

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München

SYNTHESE, STRUKTUR UND KOORDINATIONSCHEMIE
AUSGEWÄHLTER PHOSPHORORGANISCHER
VERBINDUNGEN UND IHRER STICKSTOFF- UND
ARSENANALOGA

Uwe Volker Monkowius

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. P. Schieberle

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. H. Schmidbaur, em.

2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. O. Nuyken

3. Univ.-Prof. Dr. Th. Bach

Die Dissertation wurde bei der Technischen Universität am 22.10.2003 eingereicht und durch
die Fakultät für Chemie am 8.12.2003 angenommen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 2001 bis Oktober 2003 unter Anleitung von Herrn Prof. em. Dr. H. Schmidbaur am Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität München.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. em. Dr. H. Schmidbaur

danke ich für die interessante Aufgabenstellung, für das mir entgegengebrachte Wohlwollen sowie für die Unterstützung meiner Arbeit in einer Atmosphäre größtmöglicher gestalterischer Freiheit.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	AUFGABENSTELLUNG	3
3	BISHERIGER KENNTNISSTAND	6
3.1	SPIRO[4.4]NONAN-VERBINDUNGEN VON HAUPTGRUPPENELEMENTEN	6
3.2	ALKENYL-PHOSPHOR-VERBINDUNGEN	9
3.3	TETRAVINYL-VERBINDUNGEN VON HAUPTGRUPPENELEMENTE.....	11
3.4	HETEROARYL-PHOSPHOR- UND -ARSENVERBINDUNGEN: TRI(2-THIENYL)- UND TRI(2-FURYL)PHOSPHAN UND -ARSAN	14
3.5	HYPERVALENTE VERBINDUNGEN DER ELEMENTE DER GRUPPE 15	16
3.5.1	<i>Geschichte</i>	16
3.5.2	<i>Bindungsverhältnisse und Molekülgeometrie von Verbindungen mit hypervalenten, fünffach koordinierten Elementen</i>	16
3.5.3	<i>Pentaaryl-Verbindungen der Elemente P, As, Sb, Bi</i>	19
3.5.3.1	Darstellung von Pentaphenyl-Verbindungen der Elemente P, As, Sb, Bi	19
3.5.3.2	Pentaaryl-Verbindungen des Phosphors	20
3.5.4	<i>Hypervalente Übergangszustände und Zwischenprodukte bei Reaktionen mit Phosphonium-Kationen</i>	21
3.5.5	<i>Bildung von Phosphoranen aus Bis(2,2'-biphenylylen)phosphonium-Salzen</i>	22
3.5.6	<i>Pentaaryl-Verbindungen der Elemente As, Sb, Bi</i>	24
3.5.7	<i>Darstellung und Eigenschaften von Pentaalkylphosphoranen</i>	25
3.5.8	<i>Pentaalkyl-Verbindungen der Elemente As, Sb und Bi</i>	28
3.5.9	<i>Reaktivität von Verbindungen des Typs R₅M (M = P, As, Sb, Bi)</i>	29
3.5.9.1	Reaktivität von Pentaorganylphosphoranen	29
3.5.9.2	Ligandenkupplungsreaktionen bei R ₅ M (M = P, As, Sb, Bi)	31
3.5.10	<i>³¹P-NMR-Spektroskopie von Phosphoranen</i>	34
4	NEUE ERGEBNISSE	35
4.1	NEUTRALE, KATIONISCHE UND ANIONISCHE 5-E-SPIRO[4.4]NONANE, E = B, AL, C, SI, N, P	35
4.1.1	<i>Konformationsanalyse des Spiro[4.4]nonan-Motivs</i>	35
4.1.2	<i>5-Phosphonia-spiro[4.4]nonan-Salze</i>	41
4.1.3	<i>5-Azonia-spiro[4.4]nonan-Salze</i>	44
4.1.4	<i>Spiro[4.4]nonan-Verbindungen der Elemente der 3. und 4. Hauptgruppe</i>	51
4.1.4.1	<i>5-Borata-spiro[4.4]nonan</i>	51
4.1.4.2	<i>5-Sila-spiro[4.4]nonan</i>	51
4.1.5	<i>Ab-initio-Berechnungen zu 5-E-Spiro[4.4]nonanen</i>	52
4.1.5.1	<i>5-Borata- und 5-Aluminata-spiro[4.4]nonan-Anionen</i>	52
4.1.5.2	<i>5-Carba-spiro[4.4]nonan und 5-Sila-spiro[4.4]nonan</i>	56
4.1.5.3	<i>5-Azonia- und 5-Phosphonia-spiro[4.4]nonan</i>	57
4.2	DIE CHEMIE DES TRIVINYLPHOSPHANS UND -ARSANS	60
4.2.1	<i>Darstellung und Quaternierung von Trivinylphosphan und -arsan</i>	60
4.2.2	<i>Darstellung von Cyclohexyl-trivinylphosphonium-iodid, 25, und Tetravinylphosphonium-Salzen, 26-29</i>	69
4.2.3	<i>Das Tetravinylborat-Ion</i>	81
4.2.4	<i>Ab-initio-Berechnungen</i>	83
4.2.4.1	<i>Die Konformationen des Tetravinylphosphonium-Kations</i>	83
4.2.4.2	<i>Pentavinylphosphoran</i>	87
4.2.4.3	<i>Trivinyl-vinylidenphosphoran</i>	91
4.2.5	<i>Oxidation des Trivinylphosphans mit Chalkogenen und Halogenen</i>	94
4.2.5.1	<i>Oxidation mit Halogenen</i>	94
4.2.5.2	<i>Oxidation mit Chalkogenen</i>	95
4.2.6	<i>Komplexe des Trivinylphosphans</i>	98
4.2.6.1	<i>(Vi₃P)AuCl, 42</i>	98
4.2.6.2	<i>(Vi₃P)BX₃-Addukte (X = H, Cl, Br, I)</i>	101
4.2.6.3	<i>(Et₃P)BF₃-Addukt</i>	106

4.2.6.4	Ab-initio-Berechnung	108
4.2.7	Fazit	112
4.3	VERSUCHE ZUR SYNTHESE NEUER PENTAARYLIERTER PHOSPHORANE	116
4.3.1	Einstufige Synthese nach Schlosser et al.	116
4.3.1.1	Das Edukt: Triphenoxyphosphan-tosylimin, 48	116
4.3.1.2	Umsetzungen von 48 mit Aryllithium-Verbindungen	119
4.3.2	Tetraphenylphosphonium-chlorid als Edukt	120
4.3.3	Tri(2-thienyl)- und Tri(2-furyl)phosphan-tosylimin als potentielle Edukte für die Synthese von Penta(2-thienyl)- bzw. Penta(2-furyl)phosphoran	121
4.3.3.1	Die Edukte: Tri(2-thienyl)- und Tri(2-furyl)phosphan-tosylimin, 50 und 51	121
4.3.3.2	Umsetzung von 50 und 51 mit 2-Thienyl- und 2-Furyl-lithium	124
4.3.4	Tri(2-thienyl)phosphan-dichlorid und Tetra(2-thienyl)phosphonium-bromid als potentielle Edukte für Penta(2-thienyl)phosphoran	124
4.3.4.1	Tri(2-thienyl)phosphan-dichlorid, 52	124
4.3.4.2	Tetra(2-thienyl)phosphonium-bromid, 53	127
4.3.4.3	Umsetzung von 52 und 53 mit 2-Thienyllithium	128
4.3.5	Phosphorane mit gespannter Geometrie	128
4.3.5.1	Das Edukt: 2,2'-Biphenylen-phenylphosphan-tosylimin, 54	129
4.3.5.2	Umsetzung von 54 mit 2-Furyl- und Vinylolithium	131
4.4	HETEROARYLARSORANE	133
4.4.1	Tri(2-thienyl)- und Tri(2-furyl)arsan-tosylimin, 57 und 58	133
4.4.2	Penta(2-thienyl)- und Penta(2-furyl)arsoran, 59 und 60	134
4.4.3	Fazit	139
4.5	TRI(2-THIENYL)- UND TRI(2-FURYL)PHOSPHAN UND -ARSAN ALS LIGANDEN IN AU(I)-KOMPLEXEN ...	140
4.5.1	Die Liganden	140
4.5.2	Gold(I)-Komplexe des Tri(2-thienyl)phosphans und -arsans	143
4.5.3	[Tri(2-furyl)phosphan]gold(I)-chlorid und -acetat, 66 und 67	148
4.5.4	Methyl-tri(2-thienyl)- und Methyl-tri(2-furyl)phosphonium-iodid, 68 und 69	150
4.5.5	Fazit	154
5	EXPERIMENTALTEIL	158
5.1	ALLGEMEINE ARBEITSTECHNIKEN	158
5.2	CHARAKTERISIERUNG DER VERBINDUNGEN	158
5.2.1	Elementaranalyse	158
5.2.2	Schmelzpunkte	158
5.2.3	GC-MS-Analysen	159
5.2.4	Massenspektren	159
5.2.5	Röntgenstrukturanalysen	159
5.2.6	Kernresonanzspektren	160
5.3	AUSGANGSVERBINDUNGEN	160
5.4	DARSTELLUNGEN UND UMSETZUNGEN	162
5.4.1	5-Phosphonia-spiro[4.4]nonan-benzoat, 13	162
5.4.2	5-Azonia-spiro[4.4]nonan-bromid, 14	162
5.4.3	5-Azonia-spiro[4.4]nonan-pikrat, 15	163
5.4.4	5-Sila-spiro[4.4]nonan	164
5.4.5	Trivinylphosphan, 16	164
5.4.6	Methyl-trivinylphosphonium-iodid, 18	165
5.4.7	Umsetzung von Trivinylphosphan mit Ethyliodid	166
5.4.8	Umsetzung von Trivinylphosphan mit Ethyltrifluormethansulfonat, 19	166
5.4.9	Umsetzung von Trivinylphosphan mit Benzylbromid	167
5.4.10	Methyl-trivinylarsonium-iodid, 20	167
5.4.11	Ethyl-trivinylarsonium-iodid, 21	168
5.4.12	Benzyl-trivinylarsonium-bromid, 22	168
5.4.13	Reaktion von Methyl-trivinylphosphonium-iodid mit Methanol, 23a-c	169
5.4.14	Tri(2-methoxyethyl)-methylphosphonium iodid, 23c	170
5.4.15	Tri(2-methoxyethyl)phosphan, 30 und 1,1,2,2-Tetra(2-methoxyethyl)diphosphan, 31	171
5.4.16	Di(2-acetoxyethyl)-cyclohexylphosphan, 32	172
5.4.17	Di(2-acetoxyethyl)-cyclohexyl-(2-hydroxyethyl)phosphonium-iodid, 33	173
5.4.18	Tri(2-acetoxyethyl)-cyclohexylphosphonium-iodid, 34	174
5.4.19	Cyclohexyl-trivinylphosphonium-iodid, 25	174
5.4.20	Tri(2-acetoxyethyl)phosphan, 35	175

5.4.21	Tri(2-acetoxyethyl)-(2-hydroxyethyl)phosphonium-iodid, 36	176
5.4.22	Tetra(2-acetoxyethyl)phosphonium-iodid, 37	177
5.4.23	Tetravinylphosphonium-iodid, 26	178
5.4.24	Tetravinylphosphonium-chlorid, 27	179
5.4.25	Tetravinylphosphonium-pikrat, 28	179
5.4.26	Tetravinylphosphonium-tetraphenylborat, 29	180
5.4.27	Versuch zur Darstellung von Pentavinylphosphoran	181
5.4.28	Methyl-triphenylphosphonium-tetravinylborat, 38	181
5.4.29	Umsetzung von Trivinylphosphan mit Iod	182
5.4.30	Umsetzung von Trivinylphosphan mit Hexachlorethan	182
5.4.31	Trivinylphosphan-oxid, 39	182
5.4.32	Trivinylphosphan-sulfid, 40	183
5.4.33	Trivinylphosphan-selenid, 41	183
5.4.34	(Trivinylphosphan)gold(I)-chlorid, 42	184
5.4.35	(Trivinylphosphan)boran, 43	185
5.4.36	(Trivinylphosphan)bortrichlorid, 44	185
5.4.37	(Trivinylphosphan)bortribromid, 45	186
5.4.38	(Trivinylphosphan)bortriiodid, 46	187
5.4.39	(Trivinylphosphan)bortrifluorid	187
5.4.40	(Triethylphosphan)bortrifluorid, 47	188
5.4.41	Triphenoxyphosphan-tosylimin, 48	188
5.4.42	Umsetzung von 48 mit Lithiumorganyle	189
5.4.43	Tri(2-thienyl)phosphan-tosylimin, 50	189
5.4.44	Tri(2-furyl)phosphan-tosylimin, 51	191
5.4.45	Chloro-tri(2-thienyl)phosphonium-chlorid, 52	192
5.4.46	Tetra(2-thienyl)phosphonium-bromid, 53	192
5.4.47	2,2'-Biphenylen-phenylphosphan-tosylimin, 54	193
5.4.48	2,2'-Biphenylen-di(2-furyl)-phenylphosphoran, 56	194
5.4.49	Tri(2-thienyl)arsan, 61	195
5.4.50	Tri(2-furyl)arsan, 62	196
5.4.51	Tri(2-thienyl)arsan-tosylimin, 57	197
5.4.52	Tri(2-furyl)arsan-tosylimin, 60	198
5.4.53	Penta(2-thienyl)arsoran, 59	199
5.4.54	Penta(2-furyl)arsoran, 60	199
5.4.55	[Tri(2-thienyl)phosphan]gold(I)-chlorid, 63	200
5.4.56	[Tri(2-thienyl)phosphan]gold(I)-acetat, 64	201
5.4.57	[Tri(2-thienyl)arsan]gold(I)-chlorid, 65	202
5.4.58	[Tri(2-furyl)phosphan]gold(I)-chlorid, 66	203
5.4.59	[Tri(2-furyl)phosphan]gold(I)-acetat, 67	204
5.4.60	Methyl-tri(2-thienyl)phosphonium-iodid, 68	205
5.4.61	Methyl-tri(2-furyl)phosphonium-iodid, 69	205
5.5	RÖNTGENEXPERIMENTALTEIL	206
5.6	THEORETISCHE BERECHNUNGEN	213
5.6.1	Methoden	213
5.6.2	Koordinaten	213
6	DANK	225
7	ZUSAMMENFASSUNG	226
8	LITERATUR	235
9	ANHANG: VERÖFFENTLICHTE TEILE DER VORLIEGENDEN DISSERTATION	255

Abkürzungen

Ac	Acetat
ACN	Acetonitril
AIBN	2,2'-Azo-bisisobutyronitril
AOE	Acetoxyethyl
Bu	Butyl
Bz	Benzyl
^c Hex	Cyclohexyl
DCM	Dichlormethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
h	Stunde
fur	2-Furyl
Hz	Hertz
LCR	<i>ligand coupling reaction</i>
Me	Methyl
MeOH	Methanol
Ph	Phenyl
Pik	Pikrat
ppm	<i>parts per million</i>
QP	Quadratische Pyramide
RT	Raumtemperatur
sof	<i>site occupation factor</i>
TBP	trigonale Bipyramide
Tf	Trifluormethansulfonat
THF	Tetrahydrofuran
tht	Tetrahydrothiophen
thi	2-Thienyl
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
tol	Tolyl
Tosyl	p-Toluolsulfonsäure
Tosylat	p-Toluolsulfonat
Vi	Vinyl
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i>

1 Einleitung

Vermutlich war elementarer Phosphor schon den arabischen Alchimisten und ebenso Paracelsus (1493-1541) bekannt.^[1] Die Entdeckung des Phosphors wird jedoch Henning Brand zugeschrieben, der beim Destillieren von Urin und Glühen des Rückstands weißen Phosphor erhielt.^[2] Es dauerte allerdings noch mehr als ein Jahrhundert, bis Lavoisier diesen Phosphor als Element erkannte.^[3]

Organophosphorverbindungen sind im engeren Sinn Verbindungen mit Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen. Der Begriff wird jedoch meist auch für die Ester der verschiedenen Phosphorsäuren verwendet. Die Basis für erste systematische Untersuchungen dieser Verbindungsklasse wurde im frühen 19. Jahrhundert geschaffen. Lassaigne berichtete 1820 von der Veresterung der *ortho*-Phosphorsäure,^[4] 1845 stellte Thénard eine Reihe von Phosphanen dar,^[5] später ebenso A. W. Hofmann.^[6] Letzterem gelang insbesondere 1872 erstmals die Synthese von Alkylphosphonaten.^[7]

In den folgenden Jahren dominierten A. Michaelis *et al.* und später A. E. Arbuzov *et al.* die Forschung auf diesem Gebiet. A. Michaelis und R. Kaehne^[8] berichteten, dass bei der Umsetzung von Phosphorigsäureestern mit Alkylhalogeniden die entsprechenden Phosphonsäureester entstehen. Diese Reaktion wurde von A. E. Arbuzov^[9] weiter untersucht, der zeigen konnte, dass sie von allgemeiner Bedeutung und auf andere Phosphorigsäureester übertragbar ist.

Die Beobachtung der toxischen Eigenschaften von Fluorphosphorsäurealkylestern durch W. Lange und G. v. Krüger^[10] führte in der Folgezeit zu einer intensiven Beschäftigung mit Alkylestern der Phosphorsäuren und der Entwicklung einer Vielzahl von Insektiziden und Nervengasen. Das erste kommerzielle Produkt dieser Verbindungsklasse, das Insektizid Parathion, kam 1944 auf den Markt.^[11]

Zu neuen Impulsen auf dem Gebiet der Phosphanchemie führte der Bericht von Reppe *et al.*,^[12] die zeigten, dass Phosphan-Nickel-Komplexe katalytische Aktivität bei der Tri- und Tetramerisierung von Acetylenen zeigen. Phosphane besitzen mittlerweile in der metallorganischen Katalyse eine dominierende Stellung als Liganden. Die Entwicklung hat, wie die Bemühungen um enantioselektive Katalysen mit chiralen Phosphanen zeigen,^[13] noch kein Ende gefunden.

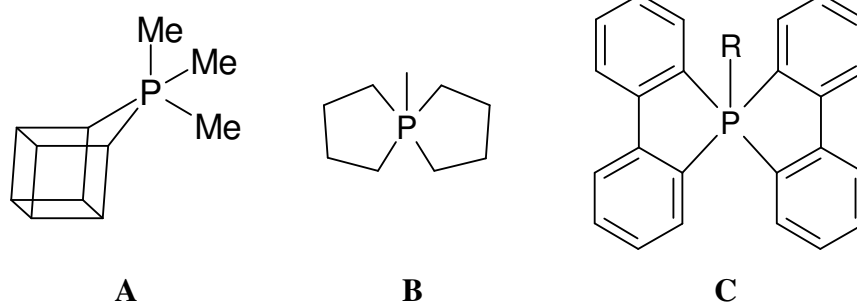
Mit den Pionierarbeiten von G. Wittig^[14,15] auf dem Gebiet der Phosphorchemie und der Phosphorylide wurde ein neues Kapitel der Organophosphorchemie aufgeschlagen. Wittigs Beiträge haben allgemein wesentlich zum Verständnis der Bindungsverhältnisse der Elemente der 15. Gruppe beigetragen. Große praktische Bedeutung hat die Olefinsynthese mittels Phosphoryliden erlangt.^[16] Viele Synthesen von Alkenen, darunter auch zahlreiche Naturstoffe, beinhalten als Schlüsselschritt eine Wittig- oder verwandte Reaktion.^[17] Im industriellen Maßstab wird diese Reaktion beispielsweise bei der Synthese von Vitamin A angewandt.^[18]

Weitere Meilensteine der Organophosphorchemie waren die Entwicklung des Konzeptes der Pseudorotation durch Berry,^[19] die Synthese des ersten optisch aktiven Phosphans durch Horner *et al.*,^[20] die Synthese von Verbindungen mit Kohlenstoff-Phosphor-Zweifachbindungen durch Yoshifuji *et al.*^[21] und mit Kohlenstoff-Phosphor-Dreifachbindung durch Becker *et al.*^[22] In jüngerer Zeit wurde weiterhin der Herstellung und Untersuchung der Struktur und Reaktivität von hypervalenten Organophosphorverbindungen viel Aufmerksamkeit gewidmet.^[23-25]

Organophosphorverbindungen werden nicht nur als Reagenzien in technischen Verfahren eingesetzt, sondern haben schon seit langer Zeit erhebliche wirtschaftliche Bedeutung als Produkte für Landwirtschaft, Industrie und private Haushalte erlangt. Auch wenn anorganische Phosphorverbindungen die kommerziellen Anwendungen dominieren und nur etwa 2 % der insgesamt genutzten Phosphormenge für Organophosphorverbindungen verbraucht werden, besitzen die organischen Verbindungen ein höheres Wertschöpfungspotential. Die Einsatzgebiete derartiger Verbindungen sind vielfältig: So werden sie u.a. als Pharmazeutika, Pflanzenschutzmittel, Kunststoffe, Schmier- und Hydrauliköle und Chemikalien zur Veredelung von Textilien verwendet.^[11,26-28]

2 Aufgabenstellung

Pentaorganylphosphorverbindungen mit fünf P-C-Bindungen sind nur unter speziellen Voraussetzungen zugänglich. Wegen der meist unvermeidlichen Ylidierungsreaktionen bei einfachen offenkettigen Alkylphosphonium-Salzen muss entweder im Substrat auf acide α -Protonen verzichtet oder durch hohe Ringspannung die Deprotonierung verhindert werden. Den ersten Weg beschritten Wittig und Rieber bereits im Jahr 1949 bei der Synthese des Pentaphenylphosphorans,^[15] die zweite Möglichkeit nutzten Turnblom und Katz im Jahr 1971 bei ihrer Synthese des Homocubylphosphorans **A**.^[29] Etwas später konnten dann Schmidbaur und Holl das bislang einfachste Pentaalkylphosphoran, das spirocyclische 5-Methyl-5-phosphaspiro[4.4]nonan, **B**, synthetisieren.^[30] Bei den kürzlich fortgeführten Arbeiten zur Synthese, Struktur und Reaktivität derartiger Spirophosphorane wurde auch deren Edukt, das Spirophosphonium-Ion, $[(C_4H_8)_2P]^{\oplus}$ untersucht.^[31] In Lösung liegt gemittelt aufgrund der intramolekularen Bewegung eine Struktur mit pseudo- D_{2d} -Symmetrie vor. Im Festkörper dagegen kann eine Vielzahl unterschiedlicher Konformationen fixiert sein. Ausgehend von diesen Vorarbeiten sollte nun die Geometrie des Spiro[4.4]nonan-Motivs – auch unter Zuhilfenahme von quantenchemischen Methoden – erstmals umfassend analysiert werden. Dabei galt es auch, weitere präparative und strukturelle Daten von Spiro[4.4]nonanen mit anderen Hauptgruppenelementen zu sammeln.



