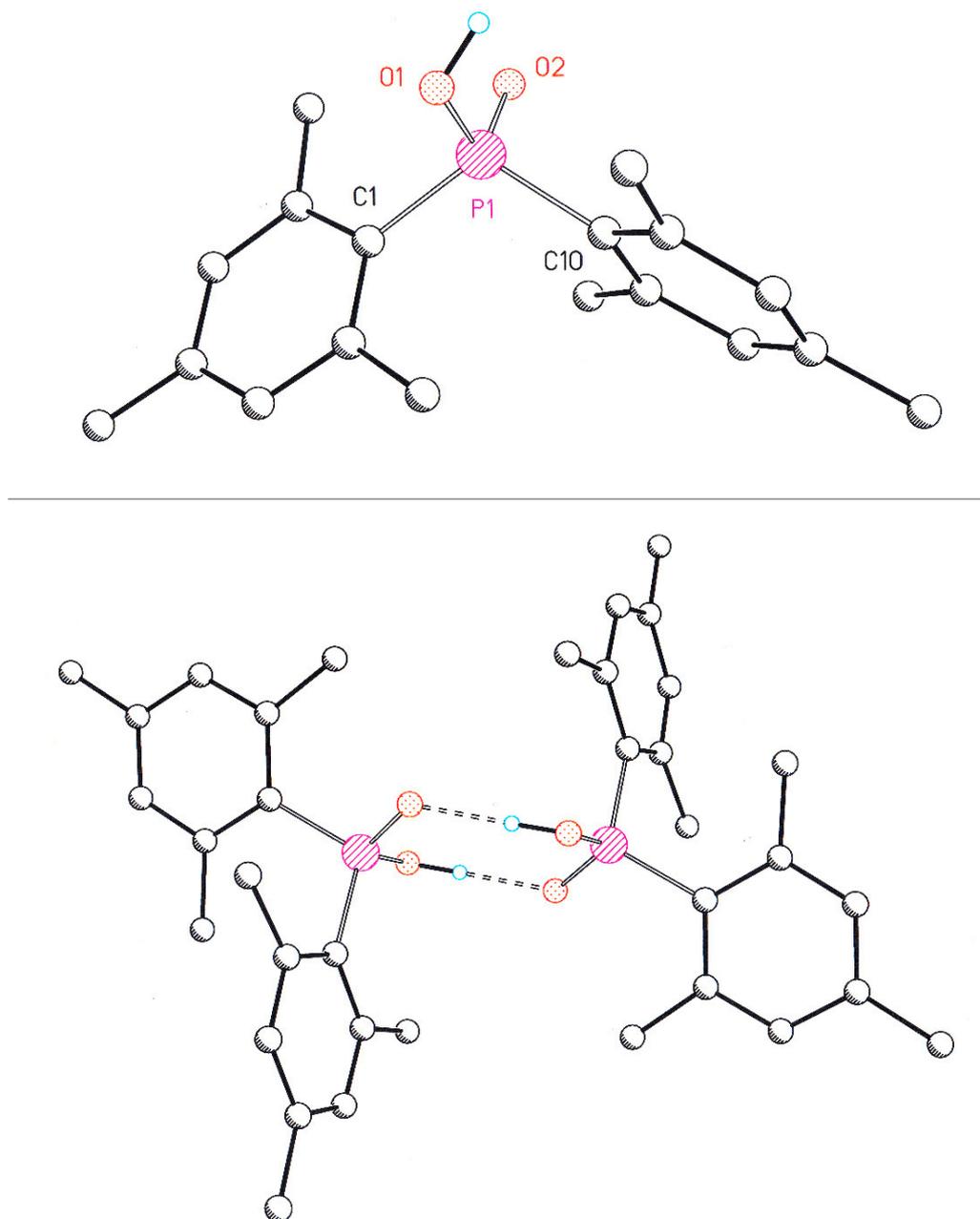


Abbildung 23: Molekülstruktur und Beschriftungsschema von HOP(O)Mes₂ in monomerer (**oben**) und dimerer Darstellung (**unten**). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Wasserstoffatome der intermolekularen Wasserstoffbrücke abgebildet.

Durch Hydrolyse von **LiA** konnte die Dimesitylphosphinsäure $\text{Mes}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ erhalten werden. Die Molekülstruktur der im Festkörper dimeren Säure ist in Abbildung 23 dargestellt.

Unzählige Versuche, Lithiumphosphinite in kristalliner Form zu isolieren, waren bisher infolge von schlechter Löslichkeit oder Disproportionierungsreaktionen nicht erfolgreich, sodass Aussagen über das Koordinationsverhalten dieser Verbindungen nicht weiter möglich sind. Alle beobachteten Reaktionspfade sind in Abbildung 24 aufgezeigt.

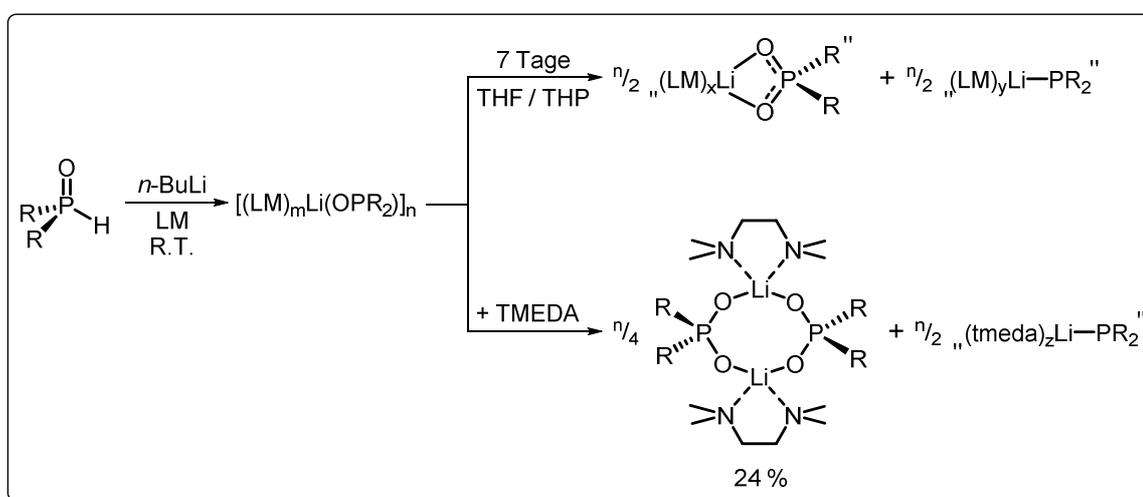


Abbildung 24: Schematische Darstellung der Synthese von Lithiumphosphiniten und deren Disproportionierungsreaktion; $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{LM} = \text{THF}$, THP : $m = 1$. $\text{LM} = 1,4\text{-Dioxan}$, Toluol: $m =$ nicht bestimmt. $\text{R} = \text{Mes}$, $\text{LM} = \text{THF}$, THP , TMEDA : $m = 1$.

2.1.2) Synthese und Charakterisierung von Natriumphosphiniten

In Analogie zu den Lithiumdiarylphosphiniten lassen sich Natriumdiarylphosphinite durch Metallierung mittels metallorganischer Reagenzien erzeugen. Da jedoch NaH und NaNH₂ ebenfalls in der Lage sind, sekundäre Phosphanoxide zu deprotonieren, wurde aufgrund der kommerziellen Verfügbarkeit dieser Basen auf die Verwendung von Natriumorganylen verzichtet. Die Metallierungsreaktionen wurden in etherischen Lösungsmitteln durchgeführt, da wie bei der Deprotonierung mit *n*-BuLi in Toluol unlösliche Feststoffe aus der Reaktionslösung ausfallen. Verbunden mit der heterogenen Reaktionsführung ist beim Einsatz von NaH als Base eine längere Reaktionszeit notwendig. Nach zwei bis drei Tagen Rühren bei R.T. klingt die Wasserstoffentwicklung ab und es kann eine intensive Gelbfärbung der Suspension wahrgenommen werden. Das ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung weist zunächst die Signale der Phosphinit-Ionen in der für ein dreifach-kordiniertes Phosphoratom (λ^3) charakteristischen Region zwischen 80 und 110 ppm auf. Ein repräsentatives ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist in Abbildung 36 (Abschnitt 2.1.3, Seite 58) abgebildet. Nach einigen Tagen bei R.T. kommt es wie bei den Lithiumphosphiniten zu einer Disproportionierung des Phosphinit-Ions, wobei die Geschwindigkeit dieser Folgereaktion deutlich geringer ist als bei den entsprechenden Lithium-Derivaten. Ein weiterer Unterschied zu den Lithiumspezies ist die Möglichkeit, stabile Phosphinitkomplexe (R = Mes) entweder durch Einengen der Reaktionslösung oder durch Zugabe von TMEDA in guten Ausbeuten zu isolieren (Abbildung 25).

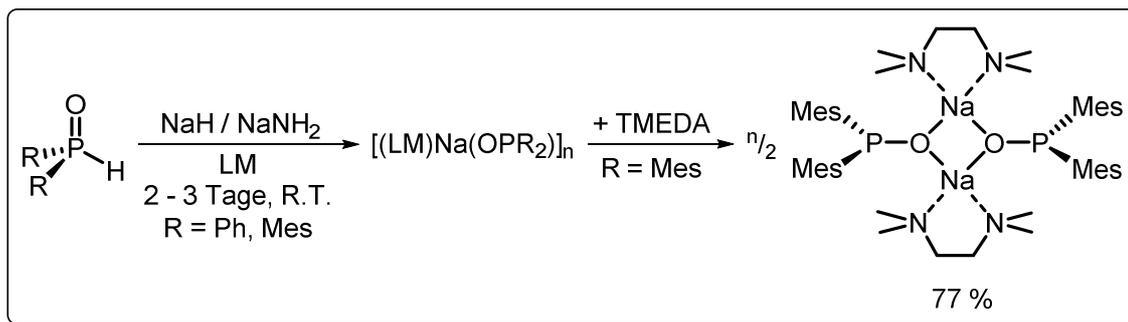


Abbildung 25: Schematische Darstellung der Synthese von Natriumphosphiniten und der Aggregationsverringering durch chelatisierendes TMEDA. LM = THF, THP. R = Ph, Mes.

Die Gewinnung eines Einkristalls mit ausreichender Güte für eine Röntgenkristallstrukturanalyse ist bei den THF- und THP-Addukten nicht möglich, da diese eine außerordentlich gute Löslichkeit in allen eingesetzten aprotischen Lösungsmitteln besitzen. Dabei kann die gute Löslichkeit durch die Bildung von höheren Aggregaten analog zu den Lithiumphosphiniten erklärt werden. Diese Aggregate besitzen einen polaren Kern aus Na–O-Einheiten, welcher nach außen hin von Mesitylgruppen umschlossen ist und wirken daher lipophil. Mit Hilfe von TMEDA gelang die Kristallisation eines dinuklearen Phosphinitkomplexes der Zusammensetzung $[(\text{tmeda})\text{Na}(\mu\text{-O-OPMe}_2)]_2$ (**NaA**) aus einer THF-Lösung, dessen Molekülstruktur in Abbildung 26 gezeigt ist.

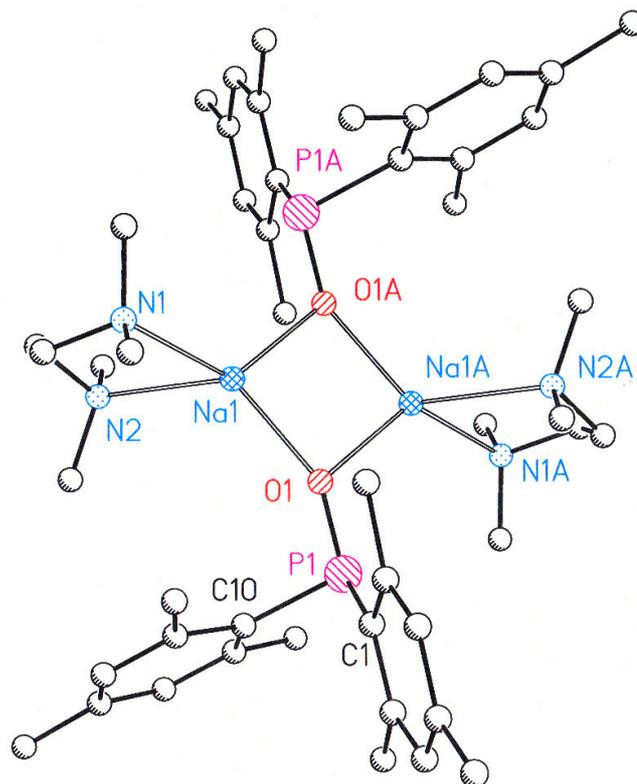


Abbildung 26: Molekülstruktur und Beschriftungsschema von $[(\text{tmeda})\text{Na}(\mu\text{-O-OPMes}_2)_2]$ (**NaA**). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Durch Symmetrie erzeugte Atome sind mit „A“ gekennzeichnet.

	HP(O)Mes ₂	$[(\text{thf})\text{Li}(\mu_3\text{-O-OPPh}_2)_4]^{[183]}$	NaA
P–O [Å]	1,4910(14)	Ø 1,586	1,5639(15)
P–C _{Ar} [Å]	1,8171(18) 1,8167(18)	Ø 1,846	1,8688(19) 1,872(2)
M–O [Å]	-	Ø 1,989	Ø 2,242
∠ C _{Ar} –P–C _{Ar} [°]	108,01(8)	97,07	100,32(8)

Tabelle 4: Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel der Molekülstrukturen von $[(\text{tmeda})\text{Na}(\mu\text{-O-OPMes}_2)_2]$ (**NaA**), $[(\text{thf})\text{Li}(\mu_3\text{-O-OPPh}_2)_4]^{[183]}$ und HP(O)Mes₂.

Die ermittelten Abstände der Natriumatome zu den Sauerstoffatomen entsprechen den Erwartungen, dass ein größerer Ionenradius zu einer größeren Entfernung zwischen Metallion und Sauerstoffatom führt. Die geringe Wechselwirkung von Sauerstoffatom und Metallion bedingt eine geringe Polarisierung der P–O-Bindung, was in einer kürzeren P–O-Bindungslänge im Vergleich zum Lithiumphosphinit resultiert. Dieser Effekt wird durch die geringere Koordination des Sauerstoffions im Natriumphosphinit ($\mu_1\text{-O}$) gegenüber dem Lithiumphosphinit ($\mu_3\text{-O}$) verstärkt. Die größeren Kernabstände der *ipso*-Kohlenstoffatome der Arylreste und des Phosphoratoms in Verbindung **NaA** ist durch den größeren Raumanspruch der Mesitylgruppe im Vergleich zum Phenylsubstituenten erklärbar. Aus diesem größeren sterischen Anspruch ergibt sich für die mesitylsubstituierte Phosphiniteinheit ein stumpferer $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-P-C}_{\text{Ar}}$ -Winkel gegenüber dem Phenylderivat. Zur Beschreibung der unterschiedlichen elektronischen Strukturen des Phosphoratoms im HP(O)Mes_2 und Phosphinit Salz **NaA** können ebenfalls die P–O- und P– C_{Ar} -Bindungsabstände sowie die Winkel $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-P-C}_{\text{Ar}}$ herangezogen werden. Durch Deprotonierung des Phosphanoxides und Metallkoordination über das Sauerstoffatom resultiert im Phosphinit-Ion eine deutliche Verringerung der Bindungsordnung der P–O-Bindung, was in einem signifikant größeren P–O-Abstand mündet. Da das freie Elektronenpaar am Phosphoratom im Phosphinit-Ion einen erhöhten Raumbedarf als das Wasserstoffatom im Phosphanoxid hat, reduziert sich der Winkel zwischen den *ipso*-C-Atomen der Aromaten ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-P-C}_{\text{Ar}}$) zueinander. Darüber hinaus wird durch Verlängerung der P– C_{Ar} -Bindung und Verdrehen der Ringsysteme zueinander der sterische Druck weiter reduziert.

2.1.3) Synthese und Charakterisierung von Kaliumphosphiniten

Die Studien zum Koordinationsverhalten von Phosphinitkomplexen der leichteren Alkalimetalle belegten ähnliche Strukturen von Lithium- und Natriumphosphiniten. Es konnte jedoch eine deutlich geringere Tendenz zur Disproportionierung im Falle der Natriumverbindungen verzeichnet werden, was der geringeren Härte des Natriumkations geschuldet sein kann. Ein natürlicher Gang der Untersuchungen ist somit die Analyse des Verhaltens der Kaliumphosphinite, da deren Strukturen und Reaktivitäten nahezu unaufgeklärt sind.

Als Metallierungsreagenz für das Einführen von Kaliumionen bieten sich vornehmlich KH und KN(SiMe₃)₂ aufgrund ihrer kommerziellen Verfügbarkeit und ihrer hohen Basizität (pK_s: H₂ ≈ 36; HN(SiMe₃)₂ ≈ 28)^[21, 184] an. Wie in Abbildung 27 dargestellt, kann die Deprotonierung von sekundären Phosphanoxiden mit KH als auch KN(SiMe₃)₂ in einer Vielzahl aprotischer organischer Lösungsmittel bei R.T. durchgeführt werden. Die ³¹P-NMR-Spektren der Reaktionsmischungen bestätigen einen einheitlichen Reaktionsverlauf zu den entsprechenden Kaliumphosphinit-Komplexen. Es tritt jedoch wie bei den leichteren Alkalimetallphosphiniten die Bildung eines unlöslichen Rückstandes in Toluol auf, weshalb eine zu den Lithium- bzw. Natriumsalzen ähnliche Aggregation wahrscheinlich ist. Weiterhin sind ausgefallene diphenylsubstituierte Kaliumphosphinite nur geringfügig in etherischen Lösungsmitteln löslich, wodurch die Aufreinigung durch Umkristallisation als auch die Gewinnung von Einkristallen bislang nicht realisierbar ist.

Die Tendenz zu Disproportionierungsreaktionen kann auch für Kaliumphosphinite (E = O) und Kaliumthiophosphinite (E = S) beobachtet werden, wobei die Geschwindigkeit dieser Folgereaktion geringer ist als bei entsprechenden Lithium- und Natriumkomplexen. Eine Aufstellung der erfolgreich verlaufenen Synthesen und der aus Einkristallröntgenstrukturanalyse erhaltenen Strukturen im Festkörper findet sich in Abbildung 27.

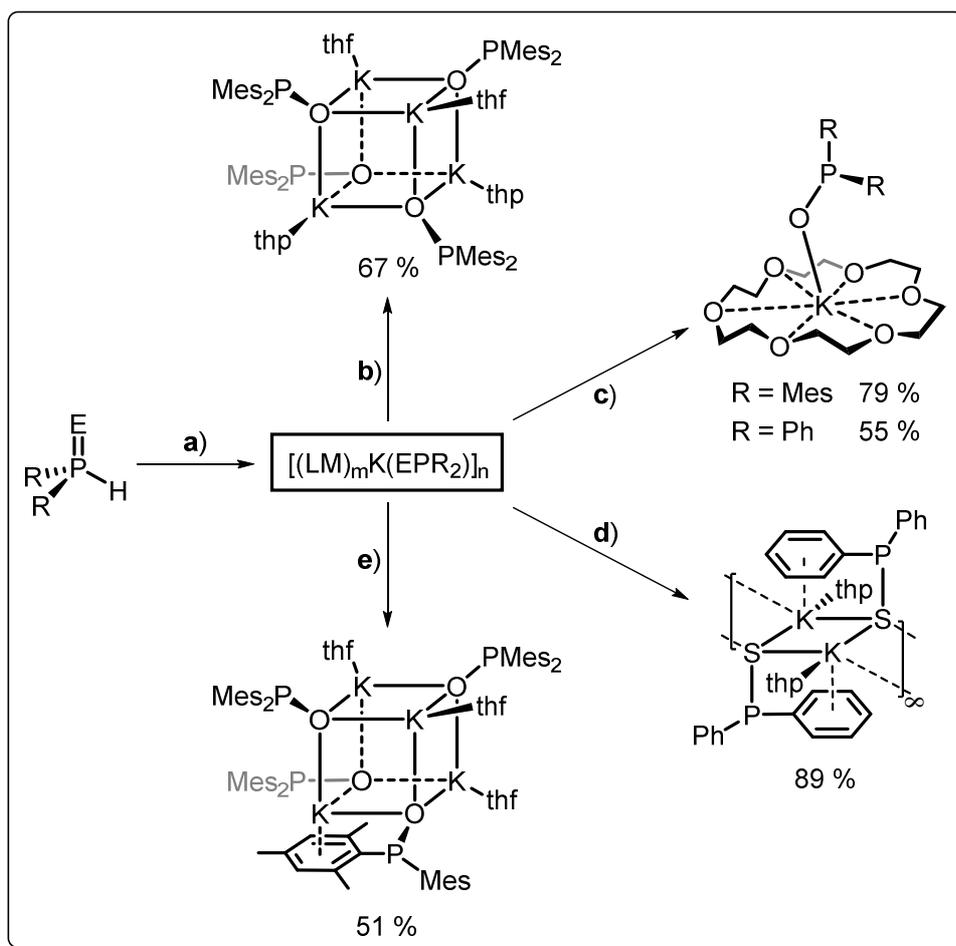


Abbildung 27: Schema für die Synthese von Kalium(thio)phosphinitkomplexen; Reaktionsparameter: **a)** KH / KN(SiMe₃)₂; LM = Toluol, THF, THP; E = O: R = Ph, Mes; E = S: R = Ph. **b)** Rekrystallisation (88 °C), LM = THF. **c)** E = O, 18-Krone-6 in THF, R = Ph, Mes. **d)** Rekrystallisation (88 °C), LM = THF. **e)** Rekrystallisation (66 °C), LM = THF.

Die Vollständigkeit der Deprotonierung kann für Phosphanoxide (E = O), unabhängig von der Substitution des Arylrestes, und Phosphansulfide (E = S) mit KH und KN(SiMe₃)₂ verzeichnet werden. Hierbei erlaubt die homogene Reaktionsführung mit KN(SiMe₃)₂ eine schnellere Vervollständigung der Reaktion. Die spezifischen ³¹P-NMR-Verschiebungen, welche aus Abbildung 28 entnommen werden können, zeigen für R = Ph und Mes eine leichte Hochfeldverschiebung im Vergleich zu den Lithium- bzw. Natriumanalogen. Diese stärkere Abschirmung des Phosphoratoms ist vermutlich bedingt durch den größeren Abstand von Kalium- und Sauerstoffatom und der damit verbundenen kleineren P–O-Distanz.

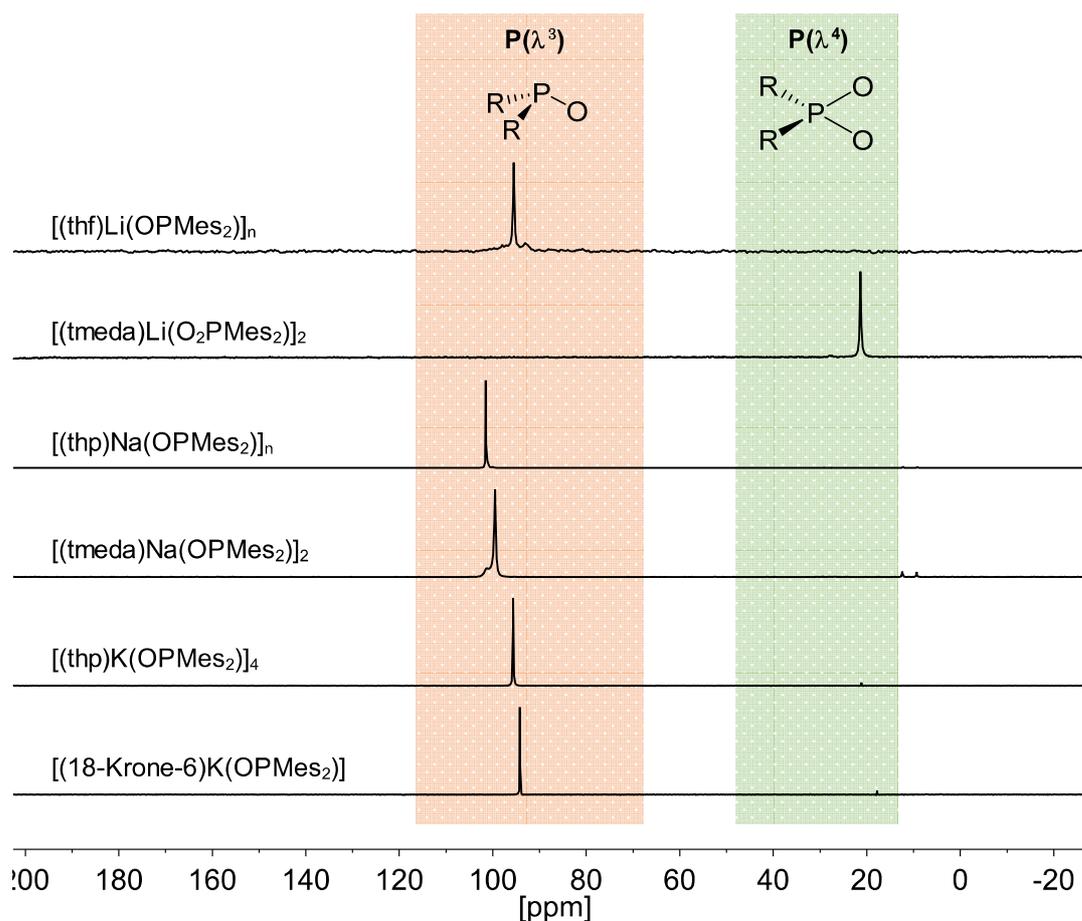


Abbildung 27: ^{31}P -NMR-Spektren der Dimesitylphosphinitkomplexe / Dimesityl-phosphinatkomplexe von Li, Na und K mit unterschiedlichen Donoren. **Rot:** charakteristische Region der ^{31}P -NMR-Signale von dreifach koordinierten Phosphoratomen (λ^3).^[81] **Grün:** charakteristische Region der ^{31}P -NMR-Signale von vierfach koordinierten Phosphoratomen (λ^4).^[81]

Eine Koordination des Phosphinitanions über das Phosphoratom ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auszuschließen, da die ^{31}P -NMR-Verschiebungen einen großen Tieffeldshift zu, den in Abschnitt 2.1 (Tabelle 3, Seite 42) gezeigten, Verschiebungen der Komplexe der d-Metalle aufweisen.

Reduziert man langsam das Volumen einer Lösung von Kaliumdimesitylphosphinit in THF / THP, scheiden sich leicht gelbliche Kristalle der etherischen Addukte des Kaliumphosphinit ab, welche eine ausreichende Güte für die Einkristallröntgenstrukturanalyse besitzen. Die erhaltenen Molekülstrukturen von $[(\text{thf})_{0,75}\text{K}(\mu_3\text{-O-OPMes}_2)]_4$ (**KA**) und $[(\text{thp})\text{K}(\mu_3\text{-O-OPMes}_2)]_4$ (**KB**) sowie ihre reduzierten Darstellungen sind in Abbildung 29 und Abbildung 30 gezeigt. Es wird ersichtlich, dass aus THF und THP Kaliumdimesitylphosphinite als tetranukleare

Komplexe mit verzerrten K_4O_4 -Heterocuban-Einheiten kristallisierten, wobei jedes Sauerstoffatom einer Phosphinitgruppe über drei Kaliumatome (μ_3-O) verbrückt. Dementsprechend wird jedes Kaliumatom verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei im THP-Addukt jeweils eine Koordinationsstelle durch ein THP-Molekül besetzt wird. Dagegen werden im THF-Addukt drei Kaliumatome mit THF und ein Kaliumatom mit einer π -Aryl-Wechselwirkung eines Mesitylrings abgesättigt. Die Favorisierung einer K-Aryl-Wechselwirkung über eine THF-Koordination ist bemerkenswert, da THF aufgrund des größeren Dipolcharakters ein stärkerer Donor als THP ist.

Eine Aufstellung ausgewählter struktureller Parameter findet sich in Tabelle 5. Anhand der ausgewählten P–O- und P–C_{Ar}-Bindungslängen sowie des C_{Ar}–P–C_{Ar}-Winkels wird die Ähnlichkeit zwischen den Molekülstrukturen von [(tmeda)Na(μ -O-OPMes₂)]₂ (**NaA**), **KA** und **KB** deutlich. In allen drei Verbindungen liegt eine P–O-Einfachbindung vor, wobei das Phosphoratom eine verzerrt trigonal pyramidale Umgebung aufweist und die Abstände der *ipso*-C-Atome zum Phosphoratom im Rahmen der Standardabweichung nicht signifikant verschieden sind. Aufgrund der höheren Koordinationszahl (μ_3-O) der Sauerstoffatome in der Heterocuban-Struktur kommt es zu einer stärkeren Verzerrung der trigonalen pyramidalen Umgebung des Phosphoratoms, was eine kleinere Winkelsumme der phosphorgebundenen Reste ($\approx 315^\circ$) im Vergleich zum dinuklearen **NaA** ($\approx 325^\circ$) zur Folge hat. Ferner können längere M–O-Abstände beobachtet werden. Dies wird ebenfalls durch die Cuban-ähnliche Struktur sowie den größeren Ionenradius von Kalium hervorgerufen.

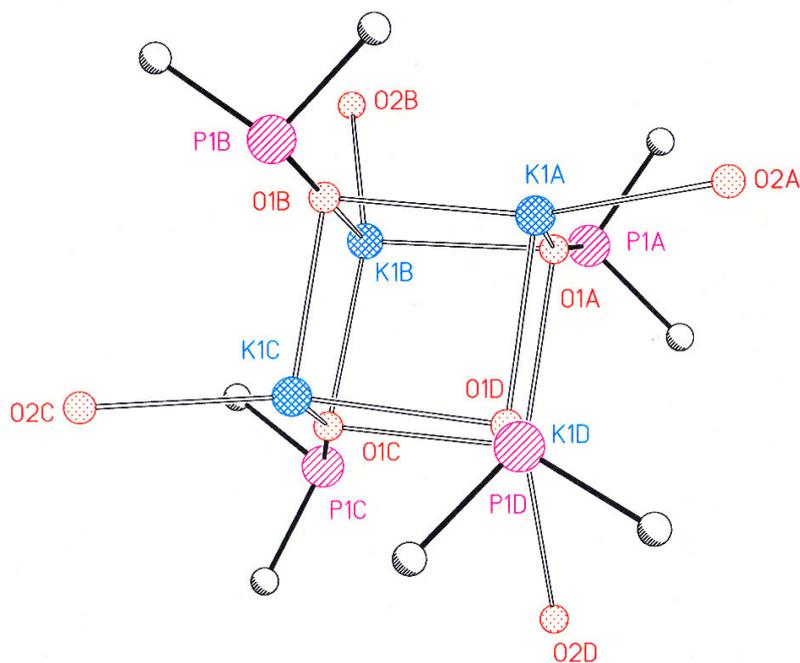
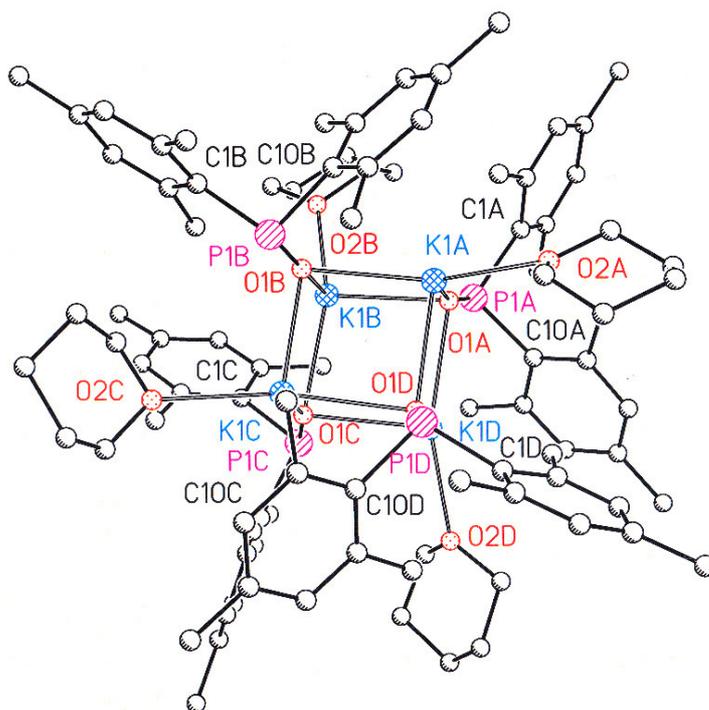


Abbildung 29: **oben:** Molekülstruktur und Beschriftungsschema von $[(\text{thp})\text{K}(\mu_3\text{-O-OPMes}_2)]_4$ (**KB**). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet.
unten: Reduzierte Darstellung der K_4O_4 -Heterocubanstruktur. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die O-Atome der THP-Moleküle und die *ipso*-C-Atome der Mesitylgruppen abgebildet.

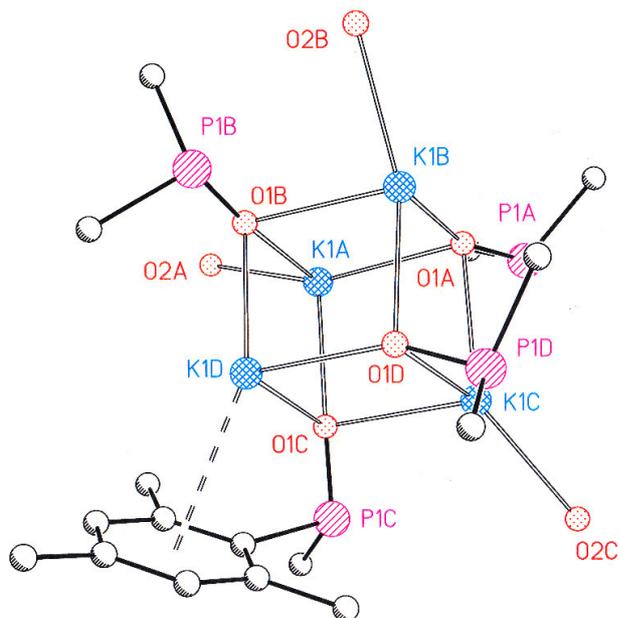
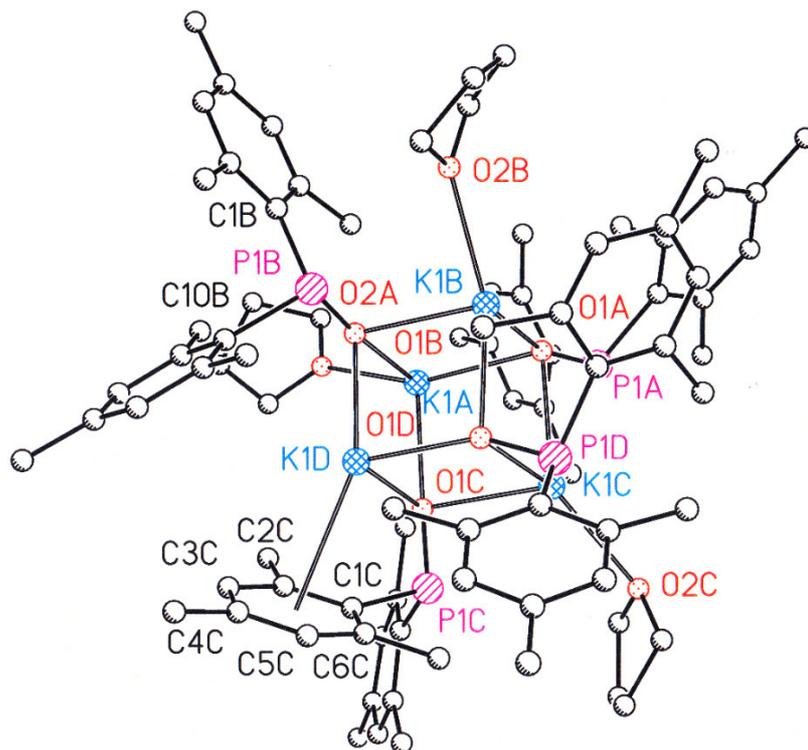


Abbildung 30: **oben:** Molekülstruktur und Beschriftungsschema von $[(\text{thf})_{0,75}\text{K}(\mu_3\text{-O-OPMe}_2)]_4$ (**KA**). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. **unten:** Reduzierte Darstellung der K_4O_4 -Heterocubanstruktur. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die O-Atome der THF-Moleküle und die *ipso*-C-Atome der Mesitylgruppen abgebildet.

	NaA	KB	KA
P–O [Å]	1,5639(15)	Ø 1,565	Ø 1,568
P–C _{Ar} [Å]	1,8688(19) 1,872(2)	Ø 1,874	Ø 1,874
M–O [Å]	Ø 2,242	Ø 2,689	Ø 2,715
∠ C _{Ar} –P–C _{Ar} [°]	100,32(8)	Ø 100,15	Ø 100,54
Σ ∠(C–C–O) [°]	325	Ø 315	Ø 315

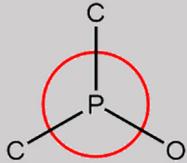


Tabelle 5: Vergleich ausgewählter Bindungslängen und Winkel der Molekülstrukturen von [(tmeda)Na(μ -O-OPMes₂)₂] (NaA), [(thp)K(μ ₃-O-OPMes₂)₄] (KB) und [(thf)_{0,75}K(μ ₃-O-OPMes₂)₄] (KA).

Da die erhaltenen Molekülstrukturen die Bindungsverhältnisse im Festkörper beschreiben, sind Untersuchungen zur Aggregation in Lösung unerlässlich, um die Reaktivität der Alkalimetallphosphite in homogenen katalytischen Reaktionen einordnen zu können. Eine Bestimmung der Zusammensetzung in etherischen Lösungen kann nicht ausschließlich auf Grundlage der ³¹P-NMR-Verschiebung der Metallphosphinite geschehen, sondern muss um weitere analytische Methoden zur Molmassenbestimmung wie kryoskopische bzw. ebullioskopische Untersuchungen oder NMR-Diffusionsexperimente ergänzt werden.^[185] Da s-Block-Metallphosphinite extrem hydrolyse- und oxidationsempfindliche Substanzen sind, gestalten sich die Molmassenbestimmung durch die erwähnten Verfahren als extrem fehlerbehaftet. Die Verwendung von DOSY-NMR-Techniken stellt sich für phosphorhaltige Substanzen ebenfalls als schwierig dar, da kein linearer Zusammenhang von den ermittelten Diffusionskoeffizienten in unterschiedlichen Lösungsmitteln besteht. Daher ist eine quantitative Bestimmung der molaren Masse unter Zuhilfenahme der ermittelten relativen Diffusionskonstanten nicht möglich. Es können jedoch über Vergleich von Diffusionskonstanten der Metallphosphinite mit zugesetzten Standardsubstanzen wie PPh₃ und HP(O)Mes₂,

qualitative Aussagen zur Molekülgestalt in verschiedenen Lösungsmitteln getätigt werden. In diesem Zusammenhang werden in den ^{31}P -DOSY-NMR-Spektren von **KA** in C_6D_6 und $[\text{D}_8]\text{THF}$, welche in Abbildung 31 dargestellt sind, ähnliche Verhältnisse der Diffusionskonstanten von **KA**, $\text{HP}(\text{O})\text{Mes}_2$ und PPh_3 beobachtet. Da eine Reduzierung der Aggregation durch C_6D_6 auszuschließen ist, kann von einem Erhalt der Heterocuban-Struktur in $[\text{D}_8]\text{THF}$ ausgegangen werden.

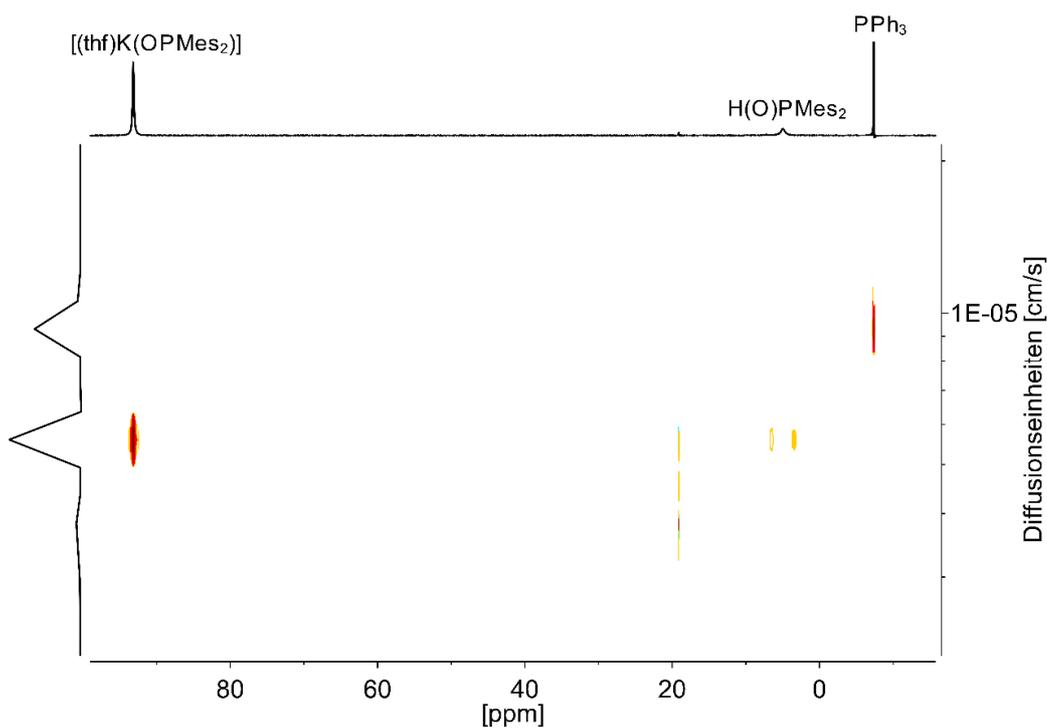
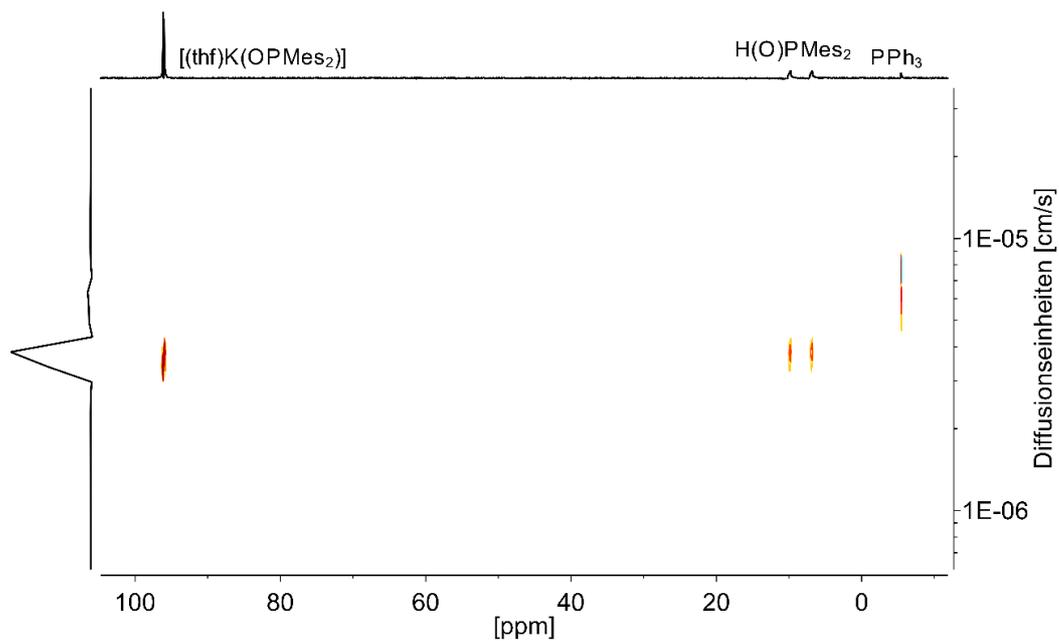


Abbildung 31: **oben:** ^{31}P -DOSY-NMR-Spektrum einer Mischung aus **KA**, $\text{HP}(\text{O})\text{Mes}_2$ und PPh_3 in C_6D_6 .
unten: ^{31}P -DOSY-NMR-Spektrum einer Mischung aus **KA**, $\text{HP}(\text{O})\text{Mes}_2$ und PPh_3 in $[\text{D}_8]\text{THF}$.

Angesichts der beabsichtigten Nutzung der Alkalimetallphosphinite in katalytischen Additionsreaktionen ist eine Verfügbarkeit des Metallzentrums von essentieller Bedeutung. Beispielweise ist die Koordination von Substraten an das Metallion elementar für die Aktivierung und die räumliche Nähe von Reaktanden. In den erhaltenen Molekülstrukturen der Kaliumphosphinite sind die Metallionen von drei Sauerstoffatomen der verbrückenden Phosphinit-Teilchen umgeben. Die Absättigung der vierten Koordinationsstelle erfolgt entweder durch Lösungsmittelmoleküle oder wie im Falle des THF-Adduktes durch π -Aryl-Wechselwirkungen. Die hohe Zahl koordinierter anionischer Liganden kann weiterhin dazu beitragen, den LEWIS-sauren Charakter des Metallatoms abzuschwächen, was eine geringere Substrataktivierung zur Folge haben kann. Dementsprechend wurden Versuche unternommen, monomolekulare Kaliumphosphinit-Spezies zu erzeugen.

In diesem Zusammenhang wurden THF-Lösungen der Kaliumdiarylphosphinite ($\text{Ar} = \text{Ph}, \text{Mes}$) mit chelatisierendem 18-Krone-6 versetzt, um die Möglichkeit einer Deaggregation mit diesen Liganden zu eruieren. Das ^{31}P -NMR-Signal der Reaktionslösungen von Kaliumdimesitylphosphinit mit einem kleinen Überschuss an 18-Krone-6 in $[\text{D}_8]\text{THF}$, welches in Abbildung 36 (Seite 76) zu sehen ist, ist im Vergleich zu der ^{31}P -NMR-Resonanz von **KA** geringfügig in das Hochfeld verschoben. Das ^1H -NMR-Spektrum verifiziert den erfolgreichen Austausch der THF-Liganden durch 18-Krone-6-Moleküle. Auf die Abbildung der ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren der Kronenether-Addukte wurde verzichtet, da diese dem „Supporting Information“-Teil der Publikation „Influence of 18-Crown-6 Ether Coordination on the Catalytic Activity of Potassium and Calcium Diarylphosphinites in Hydrophosphorylation Reactions“^[186] entnommen werden können.

Die Kronenether-Addukte können in kristalliner Form durch langsames Einengen der Reaktionslösung gewonnen und einer Röntgeneinkristallstrukturanalyse unterzogen werden. Die ermittelten Molekülstrukturen der mononuklearen Kaliumphosphinite $[(18\text{-Krone-6})\text{K}(\text{OPPh}_2)]$ (**KC**) und $[(18\text{-Krone-6})\text{K}(\text{OPMes}_2)]$ (**KD**) sind in Abbildung 32 präsentiert. Während der Synthese von $[(\text{thf})_m\text{K}(\text{OPPh}_2)]_n$ konnte mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie die Bildung von

Kaliumdiphenylphosphinat „(thf)_xK(O₂PPh₂)“ durch Disproportionierung des Kaliumphosphinites erfasst werden. Nach Zugabe von 18-Krone-6 und Reduktion des Volumens der Reaktionsmischung kristallisierte eine Mischung der 18-Krone-6-Addukte von Kaliumphosphinit und Kaliumphosphinat in der Zusammensetzung [(18-Krone-6)K(OPPh₂)] · 0,12 [(18-Krone-6)K(O₂PPh₂)] (**KC**) aus. Die Überlagerung durch Cokristallisation der Phosphinationen ist im oberen Teil von Abbildung 32 mit abgebildet.

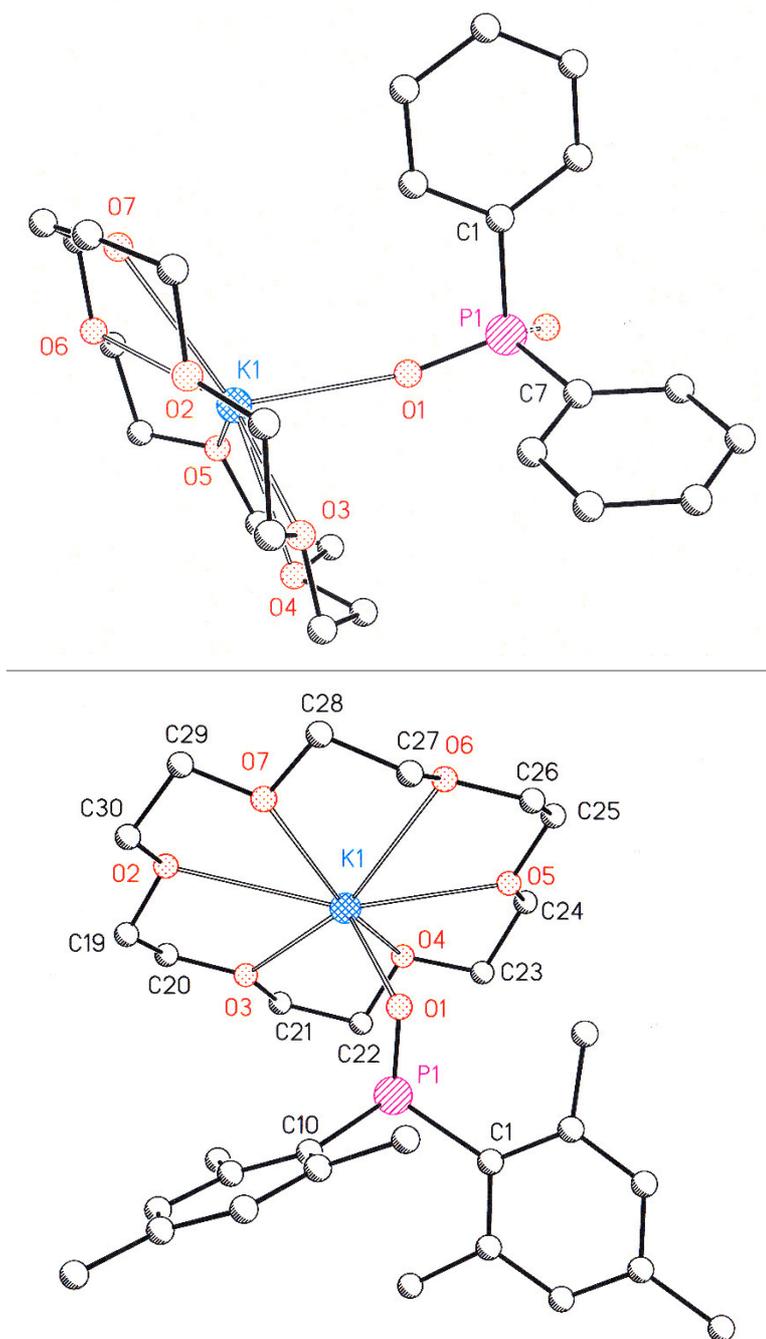


Abbildung 32: **oben:** Molekülstruktur und Beschriftungsschema von $[(18\text{-Krone-6})\text{K}(\text{OPPh}_2)]$ mit Überlagerung von 12 % kokristallisiertem $[(18\text{-Krone-6})\text{K}(\text{O}_2\text{PPh}_2)]$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet.
unten: Molekülstruktur und Beschriftungsschema von $[(18\text{-Krone-6})\text{K}(\text{OPMe}_2)]$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

	$[(\text{thp})\text{K}(\mu_3\text{-}O\text{-OPMe}_2)_4]$	$[(18\text{-Krone-6})\text{K}(\text{OPMe}_2)]$
P–O [Å]	Ø 1,565	1,509(3)
P–C _{Ar} [Å]	Ø 1,874	Ø 1,876
M–O [Å]	Ø 2,689	2,577(3)
∠ C _{Ar} –P–C _{Ar} [°]	Ø 100,15	99,34(14)
Σ ∠(C–C–O) [°]	≈315	≈315

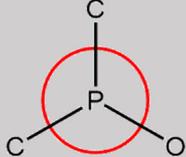


Tabelle 6: Vergleich ausgewählter Bindungslängen und Winkel der Molekülstrukturen von $[(\text{thp})\text{K}(\mu_3\text{-}O\text{-OPMe}_2)_4]$ (**KB**), $[(18\text{-Krone-6})\text{K}(\text{OPMe}_2)]$ (**KD**).

Anhand der erhaltenen Molekülstrukturen von **KC** und **KD** wird die ringförmige Koordination des Kronenethers durch das Kaliumion ersichtlich. In beiden Kaliumphosphiniten wird das Kaliumatom von sämtlichen Sauerstoffatomen des Kronenethers umgeben, wobei die Kaliumatome geringfügig oberhalb der Kronenetherringe positioniert sind. Außerhalb dieser Kalium-Kronenether-Ebene ist das Phosphinit-Ion angeordnet, wobei der K–O_P-Abstand geringer ist als der mittlere Abstand des Kaliumions zu den Sauerstoffatomen des Kronenethers. Im Vergleich zu den tetranuklearen Heterocuban-Strukturen wirken die Sauerstoffatome des Phosphinit-Ions nicht verbrückend. Längere M–O_P-Bindung im Kronenether-Addukt werden durch die große Koordinationszahl des Kaliumatoms erzwungen. Im Gegensatz dazu wird eine unerwartet geringe P–O-Entfernung verzeichnet, welche eher einer P–O-Doppelbindung entspricht und durch ein Anion mit negativer Ladung am Phosphoratom ausgedrückt werden kann (**P-anionisch** in Abbildung 33). Eine derartige Bindungsordnung konnte in Lösung nicht bestätigt werden, da das ³¹P-NMR-Signal mit einer chemischen Verschiebung von 94,2 ppm (R = Mes) bzw. 78,8 ppm (R = Ph) im charakteristischen Bereich für ein O-anionisches Phosphinition liegt (**O-anionisch** in Abbildung 33).

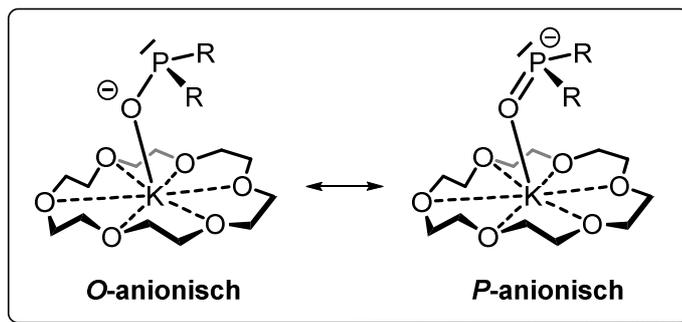


Abbildung 33: Mesomere Grenzstrukturen (*O*-anionisch / *P*-anionisch) des Phosphinitions in 18-Krone-6-Addukten von Kaliumphosphiniten.

Eine stärkere Verzerrung der trigonal pyramidalen Umgebung des Phosphoratoms kann für das Kronenether-Addukt nicht beobachtet werden, wodurch eine Wechselwirkung des Phosphoratoms mit dem Kaliumion ausgeschlossen werden kann.

Zusammenfassend kann dennoch festgehalten werden, dass vermutlich ein Einfluss des Donormoleküls auf die elektronische Struktur der Phosphorumgebung besteht und die Wechselwirkung des Sauerstoffatoms mit dem Metallion unterschiedlich stark ausgeprägt ist (M–O-Distanzen). Dieser Einfluss kann jedoch in Lösung nicht beobachtet werden.

Im Übrigen konnte gezeigt werden, dass eine Koordination des Phosphinitions, aufgrund der Härte des Sauerstoffatoms, lediglich über diesen Sauerstoff stattfindet. Infolgedessen wird die Ausbildung von Strukturen in Analogie zu denen der Alkalimetallalkoholate präferiert. Dies wirft die Frage auf, ob ein Austausch des Chalkogens hin zu den schwereren und folglich weicheren Vertretern wie Schwefel zu einer Änderung des Koordinationsverhaltens führt.

2.1.4) Synthese und Charakterisierung von Kaliumthiophosphiniten

Der Übergang von Phosphiniten zu schwereren Chalkogenophosphiniten sollte das gesamte Anion „weicher“ gegenüber Metallionen werden lassen und somit eine Koordination über das Phosphoratom begünstigen. Zur Überprüfung dieser These wird, analog zu den Umsetzungen der Phosphanoxide, Diphenylphosphansulfid (DPPS) mit KH bzw. $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ in THF versetzt, das Volumen der Reaktionslösung auf etwa ein Drittel des ursprünglichen Volumens verringert und langsam mit etwa dem doppelten Volumen Et_2O überschichtet. Nach etwa einem Tag scheidet sich ein fahlgelber Feststoff ab, welcher abfiltriert, mit wenig *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Das ^{31}P -NMR-Spektrum des isolierten Feststoffs, welches in Abbildung 34 dargestellt ist, zeigt ausschließlich ein Quintett mit dem Schwerpunkt bei 26,8 ppm.

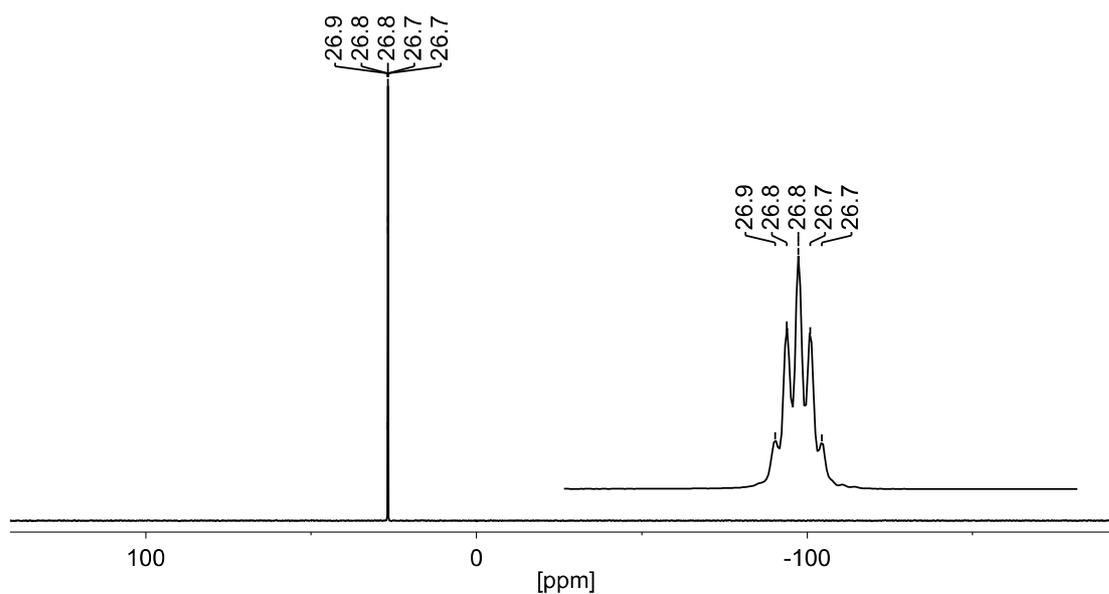


Abbildung 34: ^{31}P -NMR-Spektrum ($[\text{D}_8]$ THF, 161,98 MHz, 297 K) von $[(\text{thp})\text{K}(\text{SPPH}_2)]_n$ (**KE**).

Die Multiplizität dieses Signals resultiert aus der $^3J_{\text{P-H}}$ -Kopplung der *ortho*-ständigen Protonen der beiden Phenylringe, welche etwa 6,9 Hz beträgt. Die beobachtete ^{31}P -NMR-Resonanz befindet sich deutlich zum Hochfeld hin verschoben als man es für Alkalimetallthiophosphinite erwarten würde.

Das von HITCHCOCK isolierte und charakterisierte dinukleare Lithiumthiophosphinit $[(\text{tmeda})\text{Li}(\mu\text{-S-SPPH}_2)]_2$ zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum in

C_6D_6 ein Signal bei 61,4 ppm.^[187] Nach Zugabe von TMEDA und Einengen der Reaktionslösung konnten Einkristalle isoliert werden, welche mittels Röntgenbeugung untersucht wurden. Sie erhielten eine dinukleare Molekülstruktur mit verbrückendem Thiophosphinitliganden (μ -*S*-SPP h_2) und einem chelatisierenden TMEDA-Liganden pro Lithiumatom. Die erhaltene Molekülstruktur zeigte ähnlich wie die Phosphinite ($E = O$) eine Koordination über das Chalkogenatom.

Die ^{31}P -NMR-Verschiebung des durch Deprotonierung von DPPS erhaltenen Kaliumdiphenylthiophosphinites deutet auf eine abweichende Beschaffenheit der Koordinationsverbindung hin. Folglich kann eine andersartige Wechselwirkung des weicheren Kalium-Ions mit dem ambidenten Anion vorhanden sein, so dass sich eine κ^1 -*P*- κ^1 -*S*-Koordination des Thiophosphinit-Ions ergibt. Um diese These zu überprüfen, wurde ein Einkristall mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht und die Molekülstruktur des THP-Adduktes von Kaliumdiphenylthiophosphinit ermittelt. Diese zeigt die polymere Natur der Verbindung mit der Zusammensetzung $[(thp)K(SPPh_2)]_\infty$ (**KE**) (siehe Abbildung 35).

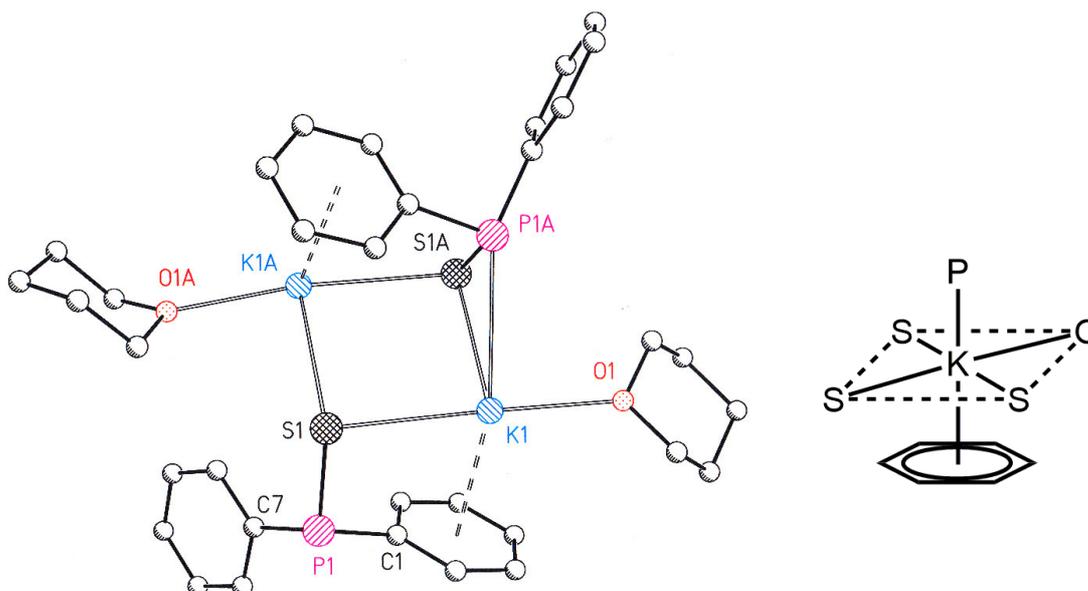


Abbildung 35:

oben: Dinuklearer Ausschnitt der Molekülstruktur und Beschriftungsschema von $[(\text{thp})\text{K}(\mu_3\text{-S-SPPH}_2)]_\infty$ (**KE**). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Durch Symmetrie erzeugte Atome sind mit „A“ gekennzeichnet. Rechts befindet sich eine vereinfachte Darstellung der Koordinationssphäre des Kaliumions. Dabei sind nur die bindenden Atome bzw. Gruppierung angegeben.

unten: Darstellung der polymeren Molekülstruktur von (**KE**). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Atombezeichnungen nicht abgebildet.

Die Kettenstruktur dieser Verbindung wird durch Wiederholungseinheiten der Form „(thp)₂K₂(SPPH₂)₂“ gebildet, die ein Inversionszentrum im Mittelpunkt des K₂S₂-Vierrings besitzen. Außerdem ist die Koordinationsumgebung des Kaliumions verzerrt oktaedrisch, wobei dieses etwas außerhalb einer S,S,S,O-Ebene lokalisiert ist. Ober- bzw. unterhalb der S,S,S,O-Ebene koordiniert das Kalium-Ion einen Phenylrest über Wechselwirkungen mit dem π-Aryl-System sowie das Phosphoratom einer Thiophosphinitgruppierung. Die Nähe von Kaliumion und Phosphoratom kann nicht allein durch die verzerrte Geometrie, bedingt durch die K-π(Aryl)-Wechselwirkung, begründet werden, da der beobachtete K–S1A–P1A Winkel mit 77,48(2) ° deutlich von dem zu erwartenden rechten Winkel abweicht. Weiterhin ist der K–P-Abstand mit 3,3770(6) Å deutlich kleiner als die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien (4,2 Å).^[21] Zusätzlich nehmen durch die Koordination des Phosphoratoms die phosphorgebundenen Reste eine stärker verzerrte trigonal pyramidale Anordnung ein, erkenntlich an einer kleineren Winkelsumme der Substituenten des Phosphoratoms ist.

Weitere ausgewählte Parameter der Molekülstruktur von (**KE**) und ein Vergleich dieser mit Daten von DPPS und dem von HITCHCOCK^[187] charakterisierten [(tmeda)Li(μ-S-SPPH₂)]₂ findet sich in Tabelle 7.

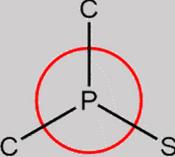
	DPPS	$[(\text{tmeda})\text{Li}(\mu\text{-}S\text{-SPPH}_2)]_2$	KE
P–S [Å]	1,9560(7)	Ø 2,069	2,0688(6)
P–C _{Ar} [Å]	Ø 1,809	Ø 1,851	Ø 1,851
M–S [Å]	-	Ø 2,452	Ø 3,209
$\angle \text{C}_{\text{Ph}}\text{-P-C}_{\text{Ph}}$ [°]	Ø 105,97(9)	99,19(12)	99,19(8)
$\Sigma \angle (\text{C-C-S})$ [°]			
	≈335	≈315	≈308

Tabelle 7: Vergleich ausgewählter Bindungslängen und Winkel der Molekülstrukturen von DPPS, $[(\text{tmeda})\text{Li}(\mu\text{-}S\text{-SPPH}_2)]_2$ ^[187] und $[(\text{thp})\text{K}(\mu_3\text{-}S\text{-SPPH}_2)]_\infty$ (**KE**).

Stellt man die P–S-Distanzen der Metallsalze und des Phosphansulfides gegenüber, sollte man berücksichtigen, dass in Phosphansulfiden eine ionische Struktur, wie sie partiell in Phosphanoxiden auftreten, stärker ausgeprägt ist.^[81] Infolgedessen sind die Unterschiede der Länge der P–S-Bindung in DPPS und Li- bzw. K-Phosphinit kleiner als in den entsprechenden Sauerstoffanaloga (siehe Abschnitt 2.1.1 bzw. 2.1.3). Im Kontrast dazu verändert sich die Geometrie des Phosphoratoms durch Deprotonierung stärker. Daher kommt es aufgrund des höheren Raumbedarfs des freien Elektronenpaares am Phosphoratom und vermeintlich erhöhter Bindungsordnung zu einer Vergrößerung des P–C_{Ph}-Abstandes und einer Stauchung des C_{Ph}–P–C_{Ph}-Winkels.

Generell kann festgehalten werden, dass der Austausch von Sauerstoff durch Schwefel in Phosphinit-Anionen zur Ausbildung unterschiedlicher Strukturen sowohl im Festkörper als auch in Lösung führt. Eine Erklärung dieses Phänomens kann mit dem HSAB-Konzept erreicht werden, nach welchem beim weicheren Thiophosphinit eine alleinige Koordination über das weichere Chalkogen weniger stark ausgeprägt ist. In der Konsequenz lässt sich unter Berücksichtigung der ausgewählten Strukturparameter ein $\kappa^1\text{-P-}\kappa^1\text{-S}$ -Koordinationsmodus des Thiophosphinit-Ions in Kaliumkomplexen formulieren.

2.1.5) Übersicht der Synthese und Charakterisierung von Alkalimetall(thio)phosphiniten

Es kann zusammenfassend festgehalten werden, dass die Deprotonierung sekundärer Phosphanoxide mit Alkalimetallbasen einen effizienten Zugangsweg zur Generierung von s-Block-Metallphosphiniten darstellt. Mit Hilfe verschiedener Donoren lässt sich die Struktur der Phosphinite, unabhängig vom aromatischen Substituenten am Phosphoratom, gezielt einstellen, wobei durch monodentate Donoren höhere Aggregate gebildet werden. Aufgrund dieser unterliegen alle Komplexverbindungen Disproportionierungsreaktionen, welche zu Phosphaniden und Phosphinaten führen. Jedoch ist die Tendenz zu Folgereaktionen unterschiedlich stark ausgeprägt. Dabei misslang die Isolation von Lithiumphosphiniten, da diese bereits bei Reduktion des Lösungsvolumens disproportionierten. Im Gegensatz dazu sind sowohl Natrium als auch Kaliumphosphinite isolierbar und über mehrere Tage bei R.T. in konzentrierten Lösungen stabil. Im Falle der Natriumverbindung ist ein dinukleares TMEDA-Addukt und für die Kalium-Verbindungen sind tetranukleare THF / THP-Addukte isolierbar, welche als Feststoff gegenüber Disproportionierungsreaktionen stabil sind. Die tetranuklearen Aggregate der Kaliumverbindungen können durch Zugabe von 18-Krone-6 in ihre mononuklearen Verbindungen überführt werden.

Versuche, Lithiumphosphinite durch chelatisierende Liganden wie TMEDA zu stabilisieren, waren bisher nicht erfolgreich, da diese bereits bei Reduktion des Lösungsvolumens disproportionierten.

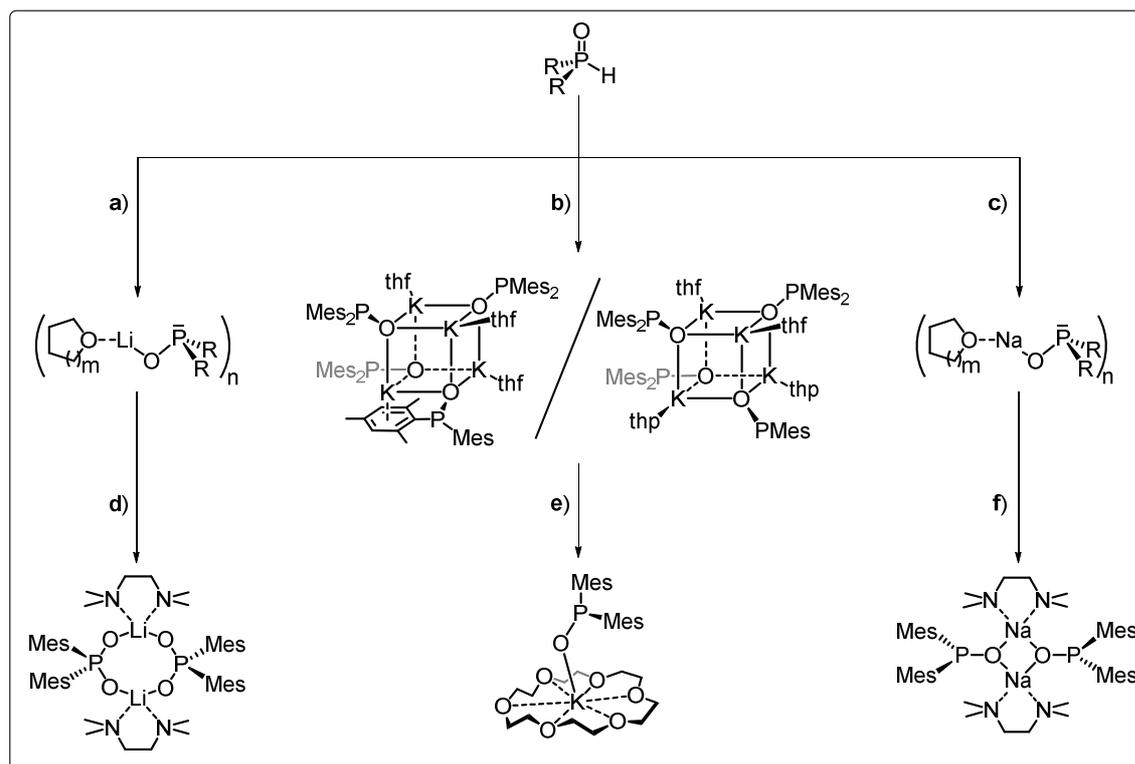


Abbildung 36: Schematische Darstellung der beobachteten Reaktionsmöglichkeiten und ermittelte Molekülstrukturen von s-Block-Metall-Phosphiniten. Reaktionsbedingungen: **a)** n -BuLi, THF / THP, R.T / $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$; **b)** KH / KN(SiMe₃)₂, THF / THP, R.T; **c)** NaH / NaNH₂, THF/THP, R.T.; **d)** TMEDA, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ / R.T.; **e)** 18-Krone-6 in THF; **f)** TMEDA, R.T. $m = 1, 2$.

Alle ermittelten Molekülstrukturen der isolierten Alkalimetallphosphinite wiesen ausschließlich eine Koordination des Phosphinitations über das Sauerstoffatom auf, auch wenn Kaliumionen, im Vergleich zu Lithium- und Natriumionen, als weichere Kationen einzuordnen sind. Die LEWIS-Basizität des Phosphinitations wird demnach maßgeblich durch das harte Sauerstoffatom bestimmt.

Durch Austausch des Sauerstoffatoms gegen ein weiches Schwefelatom wird die Härte des Anions reduziert und eine Phosphor-Metall-Wechselwirkung kann für weiche Alkalimetallionen wie K⁺ beobachtet werden.

Eine Auflistung aller charakterisierten Alkalimetall(thio)phosphinite und Alkalimetallphosphinate, unter Angabe ausgewählter Eigenschaften in Lösung und im Festkörper, ist in Tabelle 8 gegeben.

Das Koordinationsverhalten als auch die Verfügbarkeit des Metallzentrums sind wichtige Parameter für die Reaktivität dieser Verbindungen, da beispielsweise

Phosphoratome mit höherer Elektronendichte leichter nukleophile Additionsreaktionen eingehen können. Die ungleiche Reaktivität in Additionsreaktion, in Abhängigkeit von der Koordination des Phosphinitanions, ist Teil später angeführter Untersuchungen (Abschnitt 2.3).