Um die Möglichkeit zur Synthese bisher unbekannter Pentaorganylphosphorane zu überprüfen, sollten außerdem entsprechende Vorstufen synthetisiert und deren Eignung zum Aufbau fünffach koordinierter Phosphorverbindungen getestet werden. Im Fokus des Interesses stand dabei zunächst die Darstellung eines Tetravinylphosphonium-Salzes, das als Ausgangsverbindung für das bisher hypothetische Pentavinylphosphoran fungieren sollte, welches seinerseits ein Bindeglied zwischen den Klassen der gut zugänglichen Pentaarylphosphorane und der nur in speziellen Fällen isolierbaren Pentaalkylphosphorane bilden könnte. Bei der

möglichen Strategie könnte man vom lange bekannten Trivinylphosphan ausgehen, das in einer Quaternierungsreaktion in die Phosphoniumstufe überführt werden sollte.^[32] Beim eingehenden Studium der Literatur zu Trialkenylphosphanen im Allgemeinen und von Trivinylphosphan im Besonderen fällt der geringe Wissensstand über derartige Systeme auf.^[33,34] So gibt es nur eine kleine Anzahl an Trivinyl-Phosphorverbindungen und entsprechend sind nur wenige spektroskopische und keine strukturellen Daten veröffentlicht worden. Da es sich bei Trivinylphosphan um eines der einfachsten homoleptischen Phosphane handelt, und nicht zuletzt wegen der Bedeutung von Phosphanen in der Komplexchemie, ist dies insbesondere deshalb überraschend, weil sich aufgrund der Vinylgruppen mit ihren speziellen sterischen und elektronischen Eigenschaften besondere, nicht typische Struktur motive und Reaktivitäten zeigen sollten. Aus diesem Grund wurde hier neben der Synthese eines Tetravinylphosphonium-Salzes auch die Reaktivität des Trivinylphosphans näher betrachtet und die analytischen und strukturellen Daten der synthetisierten Verbindungen ermittelt.

Heteroaryl liganden kamen bisher nur bei den spirocyclischen Organyl-bis(2,2'-biphenylyl)phosphoranen, **C**, als singuläre, fünfte Substituenten zum Einsatz. Weder vom Phosphor noch vom Arsen wurden homoleptische, pentakoordinierte Verbindungen mit derartigen Gruppen synthetisiert.^[35,36] Daher sollte als weiterer Schwerpunkt die Eignung von Heteroaryl liganden zur Bildung von Heteroarylphosphoranen und -arsoranen überprüft werden. Zu diesem Zweck wurden unterschiedliche Phosphor(V)- und Arsen(V)-Vorstufen synthetisiert, charakterisiert und auf ihre Brauchbarkeit zur Darstellung von Phosphoranen bzw. Arsoranen hin getestet. Als aussichtsreiche Heteroarylsubstituenten boten sich dabei die 2-Thienyl- und die 2-Furylgruppe an, als nützliche *Precursoren* Verbindungen des Typs $[R_4M]X$, $[R_3MX]X$ und $R_3M=NR'$ ($M = P, As$; $R = \text{Heteroaryl}$; $R' = \text{Tosylat}$; $X = \text{Halogen}$).^[15,37,38] Ausgangspunkt für deren Darstellung waren wieder die entsprechenden tertiären Phosphane und Arsane. Auch hier galt wieder, dass – mit der Ausnahme des Tri(2-furyl)phosphans – die Literatur über derartige Phosphane und Arsane überschaubar ist und sehr selten strukturelle Daten vorliegen. Von Interesse war daher u.a., ob die Heteroatome der Thienyl- bzw. Furylgruppen bei Komplexierungen als weitere Bindungsstellen fungieren können. Aus diesem Blickwinkel sind diese Phosphane/Arsane potentielle tetradentate Liganden mit räumlich eng beieinander liegenden Donorzentren, die entweder chelatisierend oder verbrückend wirken können. Wegen der hohen Thiophilie von Au(I)-Verbindungen bot sich

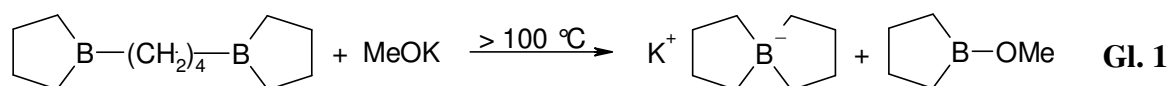
eine strukturelle Untersuchung von Heteroarylphosphan- und arsan-Gold(I)-Modellkomplexen an.

3 Bisheriger Kenntnisstand

3.1 Spiro[4.4]nonan-Verbindungen von Hauptgruppenelementen

Über eine Synthese von 5-*E*-Spiro[4.4]nonanen ist für die Elemente E = B, C, Si, Sn, Ge, Pb, N und P berichtet worden. Beispiele mit den schwereren Homologen der 3. und 5. Hauptgruppe sind nicht bekannt. In keiner der Studien wurde eine Festkörper- oder Gasphasenstruktur vorgestellt, ebenso wenig wurden Überlegungen zur Konformation des Spiro[4.4]systems angestellt. Nichtsdestoweniger soll hier ein kurzer Überblick über die bisher veröffentlichte Literatur zu diesem Thema geben werden.

Über das 5-*Borata*-spiro[4.4]nonan gibt es von Köster *et al.* eine kurze Mitteilung, jedoch ohne konkrete Vorschrift oder analytische Daten.^[39] Die Reaktion des 1,4-Bis(borolan-1-yl)butans mit Kaliummethanolat soll beim Erhitzen auf 100-150 °C das Kalium-bis(1,4-butandiyl)borat und 1-Methoxyborolan liefern (Gl. 1).^[39] Das als Edukt verwendete Trialkylboran erhält man durch Hydroborierung von Butadien mit Diboran im Verhältnis 3:2,^[40-42] wobei sich jedoch sowohl das 1,4- wie auch das 1,3-Addukt bilden, die destillativ nicht zu trennen sind. Durch thermische Behandlung kann das 1,3-Addukt in eine Form überführt werden, die eine Isolierung des 1,4-Bis(borolan-1-yl)butans ermöglicht.^[41,42]



Brown *et al.* berichten vom 5-*Borata*-spiro[4.4]nonan-anion als möglichem Zwischenprodukt bei der Umsetzung von 1-Methoxyborolan mit Butandiyl-1,4-dimagnesiumdibromid und anschließender wässriger Aufarbeitung.^[42] Außerdem wird in einer Patentschrift von der Synthese aus NaBF₄ und der Di-Grignard-Verbindung von 1,4-Dichlorbutan berichtet, wobei allerdings weder präparative noch analytische Angaben gemacht werden.^[43]

Für die Synthese des 5-*Carba*-spiro[4.4]nonans wird Cyclopentadien zu einer Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak gegeben und anschließend mit 1,4-Dibrombutan versetzt. Nach Isolierung des Spiro[4.4]nona-1,3-diens wird dieses katalytisch hydriert.^[44] Neben der

Ermittlung spektroskopischer^[45] und thermodynamischer Daten^[46] wurden die Reaktivität^[47] und die Möglichkeit katalytischer Isomerisierungen untersucht.^[48] Außerdem wurden eine Vielzahl an Verbindungen mit einem Spiro[4.4]nonan-Grundgerüst dargestellt, die sich zum Teil auch in das Spiro[4.4]nonan überführen lassen.^[49] Eine ausführliche Diskussion zur Bindungsdeformation am Spirokohlenstoffatom bei Molekülen mit einer Spiro[4.4]nonan-Substruktur wurde von Luef *et al.* angestellt.^[50] Theoretische Studien wurden zur Höhe der Ringspannung^[51] von Spiroverbindungen und zu einer möglichen Spirokonjugation^[52] des hypothetischen 1,4,6,9-Spiro[4.4]nonatetrayl-Radikals unternommen.^[53]

Der erste Schritt bei der Darstellung des 5-Sila-spiro[4.4]nonans ist meist die Isolierung einer Sila-cyclopentan-Spezies (C_4H_8)SiX₂, die z.B. aus SiCl₄ und XMg(C₄H₈)MgX (X = Hal) erhalten werden kann. Durch weitere Umsetzung mit einem 1,4-Di-Grignard- oder 1,4-Dilithio- butan wird die Spiroverbindung erhalten.^[54,55] Als Siliciumquelle kann auch das Natriumtris(phenylen-1,2-diolato)silikat fungieren.^[56] In hohen Ausbeuten verläuft die elektrochemische Herstellung aus SiCl₄ und 1,4-Dibrombutan.^[57] Die homologen 5-E-Spiro[4.4]nonane (E = Ge,^[58] Sn, Pb^[59]) werden im Allgemeinen durch Reaktion der Tetrahalogenide EX₄ oder anderer vierwertiger Vorstufen mit den Di-Grignard-Verbindungen aus 1,4-Dihalogenbutanen hergestellt. Im Fall des Bleis kam auch PbCl₂ zum Einsatz.^[60] Es liegen zwar umfangreiche präparative^[61] und analytische Studien (Massenspektrometrie,^[62,63] IR- und NMR-Spektroskopie^[59,64]) vor, aber es wurde bisher weder eine Gasphasen- noch eine Festkörperstruktur aufgeklärt.

5-Azonia-spiro[4.4]nonan-bromid, **14**, wurde erstmals 1916 von Braun durch die Umsetzung von Pyrrolidin mit 1,4-Dibrombutan in alkalischer, wässriger Lösung dargestellt.^[65] Neben verbesserten Vorschriften^[66-68] folgten Untersuchungen zur Bestimmung von thermodynamischen (v.a. in Lösung)^[69,70] und spektroskopischen^[68,71] Daten. Außerdem wurde das Kation als möglicher Acetylcholin-Antagonist getestet^[66,70,72] und fand Verwendung als Gegenion für die Kristallisation von Bis(phosphino)boraten^[73] und für spezielle katalytische Reaktionen,^[74,75] was u.a. zu einer überraschend hohen Aktivität einer Ruthenium-katalysierten Kupplungsreaktion führte.^[75] Die Polymerisation von N,N-Diallylpyrrolidinium-bromid führt zu einem Polymer mit 5-Azonia-spiro[4.4]nonanen als Wiederholungseinheit.^[76]

Das 5-*Phosphonia*-spiro[4.4]nonan-Kation bildet sich bei der Umsetzung von rotem Phosphor mit 1,4-Diodbutan bei Anwesenheit von 10 % Iod.^[77] Durch Metathesereaktionen wurde eine Reihe von Salzen dargestellt.^[77,30] Das Ylid kann durch Deprotonierung in α -Position als Intermediat erzeugt, aber nicht isoliert werden.^[78,79] Bei alkalischer Hydrolyse entsteht "Butylphospholan-oxid."^[79] Außerdem stellt das Chlorid-Salz die Vorstufe für das bisher einfachste Pentaalkylphosphoran, das 5-Methyl-5-phospha-spiro[4.4]nonan dar (vgl. Kp. 3.5.7).

3.2 Alkenyl-Phosphor-Verbindungen

Es gibt eine schier unüberschaubare Anzahl an Publikationen über *Trialkyl-* und *Triarylphosphane* und deren Komplexe.^[80-83] Dagegen ist die Literatur über *Trialkenylphosphane* und *-arsane* noch sehr beschränkt.^[33,34] Dies gilt insbesondere auch für *Trivinylphosphan* und *-arsan* als den einfachsten Vertretern dieser Gruppe. Beide Verbindungen wurden erst 1957 (über 100 Jahre nach der erstmaligen Synthese von *Trialkyl-* und *Triarylphosphanen* durch Thénard^[5]) von Maier, Seyferth, Stone, Kaesz und Rochow hergestellt.^[32] Die Autoren bestimmten die wichtigsten physikalischen Daten und führten auch einige einfache Reaktionen wie die Oxidation durch Halogene, Quaternierungen durch Alkylhalogenide, Ligandenaustausch mit Trihalogeniden und Komplexierungen von Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen durch.^[32,84,85] So erhielt man Metall-Komplexe des Platins,^[84] Eisens^[86,87] und Kobalts,^[88,89] aber in keinem Fall wurde bisher deren Festkörperstruktur aufgeklärt. Über die Reaktivität des *Trivinylphosphans* ist bisher nur vereinzelt berichtet worden: So gibt es Veröffentlichungen über die *Hydrophosphorylierung*^[90-93] und *Hydrosulfurierung*^[94] der Verbindung sowie über ihren Einsatz in einer *Templatsynthese* zur Herstellung eines *Phosphamakrocyclus*.^[86,87]

Trivinylphosphan wurde ursprünglich nach der Grignard-Methode durch die Reaktion von PCl_3 mit *Vinylmagnesiumchlorid* oder *-bromid* dargestellt.^[32,84,85,91,94] Die Synthese mittels *Vinylnatrium* oder *-kalium* ist in einem Patent beschrieben,^[95] der direkte Weg ausgehend von elementarem Phosphor (via *Kaliumphosphid*) und *Acetylen* wurde von russischen Chemikern erprobt.^[96] Diese Methoden haben gemeinsam, dass sie sorgfältige Reaktionskontrolle erfordern und nur geringe Ausbeuten liefern.^[84,85]

Durch die Aufnahme der Raman- und IR-Spektren konnten Aussagen über die Molekülstruktur gewonnen werden.^[97-101] So gehen Davidson *et al.* in allen Aggregatzuständen von einer C_3 -Symmetrie des *Trivinylphosphans* aus.^[98] Durig *et al.* wiederholten die Raman- und IR-Untersuchungen, kamen jedoch zu dem Ergebnis, dass in flüssiger Phase mindestens zwei unterschiedliche Konformere mit einer niedrigeren Symmetrie als C_3 vorliegen müssen.^[97] Sie stützten ihre experimentellen Ergebnisse durch *ab-initio*-Rechnungen ab, bei denen die Geometrien von sieben möglichen Konformeren optimiert und deren Energien verglichen

wurden. Zu diesem Zweck wurden vier verschiedene Orientierungen der Vinylgruppe in Betracht gezogen und miteinander kombiniert. Die unterschiedlichen Ausrichtungen werden durch den Torsionswinkel τ zwischen dem freien Elektronenpaar am Phosphoratom und der Ebene, die durch die Vinylgruppe und das Phosphorzentrum aufgespannt wird, unterschieden. In diesem Zusammenhang ist τ für eine *cis*- oder *trans*-Konformation 0° bzw. 180° , während für eine *gauche*- oder *skew*-Orientierung $\tau \approx 150^\circ$ bzw. $\tau \approx 90-100^\circ$ gilt. Als stabilstes Isomer wurde das C_1 -symmetrische *cis/cis/skew*-Konformer identifiziert, gefolgt von der nur wenig energiereicheren *cis/cis/cis*-Form (C_{3v}). Auch die *gauche/gauche/gauche*- und *cis/skew/skew*-Isomeren (C_3 und C_s) liegen in einem Energiebereich, der eine Anwesenheit dieser Molekülgeometrien in flüssiger und Gasphase bei Raumtemperatur wahrscheinlich macht. Energetisch sehr ungünstig sind dagegen die *trans/trans/trans*-, *skew/skew/skew*- und *cis/cis/trans*-Konformationen (C_{3v} , C_3 und C_s).^[97]

In einer weiteren Veröffentlichung wurde die Inversionsbarriere des Trivinylphosphans berechnet und mit denen anderer, v.a. cyclischer und polycyclischer, tertiärer Phosphane verglichen.^[102] Die Inversionsbarriere des Vi_3P weicht mit 29.1 kcal/mol nicht wesentlich von der des PH_3 , die mit 33.7 kcal/mol angegeben wird, ab.

3.3 Tetravinyl-Verbindungen von Hauptgruppenelemente

Die Tetravinyl-Verbindungen Vi_4E der Elemente der 4. Hauptgruppe wurden als erste Vertreter dieses Typs dargestellt.^[103-107] Von den Elementen der 3. Gruppe ist lediglich das Tetravinylborat-Anion $[\text{Vi}_4\text{B}]^-$ bekannt,^[108] während mit Elementen der 5. Hauptgruppe noch keinerlei Beispiele erhalten wurden. Berichte über die Darstellung von $[\text{Vi}_4\text{P}]\text{Br}$ aus Vi_3P und Vinylbromid wurden später korrigiert.^[85]

Für Tetravinyl-Verbindungen Vi_4E sind Geometrien mit acht unterschiedlichen Punktgruppen denkbar, die ihrerseits wiederum mehrere Orientierungen der Vinylgruppen zulassen (Abb. 1).^[109] Die D_{2d} -Konformation repräsentiert die höchste erreichbare Symmetrie. Alle anderen Geometrien können daraus durch Drehen von Vinylgruppen um einen Winkel ϕ generiert werden. Für die Punktgruppen D_{2d} und C_s sind jeweils zwei, für C_{2v} nur eine und für die übrigen (S_4 , D_2 , C_2 und C_1), abhängig von ϕ , unendlich viele Konformationen möglich. Aus sterischen Gründen scheiden aber die $D_{2d}(\text{ii})$, $C_s(\text{ii})$, C_{2v} und C_s -Isomere aus, da bei ihnen ϕ für die Vinylgruppen eines Paares 180° beträgt und die Substituenten daher einander zugewandt sind. Für die C_1 -Symmetrie ist in Abb. 1 die plausibelste Orientierung abgebildet.

Für die Tetravinyl-Verbindungen aller Elemente der 4. Hauptgruppe liegen die $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und Raman-Daten vor.^[99,110,111] Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen Aufspaltungen höherer Ordnung.^[110] Anhand der IR- und Raman-Spektren, die untereinander sehr ähnlich sind, schlagen die Autoren eine C_s - oder C_i -Symmetrie für die Molekülgeometrie aller fünf Vi_4E -Verbindungen ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) vor.^[111] Daneben wird in einer weiteren Veröffentlichung die D_{2d} -Symmetrie des Vi_4Si bevorzugt.^[112]

Autoren diese favorisieren.^[109] Beim Vi_4Sn -Molekül sprechen die Ergebnisse der Elektronenbeugungsstudie ebenfalls für eine S_4 -Geometrie.^[116] Alle Strukturen mit C_1 -Geometrien haben gemeinsam, dass bei Vernachlässigung einer bestimmten Vinylgruppe die anderen drei eine *gauche/gauche/gauche*-Konformation bilden und das Molekül damit eine dreizählige Rotationsachse erhält.

Von Vi_4C ^[117] und Vi_4Si ^[118] wurden ergänzend Photoelektronenspektren aufgenommen, für deren Interpretation die Autoren auf das Konzept der sog. Spirokonjugation zurückgreifen. Dabei handelt es sich um Wechselwirkungen zwischen aufeinander senkrecht stehenden π -Systemen, die über ein sp^3 -Zentrum hinweg wirken. Dieses Modell wurde für ungesättigte Spirosysteme entwickelt, deren Spiroatome ausschließlich von Substituenten mit Doppelbindungen umgeben sind.^[52] Dazu muss für die Tetravinyl-Verbindungen zwingend eine D_{2d} -Struktur angenommen werden, was im Licht der oben aufgeführten Ergebnisse ausgeschlossen werden kann.

Für das Tetravinylmethan wurden zusätzlich *ab-initio*-Rechnungen durchgeführt, nach denen die Konformation mit S_4 -Symmetrie energetisch etwas günstiger liegt als die C_1 -Konformation.^[113] Als Grund für das Ausbleiben einer höheren Symmetrie in der Festkörperstruktur des Vi_4C werden weniger Packungseffekte als vielmehr entropische Gründe verantwortlich gemacht: die S_4 -Konformation wird in die gefundene C_1 -Form überführt, wenn auch nur eine der Vinylgruppen verdreht wird. Da dies für alle vier Vinylgruppen gilt, ist die Fixierung in der C_1 -Symmetrie besonders wahrscheinlich.

3.4 Heteroaryl-phosphor- und -arsenverbindungen: Tri(2-thienyl)- und Tri(2-furyl)phosphan und -arsan

Heteroaryl-substituierte Verbindungen des Phosphors wie Tri(2-thienyl)- und Tri(2-furyl)phosphan können als homologe Verbindungen sowohl des Triphenyl- als auch des Tri-vinylphosphans gelten. Wegen des teilweise aromatischen Charakters der Heterocyclen und der damit gegebenen Verwandtschaft zu den Arylphosphoranen erscheint die Synthese eines Penta(heteroaryl)phosphorans aussichtsreich.

2-Thienyl-dichlorphosphan war die erste Verbindung, bei der die Einführung einer Thienylgruppe direkt am Phosphorzentrum gelungen ist.^[119] Tri(2-thienyl)phosphan wurde erstmals von Issleib und Brack Ende der 1950er Jahre dargestellt,^[120] gefolgt vom Tri(2-furyl)phosphan, das 1966 von japanischen Chemikern synthetisiert werden konnte.^[121] Es folgten umfangreiche präparative,^[193,120,122-124] kinetische^[125-131] und spektroskopische Untersuchungen.^[132-138] Ein Vergleich von Verbindungen mit Phenyl-, 2-Thienyl- und 2-Furyl-Substituenten zeigte bezüglich der elektronischen Effekte wesentliche Unterschiede.^[120,122,123] Beispielsweise ergeben sich für Wittig-Reaktionen mit Alkyli- den-tri(2-furyl)- und -tri(2-thienyl)phosphoranen deutlich unterschiedliche Z/E-Selektivitäten im gegenseitigen Vergleich sowie zum Phenyl-Homologen.^[126,127] Auch als Komplexligand zeigt Tri(2-furyl)phosphan bei Metall-katalysierten Kupplungsreaktionen eine wesentlich höhere Aktivität als konventionelle Liganden, was auf die leichtere Dissoziation des Phosphans vom Metallzentrum zurückgeführt wird.^[125,139,140] Bei Tri(2-thienyl)phosphan wird hingegen keine wesentliche Erhöhung der Katalysatoraktivität festgestellt.^[139] Die Donorstärke der Phosphane nimmt in der Reihenfolge Phenyl > 2-Thienyl > 2-Furyl ab, wobei das Tri(2-furyl)phosphan unter allen bisher untersuchten Arylphosphanen die höchste Akzeptorwirkung aufweist.^[126,124,129,130,135,138] Diese Beobachtungen lassen sich zwanglos durch die d(π)-p(π)-Wechselwirkungen des (Hetero)aren-Systems mit dem Phosphorzentrum erklären.^[129,123,132,135] Von Tri(2-thienyl)phosphan sind besonders viele Komplexe gut untersucht,^[124,141] während die Zahl beim Tri(2-furyl)phosphan noch überschaubar ist.^[142,143] Tri(2-thienyl)- und Tri(2-furyl)arsan wurden erstmals 1935 bzw. 1948 durch Reaktion von 2-Thienyl- bzw. 2-Furyl-quecksilber-chlorid mit AsCl₃ dargestellt.^[144-147] Zwar gibt es eine Mitteilung über die Struktur von Tri(2-thienyl)arsan-oxid, aber über die Reaktivität und Donoreigenschaften gegenüber Übergangs- und Hauptgruppenmetallen ist wenig bekannt.^[148]

Von Tri(2-thienyl)stiban sind erst kürzlich die Molekülstrukturen sowohl des freien Donors als auch eines Silberkomplexes veröffentlicht worden.^[149]

3.5 Hypervalente Verbindungen der Elemente der Gruppe 15

3.5.1 Geschichte

Die Geschichte von Verbindungen mit fünffach koordinierten Elementen der Gruppe 15 reicht lange zurück. Nachdem die ersten pentakoordinierte Verbindungen aufgefunden worden waren (z.B. PF_5), wurde in der Folge versucht, auch Synthesen für andere Spezies mit fünf kovalenten Bindungen ($E = \text{N bis Bi in } \text{EX}_5$) zu entwickeln. Schon 1862 wollte Cahours Pentamethylarsoran aus der Reaktion von Tetramethylarsonium-iodid mit Dimethylzink dargestellt haben.^[150] Lachman versuchte 1896 vergeblich, Pentaethylstickstoff aus Tetraethylammonium-iodid und Diethylzink herzustellen.^[151] 20 Jahre später wurde von Kossel,^[152] Lewis^[153] und Langmuir^[154] die Oktettregel vorgestellt, die die Existenz von fünf kovalenten Bindungen um ein Stickstoffzentrum kategorisch auszuschließen schien. Davon unbeeindruckt versuchten später Staudinger und Mayer^[155] und auch andere,^[156] Pentaorganylstickstoffverbindungen herzustellen. Im Zuge der schrittweisen Aufgabe der strikten Anwendung der Oktettregel und der Einführung des Konzepts der „hypervalenten Bindung“ (s. Abschnitt 3.5.2) wurde von Hellwinkel und Seifert^[157] 1972 nochmals ein – wiederum erfolgloser – Versuch unternommen, durch Umsetzung von Bis(2,2'-biphenylyl)ammonium-iodid mit Phenyl- oder Methyllithium Verbindungen mit pentakoordinierten Stickstoffatomen herzustellen. Versuche mit analogen Phosphor-, Arsen- und Antimonverbindungen waren dagegen schon erfolgreich gewesen.

3.5.2 Bindungsverhältnisse und Molekülgeometrie von Verbindungen mit hypervalenten, fünffach koordinierten Elementen

Nach einer Definition von J. I. Musher sind hypervalente Verbindungen Moleküle oder Ionen von Elementen der Gruppen 15-18, die innerhalb einer Valenzschale formal mehr als acht Elektronen enthalten.^[158] Um nicht energetisch hoch liegende *d*-Orbitale für eine Beschreibung der Bindungen heranziehen zu müssen, wurde von Pimentel und Rundle auf Basis der MO-Theorie das Konzept der Drei-Zentren-Vier-Elektronen-Bindung (3c-4e) entwickelt.^[159,160] Die Energielücke zwischen den $n(sp)$ und $n(d)$ -Orbitalen ist für diese Elemente zu groß, als dass die *d*-Orbitale in Betracht gezogen werden müssen, was auch spätere *ab*-

initio-Rechnungen bestätigten.^[161,162] Die Anzahl der Orbitale am Zentralatom ist deshalb für die Aufnahme aller Elektronen der Donororbitale der Substituenten zu gering. Im Modell der 3c-4e-Bindungen werden die überschüssigen Elektronen auf die Liganden aufgeteilt. Die Partneratome erhalten so eine Formalladung von -0.5, das Zentralatom eine von +1.0. Damit ist die 3c-4e-Bindung in der Peripherie eine elektronenreiche Bindung.^[162]

In Abb. 2 ist das MO-Teilschema der apicalen Bindungen von Phosphorpentafluorid, der einfachsten und wohl am längsten bekannten hypervalenten Verbindung des Phosphors, dargestellt.^[23]

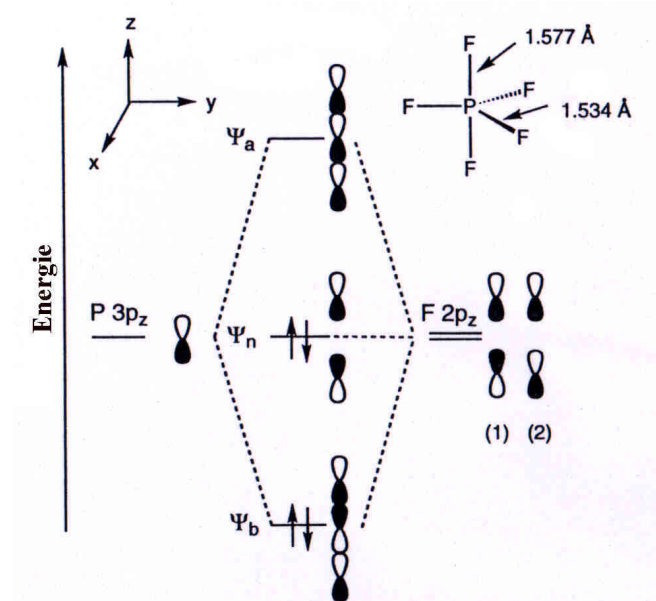


Abb. 2: MO-Schema der apicalen Bindungen von PF_5 .^[23]

Daneben existieren auch andere Vorstellungen zur Natur der Bindungen in hypervalenten Verbindungen, bei denen z.B. Resonanzstrukturen, an denen vier kovalente und zusätzlich ionische Bindungen beteiligt sind, kombiniert werden.^[163] Diese und weitere Modelle^[164] haben gemeinsam, dass sich in der Valenzschale des hypervalenten Zentrums nie mehr als 8 Elektronen befinden und daher die Oktettregel streng befolgt wird. Kürzlich veröffentlichte Ergebnisse vergleichen quantenchemische Berechnungen hypervalenter und nicht hypervalenter Verbindungen und schlussfolgern, dass sich die Bindungen in beiden Molekülklassen nicht wesentlich voneinander unterscheiden.^[165] Demnach können die Valenzschalen der Zentralatome – insbesondere bei Molekülen mit geringer Elektronegativitätsdifferenz der beteiligten Atome – durchaus mehr als 8 Elektronen beherbergen, während die Zahl der Elektronen bei elektronegativen Liganden das Oktett unterschreiten kann.

Pentakoordinierte Verbindungen weisen zum größten Teil eine trigonal-bipyramidale Struktur auf (TBP). Nach dem Modell von Pimentel und Rundle sind die an den äquatorialen Bindun-

gen beteiligten Orbitale des Zentralatoms sp^2 -hybridisiert und an Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen (2c-2e) beteiligt, die apicalen p_z -Orbitale an 3c-4e-Bindungen. Apicale Bindungen sind länger und schwächer als äquatoriale. Außerdem sind sie stärker polarisiert, da die negative Partialladung auf den beiden apicalen Substituenten lokalisiert ist. Elektronenziehende Substituenten bevorzugen daher meist die apicale Position. Diese Eigenschaft wird auch als Apicophilie bezeichnet.^[23]

Der Positionsaustausch in pentakoordinierten Verbindungen ist nur mit einem geringen Energieaufwand verbunden, weshalb sich derartige Verbindungen durch eine hohe Beweglichkeit der Liganden auszeichnen.^[166] Als Beschreibungen werden der Berry- und der Turnstile-Mechanismus vorgeschlagen. Bei der Berry-Pseudorotation wird eine quadratische Pyramide (QP) als Übergangszustand durchlaufen.^[19,167] Beide Geometrien – die TBP und QP – unterscheiden sich energetisch nur wenig,^[168,169] was zu einer hohen Frequenz des Positionswechsels führt. Daher ist es nicht überraschend, dass neben der trigonal-bipyramidalen, v.a. bei den höheren Homologen, auch eine quadratisch-pyramidale Koordination als Grundzustand gefunden wird. Dennoch gibt es für Phosphor als Zentralatom nur wenige spezielle Beispiele, bei denen eine QP realisiert ist.^[170,171] Dabei handelt es sich meist um spirocyclische Verbindungen, die sich formal aus zwei, jeweils am Phosphoratom gebundenen Molekülen Brenzcatechin aufbauen lassen.^[172] Als Sonderfall dürfen wohl die quadratisch-pyramidale Struktur des $\{P[Au(PPh_3)]_5\}^{2\oplus}$ -Dikations^[171] und des Ph_5Sb gelten.^[173,174] Da in der Festkörperstruktur des $Ph_5Sb \cdot \frac{1}{2}C_6H_{12}$ wieder eine TBP vorliegt, kann man davon ausgehen, dass diese ungewöhnliche Geometrie durch Packungseffekte verursacht wird.^[175] Für einzählige Liganden existiert ansonsten kein weiteres Beispiel derartiger Koordination beim Antimon. Von Bismut sind ebenfalls beide Konfigurationen bekannt (z.B. liegt Ph_5Bi im Festkörper als QP vor,^[176] während $(2-FC_6H_4)_2Bi(tol)_3$ eine TBP bildet^[168]), aber in der Mehrzahl der Fälle ist das Bismutzentrum quadratisch-pyramidal koordiniert.^[177]

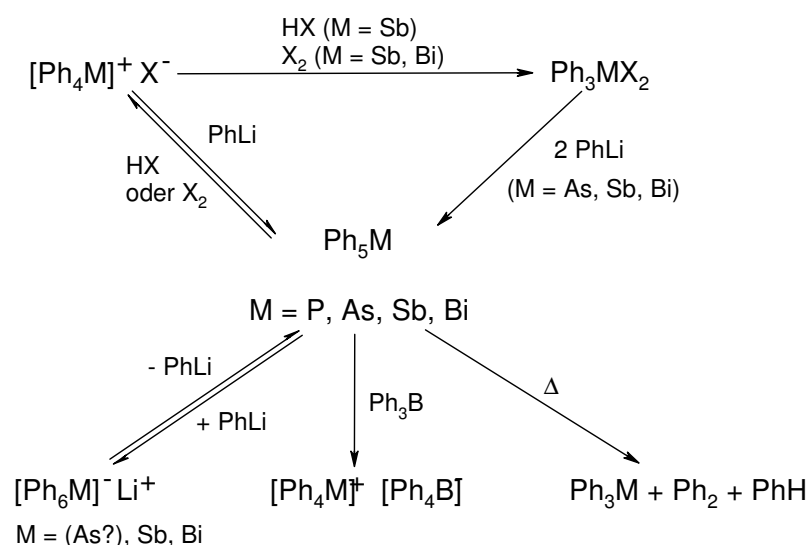
3.5.3 Pentaaryl-Verbindungen der Elemente P, As, Sb, Bi

3.5.3.1 Darstellung von Pentaphenyl-Verbindungen der Elemente P, As, Sb, Bi

Nachdem sich aus den früheren Experimenten abgezeichnet hatte, dass fünffach koordinierte Verbindungen des Stickstoffs nicht realisierbar sind, verlagerten sich die synthetischen Aktivitäten weitgehend auf die Chemie der schwereren Homologen Phosphor, Arsen, Antimon und Bismut.

Wittig *et al.* erkannten, dass die α -Protonen von Tetraalkylphosphonium-Verbindungen deutlich acide sind und deshalb bei der Umsetzung mit Lithiumorganyle die entsprechenden Ylide entstehen.^[15] Aus diesem Grund setzten sie für die Synthese pentakoordinierter Verbindungen folgerichtig Tetraarylphosphonium-Salze ein, deren Kationen keine aciden α -Wasserstoffatome besitzen. Aus der Reaktion von Phenyllithium mit Tetraphenylphosphonium-Salzen erhielten sie so Pentaphenylphosphoran als erste Phosphorverbindung mit fünf kovalenten Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen.^[15]

Analog konnten bald auch Pentaphenylarsoran,^[178] Pentaphenylstiboran^[178] und Pentaphenylbismuthoran^[179] hergestellt werden. Ph_5P und Ph_5As bilden im Festkörper eine TBP,^[180,181] während Ph_5Sb und Ph_5Bi als QP vorliegen.^[173,174,176]

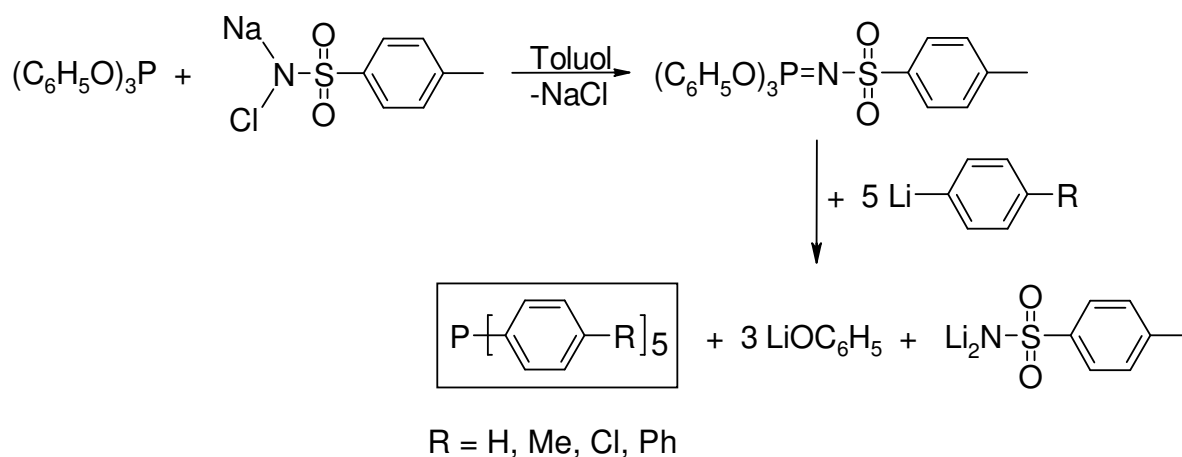


Schema 1: Synthesen und Reaktionen von Pentaphenyl-Verbindungen der Elemente der Gruppe 15.^[182]

Schema 1 gibt eine Übersicht über die Darstellung und die Reaktionsmöglichkeiten von Pentaphenylpentelen. Interessant ist insbesondere die einwandfrei bestätigte Synthese von Hexaphenylbismuthat und Hexaphenylantimonat durch Umsetzung mit Phenyllithium.^[178] Das Anion in der Festkörperstruktur der Verbindung $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{BiPh}_6] \cdot 2\text{THF}$ ist oktaedrisch koordiniert.^[183] Die Existenz des Hexaphenylarsenats ist hingegen nicht gesichert.^[184]

3.5.3.2 Pentaaryl-Verbindungen des Phosphors

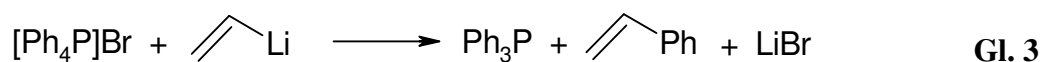
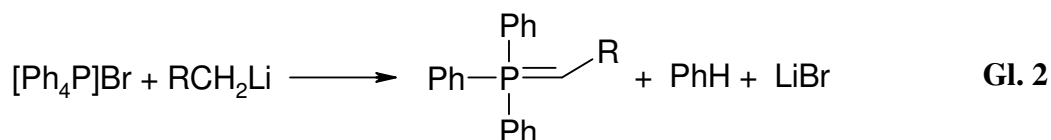
Die meisten Darstellungsmethoden für Pentaarylphosphorane sind mehrstufig. Ein Triarylphosphan wird dazu zunächst in ein Tetraarylphosphonium-Salz,^[15] ein Triarylphosphonium-*N*-methyl-*N*-phenyl-immonium-Salz^[37] oder ein Triarylphosphan-tosylimin^[185] überführt, die jeweils mit einer Aryllithium-Verbindung das entsprechende Phosphoran ergeben. Im Jahre 1971 wurde von M. Schlosser *et al.* eine Synthese vorgeschlagen, bei der alle fünf Phosphor-Aryl-Bindungen in einer einzigen Reaktion gebildet werden.^[186] Dazu wird Triphenoxyphosphan-tosylimin (aus Triphenylphosphit und Chloramin T) mit fünf Äquivalenten eines Lithiumaryls behandelt (Schema 2). Bei dieser Strategie ist es außerdem von Vorteil, dass auf die Verwendung von risikoreichen organischen Aziden verzichtet werden kann.