Alkalimetall(thio)phosphinite und Alkalimetallphosphinate der allg. Formel: $(\text{Donor})_m\text{M}(\text{XPAr}_2)_n$									
M	X	Ar	Donor	Aggregation	$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm]	LM	P-X [Å]	X-M [Å]	Literatur
O	Ph	THF	Tetranuklear	103,6	[D ₈]THF	Ø 1,586	Ø 1,989	[183]	
	Mes	THF	a)	95,5	THF (C ₆ D ₆) ^{b)}	a)	a)	-	
Li	Mes	12-Krone-4	a)	95,1	THF (C ₆ D ₆) ^{b)}	a)	a)	-	
	Mes	THF	Dinuklear	-41	[D ₈]THF	Ø 1,499	Ø 1,881	[163]	
O	Mes	TMEDA	Dinuklear	21,3	[D ₈]THF	Ø 1,500	Ø 1,837	-	
	S	Ph	Dinuklear	61,4	C ₆ D ₆	Ø 2,069	Ø 2,452	[187]	
O	Ph	THF	a)	90,7	THF (C ₆ D ₆) ^{b)}	a)	a)	-	
	Mes	THP	a)	101,5	THF (C ₆ D ₆) ^{b)}	a)	a)	-	
O	Mes	TMEDA	Dinuklear	99,5	THF (C ₆ D ₆) ^{b)}	1,5639(15)	Ø 2,242	-	
	S	Ph	a)	23,6	THF (C ₆ D ₆) ^{b)}	a)	a)	-	
O	Ph	THF	a)	84,8	[D ₈]THF	a)	a)	-	
	Ph	18-Krone-6	Mononuklear	78,8	[D ₈]THF	1,540(1)	2,570(1)	-	
O	Mes	THF	Tetranuklear	95,9	[D ₈]THF	Ø 1,568	Ø 2,715	-	
	Mes	THP	Tetranuklear	95,9	[D ₈]THF	Ø 1,565	Ø 2,689	-	
O	Mes	18-Krone-6	Mononuklear	94,2	[D ₈]THF	1,509(3)	2,577(3)	-	
	S	Ph	Koordinationspolymer	26,8	THF (C ₆ D ₆) ^{b)}	2,0688(6)	Ø 3,209	-	

Tabelle 8: Vergleich der Aggregation und ³¹P-NMR-Verschiebung in Lösung sowie ausgewählter Bindungslängen im Festkörper einer Auswahl von Alkalimetall(thio)phosphiniten / Alkalimetallphosphinaten.

a) Ausschließlich NMR-spektroskopische Parameter vorhanden. b) THF : C₆D₆ = 10 : 1.

2.2.) Erdalkalimetallphosphinite (Synthese & Koordinationsverhalten)

Erdalkalimetallionen sind, bedingt durch zweifach positive Ladung, im Vergleich mit Alkalimetallionen als härtere LEWIS-Säuren einzuordnen. Dieser harte Charakter nimmt jedoch mit zunehmender Größe des Metallions ab, sodass Sr^{2+} - und Ba^{2+} -Ionen durchaus Wechselwirkungen mit weichen Zentren von Liganden realisieren können. Des Weiteren führt der größere Ionenradius zur einer Erhöhung der Koordinationszahl, was die Koordination von Substratmolekülen erleichtert. Dieser Fakt wird durch die Möglichkeit zur Öffnung reaktiver Seiten sowie durch die Abspaltung von häufig labilen Liganden erweitert.

Ungeachtet dieser potenziellen Vorteile findet sich nur eine sehr überschaubare Zahl an Untersuchungen, welche ausschließlich den Calciumphosphiniten Beachtung schenken. Dementsprechend sind vor dem Einsatz von Erdalkalimetallphosphiniten in katalytischen Reaktionen systematische Studien zum Aggregations- und Koordinationsverhalten der Phosphinitkomplexe der Metalle der 2. Hauptgruppe unabdingbar.

2.2.1) Etablierte Synthesemethoden für Erdalkalimetallverbindungen

In Analogie zu den Alkalimetallphosphiniten (Abschnitt 2.1.1) sind mehrere Synthesemöglichkeiten für Erdalkalimetallphosphinite denkbar, aber aus verschiedenen Gründen nicht praktikabel.^[7b] Dementsprechend stellen die in Abbildung 37 dargestellten Metallierungs- und Salzmetathese-Reaktionen den effizientesten Zugangsweg dar. Die Metallierung von sekundären Phosphanoxiden kann durch verschiedene Metallbasen wie Erdalkalimetallorganyle ($\text{Mg}(n\text{-Bu})_2$) oder Bis(trimethylsilyl)amiden der allgemeinen Zusammensetzung $\text{M}(\text{N}\{\text{SiMe}_3\}_2)_2$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} oder Ba^{2+}) verwirklicht werden. Hierbei kann eine 1:1-Stöchiometrie von Metallbase und sekundäre, Phosphanoxid zur Bildung einer heteroleptischen Metallorganyl-Phosphinit-Spezies der formalen Zusammensetzung $[(\text{L})_m\text{M}(\text{A})(\text{OPR}_2)]$ entstehen. Diese heteroleptische Verbindung kann einem SCHLENK-analogen Gleichgewicht unterliegen, aus welchem zwei homoleptische Komplexe der allgemeinen Summenformeln $[(\text{L})_m\text{M}(\text{A})_2]$ und $[(\text{L})_m\text{M}(\text{OPR}_2)_2]$ ausgebildet werden können. Die Lage dieses SCHLENK-analogen Gleichgewichtes^[7b, 188] ist unter anderem abhängig von der Art des Anions (A), den Substituenten des Phosphanoxides, dem Lösungsmittel der Reaktion sowie dem Metallion.

Die vorangegangenen Studien zur Zusammensetzung der Kaliumphosphinite ermöglichen zusätzlich den Zugangsweg der Salzmetathese-Reaktionen, da hierfür eine genaue Kenntnis der Zusammensetzung der Alkalimetallverbindungen notwendig ist. Die Verteilung der gebildeten Produkte ist in Salzmetathese-Reaktionen sehr stark von der exakten Stöchiometrie abhängig. Wird das Alkalimetallphosphinit im Unterschuss eingesetzt, kann vergleichbar zu den Umsetzungen mit Metallbasen eine heteroleptische Komplexverbindung gebildet werden. Diese heteroleptische Spezies steht ebenfalls mit dem Erdalkalimetalldiodid $[(\text{L})_m\text{MI}_2]$ und dem Erdalkalimetalldiphosphinit $[(\text{L})_m\text{M}(\text{A})(\text{OPR}_2)]$ in einem SCHLENK-ähnlichen Gleichgewicht.

Verwendet man hingegen einen Überschuss des Alkalimetallphosphinites, ist eine Bildung von at-Komplexen, wie sie MULVEY beschrieb, denkbar.^[189]

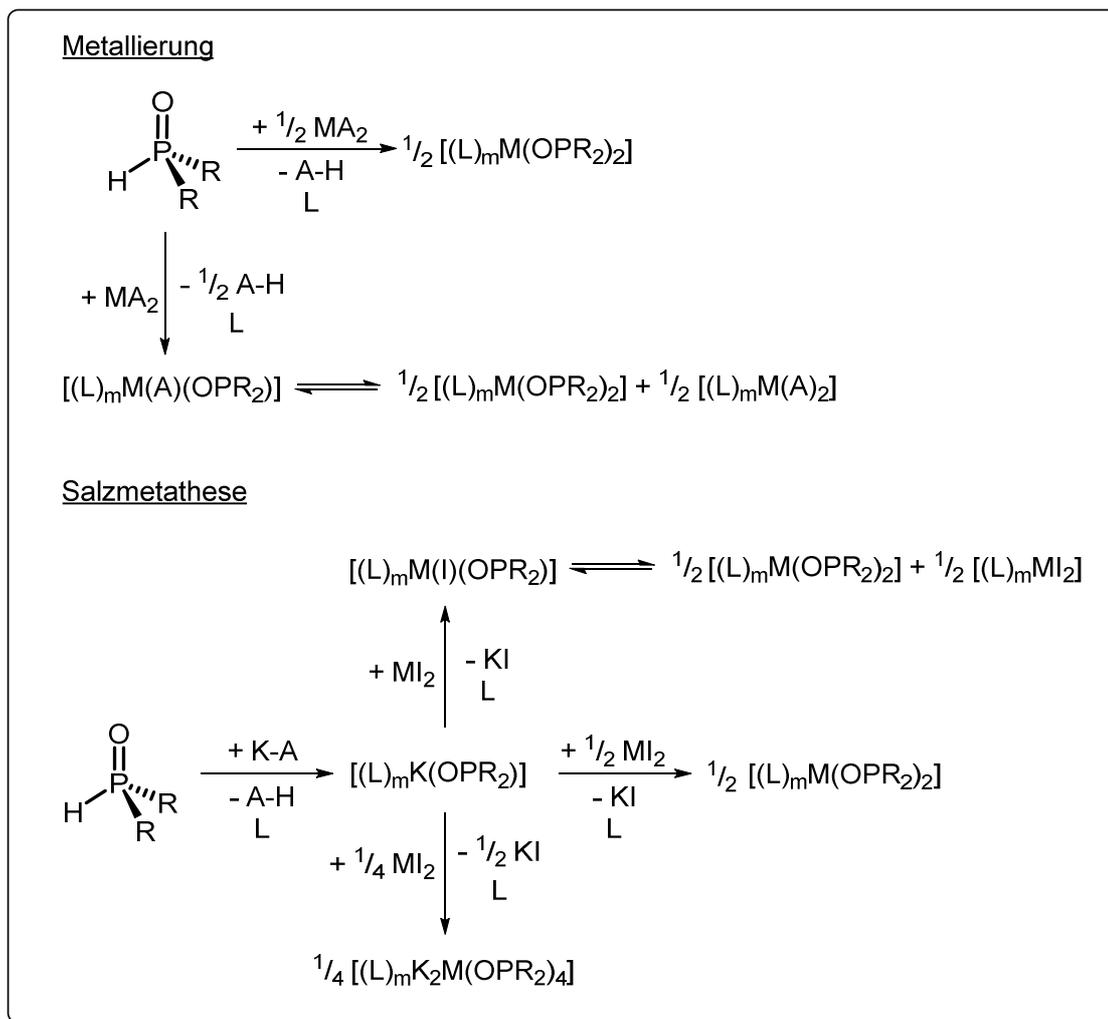


Abbildung 37: Die zwei bedeutendsten Zugangswege für Erdalkalimetallphosphinite. **Oben:** Metallierung mittels Erdalkalimetallbase (MA); A = *n*-Bu (Mg²⁺), N(SiMe₃)₂ (Ca²⁺, Sr²⁺ und Ba²⁺); L = THF, THP. **Unten:** Salzmetathese von Alkalimetallphosphiniten (hier K) mit Erdalkalimetallhalogeniden in etherischen Lösungen (hier: Iodide). A = H, (Me₃Si)₂N⁻; L = THF, THP.

2.2.2) Synthese und Charakterisierung von Magnesium(thio)phosphiniten

Da wie eingangs beschrieben ist für die Deprotonierung von Phosphanoxiden mittels Metaldiorganyle eine exakte 1:1-Stöchiometrie sicher zu stellen ist, wurde die Konzentration der kommerziell erworbenen, klaren Chargen an $\text{Mg}(n\text{-Bu})_2$ -Lösungen vor ihrer Verwendung acidimetrisch mit HCl_{aq} (0,1 N) gegen Phenolphthalein titriert. Anschließend wurden bei -78°C unter Rühren 2 Äq. DMPO in THP mit 1 Äq. $\text{Mg}(n\text{-Bu})_2$ -Lösung versetzt (Abbildung 38), wobei eine intensive Gelbfärbung der Lösung sowie eine Gasentwicklung beobachtet werden konnten. Nach Rühren der Reaktionsmischung für 0,5 h bei -78°C wurde die klare gelbe Lösung auf R.T. erwärmt und für weitere 12 h gerührt. Der Reaktionsfortschritt konnte mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt werden.

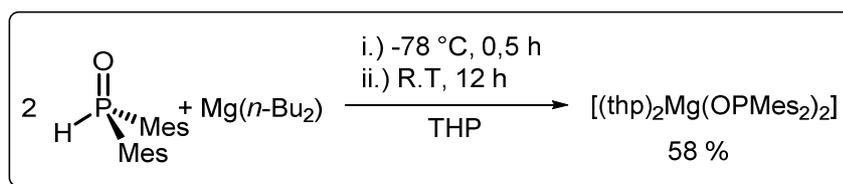


Abbildung 38: Schema für die Synthese von $[(\text{thp})_2\text{Mg}(\text{OPMe}_2)_2]$ (**MgA**) in THP.

Nach vollständiger Deprotonierung weist das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung, welches in Abbildung 39 gezeigt ist, mehrere Resonanzen im Bereich zwischen 90 ppm und 110 ppm auf. Die beobachteten Signale liegen im erwarteten Bereich von Phosphiniten, welche über das Sauerstoffatom an das Magnesiumion koordiniert sind ($\kappa^1\text{-O}$).

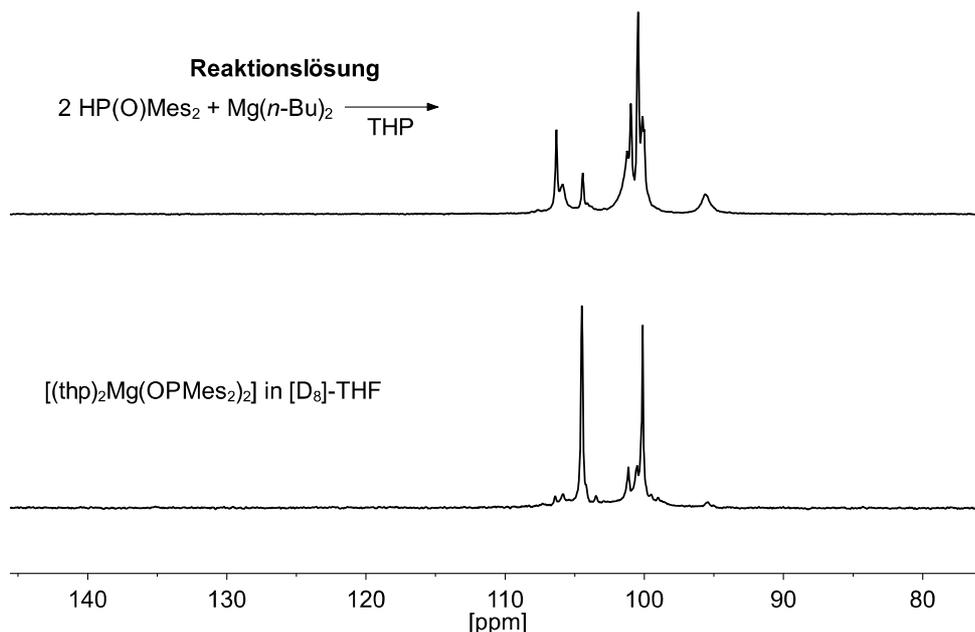


Abbildung 39: **oben:** ^{31}P -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 242,95 MHz, 297 K) der Reaktionslösung von 2 Äq. $\text{HP}(\text{O})\text{Mes}_2$ und 1 Äq. $\text{Mg}(n\text{-Bu})_2$ in THF. **unten:** ^{31}P -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 161,98 MHz, 297 K) des isolierten kristallinen Feststoffs.

Die Existenz mehrerer ^{31}P -NMR-Signale kann unter anderem durch die Ausbildung verschieden großer Aggregate (mononuklear, dinuklear u.a.) verursacht werden. Reduziert man das Volumen der Reaktionslösung und überschichtet diese mit etwa dem gleichen Volumen *n*-Hexan, scheiden sich fahlgelbe Kristalle ab, welche durch Filtration von der Mutterlauge getrennt und mit wenig *n*-Hexan gewaschen wurden. Die durch röntgendiffraktometrische Analyse erhaltene Molekülstruktur (siehe Abbildung 40) des kristallinen Feststoffs ergab eine einheitliche, mononukleare Mg-Verbindung der Zusammensetzung $[(\text{thp})_2\text{Mg}(\text{OPMes}_2)_2]$ (**MgA**). Löst man den einheitlichen kristallinen Feststoff in C_6D_6 , erhält man ein, mit dem der Reaktionslösung vergleichbares, komplexes ^{31}P -NMR-Spektrum mit mehreren Resonanzen (vgl. Abbildung 39 **unten**). Dieser Sachverhalt deutet auf die erneute Ausbildung von Magnesiumphosphiniten hin, welche einen unterschiedlichen Aggregationsgrad besitzen.

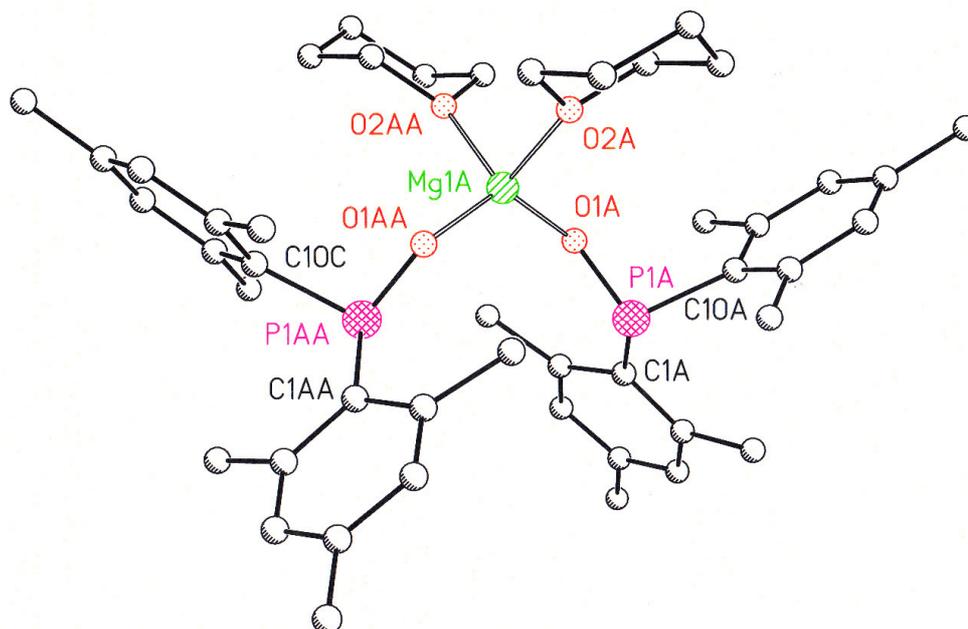


Abbildung 40: Molekülstruktur und Beschriftungsschema von $[(\text{thp})_2\text{Mg}(\text{OPMe}_2)_2]$ (**MgA**). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Durch Symmetrie erzeugte Atome sind mit „A“ gekennzeichnet.

Li^+ - und Mg^{2+} -Ionen weisen sehr ähnliche Radien in tetraedrischer Umgebung auf, weshalb Verbindungen dieser beiden Metallionen oft analoge strukturelle Eigenschaften besitzen (Schrägbeziehung $\text{Li}^+ / \text{Mg}^{2+}$).^[21, 190] Diese strukturelle Verwandtschaft kann im Fall von **MgA** und $[(\text{thf})\text{Li}(\mu_3\text{-O-OPPh}_2)]_4$ ^[183] nicht bestätigt werden (siehe Tabelle 9), da die Phosphinitionen unterschiedliche Koordinationsmodi besitzen und sich die Aggregation in den beiden Komplexverbindungen unterscheidet (Mg^{2+} : mononuklear, terminale Phosphinitionen; Li^+ : tetranuklear, verbrückende Phosphinitionen). In der Folge beobachtet man einen kürzeren M–O-Abstand im Magnesiumkomplex (\AA 1,863) im Vergleich zum Li_4O_4 -Heterocuban (\AA 1,989) sowie eine geringere Verzerrung der trigonalen Anordnung der phosphorgebundenen Gruppen im Magnesiumphosphinit, was anhand der Winkelsumme der phosphorgebundenen Substituenten deutlich wird.

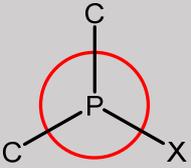
	HP(O)Mes ₂	[(thf)Li(μ ₃ -O-OPPh ₂) ₄] ^[183]	MgA
P–O [Å]	1,4910(14)	Ø 1,586	1,5830(16)
P–C _{Ar} [Å]	1,8171(18) 1,8167(18)	Ø 1,846	1,853(2) 1,865(2)
M–O [Å]	-	Ø 1,989	1,8630(16) 1,8631(16)
∠ C _{Ar} –P–C _{Ar} [°]	108,01(8)	97,07	105,2(2)
Σ ∠(C–C–X) [°]			
	X = H ≈316,0	X = OLi ≈306,7	X = OMg ≈321,3

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Molekülstruktur von [(thp)₂Mg(OPMes₂)₂] (**MgA**) im Vergleich zu HP(O)Mes₂ und der Heterocubanstruktur von [(thf)Li(μ₃-O-OPPh₂)₄]^[183]

Durch den erhöhten sterischen Anspruch der Mesitylgruppen gegenüber den Phenylgruppen kann ein stumpferer C_{Ar}–P–C_{Ar} Winkel und eine größere P–C_{Ar}-Distanz verzeichnet werden. Ungeachtet der unterschiedlichen Nuklearität und Substitution der aromatischen Systeme können in den Grenzen der Standardabweichung identische P–O-Bindungslängen, im Bereich einer klassischen P–O-Einfachbindung, erfasst werden. Durch den harten Charakter des Mg²⁺-Ions wird demnach die Alkoholat^[181]-ähnliche Koordination des Phosphinitanions präferiert. Ersetzt man das Sauerstoffatom durch ein Schwefelatom, ist analog zu den Kaliumthiophosphiniten (Abschnitt 2.1.3), eine Absättigung der Koordinationssphäre unter Beteiligung des Phosphoratoms denkbar.

Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden unter gleichen Reaktionsbedingungen (THP, -78 °C - R.T.) 2 Äq. DPSS mit 1 Äq. Mg(*n*-Bu)₂-Lösung zur Reaktion gebracht. Zu Beginn der Reaktion konnte, wie bei der Deprotonierung des DMPO, eine starke Gasentwicklung und eine intensive, gelbe Farbe der Reaktionsmischung beobachtet werden (Abbildung 41).

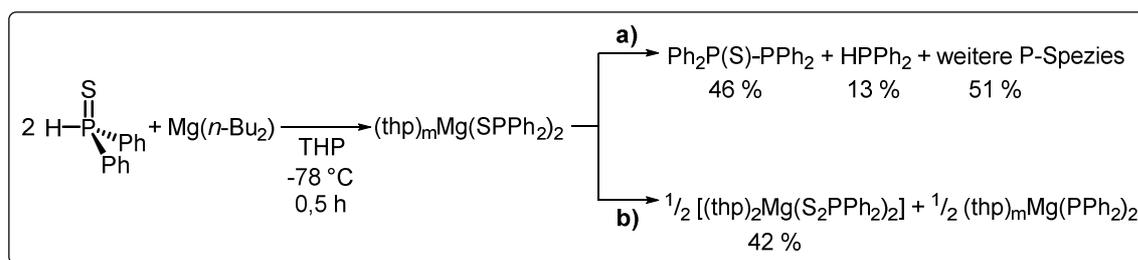


Abbildung 41: Schema der Umsetzungen von 2 Äq. DPPS mit 1 Äq. $\text{Mg}(n\text{-Bu})_2$ in THP und deren Produkte in Abhängigkeit von Reaktionsparametern. **a)**: 18 h, R.T.; **b)**: i) *n*-Hexan, -78°C ii) 12 h, R.T.

Nach dem Erwärmen der Reaktionsmischung auf R.T. vollzog sich ein Farbwechsel der Lösung von Gelb zu Rot. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung nach 12 Stunden und 18 Stunden Rühren bei R.T. ist in Abbildung 42 (**oben + Mitte**) gezeigt. Bei Betrachtung der ^{31}P -NMR-Spektren wird ersichtlich, dass Magnesiumthiophosphinit $[(\text{thp})_m\text{Mg}(\text{SPPH}_2)_2]$ (**MgB**) nur einen geringen Teil der phosphorhaltigen Spezies darstellt und zu großen Teilen Folgereaktionen eingetreten sind.

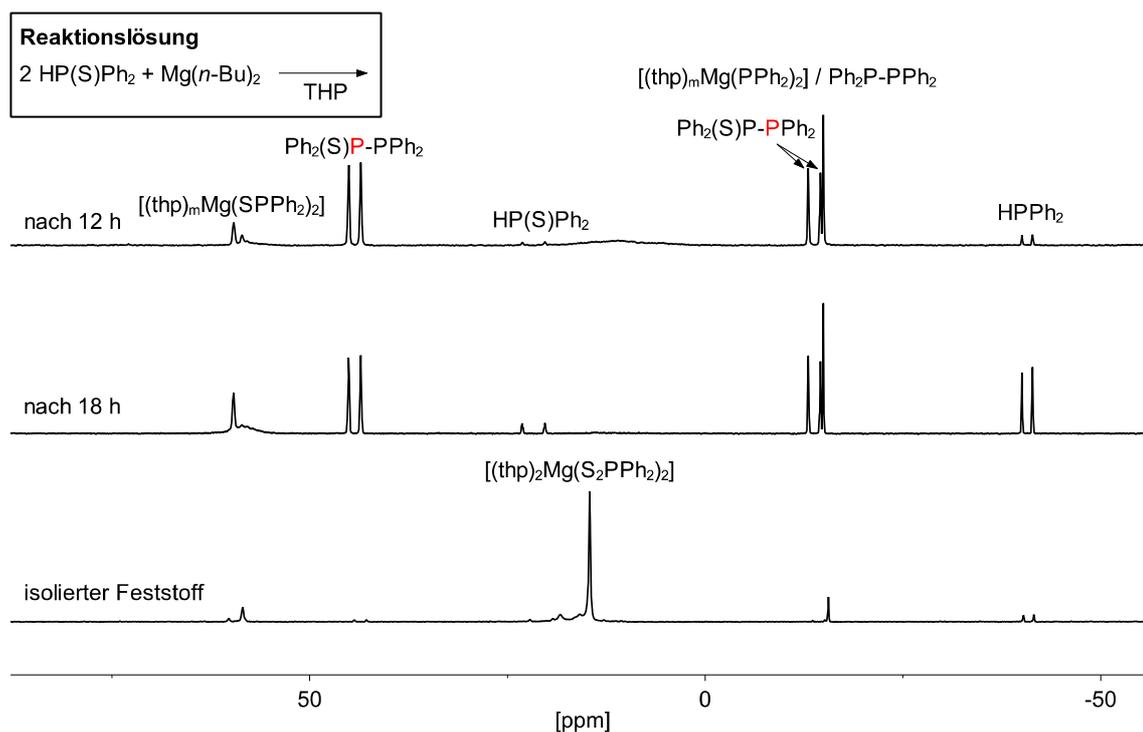


Abbildung 42: **Oben:** ^{31}P -NMR-Spektrum ($\text{C}_6\text{D}_6 : \text{THF} = 1 : 10$, 161,98 MHz, 297 K) der Reaktionslösung von 2 Äq. DPPS und 1 Äq. $\text{Mg}(n\text{-Bu})_2$ in THF nach 12 Stunden.
Mitte: ^{31}P -NMR-Spektrum ($\text{C}_6\text{D}_6 : \text{THF} = 1 : 10$, 161,98 MHz, 297 K) der Reaktionslösung von 2 Äq. DPPS und 1 Äq. $\text{Mg}(n\text{-Bu})_2$ in THF nach 18 Stunden.
Unten: ^{31}P -NMR-Spektrum ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 161,98 MHz, 297 K) des nach Zugabe von *n*-Hexan gebildeten Feststoffs der Reaktion von 2 Äq. DPPS und 1 Äq. $\text{Mg}(n\text{-Bu})_2$ in THF bei -78°C .

Die detektierten Nebenprodukte entstammen vermutlich zum einen aus einer Disproportionierungsreaktion, wie sie in ähnlicher Art und Weise für die Alkalimetallphosphinite registriert wurde, und zum anderen aus einer Reaktion unter P–P-Bindungsknüpfung. Die Bildung einer neuen P–P-Bindung kann radikalisch verlaufen, da GRIGNARD-Reagenzien Radikale induzieren können, was vermutlich einen Teilschritt der klassischen Reduktion von Carbonylverbindungen mittels GRIGNARD-Reagenzien darstellt.^[191] Die Stabilität des phosphorhaltigen Radikals kann durch Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über die Phenylringe sehr groß sein, sodass diese Radikale häufig langlebig sind. Da es sich beim dominierenden Produkt der Reaktionsmischung um $\text{Ph}_2(\text{S})\text{P-PPh}_2$ handelt, muss eine Abspaltung des Schwefels aus dem ursprünglichen Phosphansulfid erfolgen. Dies kann durch vorangegangene Disproportionierung (analog zu

Abbildung 41, Weg **a**) des Thiophosphinitions (Ph_2PS^-) in das Phosphanidion (Ph_2P^-) und Dithiophosphination (Ph_2PS_2^-) oder Abspaltung einer schwefelhaltigen Spezies (z.B. Polysulfide) geschehen. Um genauere Aussagen über den Reaktionsmechanismus zu ermöglichen, sollten zukünftig Radikaltrapping-Reagenzien eingesetzt werden, um radikalische Zwischenstufen zu stabilisieren und diese detektieren zu können.

Da die beobachtete Farbänderung der Reaktionslösung erst nach Erwärmen auf R.T. auftrat, wurden in einem weiteren Versuch 2 Äq. DPPS mit einem Äq. $\text{Mg}(n\text{-Bu})_2$ bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in THP versetzt und nach etwa einer halben Stunde Rühren mit der gleichen Menge *n*-Hexan überschichtet (Abbildung 41, Weg **b**). Nach zwölf Stunden bei R.T. schieden sich farblose Kristalle ab, von denen die überstehende Lösung abdekantiert wurde. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der mit *n*-Hexan gewaschenen, im Vakuum getrockneten und anschließend in $[\text{D}_8]\text{THF}$ gelösten, farblosen Kristalle ist in Abbildung 42 (**unten**) gezeigt. Das Spektrum enthält neben der Resonanz von $[(\text{thp})_2\text{Mg}(\text{S}_2\text{PPh}_2)_2]$ (**MgB**) bei 14,6 ppm Signale bei etwa 58,5, -15,6 und 40,9 ppm, welche ebenfalls in den ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösung der vorangegangenen Untersuchung (**a** in Abbildung 41) anzutreffen sind, womit ein ähnlicher Reaktionsverlauf naheliegend ist. Die Zugabe von *n*-Hexan und die damit verbundene Herabsetzung der Polarität des Lösungsmittelgemisches führte zur Separation eines Feststoffs, weshalb möglicherweise weitere Folgereaktionen unterdrückt werden konnten.

Die isolierten, farblosen Kristalle wurden einer Röntgenkristallstrukturanalyse unterzogen, mit deren Hilfe die in Abbildung 43 dargestellte Molekülstruktur generiert werden konnte.

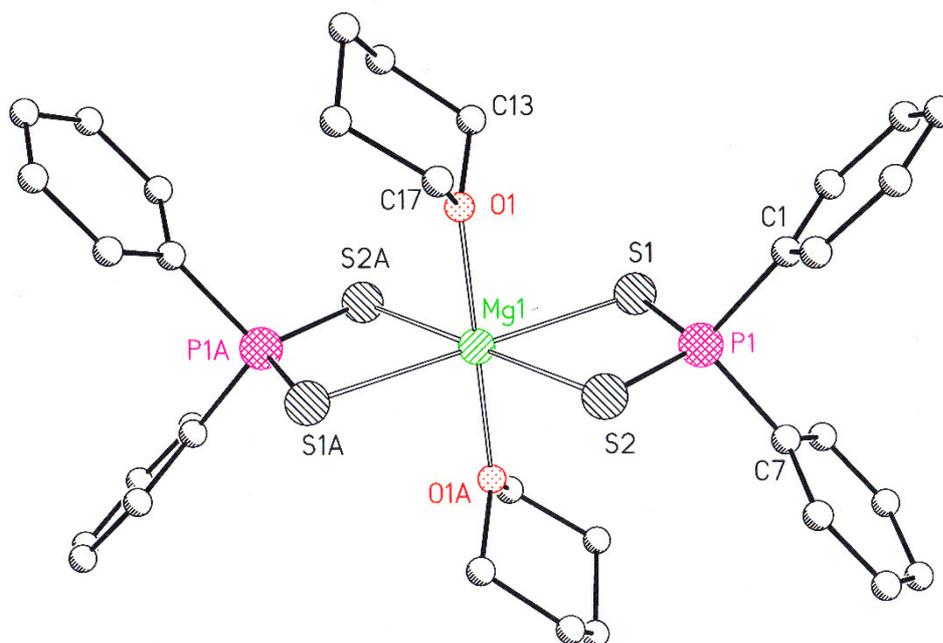


Abbildung 43: Molekülstruktur und Beschriftungsschema von $[(\text{thp})_2\text{Mg}(\kappa^2\text{-S,S}'\text{-S}_2\text{PPh}_2)_2]$ (**MgB**). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Durch Symmetrie erzeugte Atome sind mit „A“ gekennzeichnet.

	$[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{SH}]_\infty$ ^[192]	MgB	$[(\text{thf})_3\text{Ca}(\kappa^2\text{-S,S}'\text{-S}_2\text{PPh}_2)_2]$ ^[171b]
P–S [Å]	Ø 2,016	Ø 1,9978	Ø 1,993
P–C _{Ph} [Å]	Ø 1,809	Ø 1,827	Ø 1,820
M–O [Å]	-	Ø 2,615	Ø 2,922
∠ S–P–S [°]	108,16(2)	113,55(7)	113,82(5) 114,37(5)
∠ C _{Ph} –P–C _{Ph} [°]	104,21(6)	101,21(19)	Ø 102,8

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Molekülstruktur von $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{SH}]_\infty$ ^[192], $[(\text{thp})_2\text{Mg}(\kappa^2\text{-S,S}'\text{-S}_2\text{PPh}_2)_2]$ (**MgB**) und $[(\text{thf})_3\text{Ca}(\kappa^2\text{-S,S}'\text{-S}_2\text{PPh}_2)_2]$ ^[171b].

In der mononuklearen Struktur des Magnesiumdithiophosphinats ist das Mg^{2+} -Zentralion verzerrt oktaedrisch von zwei chelatisierenden Ph_2PS_2^- -Ionen und zwei THP-Molekülen umgeben. Vergleicht man die erhaltenen strukturellen Parameter mit denen von $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{SH}]_\infty$ ^[192] und $[(\text{thf})_3\text{Ca}(\kappa^2\text{-S,S'}\text{-S}_2\text{Ph}_2)_2]$ ^[171b] wird ersichtlich, dass keine signifikanten Unterschiede in der P-S- und der P-C_{Ph}-Bindungslänge für die unterschiedlichen Bindungspartner am Schwefelatom (H, Mg oder Ca) bestehen. Auch der Einfluss des Metallions bzw. Wasserstoffatoms auf Verdrillung der Phenylgruppen untereinander ($\angle \text{C}_{\text{Ph}}\text{-P-C}_{\text{Ph}}$) ist als gering einzuschätzen. So wird durch Koordination der S,S'-Chelatfunktion an das Metallion (Mg^{2+} oder Ca^{2+}) eine Aufweitung des S-P-S-Winkels und damit verbunden ein spitzerer C_{Ph}-P-C_{Ph}-Winkel beobachtet. Auf Grundlage der dargestellten Ergebnisse bleibt festzuhalten, dass unter den gewählten Bedingungen die Isolierung eines Magnesiumphosphinitkomplexes, bedingt durch Folgereaktionen, nicht möglich war. Die Disproportionierung des zunächst entstehenden Phosphinitkomplexes findet innerhalb kurzer Zeit statt, sodass eine Variation der Reaktionsbedingungen, insbesondere die Wahl des Lösungsmittels und der Metallbase, in Betracht gezogen werden muss. In diesem Zusammenhang könnten zukünftige Experimente zum Einfluss des Anions der metallhaltigen Base lohnenswert sein.

2.2.3) Synthese und Charakterisierung von Calciumphosphiniten

Im Folgenden sollen die Synthesen und Strukturen von Calciumphosphiniten im Fokus stehen, nachdem frühere Studien zu Calciumphosphaniden das enorme Potential dieser Verbindungen in Hydrophosph(or)anylierungsreaktionen aufzeigten.^[15a, 15e, 77c, 88, 133] Darüber hinaus wurde eine durch $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{PPh}_2)_2]$ katalysierte Addition eines Phosphanoxids an Heterokumulene beschrieben, in welcher durch eine vorgelagerte Säure-Base-Reaktion die aktive Katalysatorspezies $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{OPPh}_2)_2]$ gebildet wird. Infolge der verzeichneten hohen Reaktivität und Selektivität des Calciumphosphinit-Katalysators sind grundlegende Versuche zu effizienten Zugangswegen und zum Koordinationsverhalten der erhaltenen Komplexverbindungen unerlässlich.

In diesem Zusammenhang kommen als effiziente Zugangswege für Calciumphosphinite die in Abschnitt 2.2 (Abbildung 37, Seite 81) beschriebene Metallierung sowie die Salzmetathese in Betracht. Im Zuge dieser Herstellungswege ist, in Analogie zur Synthese der Mg-Verbindungen, streng auf korrekte Stöchiometrie der eingesetzten Verbindungen zu achten, da die Calciumspezies ebenfalls SCHLENK-analoge Gleichgewichte ausbilden können.

Um die Eignung der Salzmetathese als Zugangsweg zu ermitteln, wurde, wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben, das THF-Addukt der Kaliumsalze von DMPO und DPPO durch Deprotonierung synthetisiert und umgehend 2 Äq. der Kaliumphosphinit-Lösung $[(\text{thf})\text{K}(\text{OPR}_2)]_4$ mit 1 Äq. CaI_2 in THF versetzt (Abbildung 44). Nach etwa einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur sind die CaI_2 -Perlen vollständig gelöst und die Bildung eines amorphen farblosen Feststoffs (KI) kann registriert werden. Zur Vervollständigung der Reaktion wird für 24 Stunden bei R.T. gerührt und anschließend das entstandene KI mittels Filtration abgetrennt.

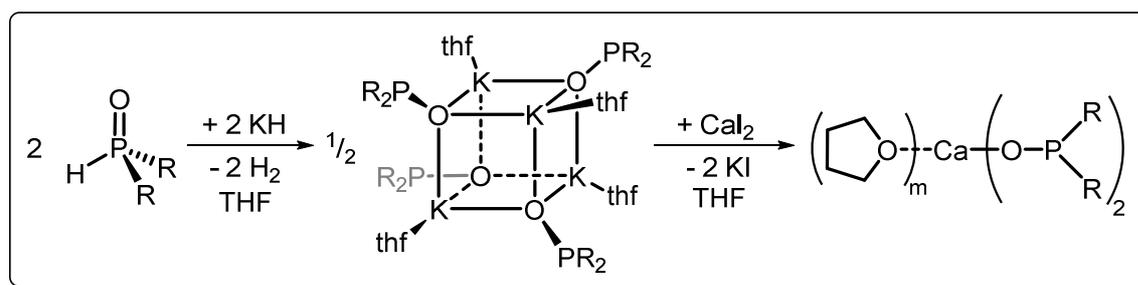


Abbildung 44: Schema zur Synthese der THF-Addukte verschiedener Calciumphosphinite ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Mes}$).

Die erhaltenen gelben Filtrate wurden NMR-spektroskopisch untersucht, wobei für $\text{R} = \text{Ph}$ die mit der Literatur im Einklang stehenden chemischen Verschiebungen erhalten wurden. Das ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von 1 Äq. **KA** und 2 Äq. CaI_2 in THF ist in Abbildung 45 zu sehen. Bei Betrachtung der NMR-Spektren wird die Anwesenheit von zwei phosphorhaltigen Spezies deutlich. Die Resonanz bei 94,1 ppm kann eindeutig dem Calciumdiphosphinit zugeordnet werden. Dagegen kann die Spezies mit der chemischen ^{31}P -NMR-Verschiebung von 93,4 ppm als das entsprechende Kaliumphosphinit identifiziert werden. Es ist anzumerken, dass diese Verbindung anteilig lediglich etwa 8 % der phosphorhaltigen Spezies ausmacht (durch Integration der ^{31}P -NMR-Signale ermittelt). Der durch Integration der THF-Signale im ^1H -NMR-Spektrum ermittelte THF-Gehalt von etwa 6,7 THF-Molekülen pro Phosphorylgruppe, kann durch unzureichende Trocknung erklärt werden.

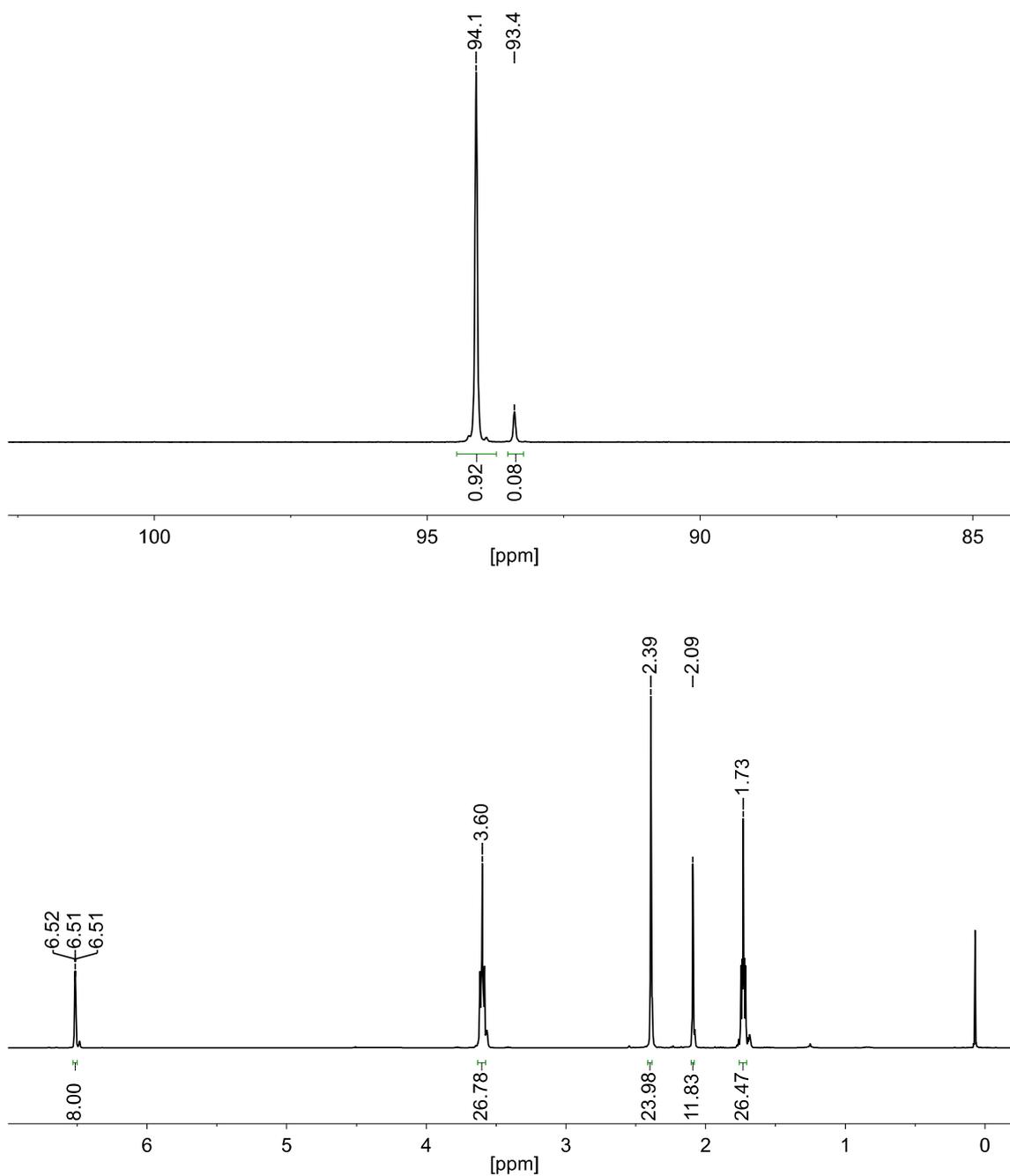


Abbildung 45: **oben:** ^{31}P -NMR-Spektrum ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 161,98 MHz, 298 K) des Filtrates der Reaktionslösung von 2 Äq. $[(\text{thf})\text{K}(\text{OPMe}_2)]_4$ und 1 Äq. CaI_2 in THF.
unten: ^1H -NMR-Spektrum ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 400,13 MHz, 298 K) des Filtrates der Reaktionslösung von 2 Äq. $[(\text{thf})\text{K}(\text{OPMe}_2)]_4$ und 1 Äq. CaI_2 in THF.

Die Molekülstruktur von $[(\text{thf})_m\text{Ca}(\text{OPMe}_2)_2]$ konnte nicht bestimmt werden, da sämtliche Versuche der Erzeugung von Einkristallen entweder fehlschlugen oder die erhaltenen Einkristalle keine ausreichende Güte für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse aufwiesen. Es ist jedoch naheliegend, dass eine oktaedrische Koordinationsumgebung mit vier THF-Molekülen wie im literaturbekannten $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{OPPh}_2)_2]$ ^[171b] vorzufinden ist.

Neben der Deprotonierung mit kaliumhaltigen Basen und anschließender Umsetzung mit CaI_2 ist ebenfalls eine direkte Synthese ausgehend von den sekundären Phosphanoxiden und $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{N}\{\text{SiMe}_3\}_2)_2]$ möglich (Abbildung 46).

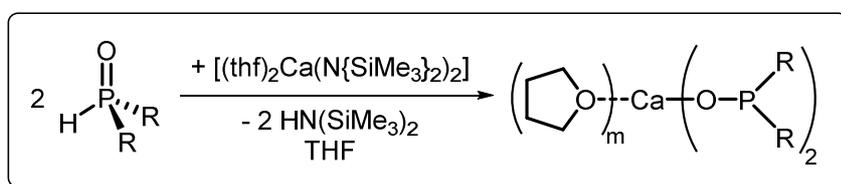


Abbildung 46: Schema zur Synthese der THF-Addukte verschiedener Calciumphosphinite durch Metallierung (R = Ph, Mes).

Die NMR-spektroskopischen Parameter der auf diesem Weg synthetisierten und isolierten Feststoffe sind identisch mit denen durch Salzmetathese erzeugten Calciumphosphiniten. Aufgrund der kommerziellen Verfügbarkeit von KH und CaI_2 wurde für die folgenden Untersuchungen stets die Salzmetathese als Zugangsweg gewählt.

Um Unterschiede der strukturellen Parameter von Phosphinit-Komplexen des Calciums in Abhängigkeit von der Substitution der aromatischen Reste zu ergründen, wurden 18-Krone-6-Addukte der entsprechenden Calciumsalze synthetisiert. Die Synthese dieser Verbindungen erfolgte, wie in Abbildung 47 dargestellt, durch Ligandenaustausch der THF-Addukte $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{OPR}_2)_2]$ in THF bei R.T.

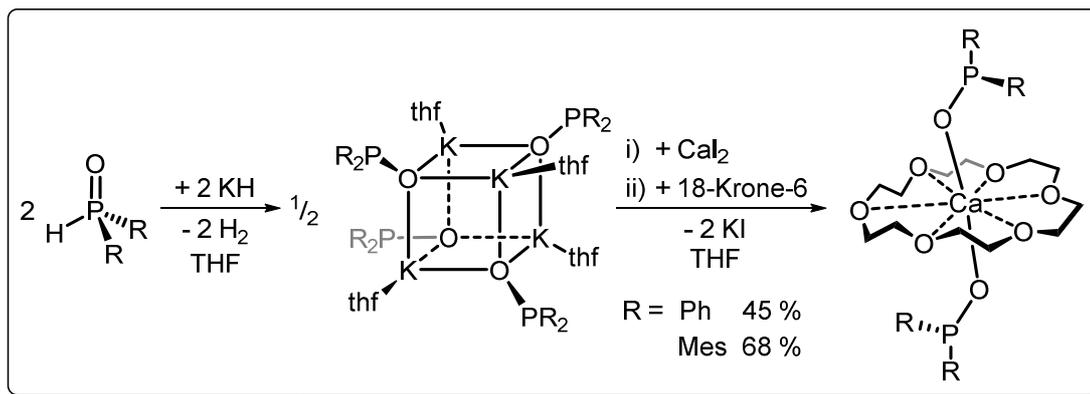


Abbildung 47: Schema zur Synthese der 18-Krone-6-Addukte verschiedener Calciumphosphinite (R = Ph, Mes).

Der Austausch von vier THF-Liganden gegen ein 18-Krone-6-Molekül ist durch Entropiezunahme begünstigt und nach kurzer Reaktionszeit bei R.T. vollständig vollzogen. Durch Reduktion des Volumens der Reaktionslösung scheiden sich die 18-Krone-6-Addukte als amorphe Feststoffe ab, welche aus der Mutterlauge rekristallisiert werden können. Nach Umkristallisation bildeten sich kristalline Feststoffe der Verbindungen $[(18\text{-Krone-6})\text{Ca}(\text{OPPh}_2)_2]$ (**CaA**) und $[(18\text{-Krone-6})\text{Ca}(\text{OPMes}_2)_2]$ (**CaB**), welche einer Röntgenkristallstrukturanalyse unterzogen werden konnten. Die erhaltenen Molekülstrukturen der mononuklearen Calciumphosphinite **CaA** und **CaB** sind in Abbildung 48 präsentiert, wobei es sich bei der Abbildung für R = Ph (**CaA**) um ein Motiv der Molekülstruktur handelt. Demzufolge sind nur qualitative Aussagen zur Molekülstruktur möglich und eine Diskussion von Abständen und Winkeln nicht sinnvoll.

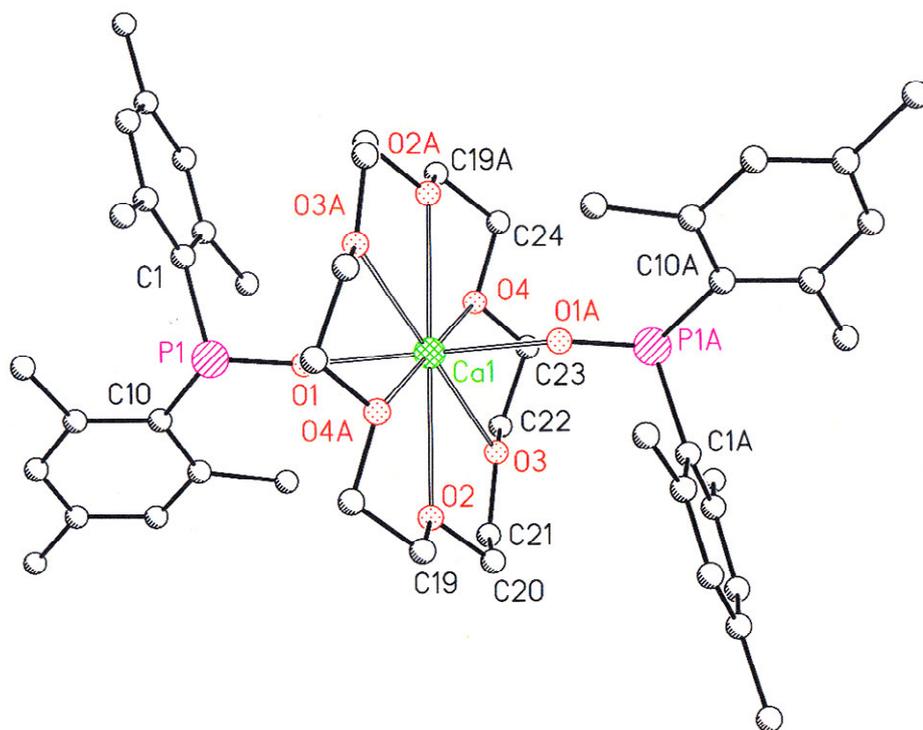
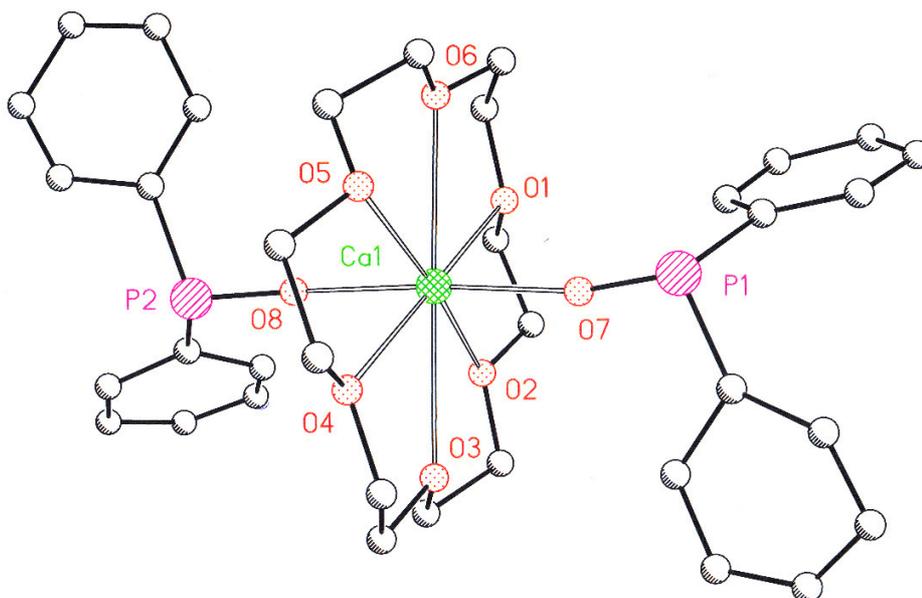


Abbildung 48: **oben:** Motiv der Molekülstruktur und Beschriftungsschema von $[(18\text{-Krone-6})\text{Ca}(\text{OPPh}_2)_2]$ (**CaA**). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. **unten:** Molekülstruktur und Beschriftungsschema von $[(18\text{-Krone-6})\text{Ca}(\text{OPMe}_2)_2]$ (**CaB**). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Durch Symmetrie erzeugte Atome sind mit „A“ gekennzeichnet.

Der ermittelte grundlegende Aufbau der Calciumphosphinit-Kronenether-Addukte ist für beide Substituenten ($R = \text{Ph}, \text{Mes}$) wesensgleich. Indem die Calciumatome jeweils zwei Phosphiniten in apikaler Position und sechs Sauerstoffatome des Kronenethers in äquatorialer Position koordinieren, werden hexagonal bipyramidale Koordinationsumgebungen erhalten. Eine Gegenüberstellung ausgewählter Strukturparameter des $[(18\text{-Krone-6})\text{Ca}(\text{OPMes}_2)_2]$ (**CaB**) mit denen von $\text{HP}(\text{O})\text{Mes}_2$ und $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{OPPh}_2)_2]$ findet sich in Tabelle 13.

	$\text{HP}(\text{O})\text{Mes}_2$	$[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{OPPh}_2)_2]^{[171b]}$	CaB
P–O [Å]	1,4910(14)	1,5573(10)	1,5590(16)
P–C _{Ar} [Å]	1,8171(18) 1,8167(18)	1,853(1) 1,856(1)	1,872(2) 1,880(2)
Ca–O [Å]	-	2,2065(9)	2,1982(15)
$\angle \text{C}_{\text{Ar}}\text{–P–C}_{\text{Ar}}$ [°]	108,01(8)	98,30(6)	99,87(9)

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel der Molekülstruktur von $[(18\text{-Krone-6})\text{Ca}(\text{OPMes}_2)_2]$ (**CaB**) im Vergleich zu $\text{HP}(\text{O})\text{Mes}_2$ und $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{OPPh}_2)_2]$.^[171b]

Unter Zuhilfenahme der P–O-Bindungslängen lässt sich ein erhöhter Einfachbindungscharakter in den Calciumphosphiniten im Vergleich zum DMPO erfassen, was zusätzlich zur Koordination über das Sauerstoffatom für eine Lokalisation der anionischen Ladung am Sauerstoffatom spricht. In dieser mesomeren Struktur befindet sich ein freies Elektronenpaar am Phosphoratom, was infolge des größeren Raumanspruchs dieses Elektronenpaares eine Stauchung des $\text{C}_{\text{Ar}}\text{–P–C}_{\text{Ar}}$ -Bindungswinkels sowie eine Verlängerung der P–C_{Ar}-Bindung bewirkt.

Der erhöhte Raumbedarf der Mesitylgruppen gegenüber den Phenylgruppen zeigt im Rahmen der Standardabweichungen keine signifikanten Auswirkungen auf die P–O- und Ca–O-Distanzen. Demgegenüber kann für das *ipso*-C-Atom der Mesitylgruppierungen ein größerer Abstand zum Phosphoratom (P–C_{Ar}) erfasst werden als es für Phenylgruppen der Fall ist.

Die erhaltenen Kronenether-Addukte der Calciumphosphinite zeichnen sich, ähnlich wie die Kronenether-Addukte der Kaliumphosphinite, durch eine hohe Langzeitstabilität und eine relativ geringe Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff aus, was sie diesbezüglich für katalytische Anwendungen prädestiniert. Ungeachtet dessen stellt die geringe Löslichkeit in aprotischen Lösungsmitteln einen erheblichen Nachteil dieser Verbindungen dar. Beispielsweise ist die Herstellung von Stammlösungen aus den einheitlichen kristallinen Feststoffen dieser Verbindungen auf geringe Konzentrationen ($c_{\max} \approx 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, R.T.) beschränkt. Aufgrund der geringen Löslichkeit der kristallinen Substanzen, waren NMR-spektroskopische Daten lediglich aus den amorphen Feststoff zugänglich.

Wie zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, stellt die Methode der Salzmetathese einen Zugangsweg dar, welcher die exakte Einhaltung der Stöchiometrie erfordert. So kann ein Überschuss an Anionen in Bezug auf die Erdalkalimetallionen zu einer Bildung von at-Komplexen, wie sie für Amide und Methanide des Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} bekannt sind, führen.^[193] Ungeachtet dessen sind bis zum heutigen Zeitpunkt keine at-Komplexe der Erdalkalimetallphosphinite in der Literatur beschrieben worden. Aus diesem Grund wurden Untersuchungen zur Zusammensetzung der Reaktionsmischungen von $(\text{thf})\text{K}(\text{OPMe}_2)$ (**KA**) und CaI_2 in den stöchiometrischen Verhältnissen **KA** : $\text{CaI}_2 = 1:1$, $2:1$, $3:1$ und $4:1$ in THF durchgeführt. Dabei wurden zur Wahrung der Vergleichbarkeit identische Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Lösungsmittel, Konzentrationen, Reaktionszeit und analoge Aufreinigungsschritte gewählt. Ein Ausschnitt der so erhaltenen ^1H -NMR-Spektren ist in Abbildung 49 gezeigt.

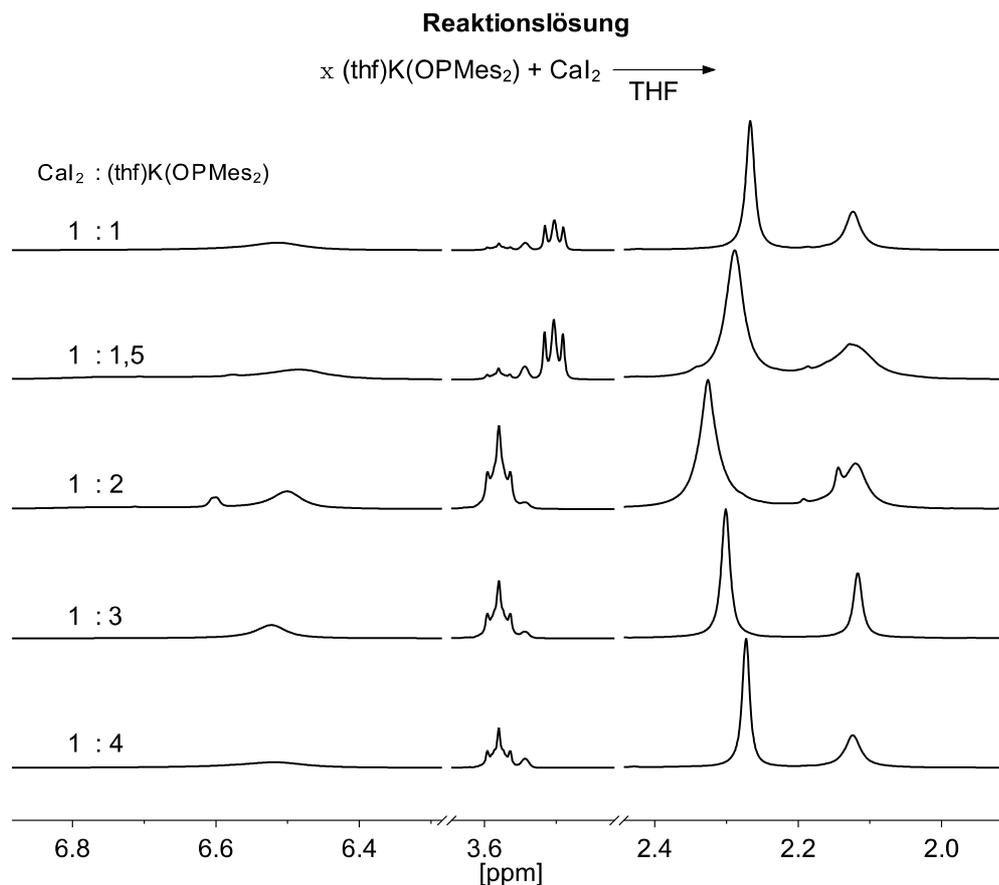


Abbildung 49: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 400,13 MHz, 297 K) der Filtrate der Reaktionslösung von x Äq. **KA** und 1 Äq. CaI_2 in THF. $x = 1, 1,5, 2, 3, 4$.

Es ist auffällig, dass sich die Zusammensetzung der Reaktionslösungen unterscheiden, aber eine exakte Aussage über die Molekülgestalt nicht vorgenommen werden kann.

Bedingt durch die Komplexität der NMR-Spektren der Reaktionslösungen wurden Versuche unternommen, Einkristalle aus den Reaktionslösungen zu erzeugen, um mit Hilfe der Röntgenkristallstrukturanalyse detaillierte Kenntnisse der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches zu erlangen. Die aus den etherischen Lösungen (THF, THP, Et_2O) isolierten kristallinen Feststoffe besaßen keine ausreichende Güte für Röntgenbeugungsexperimente, sodass die Reaktionslösung von 1 Äq. CaI_2 und 4 Äq. **KA** mit *n*-Hexan extrahiert wurde, um eventuell einen lösungsmittelfreien Metallkomplex zu isolieren (Abbildung 50).

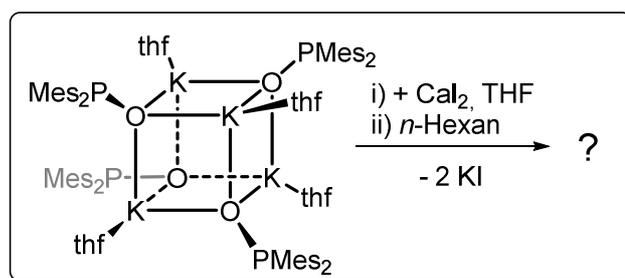


Abbildung 50: Schema zur Umsetzung von 4 Äq. **KA** mit 1 Äq. CaI_2 in THF und Extraktion der Reaktionslösung mit *n*-Hexan.

Nach Reduktion des *n*-Hexan-Extrakttes auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Volumens schied sich ein gelblicher, amorpher Feststoff ab, welcher aus der Mutterlauge (60 °C) rekristallisiert werden konnte. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der isolierten, gelben Kristalle ist in Abbildung 51 dargestellt und weist zwei breite Resonanzen bei 10,1 und 95,2 ppm auf, was auf einen dynamischen Prozess wie z.B. Isomerisierungen des Komplexes oder auch eine Säure-Base-Reaktion hinweisen kann. Mit einer chemischen Verschiebung von etwa 10 ppm befindet sich eines der beobachteten Signale im charakteristischen Verschiebungsbereich von vierfach koordinierten Phosphoratomen (λ^4) wie in DMPO. Das Phosphanoxid kann durch partielle Hydrolyse durch Spuren von Wasser während der Synthese (CaI_2) oder im Verlauf der Filtration (Kieselgur) entstanden sein. Die zweite Resonanz bei etwa 95 ppm kann, durch die vorangegangene Charakterisierung von s-Block-Metallphosphiniten (vgl. Abschnitt 2.1.5), einem über das Sauerstoffatom koordinierten Phosphinitium zugeordnet werden. Das Verhältnis der beiden Phosphorverbindungen konnte mittels Integration des ^{31}P -NMR-Spektrums bestimmt werden und beträgt etwa 4 : 1 (Mes_2PO^- : $\text{HP}(\text{O})\text{Mes}_2$).

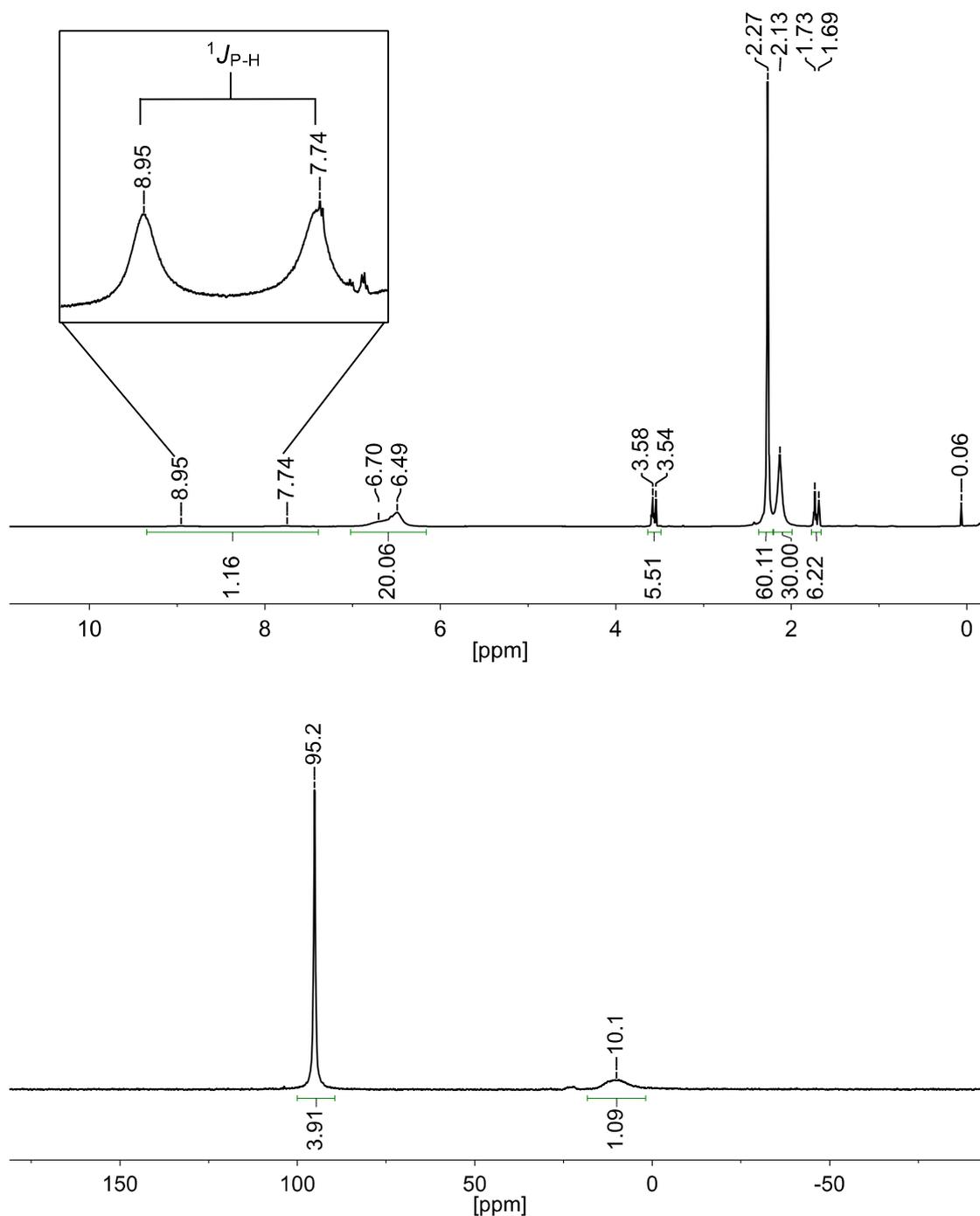


Abbildung 51: **oben:** ^1H -NMR-Spektrum ($[\text{D}_8]$ THF, 400,13 MHz, 297 K) des Filtrates der Reaktionslösung von 1 Äq. $(\text{thf})\text{K}(\text{OPMe}_2)$ und 2 Äq. CaI_2 in THF.
unten: ^{31}P -NMR-Spektrum ($[\text{D}_8]$ THF, 161,98 MHz, 297 K) des Filtrates der Reaktionslösung von 1 Äq. $(\text{thf})\text{K}(\text{OPMe}_2)$ und 2 Äq. CaI_2 in THF.

Im Zuge der Auswertung des ebenfalls in Abbildung 51 präsentierten, ^1H -NMR-Spektrums konnten diese Informationen bestätigt werden. Im Gegensatz zu dem ^{31}P -NMR-Spektrum (Abbildung 51, **unten**) kann hier eine aufgelöste $^1J_{\text{P-H}}$ -Kopplung des phosphorgebundenen Wasserstoffatoms registriert werden. Dementsprechend scheint das Phosphanoxid Bestandteil des Metallkomplexes zu sein und einem dynamischen Gleichgewicht zu unterliegen. Um eine Reproduzierbarkeit der Synthese dieses Phosphanoxid-Adduktes zu gewährleisten, wurde eine frisch hergestellte Charge an **KA** mit CaI_2 (mittels IR-Spektroskopie auf Wasserfreiheit geprüft) versetzt und nach einigen Stunden Rühren bei R.T. durch eine mit ausgeheiztem Kieselgur belegte Schlenkfritte filtriert. Das erhaltene THF-Addukt des vermeintlichen Kalium-Calcates wurde anschließend in THF mit DMPO versetzt, die entstandene Reaktionslösung zur Trockene eingengt und mit *n*-Hexan extrahiert (Abbildung 52). Nach Reduktion des Volumens der klaren *n*-Hexan-Lösung kam es zur Bildung eines amorphen, farblosen Feststoffs, welcher aus der Mutterlauge (60 °C) rekristallisiert wurde. Die NMR-spektroskopischen Parameter der isolierten, gelben Kristalle sind mit denen der zuvor isolierten Verbindung identisch.

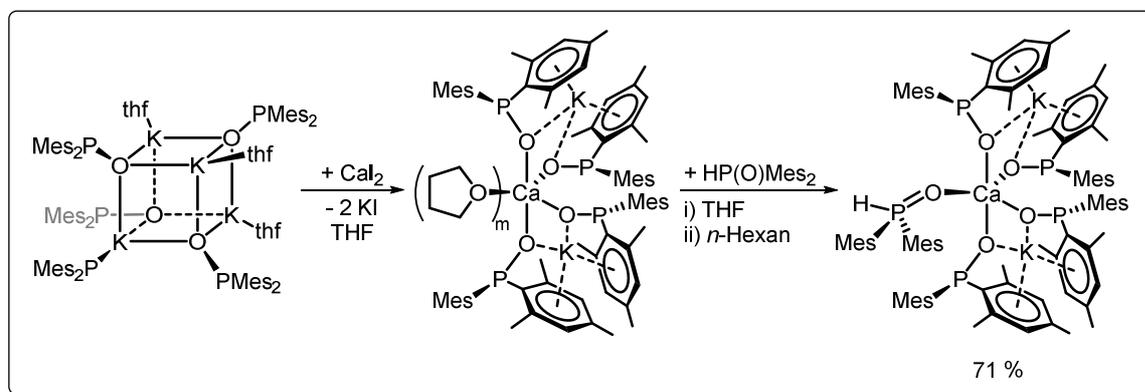


Abbildung 52: Schema zur Synthese von $[(\text{HP}\{\text{O}\}\text{Mes}_2)\text{K}_2\text{Ca}(\text{OPMes}_2)_4]$ (K_2Ca).

Weitere Informationen zur Zusammensetzung der isolierten Verbindung konnten aus den NMR-Spektren nicht entnommen werden, weshalb eine Röntgeneinkristallstruktur-analyse vorgenommen wurde. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 53 dargestellt und repräsentiert die erste auf phosphorhaltigen Anionen basierte Calciatstruktur.

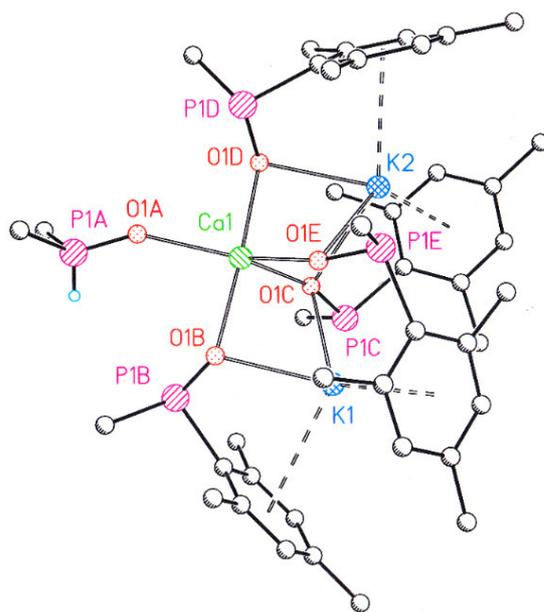
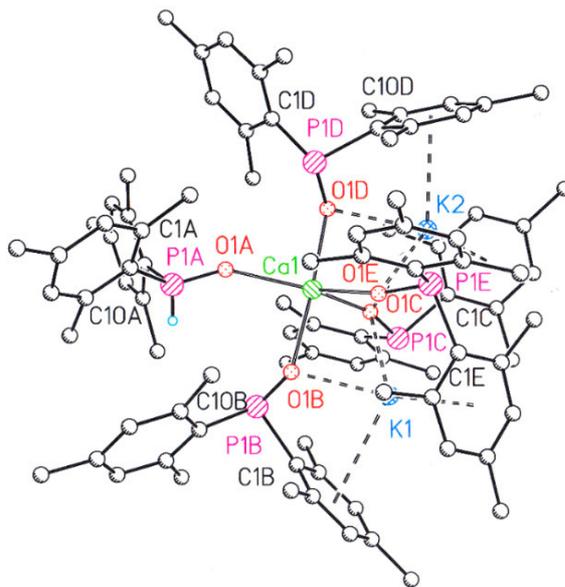


Abbildung 53: **oben:** Molekülstruktur und Beschriftungsschema von $[(\text{HP}\{\text{O}\}\text{Mes}_2)\text{K}_2\text{Ca}(\text{OPMes}_2)_4]$ (K_2Ca). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, mit Ausnahme des phosphorgebundenen Wasserstoffatoms des Phosphanoxides, nicht abgebildet.

unten: Reduzierte Darstellung der Molekülstruktur und Beschriftungsschema von $[(\text{HP}\{\text{O}\}\text{Mes}_2)\text{K}_2\text{Ca}(\text{OPMes}_2)_4]$ (K_2Ca). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, mit Ausnahme des phosphorgebundenen Wasserstoffatoms des Phosphanoxides, nicht abgebildet und für einige Mesitylgruppen nur das *ipso*-C-Atom dargestellt.

Der Calciatkomplex der Summenformel $[(\text{HP}\{\text{O}\}\text{Mes}_2)\text{K}_2\text{Ca}(\text{OPMes}_2)_4]$ besitzt ein Calcium(II)-Zentrum, welches in einer verzerrt trigonal bipyramidalen Umgebung vier anionische Phosphinitliganden und ein Phosphanoxid, koordiniert. Dabei befinden sich zwei Phosphinitliganden in apikaler und zwei wie das Phosphanoxid, in äquatorialer Position der trigonalen Bipyramide. Die K^+ -Ionen weisen eine verzerrt trigonal bipyramidale Umgebung auf, in welcher jeweils ein apikales Sauerstoffatom und die zwei äquatorialen Sauerstoffatome der trigonalen Bipyramide koordiniert werden. Die Absättigung der restlichen Koordinationsstellen erfolgt durch η^6 -Wechselwirkungen mit dem aromatischen π -System der Mesitylgruppen. Eine Aufstellung ausgewählter Strukturparameter im Vergleich mit den Kronenether-Addukten von Kalium- (**KD**) und Calciumdimesitylphosphinit (**CaB**) findet sich in Tabelle 12.