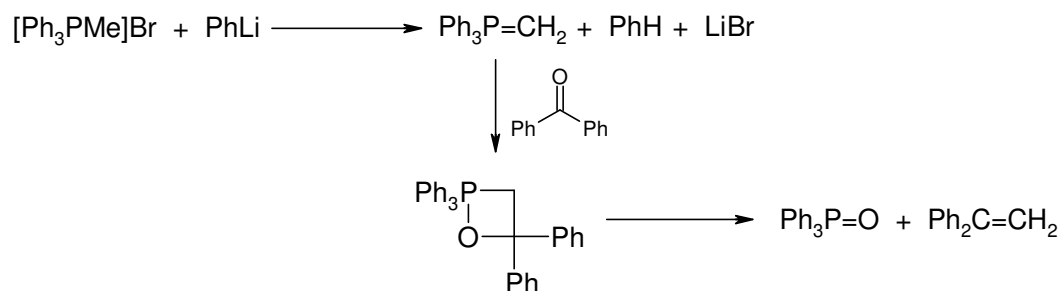
Schema 2: Darstellung von Phosphoranen nach Schlosser *et al.*^[186]

3.5.4 Hypervalente Übergangszustände und Zwischenprodukte bei Reaktionen mit Phosphonium-Kationen

Bei der Reaktion von Tetraphenylphosphonium-Salzen ($R = R' = \text{Ph}$) mit Alkylolithium-Verbindungen entsteht nicht das entsprechende Alkyltetraphenylphosphoran, sondern ein Alkylidentriphenylphosphoran, für das auf Vorschlag von Wittig der Begriff Ylid geprägt wurde (Gl. 2).^[14,187,188] Bei der Umsetzung mit Vinylolithium entstehen dagegen Triphenylphosphan und Styrol (Gl. 3).^[188,189] Für beide Reaktionen wird ein pentakoordinierter Übergangszustand angenommen.^[14,189]

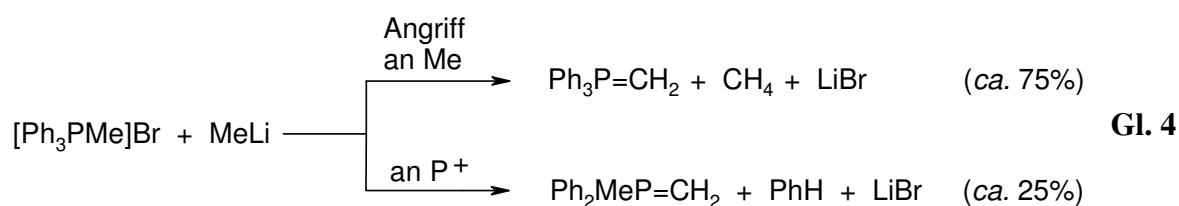


Wenn man umgekehrt versucht, Alkyltriphenylphosphonium-Salze ($R = \text{Ph}$, $R' = \text{Me}$) mit Phenyllithium zu arylieren, um Alkyltetraphenylphosphoran zu erhalten, entsteht ebenfalls das Alkylidentriphenylphosphoran.^[14] Diese Reaktion führte zur Entdeckung der Wittig-Olefinierung, als es nach Zugabe von Benzophenon zu einer Übertragung einer Methylengruppe kam. Als Zwischenprodukt formulierte Wittig das pentakoordinierte Oxaphosphetan,^[14] analog zu dem von Staudinger wesentlich früher publizierten Mechanismus der Reaktion von Phosphanimiden mit Kohlendioxid (Schema 3).^[190] Schließlich konnten Vedejs *et al.* durch NMR-Spektroskopie bei einer typischen Wittig-Reaktion das $1,2\lambda^5$ -Oxaphosphetan als Zwischenprodukt detektieren. Die Autoren fanden keinen Hinweis auf das ebenfalls diskutierte Betain.^[191] Obwohl diese Verbindungen normalerweise sehr instabil sind und beim Erwärmen in Alkene und Phosphanoxide zerfallen, ist es gelungen, einige stabilisierte Oxaphosphetane zu isolieren und teilweise auch durch eine Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren.^[192,193] Werden beispielsweise die Phenylsubstituenten am Phosphoratom durch Furylgruppen ersetzt, entsteht bei der Wittig-Reaktion ein stabiles Oxaphosphetan, dessen Kristallstruktur aufgeklärt werden konnte. Das Phosphoratom ist verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert, wobei der Vierring in einer apical-äquatorialen Position vorliegt.^[193]

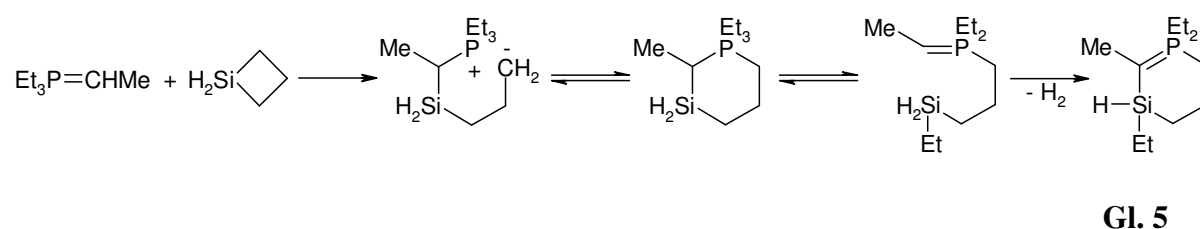


Schema 3: Mechanismus der Wittig-Reaktion.

Bei der Umsetzung von Methyltriphenylphosphonium-Salzen mit Methyllithium kann man zwei Produkte identifizieren, die jeweils Rückschlüsse auf den Angriffsort des Nucleophils zulassen: Methylidetriphenylphosphoran entsteht durch Angriff des Methylanions in der Peripherie an einem aciden α -Wasserstoff, während die Bildung von Methylidenmethyl-diphenylphosphoran durch einen direkten Angriff am Phosphoratom über ein pentakoordiniertes Intermediat verläuft (Gl. 4).^[187,188]



Auch bei der Reaktion von Phosphoryliden mit *Silacyclobutan* nimmt man einen pentaalkylierten Übergangszustand an (Gl. 5).^[194,230]



3.5.5 Bildung von Phosphoranen aus Bis(2,2'-biphenylyl)phosphonium-Salzen

Wie man aus Abschnitt 3.5.4 entnehmen kann, ist über Tetraphenylphosphonium-Salze kein allgemeiner Zugang zu Phosphorderivaten gegeben. Demgegenüber hat sich gezeigt, dass Spiro-Verbindungen wesentlich flexibler einsetzbar sind. So kann aus Bis(2,2'-biphenyl-

ylen)phosphonium-Salzen mit Lithiumorganyle eine Vielzahl von Phosphoranen hergestellt werden. Einige Beispiele sind in Abb. 3 zusammengestellt.

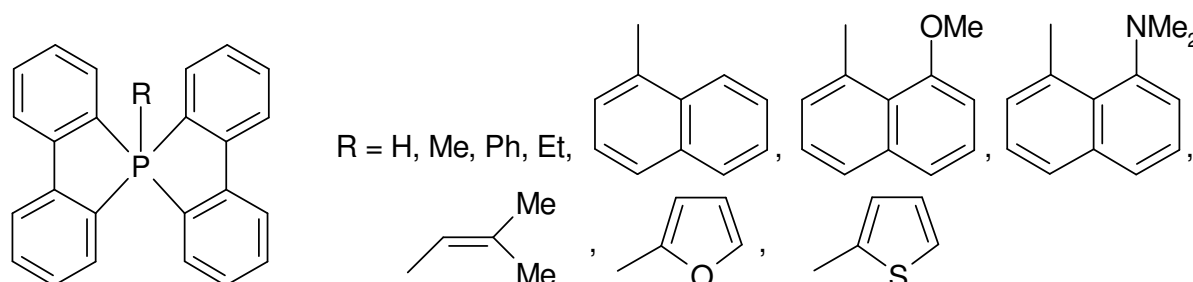


Abb. 3: Beispiele für Organyl-bis(2,2'-biphenylylen)phosphorane.^[35,36]

Analoge Verbindungen existieren auch von den schwereren Homologen Arsen und Antimon und zeigen eine ähnliche Struktur und Reaktivität sowie vergleichbares dynamisches Verhalten.^[182]

Von den Aryl-bis(2,2'-biphenylylen)phosphoranen wurde eine ganze Reihe von Derivaten hergestellt. Das Interesse war insbesondere auf die dynamischen Eigenschaften der jeweiligen Phosphorane gerichtet. Wegen des schnellen Positions austauschs der Substituenten in PR_5 -Verbindungen können diese beispielsweise auf der NMR-Zeitskala nicht mehr unterschieden werden. Mit verschiedenen Bis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylylen)(8-Y-1-naphthyl)phosphoranen, wobei Y für unterschiedliche Substituenten steht, konnte die Energiebarriere so weit angehoben werden, dass die trigonal-bipyramidale Molekülgeometrie unter Normalbedingungen konfigurationsstabil ist.^[35]

Im Gegensatz zu den Aryl- und Alkenyl-bis(2,2'-biphenylylen)phosphoranen zeigen die Alkynyl-bis(2,2'-biphenylylen)phosphorane und insbesondere Alkynyl-tetraphenylphosphorane nur geringe Stabilität (Abb. 4).^[36,186,195]

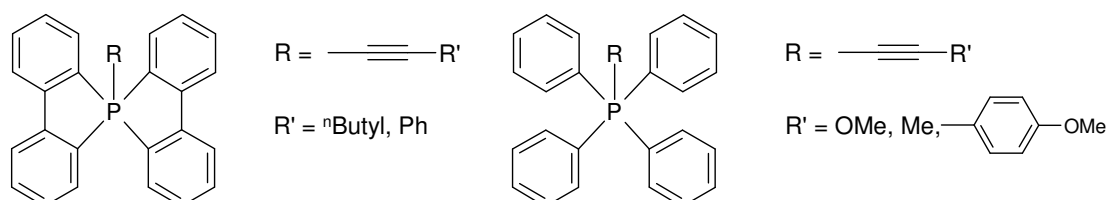


Abb. 4: Alkynyl-bis(2,2-biphenylylen)phosphorane.

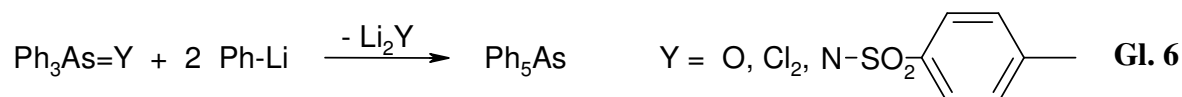
Alkynyltetraphenylphosphorane lassen sich in flüssigem Ammoniak aus Tetraphenylphosphonium-chlorid und den Kaliumsalzen der jeweiligen Alkine herstellen. Schon oberhalb $-20\text{ }^\circ\text{C}$

tritt aber Zersetzung ein und es bilden sich innerhalb weniger Minuten schwarz-braune Lösungen. Syntheseveruche für Acetylen- und Phenylacetylen-Derivate sind bisher gescheitert. Es gibt Hinweise, dass sich das jeweilige Alkynyl-tetraphenylphosphoran zwar intermediär bildet, aber durch Ammoniak zu Triphenylphosphanimin abgebaut wird.^[195]

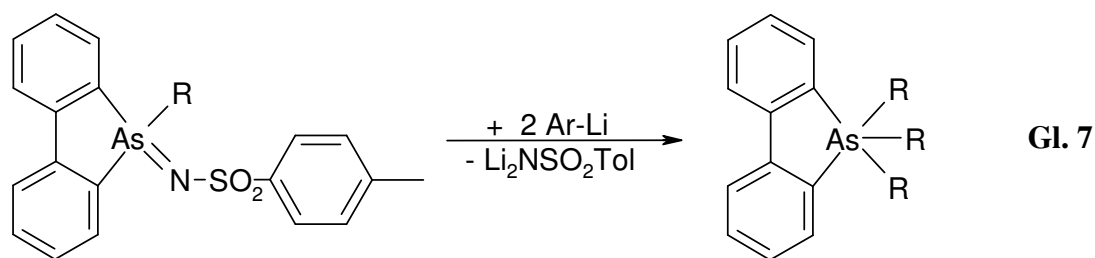
Die Spirostruktur führt zu einer wesentlichen Stabilisierung der Phosphorane. Die beiden oben angegebenen Derivate wurden aus Bis(2,2'-biphenylylen)phosphonium-Salzen und den entsprechenden Lithiumalkinen dargestellt und sind bei Raumtemperatur stabil.^[186]

3.5.6 Pentaaryl-Verbindungen der Elemente As, Sb, Bi

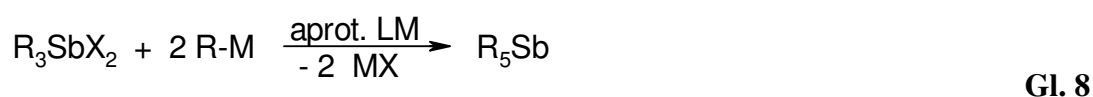
Pentaaryl-Verbindungen des Arsens sind wesentlich einfacher zugänglich als die Phosphoranaloge. Die Strategie ist im Wesentlichen identisch mit der für Pentaarylphosphorane verfolgten, aber für die Wahl der Ausgangsverbindungen besteht eine größere Freiheit. Neben dem bereits erwähnten Weg zum Pentaphenylarsoran ausgehend vom Tetraphenylarsonium-Salz^[178] sind bei den Synthesen auch Benzol-arsonsäure,^[185,196] Triphenylarsan-oxid,^[185,196] Triphenylarsan-dichlorid,^[178] oder Triphenylarsan-tosylimin^[185,196] einsetzbar. Sie ergeben alle durch Umsetzung mit Phenyllithium das gewünschte Arsoran (Gl. 6). Die besten Ausbeuten werden mit der „Tosylimin-Methode“ erzielt, mit der auch weitere Ar₅As-Verbindungen (Ar = Toly, 4-Chlorphenyl) zugänglich sind.^[197]



Eine höhere Bildungstendenz von Arsoranen kann wieder durch die Einführung einer oder zweier 2,2'-Biphenylylen-Gruppe(n) erreicht werden, wodurch sich das Sortiment der gebundenen Reste auch auf Alkylgruppen ausdehnen lässt. Bei Umsetzungen mit Aryllithium-Verbindungen werden sowohl mit Aryl- als auch mit Alkyl(2,2'-biphenylylen)arsan-tosyliminen die entsprechenden unsymmetrischen Pentaorganoarsorane gebildet (Gl. 7), und ausgehend vom Bis(2,2'-biphenylylen)arsonium-Kation ist eine ähnliche Vielfalt an Substituenten möglich wie bei den homologen Phosphoranen.^[182,185,197,198] Auch hier gilt wieder, dass mit Lithiumorganylen bessere Ausbeuten erzielt werden als mit Grignard-Reagenzien.^[38]



Homoleptische Pentaorganostiborane können in hohen Ausbeuten aus einer Vielzahl von Vorstufen mit fünfwertigem Antimon sowohl mit Lithiumorganylen als auch mit Grignard-Reagenzien dargestellt werden (**Gl. 8**).^[178,199-204]



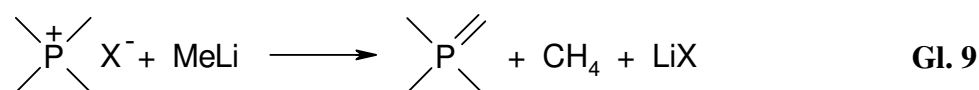
R = Alkyl, Aryl, Alkenyl; X = Hal, NR', OC(O)Me; M = Li, MgX

Ferner wurden Synthesen ausgehend von quartären Stibonium-Salzen $[\text{R}_4\text{Sb}]\text{X}^{\text{[178,199,201]}}$ beschrieben, die u.a. die Alkyl-tetraphenylstiborane lieferten,^[202,205] und schließlich gelang auch der direkte Zugang aus SbCl_5 .^[178,204] Wie zu erwarten ist auch die Chemie der Organylbis(2,2'-biphenylylen)stiborane besonders reichhaltig.^[203]

Pentaarylbismuthorane können im Wesentlichen nach den gleichen Strategien dargestellt werden wie ihre leichteren Analoga, sind aber überraschend wesentlich empfindlicher als diese.^[168,203,206-208]

3.5.7 Darstellung und Eigenschaften von Pentaalkylphosphoranen

Es sind bisher erst wenige stabile Pentaalkylphosphorane beschrieben worden. Offenkettige Pentaalkylphosphorane sind bislang unbekannt, anders lautende Berichte sind falsch.^[209] Die Herstellung von Pentamethylphosphoran scheitert an der offenbar unvermeidlichen Ylidbildung, wenn die Synthesewege beschritten werden, auf denen die entsprechenden Verbindungen der schwereren Homologen zugänglich sind (Gl. 9).^[15]



Als substituierte Verbindung ist lediglich das Bis(trifluormethyl)trimethylphosphoran, $(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{CH}_3)_3$, bekannt.^[210] Durch Tieftemperatur-NMR-Studien konnte gezeigt werden, dass

die beiden Trifluormethylgruppen im Grundzustand die apicalen Positionen besetzen (Abb. 5).^[211]

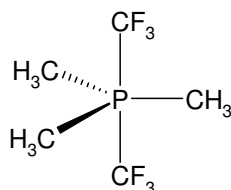
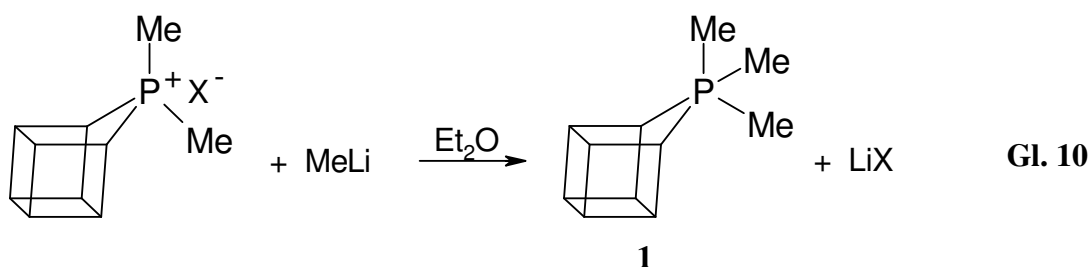


Abb. 5: Grundzustand von $(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{CH}_3)_3$.

Tetraalkylphosphonium-Ionen ohne acide α -Wasserstoffatome sind ausgesprochen selten. Beim Tetra(*t*-butyl)phosphonium-Kation als Prototyp dieser Serie ist die sterische Überfrachtung so groß, dass keine Alkylierung möglich ist. Die Einwirkung von Alkylierungsreagenzien führt zur Deprotonierung in der Peripherie, was eine β -Eliminierung von Propen und die Bildung von Tri(*t*-butyl)phosphan zur Folge hat.^[212] Bei der Reaktion von Tetra(*i*-propyl)phosphonium-Salzen mit Metallalkylen entsteht nur das Ylid $(i\text{-Prop})_3\text{P}=\text{CMe}_2$ ^[213] und auch mit dem gespannten Tetra(*c*-propyl)phosphonium-Kation erhält man das Tri(*c*-propyl)phosphonium-*c*-propyl-ylid.^[214] In diesen Fällen wirkt das Metallalkyl als Brönsted-Base und nicht als Nucleophil am Phosphoratom.

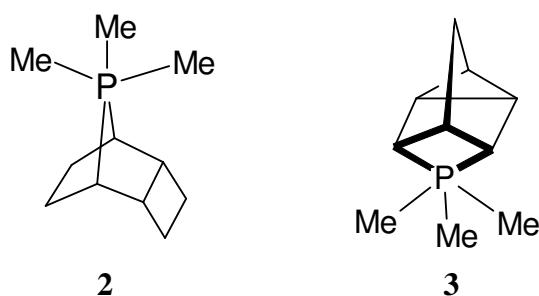
Als erstes stabiles Pentaalkylphosphoran wurde von Turnblom und Katz das Homocubyltrimethylphosphoran, **1**, dargestellt (Gl. 10).^[29,215,216]



Das Unterbleiben der Ylidbildung trotz der Verfügbarkeit zweier Methylgruppen am Phosphoratom lässt sich durch die Erniedrigung der Ringspannung des Homocubylgerüsts erklären, die aus dem Übergang von der Tetra- zur Pentakoordination des Phosphoratoms resultiert. Der endocyclische Winkel am Phosphoratom beträgt jeweils nur ca. 90° .^[217] In einer TBP kann dieser Winkel durch eine apical-äquatoriale Anordnung spannungsfrei verwirklicht werden, nicht aber in der tetraedrischen Konfiguration des Phosphonium-Ions oder der Ylidform.^[215] Eine Protonenabstraktion vom Kubangerüst ist durch die dafür zu fordernde Winkelaufweitung an einem der C-Atome (Übergang von sp^3 - zu sp^2 -Hybridisierung) aus

Gründen der dann erhöhten Ringspannung energetisch ebenfalls ungünstig. Das entscheidende Kriterium ist also der endohedrale Winkel am Phosphoratom.^[218]

Durch den Bruch nur zweier Bindungen erhält man aus dem Homocubylphosphonium-Ion das 9,9-Dimethyl-9-phosphoniatricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonan. Es gibt Hinweise, dass auch daraus bei Umsetzung mit MeLi das entsprechende Phosphoran **2** entsteht.^[216] Als Intermediat bei der Einwirkung von MeLi auf das entsprechende polycyclische Phosphonium-Salz wird das Pentaalkylphosphoran **3** diskutiert, für das aber nur die Zerfallsprodukte Trimethylphosphan und Norbornadien identifiziert werden können.^[219,220]

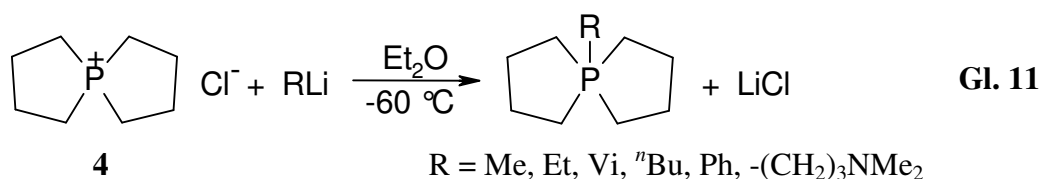


Das Konzept, die Ylidbildung durch hohe Ringspannung zu vermeiden bzw. den Übergang von der vier- zur fünffachen Koordination durch dieses Prinzip zu erleichtern, war auch bei der Synthese des bisher einfachsten Pentaalkylphosphorans erfolgreich. Durch Umsetzung von 5-Phosphonia-spiro[4.4]nonan-chlorid, **4**, mit MeLi erhält man das 5-Methyl-5-phosphaspiro[4.4]nonan, **5**, als farblose, destillierbare Flüssigkeit (Gl. 11).^[30,221,222]

Durch Kristallzucht *in situ* auf dem Diffraktometer bei tiefer Temperatur gelang schließlich auch die Bestimmung der Kristallstruktur. Erwartungsgemäß wird eine nur leicht verzerrte trigonal-bipyramidale Konfiguration des P-Atoms mit äquatorialer Methylgruppe und symmetrisch axial/äquatorial angegliederten Ringen beobachtet.^[223]

Auf analoge Weise konnten weitere Derivate hergestellt werden (Gl. 11), die bei Raumtemperatur stabil sind. Die 3-(Dimethylamino)propyl-Gruppe ist in Lösung auch bei tiefen Temperaturen nicht über eine N-P-Donor/Akzeptor-Bindung an das Phosphoratom gebunden. Die Darstellung einer Ethinylspezies ist hier ebenfalls nicht möglich, für die Existenz der entsprechenden Hydridverbindung gibt es dagegen Hinweise.^[31] Die Verwendung von Grignard- statt Lithium-Reagenzien führt zu einer deutlichen Abnahme der Ausbeute, was möglicherweise auf die Komplexbildung des Magnesium-Kations durch das sich in einer Konkurrenzreaktion bildende Ylid zurückzuführen ist. In vorhergehenden Untersuchungen konnte eine Ylidierung bewiesen werden, indem **4** mit PhLi umgesetzt wurde. Bei der nachfolgenden

Zugabe von Methyljodid findet eine α -Methylierung statt.^[224] Das reine Ylid konnte hingegen nicht isoliert werden.^[221]



Die Bedeutung der Spiro[4.4]nonan-Geometrie wird deutlich, wenn in einem Ring eine weitere Methylengruppe eingefügt wird. Statt zur Pentakoordination am Phosphorzentrum führt die Reaktion von 5-Phosphonia-spiro[4.5]decan-chlorid mit Alkyl-Lithium-Reagenzien zur Ylidbildung.^[225]

Sowohl **1** als auch **5** besitzen sehr niedrige Energiebarrieren bezüglich der Pseudorotation. Bei **1** wird dieser Prozess erst bei -184 °C so weit verlangsamt, dass eine Verbreiterung der ¹H-NMR-Resonanzen einsetzt.^[226] **5** zeigt bei -105 °C und bei Raumtemperatur praktisch identische ¹H-NMR-Spektren.^[222] Auch wenn bei **5** die Methyl- durch eine Methoxygruppe, also durch einen Substituenten mit relativ hoher Apicophilie ersetzt wird, kann die Moleküldynamik nur in geringem Maße eingeschränkt werden. So zeigen die Resonanzen von 5-Methoxy-5-phospha-spiro[4.4]nonan, **6**, bei -90 °C im ¹H-NMR-Spektrum ebenfalls keine weitere Aufspaltung. Im Gegensatz dazu war das Konzept, den Grundzustand durch Einführung einer elektronegativen, apicophilen Gruppe zu stabilisieren, bei (CF₃)₂P(CH₃)₃ (Abb. 5)^[211] sowie beim Methoxytetramethylphosphoran erfolgreich.^[227,228] Der Grund für die ungebrochene Flexibilität von **6** ist darin zu sehen, dass ein Ring jeweils di-äquatorial gebunden sein müsste, sobald die Methoxygruppe eine apicale Position einnimmt. Diese Konfiguration ist jedoch erheblich ungünstiger als eine apical-äquatoriale.^[229]

3.5.8 Pentaalkyl-Verbindungen der Elemente As, Sb und Bi

Einfache, acyclische pentaalkylierte Verbindungen des Antimons sind im Gegensatz zu den entsprechenden Arsoranen und Phosphoranen relativ stabil. Die Darstellung erfolgt durch Alkylierung von R₄SbX, R₃SbX₂ oder SbX₅ (X = Hal) mit Alkyl-Verbindungen des Lithiums, Magnesiums, Aluminiums oder Zinks. Bei Reaktionen derartiger Antimonverbindungen mit alkylierenden Reagenzien erhält man ein Gemisch verschiedener alkylierter Verbindungen, sofern sich die Alkylgruppen voneinander unterscheiden. Die Produkte sind meist Flüssig-

keiten, die ohne Zersetzung destilliert werden können.^[182,230,231] Die Struktur des SbMe_5 entspricht sowohl in der Gasphase als auch im Festkörper einer TBP.^[232,233]

Im Gegensatz dazu ist das Pentamethylarsoran die bisher einzige bekannte Pentaalkyl-Verbindung des Arsens.^[230,234] Cohours will Pentamethylarsoran aus der Umsetzung des Tetramethylarsonium-Ions mit Dimethylzink erhalten haben.^[150] Diese Präparation konnte jedoch nie reproduziert werden.^[235,201] Schließlich gelang Schmidbaur *et al.* die Darstellung ausgehend von Me_3AsCl_2 und Methyllithium.^[236] Bemerkenswert ist, dass abhängig von den Reaktionsbedingungen als Konkurrenzreaktion auch Ylidbildung zum Methylentrimethylarsoran einsetzen kann.^[237] Damit ist Arsen das einzige Element seiner Gruppe, das sowohl die Pentamethyl-Verbindung als auch das Ylid bildet.

Das Pentamethylbismuthoran kann aus Me_3BiCl_2 durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten Methyllithium bei -95 °C dargestellt werden. Die violette Verbindung ist sehr empfindlich und nur bei niedriger Temperatur stabil. BiMe_5 besitzt im Festkörper wieder eine trigonalbipyramidale Struktur.^[238,239]

3.5.9 Reaktivität von Verbindungen des Typs R_5M ($\text{M} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$)

3.5.9.1 Reaktivität von Pentaorganylphosphoranen

Nachdem in Schema 1 schon einige Umsetzungen von Pentaarylphosphoranen skizziert wurden, soll hier etwas genauer auf die Reaktivität dieser Verbindungsklasse eingegangen werden.

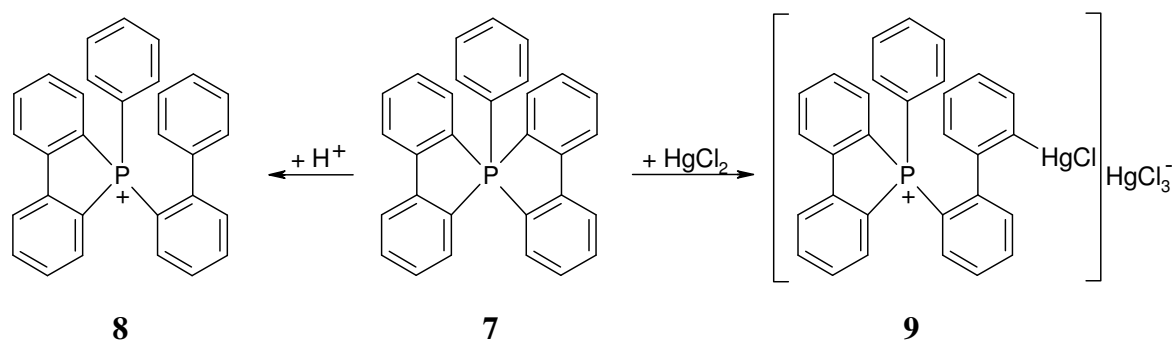
Wie bereits erwähnt (Abschnitt 3.5.3.1), reagiert Pentaphenylstiboran mit Phenyllithium leicht zum Lithiumhexaphenylantimonat. Eine analoge Reaktion mit Pentaphenylphosphoran führt nicht zum Hexaphenylphosphat, jedoch wird ein Ligandenaustausch beobachtet. So erhält man bei der Reaktion von Pentaphenylphosphoran mit *p*-Tollyllithium ein Gemisch aus den – in verschiedenen Graden mit *p*-Tolyl substituierten – Phosphoranen. Bei der Reaktion des Pentaphenylphosphorans mit Alkylolithium-Verbindungen bildet sich vermutlich ebenfalls erst das entsprechende Alkyltetraphenylphosphoran, das aber rasch unter Benzoleliminierung in das Ylid übergeht (Gl. 2).^[186,240,241]

Einen einheitlicheren Verlauf nehmen die Umsetzungen mit Spirophosphoranen. So kann etwa die Phenylgruppe im Phenyl-bis(2,2'-biphenylylen)phosphoran mit ⁿButyllithium quan-

titativ substituiert werden. Mit dem schwächer basischen Methyllithium stellt sich dagegen nur ein Gleichgewicht ein.^[186] Analoge Reaktionen lassen sich auch beim Arsenanalogen beobachten.^[197,242] Dabei kann man feststellen, dass immer der singuläre, fünfte Substituent einem Austausch unterworfen ist, Ringöffnungen sind bisher noch nicht beobachtet worden.

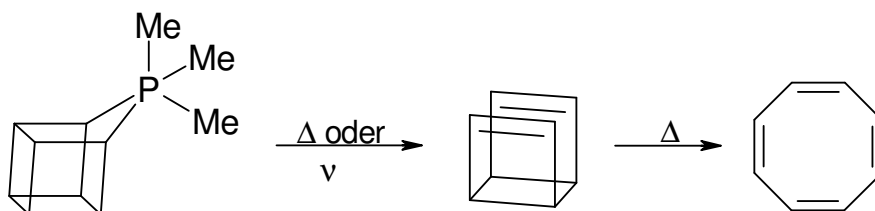
Die Substitutionsprozesse können mechanistisch prinzipiell als S_N2 oder als Additions-Eliminierungs-Reaktionen ablaufen. Bei letzteren müsste sich intermediär ein hexakoordinierter *at*-Komplex bilden, der aber bisher nie isoliert oder auch nur beobachtet werden konnte.^[243]

Durch saure Hydrolyse sowie mit Elektrophilen entstehen aus dem Phenyl-bis(2,2'-biphenylylen)phosphoran, **7**, durch einmalige Ringöffnung Phenyl-2,2'-biphenylylen-2-biphenylylphosphonium-Salze wie **8** oder **9** (Schema 4). Ein Abgang der Phenylgruppe konnte nicht beobachtet werden.^[259,37] Eine analoge Reaktion ist auch von Methyl-bis(2,2'-biphenylylen)phosphoran mit Brom bekannt.^[244]



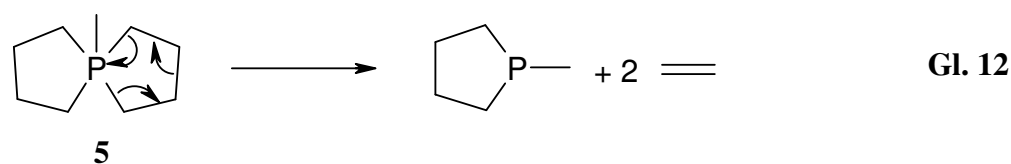
Schema 4: Reaktionen von Phenyl-bis(2,2'-biphenylylen)phosphoran mit Elektrophilen.

Über die Reaktivität von Pentaalkylphosphoranen ist wenig bekannt. Der photolytische und thermische Zerfall von **1** erfolgt nach Schema 5 zu Cyclooktatrien.^[215]

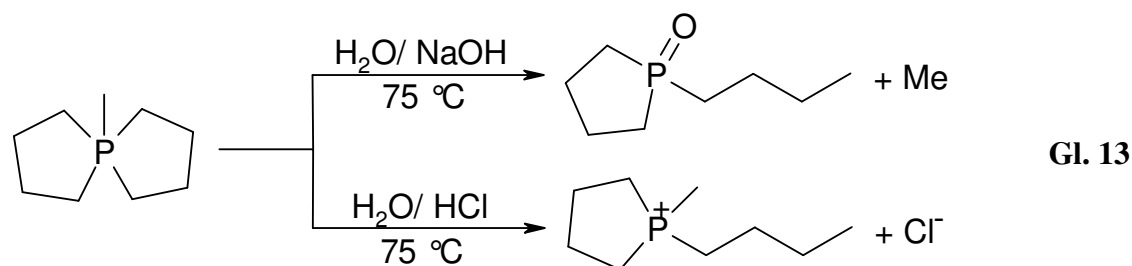


Schema 5: Thermischer bzw. photolytischer Zerfall von **1**.

Im Massenspektrum von **5** erkennt man einen Zerfall, der mit einem Massenverlust von 56 Einheiten verbunden ist. In Analogie zum thermischen Zerfall von **1** lässt sich dies durch die Abspaltung zweier Ethylenmoleküle erklären (Gl. 12).^[221,222]



Bei der neutralen und basischen Hydrolyse entsteht das "Butylphospholan-oxid, während sich im sauren Bereich das "Butyl-methylphospholanium-chlorid bildet (Gl. 13).^[31]



3.5.9.2 Ligandenkupplungsreaktionen bei R_5M ($M = P, As, Sb, Bi$)

Der Begriff Ligandenkupplungsreaktion (LCR – *ligand coupling reaction*) bezeichnet – in Abgrenzung zu den Übergangsmetallen – das Phänomen der reduktiven Eliminierung bei hypervalenten Verbindungen der Hauptgruppenelemente.^[245] Bei Verbindungen mit beispielsweise trigonal-bipyramidaler Geometrie gibt es zwei verschiedene Arten an Bindungen und damit prinzipiell drei mögliche Typen an LCRs: Entweder kuppeln die beiden apicalen, zwei äquatoriale oder ein apicaler und ein äquatorialer Ligand miteinander. Theoretische Studien an pentakoordinierten Verbindungen von Gruppe 15 Elementen ergaben, dass die ersten beiden Möglichkeiten symmetrie-erlaubt sind, während der apical-äquatoriale Weg symmetrie-verboden ist.^[246] Auch wenn dieser hoch-polarisierte, symmetrie-verbotene Prozess anfangs bei *ab-initio*-Studien favorisiert wurde,^[247] setzte sich bei detaillierten Untersuchungen die Ansicht durch, dass die di-äquatoriale Kupplung zumindest bei PH_5 ^[248-251], AsH_5 ^[249] und SbH_5 ^[249] den günstigeren Prozess darstellt. Nur bei BiH_5 erscheint auch der symmetrie-verbotene Weg über eine äquatorial-apicale Kupplung möglich.^[248] So wurde auf MP2/ECP-Niveau die Barriere der H_2 -Eliminierung aus MH_5 ($M = P, As, Sb, Bi$) zu 32.6 kcal/mol (PH_5), 33.3 kcal/mol (AsH_5), 38.1 kcal/mol (SbH_5) und 34.0 kcal/mol (BiH_5) berechnet.^[248] Daraus folgt, dass das Phosphoran offensichtlich als isoliertes Molekül metastabil ist, durch katalytische Mengen einer Säure (als die auch PH_5 fungieren kann) aber rasch zerfällt.^[248] Die

thermodynamische Stabilität von MH_5 in Bezug auf MH_3 und H_2 wurde auf MP4/ECP-Niveau zu $\Delta E = 45.3$ (P), 54.6 (As), 50.2 (Sb) und 73.0 kcal/mol (Bi) berechnet.^[248]

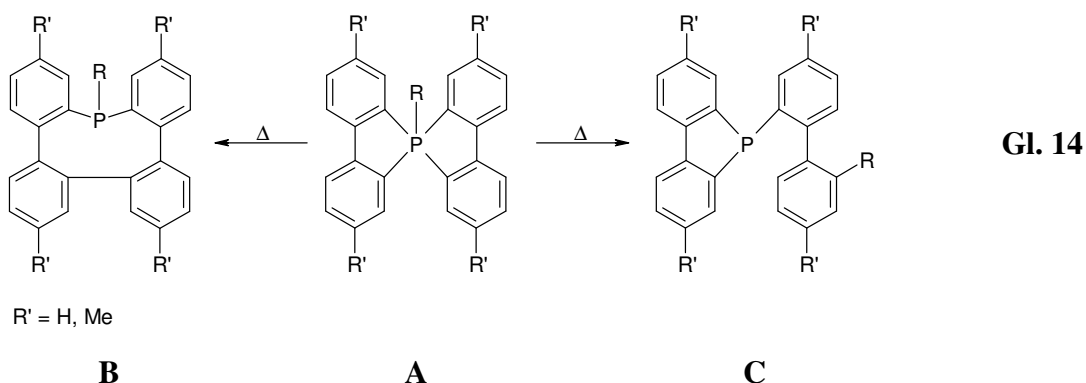
Wegen der hohen Beweglichkeit der Liganden in pentakoordinierten Molekülen ist eine experimentelle Unterscheidung der Prozesse außerordentlich schwierig, insbesondere da die intramolekulare Bewegung eine geringere Energiebarriere aufweist als die Fragmentierung.^[247] Zusätzlich müssen weitere Bedingungen erfüllt sein, um eindeutige Aussagen über die Selektivität von LCRs treffen zu können: (1) die Reaktion sollte konzertiert ablaufen; (2) es sollte keine Rückreaktion stattfinden; (3) das System sollte acyclisch sein; (4) über die Ausgangsverbindung sollten strukturelle Informationen vorliegen. Es gibt ausgesprochen wenige Verbindungen, die alle diese Bedingungen erfüllen können.^[252]

Die Verbindungen des Typs R_3MX_2 , R_4MX , $R_4M(OR')$ und $R_4M(SR')$ sind generell für eine Untersuchung der Selektivität von LCRs ungeeignet, da die Reaktion $R_3MX_2 \rightarrow R_3M + X_2$ reversibel,^[253] die M-X-Bindung in den Verbindungen R_4MX ionisch ist^[254] und beispielsweise bei $Ph_4Sb(OMe)$ und $Ph_4Sb(SAr)$ von radikalischen Prozessen berichtet wurde.^[255] Daher bieten sich für die Ermittlung der Selektivität von LCRs Verbindungen mit Gruppe 15 Elementen an, die direkt an fünf Kohlenstoffatome gebunden sind, da hier keine Rückreaktion von R_3M und R-R zu R_5M zu erwarten ist. So wurden z.B. bei der thermischen Zersetzung der acyclischen pentakoordinierten Verbindungen Ph_5P ,^[15] Ph_5As ,^[178] Ph_5Sb ,^[178] Ph_5Bi ,^[179] Me_5As ^[236] und Et_5Sb ^[199] z.T. Kupplungsprodukte gefunden, deren Art und Zusammensetzung allerdings auf einen radikalischen Mechanismus hinweisen. Beispielsweise erhält man bei der Thermolyse von Me_5As in Benzol neben den Kupplungsprodukten Ethan und Me_3As auch Methan und Ethylen, bei Et_5Sb neben Et_3Sb hingegen nur Ethan und Ethylen, aber kein Kupplungsprodukt Butan.^[236] Der thermische Abbau von Ph_5P ergibt ein Gemisch aus Phenyl(2,2'-biphenylylen)phosphan, Triphenylphosphan, Benzol und Biphenyl und kann ebenfalls schlüssig über einen radikalischen Mechanismus erklärt werden. Analog verhält es sich mit Ph_5As und Ph_5Bi . Nur Ph_5Sb in Benzol scheint eine Ausnahme darzustellen, da aus ^{14}C -Markierungsexperimenten ein konzertierter Eliminierungsmechanismus zu Biphenyl und Ph_3Sb abgeleitet werden kann.^[256] Dagegen verläuft das gleiche Experiment in CCl_4 wieder nach einem radikalischen Mechanismus.^[257]

In den Massenspektren der Pentaaryl-Verbindungen Ph_5M ($M = P, As, Sb$ und Bi) sind die Muster der Zerfallsprodukte ebenfalls nicht einheitlich: Während bei $M = P$ und As intensive Signale für $[Ph_3M]^{\oplus}$ zu detektieren sind, ist für $M = Sb$ das Ion $[Ph_4Sb]^{\oplus}$ vorherrschend. Der Basispeak für Ph_5P ist dem Phenyl-(2,2'-biphenylylen)phosphan zuzuschreiben, was gegen

einen konzertierten und für einen radikalischen Mechanismus spricht. Das Massenspektrum für $M = \text{Bi}$ ist dem des Ph_3Bi sehr ähnlich und zeigt als massenreichsten Peak das sehr schwache Signal für das Fragment $[\text{Ph}_3\text{Bi}]^{\oplus}$.^[258]

Einen eindeutigen Verlauf nach einem konzertierten Mechanismus nehmen dagegen die Thermolysen der spirocyclischen Organyl-bis(2,2'-biphenylylen)phosphorane, wobei die Kupplungsprodukte abhängig vom sterischen Anspruch des einzelnen Restes R sind. Bei kleinen Resten ist das Phosphan **B** Hauptprodukt, während bei sehr großen Resten ausschließlich eine Übertragung von R auf einen Biphenylliganden **C** stattfindet (Gl. 14).^[259,260]



Detaillierte Aussagen über die Selektivität von Kupplungsreaktionen von pentakoordinierten Verbindungen der Gruppe 15 Elemente konnten erstmals anhand der Thermolyse des Systems $\text{Ar}_n\text{ToI}_{n-5}\text{Sb}$ [$n = 1-5$, $\text{Ar} = p\text{-(F}_3\text{C)C}_6\text{H}_4\text{-}$] gewonnen werden.^[252] Ausgehend von der Annahme, dass der elektronegravere $p\text{-(F}_3\text{C)C}_6\text{H}_4\text{-}$ -Ligand bevorzugt die apicale Position besetzt, konnte durch die Verteilung der Kupplungsprodukte auf einen apical-apicalen Reaktionsweg geschlossen werden. Dieses Ergebnis ist intuitiv eingängig, da apicale, d.h. hypervalente 3c-4e-Bindung schwächer und leichter polarisierbar sind als die äquatorialen 2c-2e-Bindungen.^[252]

Für den Zerfall der Pentaorganylphosphorane lässt sich daher zusammenfassen, dass entweder ein radikalischer Mechanismus vorliegt (für acyclische Systeme) oder ein Eliminierungsverlauf, der eindeutig der spirocyclischen Struktur geschuldet ist. Für die Beantwortung der Frage nach der Selektivität von LCRs bei hypervalenten Phosphorverbindungen wird man weiterhin auf theoretische Arbeiten angewiesen sein.