	KD	CaB	K₂Ca
			P1A–O1A 1,4649(19)
			P1B–O1B 1,5701(19) (ap.)
P–O [Å]	1,509(3)	1,5590(16)	P1C–O1C 1,5723(17) (äqu.)
			P1D–O1D 1,5741(18) (ap.)
			P1E–O1E 1,5649(19) (äqu.)
			Ø P1A–C _{Ar} 1,823
P–C _{Ar} [Å]	Ø 1,876	1,872(2)	Ø P1B–C _{Ar} 1,872 (ap.)
		1,880(2)	Ø P1C–C _{Ar} 1,870 (äqu.)
			Ø P1D–C _{Ar} 1,871 (ap.)
			Ø P1E–C _{Ar} 1,868 (äqu.)
			Ca–O1A 2,3314(18)
			Ca–O1B 2,2980(18) (ap.)
M–O [Å]	2,577(3)	2,1982(15)	Ca–O1C 2,2902(16) (äqu.)
			Ca–O1D 2,2850(18) (äqu.)
			Ca–O1E 2,2628(18) (äqu.)
			P1A 110,79(13)
∠ C _{Ar} –P–C _{Ar} [°]	99,34(14)	99,87(9)	Ø P1B – P1E 102,993

Tabelle 12: Vergleich ausgewählter Bindungslängen und Bindungswinkel der Molekülstrukturen von [(18-Krone-6)K(OPMes₂)] (**KD**), [(HP{O}Mes₂)K₂Ca(OPMes₂)₄] (**K₂Ca**) und [(18-Krone-6)Ca(OPMes₂)₂] (**CaB**). äqu. = äquatoriale Position; ap. = apikale Position.

Die Abstände der apikalen und der äquatorialen Sauerstoffatome der Phosphiniten zum Calciumion (Ca–O) unterscheiden sich nur geringfügig und liegen in einem Bereich zwischen 2,2628(18) und 2,298(18) Å. Im Kontrast dazu kann, durch geringere Anziehung des neutralen Sauerstoffatoms des Phosphanoxides, eine größere Entfernung zum Calciumion beobachtet werden. Zusätzlich werden für die Phosphinitliganden kürzere P–O-Bindungslängen als im Phosphanoxid verzeichnet. Dabei weisen äquatoriale und apikale Phosphiniten untereinander im Rahmen der Standardabweichung keine signifikanten Unterschiede auf. Diese Beobachtung kann als Folge der stärkeren Abstoßung des freien Elektronenpaares mit der negativen Ladung des Sauerstoffatoms im Anion interpretiert werden, was in Einklang mit der Verringerung der P–O-Bindungsordnung steht. Die ermittelten Winkel, welche die phosphorgebundenen aromatischen Reste zueinander einnehmen (∠C_{Ar}–P–C_{Ar}),

sind erwartungsgemäß für die Phosphinitationen kleiner als im Phosphanoxid. Diese Beobachtung kann durch den erhöhten Raumanpruch des freien Elektronenpaares am Phosphoratom im Anion begründet werden.

Unter Zuhilfenahme der durchgeführten Studien zur Synthese von Calciumphosphiniten konnte gezeigt werden, dass eine gezielte Synthese von verschiedenen Addukten (THF, 18-Krone-6) zum einen durch Salzmetathese von etherischen Addukten der Kaliumphosphinite mit CaI_2 (Abbildung 54, Methode **c** + **d**) und zum anderen durch Metallierung von Phosphanoxiden mit Hilfe von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{N}\{\text{SiMe}_3\}_2)_2]$ (Abbildung 54, Methode **a**) erfolgen kann. Ferner konnte gezeigt werden, dass bei Durchführung von Metathesereaktionen auf die strikte Einhaltung der nötigen Stöchiometrie zu achten ist. Wird ein Verhältnis von Kaliumphosphinit zu CaI_2 von 2 zu 1 gewählt, kann eine Calciumdiphosphinitspezies erhalten werden (**c** in Abbildung 54). Dagegen führt ein Überschuss an Kaliumphosphinit (4:1-Stöchiometrie) zur Bildung eines Dikalium-Calciates. Dieses Calciat kann als THF-Addukt und Phosphanoxid-Addukt isoliert werden, wobei ein vollständiger Austausch der THF-Moleküle durch ein Molekül Phosphanoxid in *n*-Hexan erfolgen kann. Darüber hinaus konnte auch ohne Zugabe von DMPO die Ausbildung des Phosphanoxid-Adduktes des Calciats beobachtet und ein kristalliner Feststoff identischer Zusammensetzung isoliert werden. In diesem Fall stammt das komplexierte DMPO vermutlich aus partieller Hydrolyse der Phosphinitationen durch Spuren an Wasser. In Abbildung 54 ist eine schematische Übersicht der durchgeführten Synthesen unter Angabe der ermittelten oder vermuteten Molekülstrukturen der Verbindungen sowie den verwendeten Reaktionsbedingungen angeführt.

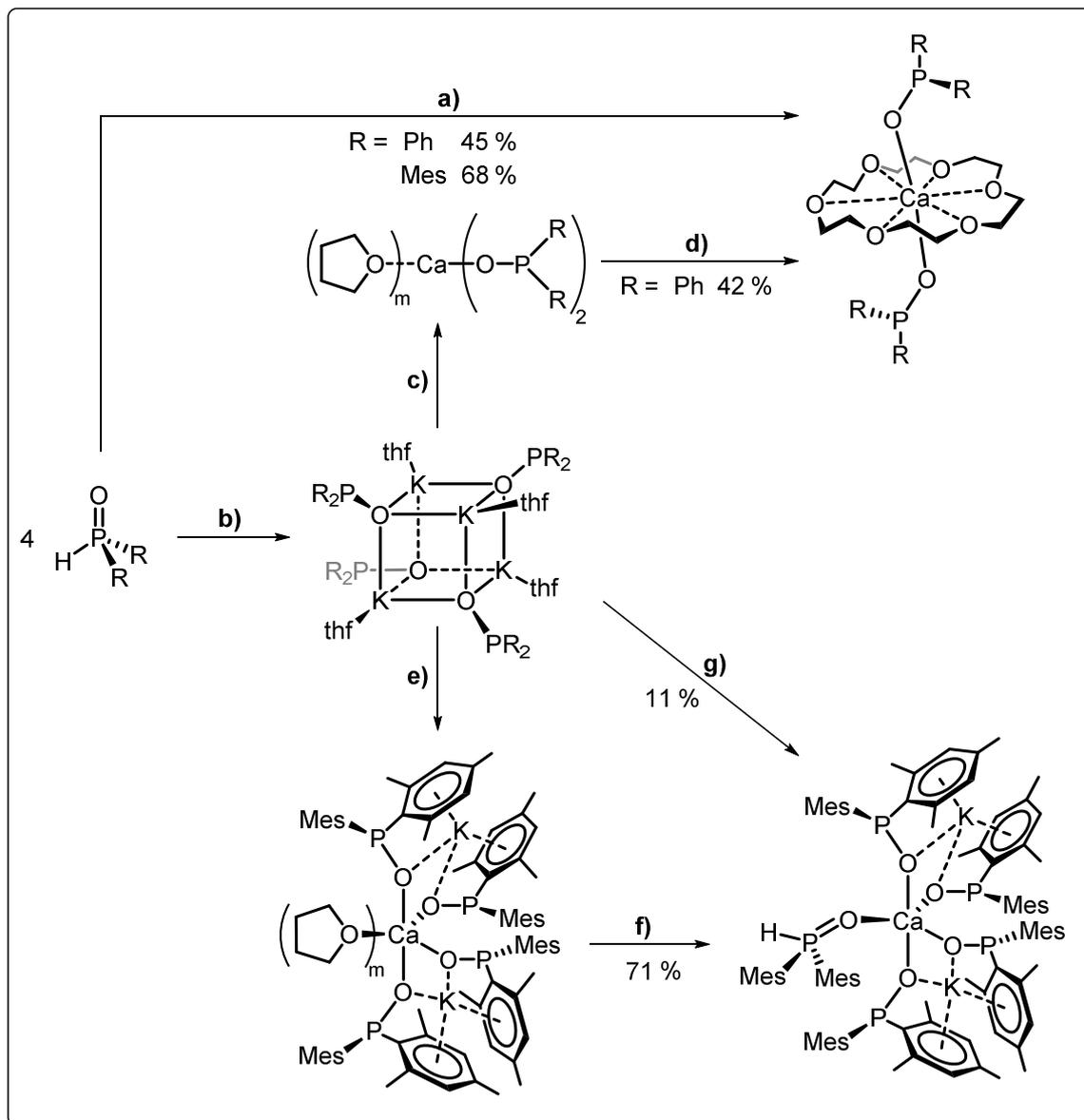


Abbildung 54: Übersicht der Synthese von Koordinationsverbindungen des Calciums mit Phosphiniten.

a) 2 Äq. $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{N}\{\text{SiMe}_3\}_2)_2]$; 1,1 Äq. 18-Krone-6; R.T.; THF / THP. **b)** KH (Überschuss); R.T.; THF. **c)** 2 Äq. CaI_2 ; R.T.; THF. **d)** 1,1 Äq. 18-Krone-6; R.T.; THF. **e)** 1 Äq. CaI_2 ; R.T.; THF. **f)** 1 Äq. HP(O)Mes_2 ; R.T.; *n*-Hexan. **g)** partielle Hydrolyse, *n*-Hexan.

2.2.4) Synthese und Charakterisierung von Strontiumphosphiniten

Die vorausgegangenen Studien zur Synthese und dem Koordinationsverhalten der Phosphinitkomplexe der leichten Erdalkalimetallionen werfen die Frage auf, ob ein Wechsel zu Strontiumionen aufgrund des größeren Ionenradius und damit einhergehender geringerer Härte zu einer Änderung des Koordinationsverhaltens und einer unterschiedlichen Reaktivität führt. Neben dem potenziell unterschiedlichen Koordinationsverhalten, welches die Nukleophilie der Phosphiniten bestimmt, können Strontiumionen durch ihre Größe leicht mit π -Elektronen wie sie in zahlreichen ungesättigten organischen Molekülen vorhanden sind, wechselwirken. Diese Wechselwirkung kann zu einer Polarisierung organischer Substrate führen, was diese für Funktionalisierungsreaktionen aktiviert. In der Konsequenz wurden Versuche zur Herstellung von Strontiumphosphiniten definierter Zusammensetzung unternommen. Als potenzielle Zugangswege kommen hierbei in Analogie zu den Calciumphosphiniten die Metallierung und Salzmetathesereaktionen in Betracht. Bedingt durch die kommerzielle Verfügbarkeit von SrI_2 und Kenntnis der Zusammensetzung von Kaliumphosphiniten wurde ausschließlich die Salzmetathese verwendet.

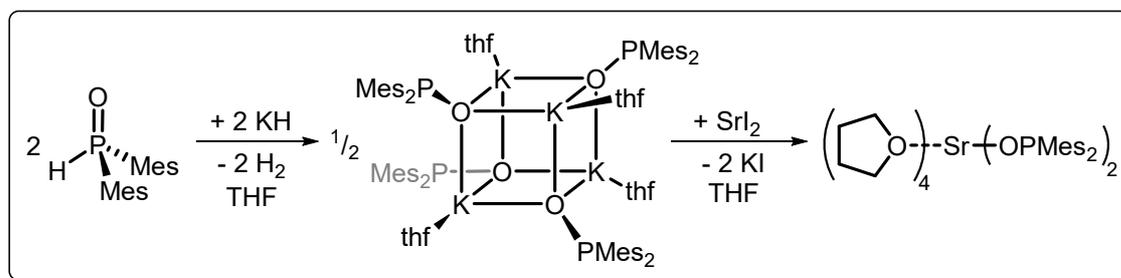


Abbildung 55: Übersicht zur Synthese von $[(\text{thf})_4\text{Sr}(\text{OPMes}_2)_2]$ ausgehend von HP(O)Mes_2 .

Zu diesem Zweck wurden 2 Äq. frisch hergestelltes **KA** bei R.T. mit 1 Äq. SrI_2 in THF versetzt (Abbildung 55). Nach einigen Stunden Rühren bei R.T. wurde die Reaktionslösung durch Filtration vom gebildeten, farblosen Feststoff (KI) abgetrennt und das Volumen des Filtrates reduziert, bis sich ein amorpher, gelber Feststoff abschied. Der ausgefallene Feststoff wurde aus der Mutterlauge ($60\text{ }^\circ\text{C}$) rekristallisiert, wobei sich nach langsamen Abkühlen auf R.T. gelbe Kristalle bildeten, welche nach Abtrennung mittels Filtration und Waschen mit *n*-Hexan NMR-spektroskopisch untersucht wurden. Das erhaltene ^{31}P -NMR-Spektrum ist in Abbildung 56 zu erkennen und weist mit 97,3 ppm eine Erdalkalimetallphosphinite für charakteristische Resonanz auf.

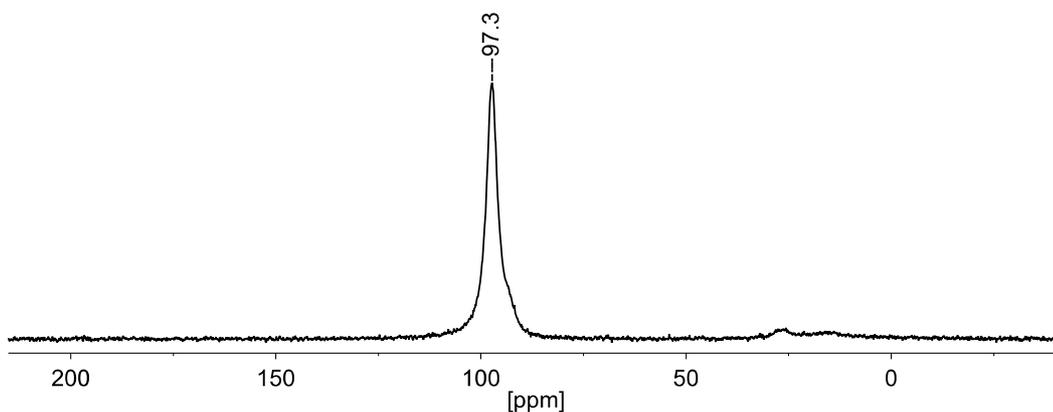


Abbildung 56: ^{31}P -NMR-Spektrum ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 162,02 MHz, 297 K) von kristallinem $[(\text{thf})_4\text{Sr}(\text{OPMe}_2)_2]$ (**SrA**).

Die verzeichnete ^{31}P -NMR-Verschiebung der isolierten Verbindung lässt auf eine Koordination der Phosphiniten ähnlich zu den synthetisierten Calciumphosphiniten schließen. Durch Übersichten der Mutterlauge der Rekristallisation mit *n*-Hexan konnten gelbe, prismatische Einkristalle erzeugt werden, welche mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Die ermittelte Molekülstruktur der mononuklearen Verbindung $[(\text{thf})_4\text{Sr}(\text{OPMe}_2)_2]$ (**SrA**) ist in Abbildung 57 dargestellt und eine Auswahl an Strukturparametern in Tabelle 13 aufgelistet.

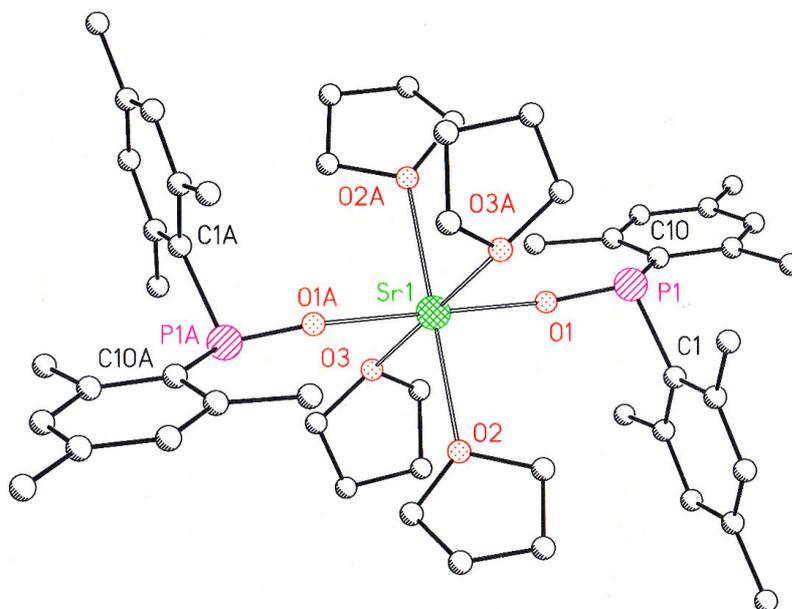


Abbildung 57: Molekülstruktur und Beschriftungsschema von $[(\text{thf})_4\text{Sr}(\text{OPMe}_2)_2]$ (**SrA**). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Durch Symmetrie erzeugte Atome sind mit „A“ gekennzeichnet.

	HP(O)Mes ₂	CaB	SrA
P–O [Å]	1,4910(14)	1,5590(16)	1,5682(16)
P–C _{Ar} [Å]	1,8171(18) 1,8167(18)	1,872(2) 1,880(2)	1,868(2) 1,863(2)
M–O [Å]	-	2,1982(15)	2,3858(14) 2,3859(14)
∠ C _{Ar} –P–C _{Ar} [°]	108,01(8)	99,87(9)	101,24(9)
Σ ∠(C–C–X) [°]	X = H ≈316	X = OCa ≈312	X = OSr ≈315

Tabelle 13: Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel der Molekülstrukturen von HP(O)Mes₂, $[(18\text{-Krone-}6)\text{Ca}(\text{OPMe}_2)_2]$ (**CaB**) und $[(\text{thf})_4\text{Sr}(\text{OPMe}_2)_2]$ (**SrA**).

Aus den gewonnenen Daten der P–O-Bindungslängen des **SrA** zeigt sich die Analogie zu **CaB**, da mit P–O-Abständen von 1,5682(16) Å (Sr) und 1,5590(16) Å (Ca) kein signifikanter Unterschied besteht. Ein Vergleich mit der P–O-Distanz des Phosphanoxides bestätigt den Einfachbindungscharakter der P–O-Einheit im Phosphinit. Weiterhin kann die für s-Block-Metallphosphinite typische Verzerrung der trigonalen Umgebung des Phosphoratoms, durch das freie Elektronenpaar am Phosphoratom, anhand der Stauchung des $C_{Ar}-P-C_{Ar}$ -Winkels erfasst werden. Im Übrigen werden nur geringfügig verschiedene Summen der Winkel zwischen den phosphorgebundenen Gruppen im **SrA** (315°), **CaB** (312°) als auch im verzerrt tetraedrisch umgebenen Phosphanoxides (316°) beobachtet. In der Folge konnte gezeigt werden, dass auch für größere und demzufolge nach dem HSAB-Prinzip weichere Erdalkalimetallionen einzig eine Koordination des Phosphinitions über das Sauerstoffatom (κ^1-O) verzeichnet werden kann. Diese Beobachtung ist für alle charakterisierten Phosphinit-Komplexe der Metallionen der ersten (Li^+ , Na^+ , K^+) und der zweiten Hauptgruppe (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}) zutreffend. Wird statt eines harten Sauerstoffatoms ein weiches Schwefelatom am Phosphor gebunden, ist eine Wechselwirkung des Metallions mit dem Phosphorzentrum, wie im Fall des $[(thp)K(SPPPh_2)]_\infty$ (**KE**) gezeigt, denkbar. Der Koordinationsmodus des Phosphinitions bestimmt maßgeblich die Nukleophilie des Phosphoratoms und ist damit neben der LEWIS-Acidität des Metallzentrums ein essentieller Faktor für die Reaktivität von s-Block-Metallphosphiniten. Neben dem Koordinationsmodus sind jedoch weitere Faktoren wie Substitution des Phosphoratoms und Aggregation in Lösung entscheidend für die Reaktivität von Metallphosphiniten. Der Aggregationsgrad ist zentral für die Verfügbarkeit des Metallzentrums und die elektronische Struktur des Phosphinitions, was anhand der durchgeführten Studien deutlich wurde.

Es konnte gezeigt werden, dass Alkalimetallphosphinite als Addukte monodentater Neutralliganden tetranukleare Strukturen bilden, welche vermeintlich eine räumliche Nähe der Phosphinitanionen schafft und so Disproportionierungsreaktionen ermöglicht.

Im Gegensatz dazu besitzen alle isolierten Phosphinitkomplexe des Magnesiums, Calciums und Strontiums ausschließlich eine mononukleare Struktur im

Festkörper, wenngleich für $[(\text{thp})_2\text{Mg}(\text{OPMeS}_2)_2]$ in Lösung mehrere Spezies beobachtet werden können. In Einklang mit der mononuklearen Zusammensetzung der Erdalkalimetallphosphinite zeigen diese auch über einen Zeitraum von mehreren Wochen nur geringe Konzentrationen an Phosphinaten, die aus Zersetzungsreaktionen entstehen. Es muss jedoch angemerkt werden, dass die kristallinen Kronenether-Addukte des Calciums eine sehr geringe Löslichkeit in aprotischen Lösungsmitteln besitzen, was ihren Anwendungsbereich für homogene katalytische Prozesse deutlich verringert. Die P–O-Bindungslängen zeigen dementsprechend nur eine geringe Abhängigkeit von der Größe des Metallkations und variieren geringfügig. In Übereinstimmung dazu sind alle erhaltenen s-Block-Metall-Phosphinite über das Sauerstoffatom an das Metall koordiniert und der P–O-Abstand liegt im Bereich einer Einfachbindung.

Besonders hervorzuheben ist die selektive Synthese und Charakterisierung des ersten auf Phosphoranionen basierenden Dikaliumcalciates (K_2Ca). Die THF-Coliganden dieser Calciat-Struktur können durch neutrale Phosphanoxidliganden in *n*-Hexan ausgetauscht werden, was die Donorstärke von sekundären Phosphanoxiden verdeutlicht.^[171a] At-Komplexe zeigen häufig eine höhere Reaktivität als die monometallischen Komponenten, aus denen sie bestehen.^[189a, 189b, 193b] Die Überprüfung der vermeintlich gesteigerten Reaktivität ist Teil der Betrachtungen der folgenden Kapitel 2.3 und 2.4.

2.3) s-Block-Metall-katalysierte Hydrophosphoranylierung von Heterokumulenen

Nachdem in den vorangestellten Kapiteln die Synthese und Charakterisierung von Alkali- / Erdalkalimetallphosphiniten vorgestellt wurde, soll im Verlauf des folgenden Kapitels die Verwendung dieser Verbindungen als Katalysatoren in Hydrophosphoranylierungen von Heterokumulenen thematisiert werden.

Unter Heterokumulenen versteht man Verbindungen mit mehreren Doppelbindungen, wobei mindestens eines der an den Doppelbindungen beteiligten Atome ein Heteroatom darstellt. Hierbei wird in der Literatur kontrovers diskutiert, ob Heterokumulene den Heteroallenen, also Systemen mit zwei kumulierten Doppelbindungen und mindestens einem Heteroatom, oder den Kumulenen zugeordnet werden sollten oder ob eine Betrachtung als eigenständige Stoffklasse sinnvoller ist.^[194] Eine Aufstellung der (Hetero)Allene, die im Zuge dieser Arbeit den Heterokumulenen zugeordnet werden, sowie die Formulierung ihrer mesomeren Grenzstrukturen findet sich in Abbildung 58.

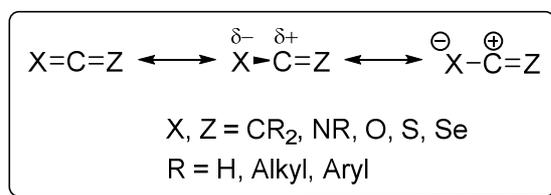


Abbildung 58: Allgemeine Darstellung von Heteroallenen und ihrer mesomeren Grenzstrukturen

Durch die allgemeine Darstellung ist ersichtlich, dass durch die große Zahl an Variationsmöglichkeiten der Heteroatome (X, Z) und der gebundenen organischen Reste (R) eine Vielzahl an Verbindungen den Heteroallenen zugeordnet werden kann. Die durchgeführten Experimente zu katalytischen Additionsreaktionen beschränkten sich auf die Verbindungsklasse der Isocyanate (X = O, Z = NR), Isothiocyanate (X = S, Z = NR) und Carbodiimide (X, Z = NR), welche mindestens ein stark elektronegatives Heteroatom enthalten. Der Elektronegativitätsunterschied zwischen Heteroatom und Kohlenstoffatom führt zur Verlagerung von Elektronendichte hin zum Heteroatom, was in einer positiven Polarisierung des Kohlenstoffatoms und im Grenzfall zur Ausbildung einer

positiven Formalladung führt. Aufgrund der Polarisierung des Kohlenstoffatoms ist ein Angriff von Nucleophilen begünstigt, weshalb in Bezug auf nucleophile Additionsreaktionen von aktivierten Substraten gesprochen werden kann.

Solche Heterokumulene lassen sich teilweise unkatalysiert durch Additionsreaktionen funktionalisieren, wenn die auf das Heterokumulene übertragene Spezies eine sehr stark nucleophile oder elektrophile Gruppierung enthält. Auf diese Weise addieren bspw. Amine mit geringem sterischen Anspruch unter stöchiometrischer Reaktionsführung an aktivierte Carbodiimide.^[15a, c] Ungeachtet dessen kann die Verwendung eines Katalysators aufgrund milderer Bedingungen, geringerer Reaktionszeit, höherer Selektivität und einfacherer Aufreinigung dennoch sinnvoll sein.

Eine Addition von Substraten geringerer Reaktivität an Heterokumulene ist ungeachtet der formal exothermen Reaktion häufig unkatalysiert nicht möglich. Gründe für das Ausbleiben der gewünschten Reaktion können die Abstoßung des freien Elektronenpaares des Nucleophils mit der Elektronendichte der Doppelbindung sowie Symmetriebeschränkungen für konzertierte Prozesse darstellen. Weiterhin weisen vierwertige P–H-Verbindungen ($P\{\lambda^4\}$) bedingt durch ihre elektronische Struktur im Vergleich zu Aminen und $P(\lambda^3)$ –H-Spezies eine geringere Nucleophilie auf, denn sie besitzen kein freies Elektronenpaar, welches zum nucleophilen Angriff an das positiviertete Kohlenstoffatom benötigt wird. Deshalb ist die Abstraktion des Protons und die Bildung eines Phosphitanions ein unausweichlicher Schritt zum Transfer dieser Substanzklasse. Beispielsweise findet unter Abwesenheit eines Katalysators keine Reaktion von $HP(E)Ph_2$ ($E = O, S$) mit Iso(thio)cyanaten und Carbodiimiden bei R.T. statt (mittlere Reaktion in Abbildung 59), weshalb oft katalytische Mengen organischer Basen,^[56d, 195] Seltenerdmetallkomplexe,^[127, 196] Übergangmetallkomplexe^[197] oder s-Block-Metallkatalysatoren^[56g, 198] der Reaktionsmischung zugesetzt werden, um anionische Phosphorspezies zu bilden. Zunächst erscheint der Einsatz von simplen organischen Basen sinnvoll. Solche katalysieren jedoch häufig die unerwünschten Di- und / oder Trimerisierung von Iso(thio)cyanaten und Carbodiimiden (Abbildung 59, **oben**).^[199]

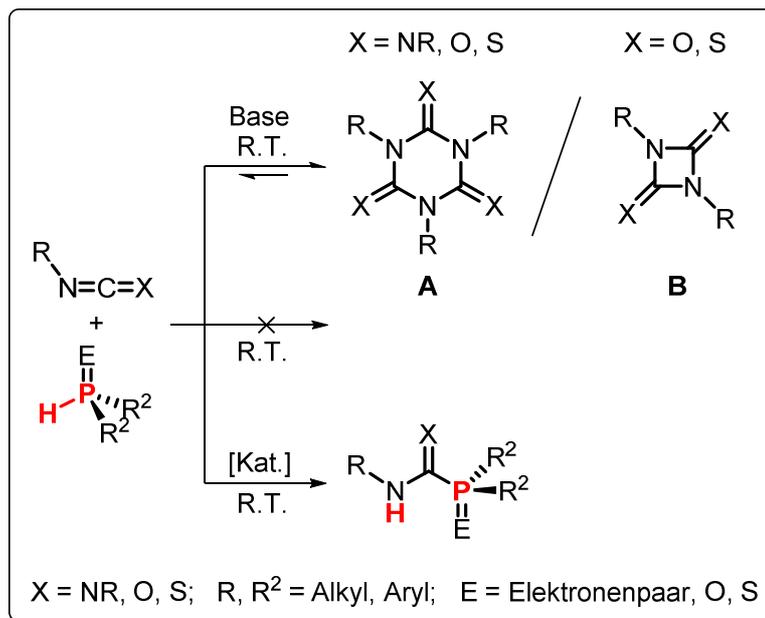


Abbildung 59: Mögliche Reaktionswege von Heterokumulenen in Anwesenheit von $\text{P}(\lambda^3)$ - bzw. $\text{P}(\lambda^4)$ -Spezies.

Die Bildung dieser Iso(thio)cyanursäuren- (**A** in Abbildung für $X = \text{O, S}$) bzw. Melaminderivate^[200] (**A** in Abbildung für $X = \text{NR}$) ist eine Gleichgewichtsreaktion, die bei niedrigen Temperaturen auf Seiten der Trimere liegt. Technisch lässt sich bei Reaktionen in der Gasphase durch hohe Temperaturen und Druckerniedrigung eine Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Seite der monomeren Heterokumulene realisieren. Dies kann jedoch für homogene Prozesse in Lösungsmitteln nicht bewerkstelligt werden, weshalb eine selektive Reaktionsteuerung mit Hilfe geeigneter Katalysatoren unabdingbar ist.

Vorangegangene Untersuchungen demonstrierten, dass eine Hydrophosphoranylierung von Iso(thio)cyanaten mittels $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{PPh}_2)_2]$ möglich ist.^[198b] In diesem Zusammenhang konnte gezeigt werden, dass eine Säure-Base-Reaktion von $\text{HP}(\text{O})\text{Ph}_2$ und Ph_2P^- -Ionen, wie sie in Abbildung 60 angeführt ist, zur Bildung eines Calciumphosphinitkomplexes und HPPh_2 führt.

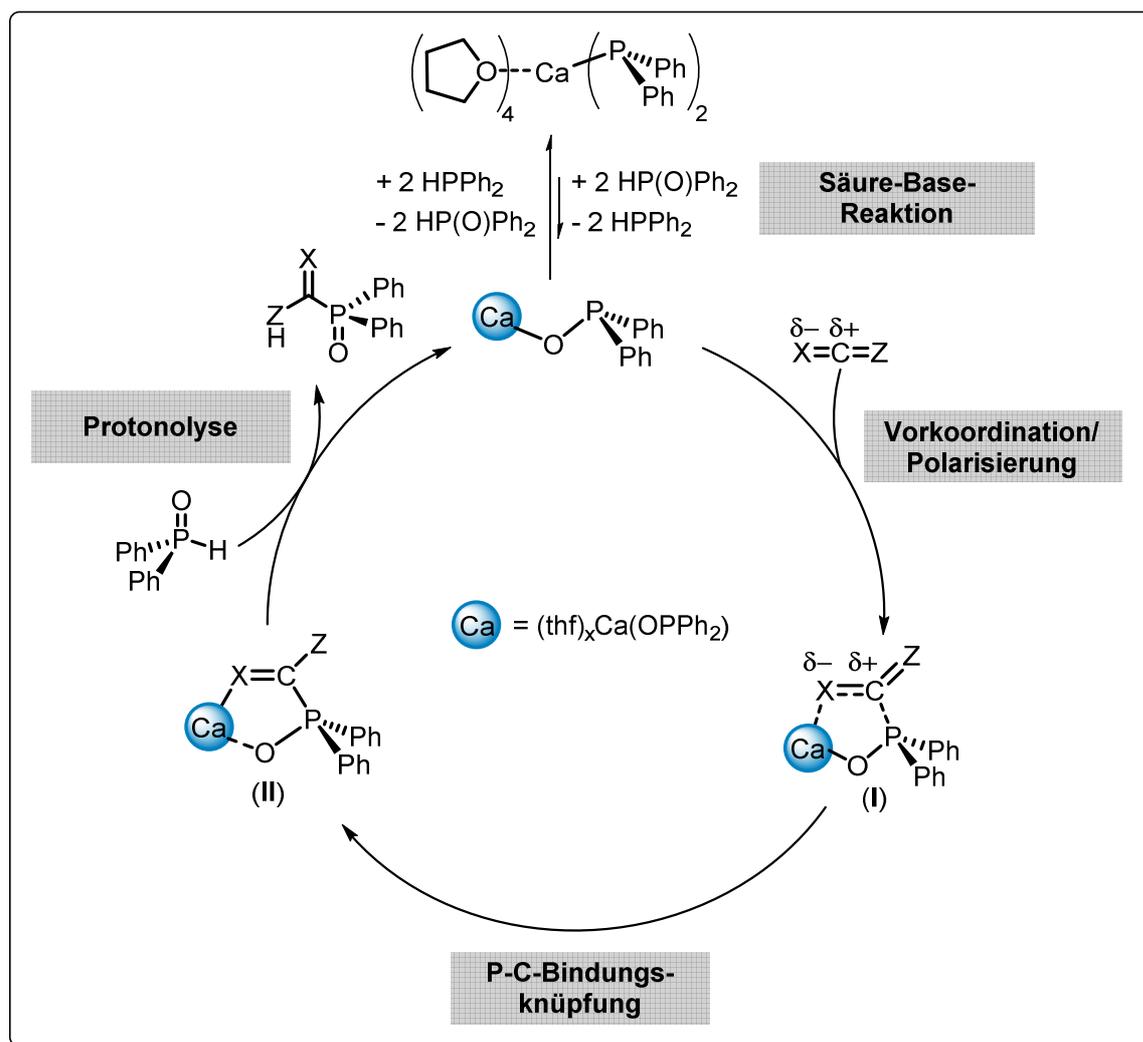


Abbildung 60: Vorgeschlagener Mechanismus der katalytischen Ca-vermittelten Hydrophosphoranylierung von Iso(thio)cyanaten.^[198b]

Das entstandene Calciumphosphinit koordiniert das entsprechende Heterokumulenen und aktiviert dieses durch Polarisierung. Darauf erfolgt ein nucleophiler Angriff des Phosphors am Kohlenstoffatom, wodurch eine neue P-C-Bindung geknüpft wird. Das entstehende Phosphoryl(thio)formamidat wird durch Phosphanoxido oder evtl. auch durch Phosphan protoniert und vom Metallzentrum abgespalten, wodurch die aktive katalytische Spezies zurückgebildet wird. Angesichts der Tatsache, dass die Realisierbarkeit des gesamten katalytischen Kreislaufs abhängig von den einzelnen Teilschritten ist, wurde zur Erweiterung des möglichen Substratspektrums zuerst die jeweilige Kompatibilität in den Teilreaktionen getestet. Dabei ist das vorgelagerte Säure-Base-Gleichgewicht, das zur Bildung der aktiven Katalysatorspezies führt, von essentieller Bedeutung.

Die Lage des Gleichgewichts ist hierbei abhängig von den Säurestärken der eingesetzten Phosphorverbindungen, des sterischen Anspruchs der phosphorgebundenen Reste, der Aggregation des Metallzentrums und der Art des Lösungsmittels.

Um die Ausbildung des Säure-Base-Gleichgewichtes für verschiedene Phosphorspezies zu evaluieren, wurde 1 Äq. $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{PPh}_2)_2]$ mit einem Überschuss (10 Äq.) an P-H-Spezies $\text{HP}(\text{E})\text{R}^1\text{R}^2$ verschiedener Acidität sowie Sperrigkeit in $[\text{D}_8]\text{THF}$ versetzt und ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösungen wurden aufgezeichnet. Bei Betrachtung der in Abbildung 61 gezeigten NMR-Spektren wird ersichtlich, dass alle zugesetzten P-H-Verbindungen eine Säure-Base-Reaktion mit dem Calciumphosphanid eingehen und es somit zur Ausbildung eines Gleichgewichtes aus zwei korrespondierenden Säure-Base-Paaren kommt. Dieses liegt jedoch stark auf der Seite der Edukte. Die neu gebildeten Ca-P-Spezies unterscheiden sich deutlich in ihren ^{31}P -NMR-Resonanzen und liegen in den zu erwartenden Bereichen für Phosphinite R_2PO^- ($\approx 70 - 110$ ppm), Thiophosphinite R_2PS^- ($\approx 30 - 70$ ppm) und Phosphonate $(\text{RO})_2\text{PO}^-$ ($\approx 110 - 150$ ppm).^[81]

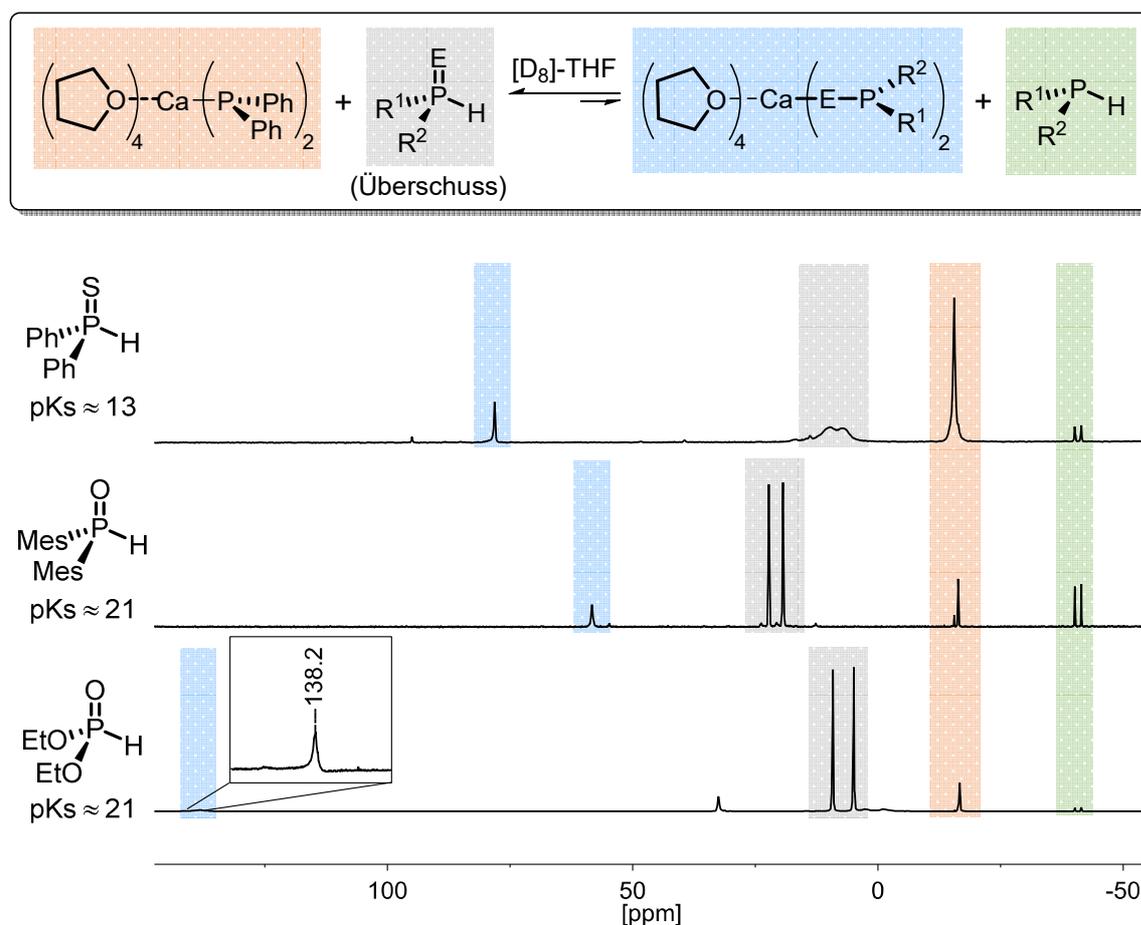


Abbildung 61: ^{31}P -NMR-Spektren der Säure-Base-Reaktionen von $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{PPh}_2)_2]$ mit 10 Äq. $\text{HP}(\text{O})\text{Mes}_2$ (**oben**), $\text{HP}(\text{S})\text{Ph}_2$ (**Mitte**) bzw. $\text{HP}(\text{O})(\text{OEt})_2$ (**unten**).^[83a, 141]

Da für die gewählten P–H-Spezies der als limitierend angesehene Schritt - Erzeugung des aktiven Katalysators - erfolgreich verzeichnet werden konnte, wurden Versuche zu katalytischen Additionen von DPSP und DMPO an Iso(thio)cyanate und Additionen von DPPO an Carbodiimide unternommen. Um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten wurden identische Bedingungen zu den veröffentlichten Umsetzungen von DPPO mit Isocyanaten verwendet (5 mol-% Kat., THF, R.T., 1,05 Äq. Heterokumulene).

Die in Abbildung 62 zusammengefassten Ergebnisse belegen die Eignung von $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{PPh}_2)_2]$ diese Übertragungen zu katalysierten. Demgegenüber werden jedoch unterschiedlich stark ausgeprägte Nebenreaktionen beobachtet, die zur Verringerung der Selektivität führen.

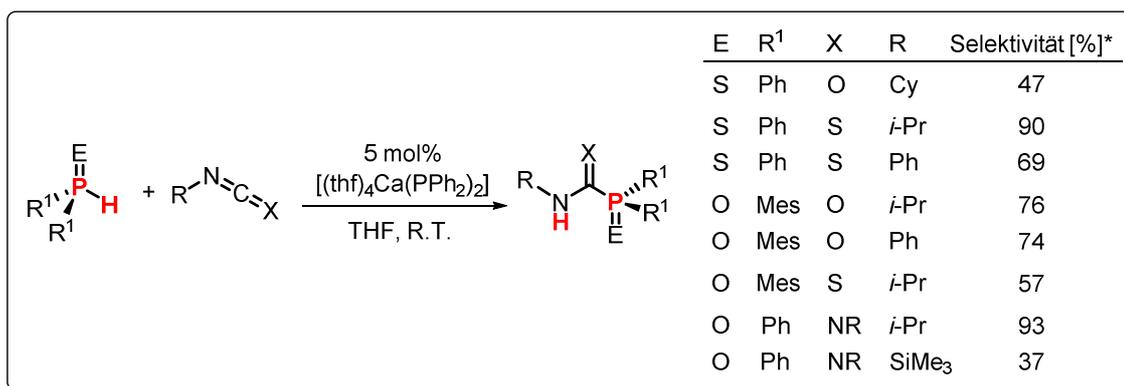


Abbildung 62: Reaktionsschema der Hydro(thio)phosphoranylierung von Iso(thio)cyanaten mit Hilfe katalytischen Mengen [(thf)₄Ca(PPh₂)₂]. * = Selektivitäten bezogen das phosphorhaltige Additionsprodukt, ermittelt durch Integration der ³¹P-NMR-Spektren der Reaktionslösungen.

Für die Übertragung von DPPO auf ein Bis(trimethylsilyl)carbodiimid konnte nur eine geringe Selektivität ($\approx 37\%$) beobachtet werden.^[201] Vielmehr wurde eine Wanderung der Trimethylsilylgruppe hin zum Sauerstoffatom des Phosphanoxides beobachtet. Die daraus resultierende Spezies Me₃Si–OPPh₂ ist die Hauptkomponente der Reaktionsmischung, was anhand des ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung (siehe Abbildung 63) ersichtlich wird. Eine genauere Betrachtung eines mechanistisch analogen Ablaufes dieser Nebenreaktion findet sich Abschnitt 2.4.

Verwendet man dagegen Diisopropylcarbodiimid kann eine selektive Bildung eines Isomerengemisches des gewünschten Produktes beobachtet werden.

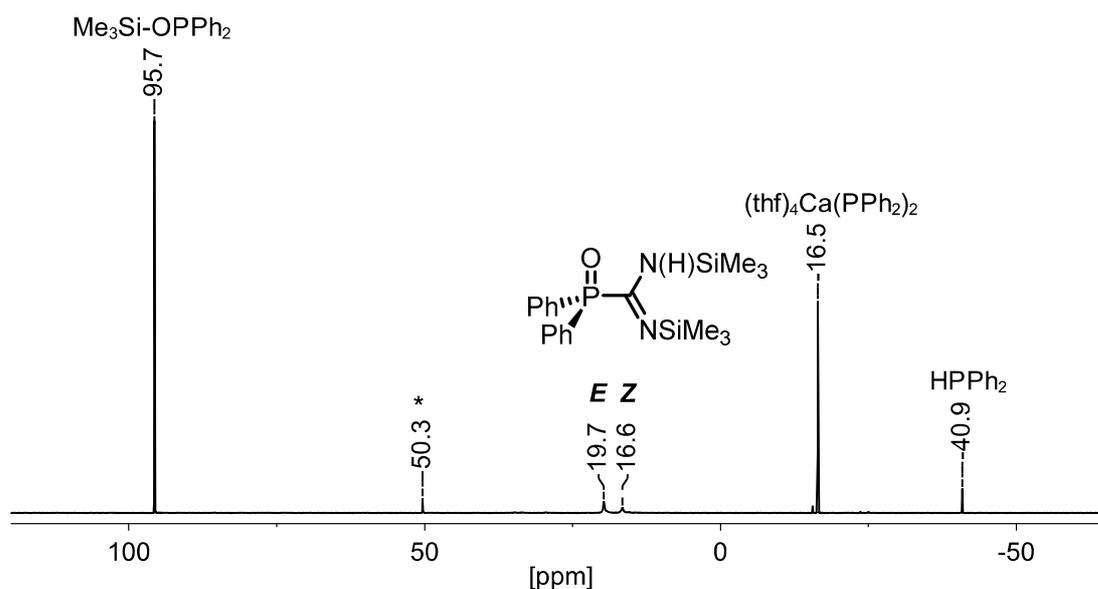


Abbildung 63: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von 1 Äq. $\text{HP}(\text{O})\text{Ph}_2$, 1,05 Äq. Bis(trimethylsilyl)carbodiimid und 5 mol-% $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{PPh}_2)_2]$ in THF nach 24 h bei R.T.
* = unbekannte Spezies.^[201]

Durch Umsetzung von DPPS mit Iso(thio)cyanaten bildeten sich zwar wie erhofft die entsprechenden Diphenylthiophosphorylthioformamide der Struktur $\text{R-NH-C(S)-P(S)Ph}_2$, allerdings wurde eine wesentlich geringere Selektivität der Reaktion im Vergleich zu den Umsetzungen mit DPPO beobachtet. Es bildeten sich phosphorhaltige Nebenprodukte, wodurch eine aufwendigere Aufreinigung notwendig und folglich geringere Ausbeuten der isolierten Verbindungen erzielt wurden. Eine Erniedrigung der Selektivität konnte ebenfalls für die Hydrophosphoranylierungsreaktionen des sterisch anspruchsvolleren DMPO verzeichnet werden. Einige der beobachteten ^{31}P -NMR-Resonanzen lassen sich den Additionsprodukten von Isocyanat und HPPPh_2 bzw. $\text{HP}(\text{O})\text{Ph}_2$ zuordnen. Daraufhin ist davon auszugehen, dass die Gleichgewichtsreaktion, welche zur Aktivierung des Katalysators notwendig ist, die Ursache für die Verschlechterung der Selektivität darstellt. Angesichts der Tatsache, dass beide anionische Spezies (Ph_2PO^- und R_2P^-) ein freies Elektronenpaar am Phosphoratom besitzen, sind formal beide Phosphor-Spezies in der Lage, einen nukleophilen Angriff zu vollführen.

In Summe ist festzuhalten, dass die Verwendung von $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{PPh}_2)_2]$ als Präkatalysator generell möglich ist, aber die Suche nach alternativen Katalysatoren angesichts der erwähnten Nebenreaktionen fortgeführt werden muss. Dabei rücken intuitiv die Metallphosphinite in den Fokus potenzieller Kandidaten, da diese die aktive Katalysatorspezies in den Reaktionen mit $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{PPh}_2)_2]$ darstellen. Laut den Untersuchungen in Abschnitt 2.1 ist die Verwendung von Kaliumphosphiniten, aufgrund der Isolier- und Charaktersierbarkeit, naheliegend. Weiterhin sind diese in verdünnten Lösungen über einen langen Zeitraum stabil. Als Vertreter der zweiten Hauptgruppe wurden an dieser Stelle Calciumphosphinite gewählt, da Calcium erhebliche Vorteile wie einen geringen Preis, gute Verfügbarkeit, leichte Herstellung und Biokompatibilität vereint.^[15a, 198b, 202]

Die s-Block-Metall-vermittelten Hydrophosphoranylierung verschiedener Heterokumulene erfolgte unter analogen Bedingungen wie bei den vorangegangenen Untersuchungen (geringer Überschuss Heterokumulene, verdünnte THF, R.T.). Es wurde jedoch eine geringere Katalysatorbeladung von 5 mol-% (an R_2PO^- -Ionen) gewählt, da keine vorlagerte Gleichgewichtsreaktion zur Bildung des aktiven Katalysators notwendig ist.

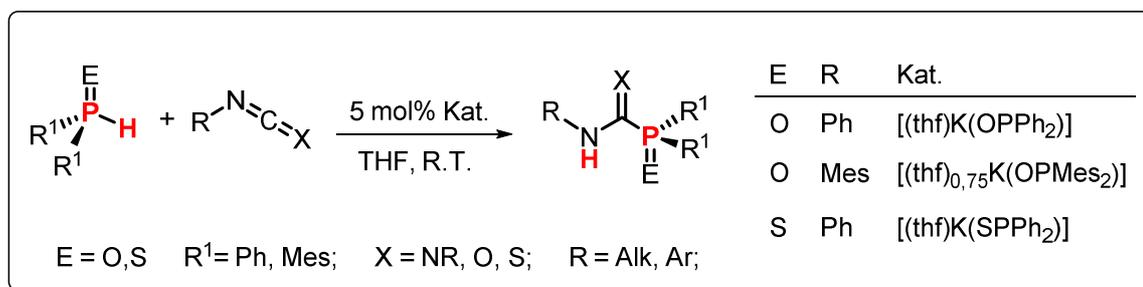


Abbildung 64: Reaktionsschema der Hydro(thio)phosphoranylierung diverser Heterokumulene mit Hilfe von Kalium(thio)phosphiniten. Die Art der Phosphorspezies bestimmt die Wahl des Katalysators.

Da wie eingangs in diesem Kapitel beschrieben die Reaktivität der Heterokumulene stark von der Polarisierung der Bindung von Kohlenstoff- und Heteroatom abhängig ist, wurden zunächst Versuche an aktivierten Substraten wie Isocyanaten ($\text{X} = \text{O}$), Isothiocyanaten ($\text{X} = \text{S}$) und Carbodiimiden ($\text{X} = \text{NR}$) unternommen (Abbildung 64). Zusätzlich wurden die Stickstoff-gebundenen Substituenten

variiert, da diese einen Einfluss auf die elektronische Struktur der kumulierten Doppelbindung und die Stabilität der intermediär gebildeten Anionen haben können. Aromatische Substituenten können, wie in Abbildung 65 angedeutet, eine zusätzliche Verstärkung der Polarisierung des Kohlenstoffatoms bewirken und somit zu einer Reaktivitätssteigerung gegenüber den Alkyl-substituierten Vertretern führen.

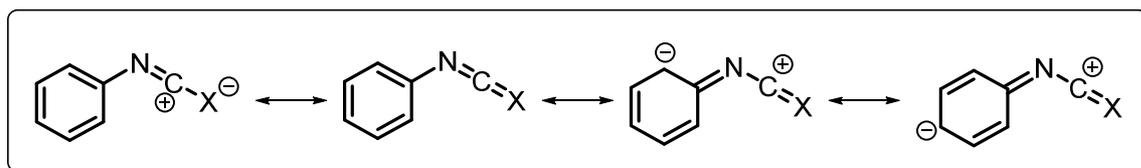


Abbildung 65: Stabilisierung der „zwitterionischen“ Grenzstruktur durch aromatische Substitution.

Ein weiterer wichtiger Faktor für den Reaktionsverlauf stellt die Polarität der P–H-Bindung des zu übertragenden Phosphanoxides / -sulfides dar, da dieses im Stande sein muss, das intermediär entstehende (Thio)phosphoryl(thio)formamidat / (Thio)phosphoryl-(thio)guanidinat zu protonieren. Folglich wurden ebenso die zu übertragenden Phosphorverbindungen in ihren elektronischen und sterischen Eigenschaften variiert. Eine Übersicht der durchgeführten Experimente unter Variation von P–H- und Kumulen-Spezies ist in Tabelle 14 angeführt.

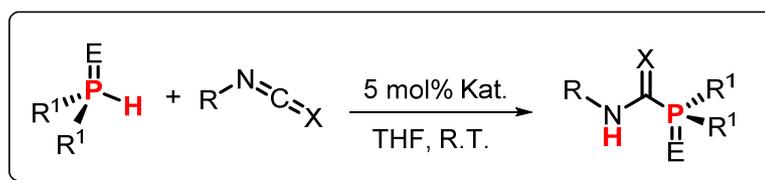


Abbildung 66: Allgemeines Reaktionsschema der durchgeführten katalytischen Hydrophosphoranylierungen an ausgewählten Heterokumulenen.

E	R ¹	X	R	Bezeichnung	t _{Rkt.} [h]	Umsatz ^{a)} [%]	Ausbeute ^{b)} [%]
O	Ph	O	<i>i</i> -Pr	Xa	3	100	69
	Ph	O	Ph	Xb	0,5	100	56
	Ph	S	<i>i</i> -Pr	Xc	0,5	100	62
	Ph	S	Ph	Xd	1	100	53
	Ph	NR	<i>i</i> -Pr	Xe	0,5	100	71
	Mes	NR	<i>i</i> -Pr	Xf	72	0	0
	Mes	NR	Cy	Xg	72	0	0
	Mes	O	<i>i</i> -Pr	Xh	42	100	79
	Mes	O	Cy	Xi	48	100	75
	Mes	O	Mes	Xj	72	80	60
	Mes	S	<i>i</i> -Pr	Xk	0,5	100	88
Mes	S	Ph	Xl	0,5	100	70	
S	Ph	NR	<i>i</i> -Pr	Xm	24	100	62
	Ph	NR	Cy	Xn	72	100	80
	Ph	O	<i>i</i> -Pr	Xo	0,5	100	82
	Ph	O	Cy	Xp	0,5	100	65
	Ph	S	<i>i</i> -Pr	Xq	1	100	78
	Ph	S	Ph	Xr	0,5	100	45

Tabelle 14: Reaktionsbedingungen für die Kaliumphosphinit vermittelten Hydrophosphoranylierung unterschiedlich substituierter Heterokumulene mit diversen P–H-Spezies. a) Umsatz der P–H-Spezies durch ³¹P-NMR-Spektroskopie bestimmt. b) isolierte Ausbeute.

Anhand der ermittelten Umsätze wird ersichtlich, dass Kalium(thio)phosphinite sehr effektiv und selektiv Additionsreaktionen von Phosphanoxiden / -sulfiden an Isocyanate und Isothiocyanate katalysieren können. Dabei werden auch sterisch anspruchsvolle Dimesitylphosphanoxide übertragen, wenngleich dafür längere Reaktionszeiten notwendig sind. Ein Transfer von DMPO auf Carbodiimide misslang, infolge sterischer Repulsion der P-gebundenen Mesitylgruppen und der *N*-Alkyl-Gruppen des Carbodiimides. DPPO und DPPS hingegen reagierten unter guten Umsätzen mit dialkylsubstituierten Carbodiimiden, wobei die Übertragungen von Phosphanoxiden häufig kürzere Reaktionszeiten benötigten.

Generell kann festgehalten werden, dass eine selektive quantitative Umsetzung von ausgewählten reaktiven und weniger aktiven Heterokumulenen mit Phosphanoxiden / -sulfiden durch Kalium(thio)phosphinite katalysiert wird.

Im Verlauf der Untersuchungen konnten weder Dimerisierungs- noch Trimerisierungsprodukte der Heterokumulene nachgewiesen werden, was sich auch in den vollständigen Umsätzen der P-H-Spezies widerspiegelte.

Die Addition an Carbodiimide verläuft unter Bildung einer Mischung beider Isomere der (Thio)phosphorylguanidine, welche unterschiedliche ³¹P-NMR-Resonanzen aufweisen. Eine Auflistung der ermittelten ³¹P-NMR-Verschiebungen und das Verhältnis der von *E*- und *Z*-Isomeren ist in Tabelle 15 zu sehen.

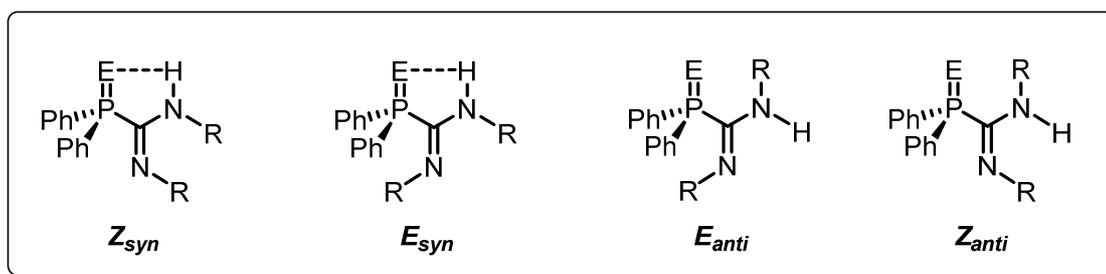


Abbildung 67: Mögliche Isomere von (Thio)phosphorylguanidinen.

E	R	Isomeren- verhältnis <i>E</i> : <i>Z</i>	$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm]		$^1J_{\text{P-C}} (\text{P-CN}_2)$ [Hz]		$\tilde{\nu}(\text{N-H}\cdots\text{E})$ [cm ⁻¹]
			<i>E</i>	<i>Z</i>	<i>E</i>	<i>Z</i>	
O	<i>i</i> -Pr	3 : 2	19,6	16,7	80,2	154,7	3277
S	<i>i</i> -Pr	1 : 1	37,1	33,6	54,1	143,5	3322
S	Cy	2 : 3	35,8	31,0	53,2	133,6	3304
Se	<i>i</i> -Pr	3 : 2 ^{a)}	23,2 ^{a)}	35,2 ^{a)}	42 ^{a)}	122 ^{a)}	b)
Se	Cy	1,3 : 1 ^{a)}	23,9 ^{a)}	35,5 ^{a)}	43 ^{a)}	123 ^{a)}	3262 ^{a)}

Tabelle 15: Übersicht ausgewählter ³¹P-NMR- / IR-spektroskopischer Parameter und die erhaltene Isomerenverteilungen der isolierten (Thio)phosphorylguanidine. Wellenzahl ($\tilde{\nu}$) der N–H-Streckschwingung im IR-Spektrum der Feststoffe. a) Daten sind der Literatur entnommen.^[203] b) Nicht in der Literatur verfügbar.

Die Ausbildung von Isomeren ist nicht auf *cis*- bzw. *trans*-Stellung an der C=N-Bindung beschränkt da auch die Stellungen des R₂P(E)-Fragmentes und des H-Atoms der NH-Gruppe variieren kann (Abbildung 67). Alle isolierten (Thio)phosphorylguanidine besitzen ausschließlich *syn*-Konfiguration, was durch die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindung zwischen N–H- und P–E-Gruppierung erklärt und durch Abgleich mit ähnlichen in der Literatur beschriebenen Verbindungen bestätigt werden kann.^[203-204] Auf diese Weise wird das Amidin-Rückgrat (N–C=N) fixiert, wodurch eine Rotation um die P–C-Bindung gehindert ist. Betrachtet man die in Abbildung 67 dargestellten *E*_{syn}- / *Z*_{syn}-Konfigurationen so wird ersichtlich, dass in den *E*-Isomeren eine räumliche Nähe zwischen der N-gebundenen Gruppe und den Phenyleinheiten

existiert, welche in früheren Untersuchungen durch Nuclear-Overhauser-Effekt-NMR-Experimente (NOE-NMR-Experimente) belegt wurde.

Die ermittelten $^1J_{P-C}$ -Kopplungskonstanten der *Z*-Isomere sind stets deutlich größer als die der entsprechenden *E*-Isomere, was aus einem erhöhten Doppelbindungsanteil der P–C(N₂)-Bindung resultieren kann. Demnach ist eine Formulierung einer vollständigen Delokalisierung über die P(E)-CNR₂-Substruktur analog zu den in Abbildung 68 verfassten Strukturformeln möglich. Ein Indiz auf den partiellen Phosphorcharakter liefert der Vergleich mit dem WITTIG-Reagenz Ph₃P=CMe₂, welches mit 123 Hz eine ähnliche große $^1J_{P-C}$ -Kopplungskonstante aufweist.^[205]

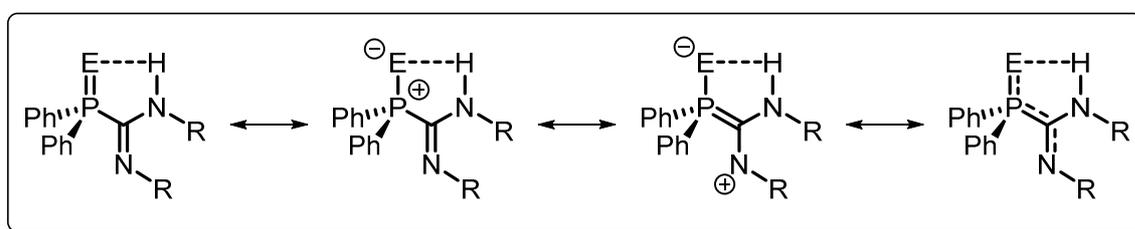


Abbildung 68: Partielle Erhöhung der P–C-Bindungsordnung durch Delokalisation der C=N-Doppelbindung in (Thio)phosphorylguanidinen.

Im Falle der (Thio)phosphorylformamide (E = O, S; X = O) offenbart mit den $^1J_{P-C}$ -Kopplungskonstanten in einem Bereich von etwa 98 Hz bis 123 Hz (Tabelle 16) sich ein ähnliches Bild. Der Tieffeldshift, den die Thiophosphorylformamide (E = S) im Vergleich zu den Phosphorylderivaten (E = O) identischer Substitution zeigen, kann als zunehmende negative Hyperkonjugation der π -Elektronendichte der P=E-Bindung in ein σ^* -Orbital des Chalkogens angesehen werden.^[81] Im Grenzfall kann dies eine Ladungsseparation mit positiver Ladung am P-Atom und negativer Ladung am Chalkogenatom zur Folge haben (II, Abbildung 69). Zusätzlich zur Positivierung des Phosphoratoms kann über eine Tautomerie (Imin-Chalkogenol-Tautomerie) eine partielle positive Ladung am α -Kohlenstoffatom der (Thio)formamideinheit induziert werden. Dies führt zur Abstoßung der positiven P- und C-Atome und somit zur Verlängerung der P–C_X-Bindung. Dieser Effekt scheint für den Fall E = S und X = S besonders stark ausgeprägt zu sein, da hier die geringsten $^1J_{P-C}$ -Kopplungskonstanten

(< 70 Hz) und ein großer Tieffeldshift der ^{31}P -NMR-Resonanzen (> 45 ppm) anzutreffen ist.

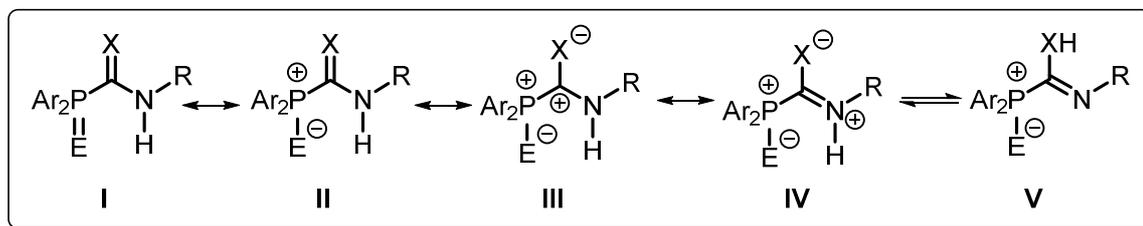


Abbildung 69: Mesomere Grenzstrukturen (I – IV) und Tautomere (I – IV & V) der (Thio)phosphoryl(thio)formamiden.

E	R ¹	X	R	$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm]	$^1J_{\text{P-C}}$ (P–C _X) [Hz]	$\tilde{\nu}(\text{N-H}\cdots\text{E})$ [cm ⁻¹]
O	Ph	O	<i>i</i> -Pr	14,8 ^{a)}	120,7 ^{a)}	3273 ^{a)}
	Ph	O	Ph	15,6 ^{a)}	122,8 ^{a)}	3178 ^{a)}
	Ph	S	<i>i</i> -Pr	20,6 ^{a)}	87,4 ^{a)}	3138 ^{a)}
	Ph	S	Ph	21,6 ^{a)}	89,6 ^{a)}	3076 ^{a)}
	Mes	O	<i>i</i> -Pr	19,7	113,5	3243
	Mes	O	Cy	23,0	113,4	3260
	Mes	O	Mes	24,0	113,8	3280
	Mes	S	<i>i</i> -Pr	28,4	77,1	3163
	Mes	S	Ph	28,9	79,3	3329
	S	Ph	O	<i>i</i> -Pr	31,4	98,2
Ph		O	Cy	31,5	98,2	3306
Ph		O	Ph	33,3	100,6	3257
Ph		S	<i>i</i> -Pr	45,0	65,1	3169
Ph		S	Ph	47,6	67,4	3140

Tabelle 16: Übersicht ausgewählter NMR- und IR-spektroskopischer Daten (Wellenzahl $\tilde{\nu}$ der NH-Funktion IR-Spektrum im Feststoff).
a) Daten in Übereinstimmung mit der Literatur.^[198b, 203a, 204]

Die durch Umkristallisieren aus MeOH erhaltenen Einkristalle der Verbindungen **Xq** und **Xr** konnten mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden. Die ermittelten Molekülstrukturen sind in Abbildung 70 dargestellt. An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass Verbindungen **Xq** und **Xr** im Gegensatz zu den identisch substituierten Phosphorylderivaten (E = O) im Festkörper ausschließlich monomer vorliegen. Das Ausbleiben einer intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung zwischen NH-Funktion und Schwefelatom kann durch die geringe Wasserstoffbrücken-Akzeptorstärke des Schwefelatoms verursacht sein. Bedingt durch die geringere Elektronegativität und größere Oberfläche des Schwefelatoms ist dessen effektives Ladung-zu-Oberfläche-Verhältnis kleiner als das des Sauerstoffatoms.^[21]

Eine Aufstellung ausgewählter Atomdistanzen zur Verdeutlichung der Bindungsverhältnisse in den isolierten Feststoffen befindet sich in Tabelle 17.

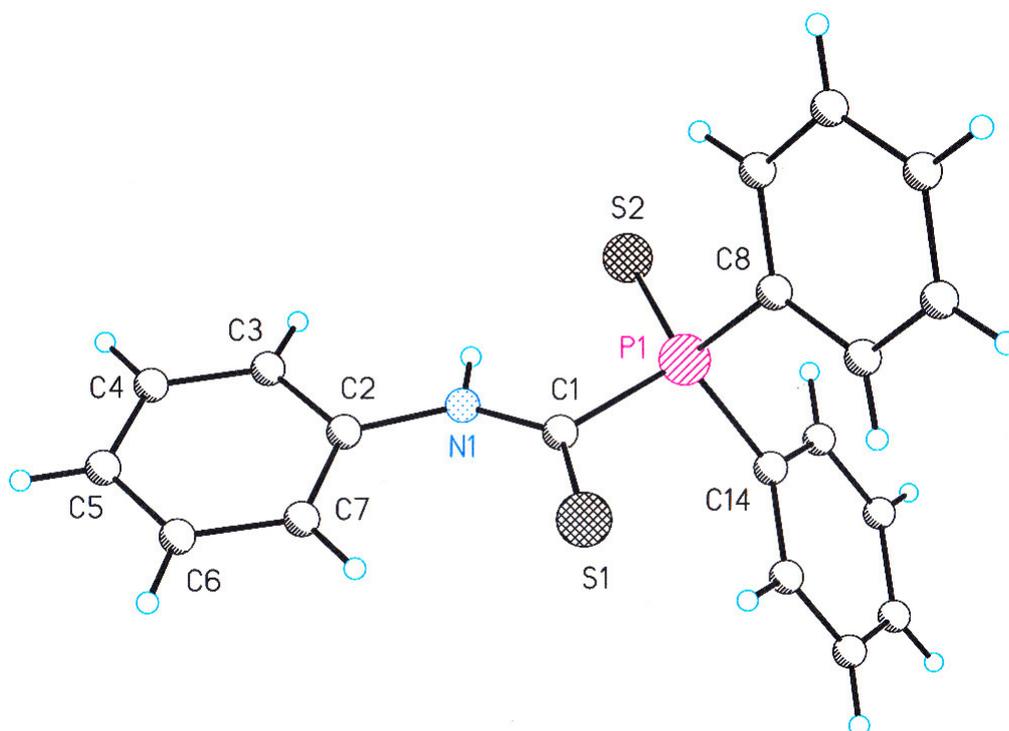
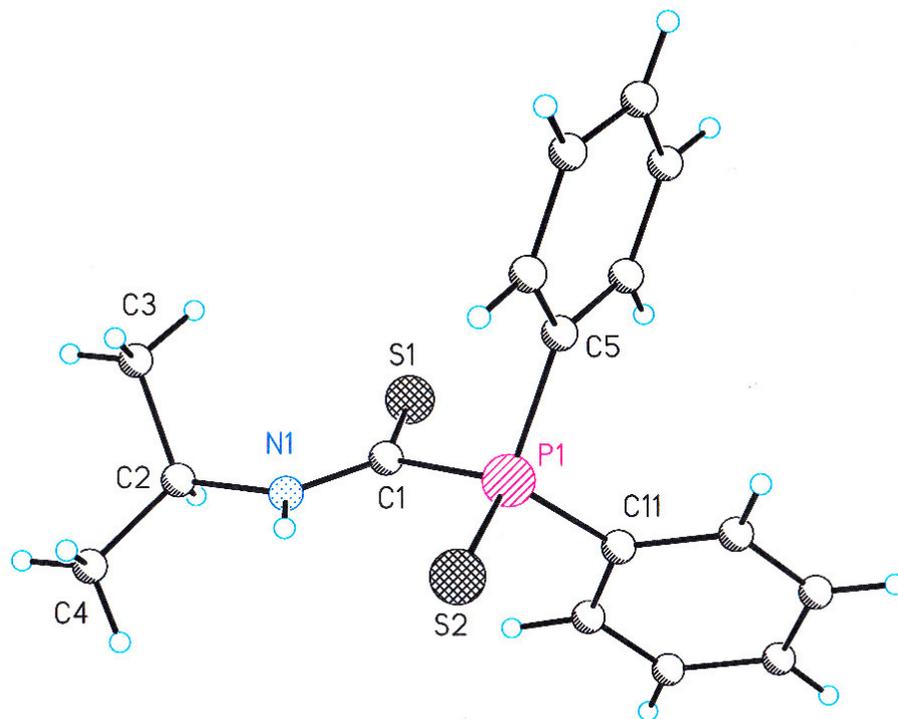


Abbildung 70: Molekülstruktur und Beschriftungsschema von **Xq** (oben) und **Xr** (unten).

	Xq	Xr	L1	L2
P=E [Å]	1,9608(5)	1,9575(6)	1,494(1)	-
P-C _S [Å]	1,866(2)	1,8714(15)	1,842(2)	-
P-C _{Ph} [Å]	Ø 1,806	Ø 1,814	Ø 1,798	-
C=X [Å]	1,660(2)	1,6491(16)	1,664(2)	1,6705(16)
N-C _S [Å]	1,318(2)	1,330(2)	1,318(2)	1,342(2)

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen der Molekülstrukturen von **Xq** und **Xr** im Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen Ph₂P(O)-C(S)-N(H)*i*-Pr (**L1**)^[198b] und Ph-C(S)-N(H)(4-Cl-C₆H₄) (**L2**).^[206]

In den ermittelten Molekülstrukturen von **Xq** und **Xr** wird ein P-S-Abstand bestimmt, welcher im Bereich einer Einfachbindung liegt. Dies bestätigt die Verschiebung der Elektronendichte aus der P-S-Bindung hin zum Schwefelatom, was mit der Trennung von negativer (S) und positiver (P) Ladung einhergeht. Dieses Phänomen kommt, wie aus großen C-S-Distanzen hervorgeht, auch in der C-S-Bindung zum Tragen, weshalb vermutlich Elektronendichte vom Stickstoffatom in Richtung des Thiocarbonylkohlenstoffatoms (C_S) verschoben wird. Im Zuge dessen werden mit etwa 1,32 und 1,33 Å C_S-N-Bindungslängen verzeichnet, die zwischen den charakteristischen Werten für C-N-Einfachbindungen (≈1,47 Å) und C-N-Doppelbindungen (≈1,22 Å) liegen.^[21] Dieses Verhalten konnte ebenfalls in früheren Analysen sowohl für phosphorylsubstituierte als auch für arylsubstituierte Thioformamide beobachtet werden.^[198b, 206]

Die durch Daten der NMR-spektroskopischen Untersuchungen aufgestellte Vermutung einer Abstoßung von positiviertem Phosphoratom und Kohlenstoffatom (C_S) wird durch den größeren Abstand P-C_S im Vergleich zu den P-C_{Ph}-Abständen gestützt. Demnach kann, wie in Abbildung 69 angedeutet, die S-C-N-Einheit als teilweise delokalisiertes Heteroallyl-System verstanden werden. Insgesamt betrachtet konnte das enorme Potential von Kalium(thio)phosphiniten als Katalysatoren für die Addition von Phosphanoxiden / -sulfiden an

Heterokumulene aufgezeigt werden. Es konnten eine deutliche Selektivitätssteigerung und geringere Reaktionszeiten im Vergleich zu den Reaktionen unter $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{PPh}_2)_2]$ -Katalyse erfasst werden. Das Ausbleiben der Gleichgewichtsreaktion aus Diphenylphosphanid und Phosphanoxid / -sulfid kann als Ursache für die Verbesserung der Reaktionsparameter angesehen werden. Die eingesetzten Kalium(thio)phosphinite stellen bereits die aktive katalytische Spezies dar und die weiteren vermuteten Teilschritte des katalytischen Prozesses bleiben, wie in Abbildung 71 angedeutet, identisch zu denen der Katalyse mit $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{PPh}_2)_2]$.

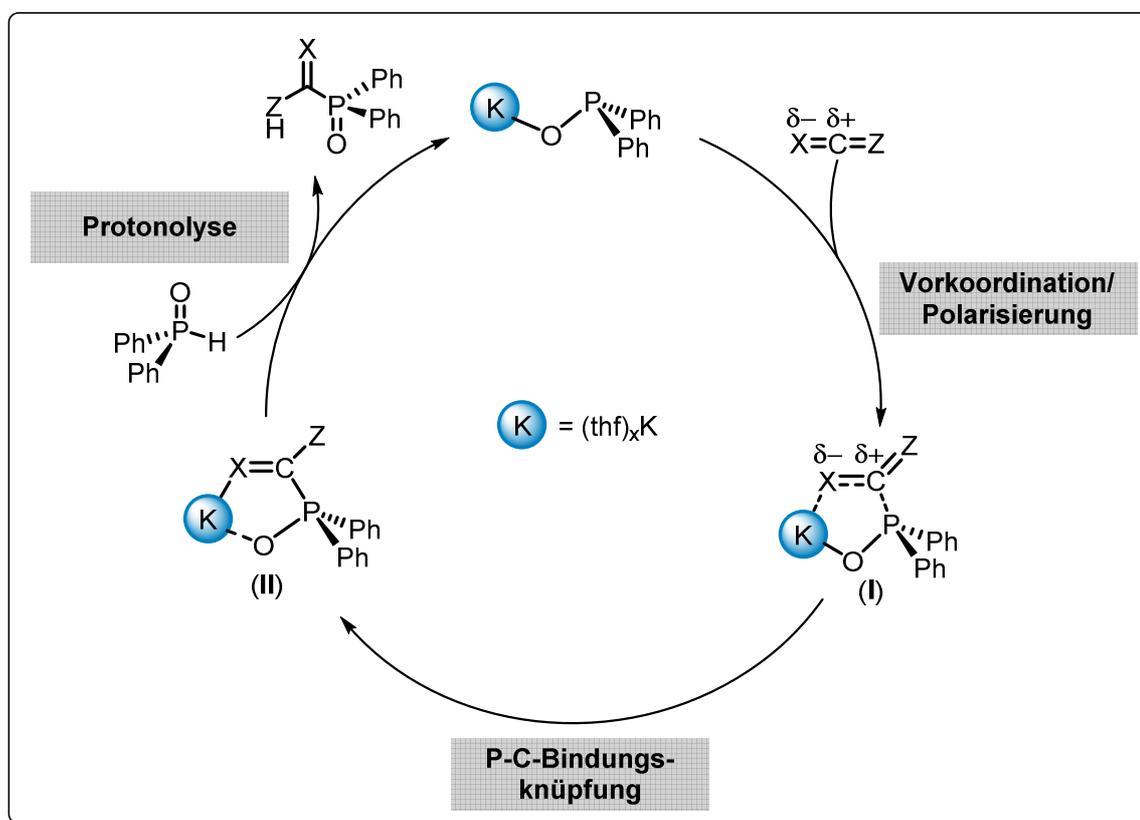


Abbildung 71: Schematischer Katalysezyklus der Kalium(thio)phosphinit-vermittelten Hydrophosphoranylierung von Heterokumulenen.^[186, 207]

Der dargelegte katalytische Zyklus repräsentiert lediglich die Abfolge von Reaktion an einem Kaliumzentrum. Allerdings zeigen die Untersuchungen zum Koordinationsverhalten der Alkali- / Erdalkalimetall(thio)phosphinite, dass eine Aggregationstendenz zu größeren Struktureinheiten auch in THF gegeben ist. Beispielsweise bilden Phosphinitkomplexe des Kaliums tetranukleare

Heterocuban-Strukturen, in denen die Sauerstoffatome der Phosphiniten über drei Metallzentren verbrückend wirken (μ^3 -O-OPMes₂). In diesem Fall werden die Kaliumionen nach außen abgeschirmt und sind somit für die Substrataktivierung kaum verfügbar.

2.3.1) Kinetische und mechanistische Untersuchungen

Um eine Optimierung der katalytischen Reaktion zu erreichen, wurden Studien zur Kinetik unter Verwendung verschiedener Katalysatoren angefertigt. Dabei fanden als Katalysatoren die THF-Komplexe **KA** und $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{OPMe}_2)_2]$ als auch die Kronenether-Addukte der Kalium- und Calciumphosphinite (**KD**, **CaB**) Verwendung, um zum einen den Einfluss der LEWIS-Acidität des Metallions und zum anderen die Signifikanz der Aggregation zu ergründen. K^+ -Ionen und Ca^{2+} -Ionen sind zwar isoelektronisch, besitzen jedoch aufgrund der unterschiedlichen Ladung-zu-Oberfläche-Verhältnisse verschiedene Härten.^[21, 208] Die Härte bzw. LEWIS-Acidität ist für die Wechselwirkung mit den Substraten und damit einhergehender Aktivierung essentiell für s-Block-Metall-Katalysatoren.^[15a] Zusätzlich wurde die Eignung der heterobimetallischen Spezies $[(\text{HP}\{\text{O}\}\text{Me}_2)_2\text{K}_2\text{Ca}(\text{OPMe}_2)_4]$ (**K₂Ca**) getestet, da at-Komplexe häufig eine deutlich höhere Reaktivität als die homometallischen Verbindungen aufweisen.^[186] Die Analyse der Kinetik der Hydrophosphoranylierung erfolgte am Beispiel der Addition von DMPO an *i*-Pr-NCO in THF bei R.T., da in vorangegangenen Experimenten gezeigt werden konnte, dass durch die sterische Hinderung der Mesitylgruppen längere Reaktionszeiten benötigt werden. Somit ist diese Substratkombination ideal für die Ergründung des Katalysatoreinflusses.^[207] Für diese Untersuchungen wurden in einem NMR-Röhrchen, unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit, definierte Mengen PPh_3 als interner Standard, 1,0 Äq. DMPO und 1,05 Äq. *i*-Pr-NCO zusammengegeben. Anschließend erfolgte die Zugabe einer Lösung des jeweiligen Katalysators in $[\text{D}_8]\text{THF}$ (5 mol-% unter Berücksichtigung der Stoffmenge an Me_2PO^- -Ionen). Sofern es notwendig war, fand eine Aufstockung des Gesamtvolums auf 0,55 mL durch Zugabe von $[\text{D}_8]\text{THF}$ statt. Demzufolge konnten stets vergleichbare Konzentrationen der Reaktionslösungen erreicht werden. Eine detaillierte Aufstellung der eingesetzten Stoffmengen findet sich im experimentellen Teil dieser Arbeit. Nach vollständiger Zugabe aller Komponenten wurden die NMR-Röhrchen mit einer Teflon-Kappe verschlossen und unverzüglich mit der Aufzeichnung der ^{31}P -NMR-Spektren begonnen. Die ^{31}P -NMR-Experimente der Lösung erfolgten in einem Intervall von

20 Minuten, bis die Resonanz des DMPO nicht mehr zu erkennen war. Durch Integration der Signale der Edukte, Produkte und des internen Standards konnten die Konzentrationen der enthaltenen Verbindungen quantifiziert und somit der zeitliche Umsatzverlauf dargestellt werden. Eine exemplarische Präsentation der überlagerten ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösungen ist am Beispiel der Verwendung von **KA** als Katalysator in Abbildung 72 gezeigt. Eine Grafik der Umsatzverläufe unter Katalyse verschiedener Phosphinitpezies ist Abbildung 73 zu finden.

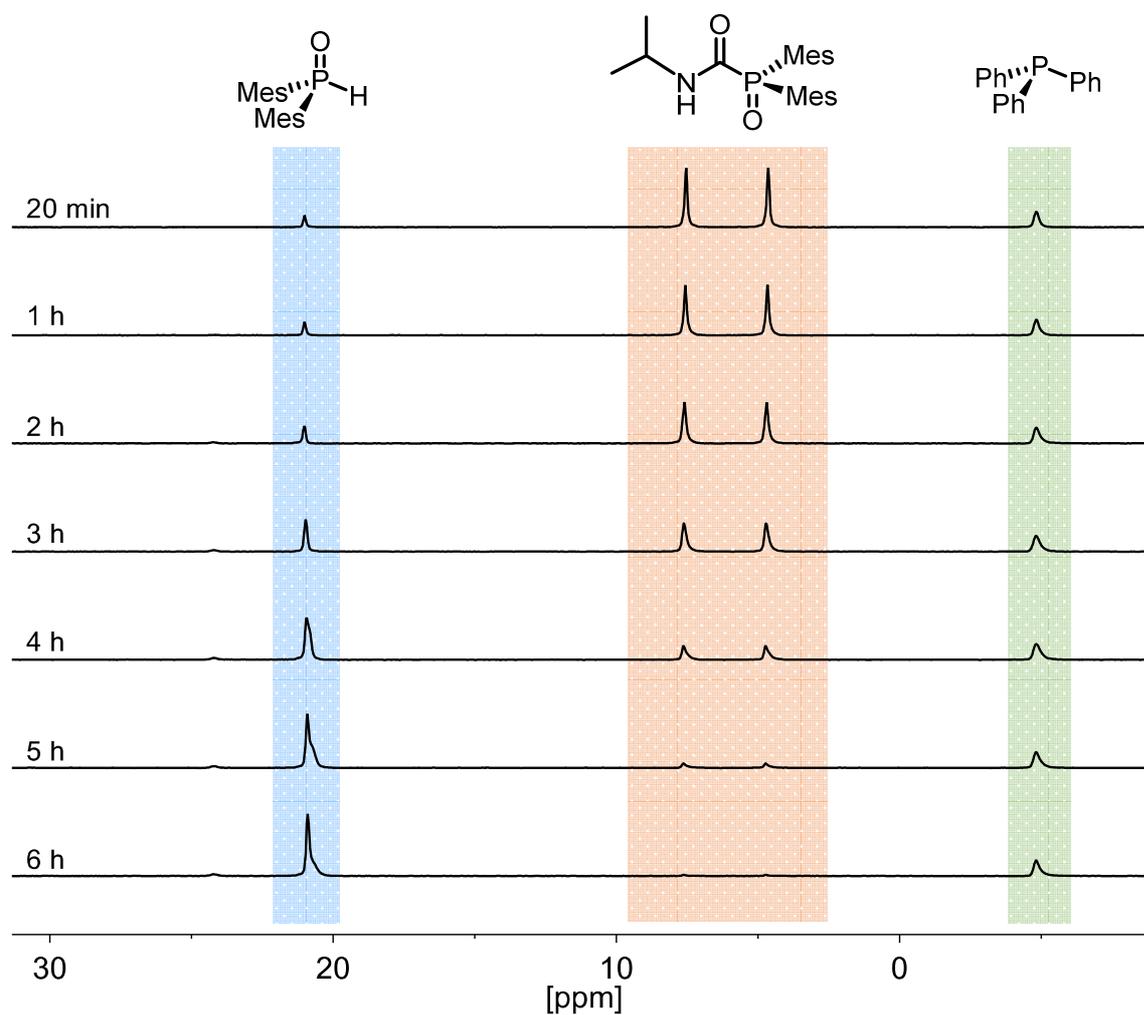


Abbildung 72: Darstellung der überlagerten ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösung von 1,1 Äq. *i*-Pr-NCO, 1 Äq. DMPO und 5 mol-% $[(\text{thf})_{0,75}\text{K}(\text{OPMe}_2)]$ (**KA**) nach verschiedenen Zeiten.^[186]

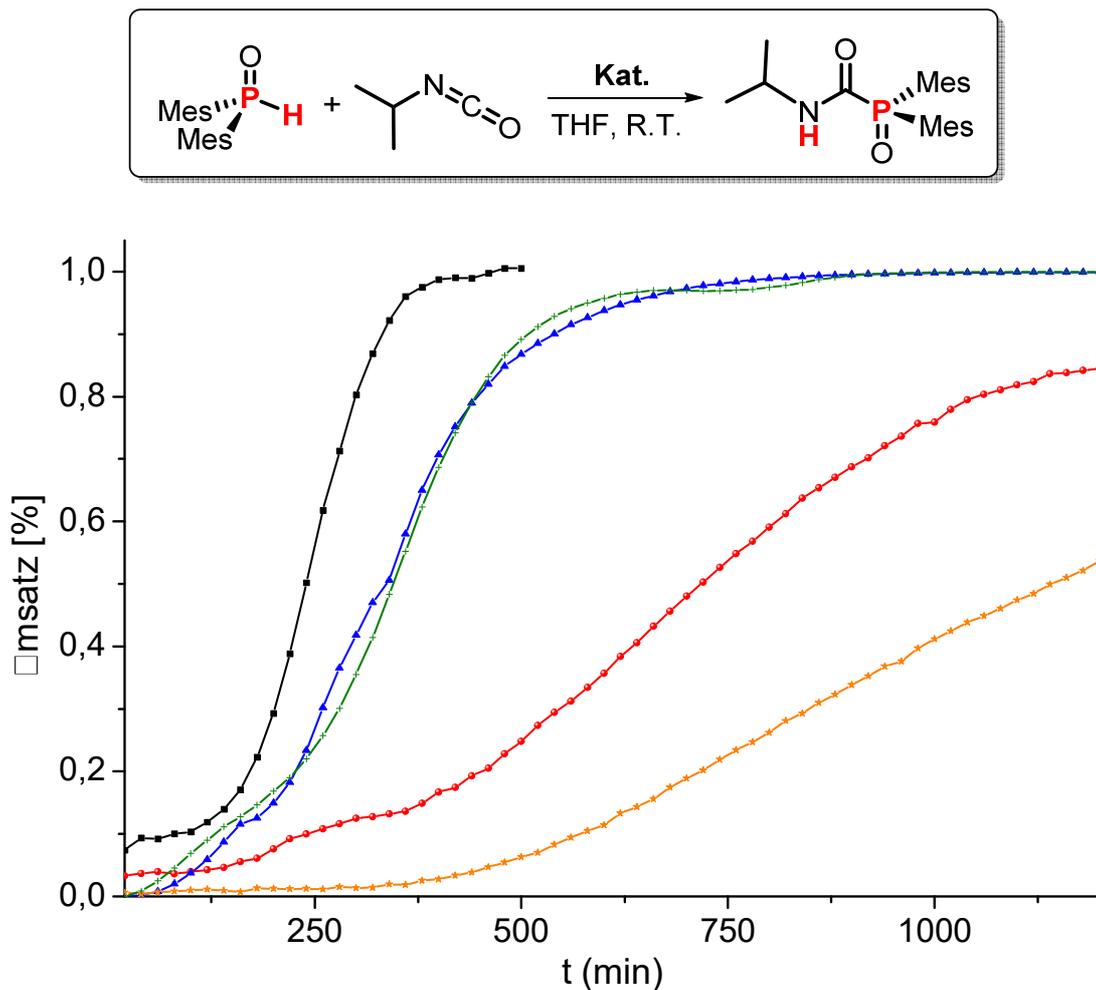


Abbildung 73: Graphische Darstellung des zeitlichen Umsatzverlaufes der Addition von DMPO an *i*-Pr-NCO unter Verwendung von 5 mol-% [(thf)_{0,75}K(OPMes₂)] (**KA**) (schwarz), 5 mol-% [(18-Krone-6)K(OPMes₂)] (**KD**) (rot), 2,5 mol-% [(thf)₄Ca(OPMes₂)₂] (blau), 2,5 mol-% [(18-Krone-6)Ca(OPMes₂)₂] (**CaB**) (orange) bzw. 1,25 mol-% [(HP{O}Mes₂)K₂Ca(OPMes₂)₄] (**K₂Ca**) (grün).^[186]

Anhand der Umsatz-Zeit-Kurven wird ersichtlich, dass ein Austausch von THF gegen Kronenether zu einer Verringerung der katalytischen Aktivität der Kalium- und Calciumkomplexe führt. Dies kann durch die starke Abschirmung der Metallzentren durch die Kronenether erklärt werden, da diese ein effektives Anbinden der Isocyanatmoleküle erschweren. Im Gegensatz dazu sind die THF-Liganden in **KA** und [(thf)₄Ca(OPMes₂)₂] weniger stark an die Metallzentren gebunden und können so leicht durch die Isocyanatteilchen verdrängt werden.

Überraschender Weise stellt das $[(\text{thf})_{0,75}\text{K}(\text{OPMes}_2)]$ (**KA**) einen effektiveren Katalysator als $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{OPMes}_2)_2]$ und $[(\text{HP}\{\text{O}\}\text{Mes}_2)\text{K}_2\text{Ca}(\text{OPMes}_2)_4]$ (**K₂Ca**) dar, obwohl Calciumionen die härteren Ionen repräsentieren und demnach eine stärkere Polarisierung des Isocyanates bewirken müssten. Als Erklärungsversuch kann an diesem Punkt die starke Bindung des härteren Ca^{2+} -Ions zum Phosphorylformamid (analog zu **II** in Abbildung 71, Seite 131) herangezogen werden. Die stärkere attraktive Wechselwirkung kann dazu führen, dass ein Ablösen des protonierten Additionsproduktes vom Metallzentrum erschwert ist und die Protonolyse zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird.

Weiterhin ist festzuhalten, dass die Reaktivität der eingesetzten Dikaliumcalciat-Spezies (**K₂Ca**) vergleichbar zur Reaktivität des homometallischen $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{OPMes}_2)_2]$ ist. Dementsprechend muss die Calciat-Struktur in THF bei R.T. stabil sein, da anderenfalls ein Umsatzverlauf beobachtet werden würde, welcher zwischen den beiden monometallischen Spezies **KA** und $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{OPMes}_2)_2]$ liegt. Zudem zeigt die Übereinstimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten von reinem $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{OPMes}_2)_2]$ und **K₂Ca**, dass die Eigenschaften des Metallzentrums (LEWIS-Acidität, Größe, Valenz) vermutlich eine größere Bedeutung für die Reaktivität besitzen als die Anzahl und Nukleophilie der Phosphinit-Anionen.

Eine weitere Besonderheit zeigt sich im zeitlichen Verlauf des Umsatzes unter Einsatz von **KA**. Nach einer anfänglichen großen katalytischen Aktivität verlangsamt sich zunächst die Umsetzung und beschleunigt sich nach einiger Zeit wieder. In der Konsequenz muss ein mehrstufiger Prozess vorliegen, in dem sich die Zusammensetzung des aktiven Katalysators ändert. Der erste, schnellere Vorgang kann die Addition des Phosphinites an das Isocyanat beinhalten, nach welchem sich wahrscheinlich der zweite Prozess, das Ablösen des sperrigen Anions von der Heterocubanstruktur anschließt. Das Entfernen des sperrigen protonierten Formamids aus der Koordinationssphäre des Kaliums kann durch den großen räumlichen Anspruch der Substituenten erschwert sein, was eine temporäre Desaktivierung der katalytisch aktiven Zentren zur Folge haben kann. Ist diese Reaktion durchlaufen, reduziert sich die Würfelstruktur der Kaliumphosphinite zu reaktiveren kleineren Einheiten, weshalb es zu einem Anstieg der

Reaktionsgeschwindigkeit kommt. Ein möglicher Abbau der Heterocubanstruktur im Verlauf der Katalyse ist Abbildung 74 zu finden.

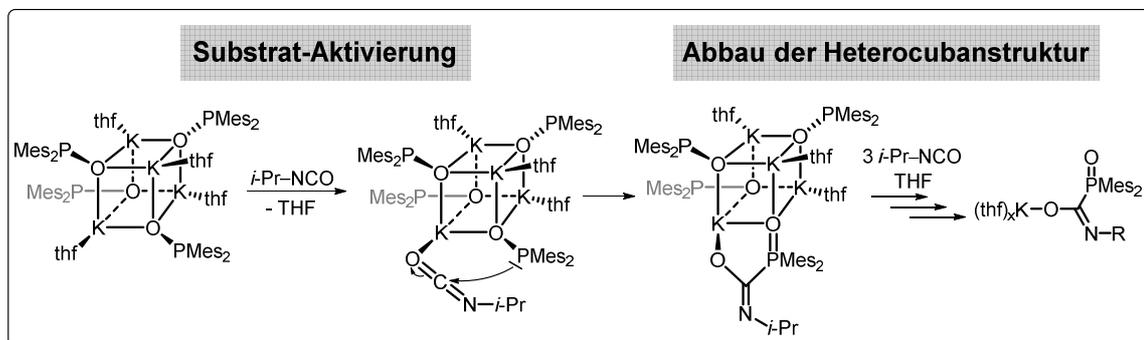


Abbildung 74: Plausibilitäts-basierte Darstellung der Zerfallsschritte der tetranuklearen Struktur von $[(\text{thf})\text{K}(\text{OPMe}_2)_4]$ (**KA**) während der katalytischen Hydrophosphoranylierung von Isopropylisocyanat.

Zu Beginn erfolgt der Austausch eines koordinierten THF-Moleküls durch ein Isocyanatteilchen, was eine zusätzliche Polarisierung der C=O-Einheit nach sich zieht. Durch räumliche Nähe des Phosphoratoms des Phosphinitions erfolgt eine P–C-Bindungsknüpfung. Im gebildeten Phosphorylformamidation kann die polare Struktur der P–O-Bindung weiterhin stark dativ mit den Kaliumionen wechselwirken und fest an die Kaliumzentren gebunden sein. Infolge des Abbaus der zentralen K_4O_4 -Einheit werden mononukleare Kaliumbasen gebildet, welche nun die katalytisch aktive Spezies darstellen.

Demnach muss der zuvor formulierte postulierte Katalysezyklus für die **KA**-vermittelte Hydrophosphoranylierung (Abbildung 71) um einen Schritt – die Bildung der aktiven Spezies aus dem Präkatalysator – erweitert werden (siehe Abbildung 75).

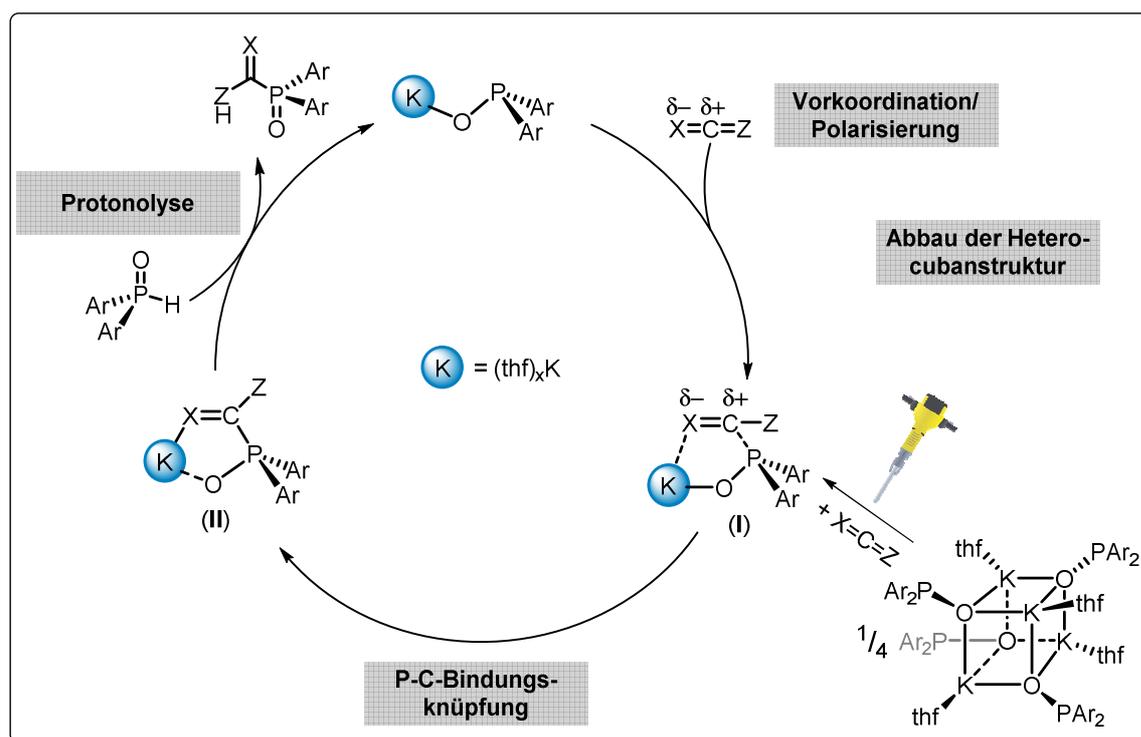


Abbildung 75: Katalysezyklus der Kaliumphosphinit-vermittelten Hydrophosphoranylierung von Heterokumulenen. Initialer Schritt könnte der Abbau der Heterocubanstruktur sein. Die Bilder wurden im zulässigen Rahmen der „Creative Commons“-Lizenzen verwendet.^[209]

Um einen Einblick in den Mechanismus der Katalyse zu bekommen ist es notwendig die Zwischenstufen des Prozesses genauer zu charakterisieren. Infolgedessen wurden Versuche unternommen, um das vermutlich als Zwischenstufe auftretende Anion, welches aus Heterokumulenen und Phosphinit gebildet wird, genauer zu charakterisieren.

Zu diesem Zweck wurden zunächst 1 Äq. **KA** bzw. 0,5 Äq. $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{OPPh}_2)_2]$ mit 1 Äq. Isopropylisocyanat in THF für 12 h bei R.T. gerührt und anschließend ein ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aufgezeichnet (Abbildung 76, **IVa** und **IVb**). Die in Abbildung 77 dargestellten ^{31}P -NMR-Spektren **IVa**) und **IVb**) enthalten Resonanzen bei etwa 9 ppm, welche durch Abgleich mit der Literatur den Phosphorylamidkomplexen $[(\text{thf})_x\text{M}(\text{N}\{i\text{-Pr}\}\text{N}-\text{P}\{\text{O}\}\text{Ph}_2)_y]$ zugeordnet werden können.^[210] Das in Spektrum **IVb**) auftretende Signal bei etwa 14 ppm kann ebenfalls durch Literaturwerte der freien Phosphorylamin-Base zugewiesen werden.^[211]

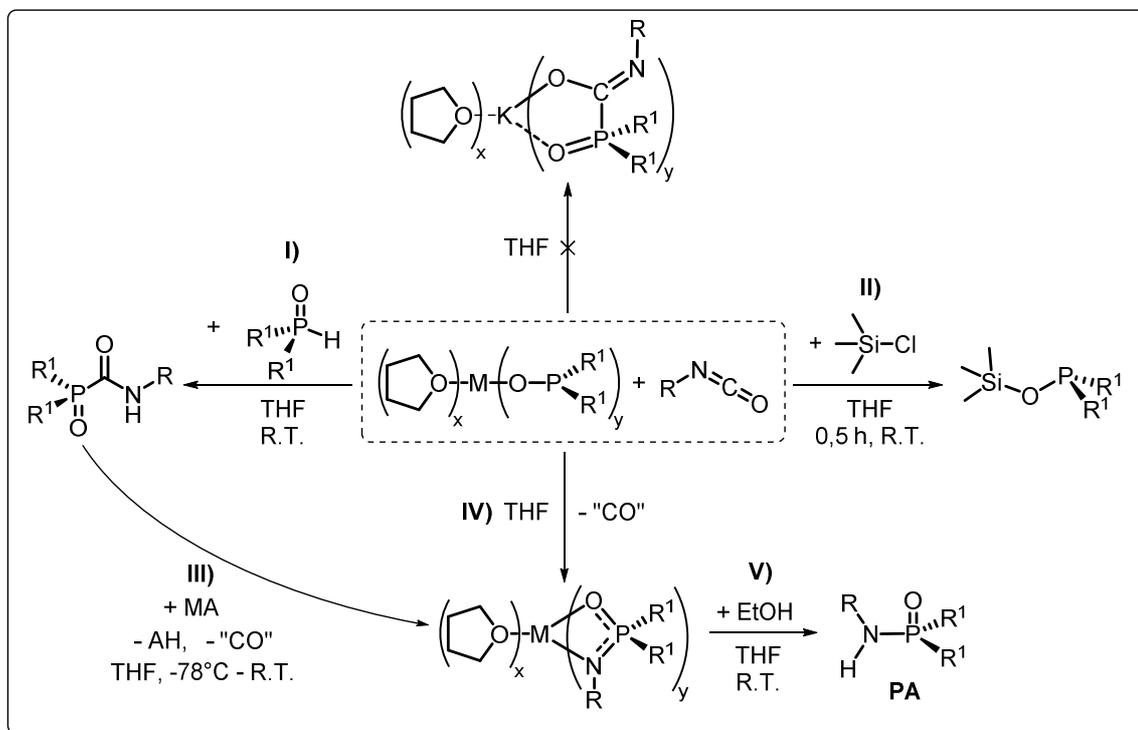


Abbildung 76: Schematische Darstellung der Studien zu vermeintlichen Zwischenstufen der **KA**-vermittelten Hydrophosphoranylierung von Heterokumulenen.

- I)** Katalytische Mengen Metallphosphinit (5 mol-% bezogen auf R₂PO⁻-Ionen); M = K, Ca; R = Alk, Ar; R¹ = Ph, Mes.
II) M = K; R = *i*-Pr; R¹ = Mes. M = K; R = *i*-Pr; R¹ = Mes.
III) a) MA = *n*-BuLi; R = Ph; R¹ = Ph. b) MA = KH; R = Cy; R¹ = Ph. c) MA = [(thf)₂Ca(N{SiMe₃}₂)₂]; R = *i*-Pr; R¹ = Ph. d) MA = ZnEt₂; R = Ph; R¹ = Ph. **IV)** a) M = K; R = *i*-Pr; R¹ = Mes. b) M = Ca; R = *i*-Pr; R¹ = Ph. **V)** M = K; R = *i*-Pr; R¹ = Ph.

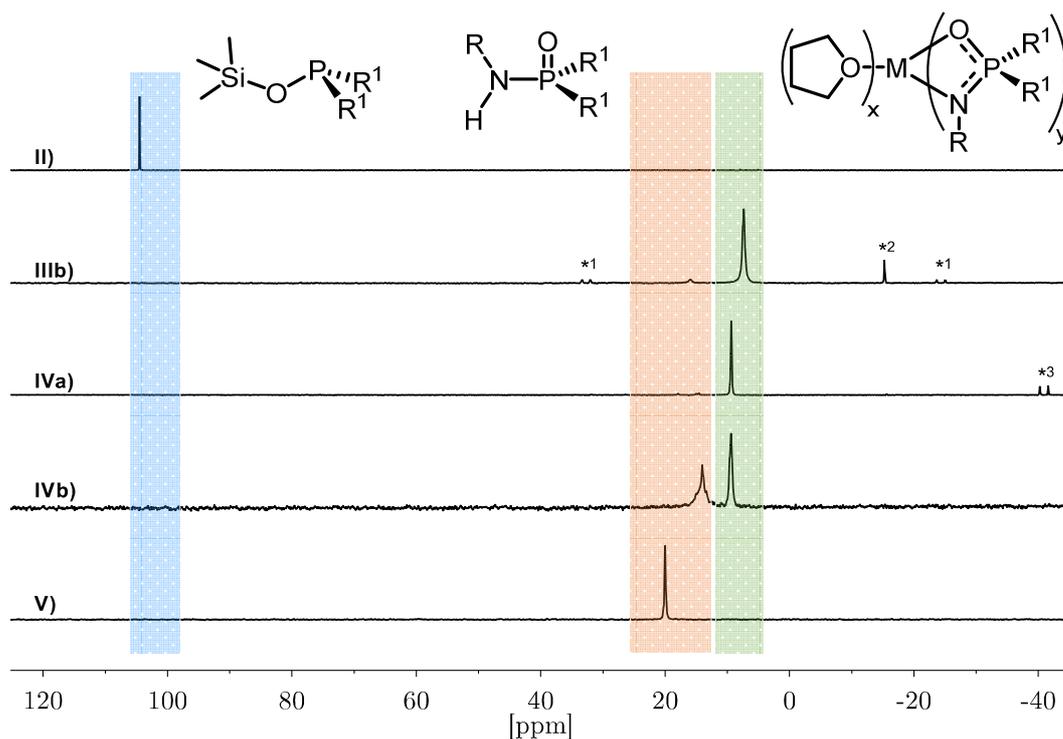


Abbildung 77: ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösungen **II - V**.
 Experiment-Parameter: **II**) C_6D_6 , 161,98 MHz, 297 K.
III) $[\text{D}_8]\text{Toluen} : \text{THF} = 1 : 10$, 161,98 MHz, 298 K.
IVa) $[\text{D}_8]\text{THF}$, 161,95 MHz, 297 K. **IVb**) $[\text{D}_8]\text{THF}$, 161,98 MHz, 296 K. **V**) MeOD , 161,98 MHz, 297 K. *¹ = $\text{Ph}_2\text{P-P}(\text{O})\text{Ph}_2$;
 *² = $\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2$; *³ = HPPH_2 .

Demzufolge ist es wahrscheinlich, dass nach Addition des Phosphinitions an das Isocyanat eine Folgereaktion eingetreten ist, welche zum Verlust der Carbonylgruppierung führt. Die Abwesenheit des CO-Fragmentes konnte durch das Fehlen des charakteristischen Dupletts bei etwa 170 ppm im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösungen (vgl. Abbildung 95, Seite 230, Kapitel 4) verifiziert werden. In welcher Form das CO-Teilstück abgespalten wird konnte nicht eindeutig bestimmt werden.

Nach Protonierung der anionischen Spezies mit EtOH konnte jedoch die freie Amin-Base (**PA**) isoliert werden (**V** in Abbildung 76 & Abbildung 77), wodurch der Abbau der Phosphorylformamid-Struktur erneut bestätigt werden konnte. Auf die Darstellung zusätzlicher NMR-Spektren wurde verzichtet, da diese Verbindung bereits vollständig in der Literatur charakterisiert worden.^[211] Die ermittelte

Molekülstruktur und das Beschriftungsschema von **PA** befinden sich im Kapitel 4 (Abbildung 96, 230).

Die gebildeten Formamidatkomplexe scheinen über einen längeren Zeitraum nicht stabil zu sein, weshalb eine Derivatisierung der entsprechenden Spezies mit Hilfe von Me_3SiCl in Betracht gezogen wurde. Durch den elektrophilen Charakter des Siliciums im Me_3SiCl sollte eine O–Si- oder N–Si-Bindung ausgebildet werden, was eine Stabilisierung der Verbindungen bewirken kann. Daraufhin wurde eine Lösung aus 1 Äq. Kaliumdimesitylphosphinit **KA** und Isopropylisocyanat in THF nach 5 min mit Me_3SiCl versetzt, woraufhin sich ein farbloser Feststoff abschied (vgl. Abbildung 77, **II**). Das ^{31}P -NMR-Spektrum der überstehenden Lösung zeigt lediglich ein Signal bei etwa 104 ppm. Diese Resonanz kann, unter Berücksichtigung des Auftretens neuer Methyl-Protonen-Signale im ^1H -NMR-Spektrum, dem Phosphinigsäuresilylether zugeschrieben werden.^[199f, 212] Insofern muss vermerkt werden, dass eine Isolation des erhofften Derivatisierungsproduktes unter den angewandten Bedingungen nicht erfolgreich war. Dagegen konnte eine Übertragung der Trimethylsilylgruppe auf das Sauerstoffatom der Phosphorylgruppe festgesellt werden. Die vermeintliche Abfolge dieser Reaktion ist wahrscheinlich mechanistisch ähnlich zu dem in Abschnitt 2.4 (Seite 153) verfassten Mechanismus der Nebenreaktionen von Trimethylsilylalkinen mit Phosphinationen.

Abschließend wurde die Möglichkeit der Synthese von Phosphorylformamidatkomplexen durch Deprotonierung von Phosphorylformamiden untersucht (Abbildung 76, **III**). Im Verlauf dieser Untersuchungen dienten die durch katalytische Hydrophosphoranylierung hergestellten Phosphorylformamide als Ausgangsstoffe (Abbildung 76, **I**). Als Basen fanden *n*-BuLi, KH, $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{N}\{\text{SiMe}_3\}_2)_2]$ und ZnEt_2 Verwendung. Unabhängig von der Temperatur der Reaktionslösung konnten einmal mehr die Signale des Phosphorylamidsalzes und des freien Phosphorylamins im ^{31}P -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches beobachtet werden. Folglich konnten auch über diesen Reaktionsweg keine potentiellen Zwischenprodukte isoliert werden.

Es drängt sich die Vermutung auf, dass die entsprechenden Metall-Komplexe der Phosphorylformamide nur kurzzeitig stabil sind und Folgereaktionen

unterliegen.^[187, 213] Für den katalytischen Kreislauf scheint dieser Sachverhalt nicht von Bedeutung zu sein, da eine schnelle Protonolyse zu stabilen Verbindungen erfolgt. Weiterhin können andere stabilisierende Faktoren wie z.B. eine kinetische Inertheit, hervorgerufen durch sterische Abschirmung des Anions während der Katalyse, zum Tragen kommen. Deshalb sind zukünftige weiterführende Untersuchungen für das Verständnis dieser katalytischen Reaktion unabdingbar.

In Gesamtheit bleibt dennoch zu bemerken, dass eine s-Block-Metall-vermittelte Übertragung verschiedener P-H-Spezies auf eine Vielzahl an Heterokumulenen in kurzen Reaktionszeiten unter milden Bedingungen gelingt. Im Zuge der durchgeführten Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass diese Art der Synthese selektiv und unter Abwesenheit von Nebenreaktionen der empfindlichen Heterokumulene zu den entsprechenden Additionsprodukten führt. Die isolierten Ausbeuten sind moderat bis sehr gut und die Aufreinigungsschritte zu sehr hohen Reinheiten präparativ einfach.

Mit Hilfe von Kinetik-Untersuchungen der Addition von DMPO an *i*-Pr-NCO konnte demonstriert werden, dass Kalium-basierte Phosphinitkomplexe eine höhere katalytische Aktivität als die entsprechenden Calciumverbindungen in dieser Reaktion haben. Ein Austausch von THF gegen 18-Krone-6-Ether führt, durch erschwerte Anbindung von Isocyanatmolekülen, zur Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Auf diese Weise konnte das tetranukleare THF-Addukt des Kaliumdimesitylphosphinites unter den gewählten Bedingungen als effektivster Katalysator bestimmt werden. Der zeitliche Verlauf des Umsatzes der Hydrophosphoranylierung unter Einsatz katalytischer Mengen $[(\text{thf})\text{K}(\text{OPMe}_2)]_4$ legt die Existenz eines vorgelagerten Aktivierungsschrittes nahe, welcher vermutlich den Abbau der Heterocubanstruktur einschließt.

2.4) Hydrophosphoranylierung von Alkinen

Da im vorangestellten Kapitel ausführlich die Hydrophosphoranylierung von aktivierten ungesättigten Substraten am Beispiel von ausgewählten Heterokumulenen behandelt wurde, wird im folgenden Kapitel der Fokus auf die Funktionalisierung von weniger aktivierten Mehrfachbindungssystemen in Alkinen gerichtet sein.

Im Gegensatz zu den bisher behandelten Iso(thio)cyanaten und Carbodiimiden besitzen Alkine eine höhere Elektronendichte an den Kohlenstoffatomen der π -Bindung, weshalb sie eine höhere Reaktivität gegenüber Elektrophilen und eine geringe Reaktivität gegenüber Nukleophilen zeigen.

Im Falle der Iso(thio)cyanate und Carbodiimide ist das Kohlenstoffatom an elektroneγαivere Elemente wie Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff gebunden, was bedingt durch mesomere und induktive Effekte zu einer Verringerung der Elektronendichte am Kohlenstoffatom führt. Demgegenüber sind C-C-Mehrfachbindungen nur wenig durch die Substituenten der Mehrfachbindung polarisiert. Folglich sind nukleophile Additionsreaktionen unkatalysiert häufig nicht möglich, weshalb der Einsatz von Katalysatoren notwendig ist. Dabei bewirkt der Katalysator unter anderem eine Polarisierung des Alkins, z.B. hervorgerufen durch den LEWIS-sauren Charakter des katalytisch aktiven Zentrums, und eine Erhöhung der Nukleophilie des zu addierenden Substrates, zum Beispiel durch Deprotonierung bei Hydroelementierungsreaktionen.^[66a, 66c, 66e, 114b, 214]

Des Weiteren bietet der Einsatz eines Katalysators die Möglichkeit zu einem sequentiellen Reaktionsverlauf mit einem oder mehreren Intermediaten, welche energetische Minima darstellen. Bei einer stufenweisen Abfolge der Addition werden Symmetriebeschränkungen, welche für konzertierte Prozesse mit perizyklischem Übergangszustand durch WOODWARD-HOFFMANN-Regeln^[215] beschrieben werden, aufgehoben. Darüber hinaus kann durch die Wahl eines geeigneten Katalysators selektiv Einfluss auf die Konstitution und / oder die Konfiguration des Additionsproduktes genommen werden. Die Steuerung der Isomerenverteilung ist auch hinsichtlich der Hydrophosphoranylierung von C-C-Dreifachbindungen von Bedeutung, denn allgemein ist bei formaler Addition

an eine C–C-Dreifachbindung die Bildung von zwei Konstitutionsisomeren möglich. Diese werden häufig als MARKOVNIKOV und Anti-MARKOVNIKOV Produkte bezeichnet (Abbildung 78).^[64c]

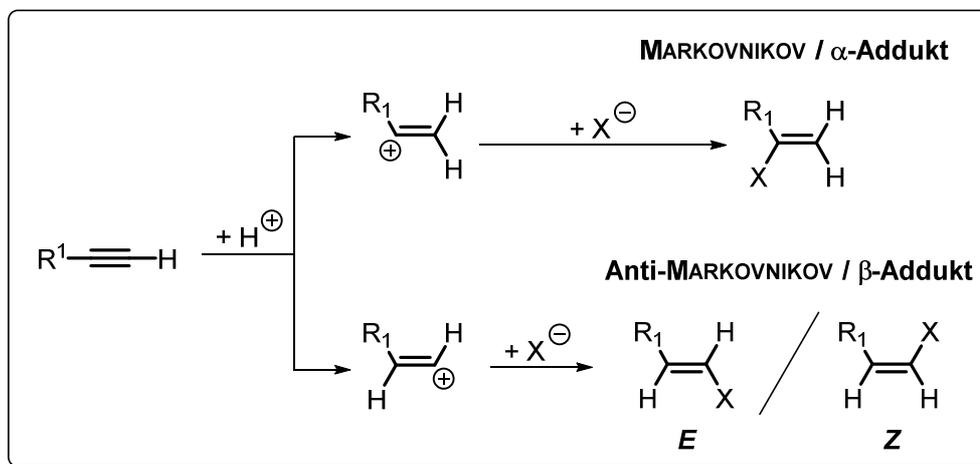


Abbildung 78: Unterscheidung von MARKOVNIKOV und Anti-MARKOVNIKOV Produkten bei elektrophilen Additionsreaktionen an Alkine.

Die MARKOVNIKOV-Regel bietet eine Möglichkeit zur Vorhersage der Isomerenverteilung bei der elektrophilen Addition von unsymmetrischen Reagenzien an unsymmetrische C–C-Mehrfachbindungen unter Berücksichtigung der Stabilitäten der Intermediate. Demzufolge wird bevorzugt das höchstsubstituierte Carbokation gebildet, das durch darauffolgenden Angriff des Nucleophils die entsprechende Alkan- / Alkenverbindung (MARKOVNIKOV-Produkt) formt. Erfolgt der Angriff des Elektrophils am Kohlenstoffatom mit der geringsten Substitution erhält man 1,2-disubstituierte Spezies und man spricht von Anti-MARKOVNIKOV Produkten. Da jedoch bei metallkatalysierten Reaktionen der Angriff des Nucleophils an das Alkin häufig den initialen Schritt darstellt, müssen zum Verständnis der Isomerenverteilung die Stabilitäten der möglichen Carbanionen und kinetische Betrachtungen herangezogen werden. Zusätzlich kann die Nomenklatur nach MARKOVNIKOV nur zur Anwendung kommen, wenn es sich um ein terminales Alkin handelt. Deshalb werden im weiteren Verlauf die beiden möglichen Konstitutionsisomere als α - bzw. β -Addukt bezeichnet. Als α -Position wird hierbei das Kohlestoffatom bezeichnet, welches den Substituenten mit der höchsten Priorität besitzt.^[194a]

Wie in Abschnitt 2.3 ausführlich beschrieben zeigte das THF Addukt des Kaliumdimesitylphosphinites (**KA**) bei der Hydrophosphoranylierung von Heterokumulenen die größte Aktivität und sollte nun auf die katalytische Effektivität für die Hydrophosphoranylierung an Alkinen getestet werden. In diesem Zusammenhang ist es jedoch zunächst notwendig, auf wichtige Reaktivitätsunterschiede der Alkine gegenüber den Heterokumulenen hinzuweisen. Im Gegensatz zu den meisten Kumulenen besitzen terminale Alkine eine relativ acide C–H-Funktion, welche je nach Art der Base verschiedene Reaktionen vollführen können. Reagiert ein terminales Alkin mit einer starken Base (Li-Organyle, Alkalimetallamide in NH_3), wird das endständige Proton abstrahiert und es bilden sich Alkynylid-Verbindungen, welche häufig in organischen Lösungsmitteln schwer löslich sind.^[216] Wird dagegen eine schwächere Base (Alkalimetallalkoholate) zugegeben, kommt es über eine Allen-Zwischenstufe zur Isomerisierung zu inneren Alkinen^[217] (vgl. Abbildung 79).^[218]

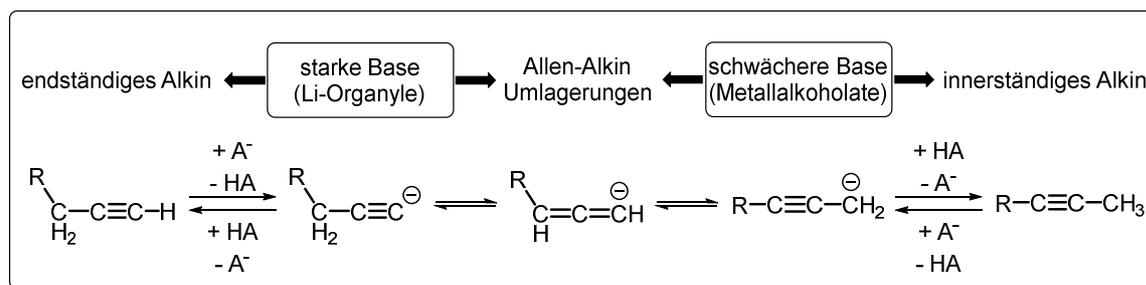


Abbildung 79: Baseninduzierte Umwandlung von terminalen Alkinen in innerständige und vice versa.

Auf der anderen Seite können auch innerständige Alkine durch starke Basen wie z.B. KAPA (Kalium-3-aminopropylamid)^[219] in endständige Dreifachbindungen isomerisiert werden. Dabei wird die zur Dreifachbindung benachbarte C-H-Funktion deprotoniert und es kommt in der Folge einer oder mehrerer Umlagerungen zwischen Alkin- und Allen-Zwischenstufen zur Bildung eines stabileren endständigen, schwerlöslichen Alkinylidsalzes. Die höhere Stabilität des endständigen Carbanions resultiert dabei aus dem hohen s-Orbitalanteil des sp-hybridisierten Kohlenstoffatoms.^[220]

Da die Verwendung der relativ starken Phosphinitbase angestrebt wird, ist zunächst zu prüfen ob sich durch Säure-Base-Reaktion schwer lösliche Kaliumalkinylide bilden. Betrachtet man die pK_s -Werte von terminalen Alkinen ($\text{pK}_s \approx 23$)^[221] und sekundären Phosphanoxiden ($\text{pK}_s \approx 21$)^[83a], ist zumindest die Ausbildung eines Säure-Base-Gleichgewichtes vorstellbar.^[222] Zu diesem Zweck wurde in einem NMR-Röhrchen 1 Äq. **KA** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ mit 1 Äq. Phenylacetylen versetzt, die Lösung homogenisiert und anschließend ein ^{31}P -NMR-Spektrum dieser Mischung aufgenommen.

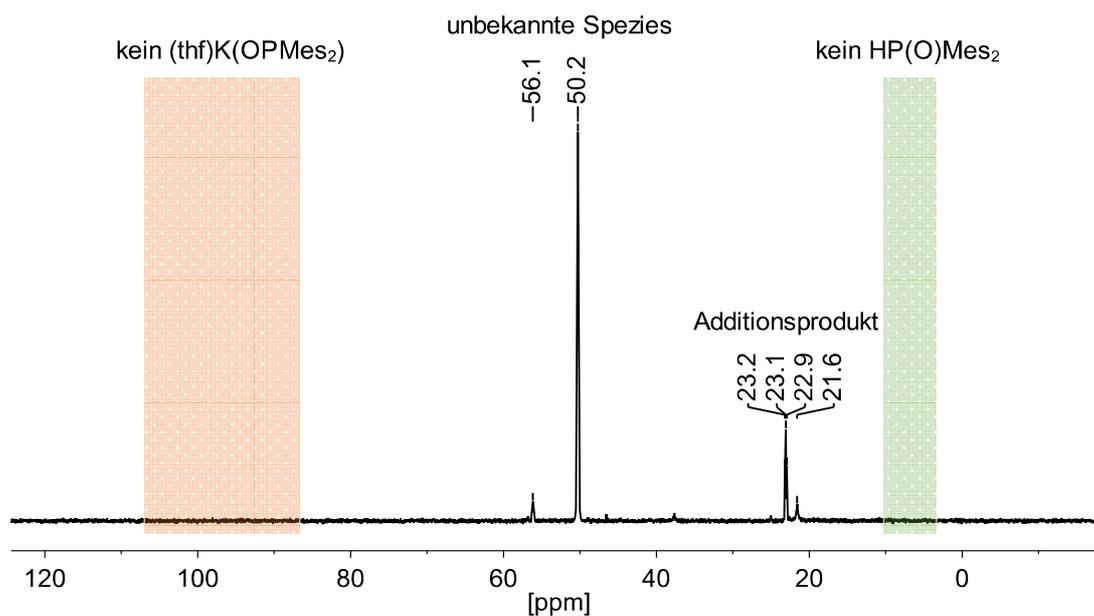


Abbildung 80: ^{31}P -NMR-Spektrum ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 161,98 MHz, 297 K) der Reaktionslösungen von 1 Äq. $(\text{thf})\text{K}(\text{OPMe}_2)$ und 1 Äq. Phenylacetylen.

Das in Abbildung 80 gezeigte ^{31}P -NMR-Spektrum weist eine intensive Resonanz bei ca. 50,2 ppm und drei Signale geringerer Intensität bei etwa 56,1 ppm, 23,1 ppm und 21,6 ppm auf. Das Triplett bei 23,1 ppm und der breite Peak bei 21,6 ppm konnten durch spätere Experimente den Isomeren des Additionsproduktes von DMPO an Phenylacetylen zugeordnet werden. Die zu den Signalen bei 50,2 ppm und 56,1 ppm zugehörigen Spezies können nicht sicher identifiziert werden, jedoch spricht die charakteristische Verschiebung von etwa 50 ppm für ein vierbindiges Phosphoratom $\text{P}(\lambda^4)$.^[81]

Mit Hilfe von ^1H -NMR-, ^1H -DOSY-NMR- und ^1H - ^{31}P -HMBC-NMR-Spektren konnten weitere Hinweise zur Bestimmung der Struktur erhalten werden. Demnach besitzt die unbekannte Verbindung Mesityl-, Phenyl- und Methylenfunktionalitäten, wobei das Verhältnis von Mesityl- zu Methylenfunktionen etwa 1 zu 4 beträgt. Ungeachtet dessen war eine vollständige Aufklärung der Struktur bis zum aktuellen Zeitpunkt nicht möglich.

Trotzdem konnte im Zuge der Untersuchungen die Bildung des gewünschten Additionsproduktes registriert werden, weshalb eine Eignung des Kaliumphosphinites unter katalytischen Bedingungen weiter in Betracht gezogen wurde.

Im weiteren Verlauf erfolgte eine Evaluierung der s-Block-Metall-basierten Katalysatoren für die Hydrophosphoranylierungen von C–C-Dreifachbindungen für eine Vielzahl unterschiedlich substituierter Alkine unter verschiedenen Bedingungen. In Anlehnung an die Reaktionsparameter der Additionsreaktionen an Heterokumulenen fanden zunächst Versuche bei R.T. in THF statt. Dabei erwies sich ein leichter Überschuss der Alkinkomponente von Vorteil, da nicht umgesetzte Mengen der ungesättigten Spezies durch simple Trocknung im Vakuum entfernt werden konnten. Eine Trennung der Reaktionsprodukte von DMPO gestaltete sich aufwendiger, so dass eine säulenchromatographische Auftrennung erforderlich wurde.

Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten verlief die Zugabe der einzelnen Komponenten stets in der gleichen Abfolge. Dahingehend wurde 1 Äq. DMPO und mit einer definierten Menge (stöchiometrisch / katalytisch) an **KA** in THF versetzt. Nach vollständigem Lösen des DMPO wurde ein geringer Überschuss des Alkins hinzugefügt und anschließend gerührt (R.T. – 65 °C). Währenddessen wurden Aliquote der Lösung mit wenigen Tropfen EtOH hydrolysiert, mit CDCl₃ versetzt und ein ³¹P-NMR-Spektrum aufgezeichnet, um den Fortschritt der Reaktion zu überprüfen. Eine Auflistung der angewandten Reaktionsbedingungen in Abhängigkeit von der Substitution des Alkins, der erreichte Umsatz an Phosphorspezies, das Verhältnis der Stereoisomere der erhaltenen Produkte und die isolierten Ausbeuten der funktionalisierten Produkte sind in Tabelle 18 gegeben.

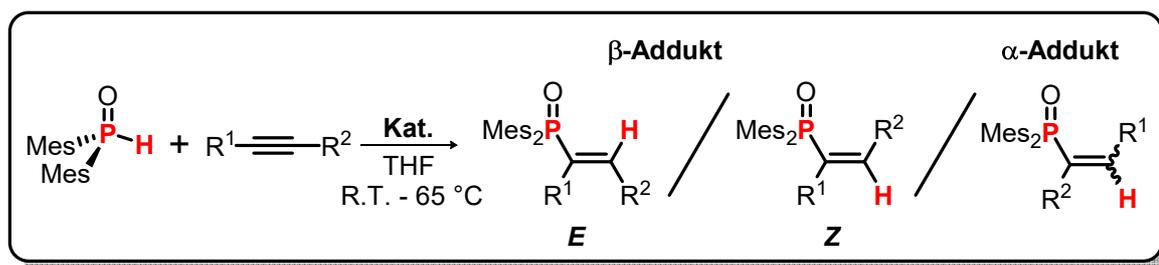


Abbildung 81: Allgemeine Reaktionsgleichung der katalysierten Übertragung von DMPO auf verschieden substituierte Alkine in THF. Nomenklatur der möglichen Isomere unter der Voraussetzung, dass R^2 eine höhere Priorität als R^1 besitzt.

	R^1	R^2	Mol-% Kat.	T [°C]	$t_{\text{Rkt.}}$ [h]	Umsatz ^{a)} [%]	Verhältnis <i>E</i> / <i>Z</i>	Ausbeute* [%]
Ya	H	Ph	5	R.T.	18	100	10 / 1	76
Yb	Me	Ph	5	65	72	100	2 / 3	54
Yc	Ph	Ph	5	65	96	100	n.b.	86
Yd	H	COOMe	5	25	0,5	100	2 / 3	81
Ye	H	SiMe ₃	5	25	48	100	-	0
Yf	H	Si(<i>i</i> -Pr) ₃	10	65	384	87	1 / 0	49
Yg	H	<i>n</i> -Bu	5	65	600	5	-	-
Yh	Me	<i>n</i> -Pr	5	65	888	5	-	-
Yi	Et	Et	5	65	332	5	-	-
Yj	H	<i>n</i> -Hex	5	65	120	5	-	-
Yk	<i>n</i> -Pr	<i>n</i> -Pr	5	65	210	5	-	< 2
Yl	H	Bz	5	65	136	5	-	-
Ym	<i>n</i> -Bu	SiMe ₃	5	65	235	46	-	< 1
Yn	<i>n</i> -Bu	Si(<i>i</i> -Pr) ₃	5	65	336	65	-	-

Tabelle 18: Reaktionsbedingungen für die **KA**-vermittelten Hydrophosphoranylierung unterschiedlich substituierter Alkine mit DMPO unter Angabe des Umsatzes an Phosphorspezies, des Verhältnisses der Stereoisomere der erhaltenen Produkte und der isolierten (*) Ausbeuten. a) Umsatz wurde mittels ³¹P-NMR-Spektren der hydrolysierten Reaktionslösungen bestimmt.

Die Ergebnisse der katalytischen Umsetzungen verschiedener Alkine mit DMPO bestätigen den großen Einfluss der Reste des Alkins auf die Additionsreaktion. Dementsprechend bewirken Phenyl- und Estergruppen (elektronenarme Alkine) hohe Umsätze unabhängig von der Zweitsubstitution des Alkins, wobei die Toleranz der basenlabilen Esterfunktion bemerkenswert ist. Esterfunktionen weisen wie alle Carbonylverbindungen ein elektronenarmes Kohlenstoffatom auf, welches sehr leicht durch Nucleophile wie das verwendete Phosphinitium angegriffen werden kann. In vorherigen Studien wurde bereits die Möglichkeit der Addition eines phosphorhaltigen Nucleophils (*O,O'*-Diethylphosphonat) an Carbonylkohlenstoffatome untersucht.^[223] Dabei konnte gezeigt werden, dass ein Angriff des Phosphoratoms trotz dessen sterischer Abschirmung relativ leicht erfolgen kann. Demzufolge kann festgehalten werden, dass die Addition des Phosphinitiums an die Dreifachbindung schneller stattfindet als der nucleophile Angriff am Carbonylkohlenstoffatom und das entstehende Carbanion dabei mesomer stabilisiert wird. Folgerichtig zu den mesomeren Grenzstrukturen des gebildeten Anions kann ausschließlich die Entstehung des β -Adduktes verzeichnet werden.

Generell ist zu notieren, dass die katalytischen Umsetzungen mit **KA** ausschließlich zur Bildung von verzweigten Produkten führt und demzufolge der Katalysator einen regioselektiven Reaktionsverlauf bewirkte.

Verwendet man Substituenten ohne -M-Effekt (elektronenreiche Alkine) findet nur eine sehr langsame, oder wie im Fall der alkylsubstituierten Dreifachbindungen beobachtet, keine P-H Addition statt (Abbildung 82). In diesem Zusammenhang ist die Kettenlänge des Alkylrestes als auch die Stellung der Dreifachbindung (terminal / innerständig) unerheblich.

Daraufhin wurden mehrere Parameter der Reaktionsführung variiert, um eine Funktionalisierung von elektronenreichen Alkinen zu forcieren. Dabei wurde das Lösungsmittel, die Reaktionstemperatur und der Katalysator verändert (Tabelle 19).

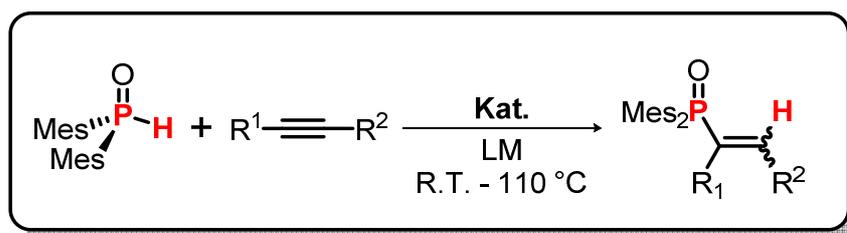


Abbildung 82: Allgemeine Reaktionsgleichung der katalysierten Übertragung von DMPO auf verschieden alkylsubstituierte Alkine.

R ¹	R ²	Mol-% Kat.	Kat.	LM	T [°C]	Reaktionsdauer [h]	Umsatz [%]
		5	KA	THF	65	0,5	3
		5	KA	THF	65	332 (≈14 d)	3
Et	Et	5	KA	Toluen	110	+ 20	4
		5	KA	- ^{a)}	110	+ 44	4
		+ 1,25	+ K₂Ca ^{b)}	THF	65	120 (5 d)	7
		5	KA	THF	65	112 (≈5 d)	4
Me	<i>n</i> -Pr	+ 5	+ KA	THF	65	880 (≈37 d)	9
		+ 1,25	+ K₂Ca ^{b)}	THF	65	210 (≈9 d)	13
		15	K₂Ca ^{b)}	- ^{a)}	80	+ 210 (≈9 d)	14
H	<i>n</i> -Bu	5	KA	THF	65	192 (≈8 d)	4
		5	KA	THF	65	120 (≈5 d)	< 1
<i>n</i> -Pr	<i>n</i> -Pr	+ 5	+ K₂Ca ^{b)}	THF	65	210 (≈9 d)	< 1
		10	K₂Ca ^{b)}	- ^{a)}	110	96 (4 d)	2

Tabelle 19: Übersicht der Variation der Reaktionsparameter der Umsetzung von Alkyl-substituierten Alkinen mit DMPO und substöchiometrischen Mengen **KA** a) Alkin diente als LM b) **K₂Ca** = [(HP{O}Mes₂)K₂Ca(OPMes₂)₄].

Anhand der ermittelten Umsätze des DMPO wird augenscheinlich, dass weder ein Wechsel des Lösungsmittels noch die Erhöhung der Temperatur einen weiteren Reaktionsfortschritt bewirkten. Des Weiteren kann die Aggregation des Kaliumphosphinites (**KA**) als Ursache für das Ausbleiben einer katalytischen Hydrophosphoranylierung ausgeschlossen werden, da ein Wechsel zum monomeren Dikaliumcalciat (**K₂Ca**) keine Steigerung des Umsatzes bewirkte.

Das Ausbleiben der Additionsreaktion resultiert hierbei vermutlich aus unzureichender Stabilisierung der negativen Ladung des Carbanions durch die Substituenten. Eine nukleophile Addition an die elektronenreiche C–C-Dreifachbindung scheint daher mit den verwendeten Katalysatoren unter angewandten Bedingungen nicht durchführbar zu sein. Ein Umgehen dieser Problematik kann die vorübergehende Substitution mit Silylgruppen als aktivierende Funktion repräsentieren, da diese eine Sonderstellung einnehmen. Demnach besitzen Silylfunktionen zwar keinen mesomeren Einfluss, können jedoch über negative Hyperkonjugation (α -Silyl-Effekt) stabilisierend auf das entstehende intermediäre Carbanion wirken. Es besteht deshalb die Möglichkeit, unreaktive Dreifachbindungen mit Silyleinheiten zu funktionalisieren und diese somit für eine nukleophile Addition zu aktivieren. Eine genauere Betrachtung des Konzeptes der Aktivierung von Dreifachbindungen findet sich im Kapitel 3 (Seite 181).

Um die Realisierbarkeit der katalytischen Addition von DMPO an Alkine mit Silylsubstituenten zu prüfen, wurden unter identischen Bedingungen zu den Funktionalisierungen der elektronenarmen Alkine diverse silylsubstituierte Alkine (1,1 Äq.) mit DMPO (1 Äq.) und **KA** (5 mol-%) in THF versetzt und bei R.T. / 65 °C gerührt. Die Verfolgung des Reaktionsfortschritts erfolgte abermals durch ³¹P-NMR-Spektroskopie von hydrolysierten Aliquoten der Reaktionslösungen. Eine Übersicht der erzielten Ergebnisse kann Tabelle 18 entnommen werden.

Es konnte in Übereinstimmung mit dem Umstand, dass eine Hyperkonjugation (β -Silyl-Effekt) zur einer Destabilisierung des Anions führt, nur die Bildung des β -Additionsproduktes beobachtet werden. Angesichts der hohen Elektronendichte des Alkins und des großen sterischen Anspruchs der Triisopropylsilylgruppe (TIPS-Gruppe) im TIPS-Acetylen bedarf es längerer Reaktionszeiten und höherer Temperaturen, um einen ausreichenden Umsatz der Phosphorspezies zu bewirken.

Bei dem Versuch, Trimethylsilylsubstituierte Alkine (TMS-Alkine) zu hydrophosphoranylieren, kann eine deutlich schnellere Abnahme der Eduktkonzentration (DMPO) beobachtet werden. Allerdings handelt es sich hierbei lediglich um eine unerwünschte Nebenreaktion, bei der die TMS-Gruppe auf das Sauerstoffatom des Phosphinitions übertragen wird. Zunächst wurde die Bildung von Acetylen, welches aus der Lösung entweichen kann, als treibende Kraft angenommen, weshalb ein Austausch des Wasserstoffrestes gegen eine *n*-Butyl-Gruppe vorgenommen wurde. Aber auch für dieses Reaktionsgemisch konnte nach zehn Tagen einzig die Bildung von Dimesitylphosphinigsäure(trimethyl)silylether (**II** in Abbildung 83) beobachtet werden. Dies legt die Annahme nahe, dass die hohe Bindungsenergie der Si–O-Bindung die Triebkraft für die Reaktion darstellt und diese Reaktion exklusiv für kleine Silylgruppierungen charakteristisch ist.^[224] In dem in Abbildung 83 dargestellten, hypothetischen Reaktionszyklus wird von einer konventionellen Addition des Phosphinitians an die C–C-Dreifachbindung ausgegangen, aus welcher das Alkenylcarbanion (**I**) entsteht.

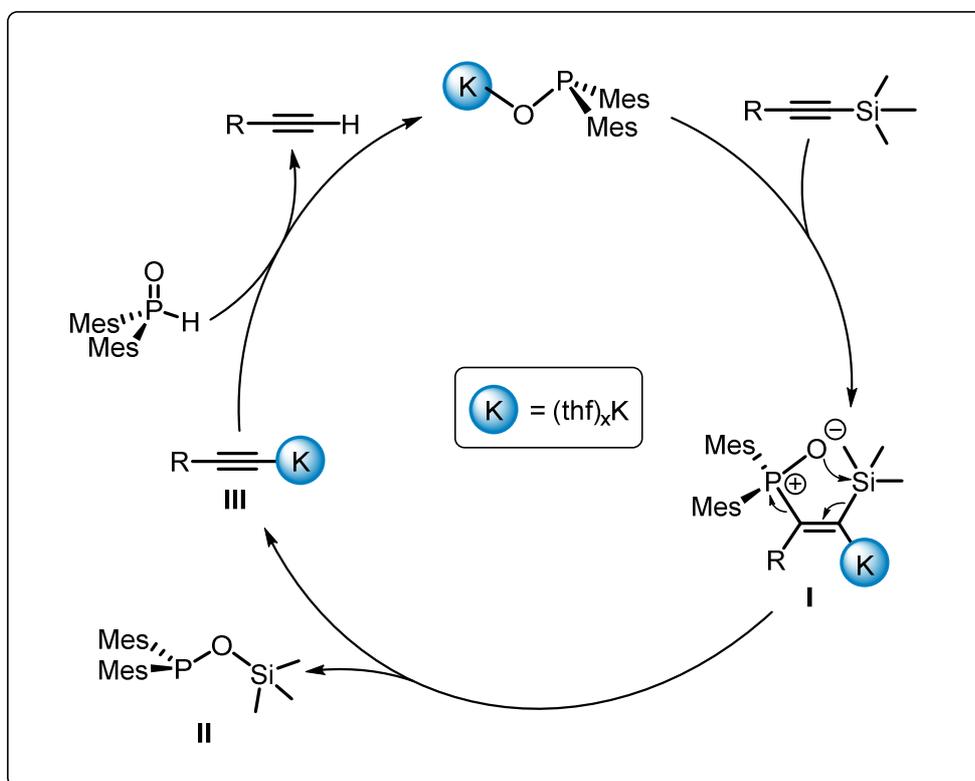


Abbildung 83: Plausibler Mechanismus der katalytischen *O*-Silylierung von DMPO durch TMS-substituierte Alkine. R = H, *n*-Bu.

Die räumliche Nähe des Siliciumatoms der TMS-Gruppe zum Sauerstoffatom der Phosphoryleinheit, welches in mesomeren Grenzstrukturen eine negative Formalladung aufweist, führt zur Bildung einer Si–O-Bindung. Es ist wahrscheinlich, dass die Si–C-Bindung gespalten wird und der entsprechende Phosphinigsäuresilylether sowie ein Kaliumalkynylid (III) entstehen. Allgemein sind Alkalimetallsalze der Acetylene in gängigen aprotischen Lösungsmitteln nur in geringem Umfang löslich.^[225] Dieser Faktor ist jedoch zum einen für den gewählten Konzentrationsbereich vernachlässigbar und zum zweiten durch Substitution löslichkeitsvermittelnder Gruppierungen wie *n*-Alkylgruppen weniger stark ausgeprägt. Dementsprechend ist davon auszugehen, dass zumindest Anteile des Alkynylidsalzes (III) sich in Lösung befinden und eine Säure-Base-Reaktion mit gelöstem DMPO durchführen können. Nach erfolgtem Protonenaustausch kommt es zur Eliminierung des substituierten Alkins unter Rückgewinnung des katalytisch aktiven Kaliumphosphinits. Der erhaltene Dimesitylphosphinigsäure-(trimethyl)silylether (II) ist äußerst hydrolyseempfindlich und reagiert bei Kontakt mit Luft unter heftiger Rauchbildung zu Phosphanoxid und Trimethylsilanol. Es muss also festgehalten werden, dass eine Aktivierung unreaktiver Dreifachbindungen durch vorübergehende Anbringung von Silylsubstituenten nur mit sterisch anspruchsvollen Einheiten wie TIPS durchführbar ist.

Aufgrund der Tatsache, dass katalytische Hydrophosphoranylierungen an arylsubstituierten Alkinen gelangen (vgl. Tabelle 18, Seite 149), aber Funktionalisierung von Dreifachbindungen mit Alkylgruppen bislang nicht verzeichnet werden konnten, erfolgten Versuche zur Addition von DMPO an Benzylacetylen (3-Phenylpropin, BzA). Dabei war Benzylacetylen auf Grund seiner erwarteten Reaktivität, welche in Bezug auf nukleophilen Additionsreaktionen zwischen der von alkyl- und arylsubstituierten Acetylenen angesiedelt sein sollte, von besonderem Interesse.

Befindet sich in direkter Nachbarschaft zur C–C-Dreifachbindung eine Benzylfunktion, ist es nach Addition des Phosphinitions formal möglich, durch Protonenshift ein Styrenanion zu erzeugen (siehe Abbildung 84).^[222] Folgend ist durch eine weitere Wanderung eines Protons die Verlagerung der anionischen Ladung in den Phenylring denkbar. Innerhalb des aromatischen Systems ist durch

mesomere Grenzstrukturen die negative Ladung delokalisiert und somit resonanzstabilisiert. Die Ladungsverschiebung eines Benzylanions und damit einhergehende Absenkung der Reaktivität ist bereits für Calciumorganyle in der Literatur beschrieben.^[226]

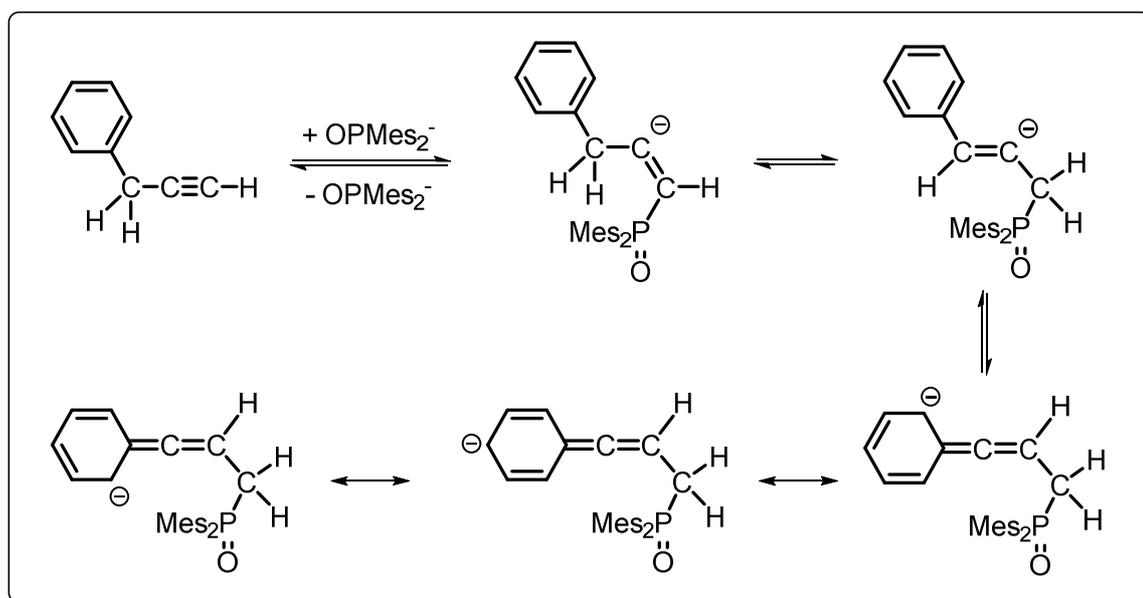


Abbildung 84: Denkbare tautomere Gleichgewichte nach Addition des Phosphinitanions an BzA (**oben**) und daraus resultierende Grenzstrukturen der negativen Ladung (**unten**).

Das verwendete Benzylacetylen wurde analog zu den Vorschriften von CARPENTER^[227] durch Isomerisierung von 1-Phenylpropin mittels *n*-BuLi synthetisiert.

Für den Test der Durchführbarkeit von Hydrophosphoranylierung am Beispiel der Addition von DMPO an Benzylacetylen wurden 1 Äq. DMPO in THF mit 5 mol-% (thf)K(OPMe₂) versetzt und nach Homogenisierung der Lösung mit 1,1 Äq. Benzylacetylen versetzt. Zur Verfolgung des Reaktionsfortschrittes erfolgte die Entnahme von Aliquoten, welche mit wenigen Tropfen Ethanol hydrolysiert, mit CDCl₃ versetzt und ³¹P-NMR-Experimenten unterzogen wurden. Die Auswertung der ³¹P-NMR-Spektren der Reaktionslösungen nach 20 h Rühren bei R.T. ließ nur Spuren neu entstandener Phosphorspezies mit der chemischen Verschiebung von 27,0 und 25,2 ppm erkennen (Abbildung 85, **A**). In der Folge wurde die Mixtur 24 h unter Rückfluss (65 °C) erhitzt, was einen Anstieg des Umsatzes um nur 5 %

zu den neuartigen Phosphorspezies zur Folge hatte (Abbildung 85, **B**). Durch erneute Zugabe von 5 mol-% Kaliumphosphinitlösung und weiteren 112 h Rühren unter Rückfluss konnte abermals eine Umsatzsteigerung von lediglich 5 % notiert werden (Abbildung 85, **C**). Demnach führt ein Erhöhen der Konzentration an Phosphiniten zu gleich großem Anstieg der Produktkonzentration, weshalb von einer stöchiometrischen Reaktion auszugehen ist.

Aus diesem Grund wurde eine Mischung von Benzylacetylen und Kaliumdimesitylphosphinit im Verhältnis 1 : 1 in THF zusammengefügt und für 30 Minuten gerührt. Anschließend wurde eine Hydrolyse mit EtOH vollzogen und ein ^{31}P -NMR-Spektrum der THF-Lösung aufgezeichnet. Das ^{31}P -NMR-Spektrum, welches in Abbildung 85 (**D**) gezeigt ist, beinhaltet drei phosphorhaltige Hauptkomponenten mit chemischen Verschiebungen von 36,4 (breit), 29,7 (breit) bzw. 22,7 ppm. Das Signal mit der chemischen Verschiebung von 22,7 ppm ist dem Dimesitylphosphination ($\text{Mes}_2\text{PO}_2^-$) zuzuordnen, welches aus der Disproportionierung des Kaliumphosphinites (**KA**) oder aus Oxidation mit Luftsauerstoff, welches im BzA gelöst war, hervorgegangen sein kann. Die breiten Resonanzen befinden sich im charakteristischen Bereich der Produkte aus der einfachen Addition von DMPO an ein Alkin. Jedoch konnten diese mit Hilfe des ^1H -NMR-Spektrum als Produkte der Addition von Phosphiniten an 1-Phenylpropin identifiziert werden. Demnach isomerisiert unter Einsatz stöchiometrischer Mengen **KA** in THF 3-Phenylpropin zu 1-Phenylpropin. Daraufhin erfolgt ein nukleophiler Angriff der Phosphiniten an der Dreifachbindung und durch die anschließende Hydrolyse mit EtOH wird ein Gemisch aus *E*- und *Z*-2-(Dimesityl)phosphoryl-3-phenylpropens erhalten.