3.5.10 ^{31}P -NMR-Spektroskopie von Phosphoranen

Die ^{31}P -NMR-Spektroskopie zeichnet sich bei Organophosphorverbindungen im Allgemeinen durch hohe Empfindlichkeit und unkomplizierte Messtechniken aus. Die chemischen Verschiebungen sind jedoch für bestimmte Stoffklassen nicht immer charakteristisch. Der Resonanzbereich für Phosphorane erstreckt sich von phosphan- oder gar phosphoniumartigen Entschirmungen bis hin zu starken Abschirmungen wie beispielsweise im Fall des Bis(2,2'-biphenylylen)hydridophosphorans, das eine ^{31}P -NMR-Verschiebung von -112 ppm zeigt.^[261] Die Resonanzen für Phosphorane mit fünf P-C-Bindungen liegen jedoch bisher in einem relativ engen Bereich, der sich von -76 bis -100 ppm erstreckt.^[182]

Die ^{31}P -NMR-Spektroskopie ist somit ein wertvolles diagnostisches Verfahren zur Reaktionskontrolle und zur Identifizierung der Produkte bei der Synthese phosphororganischer Verbindungen.

4 Neue Ergebnisse

4.1 Neutrale, kationische und anionische 5-*E*-Spiro[4.4]nonane, E = B, Al, C, Si, N, P

4.1.1 Konformationsanalyse des Spiro[4.4]nonan-Motivs

Konformationen des Cyclopentans: Obwohl der planare Cyclopentanring mit CCC-Winkeln von 108° nahezu frei von Valenzwinkelspannungen wäre, liegt der Fünfring wegen der bei Planarität ekliptischen Anordnung der H-Atome in einer *nicht-ebenen* Form vor, bei der die CCC-Winkel deutlich kleiner als 108° sind.

Die beiden am einfachsten zu beschreibenden Konformationen sind die *Briefumschlag* (*envelope*)- und die *Halbsessel*-Form (*verdrillter Briefumschlag*). Bei der Briefumschlag-Konformation liegen vier Kohlenstoffatome in einer Ebene, während das fünfte aus der Ringebene herausragt (C_s -Symmetrie). Bei der C_2 -symmetrischen Halbsessel-Form wird die Ebene durch drei Atome gebildet und die beiden übrigen befinden sich ober- und unterhalb dieser Ebene (Abb. 6). Beide Konformationen besitzen sehr ähnliche Energie und wandeln sich über niedrige Barrieren sehr schnell ineinander um, was zu einer starken Fluktuation der Cyclopentanstruktur führt. Diese als Wanderung der größten Abweichung von der Koplanarität wahrgenommene Bewegung entlang des Rings wird *Pseudorotation* genannt, kann aber auch als Molekülschwingung beschrieben werden.^[262,263] In Tab. 1 sind die Kennwerte der unterschiedlichen Konformationen aufgeführt. Der ausgezeichnete 100° -Winkel der Briefumschlagform und die beiden 101° -Winkel des Halbsessels sind die Winkel an den Kohlenstoffatomen, die aus der Ringebene herausstehen. Werden beide Konformationen gleich gewichtet, beträgt im Fünfring der gemittelte CCC-Winkel 103.5° .

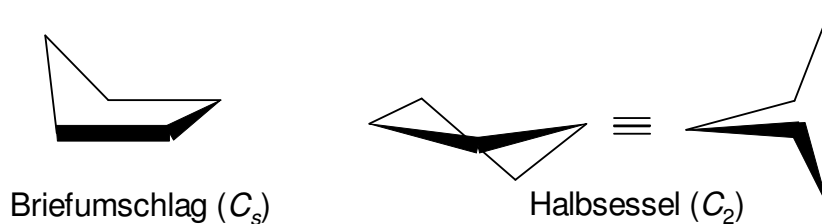


Abb. 6: Briefumschlag- und Halbsessel-Konformation des Cyclopentans.

Tab. 1: Bindungs- und Torsionswinkel [°] verschiedener Konformationen des Cyclopentans (nach ^[262]).

	CCC-Winkel					CCCC-Torsionswinkel				
ebener Ring	108	108	108	108	108	0	0	0	0	0
Briefumschlag	100	102	106	106	102	46	-29	0	29	-46
Halbsessel	105	105	101	101	105	15	-39	49	-39	15

Konformationsanalyse des Spiro[4.4]nonans: Die beiden Konformere des Cyclopentans sind die Grundlage für eine umfangreiche Analyse des Spiro[4.4]nonan-Motivs.

Vier unterschiedliche Modelle werden diskutiert: a) das Spirozentrum bildet jeweils zusammen mit den beiden α -Atomen und einem β -Atom die Ringebene der *envelope*-Konformation; b) das Spirozentrum liegt oberhalb der Ebenen, die durch die α - und β -Positionen aufgespannt werden; c) das Spiroatom bildet mit den beiden α -Atomen jeweils die Ebene einer Halbsessel-Konformation und d) drei sich dem Spirozentrum anschließende Atome bilden die Ebene einer Halbsessel-Konformation, ein α - und das Spiroatom liegen ober- und unterhalb dieser Ebene. Weder der Fall, dass das Spirozentrum zu dem aus der Ebene herausragenden Atom einer *envelope*-Konformation benachbart ist [ergibt analog a) insgesamt sechs Konformationen, s.u.] noch weitere Halbsessel-Konformationen oder die Kombinationen verschiedener Faltungen werden berücksichtigt, da derartige Geometrien zwar möglich, aber nicht repräsentativ für das Spiro[4.4]nonan-System erscheinen (s.u.).

a) Unter diesen Randbedingungen sind insgesamt sechs Konformationen – bestehend aus drei Enantiomerenpaaren – möglich: Zwei zeigen C_2 -, eines C_1 -Symmetrie (Abb. 7). Der Übergang von der C_2 - zur C_1 -Symmetrie wird durch die Überlagerung des Konformers I mit III bzw. von IV mit VI deutlich (Abb. 8). Ein ähnliches Bild erhält man bei der Überlagerung von II mit VI bzw. III mit V. Diese Art der Faltung soll – unabhängig von der Symmetrie – in der weiteren Diskussion als *Modell A* bezeichnet werden.

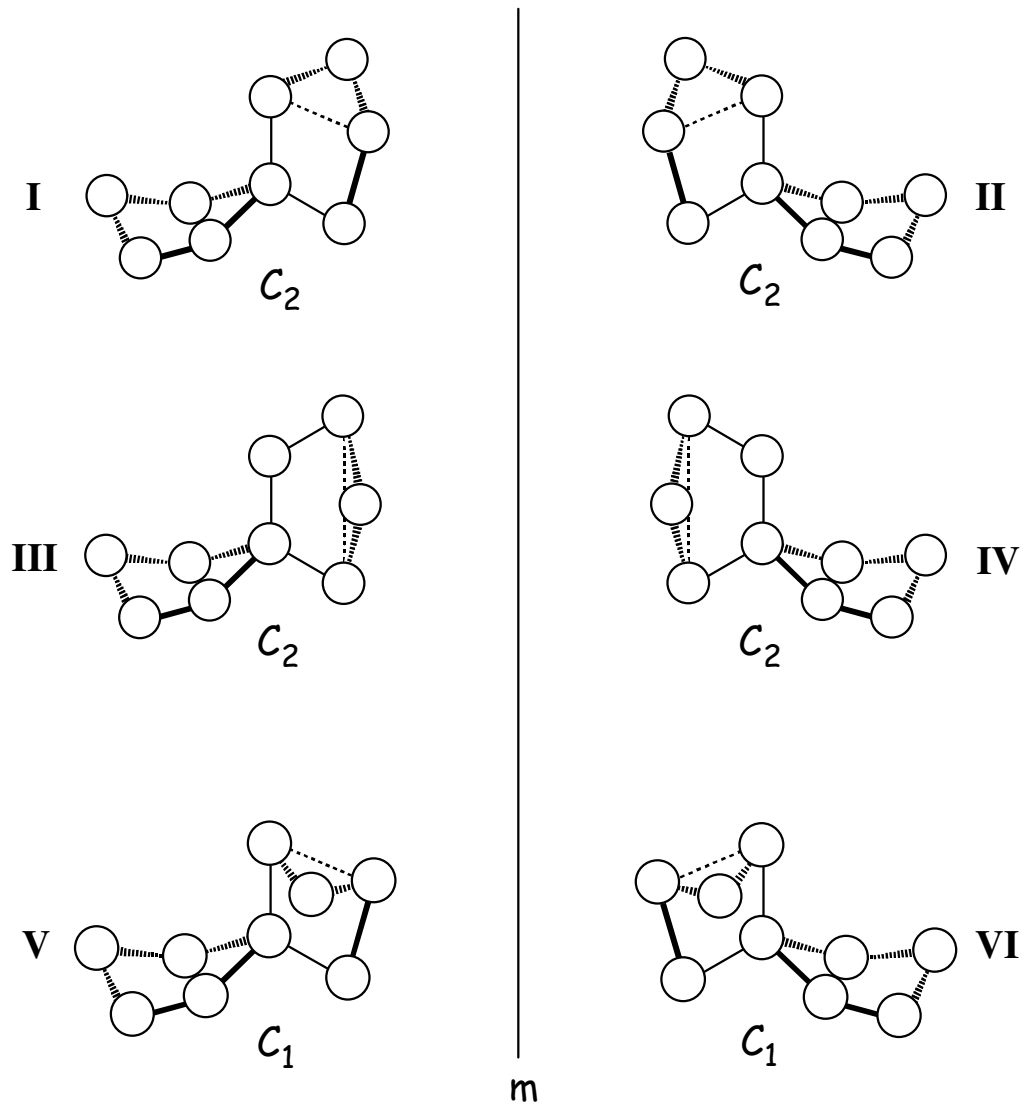


Abb. 7: Die sechs möglichen Konformere des Spiro[4.4]nonan-Motivs unter der Bedingung, dass das Spirozentrum, zwei α -Positionen und eine β -Position die Grundebenen der beiden *envelope*-Konformationen bilden (*Modell A*).

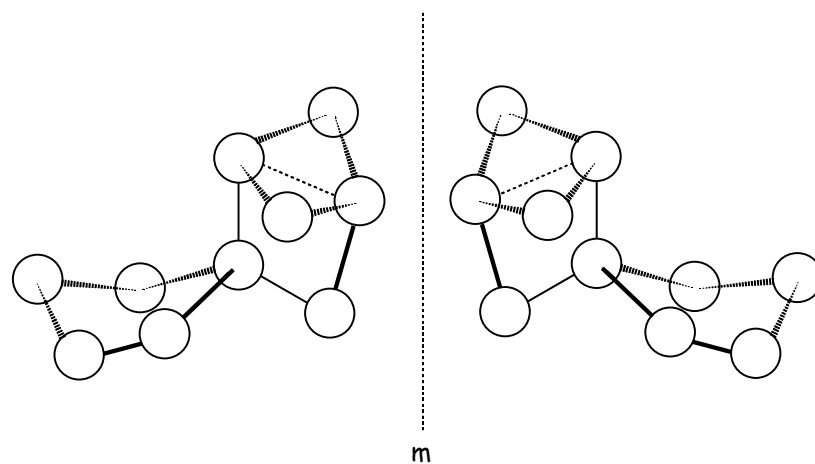


Abb. 8: Überlagerung der C_2 - und C_1 -Konformere I+III und IV+VI des Modells A.

b) Liegt das Spirozentrum oberhalb der durch die α - und β -Atome definierten Grundebene der beiden Briefumschläge des Spiro[4.4]nonans, sind zwei C_2 -symmetrische Konformere möglich, die durch Spiegelung ineinander überführbar sind (Abb. 9). Dieser Fall wird im Weiteren *Modell B* genannt.

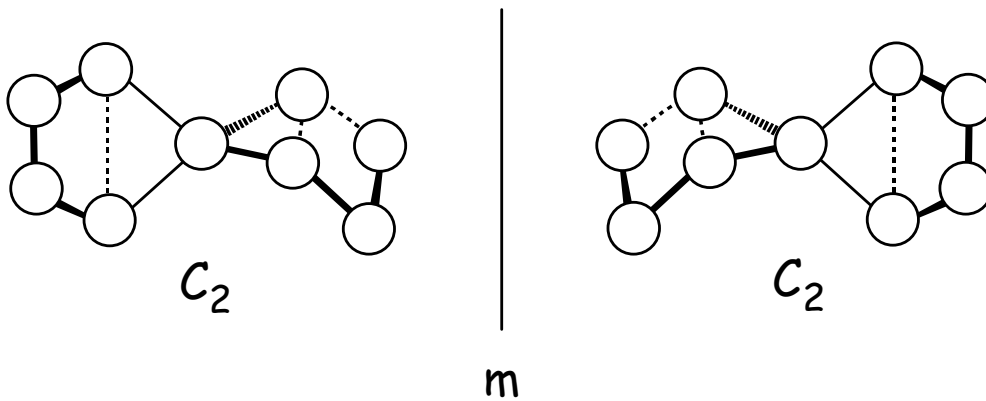


Abb. 9: Die beiden möglichen Konformere, bei denen die α - und β -Atome die Ebenen der Briefumschläge bilden.

c) Werden zwei Halbsessel in der genannten Weise durch das Spirozentrum verbunden, sind drei Konformationen möglich: zwei Konformere bilden ein D_2 -symmetrisches Enantiomerenpaar. Das dritte Konformer repräsentiert mit der Punktgruppe S_4 die höchste Symmetrie, die von Spiro[4.4]nonanen mit nicht-planaren Fünfringen erreichbar ist (Abb. 10). Diese Geometrie soll zur Vereinfachung als *Modell C* bezeichnet werden.

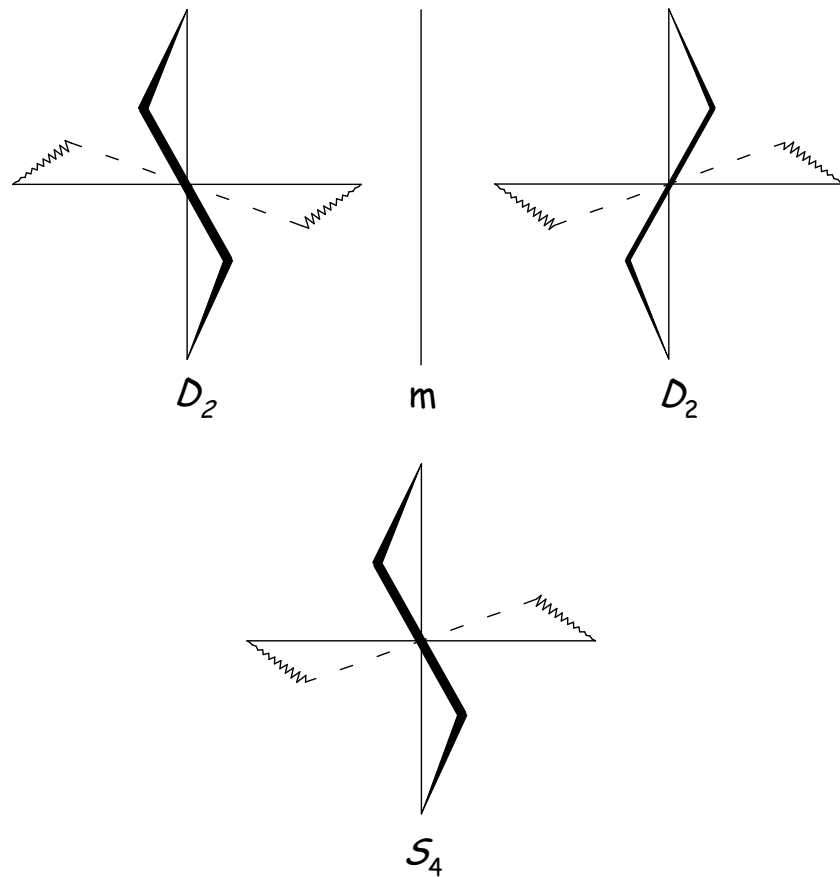


Abb. 10: Die drei möglichen Konformationen des Spiro[4.4]nonans, bei denen das Spirozentrum und die beiden α -Atome jeweils die Grundebene eines Halbsessels aufspannen (*Modell C*).

d) Bei einer letzten Variation der Verknüpfung zweier Fünfringe sind insgesamt wieder sechs Konformationen denkbar: zwei Enantiomerenpaare mit C_2 - (Konformer II, III, V und VI), eines mit C_1 -Symmetrie (Konformer I und IV) (Abb. 11). Zur Vereinfachung soll diese Art der Faltung *Modell D* genannt werden.

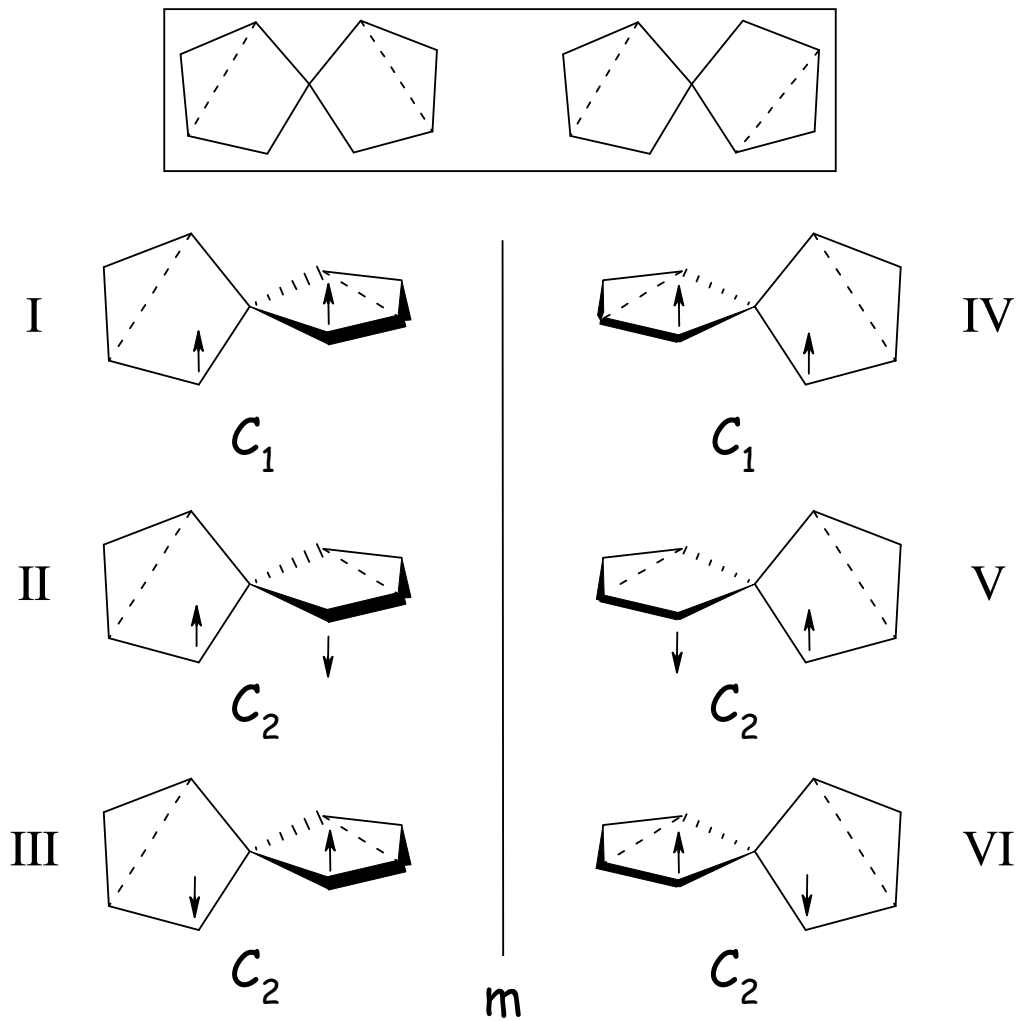
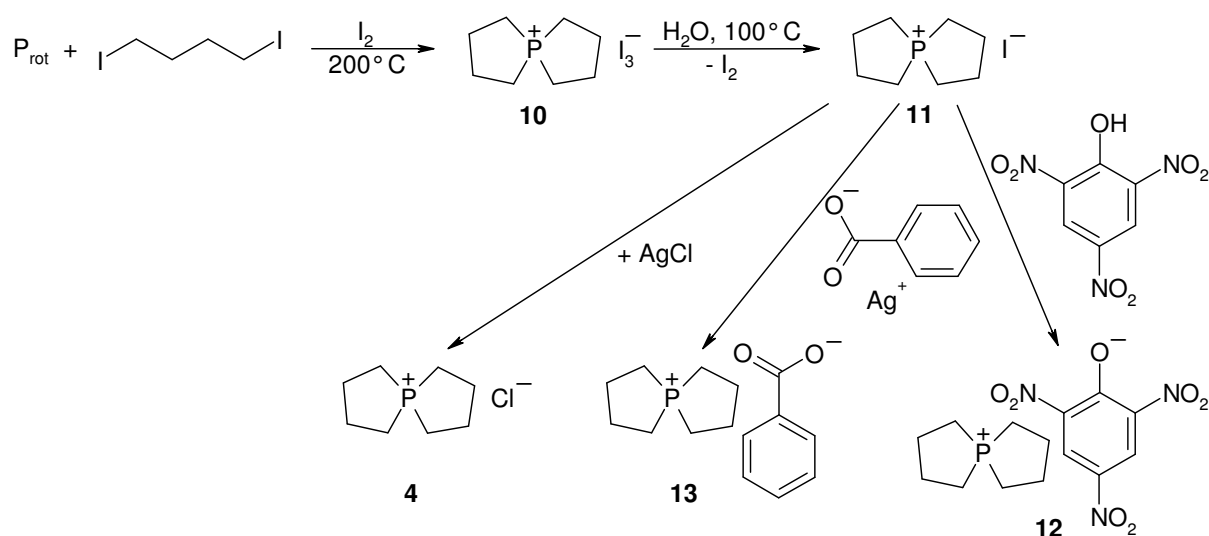


Abb. 11: Die sechs möglichen Konformere des Spiro[4.4]-Motivs nach den Bedingungen des *Modells D* (Verknüpfung zweier Halbsesselformen über Atome außerhalb der Referenzdreiecke). Da die endgültigen Geometrien schwer darzustellen sind, wird von einem Spiro[4.4]nonan ausgegangen, in dem die zwei ebenen Ringteile aufeinander senkrecht stehen und weiter gekennzeichnet, in welcher Position relativ zur Ebene das α -Atom zu liegen kommt (womit auch die Position des Spirozentrums auf der gegenüberliegenden Seite der Ebene festgelegt ist). Dabei bedeutet für die Fünfringe, die in der Papierebene liegen (bei I z.B. der linke), der Pfeil, der nach oben weist, dass das α -Atom oberhalb der durch das angedeutete Dreieck definierten Ebene zu liegen kommt und *vice versa*. Bei den Fünfringen, die senkrecht zur Papierebene stehen, bedeutet der Pfeil nach oben, dass die α -Position in eine Lage oberhalb der durch das Dreieck definierten Ebene verschoben wird. Die beiden Spiro[4.4]nonane im Kasten kennzeichnen, welche Positionen die Ebene der Halbsessel-Konformation bei den beiden Enantiomeren bilden.