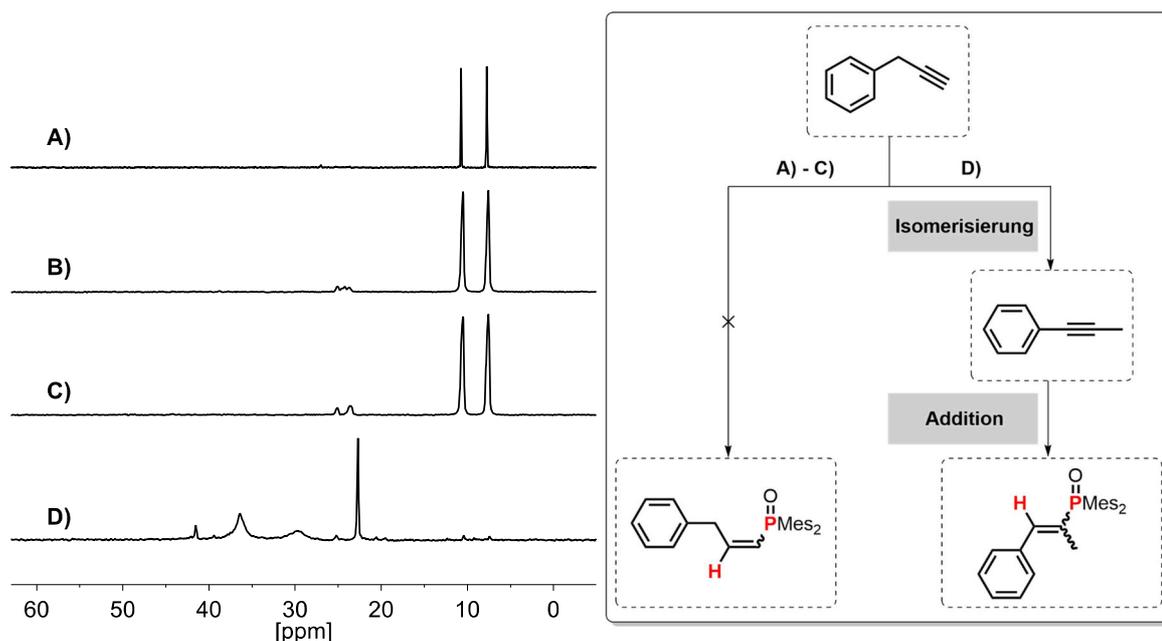


Abbildung 85: **links:** ³¹P-NMR-Spektrum (CDCl₃, 161,98 MHz, 297 K) der mit EtOH hydrolysierten Reaktionslösungen **A)** BzA : KA = 1 : 0,05; nach 20 h bei R.T. **B)** BzA : KA = 1 : 0,05; nach weiteren 24 h bei 65 °C. **C)** BzA : KA = 1 : 0,1; nach 136 h bei 65 °C (CDCl₃, 161,98 MHz, 297 K). **D)** BzA : KA = 1 : 1; nach 96 h bei R.T. **rechts:** Reaktionsschema der Mischung von DMPO, **BzA** und 5 mol-% (thf)K(OPMe₂) (**KA**) bzw. der stöchiometrischen Reaktion von 1 Äq. Benzylacetylen und 1 Äq. **KA**.

Da während der stöchiometrischen Reaktion von **KA** und Benzylacetylen eine baseninduzierte Isomerisierung erfolgte, wurden Untersuchungen zu 1:1-Reaktionsmischungen von alkylosubstituierten Alkinen und **KA** abgeschlossen. In diesem Zusammenhang wurden beispielhaft 1 Äq. **KA** bei R.T. in THF mit 1 Äq. 1-Hexin versetzt und ein ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung angefertigt, welches in Abbildung 86 (c) zu sehen ist. Zu Vergleichszwecken sind ebenfalls die ³¹P-NMR-Spektren der Reaktionslösungen von **KA** mit äquimolarer Menge Phenylacetylen (Abbildung 86, a) und einem Überschuss an Phenylacetylen unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff dargestellt (Abbildung 86, b).

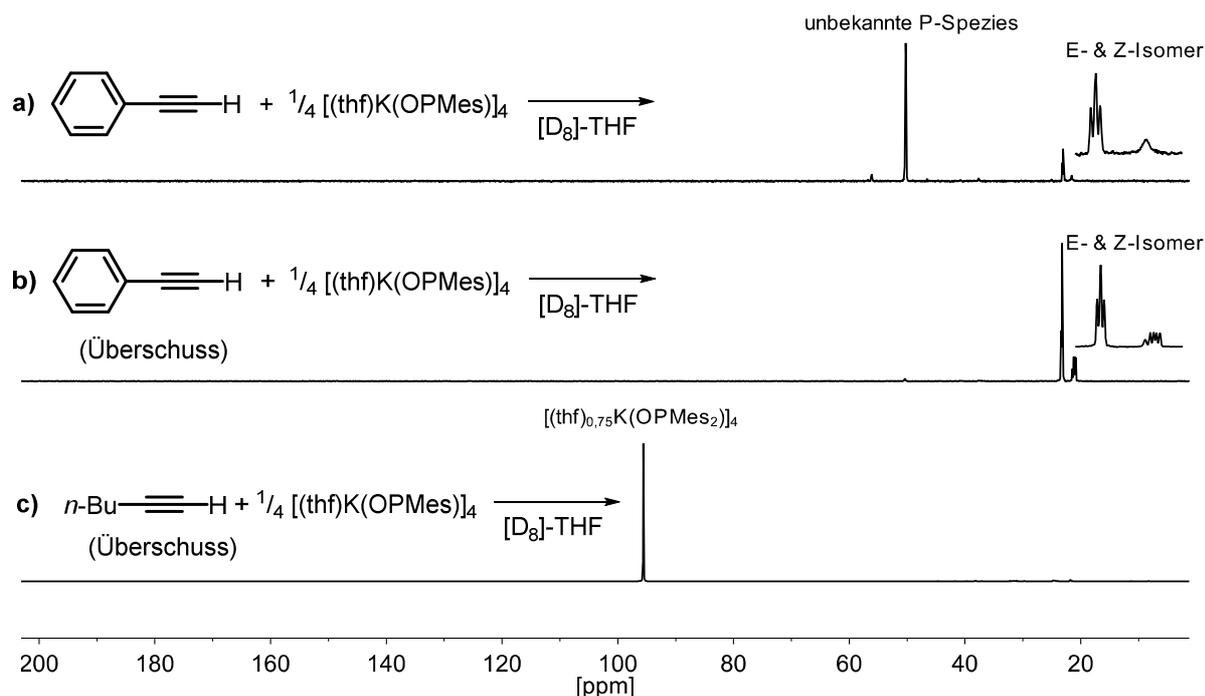


Abbildung 86: ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösungen verschiedener stöchiometrischer Verhältnisse von Phenylacetylen / 1-Hexin und **KA**. **a)** Phenylacetylen : **KA** = 1 : 1, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 161,98 MHz, 297 K. **b)** Phenylacetylen : **KA** = 5 : 1, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 161,98 MHz, 297 K. **c)** 3-Hexin : **KA** = 1 : 1, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 161,98 MHz, 297 K.

Es ist auffällig, dass einzig eine exakte 1:1-Stöchiometrie von Phenylacetylen und **KA** zur Bildung einer Spezies mit einer intensiven Resonanz bei ca. 50,3 ppm als Hauptprodukt führt. Weiterhin kann unabhängig von der Stöchiometrie von Phenylacetylen und **KA** ein Triplett des *E*-Isomeres des Additionsproduktes bei etwa 23 ppm verzeichnet werden, wobei der Anteil dieses Adduktes sich in beiden Lösungen stark unterscheidet. Demnach erfolgt eine Protonolyse der gebildeten Kaliumalkenylidspezies durch überschüssiges Phenylacetylen nahezu quantitativ. Das Fehlen der ^{31}P -NMR-Resonanz des *Z*-Isomers unter den Reaktionsbedingungen **a** ist vermutlich der geringen Gesamtmenge an protonierter Spezies und dem geringen *Z*- zu *E*-Verhältnis geschuldet.

Wird ein Überschuss an 1-Hexin zu einer Lösung von **KA** in THF gegeben, verzeichnet man nahezu ausschließlich die chemische Verschiebung des Kaliumphosphinites bei 95,6 ppm (siehe Abbildung 86, **c**). Demnach findet

aufgrund der Repulsion von elektronenreicher C–C-Dreifachbindung und Phosphinitation keine Reaktion statt oder die Instabilität der carbanionischen Additionsproduktes führt zu einer Rückreaktion zu den Ausgangsverbindungen.

In Summe konnte eine Funktionalisierung von elektronenreichen Alkinen weder unter katalytischen Bedingungen noch durch stöchiometrische Reaktion von Alkin und Metallphosphiniten unter den verwendeten Bedingungen (Kat, LM, Temperatur) erreicht werden. Demgegenüber konnten elektronenarme Alkine (Aryl-, Estersubstituenten) und TIPS-substituierte Alkine in moderaten bis guten Ausbeuten synthetisiert werden. An dieser Stelle wurden eine hohe Regioselektivität zu β -Additionsprodukten und im Falle des Phenylacetyls sowie des TIPS-Acetyls eine hohe Stereoselektivität bezüglich der Bildung der *E*-Isomere verzeichnet.

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass eine stöchiometrische Addition von DMPO an BzA realisierbar ist und der Benzylsubstituent zu der erwarteten Reaktivität zwischen derer von Alkyl- und Arylgruppen führt.

Die erhaltenen Produkte zeigen interessante NMR-spektroskopische-Eigenschaften, welche im folgenden Abschnitt näher erläutert werden sollen.

2.4.1) Spektroskopische Untersuchung der Alkenylphosphanoxide

Infolge der Charakterisierung der Katalyseprodukte durch ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektroskopie konnten auffällige Feinstrukturen der ^{31}P -NMR-Signale und der Protonen der Doppelbindung im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet werden. Diese Feinstrukturen sind relativ empfindlich gegenüber dem Substitutionsmuster der Doppelbindung, was auf die Abhängigkeit der 3J -Kopplung vom Diederwinkel (Karplus-Beziehung)^[228] zurückgeführt werden kann. Demzufolge sind vicinale Kopplungen zu Kernspins in *trans*-Stellung stets größer als zu Kernen in *cis*-Stellung, was eine eindeutige Zuordnung der ^{31}P -NMR-Resonanzen zum entsprechenden Stereoisomer gewährleistet.^[81] Unter Verwendung der ermittelten Kopplungskonstanten der $^2J_{\text{P-H}}$ bzw. $^3J_{\text{P-H}}$ Kopplung kann ein allgemeines Kopplungsschema für die isolierten *E*- bzw. *Z*-Phosphorylalkene (siehe Abbildung 87) abgeleitet werden. Demnach besitzen die *E*-Isomere der Additionsprodukte etwa gleich große vicinale und geminale P–H-Kopplungen in der Größenordnung von 20 – 25 Hz, was in einem pseudo-Triplett resultiert. Demgegenüber zeigen *Z*-Phosphorylalkene, bedingt durch die größere vicinale P-H-Kopplung, die erwartete Aufspaltung zu einem Doppeldoublett. Hierbei liegen die ermittelten vicinalen P-H-Kopplungen ($^3J_{\text{P-H}}$) in einem Bereich von 35 - 50 Hz und die geminalen Kopplungen ($^2J_{\text{P-H}}$) ähnlich zu den *E*-Isomeren zwischen 20 – 25 Hz.

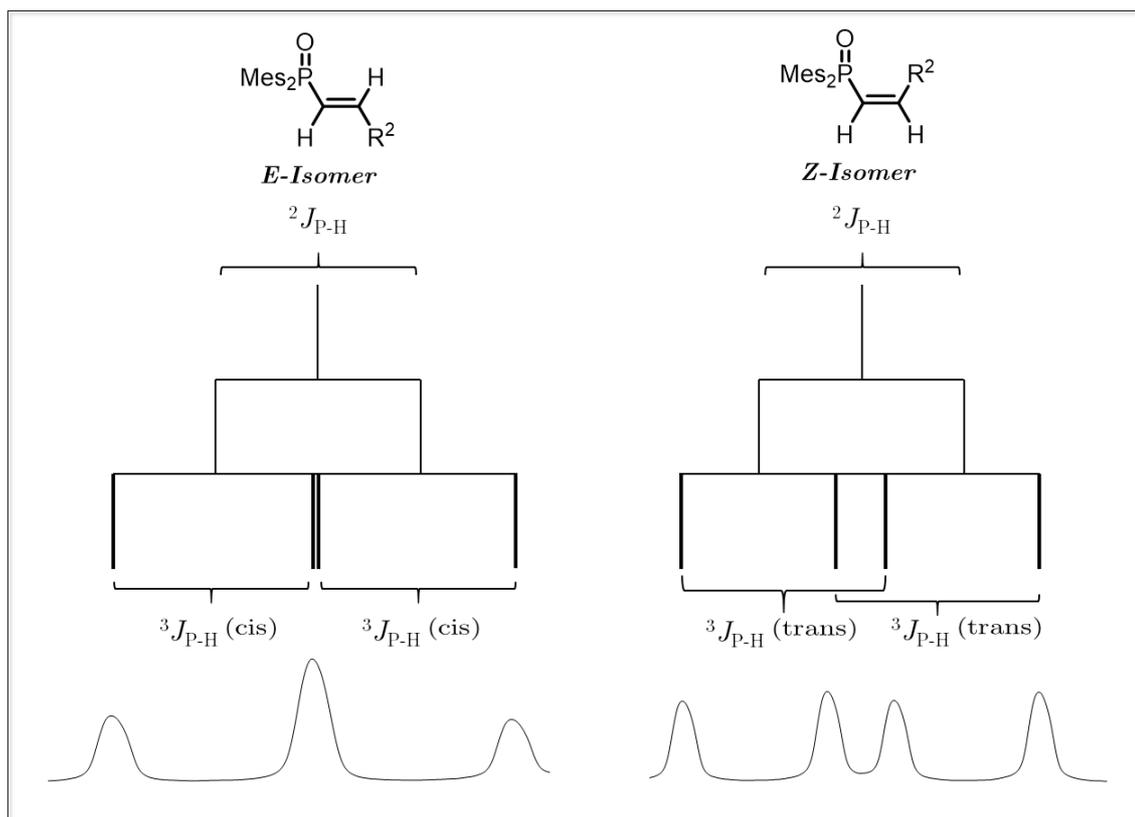


Abbildung 87: Generelles Kopplungsschema der Feinstrukturen der ^{31}P -NMR-Resonanzen der isolierten *E*- bzw. *Z*-Phosphorylalkene.

Eine detaillierte Aufstellung ausgewählter NMR-spektroskopischer Parameter der *E*- und *Z*-Isomere verschieden substituierter Phosphorylalkene befindet sich in Tabelle 20 (Seite 166).

Die Additionsprodukte von innerständigen Alkinen mit DMPO zeigen im Vergleich zu terminalen Alkinen komplexere Aufspaltungsmuster, da über drei Bindungen Kopplungen des Phosphoratoms mit Wasserstoffatomen der Methyl- bzw. Phenylgruppe auftreten. Allerdings sind die Beträge dieser Kopplungen gering, sodass die Peaks eines Signals zusammenfallen und breit erscheinen. Die Zuordnung der Resonanzen zu den Stereoisomeren lässt sich jedoch mit Hilfe von ^{31}P - ^1H -HMBC Spektren und den $^3J_{\text{P-H}}$ Kopplungskonstanten aus den ^1H -NMR-Spektren sicher realisieren.

Neben dem komplexeren Kopplungsmuster zeichnen sich die ^{31}P -NMR-Spektren der Additionsprodukte von DMPO und 1,2-disubstituierten Alkinen durch eine stark ausgeprägte Temperaturabhängigkeit aus (Abbildung 88). In diesem

Zusammenhang findet man für einige Phosphorylalkene bei R.T. breite ^{31}P -NMR-Signale, welche bei tieferen Temperaturen in scharfe Resonanzen mit Feinstruktur übergehen. Erwärmt man die Probenlösung verringert sich der Abstand der Peaks der beiden Isomere und es bildet sich ein breites Signal mit einer chemischen Verschiebung, die zwischen den beiden Signalen bei R.T. liegt. Dieser Vorgang wird als Koaleszenz bezeichnet.^[229] Die Koaleszenz der beiden ^{31}P -NMR-Resonanzen kann als thermisch induzierte *cis-trans*-Isomerisierung aufgefasst werden wie sie für Olefinderivate bereits literaturbekannt ist.^[230]

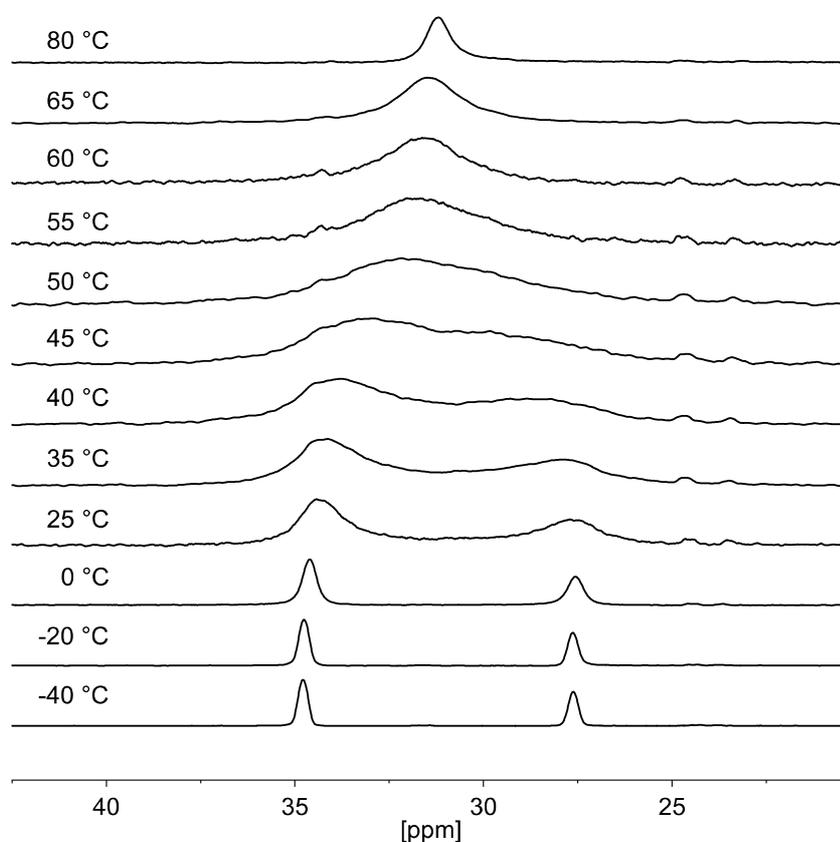


Abbildung 88: Temperaturabhängiges ^{31}P -NMR-Spektrum (161,98 MHz) einer Mischung aus *E*- und *Z*-Isomer von 2-(Dimesityl)phosphoryl-3-phenylpropen in $[\text{D}_8]$ Toluen .

Mit Hilfe der experimentell ermittelten Koaleszenztemperatur (T_C) und der Signalseparation ($\Delta\nu$) kann die Geschwindigkeitskonstante (k_C) der Umwandlung nach Gleichung 4 bestimmt werden.^[229] Hierbei ist die Trennung der Signale und daraus folgend auch die Geschwindigkeitskonstante als stark temperaturabhängig anzusehen. Bei $T = -40\text{ °C}$ beträgt $\Delta\nu$ etwa 1163 Hz, woraus sich eine Frequenz der Isomerenumwandlung k_C von etwa 2582 Hz ergibt.

$$k_C = \frac{\pi \cdot \Delta\nu}{\sqrt{2}} = 2,22 \cdot 1163 \text{ Hz} = 2582 \text{ Hz} \quad (4)$$

Setzt man diese Umwandlungsfrequenz in Gleichung 5^[229] ein, so kann die freie Enthalpie der *E-Z*-Isomerisierung bestimmt werden. Für die Isomerisierung von *E*- in *Z*-2-(Dimesityl)phosphoryl-3-phenylpropen und vice versa benötigt man ca. $59 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, was dem Energiegehalt einer mittelstarken Wasserstoffbrücke entspricht.^[231] Der errechnete Wert für die Umwandlung der beiden Isomere ineinander dient ausschließlich einer qualitativen Betrachtung der Energiebarriere, da die Ermittlung der Koaleszenztemperatur in einem Intervall von 5 °C erfolgte.

$$\begin{aligned} \Delta G_C^\ddagger &= 19,14 \cdot T_C \cdot \left(10,32 + \lg\left(\frac{T_C}{k_C}\right)\right) \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \\ \Delta G_C^\ddagger &= 19,14 \cdot 328 \text{ K} \cdot \left(10,32 + \lg\left(\frac{328 \text{ K}}{2582 \text{ Hz}}\right)\right) \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \approx 59 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned} \quad (5)$$

Damit es zur Umwandlung der beiden Isomere ineinander kommen kann, muss die C–C-Doppelbindung temporär in eine Einfachbindung überführt werden. Für diese Transformationen sind laut Literatur mehrere Mechanismen denkbar.^[230] Zum einen kann eine π -Bindung homo- als auch heterolytisch gespalten werden. Zum anderen kann eine Verringerung der Bindungsordnung durch Delokalisation erfolgen. In Abbildung 89 sind beide denkbaren Wege der Isomerisierung dargestellt, dabei ist der hier gewählte Startpunkt der *E*-Konfiguration willkürlich gewählt. Eine Isomerisierung ausgehend vom *Z*-Isomer ist ebenfalls für beide Isomerisierungswege plausibel.

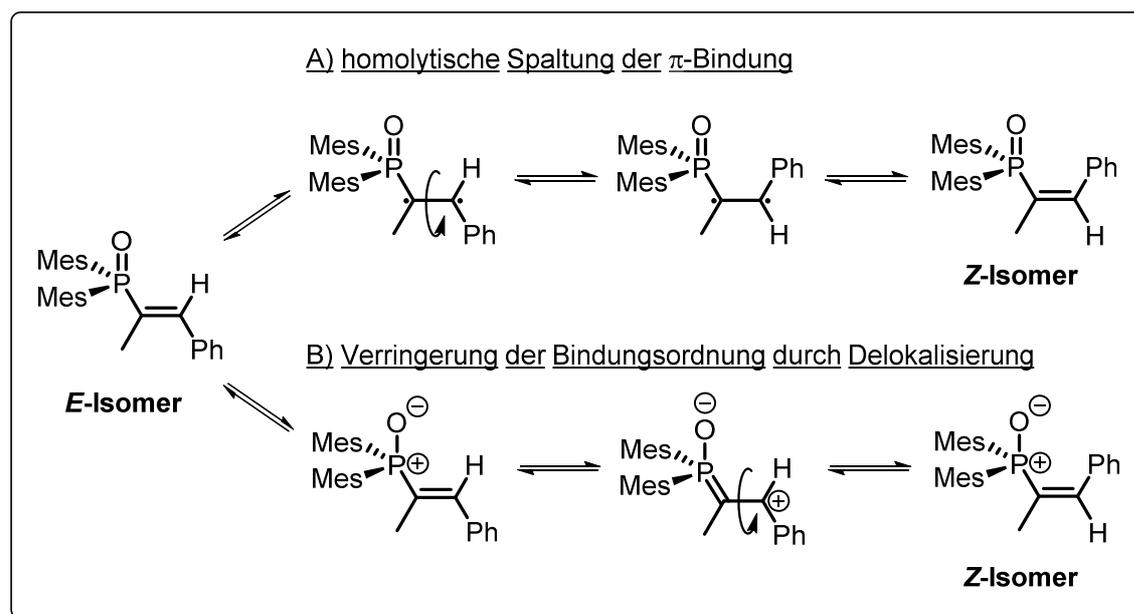


Abbildung 89: Mögliche Reaktionspfade für die Isomerisierung von *E*- und *Z*-2-(Dimesityl)phosphoryl-3-phenylpropen.^[230]

Im Falle einer homolytischen Bindungsspaltung (Abbildung 89, **A**) muss es zu einer Anregung der Elektronen vom π -Molekülorbital (MO) in das π^* -MO der Ethylenfunktion erfolgen. Die Anregung führt zu einem formalen Diradikal und eine Rotation um die C–C-Bindung ist möglich. Anschließende Relaxation der Elektronen des π^* -MO in das π -MO führt zu einer Regenerierung der Doppelbindung und somit zu einer Rotationsbarriere.

Eine Isomerisierung der Doppelbindung ist ebenfalls durch Ausbildung einer ylidartigen Struktur plausibel. Dementsprechend kann die P–O-Einheit der Phosphorylgruppe mesomer auch durch eine ionische Schreibweise repräsentiert werden (Abbildung 89, **B**). Durch Verschiebung der Elektronen der Doppelbindung hin zum formal positiv geladenen Phosphoratom wird eine phosphoranaloge Struktur ($P\{\lambda^4\}$) mit einer P–C-Doppelbindung gebildet, was den Doppelbindungsanteil der C–C-Bindung erniedrigt und somit eine Rotation um diese ermöglicht. Ein Indiz für die partielle Erhöhung der Bindungsordnung (durch die teilweise Ausbildung einer Ylenstruktur) der Bindung zwischen Phosphoratom und dem α -ständigen Kohlenstoffatom der Alkenylgruppe kann die Kopplungskonstante der $^1J_{P-C}$ -Kopplung darstellen. Die ermittelten $^1J_{P-C}$ -Kopplungskonstanten sind in Tabelle 20 aufgelistet und bestätigen die

Vermutung eines höheren Doppelbindungsanteils der C α -P-Bindung im Fall des 2-(Dimesityl)phosphoryl-3-phenylpropens.

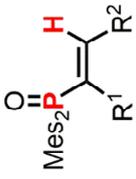
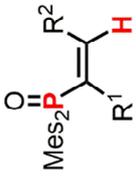
													
		<i>E</i> -Isomer				<i>Z</i> -Isomer							
R ¹	R ²	δ(³¹ P) [ppm]	Mult.* ³¹ P	δ(¹ H) [ppm]	² J _{P-H} [Hz]	³ J _{P-H} [Hz]	¹ J _{P-C} [Hz]	δ(³¹ P) [ppm]	Mult.* ³¹ P	δ(¹ H) [ppm]	² J _{P-H} [Hz]	³ J _{P-H} [Hz]	¹ J _{P-C} [Hz]
Ya	H	Ph	26,4	"t"	7,55; 6,92	22,5	22,5	96,3	dd	6,83	22,5	41,1	d)
Yb	Me	Ph	27,8	"q"	7,94	-	20,4	102,6 ^{a)}	Dq	6,69	-	24,0 (C=C-H) 8,7 (CH ₃)	102,6 ^{a)}
Yc	Ph	Ph	34,5 ^{b)}	c)	d)	d)	d)	d)	d)	7,34	e)	e)	88,2
Yd	H	COOMe	23,8	"t"	7,68; 6,90	21,1	21,1	86,2	dd	6,70; 6,54	23,3	35,4	86,9
Yf	H	TIPS	24,0	"t"	7,22; 7,09	20,5	20,5	75,2	-	-	-	-	-

Tabelle 20: Vergleich der NMR-spektrometrischen Parameter unterschiedlich substituierter Dimethylphosphorylalkene.

* = Multiplizität der ³¹P-NMR-Resonanzen a) Unterscheidung der zur Phosphoryleinheit α-ständigen

Kohlenstoffatome von *E*- und *Z*-Isomer nicht möglich. b) Zuordnung durch Literaturwerte.^[232] c)

breites Signal. d) Bestimmung nicht möglich. e) Kopplung nicht aufgelöst. „t“ = pseudo-Triplett.

„q“ = pseudo-Quartett.

2.4.2) Katalysezyklus der Kaliumphosphinit-vermittelten Hydrophosphoranylierung von Alkinen

Die durchgeführte Kalium-vermittelte Hydrophosphoranylierung von Alkinen kann prinzipiell über ionische als auch radikalische Zwischenstufen verlaufen. Die EPR-spektroskopischen Analysen des reinen Kaliumphosphinit (**KA**) und einer Mischung aus **KA** und Phenylacetylen deuten auf Spezies mit ungepaarten Elektronen hin (EPR-Spektren siehe Kapitel 4.2, Seite 231). Da jedoch eine katalytische Addition von DMPO an Phenylacetylen unter Zugabe des Radikal-Trapping-Reagenzes α -Phenyl-*N*-tertiär-butylnitron (PBN) weiterhin erfolgte, wurde ein ionischer Verlauf als wahrscheinlicher angesehen.

Demnach kann an einer freien Koordinationsstelle des Metallions (**I** in Abbildung 90) eine Koordination des Alkins stattfinden (**II** in Abbildung 90), woraufhin es zu einer Aktivierung der Dreifachbindung kommt. Die dabei benötigte freie Koordinationsstelle kann relativ leicht durch Ablösen eines THF-Moleküls oder durch Änderung der Koordinationssphäre erfolgen. Ferner ist ein Abbau der K_4O_4 -Heterocubanstruktur des Katalysators in kleinere reaktivere Spezies, wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, nicht ausgeschlossen.

Nach erfolgter Polarisierung der Dreifachbindung und räumlicher Nähe von Phosphinition und Alkin kann ein nukleophiler Angriff des Phosphoratoms an ein Kohlenstoffatom der C–C-Dreifachbindung vollzogen und eine neue P–C-Bindung geknüpft werden. Das entstehende Carbanion kann mit in Lösung befindlichem DMPO eine Säure-Base-Reaktion vollziehen und das katalytisch aktive Kaliumphosphinit zurückgebildet werden. In der Folge verlässt protoniertes Phosphorylalken die Koordinationssphäre des Metalls, womit der katalytische Zyklus geschlossen ist und die katalytisch aktive Spezies für weiteres Substrat zur Verfügung steht.

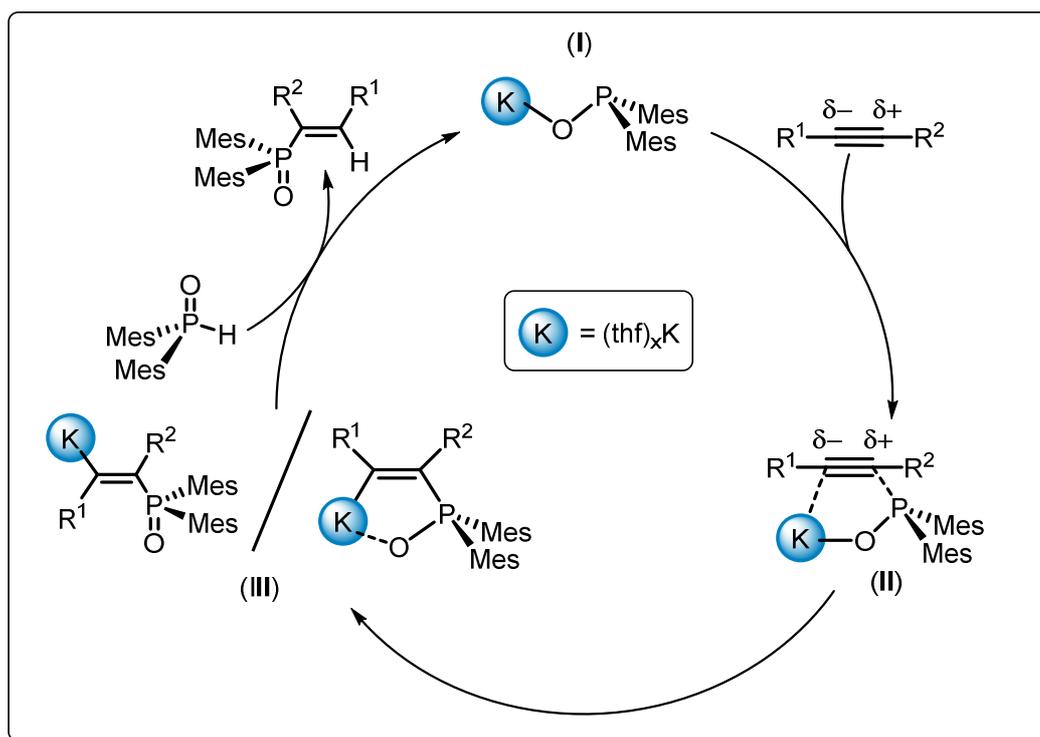


Abbildung 90: Möglicher Katalysezyklus der **KA**-vermittelten Hydrophosphoranylierung von Alkinen.

Da die Stellung des Metalls bezüglich der Phosphorylgruppe im gebildeten Kaliumalkenylid nicht fixiert ist, kann die Protonierung von beiden Seiten der Doppelbindung (*syn* & *anti*) erfolgen. Anhand des vermeintlichen Übergangszustandes **II** wird jedoch ersichtlich, dass eine *cis*-Stellung von Phosphorylgruppe und Metallion bevorzugt sein kann, da das Sauerstoffatom der P–O-Gruppe einen geeigneten Neutraldonor darstellt. Somit wäre eine formale *syn*-Addition bevorzugt, sofern das Alkin selbst keine stark donierende funktionelle Gruppe aufweist. Ferner wird die Stereoselektivität sehr stark durch den sterischen Anspruch der übrigen Substituenten des Alkins geprägt. Dementsprechend führt der Austausch eines Protons durch eine Methylgruppe, wie am Beispiel von **Ya** und **Yb** gezeigt, zu einer Präferenz der *trans*-Stellung von Metall und Phosphorylgruppe und damit der formalen *anti*-Addition.

Im Zuge der Formulierung eines plausiblen katalytischen Zyklus ist zur Verdeutlichung des Einflusses des Katalysators ein stufenweiser Ablauf dargestellt. Es ist jedoch ebenfalls ein konzertiertes Zusammenwirken von Kaliumphosphinit, DMPO und Alkin in einem mehrgliedrigen Übergangszustand, wie ihn HILL^[61E] für

die intramolekulare Hydroaminierung von Aminoalkenen vorschlug, möglich. In diesem Fall interagieren das Proton eines Phosphanoxidmoleküls und das Phosphoratom eines Phosphinitions simultan mit dem polarisierten Alkin. Weiterhin kommen im Falle von terminalen Alkinen diese selbst als Protonenquelle für die Protonolyse in Frage.

Um genauere Aussagen zum mechanistischen Verlauf der Hydrophosphoranylierung zu erhalten, erfolgten Deuterierungsexperimente am Beispiel der Addition von DMPO an Phenylacetylen. Zu diesem Zweck wurde DMPO mit *n*-BuLi in THF bei R.T. deprotoniert und anschließend mit D₂O hydrolysiert (Abbildung 91). Durch Reduktion des Lösungsvolumens und Separation des gebildeten LiOD durch Filtration ist [D₁]DMPO in sehr guter Ausbeute, hoher Reinheit und hohem Deuterierungsgrad (≥98 %) zugänglich.

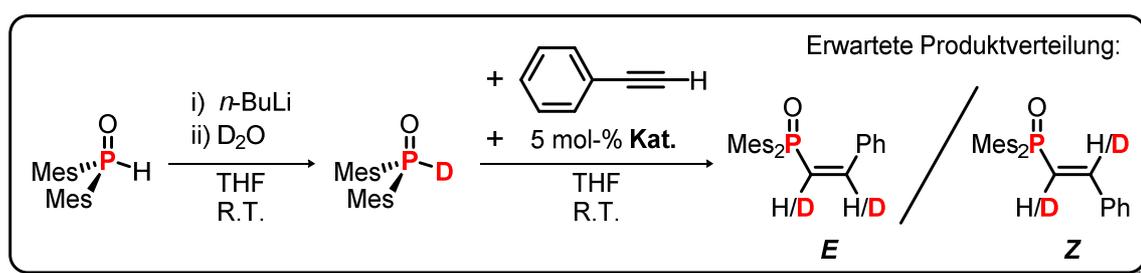


Abbildung 91: Reaktionsschema zur Deuterierung von DMPO mit *n*-BuLi und D₂O und katalysierte Addition des synthetisierten [D₁]DMPO an Phenylacetylen.

Darauffolgend wurden 1 Äq. [D₁]DMPO mit 1,05 Äq. Phenylacetylen und 5 mol-% **KA** in THF für 24 h bei R.T. gerührt und die Reaktionsmischung mittels ²H- und ³¹P-NMR-Spektroskopie untersucht.

Dem beobachteten Triplett bei etwa 24,6 ppm zufolge ist die Übertragung der Phosphorylgruppe erfolgreich verlaufen und dabei nahezu vollständig das *E*-Isomer des β -Additionsproduktes entstanden. Es ist jedoch zu bemerken, dass keines der entstandenen Phosphorspezies ein Deuteriumatom in 1- oder 2-Position besitzt.

Die Abwesenheit von deuterierten Doppelbindungen kann mehrere Ursachen haben. Zum einen ist es denkbar, dass ein H-D-Austausch des [D₁]DMPO mit dem

Lösungsmittel stattfindet. Zum anderen kann das entstehende Carbanion durch andere Moleküle (Lösungsmittel, Phenylacetylen) protoniert werden.

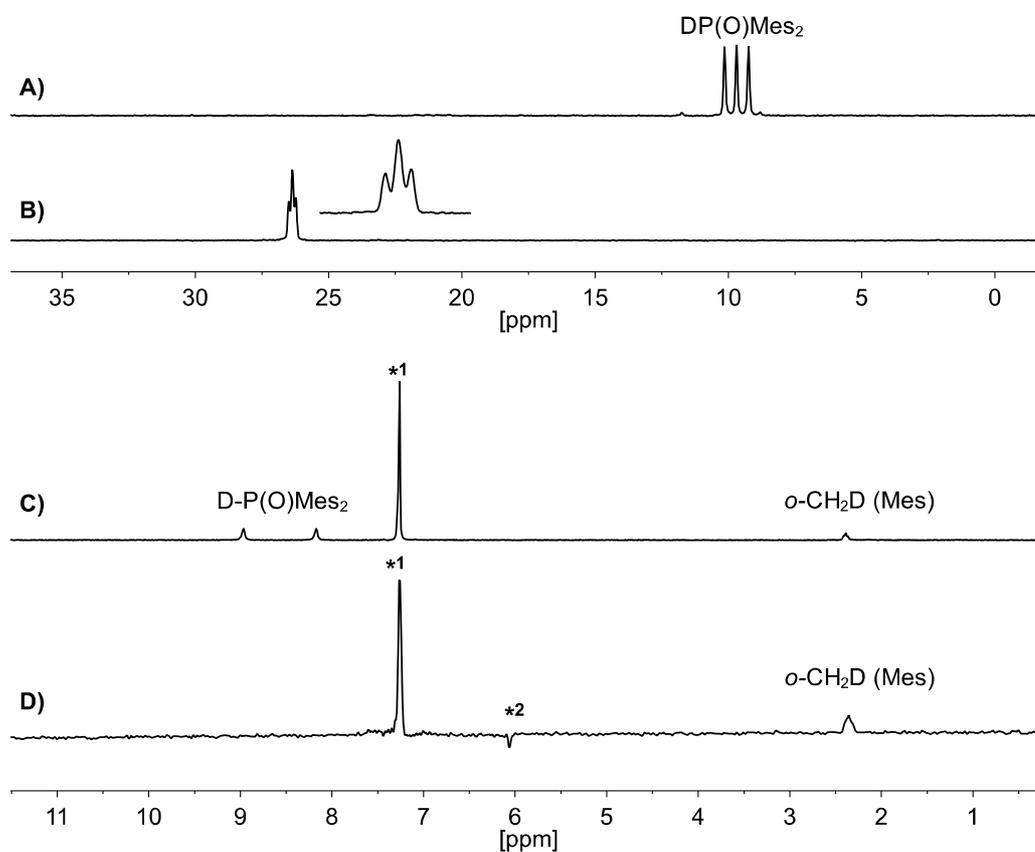


Abbildung 92: **oben:** ^{31}P -NMR-Spektren von $[\text{D}_1]\text{DMPO}$ (**A**, CDCl_3 , 162,03 MHz, 297 K) und des isolierten Feststoffs der Reaktionsmischung von $[\text{D}_1]\text{DMPO}$ und Phenylacetylen (**B**, CDCl_3 , 161,98 MHz, 297 K). **unten:** ^2H -NMR-Spektren von $[\text{D}_1]\text{DMPO}$ (**C**, CDCl_3 , 92,13 MHz, 297 K) und des isolierten Feststoffs der Reaktionsmischung von $[\text{D}_1]\text{DMPO}$ und Phenylacetylen (**D**, CDCl_3 , 61,42 MHz, 297 K). *1 = CDCl_3 . *2 = Artefakt.

Um die Möglichkeit eines H-D-Austausch durch das Lösungsmittel zu evaluieren, wurde $[\text{D}_1]\text{DMPO}$ bei R.T. und bei 65 °C (CHCl_3 : 55 °C) für eine halbe Stunde mit verschiedenen Lösungsmittel erwärmt. Dabei kann ein Austausch des phosphorgebundenen Deuteriumatoms durch Protonen in CHCl_3 , THF und Toluol beobachtet werden. Der Deuterierungsgrad des DMPO betrug nach 3 h in Toluol bei 65 °C lediglich 35 %, was unter Berücksichtigung des um zwei Zehnerpotenzen größeren pK_s -Wertes des Toluols (pK_s : $^1\text{H-DMPO} \approx 21$ ^[83a, 141], Toluol ≈ 43 ^[233]) in

DMSO) eine unerwartet hohe H-D-Austauschrate darstellt. Einzig eine Lösung von $[D_1]DMPO$ in Benzen zeigte auch nach einigen Stunden bei 65 °C keinen nennenswerten Anteil an 1H -DMPO, weshalb folgende Untersuchungen Benzen zunächst erfolgsversprechend wirkten. In der Konsequenz wurde die Möglichkeit des H-D-Austausches zwischen Phosphanoxid und terminalen Acetylen eruiert (Abbildung 91).

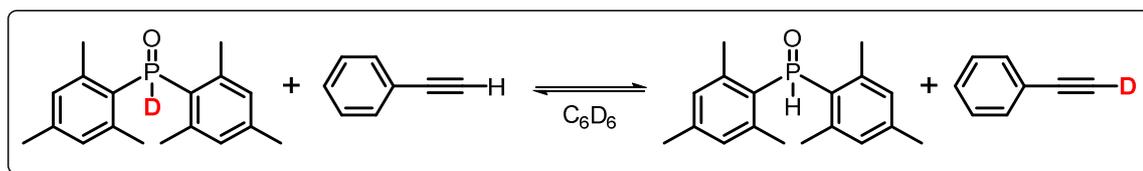


Abbildung 91: H-D-Austauschreaktion von $[D_1]DMPO$ und Phenylacetylen in C_6D_6 bei R.T.

Im Zuge dessen wurde ein nahezu vollständiger Austausch des phosphorgebundenen Deuteriums durch den terminalen Wasserstoff des Alkins anhand der Existenz des charakteristischen Dupletts ($^1J_{P-H} \approx 480$ Hz) des $[^1H]DMPO$ im ^{31}P -NMR-Spektrum nach etwa einer Stunde bei R.T. verzeichnet. Demnach konnten die durchgeführten Deuterierungsexperimente keine weiteren Informationen zu den intermediären Zwischenstufen der Katalyse gewonnen werden. Für zukünftige Markierungsexperimente mit deuteriumhaltigen Verbindungen sollten einzig innerständige Alkine verwendet werden und die Experimente bei niedrigen Temperaturen in C_6D_6 erfolgen.

Demgegenüber brachten die Studien zum H-D-Austausch eine bemerkenswerte Lösungsmittelabhängigkeit der Stereoselektivität der Hydrophosphoranylierung von Phenylacetylen durch DMPO zu Tage. Hierbei führte eine Addition von Phosphiniten in THF zur Bildung des *E*-Isomers als Hauptprodukt (90 %), wohingegen bei einer Reaktion in Benzen die Bildung des *Z*-Isomeres mit etwa 75 % begünstigt wird (vgl. Abbildung 99, Seite 232). Die Favorisierung von *syn*- oder *anti*-Addition an eine Dreifachbindung resultiert vermutlich aus den verschiedenen Aggregationen des intermediären Kaliumalkenylidkomplexes in beiden Lösungsmitteln. Gewissermaßen kann durch einen starken Donor wie THF die Heterocubanstruktur zu kleineren reaktiveren Phosphiniteinheiten reduziert

werden, wodurch eine veränderte Koordinationsumgebung die *syn*-Addition des Wasserstoffatoms bewirkt. Kommende Optimierungen der Reaktionsparameter könnten so zu einer Steuerung der Verteilung der Diastereomere in dieser Katalyse führen.

3.) Zusammenfassung & Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Übertragung von Phosphanchalkogeniden ($R_2P(E)H$; $E = O, S$) auf ungesättigte Substrate durch Katalysatoren auf Basis umweltfreundlicher, kostengünstiger Metalle des s-Blocks. In diesem Zusammenhang wurde der bereits etablierte Präkatalysator $[(thf)_4Ca(PPh_2)_2]$ auf die Eignung getestet, Additionen von P–H-Verbindungen unterschiedlicher Acidität ($Ph_2P\{S\}H$, $\{EtO\}_2P\{O\}H$) und Sterik ($Mes_2P\{O\}H$) an π -Systeme zu katalysieren. Dabei wurde die Ausbildung eines Säure-Base-Gleichgewichtes untersucht, durch welches die aktive Katalysatorspezies gebildet wird. Die durchgeführten ^{31}P -NMR-Experimente belegten die Reaktion von $[(thf)_4Ca(PPh_2)_2]$ mit verschiedenen $P(\lambda^4)$ -H-Spezies, wobei das entstehende Gleichgewicht zu großen Teilen auf den Seiten der Edukte liegt. Diese Gleichgewichtslage führt zu mäßigen Selektivitäten bei der Übertragung von DMPO und DPPS auf Iso(thio)cyanate und Carbodiimide, weshalb Alkali- und Erdalkalimetall(thio)phosphinite ($M\{EPR_2\}_x$) auf ihre katalytische Aktivität in solchen Transformationen überprüft wurden.

Aufgrund der Korrelation von Koordinationsverhalten bzw. Aggregation und Reaktivität dieser Metallkomplexe wurden zunächst systematische Studien zur Struktur der Phosphinitkomplexen im Festkörper durchgeführt und mögliche Zugangswege eruiert.

In der Folge konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe von starken Basen (n -BuLi, $NaNH_2/NaH$, KH) eine vollständige Deprotonierung von sekundären Phosphanoxiden bzw. -sulfiden erreicht wird. Allerdings können alleinig die (Thio)phosphinitkomplexe von Na^+ und K^+ isoliert werden, da Lithiumphosphinite einer Disproportionierung zu Lithiumphosphanid $[(L)_xLi(PAr_2)]_y$ und Lithiumphosphinat $[(L)_xLi(O_2PAr_2)]_y$ unterliegen. Die Folgereaktionen resultieren vermutlich aus der Härte des Lithium-Kations und der hohen Aggregation der Komplexverbindungen. Das erhaltene Lithiumphosphinat der Zusammensetzung $[(tmeda)Li(\mu-O, O'-O_2PMes_2)]_2$ (**LiA**) mit verbrückendem $Mes_2PO_2^-$ -Anion ist in aprotischen Lösungsmitteln schlecht löslich.

Natrium- und Kaliumphosphinite sind dagegen über einen längeren Zeitraum sowohl in Lösung als auch im Feststoff stabil. Dementsprechend gelang die Isolation eines im Festkörper dinuklearen TMEDA-Adduktes der Zusammensetzung $[(\text{tmeda})\text{Na}(\mu\text{-}O\text{-OPMe}_2)]_2$ (**NaA**) in guten Ausbeuten. Gleichmaßen konnten die im festen Zustand tetranuklearen THF- und THP-Addukte des Kaliumdimesitylphosphinitis $[(\text{LM})_x\text{K}(\mu^3\text{-}O\text{-OPMe}_2)]_4$ (LM = thf: $x = 0,75$; LM = thp: $x = 1$) (**KA** + **KB**) synthetisiert werden. DOSY-NMR-Experimente zeigten, dass die Heterocubanstruktur des THF-Adduktes des Kaliumphosphinitis auch in etherischer Lösung stabil ist.

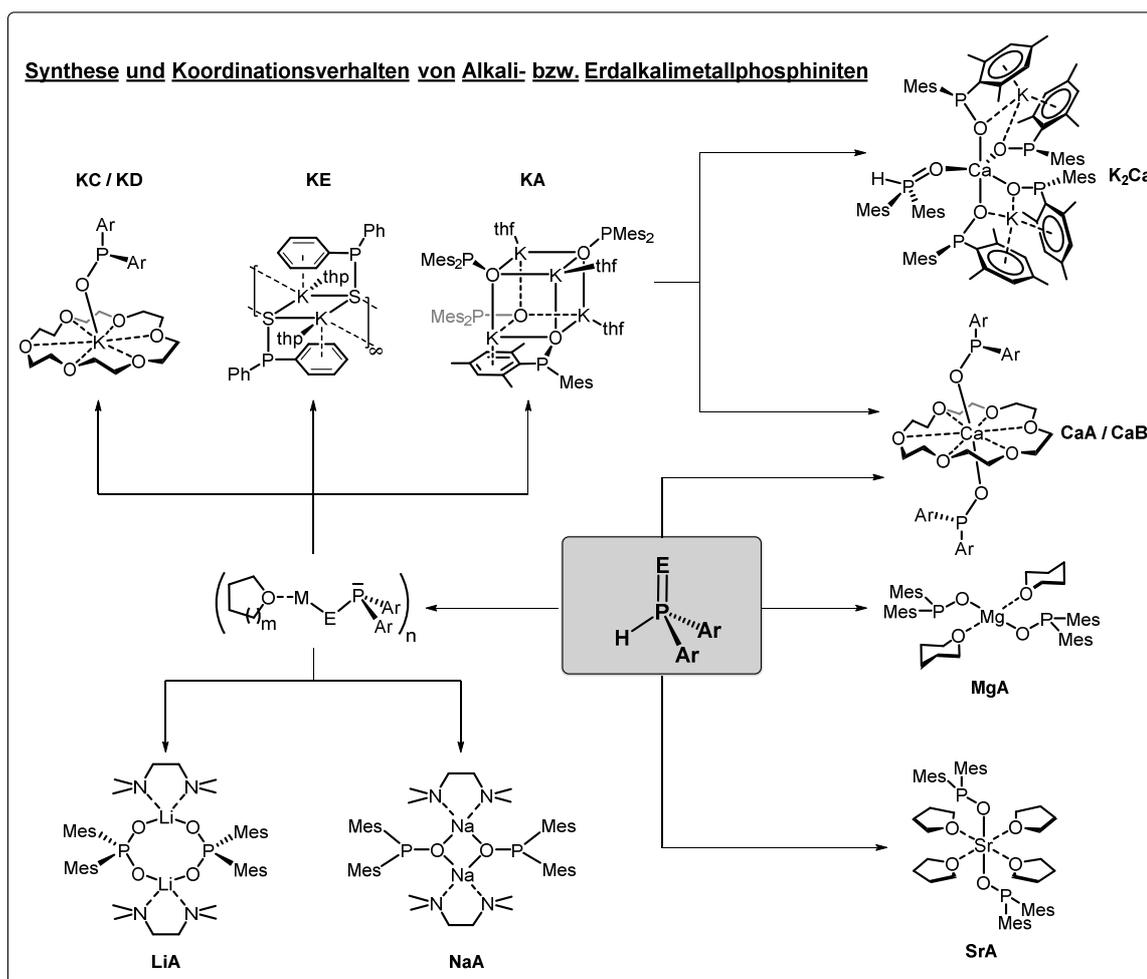


Abbildung 91: Übersicht der isolierten s-Block-Metallphosphinite bzw. -phosphate und ihre Struktur im Festkörper. $m = 1, 2$. $E = \text{O, S}$. $\text{Ar} = \text{Ph, Mes}$. $n = 2, 4$.

Ausgehend von den THF-Addukten gelang ein Abbau der K_4O_4 -Einheit mit 18-Krone-6 zu im festen Zustand mononuklearen Komplexen der allgemeinen Summenformel $[(18\text{-Krone-6})\text{K}(\text{OPAr}_2)]$ ($\text{Ar} = \text{Ph}$ {**KC**}, Mes {**KD**}). In kristalliner Form wird eine kurze P–O-Distanz ($1,509\{3\} \text{ \AA}$) im Bereich einer P–O-Doppelbindung beobachtet, welche durch eine mesomere Grenzstruktur mit anionischer Ladung am Phosphoratom ausgedrückt werden kann.

Generell zeigen alle isolierten Alkalimetallkomplexe im Festkörper eine $\kappa^1\text{-O}$ -Koordination des Phosphinitanions an das Metallzentrum.

Ist dagegen ein weiches Chalkogenatom wie Schwefel an das Phosphoratom gebunden, wechselwirkt zusätzlich das Phosphoratom mit dem Kaliumion was zu einer Ausbildung eines Koordinationspolymer $[(\text{thp})\text{K}(\mu\text{-S-PPh}_2)]_\infty$ (**KE**) führt.

Nach der Synthese der Alkalimetall(thio)phosphinite und der Charakterisierung von deren Koordinationsverhalten erfolgten Untersuchungen bzgl. der Zugangswege zu den jeweiligen Phosphiniten von Mg - Sr. Beispielsweise konnte DMPO mit $\text{Mg}(n\text{-Bu})_2$ unter Erhalt des mononuklearen Komplexes $[(\text{thp})_2\text{Mg}(\text{OPMes}_2)_2]$ (**MgA**) erfolgreich metalliert werden. Im Gegensatz kommt es bei einer Umsetzung von DPPS und $\text{Mg}(n\text{-Bu})_2$ bei R.T. in THF zu einer Nebenreaktion unter P-P-Bindungsknüpfung. Wird die Deprotonierung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt und anschließend die Polarität der Reaktionslösung mit *n*-Hexan herabgesetzt, scheidet sich (ähnlich wie im Fall von **LiA**) das Thiophosphinat der Zusammensetzung $[(\text{thp})_2\text{Mg}(\kappa^2\text{-S,S}^{\text{c}}\text{-S}_2\text{PPh}_2)_2]$ ab.

Weiterhin erfolgte die Synthese und Isolierung der Calciumdiarylphosphinite $[(\text{thf})_x\text{Ca}(\text{OPAr}_2)_2]$ (Ar = Ph, Mes) durch Salzmetathese der entsprechenden Kaliumphosphinite mit CaI_2 und durch Metallierung von sekundären Phosphanoxiden mit $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{HMDS})_2]$. Durch Umsetzung der THF-Addukte der Calciumphosphinite mit 18-Krone-6 findet ein Austausch der THF-Liganden gegen ein Kronenethermolekül quantitativ bei R.T. statt (**CaA**: Ar = Ph; **CaB**: Ar = Mes).

Im Verlauf der Studien zu Salzmetathesereaktionen konnte gezeigt werden, dass sowohl ein Unterschuss als auch ein Überschuss an Phosphiniten in Form von **KA** zur Bildung verschiedener Produkte führt. In diesem Zusammenhang bildet sich bei einem 4:1-Verhältnis von **KA** zu CaI_2 ein Dikaliumcalciat der Zusammensetzung $[(\text{thf})_x\text{K}_2\text{Ca}(\text{OPMes}_2)_4]$, welches durch Zugabe von DMPO und Extraktion mit *n*-Hexan zu dem entsprechenden DMPO-Addukt des Calciates mit der Summenformel $[(\text{H}\{\text{O}\}\text{PMes}_2)\text{K}_2\text{Ca}(\text{OPMes}_2)_4]$ (**K₂Ca**) reagiert. Diese Verbindung stellt den ersten strukturell charakterisierten at-Komplex des Calciums auf Basis phosphorhaltiger Liganden dar und besitzt im Festkörper ein Calciumzentrum, welches trigonal bipyramidal mit vier Phosphinitanionen und einem neutralen DMPO-Liganden umgeben ist.

Weiterhin gelang die Synthese des mononuklearen Strontiumphosphinites $[(\text{thf})_4\text{Sr}(\text{OPMes}_2)_2]$ (**SrA**), welches wie alle isolierten Alkalimetallphosphinite und Erdalkalimetallphosphinite eine $\kappa^1\text{-O}$ -Koordination der Phosphinitanionen zeigt.

Demnach kann festgehalten werden, dass s-Block-Metallionen eine Koordination eines harten Sauerstoffatoms bevorzugen.

Nachdem effiziente Syntheseprotokolle für die s-Block-Metallphosphinite erstellt und das Koordinationsverhalten dieser Verbindungen aufgeklärt werden konnte, erfolgten Studien zur Eignung dieser Verbindungen in Additionsreaktionen von $P(\lambda^4)\text{-H}$ -Spezies auf ungesättigte Verbindungen zu katalysieren (siehe Abbildung 92). Dazu wurden zunächst aktivierte Substrate wie Isocyanate, Isothiocyanate und Carbodiimide, welche leicht einer baseninduzierten Di- und / oder Trimerisierungen unterliegen, mit Phosphanchalkogeniden $\text{Ar}_2\text{P}(\text{E})\text{H}$ unterschiedlicher Acidität ($\text{E} = \text{O}, \text{S}$) und Sterik (Ph, Mes) unter Einsatz katalytischer Mengen der entsprechenden Metall(thio)phosphinite funktionalisiert. Dabei können durchgängig hohe bis quantitative Umsätze mit sehr hohen Selektivitäten unter milden Bedingungen erreicht werden. Weiterhin konnten keine Di- bzw. Trimerisierungsprodukte beobachtet werden, was zu einer deutlichen Vereinfachung des Aufreinigungsprozesses und damit zu höheren isolierten Ausbeuten führte. Einzig die Addition des sterisch anspruchsvollen DMPO an Carbodiimide konnte, vermutlich aufgrund sterischer Repulsion, nicht beobachtet werden.

Da die Studien zum Koordinationsverhalten der s-Block-Metallphosphinite die unterschiedliche Aggregation von Alkali- und Erdalkalimetallkomplexen der Phosphanoxide offenbarten, wurden Studien zum Einfluss des Metallions auf die Reaktivität der Metallkomplexe in katalytischen Hydrophosphoranylierungsreaktionen durchgeführt. Dazu wurden unter identischer Phosphinitenkonzentration Isopropylisocyanat mit DMPO in THF unter Verwendung katalytischer Mengen **KA**, **KD**, $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{OPMe}_2)_2]$, **CaB** bzw. **K₂Ca** funktionalisiert. Dabei konnte für **KA** nach einer anfänglichen Stagnation des Umsatzes die größte Aktivität verzeichnet werden. Der temporäre Stillstand der Reaktion bei Einsatz von **KA** resultiert vermutlich aus der tetranuklearen Aggregation des Präkatalysators. Es ist denkbar, dass die Bildung der aktiven katalytischen Spezies durch Abbau der Heterocubanstruktur erfolgt.

Generell ist festzuhalten, dass Kalium-basierte Phosphinite eine schnellere Reaktion als die entsprechenden Ca-Spezies bewirken. Dabei kann die kinetische

Inertheit des Phosphorylformamidations bzw. des protonierten Phosphorylformamids als Erklärungsversuch dienen. Durch die stärkere Bindung dieser Moleküle zum härteren Calciumion können diese die Koordinationssphäre des Metallzentrums schwerer verlassen.

Werden die THF-Donoren durch chelatisierende 18-Krone-6 Moleküle ersetzt, findet zwar ein Abbau höherer Aggregate statt ($\mathbf{KA} \rightleftharpoons \mathbf{KD}$). Jedoch verhindert der Kronenether eine effektive Substratanbindung an das Metallzentrum und führt deshalb zu einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu Komplexverbindungen mit monodentaten Neutralliganden.

Der Umsatzverlauf unter Verwendung des Präkatalysators $\mathbf{K}_2\mathbf{Ca}$ gleicht dem des reinen $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{OPMe}_2)_2]$, weshalb von einem Erhalt der Calciumstruktur in THF ausgegangen werden kann.

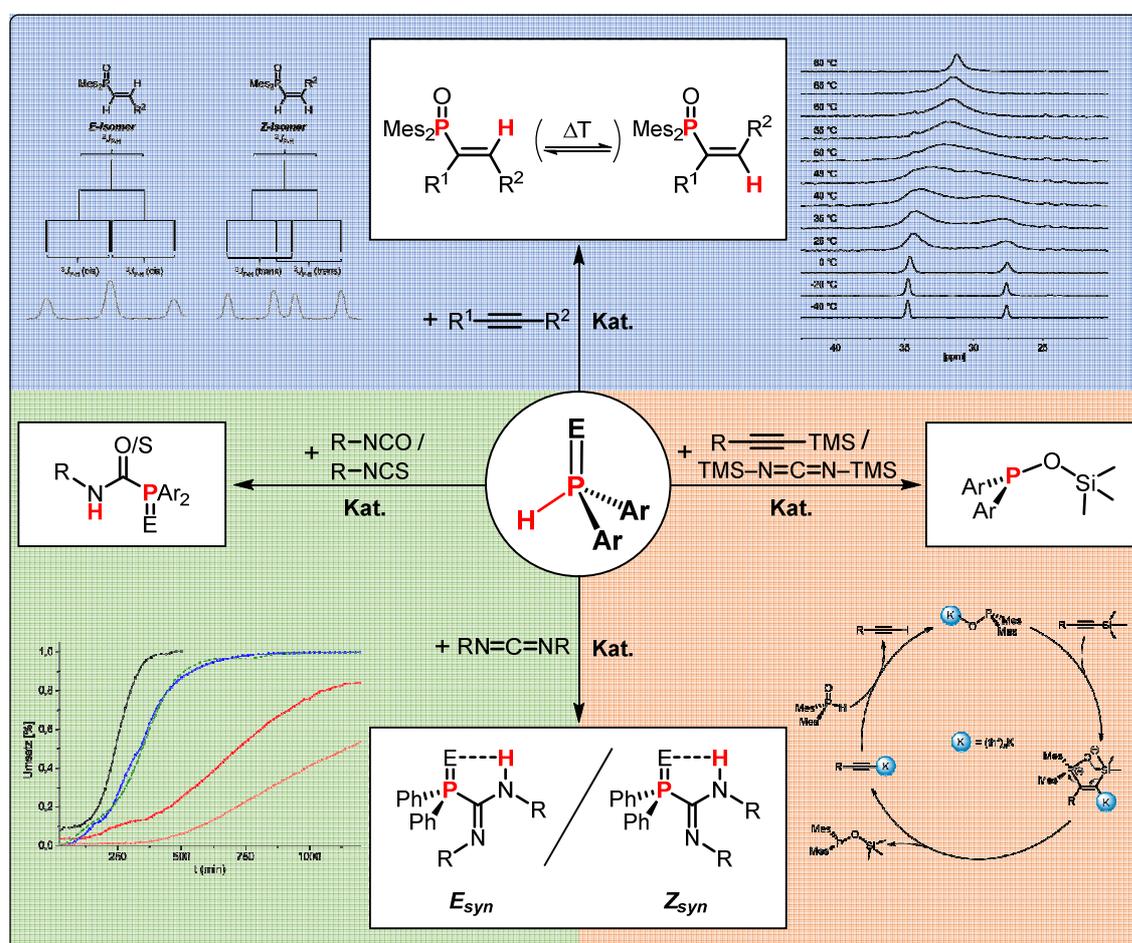


Abbildung 92: Übersicht der katalytischen Hydro(thio)phosphoranlyierung von Heterokumulenen und Alkinen sowie der katalytischen O-Silylierung von Phosphanoxiden mit ungesättigten TMS-Spezies.

Nachdem eine selektive s-Block-Metall-vermittelte Hydrophosphoranylierung von Heterokumulenen unter milden Bedingungen erfolgreich durchgeführt werden konnte, erfolgten Untersuchungen zur Übertragung von DMPO auf weniger aktivierte Substrate in Form von Alkinen. Die zunächst durchgeführten NMR-Experimente belegten das Ausbleiben einer denkbaren Säure-Base-Reaktion von terminalen Alkinen am Beispiel von Phenylacetylen und **KA**.

Daraufhin erfolgte die katalytische Funktionalisierung von verschieden substituierten, terminalen und innerständigen Alkinen mit DMPO. In diesen Reaktionen wurden regioselektiv unter Tolerierung von Esterfunktionen als auch sterisch anspruchsvollen Silylgruppen die β -Additionsprodukte gebildet.

Weiterhin werden unter den verwendeten sowohl Bedingungen Ester- als auch sterisch anspruchsvolle Silylgruppen toleriert. Bei der Addition an Phenylacetylen und TIPS-Acetylen bildet sich stereoselektiv das entsprechende *E*-Isomer, während bei der Umsetzung von 1-Phenylpropin und Propinsäuremethylester eine Mischung der *E*- und *Z*-Isomere im Verhältnis $E : Z = 2 : 3$ erhalten wird. Zudem ist eine Lösungsmittelabhängigkeit der Isomerenverteilung zu verzeichnen: unter Verwendung des Präkatalysators **KA** führt eine Umsetzung in THF zur bevorzugten Bildung des *E*-Isomers (90 %) und bei einer Reaktion in Benzol entsteht vorwiegend das *Z*-Isomer.

Im Gegensatz zu den erfolgreichen Additionen an elektronenarme Dreifachbindungen sind elektronenreiche Alkine unter den gegebenen Bedingungen nicht mit DMPO funktionalisierbar. Ein Grund für das Ausbleiben einer Reaktion kann die Repulsion von elektronenreichem π -System und Phosphinitanion darstellen. Des Weiteren ist auch denkbar, dass die intermediäre carbanionische Spezies durch eine unzureichende Stabilisierung energetisch ungünstig ist. Für den Fall, dass eine zu große räumliche Distanz von Mehrfachbindungssystem und Phosphinitanion am Metallzentrum besteht, können in zukünftigen Untersuchungen chelatisierende Ligandensysteme eingesetzt werden um eine räumliche Nähe der Reaktanden zu forcieren (Abbildung 93). In diesem Zusammenhang sind unter der Voraussetzung, dass die Phosphinitanion unberührt bleiben, sowohl anionische als auch neutrale oligodentate Liganden denkbar.

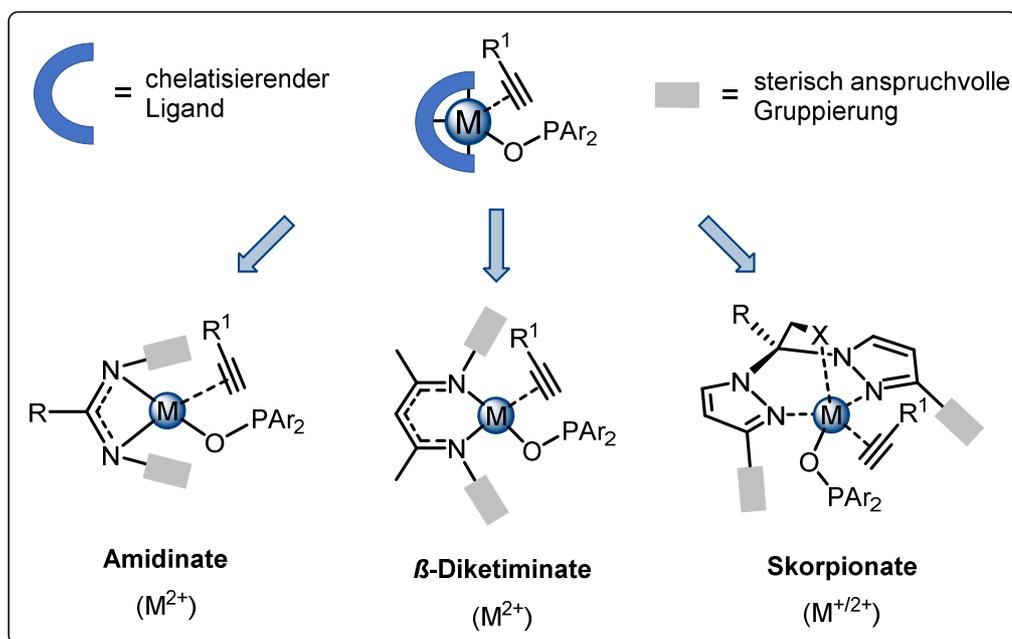


Abbildung 93: Mögliche Ligandensysteme für die katalytische Hydrophosphoranylierung von elektronenreichen Alkinen.

Bedingt die hohe Aktivierungsenergie des Additionsprozesses ein Ausbleiben der Reaktion, können die elektronenreichen Alkine durch stabilisierende Gruppen wie Silyl- oder Esterfunktionen für eine nukleophile Addition aktiviert werden. Dabei erfolgt eine Stabilisierung des Carbanions im Fall von silylsubstituierten Alkinen durch partielle Verschiebung der Elektronendichte aus dem sp^2 -Hybridorbital des Alkenylcarbanions in das σ^* -Orbital der Si-C-Bindung (α -Silyleffekt, vgl. Abbildung 94, **links**). Nach vollzogener Übertragung kann die aktivierende Gruppe in die gewünschte Funktionalität umgewandelt werden (siehe Abbildung 94, **rechts**).

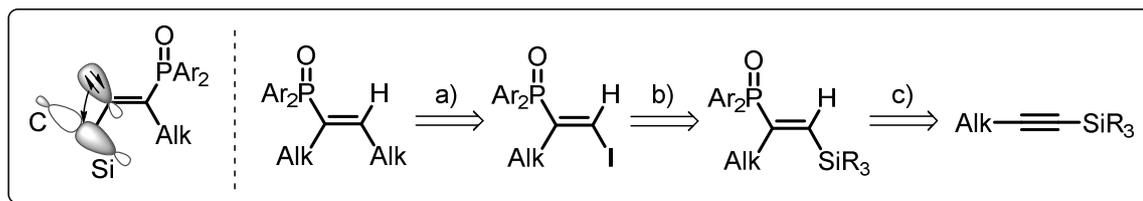


Abbildung 94: Graphische Darstellung der partiellen Elektronendichteverringerung von Carbanionen durch den α -Silyleffekt (negative Hyperkonjugation) und retrosynthetisches Konzept zur Synthese von Dialkylphosphorylalkenen durch s-Block-Metall-vermittelte Hydrophosphoranylierung (a). a) HP(O)Ar_2 , $[(\text{thf})\text{K}(\text{OPAr}_2)]$, THF. b) i) ICl , CCl_4 ; ii) KF , DMSO. c) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, $\text{Zn}(\text{Alk})\text{Cl}$, THF.

Die zugänglichen Phosphorylalkene zeigen bei entsprechendem Substitutionsmuster schon bei leicht erhöhten Temperaturen ($\approx 55^\circ\text{C}$) Isomerisierung zwischen *E*- und *Z*-Form in $[\text{D}_8]$ Toluen, welche jedoch durch Abkühlen der Lösung reversibel ist.

Zusammenfassend sind s-Block-Metall(thio)phosphinite in der Lage, Hydro(thio)phosphoranylierungen an Isocyanate, Isothiocyanate, Carbodiimide und elektronenarmen Alkine selektiv unter milden Bedingungen zu katalysieren. Demnach stellen diese Verbindungen günstige und ökologisch sinnvolle Alternativen zu den etablierten Präkatalysatoren auf Basis von Übergangs- bzw. Seltenerdmetallen dar.

4.) Experimenteller Teil & Anhang

Generelle Bemerkungen:

Alle Synthesen wurden soweit nicht abweichend beschrieben unter Argon oder Stickstoff Gasatmosphäre unter Verwendung der Standard-SCHLENK-Technik durchgeführt. Lösungsmittel und deuterierte Lösungsmittel wurden mit Standardmethoden absolutiert und unter Stickstoff destilliert.

Kommerziell verfügbare Chemikalien wurden von ACROS, ALFA AESAR, ABCR, TCI, SIGMA ALDRICH oder MERCK erworben. Alle flüssigen Isocyanate, Isothiocyanate, Carbodiimide sowie TMS-Cl und H(O)P(OEt)₂ wurden vor der Verwendung destilliert und unter Stickstoffatmosphäre gelagert. Feste Heterokumulene wurden unter Stickstoffatmosphäre in absolutierten Lösungsmitteln umkristallisiert. Alle eingesetzten Alkine wurden über CaH₂ gerührt, destilliert und über Stickstoffatmosphäre gelagert. Benzylacetylen wurde vor der Verwendung eingefroren (flüssiger N₂), das Gefäß mit dem erstarrten Benzylacetylen evakuiert und anschließend wieder verflüssigt. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt.

DPPO,^[234] DMPO^[175] und DPPS^[83a] wurden analog zu den literaturbekannten Methoden synthetisiert.

Zur Aufnahme der Kernresonanzspektren standen die Geräte Advance AC200, Advance 250, Advance 300 und Advance AC400 von BRUKER zur Verfügung. Als interner Standard zur Messung der ¹H-NMR-, ²H-NMR- und der ¹³C-NMR-Spektren dienten die jeweils verwendeten deuterierten Lösungsmittel, bezogen auf Tetramethylsilan. Für die ⁷Li-, ³¹P- bzw. ²⁹Si-NMR-Spektren wurden LiCl, 85 %-ige Phosphorsäure bzw. Tetramethylsilan als externer Standard verwendet. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm und die Kopplungskonstanten (*J*) sind in Hz angegeben. Die Vorzeichen der Kopplungskonstanten wurden nicht bestimmt.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte an einem Equinox 55-IR-Spektrometer (BRUKEROPTICS) mit Transmissions-, ATR- (Golden-Gate ATR Einheit) und Diffuser-Reflexionseinheit. Die Wellenzahlen sind in cm⁻¹ angegeben.

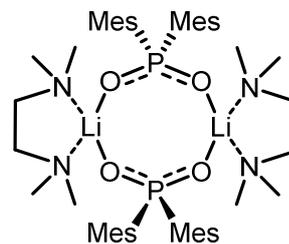
Die Durchführung der Elementaranalysen erfolgte an einem Gerät des Typs CHN-932 Automat von LECOINSTRUMENT.

Die Massenspektren wurden entweder an einem MAT SSQ710 oder MAT 95 der Firma FINNIGEN aufgenommen. Weiterhin wurden die ESR-Spektren an einem X-Band ESR-Spektrometer der Firma BRUKER.

Detaillierte Informationen zu den röntgendiffraktometrischen Vermessungen der kristallinen Verbindungen finden sich im Anhang (Seite 235 ff.).

4.1) Synthesedurchführung und Analytik der Produkte

Lithiumdimesitylphosphinat als TMEDA-Addukt



In einem sekurierten Schlenkgefäß wurden 0,5 g (1,75 mmol, 1,00 Äq.) DMPO in ca. 40 mL THP gelöst und die entstandene farblose Lösung tropfenweise mit 0,9 mL ($c = 2,18 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, 1,92 mmol, 1,10 Äq., in *n*-Hexan) *n*-BuLi versetzt, wobei eine Gasentwicklung beobachtet werden konnte und eine intensive Orangefärbung der Reaktionslösung beobachtet werden konnte. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde für 12 h bei R.T. gerührt und anschließend 0,3 mL (1,92 mmol, 1,10 Äq.) TMEDA hinzugefügt, was zu einer tiefroten Färbung der Reaktionsmischung führte. Nach 30 min Rühren bei R.T. wurde das Volumen der Lösung auf etwa 10 mL reduziert, so dass sich ein farbloser Niederschlag abscheidete. Die Suspension wurde auf ca. 70 °C erhitzt und langsam auf R.T. abgekühlt. Nach 24 h bildeten sich farblose Quader an $[(\text{tmeda})\text{Li}(\text{O}_2\text{PMes}_2)]_2$.

Ausbeute: 0,18 g (0,42 mmol, 24 %) an farblosen Kristallen von $[(\text{tmeda})\text{Li}(\text{O}_2\text{PMes}_2)]_2$.

Smp.: 127 °C (Zersetzung).

$^1\text{H-NMR}$ (400,22 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K): $\delta = 6,74$ (s, 4H, CH_{Mes}), 2,68 (br, 12H, $o\text{-CH}_{3\text{-Mes}}$), 2,19 (s, 6H, $p\text{-CH}_{3\text{-Mes}}$), 1,96 (s, 12H, $\text{CH}_{3\text{-TMEDA}}$), 1,91 (s, 6H, $\text{CH}_{2\text{-TMEDA}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100,62 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K): $\delta = 146,5$ (br, $ipso\text{-CH}_{\text{Mes}}$), 140,2 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 14,3$ Hz, $o\text{-C}_{\text{Mes}}$), 135,4 (br, $p\text{-CH}_{\text{Mes}}$), 130,0 (br, $m\text{-CH}_{\text{Mes}}$), 57,7 ($\text{CH}_{2\text{-TMEDA}}$), 45,9 ($\text{CH}_{3\text{-TMEDA}}$), 21,6 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 16,1$ Hz, $o\text{-CH}_{3\text{-Mes}}$), 21,04 ($p\text{-CH}_{3\text{-Mes}}$).

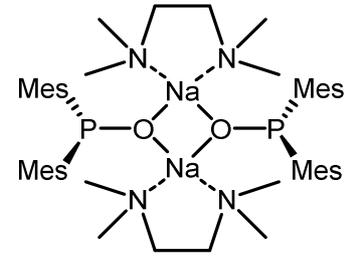
$^{31}\text{P-NMR}$ (161,98 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 323 K): $\delta = 21,3$.

$^7\text{Li-NMR}$ (155,51 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 323 K): $\delta = 0,1$.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2916m, 2857w, 2827w, 2774m, 1604m, 1553w, 1452s, 1409m, 1377m, 1292w, 1238w, 1171s, 1087s, 1026vs, 954s, 846s, 786m, 727w, 643vs, 613s, 572s, 549m, 489vs, 439s, 423s.

Elementaranalyse: $\text{C}_{48}\text{H}_{76}\text{N}_4\text{Na}_2\text{O}_2\text{P}_2$ ($848,99 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) berechnet: C 67,90 % H 9,02 % N 6,60 gefunden: C 67,24 % H 8,88 % N 5,92 %.

Natriumdimesitylphosphinit als TMEDA-Addukt



In einem sekurierten Schlenkgefäß wurden 0,955 g (3,3 mmol, 1,00 Äq.) DMPO in ca. 40 mL THF gelöst und die entstandene farblose Lösung tropfenweise zur einer Suspension von 0,1 g (4,2 mmol, 1,25 Äq.) NaH und 0,18 g (4,6 mmol, 1,38 Äq.) NaNH₂ in ca. 20 mL THF gegeben, wobei eine Gasentwicklung beobachtet werden konnte. Nach Rühren für 36 h bei R.T. färbte sich die Lösung intensiv gelb und die Gasentwicklung stoppte. Der Überschuss an NaH und NaNH₂ wurde mittels Filtration durch eine, mit wasserfreiem Kieselgur belegte, G3-Schlenkfritte abgetrennt und das klare gelbe Filtrat mit 0,75 mL (5,0 mmol, 1,50 Äq.) TMEDA versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 0,5 h bei R.T. gerührt und anschließend das Volumen der Reaktionslösung auf ca. 5 mL reduziert, was zur Bildung eines amorphen gelben Feststoffs führte. Die Suspension aus Mutterlauge und Feststoff wurde auf 60 °C erhitzt, tropfenweise mit THF bis zur Klärung der Lösung versetzt und langsam auf R.T. abgekühlt. Nach 3 Tagen Stehen bei R.T. bildeten sich orangegelbe monokline Kristalle, welche auf einer G4-Schlenkfritte gesammelt und mit zweimal mit je 3 mL kaltem (0 °C) *n*-Hexan gewaschen.

Ausbeute: 1,09 g (1,3 mmol, 77 %) an gelben Kristallen von [(tmeda)Na(OPMes₂)]₂.

Smp.: 145 °C (Zersetzung).

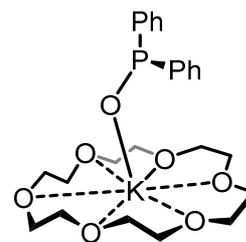
¹H-NMR (400,22 MHz, [D₈]THF, 297 K): δ = 6,74 (s, 4H, CH_{Mes}), 2,68 (br, 12H, *o*-CH_{3-Mes}), 2,19 (s, 6H, *p*-CH_{3-Mes}), 1,96 (s, 12H, CH_{3-TMEDA}), 1,91 (s, 6H, CH_{2-TMEDA}).

¹³C{¹H}-NMR (100,62 MHz, [D₈]THF, 297 K): δ = 146,5 (br, *ipso*-CH_{Mes}), 140,2 (d, ²J_{P-C} = 14,3 Hz, *o*-C_{Mes}), 135,4 (br, *p*-CH_{Mes}), 130,0 (br, *m*-CH_{Mes}), 57,7 (CH_{2-TMEDA}), 45,9 (CH_{3-TMEDA}), 21,6 (d, ³J_{P-C} = 16,1 Hz, *o*-CH_{3-Mes}), 21,04 (*p*-CH_{3-Mes}).

³¹P-NMR (161,98 MHz, [D₈]THF, 297 K): δ = 101,5.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2916m, 2857w, 2827w, 2774m, 1604m, 1553w, 1452s, 1409m, 1377m, 1292w, 1238w, 1171s, 1087s, 1026vs, 954s, 846s, 786m, 727w, 643vs, 613s, 572s, 549m, 489vs, 439s, 423s.

Elementaranalyse: C₄₈H₇₆N₄Na₂O₂P₂ (849,09 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$) berechnet: C 67,90 % H 9,02 % N 6,60 %. gefunden: C 67,24 % H 8,88 % N 5,92 %.

Kalium Diphenylphosphinit als 18-Krone-6-Addukt

Methode A:

In einem sekurierten Schlenkgefäß wurden 0,25 g (1,2 mmol, 1,00 Äq.) DPPO in ca. 15 mL THP gelöst und die entstandene farblose Lösung tropfenweise zur einer Suspension von 0,08 g (2 mmol, 1,60 Äq.) KH in ca. 10 mL THP gegeben, wobei eine Gasentwicklung (H_2) beobachtet werden konnte. Nach 4 h Rühren bei R.T. färbte sich die Lösung intensiv gelb und die Gasentwicklung stoppte. Der Überschuss an KH wurde mittels Filtration durch eine, mit wasserfreiem Kieselgur belegte, G3-Schlenkfritte abgetrennt und das klare gelbe Filtrat mit 0,33 g (1,3 mmol, 1,05 Äq.) 18-Krone-6, gelöst in ca. 10 mL THP, versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 0,5 h bei R.T. gerührt und anschließend das Volumen der Reaktionslösung auf ca. 10 mL reduziert, was zur Bildung eines amorphen farblosen Feststoffs führte. Die Suspension aus Mutterlauge und Feststoff wurde auf 90 °C erhitzt und langsam auf R.T. abgekühlt. Nach Stehen bei R.T. über Nacht bildeten sich fahlgelbe Nadeln, welche auf einer G4-Schlenkfritte gesammelt und mit zweimal mit je 3 mL kaltem (0 °C) THP gewaschen wurden.

Ausbeute: 0,35 g (0,7 mmol, 55 %) an gelben Nadeln von $[(18\text{-Krone-6})\text{K}(\text{OPPh}_2)] \cdot 0,12 [(18\text{-Krone-6})\text{K}(\text{O}_2\text{PPh}_2)]$.

Während der Synthese konnte eine fortschreitende Disproportionierung von $[(18\text{-Krone-6})\text{K}(\text{OPPh}_2)]$ zu $[(18\text{-Krone-6})\text{K}(\text{O}_2\text{PPh}_2)]$ und $[(18\text{-Krone-6})\text{K}(\text{PPh}_2)]$ beobachtet werden. Auf Basis röntgendiffraktometrischer und NMR-spektroskopischer Untersuchungen des kristallinen Feststoffes konnte die Zusammensetzung $[(18\text{-Krone-6})\text{K}(\text{OPPh}_2)] \cdot 0,12 [(18\text{-Krone-6})\text{K}(\text{O}_2\text{PPh}_2)]$ bestimmt werden.

Methode B:

In einem sekurierten Schlenkgefäß wurden 0,53 g (2,62 mmol, 1,00 Äq.) DPPO in ca. 20 mL THF gelöst und die entstandene farblose Lösung tropfenweise zur einer Lösung von 0,55 g (2,75 mmol, 1,05 Äq.) K(HMDS) in ca. 10 mL THF gegeben. Nach 1 h Rühren bei R.T. wurde die schwach gelb gefärbte Lösung mit 0,81 g (2,75 mmol, 1,05 Äq.) 18-Krone-6, gelöst in ca. 6 mL THF, versetzt. Nach Stehen der resultierenden orangefarbenen Reaktionsmischung über Nacht bei R.T. bildeten sich fahlgelbe Kristalle, welche auf einer G4-Schlenkfritte gesammelt und mit 4 mL kaltem (0 °C) THF gewaschen wurden.

Ausbeute: 0,73 g (1,4 mmol, 53 %) an gelben Nadeln von
[(18-Krone-6)K(OPPh₂)] · x [(18-Krone-6)K(O₂PPh₂)].

Smp.: 174 °C.

¹H-NMR (400,22 MHz, [D₈]THF, 297 K): δ 7,51 (m, 4H, *m*-CH_{Ph}), 6,98 (t, ³J_{H-H} = 7,4 Hz, 4H, *o*-CH_{Ph}), 6,82 (t, ³J_{H-H} = 7,2 Hz, 2H, *p*-CH_{Ph}), 3,57 (s, 24H, 18-Krone-6).

¹³C{¹H}-NMR (100,62 MHz, [D₈]THF, 297 K): δ 161,8 (br, *ipso*-C_{Ph}), 129,4 (d, ³J_{P-C} = 19,0 Hz, *m*-CH_{Ph}), 127,2 (d, ²J_{P-C} = 3,7 Hz, *o*-CH_{Ph}), 125,1 (*p*-CH_{Ph}), 71,2 (18-Krone-6).

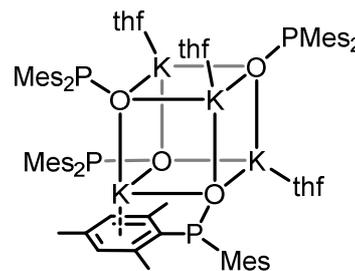
³¹P-NMR (161,98 MHz, [D₈]THF): δ 78,8 ([{18-Krone-6}K{OPPh₂}]),
11,5 ([{18-Krone-6}K{O₂PPh₂}]).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2915s, 2854m, 1577w, 1468m, 1452m, 1429w, 1350s, 1284m, 1249m, 1215m, 1101vs (P-O), 986vs, 960vs, 835s, 755m, 738s, 697s, 555m, 542vs, 473m, 437m, 414m.

Elementaranalyse: C₂₄H₃₄KO₇P (504,60 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$) berechnet: C 57,13 %
H 6,79 %. gefunden: C 57,26 % H 6,76 %.

Kaliumdimesitylphosphinit als THF-Addukt

In einem sekurierten Schlenkgefäß wurden 0,44 g (1,5 mmol, 1,00 Äq.) DMPO in ca. 25 mL THF gelöst und die entstandene farblose Lösung tropfenweise zur einer Suspension von 0,21 g (1,7 mmol, 1,1 Äq.) KH in ca. 15 mL THF gegeben, wobei eine Gasentwicklung (H_2) sowie eine Gelbfärbung der Lösung beobachtet werden konnte. Die Suspension wurde zur Vervollständigung der Reaktion für 12 h bei R.T. gerührt und der Überschuss an KH anschließend mittels Filtration durch eine G4-Schlenkfritte abgetrennt. Das Volumen des klaren gelben Filtrates wurde auf ca. 3 mL reduziert, was zur Bildung eines farblosen Niederschlages führte. Die Suspension aus Mutterlauge und farblosem Niederschlag wurde auf ca. 60 °C erhitzt und langsam auf R.T. abgekühlt. Nach 24 h bei R.T. bildete sich gelbe trikline Kristalle, welche auf einer G4-Schlenkfritte gesammelt, zweimal mit je 2 mL *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden.



Ausbeute: 0,31 g (0,8 mmol, 51 %) an gelblichen Kristallen von $[(\text{thf})\text{K}(\text{OPMes}_2)]_4$.

Einkristalle, welche eine ausreichende Güte für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse vorwiesen, konnten durch Umkristallisation aus siedendem THF erhalten werden.

Smp.: 86 °C (Zersetzung).

^1H -NMR (400,22 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K): $\delta = 6,46$ (br, 4H, CH_{Mes}), 3,59 (br, 4H, thf), 2,49 (s, 12H, *o*- $\text{CH}_{3-\text{Mes}}$), 2,12 (s, 6H, *p*- $\text{CH}_{3-\text{Mes}}$), 1,73 (br, 4H, thf).

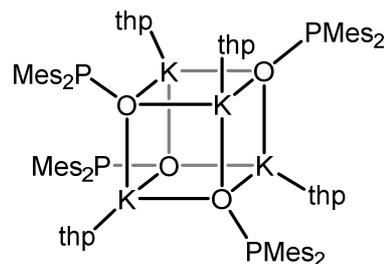
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,62 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K): $\delta = 147,8$ (br), 140,5 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 14,1$ Hz, *o*- C_{Mes}), 135,5 (br, *p*- CH_{Mes}), 130,3 (br, *m*- CH_{Mes}), 67,6 (thf), 25,5 (thf), 21,7 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 16,1$ Hz, *o*- $\text{CH}_{3-\text{Mes}}$), 21,4 (*p*- $\text{CH}_{3-\text{Mes}}$).

^{31}P -NMR (161,98 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K): $\delta = 95,1$.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2944m, 2921w, 2904m, 2837w, 1611m, 1451m, 1214w, 1191m, 1171m, 1091s (P–O), 1049s, 1022s, 966m, 945w, 843s, 637s, 588m, 407s.

Elementaranalyse: $\text{C}_{84}\text{H}_{112}\text{K}_4\text{O}_7\text{P}_4$ ($1514,10 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$)

berechnet: C 66,64 % H 7,46 %. gefunden: C 64,21 % H 7,63 %.

Kaliumdimesitylphosphinit als THP-Addukt

In einem sekurierten Schlenkgefäß wurden 0,5 g (1,7 mmol, 1,00 Äq.) DMPO in ca. 20 mL THP gelöst und die entstandene farblose Lösung tropfenweise zur einer Suspension von 0,11 g (2,6 mmol, 1,50 Äq.) KH in ca. 10 mL THP gegeben, wobei eine Gasentwicklung (H_2) sowie eine Gelbfärbung der Lösung beobachtet werden konnte. Die Suspension wurde zur Vervollständigung der Reaktion für 12 h bei R.T. gerührt und der Überschuss an KH anschließend mittels Filtration durch eine G4-Schlenkfritte abgetrennt. Das Volumen des klaren gelben Filtrates wurde auf ca. 4 mL reduziert, was zur Bildung eines farblosen Niederschlages führte. Die Suspension aus Mutterlauge und farblosem Niederschlag wurde auf ca. 60 °C erhitzt und langsam auf R.T. abgekühlt. Nach 24 h bei 4 °C bildete sich ein mikrokristalliner Feststoff, welcher auf einer G4-Schlenkfritte gesammelt, zweimal mit je 2 mL *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 0,48 g (1,2 mmol, 67 %) an gelblichen Kristallen von $[(\text{thp})\text{K}(\text{OPMes}_2)]_4$.

Einkristalle, welche eine ausreichende Güte für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse vorwiesen, konnten durch Übersichten der Mutterlauge mit ca. 2 mL *n*-Hexan erhalten werden.

Smp.: 93 °C (Zersetzung).

^1H -NMR (400,22 MHz, $[\text{D}_8]$ THF, 297 K): δ = 6,55 (s, 4H, CH_{Mes}), 3,57–3,52 (m, 4H, thp), 2,39 (s, 12H, $o\text{-CH}_{3\text{-Mes}}$), 2,14 (s, 6H, $p\text{-CH}_{3\text{-Mes}}$), 1,61 (m, 2H, thp), 1,51 (m, 4H, thp).

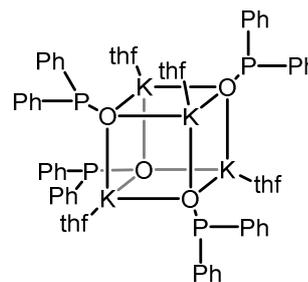
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,62 MHz, $[\text{D}_8]$ THF, 297 K): δ = 147,6 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 57,9$ Hz, *ipso*- CH_{Mes}), 140,2 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 13,7$ Hz, $o\text{-C}_{\text{Mes}}$), 135,1 (br, $p\text{-CH}_{\text{Mes}}$), 129,8 (br, $m\text{-CH}_{\text{Mes}}$), 69,1 (thp), 27,7 (thp), 24,6 (thp), 21,5 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 15,9$ Hz, $o\text{-CH}_{3\text{-Mes}}$), 21,0 ($p\text{-CH}_{3\text{-Mes}}$).

^{31}P -NMR (161,98 MHz, $[\text{D}_8]$ THF, 297 K): δ = 95,9.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2932m, 2917m, 2845w, 1603m, 1451m, 1191m, 1171m, 1085s (P–O), 1044s, 1028s, 937s, 847s, 641s, 592m, 422s

Elementaranalyse: $\text{C}_{92}\text{H}_{128}\text{K}_4\text{O}_8\text{P}_4$ (1642,32 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$) berechnet: C 67,28 % H 7,86 %.

gefunden: C 65,69 % H 7,79 %.

Kalium Diphenylphosphinit als THF-Addukt **$[(\text{thf})\text{K}(\text{OPPh}_2)]$** 

In einem sekurierten Schlenkgefäß wurden 0,63 g (3,12 mmol, 1,00 Äq.) DPPO in ca. 40 mL THF gelöst und die entstandene farblose Lösung tropfenweise zur einer Suspension von 0,19 g (4,67 mmol, 1,5 Äq.) KH in ca. 20 mL THF gegeben, wobei eine Gasentwicklung (H_2) sowie eine schwache Gelbfärbung der Lösung beobachtet werden konnte. Die Suspension wurde zur Vervollständigung der Reaktion für 24 h bei R.T. gerührt und der Überschuss an KH anschließend mittels Filtration durch eine G4-Schlenkfritte abgetrennt. Das Volumen des klaren gelben Filtrates wurde reduziert bis sich ein farbloser Niederschlag abschied. Die Suspension aus Mutterlauge und farblosen Niederschlag wurde auf ca. 65 °C erhitzt und langsam auf R.T. abgekühlt. Nach 2 Tagen bei R.T. bildeten sich erneut ein farbloser Feststoff, welcher auf einer G4-Schlenkfritte gesammelt, zweimal mit je 5 mL *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden.

Ausbeute: 0,8 g (2,56 mmol, 83 %) an farblosen Pulver von $[(\text{thf})\text{K}(\text{OPPh}_2)]_4$.

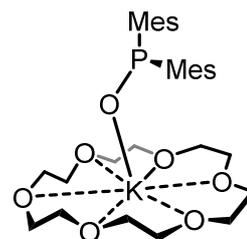
Smp.: 75 °C (Zersetzung).

^1H -NMR (400,22 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K): $\delta = 7,47$ (br, 4H, *m*- CH_{Ph}), 7,11 (br, 4H, *o*- CH_{Ph}), 6,99 (br, 2H, *p*- CH_{Ph}), 3,58 (s, 4H, thf), 1,73 (s, 4H, thf).

^{31}P -NMR (161,98 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K): $\delta = 85,5$ (t, $^2J_{\text{P-H}}$ & $^3J_{\text{P-H}} = 32,8$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,62 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K): $\delta = 129,3$ (d, $^3J_{\text{P-C}} = 19,5$ Hz, *m*- CH_{Ph}), 128,1 (*o*- CH_{Ph}), 126,4 (*p*- CH_{Ph}).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3052w, 2992w, 1580w, 1472w, 1430m, 1304w, 1192s, 1123s, 1086m, 1064m, 1045s, 1022m, 996w, 960vs, 852w, 753s, 739m, 720s, 670vs, 561vs, 543vs, 521vs, 502s, 470m, 446s, 416m.

Kaliumdimesitylphosphinit als 18-Krone-6-Addukt

In einem sekurierten Schlenkgefäß wurden 0,44 g (1,5 mmol, 1,00 Äq.) DMPO in ca. 30 mL THF gelöst und die entstandene farblose Lösung tropfenweise zur einer Suspension von 0,09 g (2,3 mmol, 1,50 Äq.) KH in ca. 10 mL THF gegeben, wobei eine Gasentwicklung (H_2) beobachtet werden konnte. Nach Rühren für 12 h bei R.T. färbte sich die Lösung intensiv gelb und die Gasentwicklung stoppte. Der Überschuss an KH wurde mittels Filtration durch eine, mit wasserfreiem Kieselgur belegte, G3-Schlenkfritte abgetrennt und das klare gelbe Filtrat mit 0,43 g (1,6 mmol, 1,05 Äq.) 18-Krone-6, gelöst in ca. 10 mL THF, versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 0,5 h bei R.T. gerührt und anschließend das Volumen der Reaktionslösung auf ca. 20 mL reduziert, was zur Bildung eines amorphen farblosen Feststoffs führte. Nach Erwärmen der Mutterlauge auf 60 °C und langsamen Abkühlen auf R.T. konnte die Bildung von gelben quaderförmigen Kristallen beobachtet werden. Die Kristalle wurden auf einer G4-Schlenkfritte gesammelt und mit zweimal mit je 3 mL kaltem (0 °C) THF gewaschen.

Ausbeute: 0,71 g (1,2 mmol, 79 %) an gelben Kristallen von $[(18\text{-Krone-6})\text{K}(\text{OPMes}_2)]$.

Smp.: 184 °C.

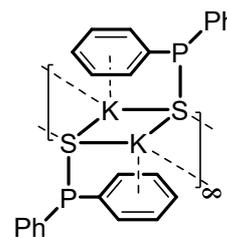
$^1\text{H-NMR}$ (400,22 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K): δ 6,46 (s, 4H, CH_{Mes}), 3,51 (s, 24H, 18-Krone-6), 2,49 (s, 12H, $o\text{-CH}_{3\text{-Mes}}$), 2,12 (s, 6H, $p\text{-CH}_{3\text{-Mes}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100,62 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K): δ 150,7 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 65,8$ Hz, *ipso*- C_{Mes}), 141,0 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 13,1$ Hz, *o*- CMes), 133,6 (*p*- C_{Mes}), 129,3 (*m*- CH_{Mes}), 71,1 (18-Krone-6), 21,7 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 16,0$ Hz, *o*- CH_3Mes), 21,3 (*p*- CH_3Mes).

$^{31}\text{P-NMR}$ (161,98 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K): δ 94,2.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2888m, 1603w, 1469m, 1451m, 1404m, 1349s, 1248m, 1187m, 1102vs (P-O), 974s, 959vs, 836s, 640m, 599m, 489m, 477m, 426m, 415m.

Elementaranalyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{KO}_7\text{P}$ ($588,76 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) berechnet: C 61,20 %
H 7,88 %. gefunden: C 61,70 % H 7,66 %.

Kaliumdiphenylthiophosphinit als THP-Addukt

In einem sekurierten Schlenkgefäß wurden 0,75 g (3,4 mmol, 1,00 Äq.) DPPS in ca. 40 mL THP gelöst und die entstandene farblose Lösung tropfenweise zur einer Suspension von 0,21 g (5,2 mmol, 1,50 Äq.) KH in ca. 10 mL THP gegeben, wobei eine Gasentwicklung (H_2) sowie eine schwache Gelbfärbung der Lösung beobachtet werden konnte. Die Suspension wurde zur Vervollständigung der Reaktion für 6 h bei R.T. gerührt und der Überschuss an KH anschließend mittels Filtration durch eine G4-Schlenkfritte abgetrennt. Das Volumen des klaren gelben Filtrates wurde auf ca. 15 mL reduziert und mit ca. 40 mL Et_2O überschichtet. Nach kurzer Zeit schied sich ein gelblicher Feststoff ab, welcher auf einer G4-Schlenkfritte gesammelt, zweimal mit je 4 mL *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 1,05 g (3,0 mmol, 89 %) an gelblichen Pulver von $[(\text{thp})\text{K}(\text{SPPh}_2)]_\infty$.

Einkristalle, welche eine ausreichende Güte für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse vorwiesen, konnten durch Umkristallisation des amorphen Feststoffs aus siedendem THP erhalten werden.

Smp.: 99 °C (Zersetzung).

$^1\text{H-NMR}$ (400,22 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K): $\delta = 7,75$ (m, 4H, *m*- CH_{Ph}), 7,11 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7,5$ Hz, 2H, *p*- CH_{Ph}), 7,01 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7,2$ Hz, 4H, *o*- CH_{Ph}), 3,59–3,51 (m, 4H, thp), 1,69–1,56 (m, 4H, thp), 1,51 (m, 2H, thp).

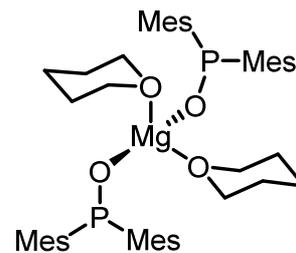
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,62 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K): $\delta = 151,9$ (d, $^1J_{\text{P-C}} = 37,6$ Hz, *ipso*- C_{Ph}), 132,5 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 20,8$ Hz, *m*- CH_{Ph}), 127,7 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 5,3$ Hz, *o*- CH_{Ph}), 126,6 (*p*- CH_{Ph}), 69,1 (thp), 27,7 (thp), 24,6 (thp).

$^{31}\text{P-NMR}$ (161,98 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K): $\delta = 26,8$ (p, $^3J_{\text{P-H}} = 6,1$ Hz).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3048 w, 1480m, 1435m, 1333w, 1309w, 1105s, 928s, 913s, 900s, 879s, 737vs, 708vs, 685vs, 632vs (P=S), 497s, 463s 428m.

Elementaranalyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{KOPS}$ ($342,48 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) berechnet: C 59,62 % H 5,89 % S 9,36 % gefunden: C 58,95 % H 5,55 % S 9,09 %.

Magnesium Bis(Dimesityl)phosphinit als THP-Addukt



In einem sekurierten Schlenkgefäß wurden 0,61 g (2,13 mmol, 2,00 Äq.) DMPO in ca. 65 mL THP gelöst und die entstandene farblose Lösung bei R.T. tropfenweise mit 1,1 mL ($c = 1,0 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, 1,07 mmol, 1,00 Äq., in *n*-Heptan) einer $\text{Mg}(n\text{-Bu})_2$ -Lösung versetzt. Während der Zugabe konnte eine leichte Gasentwicklung (*n*-Butan) sowie eine intensive Gelbfärbung der Lösung beobachtet werden. Die Reaktionslösung wurde zur Vervollständigung der Reaktion für 12 h bei R.T. gerührt und anschließend das Volumen der klaren Reaktionsmischung auf ca. 10 mL reduziert und mit ca. 10 mL *n*-Hexan überschichtet. Nach etwa 48 h bei R.T. schieden sich fahlgelbe Kristalle ab, welche auf einer G4-Schlenkfritte gesammelt, zweimal mit je 5 mL *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden.

Ausbeute: 0,47 g (0,61 mmol, 58 %) an farblosen Kristallen von $[(\text{thp})_2\text{Mg}(\text{OPMe}_2)_2]$.

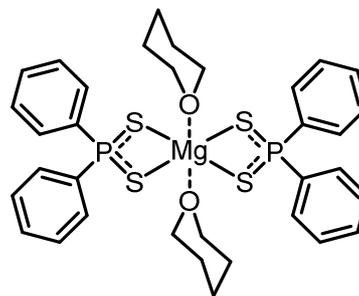
Die NMR-Spektren der in C_6D_6 gelösten Kristalle zeigen mehrere Signalsätze, was zur Annahme führt das in Lösung mehrere Mg-Phosphinite-Spezies (mit verschiedenen Koordinationsmodi) nebeneinander vorliegen. Aufgrund der Überlagerung mehrerer Signalsätze sind eindeutige, sinnvolle Zuordnungen der Signale in den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren nicht möglich.

Smp.: 77 °C (Zersetzung).

^{31}P -NMR (161,98 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 104,5, 100,1$.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3043m, 2940m, 2854m, 1612w, 1468w, 1450w, 1433s, 1308w, 1093s, 1076w, 1260w, 866w, 810w, 738m, 690s, 656vs, 611s, 554vs, 486vs, 431vs.

Magnesium Bis(Diphenyl)dithiophosphinat als THP-Addukt



In einem sekurierten Schlenkgefäß wurden 0,45 g (2,1 mmol, 1,95 Äq.) DPPS in ca. 60 mL THP gelöst und die entstandene farblose Lösung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ tropfenweise zur mit 0,95 mL ($c = 1,125 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, 1,1 mmol, 1,00 Äq., in *n*-Heptan) einer $\text{Mg}(n\text{-Bu})_2$ -Lösung versetzt. Während der Zugabe konnte eine leichte Gasentwicklung (*n*-Butan) sowie eine schwache Gelbfärbung der Lösung beobachtet werden. Die Reaktionslösung wurde zur Vervollständigung der Reaktion für 8 h bei R.T. gerührt und anschließend das Volumen der klaren Reaktionsmischung auf ca. 10 mL reduziert und mit ca. 5 mL Et_2O überschichtet. Nach etwa 12h bei R.T. schieden sich farblose Kristalle ab, welche auf einer G4-Schlenkfritte gesammelt, zweimal mit je 3 mL *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden.

Ausbeute: 0,30 g (0,42 mmol, 42 %) an farblosen Kristallen von $[(\text{thp})\text{Mg}(\text{S}_2\text{PPh}_2)_2]$.

Smp.: $144\text{ }^\circ\text{C}$ (Zersetzung).

$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, $[\text{D}_8]$ THF, 297 K): $\delta = 8,13\text{-}7,98$ (m, 4H), $7,55\text{-}7,41$ (m, 4H), $7,39\text{-}7,24$ (m, 2H), $3,52\text{-}3,47$ (m, 2H, thp), $1,64\text{-}1,56$ (m, 2H, thp), $1,55\text{-}1,46$ (m, 1H).

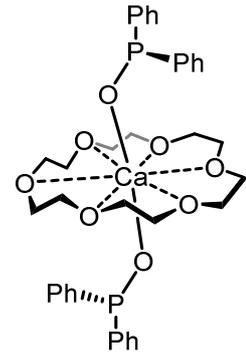
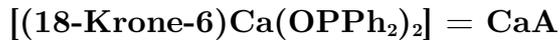
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100,62 MHz, $[\text{D}_8]$ THF, 297 K): $\delta = 150,2$ (br, *ipso*- C_{Ph}), $131,9$ (d, $^3J_{\text{P-C}} = 19,7$ Hz, *m*- CH_{Ph}), $126,9$ (br, *o*- CH_{Ph}), $126,4$ (br, *p*- CH_{Ph}), $69,0$ (thp), $27,8$ (thp), $24,9$ (thp).

$^{31}\text{P-NMR}$ (161,98 MHz, $[\text{D}_8]$ THF, 297 K): $\delta = 14,6$.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3043m, 2940m, 2854m, 1612w, 1468w, 1450w, 1433s, 1308w, 1093s, 1076w, 1260w, 866w, 810w, 738m, 690s, 656vs, 611s, 554vs, 486vs, 431vs.

Elementaranalyse: $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{MgO}_2\text{P}_2\text{S}_4$ ($342,48 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) berechnet: C 58,74 % H 5,80 % S 18,45 %. gefunden: C 54,22 % H 5,71 % S 17,10 %.

Calcium Bis(Diphenylphosphinit) als 18-Krone-6-Addukt



Methode A:

In einem sekurierten Schlenkgefäß wurden 1,16 g (5,7 mmol, 2,00 Äq.) DPPO in ca. 40 mL THF gelöst und die entstandene farblose Lösung tropfenweise zur einer Suspension von 0,28 g (6,9 mmol, 2,40 Äq.) KH in ca. 15 mL THF gegeben, wobei eine Gasentwicklung (H_2) beobachtet werden konnte. Nach 6 h Rühren bei R.T. färbte sich die Lösung intensiv gelb und die Gasentwicklung stoppte. Der Überschuss an KH wurde mittels Filtration durch eine, mit wasserfreiem Kieselgur belegte, G3-Schlenkfritte abgetrennt und das klare fahlgelbe Filtrat mit 0,84 g (2,9 mmol, 1,00 Äq.) CaI_2 versetzt. Die Suspension wurde 24 h bei R.T. gerührt, durch eine, mit wasserfreiem Kieselgur belegte, G3-Schlenkfritte filtriert und danach das klare fahlgelbe Filtrat mit 0,79 g (3,0 mmol, 1,05 Äq.) 18-Krone-6, gelöst in ca. 10 mL THF versetzt. Nach vollständiger Zugabe wurde für 0,5 h bei R.T. gerührt und anschließend das Volumen der klaren Lösung auf etwa ein Drittel des ursprünglichen Volumens reduziert. Dabei schied sich ein farbloser amorpher Feststoff ab, welcher in der Mutterlauge umkristallisiert (60 °C) wurde. Nach langsam Abkühlen auf R.T. und einigen Tagen bei R.T. schieden sich farblose Quader ab, die auf einer G4-Schlenkfritte gesammelt und mit zweimal mit je 5 mL *n*-Hexan gewaschen wurden.

Ausbeute: 0,85 g (1,2 mmol, 42 %) an farblosen Quadern von $[(18\text{-Krone-6})\text{Ca}(\text{OPPh}_2)_2]$.

Methode B:

In einem sekurierten Schlenkgefäß wurden 0,24 g (1,2 mmol, 2,00 Äq.) DPPO in ca. 15 mL THP gelöst und die entstandene farblose Lösung tropfenweise zur einer Lösung von 0,22 g (0,6 mmol, 1,00 Äq.) $[\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$, gelöst in ca. 10 mL THP gegeben. Nach vollständiger Zugabe färbte sich die Lösung gelb; anschließend wurde die Reaktionsmischung zur Vervollständigung der Reaktion für 0,5 h bei R.T. gerührt und durch eine, mit wasserfreiem Kieselgur belegte, G3-Schlenkfritte filtriert. Das klare fahlgelbe Filtrat wurde mit 0,19 g (0,65 mmol, 1,05 Äq.) 18-Krone-6, gelöst in ca. 10 mL THP, was zu einer Orange-Färbung der klaren Reaktionslösung führte. Reduktion des Volumens der Lösung auf etwa 5 mL führte zur Bildung eines amorphen farblosen Feststoffs, welcher in der Mutterlauge (bei 60 °C) umkristallisiert wurde. Über Nacht bei R.T. bildeten sich gelbliche Nadeln,

die auf einer G4-Schlenkfritte gesammelt und zweimal mit je 5 mL *n*-Hexan gewaschen wurden.

Ausbeute: 0,20 g (0,3 mmol, 45 %) an gelblichen Nadeln von [(18-Krone-6)Ca(OPPh₂)₂].

Smp.: 176 °C.

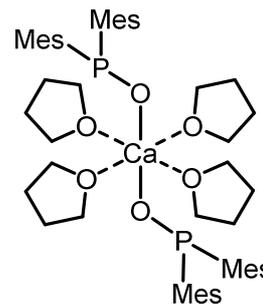
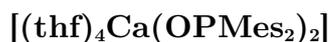
¹H-NMR (400,22 MHz, [D₈]THF, 297 K): δ 7,52 (m, 8H, *m*-CH_{Ph}), 7,05 (t, ³J_{H-H} = 7,5 Hz, 8H, *o*-CH_{Ph}), 6,91 (t, ³J_{H-H} = 7,2 Hz, 4H, *p*-CH_{Ph}), 3,69 (s, 24H, 18-Krone-6).

¹³C{¹H}-NMR (100,62 MHz, [D₈]THF, 297 K): δ 158,1 (d, ¹J_{P-C} = 40,8 Hz, *ipso*-C_{Ph}), 129,5 (d, ³J_{P-C} = 20,0 Hz, *m*-CH_{Ph}), 127,6 (d, ²J_{P-C} = 4,3 Hz, *o*-CH_{Ph}), 126,1 (*p*-CH_{Ph}), 70,8 (18-Krone-6).

³¹P-NMR (161,98 MHz, [D₈]THF, 297 K): δ 79,4.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3040w, 2961w, 2911w, 1579w, 1469w, 1429w, 1349w, 1249s, 1083vs, 1017vs, 1000vs, 985vs, 975vs, 793vs, 755s, 729m, 703s, 528s, 487s, 440s.

Elementaranalyse: C₃₆H₄₄CaO₈P₂ (706,77 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$) berechnet: C 61,18 % H 6,28 %
gefunden: C 61,60 H 6,80.

Calcium Bis(Dimesitylphosphinit) als THF-Addukt

In einem sekurierten Schlenkgefäß wurden 1,00 g (3,5 mmol, 2,00 Äq.) DMPO in ca. 70 mL THF gelöst und die entstandene farblose Lösung langsam zur einer Suspension von 0,21 g (5,2 mmol, 3,00 Äq.) KH in ca. 25 mL THF gegeben, wobei eine Gasentwicklung (H_2) sowie eine Gelbfärbung der Lösung beobachtet werden konnte. Nach ca. 12 h Rühren bei R.T. stoppte die Gasentwicklung und der Überschuss an KH wurde mittels Filtration durch eine G4-Schlenkfritte abgetrennt. Das klare gelbe Filtrat wurde mit 0,51 g (1,8 mmol, 1,00 Äq.) CaI_2 versetzt, die entstandene Suspension 36 h bei R.T. gerührt und durch eine, mit wasserfreiem Kieselgur belegte, G3-Schlenkfritte filtriert. Das Volumen des klaren Filtrates wurde auf etwa ein Viertel des ursprünglichen Volumens reduziert. Dabei schied sich ein farbloser amorpher Feststoff ab, welcher auf einer G4-Schlenkfritte gesammelt, zweimal mit je 5 mL *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden.

Ausbeute: 1,05 g (1,01 mmol, 56 %) an gelben Kristallen von $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{OPMes}_2)_2]$.

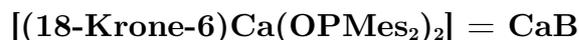
Smp.: 82 °C (Zersetzung).

$^1\text{H-NMR}$ (400,22 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K): δ 6,49 (br, 8H), 3,58 (s, 30H, thf), 2,37 (s, 24H, *o*- $\text{CH}_{3-\text{Mes}}$), 2,07 (s, 12H, *p*- $\text{CH}_{3-\text{Mes}}$), 1,71 (s, 30H, thf).

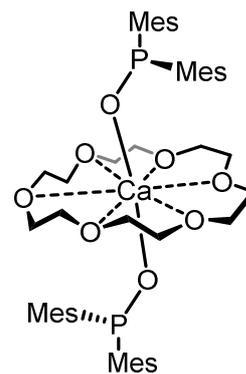
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,49 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K): δ 145,6 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 52,5$ Hz, *ipso*- C_{Mes}), 140,9 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 14,9$ Hz, *m*- C_{Mes}), 135,6 (*p*- C_{Mes}), 129,8 (*o*- CH_{Mes}), 68,5 (thf), 26,4 (thf), 21,5 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 16,3$ Hz, *o*- $\text{CH}_{3-\text{Mes}}$), 21,1 (*p*- $\text{CH}_{3-\text{Mes}}$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (161,98 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K): δ 94,1.

Calcium Bis(Dimesitylphosphinit) als 18-Krone-6-Addukt



In einem sekurierten Schlenkgefäß wurden 0,25 g (0,9 mmol, 1,90 Äq.) DMPO in ca. 10 mL THF gelöst und die entstandene farblose Lösung tropfenweise zur einer Lösung von 0,17 g (0,45 mmol, 1,00 Äq.) $[\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$, gelöst in ca. 5 mL THF gegeben. Nach vollständiger Zugabe färbte sich die Lösung gelb, anschließend wurde die Reaktionsmischung zur Vervollständigung der Reaktion für 0,5 h bei R.T. gerührt und mit 0,13 g (0,5 mmol, 1,05 Äq.) 18-Krone-6, gelöst in ca. 5 mL THF, versetzt. Reduktion des Volumens der orangefarbenen Lösung führte zur Bildung eines amorphen farblosen Feststoffs, welcher in der Mutterlauge (bei 60 °C) umkristallisiert wurde. Über Nacht bei R.T. bildeten sich farblose Kristalle, die auf einer G4-Schlenkfritte gesammelt und zweimal mit je 5 mL THF gewaschen wurden.



Ausbeute: 0,27 g (0,3 mmol, 68 %) an farblosen Nadeln von $[(18\text{-Krone-6})\text{Ca}(\text{OPMe}_2)_2]$.

Smp.: 335 °C.

Da die kristallines $[(18\text{-Krone-6})\text{Ca}(\text{OPMe}_2)_2]$ nur zu einem geringen Teil in THF, Benzen und 1,4-Dioxan löslich ist, konnten keine NMR-Spektren der gelösten Feststoffe aufgenommen werden. Stattdessen wurden die NMR-spektroskopischen Daten von $[(18\text{-Krone-6})\text{Ca}(\text{OPMe}_2)_2]$ aus der Reaktionslösung ermittelt.

$^1\text{H-NMR}$ (400,22 MHz, $[\text{D}_8]$ THF, 297 K): δ 6,46 (s, 8H, CH_{Mes}), 3,53 (s, 24H, 18-Krone-6), 2,39 (s, 24H, $o\text{-CH}_{3\text{-Mes}}$), 2,07 (s, 12H, $p\text{-CH}_{3\text{-Mes}}$).

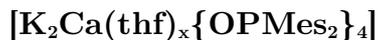
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100,62 MHz, $[\text{D}_8]$ THF, 297 K): δ 152,3 (br, $ipso\text{-C}_{\text{Mes}}$), 141,1 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 14,5$ Hz, $m\text{-C}_{\text{Mes}}$), 134,9 ($p\text{-C}_{\text{Mes}}$), 129,5 ($o\text{-CH}_{\text{Mes}}$), 71,8 (18-Krone-6), 21,7 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 15,8$ Hz, $o\text{-CH}_{3\text{-Mes}}$), 20,9 ($p\text{-CH}_{3\text{-Mes}}$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (161,98 MHz, $[\text{D}_8]$ THF, 297 K): δ 93,8.

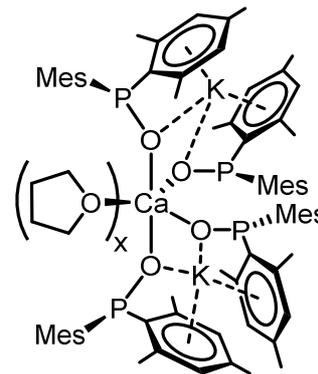
IR (neat): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2913m, 2867m, 1602w, 1466m, 1452m, 1353m, 1252m, 1187m, 1169m, 1092vs (P-O), 1027s, 968vs, 843s, 805m, 641s, 601m, 593m, 574m, 561m, 489m, 453s.

Elementaranalyse: $\text{C}_{48}\text{H}_{68}\text{CaO}_8\text{P}_2$ ($875,06 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) berechnet: C 65,88 %
H 7,83 %. gefunden: C 66,05 % H 8,02 %.

Kalium Tetrakis(Dimesitylphosphinito)-calciat als THF-Addukt



In einem sekurierten Schlenkgefäß wurden 1,25 g (4,4 mmol, 1,00 Äq.) DMPO in ca. 60 mL THF gelöst und die entstandene farblose Lösung tropfenweise zur einer Suspension von 0,23 g (5,7 mmol, 1,30 Äq.) KH in ca. 30 mL THF gegeben, wobei eine Gasentwicklung (H_2) beobachtet werden konnte. Die Reaktionsmischung wurde zur Vervollständigung der Reaktion für 24 h bei R.T. gerührt und der Überschuss an KH anschließend mittels Filtration durch eine G4-Schlenkfritte abgetrennt. Das klare gelbe Filtrat wurde mit 0,32 g (1,1 mmol, 0,25 Äq.) CaI_2 versetzt, für 24 h bei R.T. gerührt und danach durch eine, mit wasserfreiem Kieselgur belegte, G3-Schlenkfritte filtriert. Die Bildung des Kalium-Calciates wurde durch NMR Techniken verifiziert.

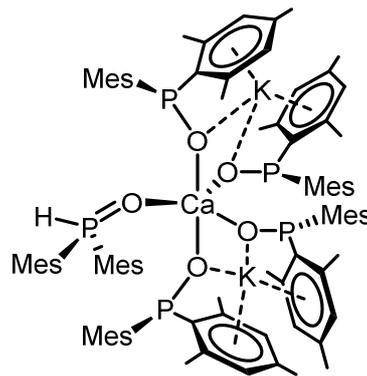


$^1\text{H-NMR}$ (400,22 MHz, $[\text{D}_8]$ THF, 297 K): δ 6,50 (s, 16H, CH_{Mes}), 3,58 (m, 36H, thf), 2,29 (s, 48H, $o\text{-CH}_{3\text{-Mes}}$), 2,12 (s, 24H, $p\text{-CH}_{3\text{-Mes}}$), 1,73 (m, 36H, thf).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100,62 MHz, $[\text{D}_8]$ THF, 297 K): δ 145,3 (br, $ipso\text{-C}_{\text{Mes}}$), 141,1 ($m\text{-C}_{\text{Mes}}$), 135,7 (br, $p\text{-C}_{\text{Mes}}$), 130,1 (br, $o\text{-CH}_{\text{Mes}}$), 68,4 (thf), 26,6 (thf), 21,8 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 15,8$ Hz, $o\text{-CH}_3\text{Mes}$), 21,2 (s, $p\text{-CH}_3\text{Mes}$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (161,98 MHz, $[\text{D}_8]$ THF, 297 K): δ 95,2.

Kalium Tetrakis(Dimesitylphosphinito) Calcium als Dimesitylphosphanoxyd-Addukt



Das DMPO Addukt des Calciums wurde durch Ligandenaustausch in *n*-Hexan synthetisiert. Hierzu wurden zu einer Lösung des Calciums (1,5 mL, 0,33 mol/L, 1,00 Äq.) in THF 0,14 g (0,5 mmol, 1,00 Äq.) DMPO, gelöst in ca. 10 mL THF gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 0,5 h bei R.T. gerührt, zur Trockene eingedunstet und in ca. 20 mL *n*-Hexan suspendiert. Die gelbe Suspension wurde durch eine G4-Schlenkfrötte filtriert und das Volumen des Filtrates auf ca. 4 mL reduziert, was zu Bildung eines farblosen Niederschlages führte. Die Suspension aus Mutterlauge und farblosem Niederschlag wurde auf ca. 60 °C erhitzt um eine klare intensiv gelb gefärbte Lösung zu erhalten, welche langsam auf R.T. abgekühlt wurde. Nach 3 Tagen bei R.T. schieden sich große trikline gelbe Kristalle ab. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der kristalline Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,53 g (0,3 mmol, 71 %) an triklinen gelben Kristallen von $[\text{K}_2\text{CaOPMes}_2]_4\{\text{Mes}_2\text{P}(\text{O})\text{H}\}$.

Smp.: 107 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400,22 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K): δ 8,35 (d, $^1J_{\text{P-H}} = 484,3$ Hz, 1H, $\text{HP}(\text{O})\text{Mes}_2$), 6,70 (s, 4H, CH_{Mes} $\text{HP}(\text{O})\text{Mes}_2$), 6,49 (s, 16H, CH_{Mes}), 2,27 (s, 60 H, $o\text{-CH}_{3\text{-Mes}}$), 2,13 (s, 30 H, $p\text{-CH}_{3\text{-Mes}}$).

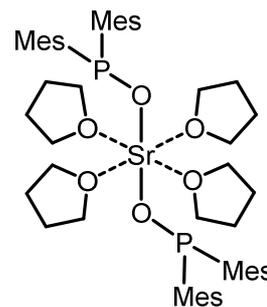
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100,62 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K): δ 145,2 (br, *ipso*- C_{Mes}), 140,9 (br, *m*- C_{Mes}), 135,5 (*p*- C_{Mes}), 130,0 (*o*- CH_{Mes}), 68,2 (thf), 26,4 (thf), 21,8 (*o*- $\text{CH}_{3\text{-Mes}}$), 21,6 (*o*- $\text{CH}_{3\text{-Mes}}$), 21,10 (*p*- $\text{CH}_{3\text{-Mes}}$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (161,98 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K): δ 95,2 (Mes_2PO^-), 10,7 ($\text{Mes}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2961m, 2915m, 2853m, 2359w (P-H), 1603m, 1448m, 1409m, 1375m, 1188s, 1170s, 1083s, 1028s, 931s, 916s, 846vs, 641s, 609m, 561m, 436m, 422m.

Elementaranalyse: $\text{C}_{90}\text{H}_{111}\text{CaK}_2\text{O}_5\text{P}_5$ ($1546,02 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) berechnet: C 69,92 %
H 7,24 %. gefunden: C 70,09 % H 7,35 %.

Strontium Bis(Dimesitylphosphinit) als THF-Addukt



In einem sekurierten Schlenkgefäß wurden 0,62 g (2,2 mmol, 2,00 Äq.) DMPO in ca. 50 mL THF gelöst und die entstandene farblose Lösung tropfenweise zur einer Suspension von 0,11 g (2,8 mmol, 2,60 Äq.) KH in ca. 20 mL THF gegeben, wobei eine Gasentwicklung (H_2) beobachtet werden konnte. Nach 6 h Rühren bei R.T. färbte sich die Lösung intensiv gelb und die Gasentwicklung stoppte. Der Überschuss an KH wurde mittels Filtration durch eine G4-Schlenkfritte abgetrennt und das klare fahlgelbe Filtrat mit 0,55 g (1,1 mmol, 1,00 Äq.) $(\text{thf})_{2,2}\text{SrI}_2$ versetzt. Die Suspension wurde 36 h bei R.T. gerührt und danach durch eine, mit wasserfreiem Kieselgur belegte, G3-Schlenkfritte filtriert. Das Volumen des klaren Filtrates wurde auf etwa ein Viertel des ursprünglichen Volumens reduziert. Dabei schied sich ein gelber amorpher Feststoff ab, welcher in der Mutterlauge umkristallisiert (60 °C) wurde. Nach langsam Abkühlen auf R.T. schieden sich nach einigen Tagen bei R.T. gelbe prismatische Kristalle ab, die auf einer G4-Schlenkfritte gesammelt, zweimal mit je 2 mL *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden.

Ausbeute: 0,83 g (0,9 mmol, 81 %) an gelben Kristallen von $[(\text{thf})_4\text{Sr}(\text{OPMes}_2)_2]$.

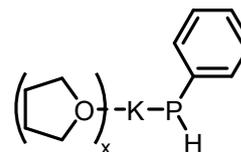
Smp.: 122 °C (Zersetzung).

^1H -NMR (400,22 MHz, $[\text{D}_8]$ THF, 297 K): δ 6,51 (br, 8H, CH_{Mes}), 3,58 (m, 12H, thf), 2,36 (s, 24H, $o\text{-CH}_{3\text{-Mes}}$), 2,10 (s, 12H, $p\text{-CH}_{3\text{-Mes}}$), 1,73 (m, 12H, thf).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,62 MHz, $[\text{D}_8]$ THF, 297 K): δ 147,7 (br, *ipso*- C_{Mes}), 141,2 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 13,8$ Hz, *m*- CMes), 135,8 (br, *p*- C_{Mes}), 129,9 (*o*- CH_{Mes}), 68,4 (thf), 26,5 (thf), 21,7 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 15,1$ Hz, *o*- CH_3Mes), 21,2 (s, *p*- CH_3Mes).

^{31}P -NMR (162,02 MHz, $[\text{D}_8]$ THF, 297 K): δ 97,3.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3029w, 3022w, 2922w, 2897w, 1588w, 1481w, 1472w, 1428w, 1361w, 1357w, 1244s, 1087vs, 1026vs, 993vs, 979vs, 822w, 787vs, 744s, 739m, 705s, 700m, 538s, 482s, 451s.

Kaliumphenylphosphanid als THF-Addukt**(thf)_xK(PHPh)**

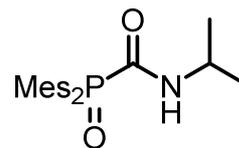
In einem sekurierten Schlenkgefäß wurden 0,22 g (5,5 mmol, 1,2 Äq.) KH in ca. 40 mL THF suspendiert und tropfenweise 2,8 mL ($c = 1,63 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, 4,5 mmol, 1,00 Äq., in *n*-Hexan) H₂PPh versetzt, wobei eine Gasentwicklung (H₂) beobachtet werden konnte. Nach 0,5 h Rühren bei R.T. färbte sich die Suspension gelb und die Gasentwicklung wurde schwächer. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde für weitere 12 h bei R.T. gerührt und anschließend der Überschuss an KH mittels Filtration durch eine G4-Schlenkfritte. Das ³¹P-NMR-Spektrum des klaren gelben Filtrats zeigte ein Dublett mit identischer Kopplungskonstante und Verschiebung wie zuvor berichtet.^[235] Die (thf)_xK(PHPh)-Stammlösung wurde acidimetrisch mit 0,1 N HCl gegen Phenolphthalein titriert um die Konzentration zu ermitteln und für Synthesen stets als Stammlösung verwendet.

³¹P-NMR (161,98 MHz, [D₈]THF, 297 K): $\delta = 97,9$ (d, $^1J_{\text{P-H}} = 158,8$ Hz).

Generelle Durchführung der Hydrophosphoranylierung von Heterokumulenen:

In einem Schlenkgefäß wurden 1,00 Äq. P(λ^4)-H-Spezies in ca. 40 mL absolutiertem THF gelöst und mit einer Katalysatorstammlösung (0,05 Äq. bezogen auf Phosphinit-Ionen) versetzt. Diese klare gelbe Reaktionslösung wurde anschließend unter Rühren tropfenweise mit einem geringen Überschuss der ungesättigten Verbindung, gelöst in etwa 10 mL absolutiertem THF, versetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei R.T gerührt bis ein vollständiger Umsatz an P(λ^4)-H-Spezies mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. Anschließend wurde die Reaktionslösung eingeeengt bis eine ölige Substanz (Carbodiimide) bzw. ein Feststoff (Isocyanate / Isothiocyanate) erhalten wurde. Durch Umkristallisation der Feststoffe wurden die reinen Formamide bzw. Thioformamide erhalten.

Die öligen Rohprodukte der funktionalisierten Carbodiimide wurden mit ca. 10 mL *n*-Hexan überschichtet wodurch sich farblose Feststoffe abschieden. Durch Umkristallisation der farblosen Pulver wurden die reinen Phosphorylguanidine erhalten.

***N*-Isopropyl-(dimesityl)phosphorylformamid (Xh)**

Ansatz: 0,3 g (1,05 mmol, 1,00 Äq.) DMPO, 0,1 mL (1,15 mmol, 1,10 Äq.) Isopropylisocyanat, 0,3 mL **KA**-Stammlösung (0,05 mmol, $0,17 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, 0,05 Äq., in THP); Reaktionszeit: 42 h; Umsatz: 100 %; Aufreinigung: Extraktion mit CHCl_3 , Umkristallisation aus *n*-Hexan / Ethylacetat = 3 / 1; Ausbeute: 0,31 g (0,83 mmol, 79 %) an farblosen Kristallen.

Smp.: 174 °C.

Ansatz: 0,3 g (1,05 mmol) DMPO, 0,25 mL (1,1 mmol) TIPS-Acetylen, 0,84 mL (0,1 mmol, 0,125 mol / L in THF); Reaktionszeit: 16 Tage; Umsatz: 87 %; Aufreinigung: Umkristallisation aus *n*-Hexan (-20 °C); Ausbeute: 0,24 g (0,51 mmol, 49 %) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (400,22 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 7,98$ (d, $^3J_{\text{P-H}} = 7,0$ Hz, 1H, NH), 6,83 (s, 4H, CH_{Mes}), 4,15 (dh, $^3J_{\text{H-H}} = 13,2$ Hz, 6,5 Hz, 1H, CH_{iPr}), 2,37 (s, 12H, $o\text{-CH}_{3\text{-Mes}}$), 2,26 (s, 6H, $p\text{-CH}_{3\text{-Mes}}$), 1,22 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6,5$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{-iPr}}$).

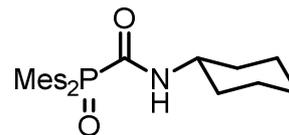
$^{31}\text{P-NMR}$ (161,98 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 19,7$.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,62 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 171,8$ (d, $^1J_{\text{P-C}} = 113,5$ Hz, CO), 142,1 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 10,0$ Hz, $o\text{-C}_{\text{Mes}}$), 141,8 ($p\text{-C}_{\text{Mes}}$), 131,0 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 11,2$ Hz, $m\text{-CH}_{\text{Mes}}$), 127,4 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 95,7$ Hz, $ipso\text{-C}_{\text{Mes}}$), 42,2 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 4,1$ Hz, CH_{iPr}), 22,7 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 3,7$ Hz, $o\text{-CH}_{3\text{-Mes}}$), 22,3 ($\text{CH}_{3\text{-iPr}}$), 21,2 ($p\text{-CH}_{3\text{-Mes}}$).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3243w (N-H), 2965m, 2925m, 1648vs (C=O), 1602m, 1523m, 1447m, 1404m, 1384m, 1235m, 1184s (P=O), 1129s, 1076m, 1030m, 852s, 731m, 708m, 618vs, 575s, 566s, 476s, 445s, 413m.

MS (DEI): m/z (%) = 371 (5) $[\text{M}]^+$, 286 (60) $[\text{HP}(\text{O})\text{Mes}_2]^+$, 272 (100) $[\text{H}_2\text{PMes}_2]^+$

Elementaranalyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{NO}_2\text{P}$ ($371,46 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) berechnet: C 71,14 % H 8,14 % N 3,77 % gefunden: C 71,14 % H 8,24 % N 3,85 %.

N-Cyclohexyl-(dimesityl)phosphorylformamid (Xi)

Ansatz: 0,3 g (1,05 mmol, 1,00 Äq.) DMPO, 0,15 mL (1,15 mmol, 1,10 Äq.) Isopropylisocyanat, 0,65 mL **KA**-

Stammlösung (0,05 mmol, $0,08 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, 0,05 Äq., in THF); Reaktionszeit: 24 h; Umsatz: 94 %; Aufreinigung: Extraktion mit CHCl_3 , Umkristallisation aus EtOH; Ausbeute: 0,35 g (0,85 mmol, 81 %) an farblosen Kristallen.

Smp.: 195 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400,22 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 8,10$ (d, $^3J_{\text{P-H}} = 8,5$ Hz, 1H, NH), 6,84 (d, $^4J_{\text{P-H}} = 3,0$ Hz, 4H, CH_{Mes}), 3,88-3,80 (m, 1H, CH_{Cy}), 2,37 (s, $o\text{-CH}_3\text{-Mes}$), 2,26 (s, $p\text{-CH}_3\text{-Mes}$), 1,94-1,88 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-Cy}$), 1,80-1,67 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-Cy}$), 1,65-1,57 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{-Cy}$), 1,39-1,27 (m, 5H, $\text{CH}_2\text{-Cy}$).

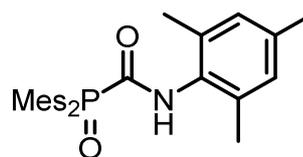
$^{31}\text{P-NMR}$ (242,95 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 23,0$.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,62 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 171,7$ (d, $^1J_{\text{P-C}} = 113,4$ Hz, CO), 142,1 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 10,4$ Hz, $o\text{-C}_{\text{Mes}}$), 141,7 (d, $^4J_{\text{P-C}} = 2,9$ Hz, $p\text{-C}_{\text{Mes}}$), 131,0 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 11,4$ Hz, $m\text{-CH}_{\text{Mes}}$), 127,4 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 94,8$ Hz, $ipso\text{-C}_{\text{Mes}}$), 49,0 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 4,7$ Hz, CH_{Cy}), 32,5 (s, $\text{CH}_2\text{-Cy}$), 25,5 (s, $\text{CH}_2\text{-Cy}$), 24,9 (s, $\text{CH}_2\text{-Cy}$), 22,7 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 4,5$ Hz, $o\text{-CH}_3\text{-Mes}$), 21,2 (d, $^5J_{\text{P-C}} = 1,4$ Hz, $p\text{-CH}_3\text{-Mes}$).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3260w (N-H), 2964w, 2925m, 2855m, 1650s (C=O), 1602m, 1550w, 1520s, 1446s, 1405m, 1377m, 1250m, 1221m, 1183m, 1152vs, 1075s, 1029s, 896w, 848s, 727m, 702s, 616vs, 572vs, 565vs, 542s, 514m, 486s, 469vs, 434vs, 408vs.

MS (DEI): m/z (%) = 412 (20) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 286 (95) $[\text{HP}(\text{O})\text{Mes}_2]^+$, 285 (100) $[\text{P}(\text{O})\text{Mes}_2]^+$, 272 (35) $[\text{H}_2\text{PMes}_2]^+$, 271 (100) $[\text{HPMes}_2]^+$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{NO}_2\text{P}$ ($411,53 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) berechnet: C 72,97 % H 8,33 % N 3,40 %. gefunden: C 73,14 % H 8,39 % N 3,39 %.

N-Mesityl-(dimesityl)phosphorylformamid (Xj)

Ansatz: 0,3 g (1,05 mmol, 1,00 Äq.) DMPO, 0,89 g (1,15 mmol, 1,10 Äq.) Phenylisocyanat, 0,3 mL **KA**-Stammlösung (0,05 mmol, $0,17 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, 0,05 Äq., in THF); Reaktionszeit: 72 h; Umsatz: 80 %; Aufreinigung: Extraktion mit CHCl_3 , Umkristallisation aus EtOAc, Ausbeute: 0,28 g (0,63 mmol, 60 %) an farblosen Kristallen.

Smp.: 193 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400,22 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 9,45$ (s, 1H, NH), 6,87 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{N-Mes}}$), 6,85 (s, 4H, $\text{CH}_{\text{P-Mes}}$), 2,46 (s, 12H, s, $o\text{-CH}_{3\text{-P-Mes}}$), 2,28 (s, 6H, $p\text{-CH}_{3\text{-P-Mes}}$), 2,24 (s, 3H, $p\text{-CH}_{3\text{-N-Mes}}$), 2,09 (s, 6H, $o\text{-CH}_{3\text{-N-Mes}}$).

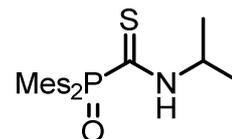
$^{31}\text{P-NMR}$ (242,95 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 24,0$.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100,62 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 171,3$ (d, $^1J_{\text{P-C}} = 113,8$ Hz, CO), 142,2 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 10,4$ Hz, $o\text{-C}_{\text{P-Mes}}$), 141,9 (d, $^4J_{\text{P-C}} = 2,8$ Hz, $p\text{-C}_{\text{P-Mes}}$), 137,3 ($p\text{-C}_{\text{N-Mes}}$), 135,0 ($o\text{-C}_{\text{N-Mes}}$), 131,0 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 11,5$ Hz, $m\text{-CH}_{\text{P-Mes}}$), 130,5 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 7,9$ Hz, $ipso\text{-C}_{\text{N-Mes}}$), 129,2 ($m\text{-CH}_{\text{N-Mes}}$), 127,2 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 94,5$ Hz, $ipso\text{-C}_{\text{P-Mes}}$), 25,7 ($p\text{-CH}_{3\text{-N-Mes}}$), 23,0 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 4,6$ Hz, $o\text{-CH}_{3\text{-P-Mes}}$), 21,2 (d, $^5J_{\text{P-C}} = 1,6$ Hz, $p\text{-CH}_{3\text{-P-Mes}}$), 21,0 ($o\text{-CH}_{3\text{-N-Mes}}$).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3280m (N-H), 2971w, 2915m, 2853w, 1638vs (CO), 1606s, 1548vs, 1482s, 1375m, 1307m, 1283m, 1220s, 1149m, 1063m, 1031m, 1010m, 881w, 848vs, 748m, 694vs, 566m, 499m, 463s.

MS (DEI): m/z (%) = 448 (20) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 286 (25) $[\text{HP}(\text{O})\text{Mes}_2]^+$, 285 (100) $[\text{P}(\text{O})\text{Mes}_2]^+$, 271 (100) $[\text{HPMes}_2]^+$, 161 (15) $[\text{Mes-NCO}]^+$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{NO}_2\text{P}$ ($447,56 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) berechnet: C 75,14 % H 7,66 % N 3,13 %. gefunden: C 74,90 % H 7,64 % N 3,20.

N-Isopropyl-(dimesityl)phosphorylthioformamid (Xk)

Ansatz: 0,3 g (1,05 mmol, 1,00 Äq.) DMPO, 0,1 mL (1,15 mmol)

Isopropylisothiocyanat, 0,3 mL **KA**-Stammlösung (0,05 mmol,

$0,17 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, in THP); Reaktionszeit: 0,5 h; Umsatz: 100 %; Aufreinigung: Extraktion mit CHCl_3 , Umkristallisation aus *n*-Hexan; Ausbeute: 0,36 g (0,93 mmol, 88 %) an gelben Kristallen.

Smp.: 195 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400,22 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 9,89$ (br, 1H, NH), 6,83 (d, $^4J_{\text{P-H}} = 4,0$ Hz, 4H, CH_{Mes}), 4.87–4.72 (m, 1H, CH_{iPr}), 2,36 (s, 12H, *o*- $\text{CH}_3\text{-Mes}$), 2,26 (s, 6H, *p*- $\text{CH}_3\text{-Mes}$), 1,35 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6,6$ Hz, 6H, $\text{CH}_3\text{-iPr}$).

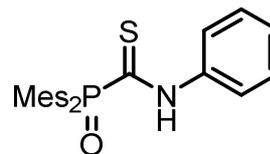
$^{31}\text{P-NMR}$ (161,98 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 28,4$.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,62 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 200,7$ (d, $^1J_{\text{P-C}} = 77,1$ Hz, CS), 142,0 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 10,0$ Hz, *o*- C_{Mes}), 141,5 (d, $^4J_{\text{P-C}} = 2,8$ Hz, *p*- C_{Mes}), 131,0 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 11,9$ Hz, *m*- CH_{Mes}), 128,6 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 102,4$ Hz, *ipso*- C_{Mes}), 47,1 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 5,0$ Hz, CH_{iPr}), 23,4 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 4,1$ Hz, *o*- $\text{CH}_3\text{-Mes}$), 21,2 (d, $^5J_{\text{P-C}} = 1,2$ Hz, *p*- $\text{CH}_3\text{-Mes}$), 20,7 ($\text{CH}_3\text{-iPr}$).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3163m (N–H), 2966m, 2926m, 1602m, 1555m, 1513s (C=S), 1444s, 1404m, 1381s, 1163m, 1145vs (P=O), 1128s, 997vs, 847s, 823m, 696s, 657vs, 611s, 568vs, 511s, 474vs, 432s.

MS (DEI): m/z (%) = 387 (10) $[\text{M}]^+$, 286 (55) $[\text{HP}(\text{O})\text{Mes}_2]^+$, 271 (100) $[\text{HPMes}_2]^+$

Elementaranalyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{NOPS}$ ($387,52 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) berechnet: C 68,19 % H 7,80 % N 3,61 % S 8,27 %. gefunden: C 68,20 % H 7,44 % N 3,62 % S 8,0 %.

N-Phenyl-(dimesityl)phosphorylthioformamid (X1)

Ansatz: 0,37 g (1,29 mmol, 1,00 Äq.) DMPO, 0,17 mL (1,42 mmol, 1,10 Äq.) Phenylisothiocyanat, 0,38 mL **KA-**

Stammlösung (0,06 mmol, $0,17 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, 0,05 Äq., in THF); Reaktionszeit: 0,5 h; Umsatz: 100 %; Aufreinigung: Extraktion mit CHCl_3 , Umkristallisation aus EtOAc; Ausbeute: 0,38 g (0,9 mmol, 70 %) an gelben Kristallen.

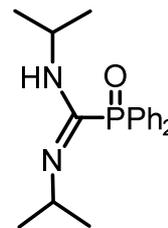
Smp.: 207 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400,22 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 11,64$ (d, $^3J_{\text{P-H}} = 6,4$ Hz, 1H, NH), 8,07 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7,9$ Hz, 2H, *o*- CH_{Ph}), 7,45 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7,9$ Hz, 2H, *m*- CH_{Ph}), 7,31 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7,4$ Hz, 1H), 6,86 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4,1$ Hz, 4H, CH_{Mes}), 2,40 (s, 12H, *o*- $\text{CH}_{3\text{-Mes}}$), 2,28 (s, 6H, *p*- $\text{CH}_{3\text{-Mes}}$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (242,95 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 28,9$.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,62 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 199,8$ (d, $^1J_{\text{P-C}} = 79,3$ Hz, CS), 142,2 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 10,0$ Hz, *o*- C_{Mes}), 141,7 (d, $^4J_{\text{P-C}} = 2,9$ Hz, *p*- C_{Mes}), 138,8 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 11,1$ Hz, *ipso*- $\text{C}_{\text{N-Ph}}$), 131,2 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 11,9$ Hz, *m*- CH_{Mes}), 128,4 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 102,6$ Hz, *ipso*- C_{Mes}), 127,4 (*o*- $\text{CH}_{\text{N-Ph}}$), 121,8 (*m*- $\text{CH}_{\text{N-Ph}}$), 120,6 (*p*- $\text{CH}_{\text{N-Ph}}$), 23,6 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 4,0$ Hz, *o*- $\text{CH}_{3\text{-Mes}}$), 21,2 (*p*- $\text{CH}_{3\text{-Mes}}$).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3329 m (N–H), 3018m, 2962w, 2919m, 2852w, 1733w, 1602m, 1555w, 1517s (C=S), 1494m, 1441s, 1372m, 1349s, 1289m, 1259m, 1239m, 1201m, 1183w, 1146vs, 1098m, 1027s, 1009s, 956m, 903m, 847s, 796s, 705s, 684s, 653s, 627vs, 615vs, 581ss, 560s, 514s, 492m, 450vs, 439vs.

***N,N'*-Diisopropyl-(diphenyl)phosphorylguanidin (Xe)**

Ansatz: 0,4 g (0,10 mmol, 1,00 Äq.) DPPO, 0,3 mL (2,00 mmol) *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid, 1,0 mL [(thf)K(OPPh₂)]-Stammlösung (0,1 mmol, 0,1 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$, in THP); Reaktionszeit: 0,5 h; Umsatz: 100 %;

Aufreinigung: Extraktion mit CHCl₃, Umkristallisation aus *n*-Hexan;

Ausbeute: 0,45 g (1,40 mmol, 71 %) an farblosen Kristallen eines Gemisches aus *E*- und *Z*-Isomer.

Smp.: 68 °C.

¹H-NMR (400,22 MHz, CDCl₃, 297 K)

E_{syn}: δ = 7,81–7,70 (m, 4H, *o*-CH_{Ph}), 7,64–7,56 (m, 2H, *p*-CH_{Ph}), 7,51 (m, 4H, *m*-CH_{Ph}), 5,18 (m, 1H, NH), 4,13–4,00 (m, 1H, CH_{iPr}), 3,74 (h, ³J_{H-H} = 5,9 Hz, 1H, CH_{iPr}), 1,15 (d, ³J_{H-H} = 6,4 Hz, 6H, CH_{3-iPr}), 0,73 (d, ³J_{H-H} = 6,0 Hz, 6H, CH_{3-iPr}).

Z_{yn}: δ = 8,02–7,90 (m, 4H, *o*-CH_{Ph}), 7,46 (m, 2H, *p*-CH_{Ph}), 7,40 (m, 4H, *m*-CH_{Ph}), 5,45 (t, ³J_{H-H /H-P} = 9,3 Hz, 1H, NH), 4,01 (m, 1H, CH_{iPr}), 3,90–3,80 (dhept, ³J_{H-H} = 6,2 Hz, ³J_{P-H} = 1,6 Hz, 1H, CH_{iPr}), 1,15 (d, ³J_{H-H} = 6,4 Hz, 6H, CH_{3-iPr}), 1,10 (d, ³J_{H-H} = 4,9 Hz, 6H, CH_{3-iPr}).

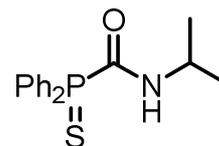
³¹P-NMR (161,98 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = 19,6 (*E_{syn}*), 16,7 (*Z_{syn}*).

¹³C{¹H}-NMR (125,81 MHz, CDCl₃, 297 K) **E_{syn}**: δ = 147,0 (d, ¹J_{P-C} = 80,2 Hz, N=C(P(O)Ph₂)-N), 132,7 (d, ⁴J_{P-C} = 2,8 Hz, *p*-CH_{Ph}), 132,3 (d, ²J_{P-C} = 8,9 Hz, *o*-CH_{Ph}), 131,3 (d, ¹J_{P-C} = 96,4 Hz, *ipso*-C_{Ph}), 50,7 (d, ³J_{P-C} = 15,5 Hz, CH_{iPr}), 43,0 (d, ³J_{P-C} = 5,6 Hz, CH_{iPr}), 24,4 (CH_{3-iPr}), 22,3 (CH_{3-iPr}). **Z_{syn}**: δ = 148,5 (d, ¹J_{P-C} = 154,7 Hz, N=C(P(O)Ph₂)-N), 132,7 (d, ¹J_{P-C} = 103,2 Hz, *ipso*-C_{Ph}), 131,9 (d, ²J_{P-C} = 10,8 Hz, *o*-CH_{Ph}), 131,5 (d, ⁴J_{P-C} = 2,8 Hz, *p*-CH_{Ph}), 48,4 (d, ³J_{P-C} = 22,1 Hz, CH_{iPr}), 46,3 (d, ³J_{P-C} = 7,2 Hz, CH_{iPr}), 24,6 (CH_{3-iPr}), 24,3 (d, ⁴J_{P-C} = 1,4 Hz, CH_{3-iPr}).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3379w (N–H), 3277w (N–H), 3049w, 2965m, 2922m, 2865w, 1692m, 1602s (C=N), 1481m, 1462m, 1436s, 1360m, 1277m, 1226m, 1175s, 1155vs, 1118vs, 1097s, 748s, 724vs, 692vs (P=S), 647vs, 566vs, 544vs, 517vs, 495vs, 444s.

MS (DEI): m/z (%) = 328 (60) [M+H]⁺, 202 (30) [HP(O)Ph₂]⁺, 202 (45) [P(O)Ph₂]⁺, 127 (100) [ⁱPrN=C=NⁱPr+H]⁺, 85 (70) [ⁱPrN=C–NH₂]⁺•

Elementaranalyse: C₁₉H₂₅N₂OP (328,40 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$) berechnet: C 69,49 % H 7,67 % N 8,53 %. gefunden: C 69,12 % H 7,77 % N 8,55 %.