4.1.2 5-Phosphonia-spiro[4.4]nonan-Salze

Darstellung: 5-Phosphonia-spiro[4.4]nonan-triiodid, **10**, bildet sich aus rotem Phosphor und 1,4-Diodbutan bei 200 °C in Anwesenheit von 10 % Iod. Nach einer Wasserdampfdestillation des Triiodids erhält man das entsprechende Iodid, **11**. Aus der Metathesereaktion des Iodids mit Pikrinsäure (in Ethanol), Silberbenzoat oder -chlorid (in Methanol) resultieren die entsprechenden Salze **4**, **12** und **13** (Schema 6). Salz **10** ist in Wasser schlecht löslich, gut jedoch in Alkoholen, DCM und Chloroform. Die Salze **4** und **11-13** sind sowohl in Wasser als auch in polaren, organischen Lösungsmitteln löslich.



Schema 6: Darstellung der 5-Phosphonia-spiro[4.4]nonan-Salze **4**, **10-13**.

Spektroskopische Charakterisierung: Die Salze **4** und **10-13** konnten durch ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, Elementaranalysen sowie Massenspektrometrie eindeutig identifiziert werden. Die Lösungen der Verbindungen ergeben nahezu identische NMR-Spektren, da die Anionen die Bindungsverhältnisse des Phosphonium-Kations in Lösung praktisch nicht beeinflussen. Die ^{31}P -Resonanzen liegen in einem engen Bereich von $\delta = 72.0\text{--}72.7$ ppm. Die Protonen bilden ein $(AA'BB')_2X$ -Spinsystem höherer Ordnung. Aus diesem Grund können die vicinalen Protonenkopplungen nicht direkt aus dem Spektrum entnommen werden. Die Kopplungen zwischen den Protonen und dem Phosphoratom sind gut aufgelöst. Wegen der Flexibilität der Fünfringe resultiert in Lösung für das Kation eine gemittelte Struktur mit D_{2d} -Symmetrie mit jeweils äquivalenten α - und β -Methylengruppen. Entsprechend zeigen die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren jeweils zwei Dubletts bei $\delta\text{C} = 26$ und 24

ppm ($J_{CP} = 46$ und 5 Hz). In den Massenspektren (FAB-Methode) bilden die monomeren Kationen mit $m/e = 143.0$ jeweils den Basispeak.

Kristallstrukturen: Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten vom Iodid (aus ACN/Et₂O), vom Pikrat (aus CHCl₃/Hexan) und vom Benzoat (als Monohydrat aus feuchtem CHCl₃) gewonnen werden.

Kristalle des Iodids und Benzoats sind monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$ Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Pikrat kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$. Die Gitter enthalten deutlich getrennt Anionen und Kationen ohne nennenswerte *sub*-van-der-Waals-Wechselwirkungen.

Die Pikrat-Ionen im Salz **12** sind in einem für π -stacking charakteristischen Abstand von 3.6 \AA parallel übereinander angeordnet (Abb. 15). Während die *para*-Nitrogruppe des Pikrats koplanar mit der Ringebene ist [$\angle(\text{O}22\text{-N}2\text{-C}14\text{-C}15) = 1.7(2)^\circ$], sind die beiden *ortho*-Nitrogruppen etwas herausgedreht [$\angle(\text{O}12\text{-N}1\text{-C}12\text{-C}13) = 27.9(2)^\circ$, $\angle(\text{O}32\text{-N}3\text{-C}16\text{-C}11) = 30.8(2)^\circ$]. Vom Pikratanion lassen sich mehrere chinoide Resonanzstrukturen mit koplanaren Nitrogruppen formulieren, wobei jedoch für die *ortho*-Nitrogruppen sowohl sterische als auch elektrostatische Wechselwirkungen einer vollständigen Planarisierung entgegenwirken. Dieses Motiv lässt sich bei der Mehrzahl der Strukturen von Salzen mit Pikratanion beobachten.^[264] Die Benzoat-Anionen des Salzes **13** wiederum bilden mit dem Kristallwasser durch Wasserstoffbrücken verbundene, mäandernde Ketten (Abb. 16). Die Bindungslängen C10-O1 und C10-O2 sind mit $1.255(1)$ und $1.258(1) \text{ \AA}$ innerhalb der Standardabweichungen identisch, was eine fast symmetrische Wasserstoffbrücke andeutet. Der Winkel am Sauerstoffatom des Wassermoleküls O3 beträgt $106(2)^\circ$. Im Anion ist mit Werten der Diederwinkel $\angle(\text{O}1\text{-C}10\text{-C}11\text{-C}16)$ und $\angle(\text{O}2\text{-C}10\text{-C}11\text{-O}16)$ von nur 3.8° und -5.0° die Carboxylatgruppe annähernd koplanar mit dem Phenyl-Ring.

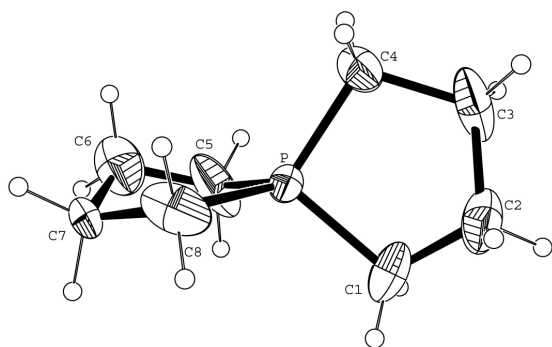


Abb. 12: Kation in der Festkörperstruktur des Iodids **11** (30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

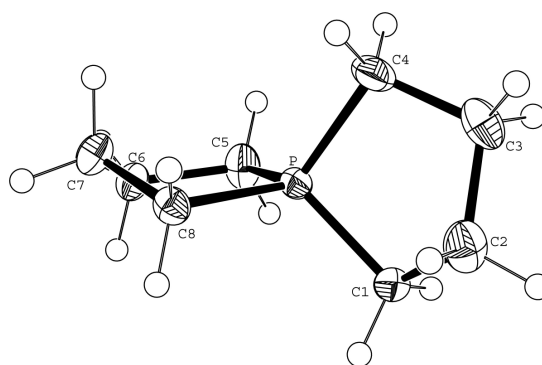


Abb. 13: Kation in der Festkörperstruktur des Pikrats **12**.

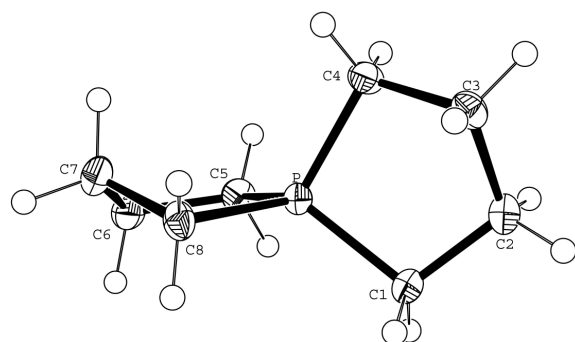


Abb. 14: Kation in der Festkörperstruktur des Benzoat-hydrats **13**.

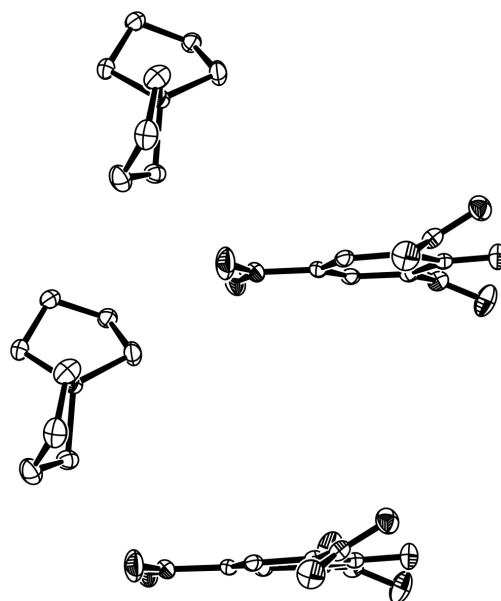


Abb. 15: Anordnung der Komponenten des Pikrats **12**.

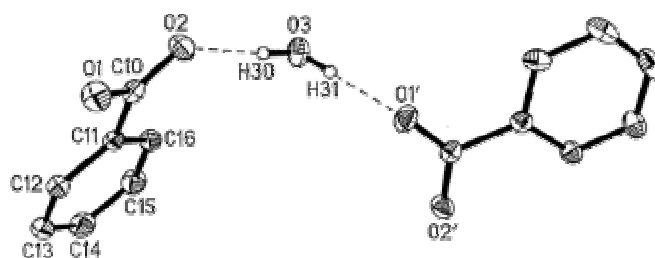


Abb. 16: Struktur eines repräsentativen Teils einer der Ketten, die durch Benzoat-Anionen und Wassermoleküle in Kristallen von **13** gebildet werden.

Ein detaillierter Vergleich der Strukturdaten von **11** mit denen von **12** und **13** ist nur mit Einschränkung angebracht, da erstere von etwas geringerer Qualität sind. Der Tab. 4 am Ende des Abschnittes kann man entnehmen, dass die Phosphor-Kohlenstoff-Abstände der Kationen denen in anderen Alkylphosphonium-Ionen vergleichbar sind [z.B. 1,1-Diethylphospholanium: $d(\text{PC}_{\text{endocycl}}) = 1.833(7) \text{ \AA}$; $d(\text{PC}_{\text{exocycl}}) = 1.771(7) \text{ \AA}$ ^[265] oder $[\text{Et}_4\text{P}]^{\oplus}$: $d(\text{PC}) = 1.797 \text{ \AA}$ ^[266]]. Die C-C-Bindungslängen der Kationen in **12** und **13** weichen nur wenig von den 1.546 \AA des gasförmigen Cyclopentans ab (Elektronenbeugung).^[267]

In den Strukturen von **11-13** liegen die Fünfringe in der *envelope*-Konformation vor, wobei jeweils das Phosphorzentrum Bestandteil der vieratomigen Grundebene ist (*Modell A*). Diese Konformation scheint für das vorliegende System die energetisch günstigste zu sein. Die Diederwinkel der die Ebene definierenden Atome sind alle sehr klein und betragen bei **11** $3.3(9)^\circ$ [$\angle(\text{C1-P-C4-C3})$] bzw. $0.8(8)^\circ$ [$\angle(\text{C5-P-C8-C7})$], bei **12** $-3.91(2)^\circ$ [$\angle(\text{C1-P-C4-C3})$] bzw. $2.34(15)^\circ$ [$\angle(\text{C6-C5-P-C8})$] und bei **13** $-6.64(9)^\circ$ [$\angle(\text{C2-C1-P-C4})$] bzw. $-0.34(10)^\circ$

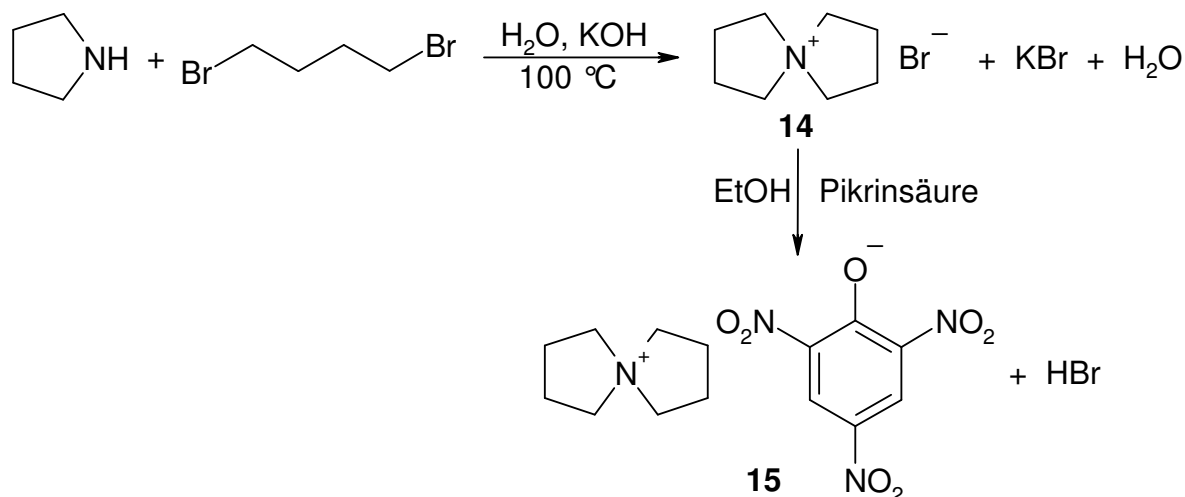
[$\angle(\text{C6-C5-P-C8})$]. Die Atome C2 und C6 (**11**), C2 und C7 (**12**) bzw. C3 und C7 (**13**) ragen also aus den Ebenen heraus.

Die endocyclischen CPC-Winkel sind auf etwa 97° gestaucht, während die exocyclischen bis zu $119.58(6)^\circ$ aufgeweitet sind. Gemäß den Vorgaben einer *envelope*-Konformation sollte der Winkel an einem aus der Ebene herausragenden Atom den jeweils kleinsten Wert aufweisen, und tatsächlich sind diese CCC-Winkel (mit Ausnahme des C1-C2-C3-Winkels in **11**) im Schnitt mit etwa 107° durchweg kleiner als die übrigen CCC-Winkel, die alle dem Tetraederideal nahe kommen. Wegen der kleinen Winkel an den Phosphoratomen und der unterschiedlichen PC- und CC-Bindungslängen differieren die restlichen endocyclischen Winkel von den Vorgaben eines homoatomaren Rings mit Briefumschlag-Konformation (vgl. Tab. 4).

Im Iodid- und Benzoat-Salz ist die Faltung der Phosphonium-Ionen symmetrisch und die Kationen kommen einer C_2 -Symmetrie sehr nahe. Sie entsprechen den Konformeren **I** (Iodid) und **II** (Benzoat) in Abb. 7. Das Kation im Pikrat-Salz ist nur von C_1 -Symmetrie und wird in Abb. 7 durch das Konformer **III** repräsentiert. In allen drei Fällen enthält die asymmetrische Einheit zwar nur ein Enantiomer, aber bei der Bildung der Elementarzelle werden die Spiegelbilder (**IV-VI**) ebenfalls generiert. Insgesamt werden also alle sechs möglichen Konformationen des *Modells A* experimentell gefunden.

4.1.3 5-Azonia-spiro[4.4]nonan-Salze

Darstellung: 5-Azonia-spiro[4.4]nonan-bromid, **14**, wurde erstmals 1916 von Braun durch die Umsetzung von Pyrrolidin mit 1,4-Dibrombutan in alkalischer, wässriger Lösung dargestellt.^[65] Nach Modifizierung der von Braun vorgestellten Präparation konnte das Bromid-Salz jetzt in guten Ausbeuten erhalten werden. Die farblose Verbindung ist gut in Wasser und polaren organischen Lösungsmitteln löslich, schlecht jedoch in unpolaren Solventien. Außerdem sind die Präparate sehr hygroskopisch. Schon nach kurzer Exposition an der Luft bildet sich eine ölige, hellgelbe Substanz. Wird eine alkoholische Lösung von **14** mit einer Lösung von Pikrinsäure versetzt, fällt das bisher nicht beschriebene 5-Azonia-spiro[4.4]nonan-pikrat, **15**, als gelber Niederschlag aus der Lösung aus (Schema 7). **15** ist schlecht löslich in Alkoholen und unpolaren organischen Lösungsmitteln, aber gut löslich in CHCl_3 , DCM und ACN und nicht hygroskopisch.



Schema 7: Darstellung von 5-Azonia-spiro[4.4]nonan-bromid **14** und -pikrat **15**.

Spektroskopische Charakterisierung: Das Bromid-Salz **14** wurde im Bericht von Braun^[65] nicht näher charakterisiert und in der Arbeit von Blicke *et al.* nur über die Elementaranalysen identifiziert.^[66] Durch die nun aufgenommenen ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren sowie durch die Massenspektren konnte die vorgeschlagene Konstitution bestätigt werden. Die Signale für die Kohlen- und Wasserstoffatome der Kationen sind bei beiden Salzen (**14**, **15**) sehr ähnlich und liegen bei $\delta\text{C} = 63$ und 22 ppm bzw. $\delta\text{H} = 3.79$ und 2.2 ppm. Die Protonen bilden ein AA'BB'-Spinsystem höherer Ordnung, so dass die vicinalen Kopplungen nicht direkt den Spektren entnommen werden können. In den Massenspektren erscheint als Basispeak und gleichzeitig als Signal höchster Masse das Spiro-Kation mit $m/e = 126.0$.

Kristallstrukturen: Einkristalle des Bromid-Salzes **14** erhält man aus ACN/Et₂O. Das Präparat kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe *P*321 mit $Z = 3$ Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Kation besitzt C_2 -Symmetrie mit einer etwas verzerrten *Halbsessel*-Konformation der Fünfringe. Die asymmetrische Einheit wird aus der Hälfte eines Kations und einem halben Bromid-Ion gebildet, die beiden Fünfringe des Spirosystems werden durch die Symmetrieeoperation ineinander übergeführt (Abb. 18). Da die Abweichung von der Planarität in diesem Fall nicht allein als Kriterium für die Unterscheidung zwischen *Briefumschlag* und *Halbsessel* (*Modell B* oder *D*) ausreicht, werden in Tab. 2 die experimentell ermittelten Torsionswinkel des Fünfrings und die einer idealen *Briefumschlag*- und *Halbsessel*-Konformation gegenübergestellt (vgl. Tab. 1). Es ist deutlich zu erkennen, dass die Abweichungen von der *envelope*- größer sind als von der *Halbsessel*-Konformation. Das Spirozentrum und das benachbarte Kohlenstoffatom C4 liegen unter- bzw. oberhalb der durch die Atome C1-C2-C3

gebildeten Ebene (Abb. 17). Die Geometrie des Spiro-Ions in **14** wird also durch die beiden Enantiomeren **II** und **V** des *Modells D* repräsentiert (vgl. Abb. 11).