***N*-Isopropyl-(diphenyl)thiophosphorylformamid (Xo)**

Ansatz: 0,19 g (0,87 mmol, 1,00 Äq.) DPPS, 0,1 mL (1,05 mmol) Isopropylisocyanat, 0,65 mL **KE**-Stammlösung (0,04 mmol, 0,07 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$, in THP); Reaktionszeit: 0,5 h; Umsatz: 100 %; Aufreinigung: Extraktion mit CHCl_3 , Umkristallisation aus *n*-Hexan / Ethylacetat = 2 / 1; Ausbeute: 0,22 g (0,70 mmol, 82 %) an farblosen Kristallen.

Smp.: 96 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600,15 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 8,10$ (d, $^3J_{\text{P-H}} = 6,0$ Hz, 1H, NH), 8,02-7,91 (m, 4H, *m-CH*_{Ph}), 7,54 (m, 2H, *p-CH*_{Ph}), 7,47 (m, 4H, *o-CH*_{Ph}), 4,19-4,06 (m, 1H, CH_{iPr}), 1,24 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6,6$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{-iPr}}$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (242,95 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 31,4$.

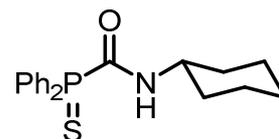
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125,81 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 166,0$ (d, $^1J_{\text{P-C}} = 98,2$ Hz, CO), 132,3 (d, $^4J_{\text{P-C}} = 3,1$ Hz, *p-CH*_{Ph}), 132,1 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 10,4$ Hz, *o-CH*_{Ph}), 129,9 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 81,4$ Hz, *ipso-C*_{Ph}), 128,8 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 12,6$ Hz, *m-CH*_{Ph}), 43,2 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 5,6$ Hz, CH_{iPr}), 22,4 ($\text{CH}_{3\text{-iPr}}$).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3316m, 3056w, 2971m, 1656vs (C=O), 1586m, 1503vs, 1434vs, 1211m, 1108s, 1098s, 745s, 716vs, 686vs (P=S), 648vs, 572s, 520vs, 492vs, 476s, 447s, 434vs.

MS (DEI): m/z (%) = 606 (5) $[2\text{M}]^+$, 403 (10) $[2\text{M-HP(S)Ph}_2]^+$, 304 (25) $[\text{M+H}]^+$, 218 (100) $[\text{H}_2\text{P(S)Ph}_2]^+$, 185 (85) $[\text{PPh}_2]^+$, 140 (65) $[\text{P(S)Ph}]^+$.

Micro-ESI (pos., CHCl_3 + MeOH): $m/z = \text{M+H}^+$ 629 (100) $[2\text{M+Na}]^+$, 326 (70) $[\text{M+Na}]^+$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NOPS}$ ($303,36 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) berechnet: C 63,35 % H 5,98 % N 4,62 % S 10,57 %. gefunden: C 63,39 % H 5,68 % N 4,57 % S 10,31 %.

**N-Cyclohexyl-(diphenyl)thiophosphorylformamid
(Xp)**

Ansatz: 0,77 g (3,52 mmol, 1,00 Äq.) DPPS, 0,50 mL (3,87 mmol, 1,10 Äq.) Cyclohexylisocyanat, 1,7 mL **KE**-Stammlösung (0,18 mmol, $0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, in THF, 0,05 Äq.); Reaktionszeit: 1 h; Umsatz: 100 %; Aufreinigung: Extraktion mit CHCl_3 , Umkristallisation aus MeOH; Ausbeute: 1,09 g (3,17 mmol, 90 %) an farblosen Kristallen.

Smp.: 110 °C.

^1H -NMR (400,22 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 8,19$ (d, $^3J_{\text{P-H}} = 7,0$ Hz, 1H, NH), 8,02-7,91 (m, 4H, $m\text{-CH}_{\text{Ph}}$), 7,57-7,48 (m, 2H, $p\text{-CH}_{\text{Ph}}$), 7,51-7,41 (m, 4H, $o\text{-CH}_{\text{Ph}}$), 3,89-3,78 (m, 1H, CH_{Cy}), 1,96-1,84 (m, 2H, $\text{CH}_{2\text{-Cy}}$), 1,78-1,68 (m, 2H, $\text{CH}_{2\text{-Cy}}$), 1,65-1,55 (m, 1H, $\text{CH}_{2\text{-Cy}}$), 1,45-1,19 (m, 5H, $\text{CH}_{2\text{-Cy}}$).

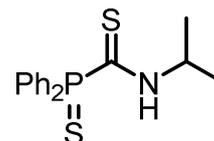
^{31}P -NMR (242,95 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 31,5$ (p, $^3J_{\text{P-H}} = 14,0$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,62 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 165,9$ (d, $^1J_{\text{P-C}} = 98,2$ Hz, CO), 132,2 (d, $^4J_{\text{P-C}} = 3,3$ Hz, $p\text{-CH}_{\text{Ph}}$), 132,1 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 10,5$ Hz, $o\text{-CH}_{\text{Ph}}$), 129,9 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 81,2$ Hz, $ipso\text{-C}_{\text{Ph}}$), 128,7 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 12,6$ Hz, $m\text{-CH}_{\text{Ph}}$), 49,8 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 5,4$ Hz, CH_{Cy}), 32,5 (s, $\text{CH}_{2\text{-Cy}}$), 25,4 (s, $\text{CH}_{2\text{-Cy}}$), 24,7 (s, $\text{CH}_{2\text{-Cy}}$).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3306m (N-H), 3056w, 2951w, 2923m, 2849m, 1662vs, 1497vs, 1454m, 1433vs, 1364w, 1307m, 1210m, 1177w, 1159w, 1105s, 1098s, 1063m, 1022m, 997w, 889w, 842m, 756m, 747m, 717vs, 690vs, 646vs, 613s, 591s, 574m, 518vs, 479vs, 441vs, 408vs.

MS (DEI): m/z (%) = 345 (15) $[\text{M}]^+$, 344 (100) $[\text{M-H}]^+$, 218 (50) $[\text{HP(S)Ph}_2]^+$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{NOPS}$ ($343,42 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) berechnet: C 66,45 % H 6,46 % N 4,08 % S 9,34 % gefunden: C 66,68 % H 6,52 % N 4,08 % S 9,32 %.

**N-Isopropyl-(diphenyl)thiophosphorylthioformamid
(Xq)**

Ansatz: 0,37 g (1,70 mmol, 1,00 Äq.) DPPS, 0,22 mL (2,03 mmol, 1,20 Äq.) Isopropylisothiocyanat, 1,2 mL **KE**-Stammlösung (0,09 mmol, 0,07 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$, in THP); Reaktionszeit: 1 h; Umsatz: 100 %; Aufreinigung: Extraktion mit CHCl_3 , Umkristallisation aus *n*-Hexan / Ethylacetat = 2 / 1; Ausbeute: 0,42 g (1,32 mmol, 78 %) an gelben Kristallen.

Smp.: 107 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400,22 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 10,06$ (s, 1H, NH), 8,02–7,92 (m, 4H, *m*- CH_{Ph}), 7,55 (m, 2H, *p*- CH_{Ph}), 7,46 (m, 4H, *o*- CH_{Ph}), 4,83–4,26 (m, 1H, CH_{iPr}), 1,36 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6,6$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{-iPr}}$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (242,95 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 45,0$ (dq, $^3J_{\text{P-H}} = 12,4$ Hz).

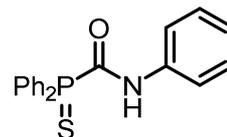
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,62 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 190,9$ (d, $^1J_{\text{P-C}} = 65,1$ Hz, CS), 133,0 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 10,3$ Hz, *o*- CH_{Ph}), 132,3 (d, $^4J_{\text{P-C}} = 3,1$ Hz, *p*- CH_{Ph}), 130,4 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 89,5$ Hz, *ipso*- C_{Ph}), 128,4 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 13,0$ Hz, *m*- CH_{Ph}), 48,3 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 5,7$ Hz, CH_{iPr}), 21,0 ($\text{CH}_{3\text{-iPr}}$).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3169 m(N–H), 3048m, 2966m, 1503s (C=S), 1478m, 1434s, 1396s, 1326s, 1313s, 1163m, 1108s, 1097s, 995m, 823m, 744s, 713vs, 702vs, 685vs, 675vs, 634vs, 612s, 573vs, 517vs, 486vs, 477vs, 431s.

MS (DEI): m/z (%) = 321 (5) $[\text{M}+2]^+$, 319 (70) $[\text{M}]^+$, 218 (100) $[\text{HP}(\text{S})\text{Ph}_2]^+$, 185 (70) $[\text{PPh}_2]^+$, 140 (65) $[\text{P}(\text{S})\text{Ph}]^+$.

Micro-ESI (pos., THF + MeOH): $m/z = 342$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NPS}_2$ ($319,42 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) berechnet: C 60,16 % H 5,68 % N 4,3 % S 20,07 % gefunden: C 60,54 % H 5,65 % N 4,43 % S 20,77 %.

N-Phenyl-(diphenyl)thiophosphorylformamid

Ansatz: 0,25 g (1,12 mmol, 1,00 Äq.) DPPS, 0,15 mL
(1,23 mmol, 1,10 Äq.) Phenylisocyanat, 1,3 mL **KE**-

Stammlösung ($0,06 \text{ mmol}$, $6,8 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, in THF, 0,05 Äq.); Reaktionszeit: 52 h;
Umsatz: 96 %; Aufreinigung: Extraktion mit CHCl_3 , Umkristallisation aus EtOAc;
Ausbeute: 0,26 g (0,77 mmol, 69 %) an gelben Kristallen.

Smp.: 168 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 10,07$ (br, 1H, NH), 8,09-7,98 (m, 4H, $m\text{-CH}_{\text{P-Ph}}$), 7,70-7,62 (m, 2H, $m\text{-CH}_{\text{N-Ph}}$), 7,62-7,54 (m, 2H, $p\text{-CH}_{\text{CH}_{\text{P-Ph}}}$), 7,54-7,47 (m, 4H, $o\text{-CH}_{\text{P-Ph}}$), 7,37 (dd, $J = 8,5, 7,4 \text{ Hz}$, 2H, $o\text{-CH}_{\text{N-Ph}}$), 7,19 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7,4 \text{ Hz}$, 1H, $p\text{-CH}_{\text{CH}_{\text{N-Ph}}}$).

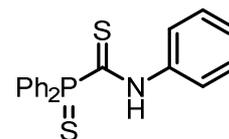
$^{31}\text{P-NMR}$ (161,98 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 33,3$ (p, $^3J_{\text{P-H}} = 13,9 \text{ Hz}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,62 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 165,0$ (d, $^1J_{\text{P-C}} = 100,6 \text{ Hz}$, CO), 136,7 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 10,8 \text{ Hz}$, $ipso\text{-C}_{\text{N-Ph}}$), 132,5 (d, $^4J_{\text{P-C}} = 3,1 \text{ Hz}$, $p\text{-CH}_{\text{P-Ph}}$), 132,3 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 10,5 \text{ Hz}$, $o\text{-CH}_{\text{P-Ph}}$), 129,7 ($\text{CH}_{\text{N-Ph}}$), 129,3 ($\text{CH}_{\text{N-Ph}}$), 129,0 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 92,0 \text{ Hz}$, $ipso\text{-C}_{\text{P-Ph}}$), 128,9 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 12,7 \text{ Hz}$, $m\text{-CH}_{\text{P-Ph}}$), 128,9 ($\text{CH}_{\text{N-Ph}}$), 125,9 ($\text{CH}_{\text{N-Ph}}$), 119,6 ($\text{CH}_{\text{N-Ph}}$).

IR (neat): $\tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3257\text{m}$ (N-H), 3048m, 1654s (C=O), 1596s, 1525vs, 1494s, 1478s, 1436vs, 1386m, 1308s, 1235s, 1173m, 1152m, 1095s, 1074s, 1025m, 996m, 897m, 886m, 748vs, 718vs, 686vs, 650vs, 634vs, 613s, 583s, 561m, 507vs, 462vs, 446vs, 416vs.

MS (DEI): m/z (%) = 354 (10) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 353 (30) $[\text{M}]^+$, 218 (50) $[\text{HP}(\text{S})\text{Ph}_2]^+$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{NPOS}$ ($337,38 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) berechnet: C 67,64 % H 4,78 % N 4,15 % S 9,50 % gefunden: C 66,56 % H 4,64 % N 4,27 % S 9,23 %.

N-Phenyl-(diphenyl)thiophosphorylthioformamid (Xr)

Ansatz: 0,31 g (1,70 mmol, 1,00 Äq.) DPPS, 0,18 mL (2,03 mmol, 1,10 Äq.) Phenylisothiocyanat, 1,3 mL **KE**-

Stammlösung ($0,07 \text{ mmol}$, $5,3 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, in THF, 0,05 Äq.); Reaktionszeit: 48 h;

Umsatz: 100 %; Aufreinigung: Extraktion mit CHCl_3 , Umkristallisation aus MeOH;

Ausbeute: 0,23 g (0,64 mmol, 45 %) an gelben Kristallen.

Smp.: 131 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400,22 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 11,92$ (d, $^3J_{\text{P-H}} = 9,7 \text{ Hz}$, 1H, NH), 8,10 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8,0 \text{ Hz}$, 2H, *m-CH*_{N-Ph}), 8,07-7,99 (m, 4H, *m-CH*_{Ph}), 7,57 (td, $^3J_{\text{H-H}} = 7,2 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H-H}} = 1,9 \text{ Hz}$, 2H, *p-CH*_{Ph}), 7,48 (dt, $J = 8,2, 4,1 \text{ Hz}$, 4H, *o-CH*_{Ph}), 7,44 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6,5 \text{ Hz}$, 2H, *o-CH*_{N-Ph}), 7,32 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7,4 \text{ Hz}$, 1H, *p-CH*_{N-Ph}).

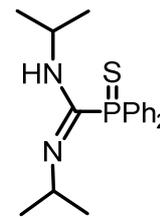
$^{31}\text{P-NMR}$ (242,95 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 47,6$ (dt, $^3J_{\text{P-H}} = 13,4, 12,7 \text{ Hz}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,62 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 189,2$ (d, $^1J_{\text{P-C}} = 67,4 \text{ Hz}$, CS), 138,7 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 13,0 \text{ Hz}$, *ipso-C*_{N-Ph}), 133,2 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 10,4 \text{ Hz}$, *o-CH*_{Ph}), 132,4 (d, $^4J_{\text{P-C}} = 3,2 \text{ Hz}$, *p-CH*_{Ph}), 130,2 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 90,1 \text{ Hz}$, *ipso-C*_{Ph}), 129,2 (*CH*_{N-Ph}), 128,5 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 13,0 \text{ Hz}$, *m-CH*_{Ph}), 127,7 (*CH*_{N-Ph}), 121,4 (*CH*_{N-Ph}).

IR (neat): $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 3140\text{w}$ (N-H), 3099w, 3023m, 3003m, 2960w, 1593m, 1534s, 1492m, 1478m, 1436, 1381s, 1333m, 1309m, 1295m, 1180w, 1158w, 1093s, 1072m, 1025w, 996m, 980m, 954w, 901w, 761s, 745vs, 712vs, 687vs, 680vs, 637vs, 612s, 584s, 558vs, 500vs, 460s, 435s 406s.

MS (DEI): m/z (%) = 354 (10) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 353 (30) $[\text{M}]^+$, 218 (50) $[\text{HP}(\text{S})\text{Ph}_2]^+$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{NPS}_2$ ($353,44 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) berechnet: C 65,02 % H 4,46 % N 3,79 % S 17,35 % gefunden: C 65,04 % H 4,65 % N 3,97 % S 18,09 %.

***N,N'*-Diisopropyl-(diphenyl)thiophosphorylguanidin (Xm)**

Ansatz: 0,39 g (1,79 mmol, 1,00 Äq.) DPPS, 0,3 mL (1,97 mmol) *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid, 0,8 mL **KE**-Stammlösung (0,10 mmol, 0,01 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$, in THP); Reaktionszeit: 24 h; Umsatz: 100 %; Aufreinigung:

Extraktion mit CHCl_3 , Umkristallisation aus *n*-Hexan; Ausbeute: 0,38 g (1,10 mmol, 62 %) an farblosen Kristallen eines Gemisches aus *E*- und *Z*-Isomer.

Smp.: 81 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400,22 MHz, CDCl_3 , 297 K)

\mathbf{E}_{syn} : $\delta = 8,03$ (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 12,9, 7,4$ Hz, 4H, *o*- CH_{Ph}), 7,45–7,39 (m, 6H, *p*- CH_{Ph} + *m*- CH_{Ph}), 6,23 (m, 1H, NH), 4,03 (m, 2H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 1,18 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6,3$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$), 1,10 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6,3$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$).

\mathbf{Z}_{yn} : $\delta = 7,85$ (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 13,5, 7,0$ Hz, 4H, *o*- CH_{Ph}), 7,60–7,43 (m, 6H, *p*- CH_{Ph} + *m*- CH_{Ph}), 5,45 (m, 1H, NH), 3,91 (m, 2H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 3,90–3,80 (dhept, $^3J_{\text{H-H}} = 6,2$ Hz, $^3J_{\text{P-H}} = 1,6$ Hz, 1H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 1,13 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6,5$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$), 0,79 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5,9$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$).

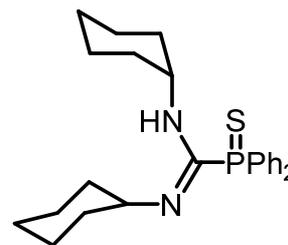
$^{31}\text{P-NMR}$ (161,98 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 35,8$ (\mathbf{E}_{syn}), 31,0 (\mathbf{Z}_{syn}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150,93 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 146,3$ (d, $^1J_{\text{P-C}} = 133,9$ Hz, $\text{N}=\text{C}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{-N}$), 143,5 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 54,1$ Hz, $\text{N}=\text{C}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{-N}$), 132,7 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 85,1$ Hz, *ipso*- C_{Ph}), 132,6 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 10,0$ Hz, *o*- CH_{Ph}), 132,1 (d, $^4J_{\text{P-C}} = 2,3$ Hz, *p*- CH_{Ph}), 132,0 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 11,3$ Hz, *o*- CH_{Ph}), 131,6 (br, *ipso*- C_{Ph}), 131,3 (d, $^4J_{\text{P-C}} = 2,7$ Hz, *p*- CH_{Ph}), 129,0 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 12,4$ Hz, *m*- CH_{Ph}), 127,9 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 12,6$ Hz, *m*- CH_{Ph}), 50,6 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 16,2$ Hz, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 49,2 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 21,9$ Hz, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 46,8 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 8,9$ Hz, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 43,6 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 5,5$ Hz, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 24,3 ($\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$), 24,2 ($\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$), 24,0 ($\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$), 22,2 ($\text{CH}_{3-i\text{Pr}}$).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3425m (N–H), 3049w, 2962m, 2883w, 1690w, 1609vs (C=N), 1491m, 1478m, 1465m, 1435s, 1362s, 1311m, 1227m, 1173s, 1124s, 1094vs, 751s, 722vs, 708vs, 691vs (P=S), 647vs, 558vs, 514vs, 483vs, 464s, 441s.

MS (DEI): m/z (%) = 346 (5) $[\text{M}+2]^+$, 344 (25) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 218 (5) $[\text{HP}(\text{S})\text{Ph}_2]^+$, 183 (20) $[\text{HP}(\text{S})\text{Ph}_2]^+$, 127 (100) $[\text{PrN}=\text{C}=\text{N}^i\text{Pr}+\text{H}]^+$, 85 (70) $[\text{PrN}=\text{C}-\text{NH}_2]^+ \bullet$, 43 (50) $[\text{Pr}]^+ \bullet$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{PS}$ (344,46 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$) berechnet: C 66,25 % H 7,32 % N 8,13 % S 9,31 % gefunden: C 66,61 % H 7,24 % N 8,12 % S 9,31 %.

***N,N'*-Dicyclohexyl-(diphenyl)thiophosphorylguanidin (Xn)**

Ansatz: 0,27 g (1,25 mmol, 1,00 Äq.) DPPS, 0,3 mL (1,37 mmol) *N,N'*-Cyclohexylcarbodiimid, 0,9 mL KE-Stammlösung (0,06 mmol, $0,07 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, in THP); Reaktionszeit:

72 h; Umsatz: 100 %; Aufreinigung: Extraktion mit CHCl_3 , Umkristallisation aus *n*-Hexan; Ausbeute: 0,43 g (1,00 mmol, 82 %) an farblosen Kristallen eines Gemisches aus *E*- und *Z*-Isomer.

Smp.: 106 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400,22 MHz, CDCl_3 , 297 K)

E_{syn} : $\delta = 8,00$ (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 12,9, 7,3$ Hz, 4H, *o-CH*_{Ph}), 7,51–7,38 (m, 6H, *p-CH*_{Ph} + *m-CH*_{Ph}), 6,45 (m, 1H, NH), 3,49–3,29 (m, 2H, *CH*_{Cy}), 1,92–0,72 (m, 22H, *CH*_{2-Cy}).

Z_{yn} : $\delta = 7,84$ (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 13,4, 7,0$ Hz, 4H, *o-CH*_{Ph}), 7,51–7,38 (m, 6H, *p-CH*_{Ph} + *m-CH*_{Ph}), 5,24 (m, 1H, NH), 3,79 (m, 1H, *CH*_{Cy}), 3,57 (m, 1H, *CH*_{Cy}), 1,92–0,72 (m, 22H, *CH*_{2-Cy}).

$^{31}\text{P-NMR}$ (161,98 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 37,1$ (E_{syn}), 33,6 (Z_{syn}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,62 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 146,2$ (d, $^1J_{\text{P-C}} = 133,6$ Hz, $\text{N}=\text{C}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{-N}$), 143,3 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 53,2$ Hz, $\text{N}=\text{C}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{-N}$), 132,8 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 85,0$ Hz, *ipso-C*_{Ph}), 132,6 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 10,0$ Hz, *o-CH*_{Ph}), 132,0 (d, $^4J_{\text{P-C}} = 3,2$ Hz, *p-CH*_{Ph}), 131,9 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 11,3$ Hz, *o-CH*_{Ph}), 131,7 (br, *ipso-C*_{Ph}), 131,4 (d, $^4J_{\text{P-C}} = 2,9$ Hz, *p-CH*_{Ph}), 128,9 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 12,5$ Hz, *m-CH*_{Ph}), 127,9 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 12,5$ Hz, *m-CH*_{Ph}), 58,4 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 15,5$ Hz, *CH*_{Cy}), 57,3 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 21,6$ Hz, *CH*_{Cy}), 53,8 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 8,5$ Hz, *CH*_{Cy}), 49,8 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 4,7$ Hz, *CH*_{Cy}), 34,4 (*CH*_{2-Cy}), 34,3 (*CH*_{2-Cy}), 34,2 (*CH*_{2-Cy}), 31,9 (*CH*_{2-Cy}), 26,1 (*CH*_{2-Cy}), 26,0 (*CH*_{2-Cy}), 25,8 (*CH*_{2-Cy}), 25,6 (*CH*_{2-Cy}), 24,6 (*CH*_{2-Cy}), 24,6 (*CH*_{2-Cy}), 24,4 (*CH*_{2-Cy}), 24,3 (*CH*_{2-Cy}).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3304m (N–H), 3051w, 2921s, 2847s, 1697w, 1608vs (C=N), 149s, 1445 m, 1432vs, 1363m, 1346m, 1308m, 1103vs, 1070s, 1025s, 886m, 754m, 742s, 712vs, 689vs (P=S), 644vs, 611vs, 585s, 531vs, 501vs, 480vs, 456vs, 443vs, 424vs.

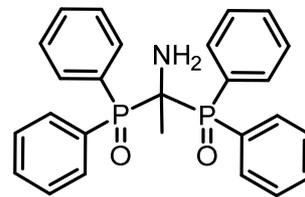
MS (DEI): m/z (%) = 217 (10) $[\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]^+$, 207 (100) $[\text{CyN}=\text{C}=\text{NCy}+\text{H}]^+$, 125 (100) $[\text{CyN}=\text{C}-\text{NH}_2]^+$, 85 (70) $[\text{PrN}=\text{C}-\text{NH}_2]^+$, 43 (50) $[\text{Pr}]^+$.

Micro-ESI (pos., THF + MeOH): m/z (%) = 427 (13) $[\text{M}+2+\text{H}]^+$, 426 (45) $[\text{M}+1+\text{H}]^+$, 425 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Elementaranalyse: $C_{25}H_{33}N_2PS$ ($424,59 \frac{g}{mol}$) berechnet: C 70,72 % H 7,83 % N 6,66 % S 7,55 % gefunden: C 71,05 % H 7,86 % N 6,63 % S 7,37 %.

Bis(diphenyl)phosphoryl-aminoethan

Ansatz: 0,3 g (1,48 mmol, 1,00 Äq.) DPPO, 0,2 mL
(1,48 mmol, 1,00 Äq.) Acetonitril, 0,45 mL
[(thf)₄Ca(PPh₂)₂]-Stammlösung (0,04 mmol, $0,08 \frac{mol}{L}$, in

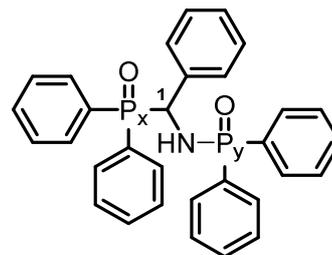


THF); Reaktionszeit: 12 h; Umsatz: 100 %; Aufreinigung: Extraktion mit CHCl₃,
Umkristallisation aus EtOH; Ausbeute: 0,28 g (1,00 mmol, 87 %) eines amorphen
farblosen Feststoffs.

Alle analytischen Daten, bis auf den Schmelzpunkt, stehen im Einklang mit den
literaturbekannten Werten.^[236]

Smp.: 93 °C.

³¹P-NMR (161,98 MHz, CDCl₃, 297 K): $\delta = 31,6$.

***N*-({diphenylphosphoryl}{phenyl}methyl)-*P,P*-diphenyl-phosphinsäureamid**

Ansatz: 0,66 g (3,26 mmol, 1,00 Äq.) DPPO, 0,4 mL (3,60 mmol, 1,00 Äq.) Benzonitril, 3,0 mL [(thf)₄Ca(PPh₂)₂]-Stammlösung (0,16 mmol, $5,3 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, 0,05 Äq., in THF); Reaktionszeit: 24 h; Umsatz: 100 %; Aufreinigung: Extraktion mit CHCl₃, Umkristallisation aus EtOH; Ausbeute: 0,69 g (1,36 mmol, 83 %) eines amorphen farblosen Feststoffs. Alle analytischen Daten, bis auf den Schmelzpunkt, stehen im Einklang mit den literaturbekannten Werten.^[236]

Smp.: 237 °C.

¹H-NMR (400,22 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = 8,20-8,13 (m, 2H, CH_{Ph}), 7,66-7,54 (m, 5H, CH_{Ph}), 7,41-7,27 (m, 6H, CH_{Ph}), 7,21-7,10 (m, 9H, CH_{Ph}), 7,06-7,00 (m, 1H, CH_{Ph}), 6,92 (t, ³J_{H-H} = 7,5 Hz, 2H, CH_{Ph}), 5,61 (br, 1H, NH), 5,46-5,33 (m, 1H, H1).

³¹P-NMR (161,98 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = 33,8 (d, ³J_{P-P} = 27,1 Hz, P_x), 27,6 (d, ³J_{P-P} = 27,1 Hz, P_y).

¹³C{¹H}-NMR (100,62 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = 136,2, 133,5 (d, ¹J_{P-C} = 54,4 Hz), 132,3 (d, ¹J_{P-C} = 51,7 Hz), 132,4 (d, ¹J_{P-C} = 10,4 Hz), 132,3 (d, ¹J_{P-C} = 9,1 Hz), 131,7 (d, ¹J_{P-C} = 10,5 Hz), 131,7 (d, ⁴J_{P-C} = 2,7 Hz), 131,6 (d, ⁴J_{P-C} = 2,8 Hz), 131,4 (d, ⁴J_{P-C} = 2,6 Hz), 131,2 (d, ¹J_{P-C} = 9,2 Hz), 130,5 (d, ¹J_{P-C} = 8,2 Hz), 129,1 (d, ¹J_{P-C} = 5,0 Hz), 128,8 (d, ¹J_{P-C} = 11,7 Hz), 128,3 (d, ¹J_{P-C} = 13,0 Hz), 128,1 (d, ¹J_{P-C} = 11,8 Hz), 127,9 (d, ¹J_{P-C} = 9,1 Hz), 127,8 (d, ¹J_{P-C} = 2,1 Hz), 127,4 (d, ¹J_{P-C} = 2,3 Hz), 53,4 (d, ¹J_{P-C} = 76,2 Hz, C1).

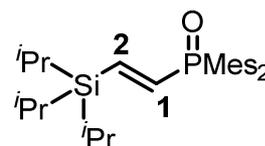
MS (DEI): m/z (%) = 508 (10) [M+H]⁺, 507 (10) [M]⁺, 506 (40) [M-H]⁺, 307 (20) [M-P(O)Ph₂]⁺, 306 (100) [M-HP(O)Ph₂]⁺, 305 (90) [M-H₂P(O)Ph₂]⁺, 201 (90) [P(O)Ph₂]⁺,

Micro-ESI (pos., CHCl₃ + MeOH): m/z (%) = 530,0 (100) [M+Na]⁺.

Experimentelle Parameter und analytische Daten der nicht aufgeführten (Thio)phosphoryl(thio)formamide können der Literatur entnommen werden.^[186, 198b, 207]

Generelle Durchführung der Hydrophosphoranylierung von Alkinen:

In einem Schlenkgefäß wurden 1,00 Äq. DMPO in ca. 20 mL absolutiertem THF gelöst und mit 0,05 Äq. (0,1 Äq. Für TIPS-Acetylen) (Bezogen auf Phosphinit-Ionen) versetzt. Diese klare gelbe Reaktionslösung wurde anschließend tropfenweise mit einem Überschuss an subst. Acetylen versetzt. Die Reaktionsmischung wurden bei R.T oder unter Rückfluss gerührt bis ein vollständiger Umsatz an DMPO mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. Anschließend wurde die Reaktionslösung zur Trockene eingeeengt und mit CHCl₃ / CH₂Cl₂ extrahiert. Die erhaltenen Rohprodukte wurden durch weitere Schritte aufgereinigt.

***E*-Dimesitylphosphoryl-2-triisopropylsilylethen (Yf)**

Ansatz: 0,3 g (1,05 mmol) DMPO, 0,25 mL (1,1 mmol) TIPS-Acetylen, 0,84 mL **KA**-Stammlösung (0,1 mmol, 0,125 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ in THF); Reaktionszeit: 16 Tage; Umsatz: 87 %; Aufreinigung: Extraktion mit *n*-Hexan, Umkristallisation aus *n*-Hexan (-20 °C); Ausbeute: 0,24 g (0,51 mmol, 49 %) eines farblosen Feststoffes.

Smp.: 68 °C.

Das erhaltene Produkt ist in organischen Lösungsmitteln (auch in basischen Lösungen) hydrolyseunempfindlich.

Smp.: 127 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400,22 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,22$ (d, $^2J_{\text{P-H}} = 30,9$ Hz, 1H), 7,09 (d, $^3J_{\text{P-H}} = 34,5$ Hz, 1H), 6,78 (d, $^4J_{\text{P-C}} = 3,6$ Hz, 4H), 2,31 (s, 12H, *o*- $\text{CH}_3\text{-Mes}$), 2,24 (s, 6H, *p*- $\text{CH}_3\text{-Mes}$), 1,14 (sept., 3H, CH-TIPS), 1,00 (s, 18H, $\text{CH}_3\text{-TIPS}$).

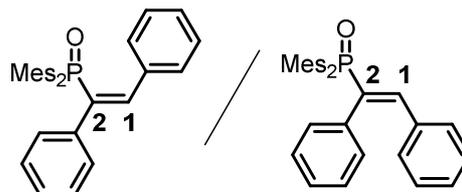
$^{31}\text{P-NMR}$ (161,98 MHz, CDCl_3): $\delta = 24,1$ (t, $^2J_{\text{P-H}} \& ^3J_{\text{P-H}} = 32,8$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,62 MHz, CDCl_3): $\delta = 144,4$ (d, $^1J_{\text{P-C}} = 75,2$ Hz, C1), 144,0 (C2), 141,1 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 9,9$ Hz, *o*- C_{Mes}), 140,6 (d, $^4J_{\text{P-C}} = 2,7$ Hz, *p*- C_{Mes}), 130,8 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 10,9$ Hz, *m*- CH_{Mes}), 130,5 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 99,1$ Hz, *ipso*- C_{Mes}), 23,1 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 4,5$ Hz, *o*- $\text{CH}_3\text{-Mes}$), 21,1 (d, $^5J_{\text{P-C}} = 1,1$ Hz, *p*- $\text{CH}_3\text{-Mes}$), 18,7 (s, $\text{CH}_3\text{-TIPS}$), 11,0 (s, CH-TIPS).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2940s, 2890m, 2863s, 1604m, 1555w, 1460m, 1406m.

Micro-ESI (pos., MeOH): m/z (%) = 960,3 (100) $[2\text{M}+\text{Na}]^+$, 491,3 (80) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 469,3 (50) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

High-Res.-MS (ESI): berechnet: 469,30555 ($\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{OPSi}$). gefunden: 469,30641.

***E/Z*-Dimesitylphosphoryl-1,2-diphenylethen (Yc)**

Ansatz: 0,3 g (1,05 mmol) DMPO, 0,195 g (1,1 mmol) Tolan (Diphenylacetylen), 0,95 mL

KA-Stammlösung (0,1 mmol, $0,125 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ in THF); Reaktionszeit: 96 h; Umsatz: 100 %; Aufreinigung: Extraktion mit *n*-Hexan, Umkristallisation aus *n*-Hexan; Ausbeute: 0,42 g (0,51 mmol, 86 %) eines farblosen Feststoffes.

Smp.: 163 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400,22 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,34$ (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Alkenyl}}$), 7,23-7,04 (m, 8H, CH_{Ph}), 6,95 (m, 2H, CH_{Ph}), 6,83 (d, $^4J_{\text{P-H}} = 3,6$ Hz, 4H, CH_{Mes}), 2,37 (s, 12H, $o\text{-CH}_{3\text{-Mes}}$), 2,28 (s, 6H, $p\text{-CH}_{3\text{-Mes}}$).

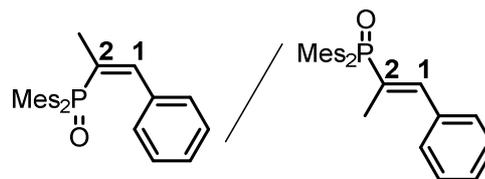
$^{31}\text{P-NMR}$ (161,98 MHz, CDCl_3): $\delta = 33,2$ (br).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,62 MHz, CDCl_3): $\delta = 142,5$ (d, $^2J_{\text{P-C}} = 10,0$ Hz, $o\text{-C}_{\text{Mes}}$), 140,9 (d, $^4J_{\text{P-C}} = 2,8$ Hz, $p\text{-C}_{\text{Mes}}$), 138,8 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 88,2$ Hz, C2), 135,9 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 2,7$ Hz, *ipso*- C_{Ph}), 135,9 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 6,2$ Hz, *ipso*- C_{Ph}), 131,1 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 11,1$ Hz, *m*- CH_{Mes}), 130,5 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 4,3$ Hz *o*- CH_{Ph}), 130,0 (*p*- CH_{Ph}), 129,9 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 98,6$ Hz, *ipso*- C_{Mes}), 128,3 (*m*- CH_{Ph}), 127,6 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 2,1$ Hz, C1), 23,8 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 4,3$ Hz, *o*- CH_3), 21,2 (d, $^5J_{\text{P-C}} = 1,0$ Hz, *p*- CH_3).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3025w, 2952w, 2918w, 1602m, 1550w (Alkenyl), 1489w, 1443s, 1401m, 1382m, 1161vs, 1073m, 1027m, 951m, 860m, 850m, 770m, 760m, 713m, 694vs, 656vs, 623s, 586s, 515s, 486s, 455vs, 436s.

MS (DEI): m/z (%) = 465 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (30), 464 $[\text{M}]^+$ (70), 387 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5]^+$ (10), 373 $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_6]^+$ (50), 297 (20), 285 $[\text{P}(\text{O})\text{Mes}_2]^+$ (10), 269 (40), 178 (10).

Elementaranalyse: $\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{OP}$ ($464,59 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) berechnet: C 82,73 % H 7,16 %
gefunden: C 82,41 % H 7,19 %.

***E/Z*-2-(Dimesityl)phosphorylphenylpropen (Yb)**

Ansatz: 0,3 g (1,05 mmol) DMPO, 0,128 g (1,1 mmol) 1-Phenyl-propin, 0,95 mL **KA**-

Stammlösung (0,1 mmol, 0,125 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ in THF); Reaktionszeit: 96 h; Umsatz: 100 %;

Aufreinigung: Extraktion mit *n*-Hexan; Ausbeute: 0,42 g (0,51 mmol, 86 %) eines farblosen Öls.

$^1\text{H-NMR}$ (400,22 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,42\text{--}7,27$ (m, 5H, CH_{Ph}), 6,98 (1H, $\text{CH}_{\text{Alkenyl}}$), 6,85 (d, $^3J_{\text{P-H}} = 3,6$ Hz, 4H, CH_{Mes}), 2,38 (s, 12H, $\text{o-CH}_3\text{-Mes}$), 2,28 (s, 6H, $\text{p-CH}_3\text{-Mes}$), 1,43 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C=C}$).

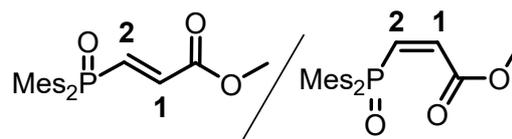
$^{31}\text{P-NMR}$ (161,98 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluen}$, 228 K): $\delta = 35,0$ (*Z*-Isomer), 27,8 (*E*-Isomer).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,62 MHz, CDCl_3): $\delta = 142,0$ (br, o-C_{Mes}), 140,6 (d, $^4J_{\text{P-C}} = 2,6$ Hz, p-C_{Mes}), 136,6 (d, $^3J_{\text{P-H}} = 19,0$ Hz, $\text{ipso-C}_{\text{Ph}}$), 135,9 (C2), 131,0 d, $^3J_{\text{P-C}} = 10,8$ Hz, m-CH_{Mes}), 130,1 (br, C1), 128,5 (o-C_{Ph}), 128,2 (p-C_{Ph}), 23,2 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 4,3$ Hz, $\text{o-CH}_3\text{-Mes}$), 21,1 (d, $^4J_{\text{P-C}} = 1,5$ Hz, $\text{p-CH}_3\text{-Mes}$), 15,7 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 1,5$ Hz, CH_3).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3021w, 2960w, 2920w, 1603m, 1553w (Alkenyl), 1444s, 1402m, 1377m, 1164vs, 1070m, 1029m, 763s, 731s, 716m, 695s, 642vs, 624vs, 557m, 484s, 444s.

MS (DEI): m/z (%) = 403 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (10), 402 $[\text{M}]^+$ (50), 387 (100) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 311 (50), 269 (20), 115 (40), 91 (10), 57 (10).

High-Res.-MS (ESI): berechnet: 403,21908 ($\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{OP}$). gefunden: 403,21911.

***E/Z*-3-(Dimesityl)phosphoryl-methyl-acrylat (Yd)**

Ansatz: 0,3 g (1,05 mmol) DMPO, 0,092 g (1,1 mmol) Propinsäuremethylester, 0,95 mL **KA**-Stammlösung (0,1 mmol, $0,125 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ in THF); Reaktionszeit: 96 h; Umsatz: 100 %; Aufreinigung: Säulenchromatographie (SiO₂, EtOAc / *n*-Hexane = 1 / 10); Ausbeute: Fraktion 2: 0,11 g (0,29 mmol, 25 %) *E*-Isomer; Fraktion 3: 0,24 g (0,64 mmol, 56 %) *Z*-Isomer / *E*-Isomer = 99 / 1.

Smp.: 123 °C.

¹H-NMR (400,13 MHz, CDCl₃, 297 K)

***E*-Isomer:** $\delta = 7,68$ (dd, $^2J_{\text{P-H}} = 24,4$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 16,6$ Hz, 1H, *H*2), 6,90 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = ^3J_{\text{P-H}} = 16,6$ Hz, 1H, *h*1), 6,83 (d, $^3J_{\text{P-H}} = 3,8$ Hz, 4H, *CH*_{Mes}), 3,77 (s, 3H, COOCH₃), 2,31 (s, 12H, *o-CH*_{3-Mes}), 2,26 (s, 6H, *p-CH*_{3-Mes}).

***Z*-Isomer:** $\delta = 6,82$ (d, $^3J_{\text{P-H}} = 3,8$ Hz, 4H, *CH*_{Mes}), 6,72 (dd, $^3J_{\text{H-H}}(\text{cis}) = 13,6$ Hz, $^2J_{\text{P-H}} = 23,2$ Hz, 1H) 6,56 (dd, $^3J_{\text{H-H}}(\text{cis}) = 13,6$ Hz, $^3J_{\text{P-H}} = 35,5$ Hz, 1H), 3,75 (s, 3H, COOCH₃), 2,33 (s, 12H, *o-CH*_{3-Mes}), 2,25 (s, 6H, *p-CH*_{3-Mes}).

³¹P-NMR (161,98 MHz, CDCl₃, 297 K)

***E*-Isomer:** $\delta = 23,8$ (dd, $^3J_{\text{P-H}}(\text{cis}) \approx ^2J_{\text{P-H}} = 21,1$ Hz).

***Z*-Isomer:** $\delta = 22,8$ (dd, $^3J_{\text{P-H}}(\text{trans}) = 35,5$ Hz, $^2J_{\text{P-H}} = 23,2$ Hz).

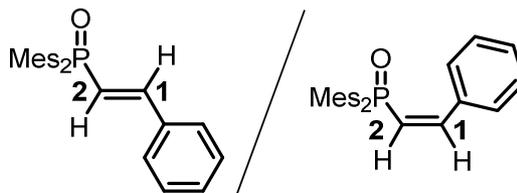
¹³C{¹H}-NMR (100,62 MHz, CDCl₃, 297 K)

***E*-Isomer:** $\delta = 166,1$ (d, $^3J_{\text{P-H}} = 21,1$ Hz, COOCH₃), 143,2 (d, $^1J_{\text{P-H}} = 86,2$ Hz, *C*2), 141,6 (d, $^4J_{\text{P-C}} = 2,7$ Hz, *p-C*_{Mes}), 141,3 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 10,4$ Hz, *o-C*_{Mes}), 132,4 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 4,1$ Hz, *C*1), 131,2 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 11,4$ Hz, *m-CH*_{Mes}), 128,7 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 104,3$ Hz, *ipso-C*_{Mes}), 52,3 (COOCH₃), 23,0 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 4,9$ Hz, *o-CH*₃), 21,1 (*p-CH*₃).

***Z*-Isomer:** $\delta = 1,1$ (d, $^3J_{\text{P-H}} = 8,7$ Hz, COOCH₃), 141,4 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 10,4$ Hz, *o-C*_{Mes}), 141,2 (d, $^4J_{\text{P-C}} = 2,7$ Hz, *p-C*_{Mes}), 136,2 (d, $^1J_{\text{P-H}} = 86,9$ Hz, *C*2), 133,7 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 2,3$ Hz, *C*1), 131,1 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 11,4$ Hz, *m-CH*_{Mes}), 129,6 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 103,7$ Hz, *ipso-C*_{Mes}), 52,2 (COOCH₃), 22,9 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 4,8$ Hz, *o-CH*₃), 21,1 (*p-CH*₃).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2952w, 2924w, 1718vs (C=O), 1601m, 1552w, 1450m, 1436m, 1402m, 1380w, 1301vs, 1233vs, 1187vs, 1176vs, 1159s, 1073m, 1057m, 995vs, 917w, 865m, 850m, 796s, 724m, 709m, 695vs, 637vs, 609vs, 573m, 560s, 544m, 510m, 487s, 469vs, 448s.

Elementaranalyse: $C_{22}H_{27}O_3P$ ($370,43 \frac{g}{mol}$) berechnet: C 71,33 % H 7,35 %
gefunden: C 71,67 % H 7,40 %.

***E/Z*-2-(Dimesityl)phosphorylphenylethen (Ya)**

Ansatz: 0,3 g (1,05 mmol) DMPO, 0,13 mL (1,15 mmol) Phenylacetylen, 0,42 mL **KA**-

Stammlösung (0,05 mmol, $0,125 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ in THF); Reaktionszeit: 18 h; Umsatz: 100 %; Aufreinigung: Extraktion mit *n*-Hexan, Umkristallisation aus *n*-Hexan; Ausbeute: 0,31 g (0,78 mmol, 73 %) eines Isomerengemisches *E*-Isomer / *Z*-Isomer = 97 / 3.

Smp.: 125 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400,13 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 7,61\text{-}7,54$ (m, 1H, H1), 7,51 (m, 2H, CH_{Ph}), 7,41-7,29 (m, 3H, CH_{Ph}), 6,92 (dd, $J = 24,5, 17,1$ Hz, 1H, H2), 6,83 (d, $^2J_{\text{P-H}} = 3,7$ Hz, 4H, CH_{Mes}), 2,38 (s, 12H, $o\text{-CH}_{3\text{-Mes}}$), 2,26 (s, 6H, $p\text{-CH}_{3\text{-Mes}}$).

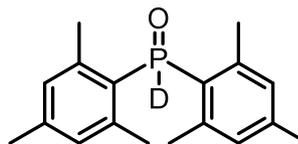
$^{31}\text{P-NMR}$ (161,98 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 26,4$ (t, $^3J_{\text{P-H}}(\text{cis}) \approx ^2J_{\text{P-H}} = 22,4$ Hz) (*E*-Isomer), 23,2 (t, $^3J_{\text{P-H}}(\text{trans}) = 40,2$ Hz, $^2J_{\text{P-H}} = 22,5$ Hz) (*Z*-Isomer).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100,62 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 143,2$ (d, $^2J_{\text{P-C}} = 3,4$ Hz, C1), 141,2 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 10,1$ Hz, $o\text{-C}_{\text{Mes}}$), 140,8 (d, $^4J_{\text{P-C}} = 2,6$ Hz, $p\text{-C}_{\text{Mes}}$), 136,2 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 17,7$ Hz, $ipso\text{-C}_{\text{Ph}}$), 131,1 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 11,2$ Hz, $m\text{-CH}_{\text{Mes}}$), 130,3 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 102,7$ Hz, $ipso\text{-C}_{\text{Mes}}$), 129,6 (CH_{Ph}), 128,9 (CH_{Ph}), 127,7 (CH_{Ph}), 124,4 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 96,3$ Hz, C2), 23,2 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 4,7$ Hz, $o\text{-CH}_3$), 21,1 (d, $^5J_{\text{P-C}} = 1,0$ Hz, $p\text{-CH}_3$).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3023w, 2965w, 2921w, 1603m, 1570w, 1554w, 1444m, 1402m, 1378m, 1184m, 1169s, 1073m, 1024m, 1002m, 852m, 838m, 795s, 743vs, 743m, 689m, 639vs, 629vs, 559s, 543s, 461vs, 431vs.

MS (DEI): m/z (%) = 389 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (70), 388 $[\text{M}]^+$ (100), 373 $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 297 (80), 222 (50).

Elementaranalyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{OP}$ ($388,49 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) berechnet: C 80,38 % H 7,52 %
gefunden: C 80,28 % H 7,45 %.

***P*-[D₁]Dimesitylphosphanoxid**

In einem sekurierten Schlenkgefäß wurden 0,76 g (2,65 mmol, 1,00 Äq.) DMPO in ca. 40 mL THF gelöst und bei R.T. tropfenweise 1,3 mL ($c = 2,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, 3,18 mmol, 1,20 Äq., in *n*-Hexan) *n*-BuLi versetzt, wobei eine Gasentwicklung (H_2) und eine Orangefärbung der Reaktionslösung beobachtet werden konnte. Nach 10 min Rühren bei R.T. wurde die Reaktionsmischung auf 0 °C gekühlt und portionsweise mit 0,1 mL (5,31 mmol, 2,00 Äq.) D_2O versetzt, was zu einer Entfärbung und Bildung eines farblosen Feststoffes führte. Nach vollständiger Zugabe des D_2O wurde für 15 min zur Vervollständigung der Reaktion bei R.T. gerührt und anschließend das Volumen der Suspension auf ca. 15 mL reduziert. Nach Filtration durch eine G4-Fritte wurde das klare farblose Filtrat zur Trockene eingeeengt, der entstandene Rückstand zweimal mit je 3 mL kaltem (0 °C) *n*-Pentan gewaschen und ihm Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,75 g (2,60 mmol, 98 %) an farblosen Pulver von $\text{DP}(\text{O})\text{Mes}_2$.

Smp.: 139 °C.

Das ^{31}P -NMR zeigt einen Deuterierungsgrad von etwa 96 %.

^1H -NMR (400,13 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 6,84$ (d, $^4J_{\text{P-H}} = 3,8$ Hz, 4H, *m*- CH_{Mes}), 2,38 (s, 12H, *o*- $\text{CH}_3\text{-Mes}$), 2,27 (s, 6H, *p*- $\text{CH}_3\text{-Mes}$).

^2H -NMR (92,13 MHz, $\text{CHCl}_3 / \text{CDCl}_3 = 50 / 1$, 297 K): $\delta = 8,57$ (d, $^1J_{\text{P-D}} = 73,1$ Hz, P-D).

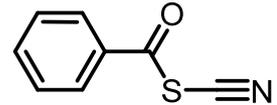
^{31}P -NMR (161,98 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 9,7$ (t, $^1J_{\text{P-D}} = 73,1$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,62 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 142,0$ (d, $^4J_{\text{P-C}} = 2,6$ Hz, *p*- C_{Mes}), 141,8 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 10,4$ Hz, *o*- C_{Mes}), 130,5 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 10,8$ Hz, *m*- CH_{Mes}), 126,3 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 100,3$ Hz, *ipso*- C_{Mes}), 21,2 (d, $^5J_{\text{P-C}} = 0,8$ Hz, *p*- $\text{CH}_3\text{-Mes}$), 20,8 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 7,8$ Hz, *o*- $\text{CH}_3\text{-Mes}$).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2951m, 2914m, 2865w, 2733w, 1714m (P-D), 1603s, 1558m, 1450s, 1408m, 1376m, 1289w, 1244w, 1187vs, 1167vs, 1080s, 1030m, 850s, 742vs, 716m, 698vs, 626s, 607s, 571m, 558s, 545m, 504m, 427vs, 415vs.

MS (DEI): m/z (%) = 288 (10) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 287 (15) $[\text{M}]^+$, 272 (100) $[\text{HDPMes}_2]^+$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{DOP}$ ($303,40 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) berechnet: C 75,24 %
H 8,42 % gefunden: C 74,91 % H 8,16 %.

Benzoylthiocyanat

In einem sekurierten Schlenkgefäß wurden 1,50 g (19,71 mmol, 1,00 Äq.) NH_4SCN in ca. 130 mL absolutiertem Acetonitril suspendiert, die Suspension auf 0 °C gekühlt und anschließend bei 0 °C tropfenweise mit 2,0 mL (17,74 mmol, 0,90 Äq.) Benzoylchlorid versetzt. Die orange-gefärbte Reaktionslösung wurde unter Rückfluss für zwei Stunden gerührt, wobei zunächst eine klare Lösung entsteht, aus welcher nach ca. 30 min ein farbloser Feststoff ausfällt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die rot-gefärbte Suspension durch, eine mit ausgeheiztem Kieselgur belegte, G3-Schlenkfritte und das Volumen des klaren Filtrates bis zur öligen Konsistenz im Vakuum reduziert. Das ^1H -NMR-Spektrum des öligen Rückstandes zeigte Verunreinigungen, welche vorwiegend Benzoessäurederivate zugeschrieben werden können. Reines farbloses Benzoylthiocyanat konnte durch Vakuumdestillation (0,1 mbar, 90 °C) erhalten werden. Nach einigen Tagen Lagerung bei R.T. unter N_2 -Atmosphäre färbt sich die Lösung bereits leicht orange und das ^1H -NMR-Spektrum zeigt leichte Verunreinigungen. Deshalb sollte für empfindliche Reaktionen stets frisch destilliertes Benzoylthiocyanat verwendet werden.

Ausbeute: 1,72 g (10,54 mmol, 59 %) einer farblosen öligen Flüssigkeit.

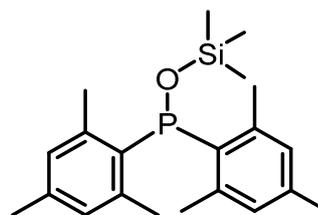
^1H -NMR (400,13 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 7,97$ (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7,6$ Hz, 2H, *o*- CH_{Ph}), 7,65-7,57 (m, 1H, *p*- CH_{Ph}), 7,48-7,38 (m, 2H, *m*- CH_{Ph}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,62 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 161,1$ (CO), 147,5 (SCN), 134,9 (*p*- CH_{Ph}), 130,8 (*ipso*- C_{Ph}), 130,3 (*m*- CH_{Ph}), 128,8 (*o*- CH_{Ph}).

Das IR-Spektrum und weitere analytische Daten können der Literatur entnommen werden.^[237]

Dimesitylphosphinigsäure(trimethyl)silylether

In einem sekurierten Schlenkgefäß wurden 0,3 g (0,76 mmol, 1,00 Äq.) des THF-Adduktes von Kalium Dimesitylphosphinit [(thf)K(OPMes₂)₄] in ca. 15 mL THF



gelöst und unter stetigen Rühren die klare gelbe Lösung langsam mit 0,1 mL (0,83 mmol, 1,10 Äq.) Isopropylisocyanat versetzt, wobei eine Entfärbung der Lösung eintrat. Nach Rühren für 15 min bei R.T. wurde die farblose Reaktionsmischung tropfenweise mit 0,1 mL (0,76 mmol, 1,00 Äq.) Me₃SiCl versetzt, was zur Bildung eines farblosen Feststoffes führte. Nach Beendigung der Zugabe 1 h bei R.T. gerührt, die Suspension bis zur öligen Konsistenz eingengt und mit 30 mL *n*-Hexan suspendiert. Nach Filtration durch eine mit ausgeheiztem Kieselgur belegte, G3-Schlenkfritte wurde das *n*-Hexan mittels Kälteedestillation entfernt und das verbliebene farblose Öl NMR-spektroskopisch untersucht.

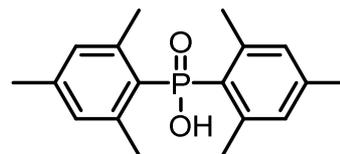
Das Anfertigen eines IR-Spektrums war aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit nicht möglich. Bei der Handhabung unter Stickstoffatmosphäre in einer Glovebox zersetzte sich die Verbindung unter starker Rauchbildung.

Ausbeute: 0,24 g (0,68 mmol, 90 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400,13 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 6,68 (d, ⁴J_{P-C} = 2,7 Hz, 4H), 2,48 (s, 12H, *o*-CH_{3-Mes}), 2,08 (s, 6H, *p*-CH_{3-Mes}), 0,11 (s, 9H, *o*-CH_{3-SiMe3}).

³¹P-NMR (161,98 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 104,5.

¹³C{¹H}-NMR (100,62 MHz, C₆D₆, 297 K): δ = 140,4 (d, *o*-C_{Mes}), 138,1 (d, *p*-C_{Mes}), 136,3 (d, *ipso*-C_{Mes}), 130,7 (d, *m*-CH_{Mes}),

Dimesitylphosphinsäure

In einem sekurierten Schlenkgefäß wurden 0,64 g (2,24 mmol, 1,00 Äq.) DMPO in ca. 50 mL THF gelöst und die entstandene farblose Lösung langsam zur einer Suspension von 0,13 g (3,35 mmol, 1,50 Äq.) KH in ca. 20 mL THF gegeben, wobei eine Gasentwicklung (H_2) beobachtet werden konnte. Nach Rühren für 20 h bei R.T. färbte sich die Lösung intensiv gelb und die Gasentwicklung stoppte. Der Überschuss an KH wurde mittels Filtration durch eine, mit wasserfreiem Kieselgur belegte, G3-Schlenkfritte abgetrennt und das klare gelbe Filtrat für vier Wochen bei R.T. gelagert, was zur Bildung eines amorphen farblosen Feststoffs führte. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert, der Rückstand unter normaler Atmosphäre mit 10 mL Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,15 g (0,50 mmol, 22 %) an farblosen Pulver von $HOP(O)Mes_2$.

Einkristalle, welche eine ausreichende Güte für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse vorwiesen, konnten durch Umkristallisation aus siedendem EtOAc erhalten werden.

Smp.: 210 °C.

1H -NMR (400,13 MHz, MeOD, 297 K): $\delta = 6,91$ (d, $^4J_{P-C} = 3,9$ Hz, 4H, *m*- CH_{Mes}), 2,37 (s, 12H, *o*- CH_{3-Mes}), 2,29 (s, 6H, *p*- CH_{3-Mes}).

^{31}P -NMR (161,98 MHz, MeOD, 297 K): $\delta = 35,4$.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100,62 MHz, MeOD, 297 K): $\delta = 142,9$ (d, $^2J_{P-C} = 11,3$ Hz, *o*- C_{Mes}), 142,6 (d, $^4J_{P-C} = 2,9$ Hz, *p*- C_{Mes}), 131,7 (d, $^3J_{P-C} = 12,7$ Hz, *m*- CH_{Mes}), 130,8 (d, $^1J_{P-C} = 132,9$ Hz, *ipso*- C_{Mes}), 22,9 (d, $^3J_{P-C} = 4,4$ Hz, *o*- CH_{3-Mes}), 21,1 (d, $^5J_{P-C} = 1,5$ Hz, *p*- CH_{3-Mes}).

IR (neat): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3022w, 2970w, 2922w, 2849w, 2317w, 1686w, 1603s, 1553m, 1457m, 1403s, 1382m, 1220m, 1182m, 1150vs, 1074s, 1028m, 963s, 939vs, 839vs, 723w, 658vs, 611vs, 566s, 546s, 521m, 474vs, 421vs.

MS (DEI): m/z (%) = 604 (15) $[2M]^+$, 302 (5) $[M]^+$, 287 (100) $[H_2P(O)Mes_2]^+$, 269 (25) $[PMes_2]^+$.

Elementaranalyse: $C_{18}H_{23}O_2P$ ($302,35 \frac{g}{mol}$) berechnet: C 71,50 % H 7,67 % gefunden: C 71,87 % H 7,64 %.

4.2) Anhang

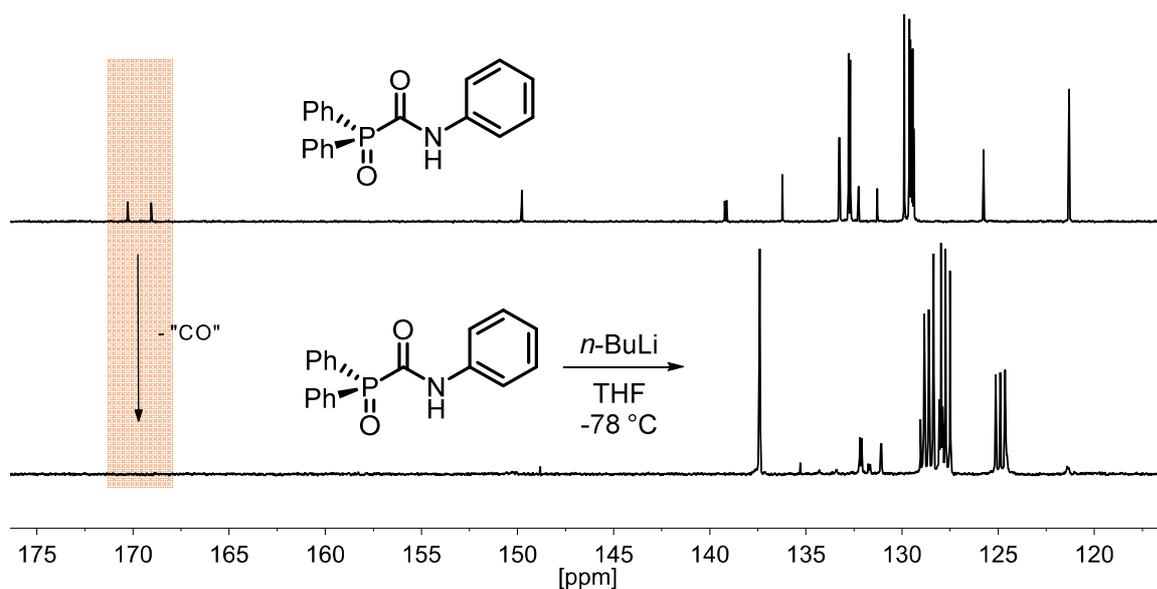


Abbildung 95: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von *N*-Phenyl-(diphenyl)phosphorylformamid (**oben**, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 100,62 MHz, 297 K) und der Reaktionslösung von *N*-Phenyl-(diphenyl)phosphorylformamid und *n*-BuLi in THF (**unten**, $[\text{D}_8]\text{Toluen} / \text{THF} = 1/10$, 100,62 MHz, 297 K).

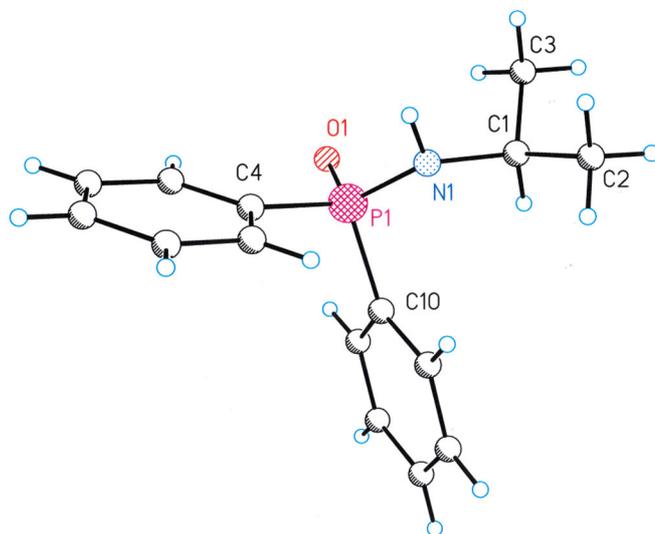


Abbildung 96: Molekülstruktur und Beschriftungsschema von *N*-Isopropyl-(diphenyl)phosphorylamin (**PA**).

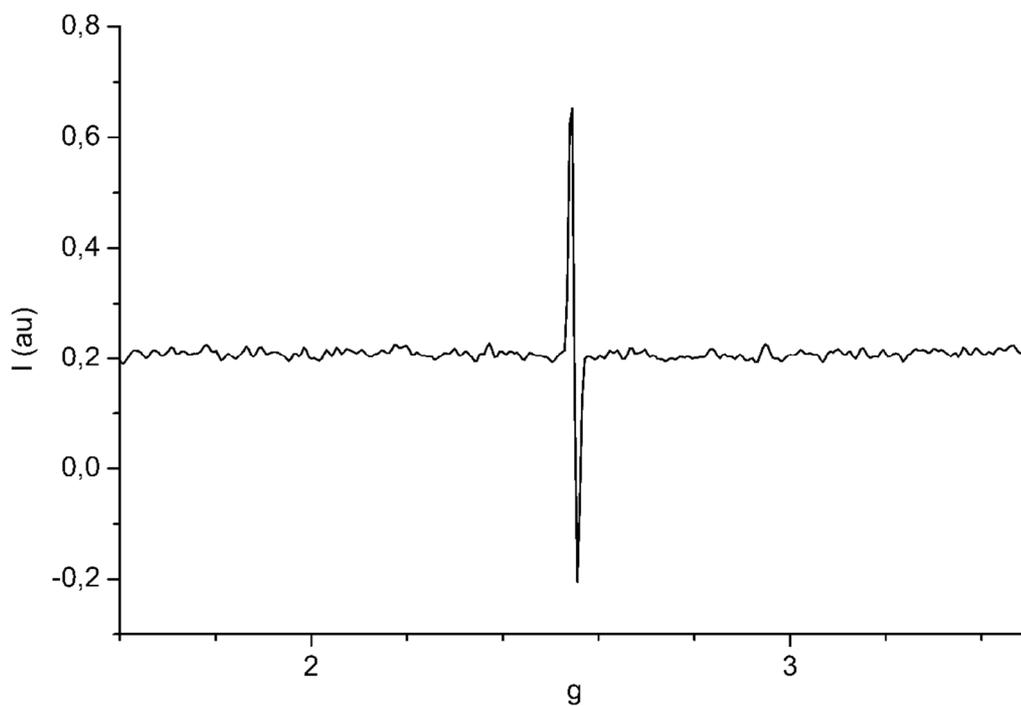


Abbildung 97: ESR-Spektrum von (thf)K(OPMes₂) (**KA**) in C₆D₆ ($\nu = 9,3271$ gHz, R.T.).

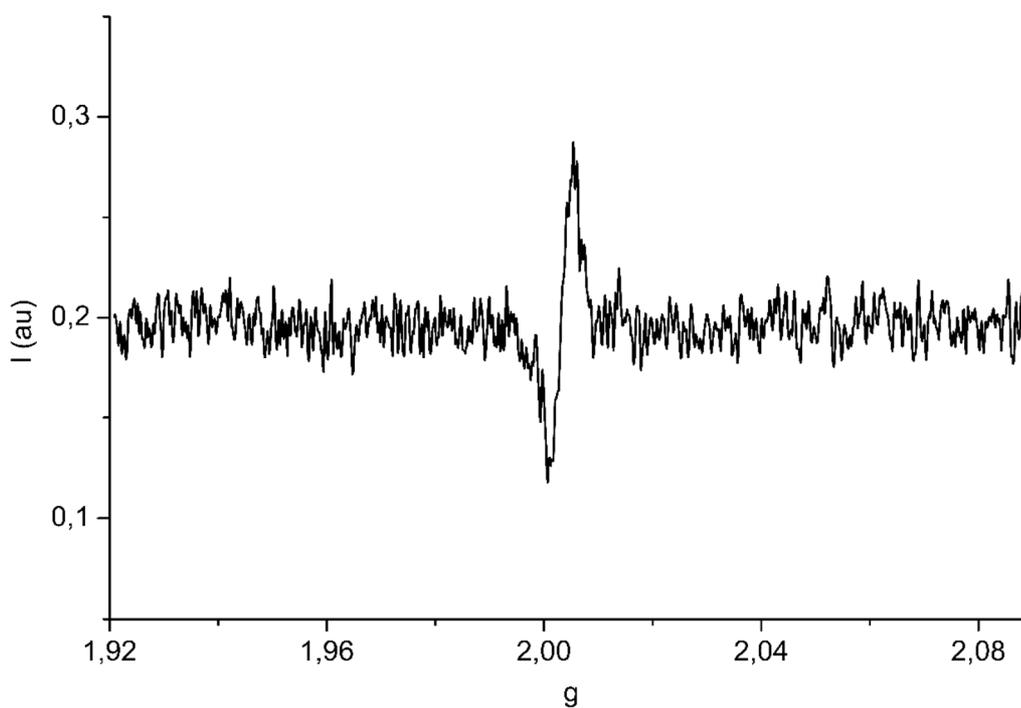


Abbildung 98: ESR-Spektrum der Reaktionslösung von (thf)K(OPMes₂) (**KA**) und einem Überschuss Phenylacetylen ($\nu = 9,8498$ gHz, R.T.).

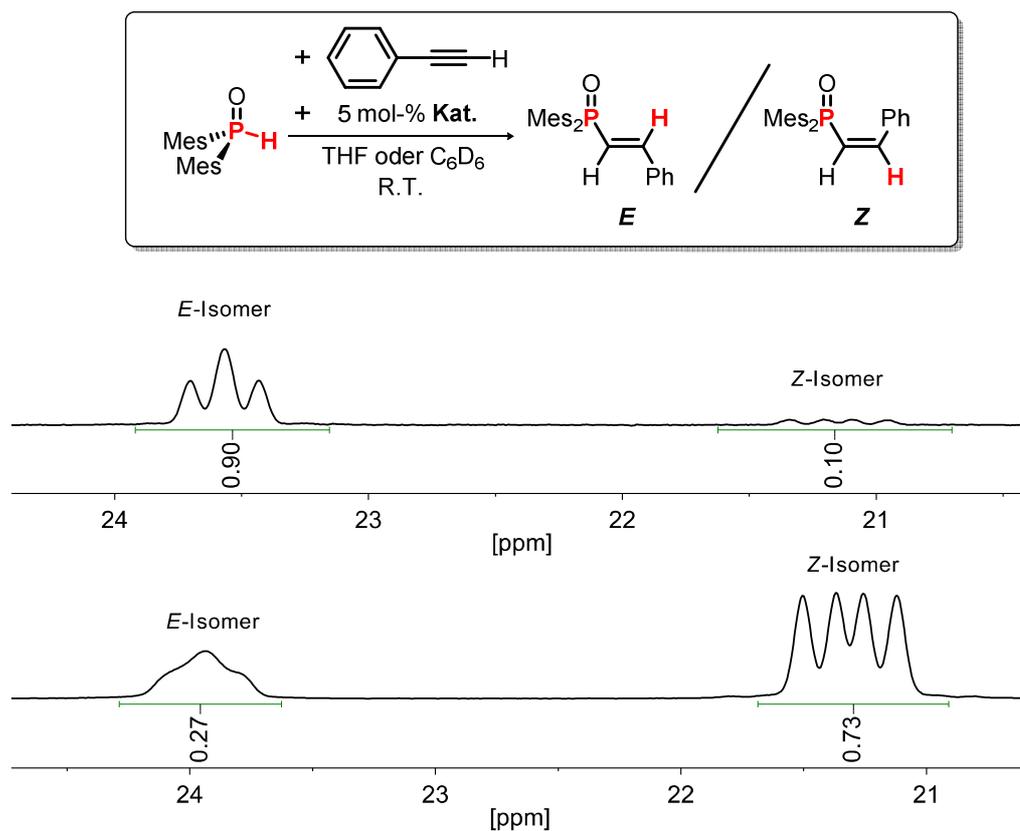


Abbildung 99: ³¹P-NMR-Spektren der Reaktionslösung von 1 Äq. DMPO, 0,05 Äq. **KA** und 1,1 Äq. Phenylacetylen in THF (**oben**, [D₈]THF, 161,98 MHz, 297 K) sowie in C₆D₆ (**unten**, C₆D₆, 161,98 MHz, 297 K).

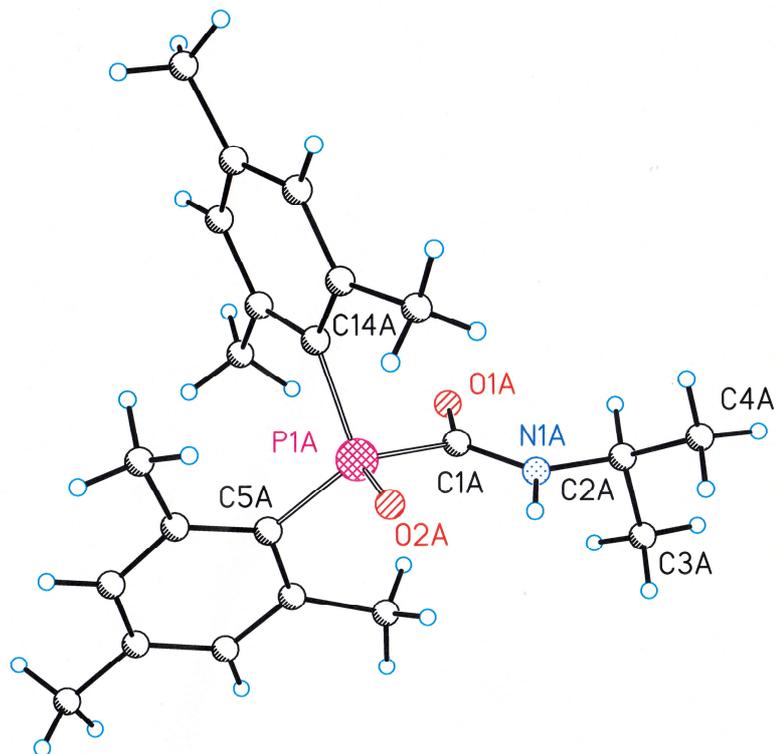


Abbildung 100: Molekülstruktur und Beschriftungsschema von **Xj**.

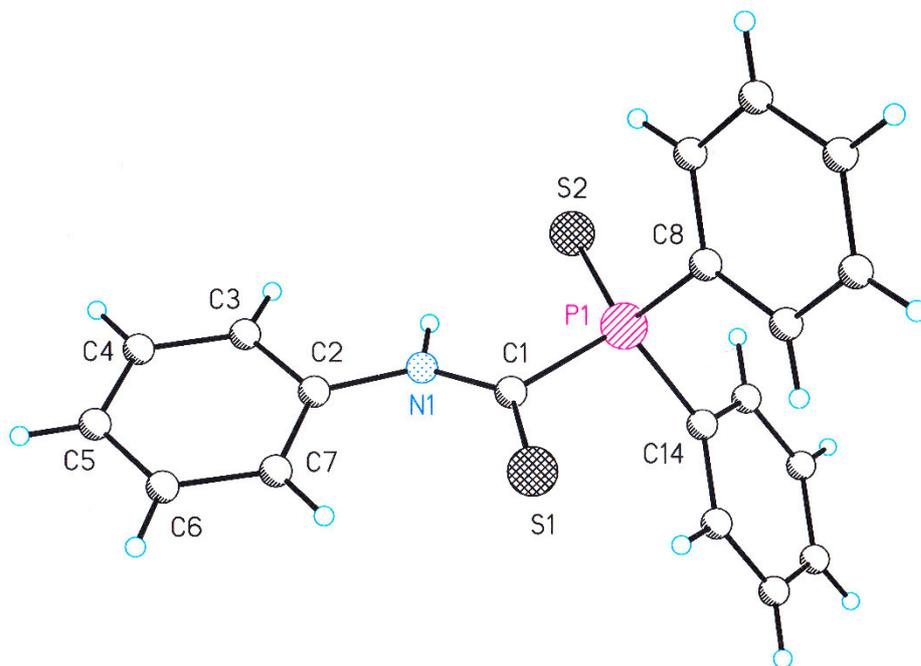


Abbildung 101: Molekülstruktur und Beschriftungsschema von **Xr**.

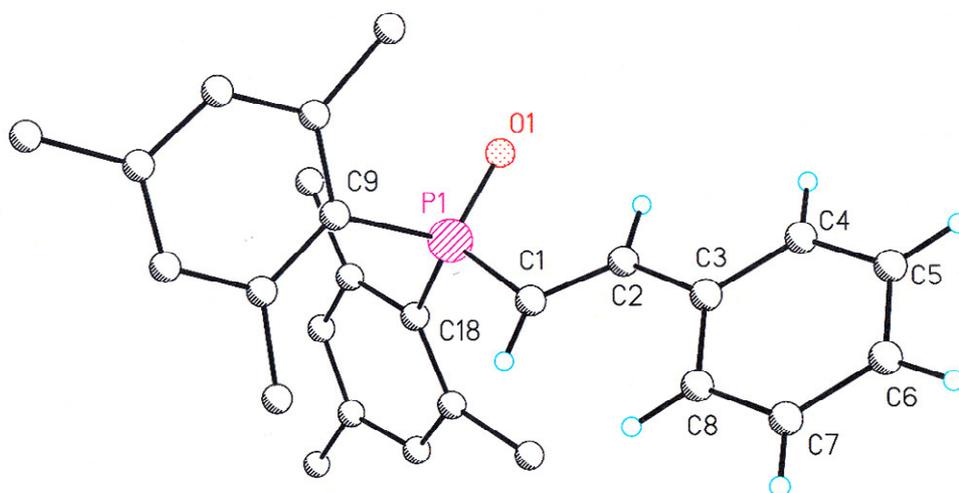


Abbildung 102: Molekülstruktur und Beschriftungsschema des *E*-Isomers von **Ya**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ausschließlich die Wasserstoffatome der Ethen-Einheit und der Phenylgruppe abgebildet.

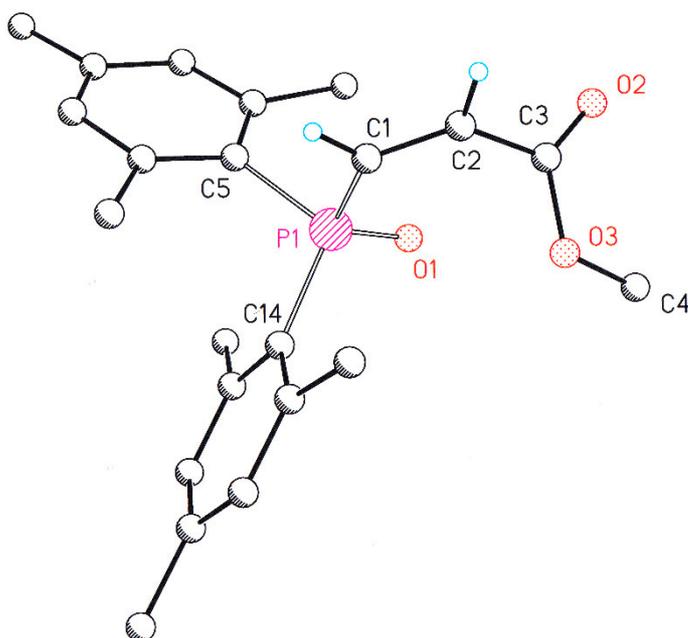


Abbildung 103: Molekülstruktur und Beschriftungsschema des *Z*-Isomers von **Yd**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ausschließlich die Wasserstoffatome der Ethen-Einheit abgebildet.

Kristallographische Daten

Bei der Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden die Intensitätsdaten der Verbindungen auf einem Nonius-Kappa-CCD Diffraktometer mit Graphit-Monochromator mit Mo-K α -Strahlung bestimmt. LORENTZ- und Polarisierungseffekte wurden korrigiert. Eine Korrektur der Absorptionseffekte erfolgte auf semiempirischen Basen durch multiple-scan-Methoden.^[238] Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (SHELXS)^[239] nach dem full-matrix-least-squares-Verfahren gegen F_o^2 (SHELXL-97)^[239] verfeinert. XP (SIEMENS Analytical X-ray Instruments, Inc.)^[240] und wurden für die Darstellung der Strukturen verwendet.

Die kristallographischen Daten sowie die Parameter für die Lösung und die Verfeinerung der Strukturen der Verbindungen **KA**^[207] (CCDC-1488685), **KB**^[207] (CCDC-1488684), **KE**^[207] (CCDC-1488686), **KC**^[186] (CCDC-1542545), **KD**^[186] (CCDC-1542546), **CaB**^[186] (CCDC-1542547), **K₂Ca**^[186] (CCDC-1542548), **Xh**^[207] (CCDC-1488687), **Xq**^[207] (CCDC-1488688) und **DPPS**^[207] (CCDC-1488689) können den „Supporting Information“ der entsprechenden Publikationen entnommen werden.

Im Fall von **LiA** und **CaA** handelt sich um Strukturmodelle.

Verbindung	LiA	HO(O)PMeS ₂	NaA
fo-Nr.	6201	6314	6257
Formel	C ₅₁ H ₈₄ Li ₂ N ₅ O ₄ P ₂	C ₁₈ H ₂₃ O ₂ P	C ₄₈ H ₇₆ N ₄ Na ₂ O ₂ P ₂
M $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]$	907,05	302,33	849,05
T [K]	133(2)	133(2)	133(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P2/n	P2 ₁ /n
a [Å]	12,0039(7)	10,3369(2)	12,5768(3)
b [Å]	14,9188(9)	7,61270(10)	15,2815(4)
c [Å]	19,1005(12)	20,4528(4)	13,3242(3)
α [°]	76,703(3)	90	90
β [°]	73,210(3)	98,743(1)	92,363(2)
γ [°]	72,248(3)	90	90
V [Å ³]	3080,8(3)	1590,76(5)	2558,63(11)
Z	2	4	2
ρ $\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right]$	0,978	1,262	1,102
μ [mm ⁻¹]	0,110	0,175	0,140
Gemessene Reflexe	27994	12236	17389
Unabhängige Reflexe	11568	3644	5815
(R _{int})	(0,0592)	(0,0300)	(0,0332)
wR ₂ (alle Daten, auf F ²) ^{a)}	0,3427	0,0920	0,1694
R ₁ (I > 2 σ (I)) ^{a)}	0,1333	0,0352	0,0589
S ^{b)}	1,078	1,040	1,055
Restelektronendichte $\left[\frac{\text{e}}{\text{Å}^3}\right]$	1,984 -0,749	0,324 -0,374	0,729 -0,363

Verbindung	MgA	MgB	SrA
fo-Nr.	5946	6191	6167
Formel	C ₄₆ H ₆₄ MgO ₄ P ₂	C ₃₄ H ₄₀ MgO ₂ P ₂ S ₄	C ₅₂ H ₇₆ O ₆ P ₂ Sr
M [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	767,22	695,15	946,69
T [K]	133(2)	133(2)	133(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2/n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
a [Å]	23,6499(5)	6,4385(4)	8,7207(5)
b [Å]	8,2279(1)	17,3378(9)	9,7301(6)
c [Å]	24,1002(6)	15,2547(9)	29,1177(17)
α [°]	90	90	90
β [°]	110,336	92,508(3)	96,533(3)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	4397,33(15)	1701,24(17)	2454,7(3)
Z	4	2	2
ρ [$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$]	1,159	1,357	1,281
μ [mm ⁻¹]	0,153	0,423	1,211
Gemessene Reflexe	27438	9107	26584
Unabhängige Reflexe	9585	3809	5609
(R _{int})	(0,0480)	(0,0773)	(0,0409)
wR ₂ (alle Daten, auf F ²) ^{a)}	0,1276	0,1505	0,0922
R ₁ (I > 2 σ (I)) ^{a)}	0,0572	0,0759	0,0386
S ^{b)}	1,100	1,176	1,099
Restelektronendichte [$\frac{\text{e}}{\text{Å}^3}$]	0,382 -0,326	0,612 -0,398	0,492 -0,325

Verbindung	PA	Z-Yd	E-Ya
fo-Nr.	6199	6330	6256
Formel	C ₂₂ H ₂₆ NOP	C ₂₂ H ₂₇ O ₃ P	C ₂₆ H ₂₉ OP
M $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]$	351,41	370,41	388,46
T [K]	133(2)	133(2)	133(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
a [Å]	10,6897(2)	8,4884(3)	12,0369(2)
b [Å]	22,6305(5)	8,7399(3)	11,0855(2)
c [Å]	8,4141(2)	26,9232(9)	16,9743(4)
α [°]	90	90	90
β [°]	100,293(1)	96,772(2)	108,276(1)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	2002,72(8)	1983,44(12)	2150,71(7)
Z	4	4	4
ρ $\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right]$	1,165	1,240	1,200
μ [mm ⁻¹]	0,146	0,157	0,141
Gemessene Reflexe	13899	13064	12875
Unabhängige Reflexe	4541	4480	4919
(R _{int})	(0,0299)	(0,0255)	(0,0301)
wR ₂ (alle Daten, auf F ²) ^{a)}	0,0943	0,1000	0,1059
R ₁ (I > 2 σ (I)) ^{a)}	0,0385	0,0399	0,0419
S ^{b)}	1,071	1,065	1,070
Restelektronendichte $\left[\frac{\text{e}}{\text{Å}^3}\right]$	0,382 -0,330	0,353 -0,306	0,358 -0,396

Verbindung	Xj	Xr	CaA
fo-Nr.	6012	5469	6277
Formel	C ₂₈ H ₃₄ NO ₂ P	C ₁₉ H ₁₆ NPS ₂	C ₄₀ H ₅₂ CaO ₉ P ₂
M [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	447,53	353,42	778,84
T [K]	133(2)	133(2)	133(2)
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	Pbca	C2
a [Å]	10,1884(3)	11,8797(3)	12,2954(6)
b [Å]	11,7340(4)	8,6229(2)	14,2283(7)
c [Å]	12,3056(4)	33,5370(9)	23,7471(9)
α [°]	62,475(2)	90	90
β [°]	77,585(2)	90	103,025(3)
γ [°]	67,106(2)	90	90
V [Å ³]	1200,74(7)	3435,45(15)	4047,5(3)
Z	2	8	4
ρ [$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$]	1,238	1,376	1,278
μ [mm ⁻¹]	0,140	0,401	0,286
Gemessene Reflexe	11642	22536	13453
Unabhängige Reflexe	5243	3908	6945
(R _{int})	(0,0272)	(0,0389)	(0,0765)
wR ₂ (alle Daten, auf F ²) ^{a)}	0,1025	0,0923	0,6007
R ₁ (I > 2 σ (I)) ^{a)}	0,0430	0,0339	0,2465
S ^{b)}	1,053	1,056	2,330
Restelektronendichte [$\frac{\text{e}}{\text{Å}^3}$]	0,437 -0,372	0,353 -0,210	1,630 -1,529

a) Definition der R-Indices: $R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$ $wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$ mit

$$\frac{1}{w} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP; P = \frac{2F_c^2 + \text{Max}(F_o^2)}{3}$$

b) $s = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(N_o - N_p)}}$

Literaturverzeichnis

- [1] M. Röper, *Chem. unserer Zeit* **2006**, *40*, 126-135.
- [2] A. Behr, P. Neubert, *Applied Homogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [3] W. Keim, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12722-12726.
- [4] a) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541-547; b) G. Wilke, N. B. Arbeiten Bogdanovič, P. Borner, H. Breil, P. Hardt, P. Heimbach, G. Herrmann, H. J. Kaminsky, W. Keim, M. Kröner, H. Müller, E. W. Müller, W. Oberkirch, J. Schneider, J. Stedefeder, K. Tanaka, K. Weyer, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 10-20; c) G. Natta, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 553-566; d) G. Natta, *Science* **1965**, *147*, 261-272.
- [5] a) H. Koch, W. Haaf, *Liebigs Ann. Chem.* **1958**, *618*, 251-266; b) M. A. Kazankova, I. V. Efimova, A. N. Kochetkov, V. V. Afanas'ev, I. P. Beletskaya, P. H. Dixneuf, *Synlett* **2001**, *2001*, 0497-0500.
- [6] a) G. Dümbgen, D. Neubauer, *Chem. Ing. Tech.* **1969**, *41*, 974-980; b) W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1588-1609; c) B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Rasch, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2219-2238; d) B. Cornils, W. A. Herrmann, C. H. Wong, H. W. Zanthoff, *Catalysis from A to Z: A Concise Encyclopedia, Vol. 4*, 4th Volume Set, Wiley-VCH, **2013**.
- [7] a) C. A. Tolman, R. J. McKinney, W. C. Seidel, J. D. Druliner, W. R. Stevens, *Advances in Catalysis* **1985**, *33*, 1-46; b) C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Vieweg+Teubner Verlag, **2009**.
- [8] a) J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, R. Sieber, J. Sedlmeier, A. Sabel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, *1*, 80-88; b) M. M. Bhasin, *US5057481* **1991**; c) J. J. Li, *Sharpless asymmetric epoxidation*, Springer, Heidelberg, **2006**; d) R. Jira, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9196-9199.
- [9] a) J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A. Inorg. phys. theor.* **1966**, 1711-1732; b) B. Fell, A. Kotoko, *Fett Wissenschaft Technologie/Fat Science Technology* **1990**, *92*, 338-347.
- [10] L. L. Böhm, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5162-5183.
- [11] a) H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 396-402; b) W. Kaminsky, M. Miri, H. Sinn, R. Woldt, *Macromol. Rapid Commun.* **1983**, *4*, 417-421; c) W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507-508; d) W. Kaminsky, *Olefin polymerization catalyzed by metallocenes, Vol. 46*, Academic Press, **2001**.
- [12] a) E. Giannetti, G. M. Nicoletti, R. Mazzocchi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1985**, *23*, 2117-2134; b) D. Fischer, R. Mülhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *417*, C7-C11; c) A. Ahlers, W. Kaminsky, *Macromol. Rapid Commun.* **1988**, *9*, 457-461.
- [13] a) G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, The Chemical Catalog Communications, New York, **1923**; b) W. Kläui, *Nach. Chem. Tech. Lab.* **1980**, *28*, 751-751; c) P. Muller, in *Pure and Applied Chemistry, Vol. 66*, **1994**, p. 1077.

- [14] a) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 764-773; b) G. Frenking, D. V. Deubel, *Theoretical Aspects of Transition Metal Catalysis*, Springer, **2005**.
- [15] a) S. Harder, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3852-3876; b) Y. Sarazin, J. F. Carpentier, *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 2482-2505; c) J. Penafiel, L. Maron, S. Harder, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 203-208; d) J. M. Begouin, M. Niggemann, *Chemistry* **2013**, *19*, 8030-8041; e) A. G. M. Barrett, M. R. Crimmin, M. S. Hill, P. A. Procopiou, *Heterofunctionalization catalysis with organometallic complexes of calcium, strontium and barium, Vol. 466*, **2010**.
- [16] a) E. Nakamura, K. Sato, *Nat Mater* **2011**, *10*, 158-161; b) H. E. Hilliard, *Mineral Commodity Summaries - US Geological Survey* **1999**; c) A. Cowley, Johnson Matthey, London, **1998**
- [17] *Vol. January 2018*, U.S. Geological Survey, **2018**.
- [18] a) P. B. Tchounwou, C. G. Yedjou, A. K. Patlolla, D. J. Sutton, *EXS* **2012**, *101*, 133-164; b) G. W. Richter, K. Solez, 1. Aufl., Academic Press, **2013**; c) B. Venugopal, *Physiologic and Chemical Basis for Metal Toxicity*, Springer US, **2013**.
- [19] T. P. Hanusa, *The Lightest Metals: Science and Technology from Lithium to Calcium*, 1. Aufl., Wiley, **2015**.
- [20] a) N. Gilbert, *Nature* **2009**, *461*, 716-718; b) D. Cordell, J.-O. Drangert, S. White, *Global Environmental Change* **2009**, *19*, 292-305; c) J. Cooper, R. Lombardi, D. Boardman, C. Carliell-Marquet, *Resources, Conservation and Recycling* **2011**, *57*, 78-86.
- [21] A. F. Holleman, N. Wiberg, E. Wiberg, G. Fischer, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [22] a) J. F. Diehl, *Chemie in Lebensmitteln: Rückstände, Verunreinigungen, Inhalts- und Zusatzstoffe*, Wiley, **2012**; b) R. A. Molins, *Phosphates in Food*, Taylor & Francis, **1990**.
- [23] I. Stark, *Chem. unserer Zeit* **1984**, *18*, 96-106.
- [24] K. Winnacker, L. Küchler, *Vol. 40*, 7. Aufl ed., Wiley, **2003**, pp. 251-253.
- [25] a) W. Machu, *Die praktische Durchführung der Phosphatierung*, Springer, Vienna, **1952**; b) J. Rudolph, R. Mole, E. Ehinger, M. Simpson, *JOT Journal für Oberflächentechnik* **2008**, *48*, 16-20.
- [26] M. Peehs, T. Walter, S. Walter, M. Zemek, *Uranium, Uranium Alloys, and Uranium Compounds*, Wiley-VCH, **2007**.
- [27] A. Bergman, A. Ryden, R. J. Law, J. de Boer, A. Covaci, M. Alaei, L. Birnbaum, M. Petreas, M. Rose, S. Sakai, N. Van den Eede, I. van der Veen, *Environ. Int.* **2012**, *49*, 57-82.
- [28] G. Pritchard, *Plastics Additives: An A-Z reference*, Springer, Netherlands, **1997**.
- [29] C. J. Dawson, J. Hilton, *Food Policy* **2011**, *36*, S14-S22.
- [30] a) R. A. Sheldon, *Green Chemistry* **2007**, *9*, 1273-1283; b) P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, **2000**.

- [31] a) R. Noyori, *Chem. Commun.* **2005**, 0, 1807-1811; b) R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, U. Hanefeld, *Introduction: Green Chemistry and Catalysis*, Wiley-VCH, **2007**.
- [32] B. M. Trost, *Science* **1991**, 254, 1471-1477.
- [33] G. M. Adams, A. S. Weller, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 355, 150-172.
- [34] a) J. J. Schneider, *Nachrichten aus der Chemie* **2000**, 48, 614-620; b) A. Bader, E. Lindner, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, 108, 27-110; c) P. Braunstein, F. Naud, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 680-699.
- [35] a) C. S. Slone, D. A. Weinberger, C. A. Mirkin, *The Transition Metal Coordination Chemistry of Hemilabile Ligands*, John Wiley & Sons Inc., **2007**; b) A. D. Burrows, *Sci. Prog.* **2002**, 85, 199-217; c) V. V. Grushin, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1629-1662.
- [36] a) D. H. M. W. Thewissen, H. P. M. M. Ambrosius, H. L. M. Van Gaal, J. J. Steggerda, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 192, 101-113; b) P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 214, 91-141; c) T. M. Shaikh, C.-M. Weng, F.-E. Hong, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 771-803; d) M. P. Coles, *Dalton Trans.* **2006**, 985-1001; e) M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Chem. Commun.* **2002**, 2794-2795.
- [37] a) F. Paulik, J. Roth, *Chem. Commun.* **1968**, 1578-1578; b) N. Yoneda, S. Kusano, M. Yasui, P. Pujado, S. Wilcher, *Appl. Catal., A* **2001**, 221, 253-265; c) R. T. Eby, T. C. Singleton, *Methanol Carbonylation to Acetic Acid*, Academic Press, **1983**.
- [38] a) G. J. Sunley, D. J. Watson, *Catal. Today* **2000**, 58, 293-307; b) J. H. Jones, *Platinum Met. Rev.* **2000**, 44, 94-105; c) A. Haynes, P. M. Maitlis, G. E. Morris, G. J. Sunley, H. Adams, P. W. Badger, C. M. Bowers, D. B. Cook, P. I. Elliott, T. Ghaffar, H. Green, T. R. Griffin, M. Payne, J. M. Pearson, M. J. Taylor, P. W. Vickers, R. J. Watt, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 2847-2861.
- [39] a) R. W. Wegman, A. G. Abatjoglou, A. M. Harrison, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1891-1892; b) M. J. Baker, M. F. Giles, A. G. Orpen, M. J. Taylor, R. J. Watt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 197-198; c) C. Thomas, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 243, 125-142.
- [40] R. W. Wegman, *US 4563309* **1986**.
- [41] R. W. Wegman, *WO 8600889* **1986**.
- [42] a) W. Keim, H. Maas, S. Mecking, *Z. Naturforsch. B* **1995**, 50, 430-438; b) I. Brassat, W. Keim, S. Killat, M. Möthraath, P. Mastrorilli, C. F. Nobile, G. P. Suranna, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 157, 41-58; c) R. A. M. Robertson, D. J. Cole-Hamilton, A. D. Poole, M. J. Payne, *Chem. Commun.* **2001**, 47-48.
- [43] a) I. Huang, A. Westner, A. Oswald, T. Jermansen, *WO 8001690* **1980**; b) C. Abu-Gnim, I. Amer, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 516, 235-243; c) S. Gladiali, E. Alberico, S. Pulacchini, L. Kollàr, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 143, 155-162; d) K. Weissrnel, H.-J. Arpe, *Syntheses involving Carbon Monoxide*, 3. Aufl., Wiley-VCH, **1997**.
- [44] T.-C. Wu, *US 5482596* **1996**.
- [45] a) G. Wittig, G. Geissler, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, 580, 44-57; b) A. Maercker, *The Wittig Reaction*, John Wiley & Sons Inc., **2011**; c) H.

- Pommer, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 437-443; d) U. Schüllkopf, *Chem. unserer Zeit* **1967**, *1*, 158-161.
- [46] a) L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 61-63; b) L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel, G. Klahre, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2499-2505; c) L. Horner, P. Beck, V. G. Toscano, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1317-1322; d) W. S. Wadsworth, W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1733-1738; e) W. S. Wadsworth, W. D. Emmons, *Org. Synth.* **1965**, *45*, 44; f) G. Lefèbvre, J. Seyden-Penne, *J. Chem. Soc. D* **1970**, *0*, 1308-1309; g) W. S. Wadsworth, *Synthetic Applications of Phosphoryl-Stabilized Anions*, John Wiley & Sons Inc., **2004**.
- [47] a) V. G. Märkl, B. Merkl, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4459-4462; b) L. D. Quin, *A Guide to Organophosphorus Chemistry*, Wiley, **2000**.
- [48] a) J. L. Methot, W. R. Roush, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1035-1050; b) S. Kotani, S. Hashimoto, M. Nakajima, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 3122-3132; c) S. Pullarkat, *Synthesis* **2015**, *48*, 493-503.
- [49] a) R. Engel, *Handbook of Organophosphorus Chemistry*, Taylor & Francis, **1992**; b) J. H. Nelson, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1992**, *22*, 487-488; c) T. Hirai, L. B. Han, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7422-7423.
- [50] a) D. Cavalla, S. Warren, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4505-4508; b) A. Nelson, S. Warren, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 1963-1982; c) I. Wauters, W. Debrouwer, C. V. Stevens, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 1064-1096.
- [51] a) L. Macarie, G. Ilia, *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 1078-1092; b) Y. L. Gefter, D. H. R. Barton, W. Doering, *Organophosphorus Monomers and Polymers: International Series of Monographs on Organic Chemistry*, 1. Aufl., Pergamon, **2013**; c) R. Steudel, *10. Phosphor und Arsen in Chemie der Nichtmetalle: Synthesen - Strukturen - Bindung - Verwendung*, 4. Aufl., De Gruyter, **2013**; d) E. Rafter, T. Gutmann, F. Löw, G. Buntkowsky, K. Philippot, B. Chaudret, P. W. N. M. van Leeuwen, *Catal Sci Technol* **2013**, *3*, 595-599; e) S. Maiti, S. Banerjee, S. K. Palit, *Prog. Polym. Sci.* **1993**, *18*, 227-261; f) S. Monge, B. Canniccioni, G. David, J.-J. Robin, in *Phosphorus-Based Polymers*, The Royal Society of Chemistry, **2014**, pp. 1-18; g) S. Monge, A. Graillet, J.-J. Robin, in *Phosphorus-Based Polymers*, The Royal Society of Chemistry, **2014**, pp. 19-34; h) L. Lupa, A. Popa, G. Ilia, in *Phosphorus-Based Polymers*, The Royal Society of Chemistry, **2014**, pp. 225-251; i) B. Bingöl, P. Jannasch, in *Phosphorus-Based Polymers*, The Royal Society of Chemistry, **2014**, pp. 271-293; j) R. Sonnier, L. Ferry, J.-M. Lopez-Cuesta, in *Phosphorus-Based Polymers*, The Royal Society of Chemistry, **2014**, pp. 252-270; k) E. Wentrup-Byrne, S. Suzuki, L. Grøndahl, in *Phosphorus-Based Polymers*, The Royal Society of Chemistry, **2014**, pp. 167-209; l) G. David, C. Negrell-Guirao, in *Phosphorus-Based Polymers*, The Royal Society of Chemistry, **2014**, pp. 210-224; m) N. Moszner, Y. Catel, in *Phosphorus-Based Polymers*, The Royal Society of Chemistry, **2014**, pp. 151-166; n) V. Montembault, L. Fontaine, in *Phosphorus-Based Polymers*, The Royal Society of Chemistry, **2014**, pp. 97-124; o) L. Macarie, G. Ilia, in *Phosphorus-Based Polymers*, The Royal Society of Chemistry, **2014**, pp. 51-67.

- [52] Z. Cheruvallath, J. D. Lawson, C. McBride, *US 201462094823* **2016**.
- [53] a) A. E. Munson, H. L. Babbitt, Z. F. Chmielewicz, A. Segaloff, T. J. Bardos, J. L. Ambrus, *Cancer Chemother. Rep.* **1967**, *51*, 253-259; b) A. Mittelman, J. Plager, G. P. Murphy, *Cancer Chemother. Rep.* **1972**, *56*, 393-399; c) K. H. Lam, C. H. Chui, R. Gambari, R. S. Wong, G. Y. Cheng, F. Y. Lau, P. B. Lai, S. W. Tong, K. W. Chan, W. Y. Wong, A. S. Chan, J. C. Tang, *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 5527-5530; d) K. H. Lam, R. Gambari, M. C. Yuen, C. W. Kan, P. Chan, L. Xu, W. Tang, C. H. Chui, G. Y. Cheng, R. S. Wong, F. Y. Lau, C. S. Tong, A. K. Chan, P. B. Lai, S. H. Kok, C. H. Cheng, A. S. Chan, J. C. Tang, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, *19*, 2266-2269.
- [54] a) S. Patai, Z. Rappoport, *The Chemistry of amidines and imidates*, Wiley, **1991**; b) J. V. Greenhill, P. Lue, *Progress in Medicinal Chemistry, Vol. 30*, Elsevier, **1993**; c) L. Peterlin-Mašič, D. Kikelj, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 7073-7105; d) R. G. Berlinck, M. H. Kossuga, *Nat. Prod. Rep.* **2005**, *22*, 516-550; e) Joseph C. Manimala, Eric V. Anslyn, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, *2002*, 3909-3922; f) R. G. Berlinck, *Nat. Prod. Rep.* **2002**, *19*, 617-649; g) T. Ishikawa, T. Kumamoto, *Synthesis* **2006**, *2006*, 737-752; h) A. Mori, *Guanidines: Historical, Biological, Biochemical, and Clinical Aspects of the Naturally Occurring Guanidino Compounds*, 1. Aufl., Springer US, New York, **1985**; i) A. Mori, *Guanidines 2: Further Explorations of the Biological and Clinical Significance of Guanidino Compounds*, 1. Aufl., Springer US, New York, **1989**.
- [55] a) N. Rouy, G. Gros, *US4367180A* **1983**; b) T. A. Unger, *Pesticide Synthesis Handbook*, 1. Aufl., William Andrew Publishing, **1996**; c) J. R. Green, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2439-2448; d) E. M. Ulrich, C. N. Morrison, M. R. Goldsmith, W. T. Foreman, in *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, Vol. 217* (Ed.: D. M. Whitacre), Springer US, Boston, MA, **2012**, pp. 1-74.
- [56] a) V. P. Morgalyuk, T. V. Strelkova, E. E. Nifant'ev, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 93-100; b) T. L. Emmick, R. L. Letsinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3459-3465; c) S. J. Geier, J. H. W. LaFortune, D. Zhu, S. C. Kosnik, C. L. B. Macdonald, D. W. Stephan, S. A. Westcott, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 10876-10885; d) R. C. Schulz, H. Hartmann, *Monatsh. Chem.* **1962**, *93*, 905-910; e) V. P. Morgalyuk, T. V. Strelkova, E. E. Nifant'ev, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2012**, *85*, 93-100; f) V. P. Morgalyuk, T. V. Strelkova, E. E. Nifant'ev, *Russ. Chem. Bull.* **2012**, *61*, 380-385; g) A. M. Aguiar, J. Giacini, H. J. Greenberg, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3545-3547; h) R. A. Khachatryan, N. Y. Grigoryan, M. G. Indzhikyan, *Russ. J. Gen. Chem.* **1994**, *64*, 1134 - 1138; i) W. Hagens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1969**, *88*, 71-85; j) P. Bagi, T. Kovács, T. Szilvási, P. Pongrácz, L. Kollár, L. Drahos, E. Fogassy, G. Keglevich, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *751*, 306-313; k) L. Maier, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 401-401; l) S. Struck, *J. Med. Chem.* **1966**, *9*, 414 - 416; m) F. Mathey, J.-P. Lampin, D. Thavard, *Can. J. Chem.* **1976**, *54*, 2402-2410; n) O. Dahl, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1978**, 947-954; o) N. A. Bondarenko, E. N. Tsvetkov, *J. Gen. Chem. U.S.S.R. (Engl. Trans.)* **1989**, *59*, 1533-1537; p) J. Uziel,

- C. Darcel, D. Moulin, C. Bauduin, S. Jugé, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 1441-1449; q) A. Yoshimura, Y. Saga, Y. Sato, A. Ogawa, T. Chen, L.-B. Han, *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 3382-3384.
- [57] a) J. F. Hartwig, *Nature* **2008**, *455*, 314-322; b) M. Beller, J. Seayad, A. Tillack, H. Jiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3368-3398; c) V. P. Ananikov, I. P. Beletskaya, in *Hydrofunctionalization* (Eds.: V. P. Ananikov, M. Tanaka), Springer, Berlin, Heidelberg, **2012**, pp. 1-19.
- [58] a) P. N. Rylander, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, **2000**; b) D. B. Bagal, B. M. Bhanage, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 883-900; c) R. Noyori, T. Ohkuma, M. Kitamura, H. Takaya, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5856-5858; d) in *Organometallic Chemistry and Catalysis*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2007**, pp. 357-365; e) O. Yun, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 16913-16915.
- [59] a) G. C. Fu, in *Transition Metals for Organic Synthesis*, Wiley-VCH, **1998**, pp. 141-146; b) G. C. Fu, in *Transition Metals for Organic Synthesis*, Wiley-VCH Verlag, **2004**, pp. 193-198; c) E. A. Bijpost, R. Duchateau, J. H. Teuben, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *95*, 121-128.
- [60] a) T. V. B. Rajanbabu, in *Organic Reactions*, John Wiley & Sons, Inc., **2011**, pp. 1-74; b) A. L. Casalnuovo, R. J. McKinney, C. A. Tolman, in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, **2006**.
- [61] a) A. A. Trifonov, I. V. Basalov, A. A. Kissel, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 19172-19193; b) T. E. Muller, K. C. Hultzsich, M. Yus, F. Foubelo, M. Tada, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3795-3892; c) R. Severin, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1407-1420; d) F. Pohlki, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 104-114; e) M. S. Hill, D. J. Liptrot, C. Weetman, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 972-988.
- [62] a) J. Falbe, H. Bahrmann, W. Lipps, D. Mayer, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**; b) M. Eckert, G. Fleischmann, R. Jira, H. M. Bolt, K. Golka, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2006**; c) C. M. Jensen, W. C. Trogler, *Science* **1986**, *233*, 1069-1071; d) S. Rebsdat, D. Mayer, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [63] a) K. Tani, Y. Kataoka, in *Catalytic Heterofunctionalization*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2001**, pp. 171-216; b) C. J. Weiss, T. J. Marks, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6576-6588; c) L. Hintermann, in *C-X Bond Formation* (Ed.: A. Vigalok), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2010**, pp. 123-155; d) D. H. Camacho, I. Nakamura, S. Saito, Y. Yamamoto, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3576-3578.
- [64] a) P. J. Kropp, K. A. Daus, M. W. Tubergen, K. D. Kepler, V. P. Wilson, S. L. Craig, M. M. Baillargeon, G. W. Breton, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3071-3079; b) M. Galli, C. J. Fletcher, M. Del Pozo, S. M. Goldup, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 5622-5626; c) K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2011**; d) H. Beyer, W. Walter, W. Francke, *Lehrbuch der organischen Chemie: mit 24 Tabellen*, Hirzel, **2004**.

- [65] a) B. Marciniac, *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances*, Springer Netherlands, **2008**; b) T. Hayashi, K. Yamasaki, in *Comprehensive Organometallic Chemistry III* (Ed.: R. H. Crabtree), Elsevier, Oxford, **2007**, pp. 815-838; c) D. Troegel, J. Stohrer, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1440-1459; d) H. Renner, G. Schlamp, I. Kleinwächter, E. Drost, H. M. Lüscho, P. Tews, P. Panster, M. Diehl, J. Lang, T. Kreuzer, A. Knödler, K. A. Starz, K. Dermann, J. Rothaut, R. Drieselmann, C. Peter, R. Schiele, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2001**.
- [66] a) D. K. Wicht, D. S. Glueck, in *Catalytic Heterofunctionalization*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2001**, pp. 143-170; b) V. Koshti, S. Gaikwad, S. H. Chikkali, *Coordination Chemistry Reviews* **2014**, *265*, 52-73; c) L. Rosenberg, *ACS Catalysis* **2013**, *3*, 2845-2855; d) D. Zhao, R. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2095-2108; e) V. P. Ananikov, A. V. Makarov, I. P. Beletskaya, *Chemistry* **2011**, *17*, 12623-12630; f) L. Coudray, J. L. Montchamp, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 3601-3613; g) S. N. Arbuzova, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov, *Arkivoc* **2006**, *12*, 12-36; h) B. Trofimov, N. Gusarova, N. Chernysheva, *Synthesis* **2017**, *49*, 4783-4807.
- [67] a) A. Dondoni, A. Marra, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 3955-3969; b) R. Hoogenboom, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3415-3417; c) A. B. Lowe, C. E. Hoyle, C. N. Bowman, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4745-4750; d) R. Castarlenas, A. Di Giuseppe, J. J. Perez-Torrente, L. A. Oro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 211-222.
- [68] M. Wathier, J. A. Love, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 2391-2402.
- [69] a) K. Takahashi, A. Miyake, G. Hata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 1183-1191; b) O. Lober, M. Kawatsura, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4366-4367.
- [70] a) J. S. Johnson, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2923-2924; b) G. L. Hamilton, E. J. Kang, M. Mba, F. D. Toste, *Science* **2007**, *317*, 496-499.
- [71] a) A. Sisak, L. Markó, Z. Angyalosy, F. Ungváry, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *222*, 131-134; b) G. Henrici-Olive, S. Olive, *The Chemistry of the Catalyzed Hydrogenation of Carbon Monoxide*, Springer Berlin Heidelberg, **2012**.
- [72] a) H. Oehme, E. Leissring, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 753-759; b) K. Bourumeau, A.-C. Gaumont, J.-M. Denis, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 205-213.
- [73] B. Marciniac, in *Hydrosilylation* (Ed.: B. Marciniac), Springer Netherlands, Dordrecht, **2009**, pp. 289-339.
- [74] M. Huang, C. Li, J. Huang, W. L. Duan, S. Xu, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11148-11150.
- [75] H. Tanaka, M. Kuroboshi, H. Kawakubo, T. Yano, K. Kobayashi, S. Kamenoue, T. Akagi, *Synthesis* **2011**, *2011*, 4091-4098.
- [76] a) R. Shintani, K. Nozaki, *Organometallics* **2013**, *32*, 2459-2462; b) N. von Wolff, G. Lefèvre, J. C. Berthet, P. Thuéry, T. Cantat, *ACS Catalysis* **2016**, *6*, 4526-4535.
- [77] a) A. G. Barrett, T. C. Boorman, M. R. Crimmin, M. S. Hill, G. Kociok-Kohn, P. A. Procopiu, *Chem. Commun.* **2008**, 5206-5208; b) M. R.

- Crimmin, A. G. M. Barrett, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, P. A. Procopiou, *Organometallics* **2008**, *27*, 497-499; c) M. R. Crimmin, A. G. M. Barrett, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, P. A. Procopiou, *Organometallics* **2007**, *26*, 2953-2956; d) V. Koshti, S. Gaikwad, S. H. Chikkali, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *265*, 52-73.
- [78] A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *5*, 264-268.
- [79] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1934**, *2*, 782-793.
- [80] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 1367-1400.
- [81] O. Kühl, *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy: A Concise Introduction for the Synthetic Organic and Organometallic Chemist*, 1. Aufl., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2008**.
- [82] S. F. Malysheva, A. V. Artem'ev, N. K. Gusarova, N. A. Belogorlova, A. I. Albanov, C. W. Liu, B. A. Trofimov, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 1985-1990.
- [83] a) D. Semenzin, G. Etemad-Moghadam, D. Albouy, O. Diallo, M. Koenig, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2414-2422; b) B. Bildstein, F. Sladky, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1990**, *47*, 341-347.
- [84] T. Imamoto, S.-i. Kikuchi, T. Miura, Y. Wada, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 87-90.
- [85] C. A. Busacca, R. Raju, N. Grinberg, N. Haddad, P. James-Jones, H. Lee, J. C. Lorenz, A. Saha, C. H. Senanayake, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1524-1531.
- [86] H. C. Wu, J. Q. Yu, J. B. Spencer, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4675-4678.
- [87] a) P. Majewski, *Synthesis* **1987**, *1987*, 554-555; b) R. Appel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *14*, 801-811.
- [88] T. M. A. Al-Shboul, H. Görls, S. Kriek, M. Westerhausen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 5451-5455.
- [89] A. N. Pudovik, *B. Acad. Sci. USSR Ch.* **1948**, 151.
- [90] a) R. C. Miller, J. S. Bradley, L. A. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5299-5303; b) A. N. Pudovik, I. V. Konovalova, *Synthesis* **1979**, *1979*, 81-96.
- [91] a) A. N. Pudovik, R. G. Kuzovleva, O. S. Duruvo, *Zh. Obshch. Khim.* **1961**, *31*, 2656; b) A. N. Pudovik, I. V. Konovalova, R. E. Krivonosova, *Zh. Obshch. Khim.* **1956**, *26*, 3110.
- [92] J. Houben, E. Müller, T. Weyl, *Methoden der organischen Chemie: Organische Phosphorverbindungen*, Thieme, **1963**.
- [93] J. L. Bookham, W. McFarlane, I. J. Colquhoun, M. Thornton-Pett, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 313-323.
- [94] D. G. Gilheany, C. M. Mitchell, in *The Chemistry of Organophosphorus Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., **1990**, pp. 151-190.
- [95] a) O. Dahl, in *The Chemistry of Organophosphorus Compounds*, John Wiley & Sons, Ltd, **1996**, pp. 1-45; b) G. M. Kosolapoff, L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Wiley, **1976**.
- [96] a) D. M. Schubert, A. D. Norman, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4130-4131; b) A. Oswald, L. Murrell, L. Boucher, *Pet. Chem.* **1974**, *19*, 162.
- [97] M. M. Rauhut, H. A. Currier, A. M. Semsel, V. P. Wystrach, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 5138-5145.
- [98] H. R. Hays, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 3817-3820.

- [99] O. Delacroix, A. Gaumont, *Curr. Org. Chem.* **2005**, *9*, 1851-1882.
- [100] a) A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16-21; b) I. Ojima, T. Kogure, M. Nihonyanagi, Y. Nagai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 3506-3506.
- [101] a) A. L. Casalnuovo, J. C. Calabrese, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6738-6744; b) M. R. Gagne, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4108-4109.
- [102] P. G. Pringle, M. B. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1701-1702.
- [103] V. P. Ananikov, I. P. Beletskaya, *Chem. Asian. J.* **2011**, *6*, 1423-1430.
- [104] a) L. B. Han, C. Q. Zhao, M. Tanaka, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5929-5932; b) A. Duraud, M. Toffano, J.-C. Fiaud, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 4400-4403; c) A. Di Giuseppe, R. De Luca, R. Castarlenas, J. J. Perez-Torrente, M. Crucianelli, L. A. Oro, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 5554-5557.
- [105] a) F. Yao, J. Peng, W. Hao, M. Cai, *Catal. Lett.* **2012**, *142*, 803-808; b) Y. Huang, W. Hao, G. Ding, M.-Z. Cai, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *715*, 141-146; c) T. Chen, Y. Zhou, C. Guo, L.-B. Han, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 1065-1067.
- [106] R. A. Stockland, A. J. Lipman, J. A. Bawiec, P. E. Morrison, I. A. Guzei, P. M. Findeis, J. F. Tamblin, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4042-4053.
- [107] M. E. Richard, K. P. Reese, J. J. Stone, P. D. Pickett, E. S. Tillman, R. A. Stockland, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 123-129.
- [108] a) D. K. Wicht, I. V. Kourkine, B. M. Lew, J. M. Nthenge, D. S. Glueck, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5039-5040; b) D. K. Wicht, I. V. Kourkine, I. Kovacic, D. S. Glueck, T. E. Concolino, G. P. A. Yap, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1999**, *18*, 5381-5394; c) I. Kovacic, D. K. Wicht, N. S. Grewal, D. S. Glueck, C. D. Incarvito, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2000**, *19*, 950-953; d) C. Scriban, I. Kovacic, D. S. Glueck, *Organometallics* **2005**, *24*, 4871-4874.
- [109] a) L.-B. Han, R. Hua, M. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 94-96; b) M. O. Shulyupin, M. A. Kazankova, I. P. Beletskaya, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 761-763; c) L. B. Han, C. Zhang, H. Yazawa, S. Shimada, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5080-5081; d) L. B. Han, Y. Ono, H. Yazawa, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2909-2911; e) A. D. Sadow, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17012-17024.
- [110] R. Lhermet, E. Moser, E. Jeanneau, H. Olivier-Bourbigou, P. R. Breuil, *Chemistry* **2017**, *23*, 7433-7437.
- [111] a) N. Dobashi, K. Fuse, T. Hoshino, J. Kanada, T. Kashiwabara, C. Kobata, S. K. Nune, M. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 4669-4673; b) M. Yuan, S. A. Pullarkat, Y. Li, Z.-Y. Lee, P.-H. Leung, *Organometallics* **2010**, *29*, 3582-3588.
- [112] a) M. Kamitani, M. Itazaki, C. Tamiya, H. Nakazawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11932-11935; b) L. Routaboul, F. Toulgoat, J. Gatignol, J. F. Lohier, B. Norah, O. Delacroix, C. Alayrac, M. Taillefer, A. C. Gaumont, *Chemistry* **2013**, *19*, 8760-8764; c) M. Itazaki, S. Katsube, M. Kamitani, H. Nakazawa, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 3163-3166; d) M. Espinal-Viguri, A.

- K. King, J. P. Lowe, M. F. Mahon, R. L. Webster, *ACS Catalysis* **2016**, *6*, 7892-7897.
- [113] a) W. Malisch, B. Klüpfel, D. Schumacher, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *661*, 95-110; b) K. J. Gallagher, M. Espinal-Viguri, M. F. Mahon, R. L. Webster, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 2460-2468.
- [114] a) C. A. Bange, M. B. Ghebream, A. Ficks, N. T. Mucha, L. Higham, R. Waterman, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1863-1867; b) C. A. Bange, R. Waterman, *Chemistry* **2016**, *22*, 12598-12605; c) C. A. Bange, R. Waterman, *ACS Catalysis* **2016**, *6*, 6413-6416.
- [115] A. Perrier, V. Comte, C. Moise, P. Le Gendre, *Chemistry* **2010**, *16*, 64-67.
- [116] a) G. Zhao, F. Basuli, U. J. Kilgore, H. Fan, H. Aneetha, J. C. Huffman, G. Wu, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13575-13585; b) A. J. Roering, S. E. Leshinski, S. M. Chan, T. Shalumova, S. N. MacMillan, J. M. Tanski, R. Waterman, *Organometallics* **2010**, *29*, 2557-2565; c) R. Sakae, Y. Yamamoto, K. Komeyama, K. Takaki, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 276-277.
- [117] a) C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, Z.-R. Lu, J. D. Smith, *Organometallics* **1996**, *15*, 4783-4790; b) K. Izod, W. Clegg, S. T. Liddle, *Organometallics* **2000**, *19*, 3640-3643; c) D. M. Anderson, E. A. V. Ebsworth, T. A. Stephenson, M. D. Walkinshaw, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, *20*, 290-291.
- [118] a) S. Kriek, M. Westerhausen, *Inorganics* **2017**, *5*, 17; b) M. Westerhausen, J. Langer, S. Kriek, C. Glock, in *Reviews in Inorganic Chemistry, Vol. 31*, **2011**, p. 143.
- [119] a) D. F. J. Sampson, R. G. Simmonds, M. Bradley, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5517-5519; b) J. Brüning, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3187-3188; c) R. Neufeld, R. Michel, R. Herbst-Irmer, R. Schone, D. Stalke, *Chemistry* **2016**, *22*, 12340-12346.
- [120] A. R. Kennedy, S. M. Leenhouts, J. J. Liggat, A. J. Martinez-Martinez, K. Miller, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, P. O'Keefe, A. Steven, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10588-10591.
- [121] a) I. V. Basalov, B. Liu, T. Roisnel, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, A. A. Trifonov, *Organometallics* **2016**, *35*, 3261-3271; b) I. V. Basalov, O. S. Yurova, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, A. A. Trifonov, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1236-1244; c) H. Hu, C. Cui, *Organometallics* **2012**, *31*, 1208-1211.
- [122] M. R. Douglass, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1824-1825.
- [123] M. R. Douglass, M. Ogasawara, S. Hong, M. V. Metz, T. J. Marks, *Organometallics* **2002**, *21*, 283-292.
- [124] M. R. Douglass, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10221-10238.
- [125] A. Motta, I. L. Fragalà, T. J. Marks, *Organometallics* **2005**, *24*, 4995-5003.
- [126] a) W. X. Zhang, M. Nishiura, T. Mashiko, Z. Hou, *Chemistry* **2008**, *14*, 2167-2179; b) X. Gu, L. Zhang, X. Zhu, S. Wang, S. Zhou, Y. Wei, G. Zhang, X. Mu, Z. Huang, D. Hong, F. Zhang, *Organometallics* **2015**, *34*, 4553-4559.
- [127] A. C. Behrle, J. A. R. Schmidt, *Organometallics* **2012**, *32*, 1141-1149.

- [128] a) K. Takaki, K. Komeyama, K. Takehira, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 10381-10395; b) K. Takaki, K. Komeyama, D. Kobayashi, T. Kawabata, K. Takehira, *J. Alloys Compd.* **2006**, *408-412*, 432-436.
- [129] J. Yuan, H. Hu, C. Cui, *Chemistry* **2016**, *22*, 5778-5785.
- [130] a) I. V. Basalov, S. C. Rosca, D. M. Lyubov, A. N. Selikhov, G. K. Fukin, Y. Sarazin, J. F. Carpentier, A. A. Trifonov, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1654-1661; b) I. V. Basalov, V. Dorcet, G. K. Fukin, J. F. Carpentier, Y. Sarazin, A. A. Trifonov, *Chemistry* **2015**, *21*, 6033-6036.
- [131] W. X. Zhang, M. Nishiura, Z. Hou, *Chem. Commun.* **2006**, 3812-3814.
- [132] S. Greenberg, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8623-8631.
- [133] T. M. A. Al-Shboul, H. Görls, M. Westerhausen, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 1419-1421.
- [134] T. M. A. Al-Shboul, V. K. Pálfi, L. Yu, R. Kretschmer, K. Wimmer, R. Fischer, H. Görls, M. Reiher, M. Westerhausen, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 216-227.
- [135] M. Westerhausen, S. KriECK, J. Langer, T. M. A. Al-Shboul, H. Görls, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1049-1066.
- [136] F. M. Younis, S. KriECK, T. M. Al-Shboul, H. Görls, M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 4676-4682.
- [137] a) J. P. Stelmach, C. A. Bange, R. Waterman, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 6204-6209; b) K. A. Erickson, L. S. H. Dixon, D. S. Wright, R. Waterman, *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *422*, 141-145.
- [138] a) X.-Q. Pan, J.-P. Zou, W.-B. Yi, W. Zhang, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 7481-7529; b) Y. Unoh, K. Hirano, M. Miura, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6106-6109.
- [139] a) P. I. Dalko, L. Moisan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5138-5175; b) J. Seayad, B. List, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 719-724; c) I. Ibrahim, R. Rios, J. Vesely, P. Hammar, L. Eriksson, F. Himo, A. Cordova, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4507-4510; d) G. Bartoli, M. Bosco, A. Carlone, M. Locatelli, A. Mazzanti, L. Sambri, P. Melchiorre, *Chem. Commun.* **2007**, 722-724; e) A. Carlone, G. Bartoli, M. Bosco, L. Sambri, P. Melchiorre, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4504-4506; f) D. W. MacMillan, *Nature* **2008**, *455*, 304-308; g) I. Ibrahim, P. Hammar, J. Vesely, R. Rios, L. Eriksson, A. Córdoba, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1875-1884.
- [140] a) C. Jiang, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 3318-3325; b) L. Liu, C. Chan, J. Zhu, C. H. Cheng, Y. Zhao, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 8790-8795; c) G. Q. Chen, G. Kehr, C. G. Daniliuc, B. Wibbeling, G. Erker, *Chemistry* **2015**, *21*, 12449-12455; d) P. Moquist, G. Q. Chen, C. Muck-Lichtenfeld, K. Bussmann, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 816-825; e) W. Uhl, L. Keweloh, A. Hepp, F. Stegemann, M. Layh, K. Bergander, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 1978-1990.
- [141] E. N. Tsvetkov, M. I. Terekhova, S. Petrov, R. A. Malevannaya, S. P. Mesyats, A. I. Shatenshtein, M. I. Kabachnik, *B. Acad. Sci. USSR Ch.* **1978**, *27*, 1743-1746.
- [142] a) W. E. Bay, K. E. Reineke, (Ed.: S. C. Co), **1986**; b) W. Wolfsberger, *Chem.-Ztg.* **1988**, *112*, 215-221; c) W. Wolfsberger, *Chem.-Ztg.* **1988**, *112*,

- 53-68; d) R. Engel, *Synthesis of Carbon-Phosphorus Bonds, Second Edition*, Boca Raton: CRC Press., **2003**.
- [143] a) W. J. Bailey, R. B. Fox, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 531-534; b) W. J. Bailey, R. B. Fox, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 1013-1017; c) K. D. Troev, *Reactivity of P-H Group of Phosphorus Based Compounds*, Elsevier Science, **2017**.
- [144] a) G. M. Kosolapoff, W. F. Huber, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2020-2021; b) J. A. Miles, M. T. Beeny, K. W. Ratts, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 343-347; c) G. A. Olah, D. Hehemann, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2190-2190; d) M. Hayashi, Y. Matsuura, Y. Watanabe, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 9167-9169; e) A. A. Diaz, J. D. Young, M. A. Khan, R. J. Wehmschulte, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5568-5575; f) M. Nielsen, C. B. Jacobsen, K. A. Jorgensen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3211-3214; g) S. Hashimoto, S. Nakatsuka, M. Nakamura, T. Hatakeyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 14074-14076; h) V. Quint, F. Morlet-Savary, J. F. Lohier, J. Lalevee, A. C. Gaumont, S. Lakhdar, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7436-7441; i) D. Mimeau, A. C. Gaumont, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7016-7022.
- [145] H. Brunner, C. R. Jablonski, P. G. Jones, *Organometallics* **1988**, *7*, 1283-1292.
- [146] a) C. Leiva, D. Sutton, *Organometallics* **1998**, *17*, 1700-1710; b) W. E. Buhro, B. D. Zwick, S. Georgiou, J. P. Hutchinson, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2427-2439.
- [147] R. M. Chin, L. Dong, S. B. Duckett, M. G. Partridge, W. D. Jones, R. N. Perutz, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7685-7695.
- [148] a) C. Scriban, D. K. Wicht, D. S. Glueck, L. N. Zakharov, J. A. Golen, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2006**, *25*, 3370-3378; b) B. Kurscheid, B. Neumann, H. G. Stammeler, B. Hoge, *Chemistry* **2011**, *17*, 14935-14941.
- [149] a) J. Giner Planas, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Chemistry* **2005**, *11*, 1402-1416; b) E. Lebon, R. Sylvain, R. E. Piau, C. Lanthony, J. Pilme, P. Sutra, M. Boggio-Pasqua, J. L. Heully, F. Alary, A. Juris, A. Igau, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1946-1948; c) S. Pavlik, K. Mereiter, M. Puchberger, K. Kirchner, *Organometallics* **2005**, *24*, 3561-3575.
- [150] C. Zeiher, W. Hiller, I.-P. Lorenz, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3127-3134.
- [151] S. D. Hastings, H. Byrd, L. N. Gray, M. J. Jablonsky, J. L. Freeman, G. M. Gray, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 2900-2911.
- [152] a) M. C. Kohler, R. A. Stockland, N. P. Rath, *Organometallics* **2006**, *25*, 5746-5756; b) R. A. Stockland, A. M. Levine, M. T. Giovine, I. A. Guzei, J. C. Cannistra, *Organometallics* **2004**, *23*, 647-656; c) D. Ide, M. Eastlund, C. Jupe, R. Stockland Jr, *Curr. Org. Chem.* **2008**, *12*, 1258-1278.
- [153] a) D. Benito-Garagorri, K. Mereiter, K. Kirchner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 4374-4379; b) E. J. Derrah, C. Martin, S. Mallet-Ladeira, K. Miqueu, G. Bouhadir, D. Bourissou, *Organometallics* **2013**, *32*, 1121-1128.
- [154] J. Eichbichler, P. Peringer, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *54*, L213-L215.
- [155] D. H. Gibson, T. S. Ong, M. Ye, J. O. Franco, K. Owens, *Organometallics* **1988**, *7*, 2569-2570.
- [156] L.-B. Han, N. Choi, M. Tanaka, *Organometallics* **1996**, *15*, 3259-3261.

- [157] a) A. Michaelis, R. Kaehne, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, *31*, 1048-1055; b) A. E. Arbuzov, *J. Russ. Phys. Chem. Soc* **1906**, *38*, 687; c) A. K. Bhattacharya, G. Thyagarajan, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 415-430; d) P. Sutra, A. Igau, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *308*, 97-116.
- [158] a) K. Issleib, B. Walther, E. Fluck, *Z. Chem.* **2010**, *8*, 67-67; b) K. Issleib, R. Kümmel, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 84-91; c) K. Issleib, H. Bruchlos, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, *316*, 1-11.
- [159] E. J. Derrah, S. Ladeira, G. Bouhadir, K. Miqueu, D. Bourissou, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8611-8613.
- [160] R. Quesada, J. Ruiz, V. Riera, S. García-Granda, M. Rosario Díaz, *Chem. Commun.* **2003**, 1942-1943.
- [161] S. Jónsdóttir, G. Klar, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 121.
- [162] V. Jancik, A. Paulina Gómora - Figueroa, M. M. Moya - Cabrera, R. A. Toscano, R. Cea - Olivares, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry* **2007**, *37*, 741-744.
- [163] M. A. Beswick, N. L. Cromhout, C. N. Harmer, J. S. Palmer, P. R. Raithby, A. Steiner, K. L. Verhorevoort, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **1997**, 583-584.
- [164] G. Munding, B. Schilling, M. Weishaupt, E. Lindner, J. Strhle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *437*, 169-174.
- [165] S. Hoehne, E. Lindner, B. Schilling, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *139*, 315-320.
- [166] D. E. Berry, K. A. Beveridge, J. Browning, G. W. Bushnell, K. R. Dixon, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 1903-1911.
- [167] D. E. Fogg, N. J. Taylor, A. Meyer, A. J. Carty, *Organometallics* **1987**, *6*, 2252-2254.
- [168] N. W. Alcock, P. Bergamini, T. M. Gomes-Carniero, R. D. Jackson, J. Nicholls, A. G. Orpen, P. G. Pringle, S. Sostero, O. Traverso, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 980-982.
- [169] Y. Wu, L. Liu, J. Su, K. Yan, T. Wang, J. Zhu, X. Gao, Y. Gao, Y. Zhao, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4423-4430.
- [170] R. A. Strecker, J. L. Snead, G. P. Sollott, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 210-214.
- [171] a) M. S. Hill, M. F. Mahon, T. P. Robinson, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2498-2500; b) T. M. Al-Shboul, G. Volland, H. Görls, S. Kriek, M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7903-7912.
- [172] X. Jin, A. Linden, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **2010**, *93*, 729-745.
- [173] K. Issleib, B. Walther, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, 375-386.
- [174] P. Mastrorilli, M. Latronico, C. F. Nobile, G. P. Suranna, F. P. Fanizzi, U. Englert, G. Ciccarella, *Dalton Trans.* **2004**, 1117-1119.
- [175] C. A. Busacca, J. C. Lorenz, N. Grinberg, N. Haddad, M. Hrapchak, B. Latli, H. Lee, P. Sabila, A. Saha, M. Sarvestani, S. Shen, R. Varsolona, X. Wei, C. H. Senanayake, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4277-4280.
- [176] J. E. Nycz, R. Musiol, *Heteroat. Chem* **2006**, *17*, 310-316.
- [177] a) L. F. Villanueva-Sánchez, A. C. García-Álvarez, A. Campirán-Martínez, V. Jancik, D. Martínez-Otero, J. G. Alvarado-Rodríguez, M. Moya-Cabrera, *Polyhedron* **2016**, *119*, 77-83; b) A. R. Shaffer, N. Deligonul, D. A.

- Scherson, J. D. Protasiewicz, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10756-10758; c) N. Kongprakaiwoot, R. L. Luck, E. Urnezius, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **2002**, *58*, m735-m736.
- [178] a) M. J. P. Harger, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1980**, 154-160; b) Y. Hao, D. Wu, R. Tian, Z. Duan, F. Mathey, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 891-893.
- [179] N. J. Korte, V. A. Stepanova, I. P. Smoliakova, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *745-746*, 356-362.
- [180] K. Izod, P. Evans, P. G. Waddell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 5593-5597.
- [181] a) S. H. Teo, Y. H. Taufiq-Yap, U. Rashid, A. Islam, *RSC Advances* **2015**, *5*, 4266-4276; b) N. Y. Turova, E. P. Turevskaya, V. G. Kessler, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 21-23; c) L. M. Jackman, D. Cizmeciyan, P. G. Williard, M. A. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6262-6267; d) P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.* **1960**, 4270-4274.
- [182] a) M. Schlosser, in *Pure and Applied Chemistry, Vol. 60*, **1988**, p. 1627; b) G. Boche, H. Etzrodt, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5477-5480; c) M. Schlosser, S. Strunk, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 741-744.
- [183] A. J. Hoskin, D. W. Stephan, *Organometallics* **1999**, *18*, 2479-2483.
- [184] R. R. Fraser, T. S. Mansour, S. Savard, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3232-3234.
- [185] a) S. Bachmann, R. Neufeld, M. Dzemski, D. Stalke, *Chemistry* **2016**, *22*, 8462-8465; b) S. Bachmann, B. Gernert, D. Stalke, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 12861-12864; c) A.-K. Kreyenschmidt, S. Bachmann, T. Niklas, D. Stalke, *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 6957-6960; d) R. Neufeld, D. Stalke, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3354-3364; e) R. Neufeld, M. John, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6994-6998.
- [186] S. M. Härling, S. Kriek, H. Görls, M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 9255-9263.
- [187] N. Mansfield, M. Coles, P. Hitchcock, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2008**, *183*, 2685-2702.
- [188] a) W. Schlenk, W. Schlenk, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, *62*, 920-924; b) T. T. Tidwell, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 343-349.
- [189] a) R. E. Mulvey, F. Mongin, M. Uchiyama, Y. Kondo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3802-3824; b) R. E. Mulvey, *Organometallics* **2006**, *25*, 1060-1075; c) G. Wittig, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1966**, *20*, 191-210; d) G. Wittig, *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 65-71.
- [190] D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, W. Kaim, M. Weidenbruch, J. Heck, D. Rehorek, B. Schwederski, I. C. Tornieporth-Oetting, G. Uhl, *Anorganische Chemie*, Wiley, **1997**.
- [191] a) R. C. Lamb, P. W. Ayers, M. K. Toney, J. F. Garst, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4261-4262; b) E. C. Ashby, J. R. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2242-2250; c) C. Blomberg, H. S. Mosher, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *13*, 519-522; d) P. Carloni, L. Greci, P. Stipa, L. Ebersson, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4733-4737; e) J. F. Garst, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *24*, 95-97.

- [192] B. Krebs, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *475*, 143-155.
- [193] a) Jacob S. Alexander, K. Ruhlandt-Senge, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002*, 2761-2774; b) M. Westerhausen, *Dalton Trans.* **2006**, 4755-4768.
- [194] a) K. L. Loening, A. D. McNaught, P. Shemi, *IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry (Gold V), Compendium of chemical terminology - IUPAC recommendations („The Gold Book“)*, 2. Aufl., Blackwell Science, Oxford, **1997**; b) J. Falbe, M. Regitz, *Römpp Chemie Lexikon*, 10. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1999**.
- [195] U. Kunze, A. Antoniadis, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37b*, 560-567.
- [196] a) I. S. Karmel, M. Tamm, M. S. Eisen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12422-12425; b) H. Liu, N. Fridman, M. Tamm, M. S. Eisen, *Organometallics* **2017**, *36*, 3896-3903; c) R. J. Batrice, M. S. Eisen, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 939-944.
- [197] a) Y. Zhang, L. Qu, Y. Wang, D. Yuan, Y. Yao, Q. Shen, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 139-149; b) H. R. Sharpe, A. M. Geer, W. Lewis, A. J. Blake, D. L. Kays, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4845-4848.
- [198] a) T. H. Siddall, C. A. Prohaska, *Appl. Spectrosc.* **2016**, *21*, 9-15; b) S. Härling, J. Greiser, T. M. A. Al-Shboul, H. Görls, S. Krieck, M. Westerhausen, *Aust. J. Chem.* **2013**, *66*, 1264-1273.
- [199] a) H. Kittel, *Band 2: Bindemittel für lösemittelhaltige und lösemittelfreie System. in Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen*, 2. Aufl., Hirzel, Stuttgart, **1998**; b) K. Huthmacher, D. Most, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**; c) L. Nicholas, G. T. Gmitter, *Journal of Cellular Plastics* **2016**, *1*, 85-90; d) Y. Taguchi, I. Shibuya, M. Yasumoto, T. Tsuchiya, K. Yonemoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 3486-3489; e) G. G. Viola, W. R. Schmeal, *Polym. Eng. Sci.* **1994**, *34*, 1173-1186; f) M. W. Und, R. Schmutzler, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2006**, *54*, 151-156.
- [200] a) I. M. Klotz, T. Askounis, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 801-803; b) G. Rapi, G. Sbrana, N. Gelsomini, *J. Chem. Soc. C* **1971**, *0*, 3827-3829.
- [201] V. P. Morgalyuk, T. V. Strelkova, E. E. Nifant'ev, V. K. Brel, *Mendeleev Commun.* **2016**, *26*, 397-398.
- [202] a) S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2714-2718; b) M. Westerhausen, S. Schneiderbauer, Alexander N. Kneifel, Y. Sörtl, P. Mayer, H. Nöth, Z. Zhong, Pieter J. Dijkstra, J. Feijen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 3432-3439.
- [203] a) N. E. Mansfield, J. Grundy, M. P. Coles, A. G. Avent, P. B. Hitchcock, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13879-13893; b) N. E. Mansfield, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.* **2006**, 2052-2054.
- [204] N. E. Mansfield, M. P. Coles, A. G. Avent, P. B. Hitchcock, *Organometallics* **2006**, *25*, 2470-2474.
- [205] a) C. Puke, G. Erker, B. Wibbeling, R. Fröhlich, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, *1999*, 1831-1841; b) M. R. Crimmin, A. J. White, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1745-1747.
- [206] G. Zhao, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **2015**, *71*, o353.
- [207] S. M. Härling, H. Görls, S. Krieck, M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 10741-10750.

- [208] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533-3539.
- [209] Jackhammer, **2011**, <https://openclipart.org/detail/160285/jackhammer> [abgerufen am: 07.03.2018]
- [210] M. A. Al-Shabatat, M. Westerhausen, *Interne Mitteilung* **2017**.
- [211] A. Brück, W. Kuchen, W. Peters, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1995**, *107*, 129-133.
- [212] L. Woźniak, J. Chojnowski, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 2465-2524.
- [213] N. E. Mansfield, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.* **2005**, 2833-2841.
- [214] R. Engel, in *Organic Reactions*, John Wiley & Sons, Inc., **2004**, pp. 175-248.
- [215] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797-869.
- [216] a) S. R. Macaulay, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 734-735; b) B. M. Trost, C. J. Li, *Modern Alkyne Chemistry: Catalytic and Atom-Economic Transformations*, Wiley-VCH, **2014**.
- [217] H. Pines, W. M. Stalick, in *Base-Catalyzed Reactions of Hydrocarbons and Related Compounds*, Academic Press, **1977**, pp. 124-204.
- [218] a) R. Rochat, K. Yamamoto, M. J. Lopez, H. Nagae, H. Tsurugi, K. Mashima, *Chemistry* **2015**, *21*, 8112-8120; b) A. S. K. Hashmi, in *Modern Allene Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2004**, pp. 2-50.
- [219] S. R. Abrams, D. D. Nucciarone, W. F. Steck, *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 1073-1076.
- [220] a) C. A. Brown, A. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 891-892; b) S. R. Abrams, A. C. Shaw, *Org. Synth.* **1988**, *66*, 127; c) J. Bruffaerts, A. Vasseur, I. Marek, *Adv. Synth. Catal.* **2018**, 1-9.
- [221] a) F. G. Bordwell, N. R. Vanier, W. S. Matthews, J. B. Hendrickson, P. L. Skipper, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7160-7162; b) F. G. Bordwell, G. E. Drucker, N. H. Andersen, A. D. Denniston, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7310-7313.
- [222] M. Schlosser, *Struktur und Reaktivität polarer Organometalle: Eine Einführung in die Chemie organischer Alkali- und Erdalkalimetall-Verbindungen*, 1. Aufl, Springer Berlin Heidelberg, **1973**.
- [223] B. E. Fener, *Bachelorarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena* **2016**.
- [224] W. M. Haynes, *Crc Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data.*, Boca Raton: CRC Press, **2009**.
- [225] a) M. Hamberger, S. Liebig, U. Friedrich, N. Korber, U. Ruschewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 13006-13010; b) W. A. Barber, C. L. Sloan, *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 2026-2028.
- [226] C. Müller, S. Kriek, H. Görls, M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2100-2102.
- [227] R. H. Newman-Evans, R. J. Simon, B. K. Carpenter, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 695-711.
- [228] a) M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2870-2871; b) M. J. Minch, *Concepts in Magnetic Resonance* **1994**, *6*, 41-56; c) R. B. Martin, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 2404-2407.

- [229] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie Taschenbuch*, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [230] C. Dugave, L. Demange, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2475-2532.
- [231] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding (Topics in Physical Chemistry)*, Oxford University Press, USA, **1997**.
- [232] a) H. Köppel, U. Lachmann, K. D. Schleinitz, *J. prakt. Chem* **1975**, *317*, 425-430; b) I. G. Trostyanskaya, I. P. Beletskaya, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 2556-2562.
- [233] S. Harder, S. Müller, E. Hübner, *Organometallics* **2004**, *23*, 178-183.
- [234] M. M. Kabat, L. M. Garofalo, A. R. Daniewski, S. D. Hutchings, W. Liu, M. Okabe, R. Radinov, Y. Zhou, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 6141-6150.
- [235] S. Ziemann, *Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena* **2013**.
- [236] M. M. I. Basiouny, J. A. R. Schmidt, *Organometallics* **2017**, *36*, 721-729.
- [237] N. S. Cho, H. I. Shon, C. Párkányi, *J. Heterocycl. Chem.* **1991**, *28*, 1645-1649.
- [238] a) R. Hoofdt, *COLLECT, Data Collection Software*, Nonius B.V., Netherlands, **1998**; b) Z. Otwinowski, W. Minor, *In Methods in Enzymology, Vol. 276, Macromolecular Crystallography, Part A*; Carter, C. W.; Sweet, R. M., Eds., Academic Press, New York, **1997**; c) *SADABS 2.10*, Bruker-AXS Inc., Madison, WI, USA, **2002**.
- [239] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112-122.
- [240] *XP*, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, WI, USA, **1990**.
- [241] R. G. Pearson, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *240*, 93-98.

Abkürzungsverzeichnis

12-Krone-4	=	1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan
18-Krone-6	=	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
Äq.	=	Äquivalente
AIBN	=	2,2'-Azobis(2-methylpropionitril)
Alk	=	Alkyl
Ar	=	Aryl
B	=	Base
bipy	=	2,2'-Bipyridin
Bpin	=	4,4',5,5'-Tetraamethyl-2,2'-(1,3,2-dioxaborolan)
Bz	=	Benzyl
c	=	Konzentration
Cp	=	Cyclopentadienid-Ion
Cp*	=	Pentamethylcyclopentadienid-Ion
Cy	=	Cyclohexyl
d (NMR)	=	Dublett
dd (NMR)	=	Doppeldublett
DEI (MS)	=	Direct-Electron-Impact-Ionisierung
DIBAL	=	Diisobutylaluminiumhydrid
DIPP	=	2,6-Diisopropylphenylgruppe
Diglyme	=	Diethylenglycoldimethylether
DME	=	1,2-Dimethoxyethan (Ethandioldimethylether)
DMF	=	<i>N,N'</i> -Dimethylformamid
DMPO	=	Dimesitylphosphanoxid
dmpe	=	1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan
DMSO	=	Dimethylsulfoxid
DOSY	=	Diffusion-ordered-spectroscopy
dppe	=	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
DPPO	=	Diphenylphosphanoxid
DPPS	=	Diphenylphosphansulfid

Ea	=	Erdalkalimetall
E-Faktor	=	Environmental factor
ESI	=	Elektronenspray-Ionisierung
ESR	=	Elektronenspinresonanz
Et	=	Ethyl
EtOAc	=	Ethylacetat
EtOH	=	Ethanol
FLP	=	Frustriertes LEWIS-Säure-Base-Paar
h	=	Stunde
$h\nu$	=	Bestrahlung
Hal	=	Halogenid
HCl _{aq}	=	wässrige HCl-Lösung / Salzsäure
HMBC-NMR	=	Heteronuclear-Multiple-Bond-Correlation NMR
HMDS	=	1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazid-Anion
HMDS-H	=	1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan
HSAB	=	„Hard and Soft Acids and Bases“-Konzept ^[208, 241]
HSQC-NMR	=	Heteronuclear-Single-Quantum-Coherence
HWE	=	HORNER-WADSWORTH-EMMONS
<i>i</i> -Pr	=	<i>iso</i> -Propyl
IR	=	Infrarot-Spektroskopie
<i>J</i>	=	Spin-Spin-Kopplungskonstante [Hz]
KoZa	=	Koordinationszahl
LM	=	Lösungsmittel
Ln	=	Lanthanoidmetall
Lsg.	=	Lösung
M	=	Molpeak
m / z	=	Masse-Ladungs-Verhältnis
m (IR)	=	medium
m (NMR)	=	Multiplett
Me	=	Methylgruppe
MeOD	=	[D ₁]Methanol

MeOH	=	Methanol
Mes	=	Mesitylgruppe (2,4,6-Trimethylphenyl)
MO	=	Molekülorbital
MS	=	Massenspektrometrie
<i>n</i> -Bu	=	<i>neo</i> -Butyl
<i>n</i> -Pr	=	<i>neo</i> -Propyl
Neat (IR)	=	Reinsubstanz
neg. (MS)	=	negativ
NHC	=	<i>N</i> -Heterozyklisches Carben
NMR	=	Nuclear Magnetic Resonance
PBN	=	<i>N-tert</i> -Butyl- <i>a</i> -phenylnitron (<i>N</i> -Benzyliden- <i>tert</i> -butylamin <i>N</i> -Oxid)
Ph	=	Phenyl
pK _s	=	negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante
pos. (MS)	=	positiv
ppm	=	parts per million
Rkt.	=	Reaktion
R.T.	=	Zimmertemperatur
s (IR)	=	strong
s (NMR)	=	Singulett
Sdp.	=	Siedepunkt
SE	=	Seltenerdmetall
SHOP	=	SHELL-Higher-Olefin-Process
Smp.	=	Schmelzpunkt
subst.	=	substituiert
t (NMR)	=	Triplett
t _{Rkt.}	=	Reaktionsdauer
<i>t</i> -Bu	=	<i>tertiär</i> -Butyl
Temp.	=	Temperatur
TEP	=	TOLMAN-Elektronic-Parameter
terpy	=	2,6-Bis(2-pyridyl)pyridin

Tf	=	Triflatgruppe (Trifluormethansulfonat)
Ts	=	Tosylgruppe (<i>para</i> -Toluensulfonat)
tert.	=	tertiär
THF	=	Tetrahydrofuran
thf	=	koordiniertes THF
THP	=	Tetrahydropyran
thp	=	koordiniertes THP
TIPS	=	Triisopropylsilylgruppe
TMEDA	=	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethan-1,2-diamin
tmeda	=	koordiniertes TMEDA
TMS	=	Trimethylsilyl
TMP	=	2,2,6,6-Tetramethylpiperidid
TMP-H ₂	=	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinium
Tol	=	Tolylgruppe (Methylphenyl)
UV	=	Ultraviolett
Vis	=	visible
vs	=	very strong
w (IR)	=	weak
δ (NMR)	=	chemische Verschiebung
$\tilde{\nu}$ (IR)	=	Wellenzahl
\angle	=	Winkel

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Matthias Westerhausen für die Möglichkeit einer freien Themengestaltung, die exzellente wissenschaftliche Betreuung und die belebten Diskussionen verschiedenster Themen.

Prof. Dr. Rainer Beckert danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Weiterhin möchte ich Dr. Sven Kriek für die fortwährende fachliche Unterstützung und dem Beistand bei Problemen auch außerhalb des Arbeitsalltages meinen Dank aussprechen.

Besondere Anerkennung gilt Dr. Helmar Görls für die Beharrlichkeit, Akribie und Geduld bei der Durchführung der zahlreichen Einkristallröntgenstrukturanalysen. Ebenfalls bedanke ich mich bei Dr. Peter Bellstedt, Friederike Pielenz, Gabriele Sentis, Bärbel Rambach und Dr. Manfred Friedrich für die Durchführung der NMR-Messungen.

Dr. Wolfgang Poppitz, Sigrid Schönau und Monika Heineck danke ich für die Anfertigung der Massenspektren sowie Florian Reinhardt für die Durchführung der ESR-Experimente.

Überdies gilt mein besonderer Dank meinen Forschungspraktikanten Philipp Buday, Jens Tran und Benjamin Fener für ihre Arbeiten zur s-Block-vermittelten Reaktionen.

Andrea Bellmann, Ralf Volker Mede, Dr. Dominique Mario Gampe, Steffen Ziessmann, Benjamin Fener, Dr. Alexander Koch und Dr. Sven Kriek danke ich für schnelle und gewissenhafte Korrektur meines Dissertationsmanuskriptes.

Der gesamten Arbeitsgruppe Westerhausen bin ich für das freundliche und hilfsbereite Arbeitsklima und die schöne Zeit außerhalb des Laboralltages dankbar. Darüber hinaus möchte ich meine tiefe Dankbarkeit gegenüber meinen Freunden und meiner Familie zum Ausdruck bringen. Durch sie wurden die letzten Jahre, auch wenn sie nicht immer leicht waren, zu einer wundervollen Zeit.

Abschließend möchte ich meiner Freundin Julia für ihr bedingungsloses Verständnis, ihre unaufhörliche Unterstützung, ihre ständigen Ermutigungen und ihre Geduld danken.

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, den 09.03.2018

Stephan Maximilian Härling