Die Bindungslängen (Tab. 4) liegen in den für Alkylammonium-Ionen erwarteten Bereichen [z.B. $d(\text{NC}) = 1.516(5) \text{ \AA}$ für $[\text{Et}_4\text{N}]^\oplus$ im Iodid^[268]]. Der endocyclische Winkel $\angle(\text{C1-N1-C4})$ ist mit $105.5(4)^\circ$ zwar kleiner als das Tetraederideal, aber dennoch größer als die CPC-Winkel der Phosphorverbindungen **11-13**, für die bis auf 97.9° gestauchte CPC-Winkel gefunden werden. Die exocyclischen Winkel erscheinen daher mit $109.2(6)^\circ$ und $113.1(3)^\circ$ für $\angle(\text{C1-N1-C1}')$ bzw. $\angle(\text{C4-N1-C1}')$ im Vergleich zum schwereren Phosphoranalogen nur wenig aufgeweitet.

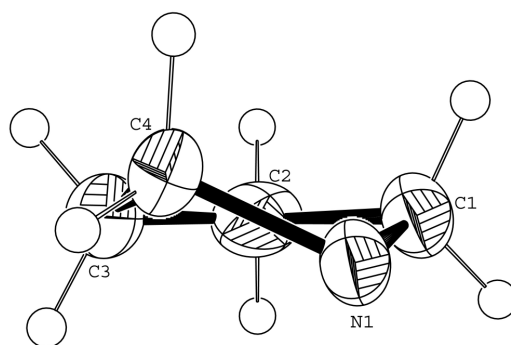


Abb. 17: Asymmetrische Einheit (ohne Bromid) in Kristallen von **14**.

Tab. 2: Vergleich der Torsionswinkel des Fünfrings in der Struktur von **14** mit den Werten einer idealen Briefumschlags- bzw. Halbsessel-Konformation [°].

	<i>Briefumschlag</i>	14	<i>Halbsessel</i>
N1-C1-C2-C3	29	15.4(6)	15
N1-C4-C3-C2	-29	-30.9(6)	-39
C4-N1-C1-C2	-46	-35.6(5)	-39
C1-N1-C4-C3	46	41.8(5)	49
C1-C2-C3-C-4	0	10.1	15

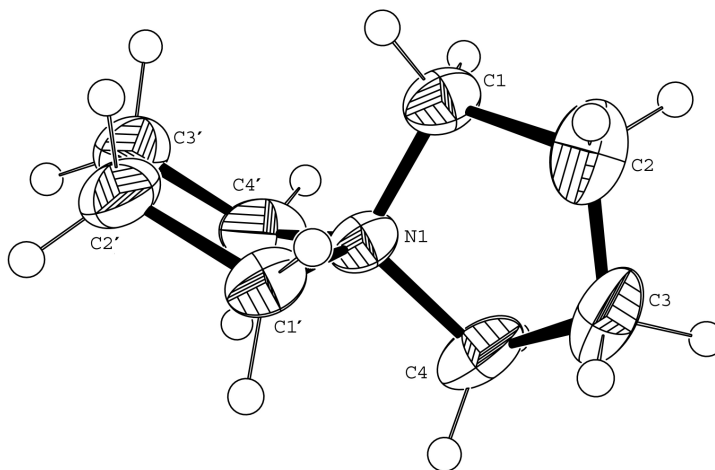


Abb. 18: Kation in der Festkörperstruktur des Bromid-Salzes **14**.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Pikrats **15** erhält man aus $\text{CHCl}_3/\text{Et}_2\text{O}$. Die Kristalle sind monoklin, Raumgruppe $P2_1$ mit $Z = 4$ Formeleinheiten je Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Formeleinheiten, wobei sich die Konformationen der beiden Kationen nur wenig voneinander unterscheiden (s.u.). Auffällig ist, dass bei beiden Kationen der Spirocyclus jeweils einen Fünfring in der *envelope*- und einen in der *Halbsessel*-Faltung aufweist (Abb. 19). Wie aus der Tab. 3 zu entnehmen ist, ist die *Halbsessel*-Konformation bei den Fünfringen N1-C11-C12-C13-C14 und N2-C25-C26-C27-C28, die *envelope*-Konformation bei N1-C15-C16-C17-C18 und N2-C21-C22-C23-C24 zu finden. Im Fall der *envelope*-Konformation befindet sich das Spirozentrum oberhalb der durch die Atome C15-C16-C17-C18 und C21-C22-C23-C24 definierten Ebene, bei der *Halbsessel*-Form bilden die Atome C12-C13-C14 und C26-C27-C28 die Ebenen, über oder unter denen die Atome N1 bzw. C11 und N2 bzw. C25 liegen.

Diese beiden Strukturen zeigen deutlich, dass wegen der geringen Energiedifferenzen zwischen der *envelope*- und *Halbsessel*-Form v.a. Packungseffekte für die Geometrie des Spirocyclus' bestimmend sind.

Tab. 3: Torsionswinkel der beiden unabhängigen Spiro-Kationen in der Struktur von **15** im Vergleich mit den Standardwerten von Briefumschlag- und Halbsessel-Konformation [°].

	<i>Briefumschlag</i>	<i>Halbsessel</i>	N1	N2
N-C1-C2-C3*	-29	-39	-36,2(3)	-24,2(3)
N-C5-C6-C7			-23,3(3)	31,8(3)
N-C4-C3-C2	29	15	10,6(3)	27,1(3)
N-C8-C7-C6			25,3(3)	-17,0(3)
C4-N-C1-C2	46	49	43,4(2)	41,2(2)
C8-N-C5-C6			39,2(2)	43,1(3)
C1-N-C4-C3	-46	-39	-33,0(3)	-42,2(3)
C5-N-C8-C7			-40,1(2)	37,3(3)
C1-C2-C3-C-4	0	15	15,5(3)	-1,8(3)
C5-C6-C7-C8			-1,3(3)	-9,0(4)

* Die erste Ziffer bei der Nummerierung der Atome wird aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

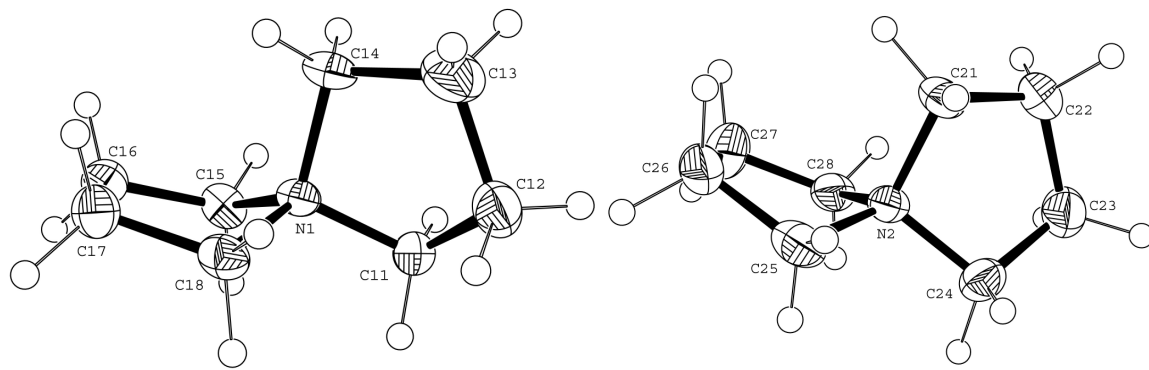


Abb. 19: Die beiden unabhängigen Kationen in der Festkörperstruktur des Pikrats **15**.

Wie schon bei der phosphoranalogen Verbindung weichen die Bindungswinkel am Stickstoffatom vom Tetraederideal ab. Die endocyclischen CNC-Winkel bewegen sich in einem engen Bereich von $102.38(18)^\circ$ bis $103.5(2)^\circ$, sind also nur geringfügig kleiner als der gemittelte Ringwinkel des Cyclopentans, der 103.5° beträgt. Damit unterscheiden sie sich wieder deutlich von denen des *5-Phosphonia-spiro*[4.4]nonans (s.o.). Die CCC-Winkel der Fünfringe differieren zwangsläufig von der 103.5° -Norm und reichen von minimal 103.4° bis maximal 106.6° . Die Abweichungen resultieren aus den Erfordernissen der *envelope*- bzw. *Halbsessel*-Konformationen. Die exocyclischen CNC-Winkel des Ammonium-Ions sind bis auf 113.32° aufgeweitet.

Die Pikrat-Ionen sind in einem für π -stacking charakteristischen Abstand von etwa 3.4 \AA parallel übereinander angeordnet. Etwas aus der Ebene herausgedreht sind jeweils wieder die zwei *ortho*-Nitrogruppen der Pikrat-Ionen [$\angle(\text{O}33\text{-N}31\text{-C}32\text{-C}33) = -24.9(3)^\circ$, $\angle(\text{O}36\text{-N}33\text{-C}36\text{-C}35) = 23.2(3)^\circ$, $\angle(\text{O}42\text{-N}41\text{-C}42\text{-C}41) = -6.2(3)^\circ$, $\angle(\text{O}46\text{-N}43\text{-C}46\text{-C}45) = 35.1(3)^\circ$], während die *para*-Nitrogruppe zum Phenyl-Ring annähernd koplanar ist [$\angle(\text{O}34\text{-N}32\text{-C}34\text{-C}33) = 2.0(3)^\circ$, $\angle(\text{O}45\text{-N}42\text{-C}44\text{-C}45) = 3.5(3)^\circ$].

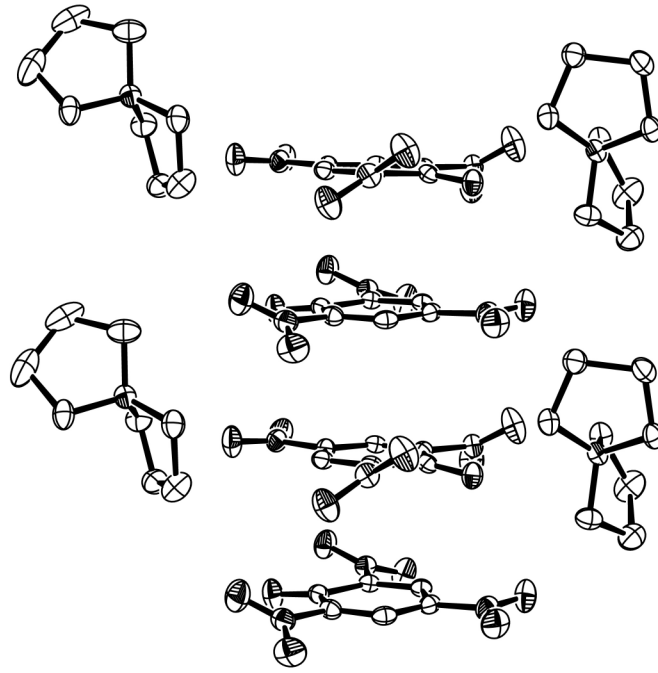


Abb. 20: Räumliche Anordnung der Komponenten der Festkörperstruktur von **15**.

Tab. 4: Übersicht über ausgewählte Bindungslängen [\AA] und –winkel sowie Torsionswinkel [$^\circ$] der Spiro-Kationen in den Festkörperstrukturen von **11-15**.

E=P, N1, N2	11, E = P	12, E = P	13, E = P	14, E = N	15 E = N2*	E = N1*,
E-C1	1.773(8)	1.7948(19)	1.8145(12)	1.474(7)	1.499(3)	1.509(3)
E-C4	1.773(8)	1.807(2)	1.8087(13)	1.512(6)	1.517(3)	1.508(3)
E-C5	1.785(10)	1.807(2)	1.8145(12)		1.509(3)	1.497(3)
E-C8	1.784(10)	1.8081(18)	1.8030(13)		1.509(3)	1.514(3)
C1-C2	1.448(15)	1.538(3)	1.5415(12)	1.523(8)	1.518(4)	1.519(4)
C2-C3	1.503(15)	1.528(3)	1.5340(19)	1.447(12)	1.542(4)	1.544(4)
C3-C4	1.529(13)	1.542(3)	1.5351(19)	1.559(10)	1.531(4)	1.529(4)
C1-E-C4	97.9(5)	97.43(9)	97.37(6)	105.5(4)	103.33(18)	102.38(18)
C1-E-C5	112.0(7)	118.58(10)	119.58(6)	109.2(6)**	113.38(18)	113.6(2)
C5-E-C8	95.7(6)	97.43(9)	97.85(6)		103.14(18)	103.5(2)
C4-E-C5	117.5(5)	117.03(10)	112.34(6)	113.1(3)**	113.31(18)	113.5(2)
E-C1-C2	106.2(9)	101.82(13)	104.83(8)	102.0(6)	103.8(2)	104.4(2)
E-C5-C6	108.7(9)	105.44(13)	104.67(9)		104.41(19)	103.1(2)
E-C4-C3	105.3(7)	104.68(14)	103.86(8)	100.8(5)	104.7(2)	103.7(2)
E-C8-C7	102.6(7)	103.08(12)	102.29(9)		104.37(19)	104.0(2)
C1-C2-C3	111.3(9)	107.08(16)	107.96(10)	110.5(9)	103.4(2)	105.6(2)
C2-C3-C4	109.8(7)	109.15(17)	106.99(10)	104.2(5)	106.6(2)	105.1(2)
C5-C6-C7	108.1(10)	108.49(16)	108.28(11)		105.9(2)	104.0(3)
C6-C7-C8	109.7(7)	107.21(15)	107.33(10)		105.3(2)	107.2(3)
C1-E-C4-C3	3.3(9)	-3.91(16)	-18.86(9)	41.8(5)	-33.0(3)	-42.2(3)
C1-C2-C3-C4	33.7(14)	44.1(2)	-46.90(13)	10.1(7)	15.5(3)	-1.8(3)
C2-C3-C4-E	-20.5(10)	-21.9(2)	39.49(12)	-30.9(6)	10.6(3)	27.1(3)
C2-C1-E-C4	-15.1(11)	-27.54(15)	-6.64(9)	35.6(5)	43.4(2)	41.2(2)
C5-C6-C7-C8	40.7(13)	-45.2(2)	-46.10(14)		-1.3(3)	-9.0(4)
C7-C6-C5-E	39.1(12)	-26.95(19)	-25.81(12)		23.3(3)	31.8(3)
C6-C5-E-C8	-22.7(10)	2.34(15)	-0.34(10)		39.2(2)	43.1(3)
C6-C7-C8-E	-2.2(11)	40.77(17)	42.93(13)		25.3(3)	-17.0(3)
C7-C8-E-C5	0.8(8)	22.12(14)	-24.41(10)		40.1(2)	-37.3(3)

* Die erste Ziffer der Nummerierung in der Abb. 19 wurde in der Tabelle aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgelassen; ** C5 \equiv C1'

4.1.4 Spiro[4.4]nonan-Verbindungen der Elemente der 3. und 4. Hauptgruppe

Um Repräsentanten des Spiro[4.4]nonan-Motivs mit Elementen aus der 3. und 4. Hauptgruppe zu erhalten, wurden Versuche unternommen, die bor- und siliciumhaltigen Verbindungen zu synthetisieren und zu kristallisieren.

4.1.4.1 5-Borata-spiro[4.4]nonan

Experimentelle Ergebnisse: Das 5-Borata-spiro[4.4]nonan konnte nicht dargestellt werden. Die in der Literatur vorgeschlagene Strategie über das 1,4-Bis(borolan-1-yl)butan war nicht erfolgreich, weil das 1,4-Isomer nicht rein zu isolieren war. Bei der Umsetzung des Isomerengemisches mit Kaliummethanolat entstand ein Feststoff, der nicht identifizierbar war. Das Massenspektrum ergab keinen Hinweis auf die Präsenz des gesuchten Anions. Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte Resonanzen mehrerer Komponenten an. Auch die metallorganische Route über Bortrifluorid-Etherat und 1,4-Butandiyl-di-Grignard-Agentien ergab kein definiertes Produkt.

4.1.4.2 5-Sila-spiro[4.4]nonan

Darstellung: Das 5-Sila-spiro[4,4]nonan wurde schon mehrfach, meist in mehrstufigen Synthesen, hergestellt. Die vom SiCl_4 und einer doppelten Grignard-Verbindung des Butans ausgehende Synthese konnte nun wesentlich vereinfacht werden. Statt der Isolierung der 1-Sila-cyclopentan-Spezies oder der Synthese der hexakoordinierten Ausgangsverbindungen (s. Abschnitt 3.1) setzt man besser in einer einstufigen Reaktion eine Mischung aus SiCl_4 und Magnesiumspänen in THF direkt mit 1,4-Dibrombutan um. Nach wässriger Aufarbeitung kann das 5-Sila-spiro[4.4]nonan durch Destillation in befriedigenden Ausbeuten isoliert werden. Wegen des niedrigen Schmelzpunktes (etwa $-32\text{ }^\circ\text{C}$) ist es nicht gelungen, einen für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristall zu züchten.

Spektroskopische Charakterisierung: Die Identität und Reinheit der Verbindung konnte durch ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie sowie GC/MS-Analyse bewiesen werden. Die Protonen bilden ein $(\text{AA}'\text{BB}')_2\text{X}$ -Spinsystem höherer Ordnung mit Resonanzen bei $\delta = 0.63$ und 1.58 ppm für die α - bzw. β -Protonen. Im ^{13}C -Spektrum sind die

Signale der α - und β -Position bei $\delta\text{C} = 11.81$ und 27.44 ppm zu finden. Die $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -Resonanz erscheint bei $\delta\text{Si} = 33.95$ ppm. Im Massenspektrum ist das Signal höchster Masse der Molekülionenpeak mit $m/e = 140$, der Basispeak mit $m/e = 112$ kommt durch die Abspaltung einer Ethyleneinheit zustande. Weitere Signale sind mit $m/e = 84$ ($[\text{C}_4\text{H}_8\text{Si}]^+$) und mit $m/e = 56$ ($[\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}]^+$) zu finden.

4.1.5 *Ab-initio*-Berechnungen zu 5-*E*-Spiro[4.4]nonanen

Um eine Systematik der Konformationen der verschiedenen 5-*E*-Spiro[4.4]nonane zu erstellen, wurden alle Spiro-Verbindungen der Elemente der 3.-5. Hauptgruppe in den ersten beiden Achterperioden in die theoretischen Berechnungen miteinbezogen. Ausgehend von den zwei Startgeometrien – beide Fünfringe liegen jeweils in einer *envelope*-Konformation vor, wobei das Spirozentrum entweder in der Ebene liegt (*Modell A*) oder aus der Ebene herausragt (*Modell B*) – wurde die Geometrie auf DFT- und MP2-Niveau optimiert. Die Ergebnisse der konvergierten Geometrieoptimierungen wurden durch Frequenzanalysen abgesichert. Es werden nur die Strukturen vorgestellt, die bei der Frequenzanalyse keine imaginären Frequenzen ergaben und daher ein lokales Minimum repräsentieren.

4.1.5.1 5-*Borata*- und 5-*Aluminata*-spiro[4.4]nonan-Anionen

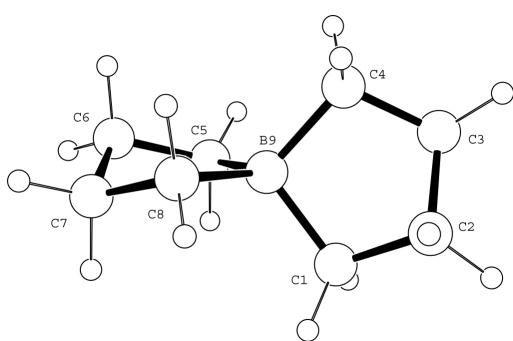


Abb. 21: Berechnete Minimumsgeometrie des 5-*Borata*-spiro[4.4]nonans [RI-MP2/SV(P)].

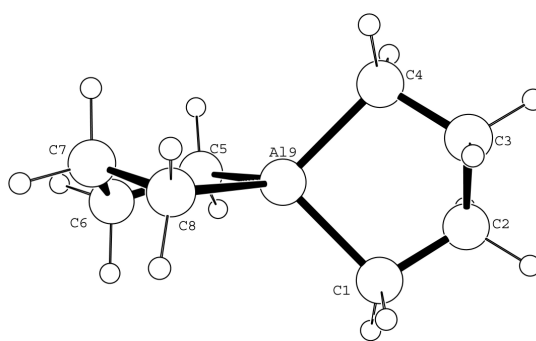


Abb. 22: Berechnete Minimumsgeometrie des 5-*Aluminata*-spiro[4.4]nonans [RI-MP2/SV(P)].

Die Ergebnisse der Berechnungen auf RI-DFT/SV(P)- und RI-MP2/SV(P)-Niveau unterscheiden sich nicht wesentlich (Tab. 5). Die für die 5-*Borata*- und 5-*Aluminata*-spiro[4.4]nonane erhaltenen Minimumsgeometrien zeigen sehr ähnliche Strukturparameter in einer nahezu idealtypischen *Halbsessel*-Konformation der Fünfringe. Das Spirozentrum und die beiden α -Kohlenstoffatome bilden jeweils die Ebene, über bzw. unter der die beiden β -

Positionen zu liegen kommen (*Modell C*). Es resultieren Anionen mit wenigstens C_2 -Symmetrie, die Aluminiumverbindung ist auf DFT-Niveau sogar D_2 -symmetrisch. Die Bindungslängen und -winkel zeigen keinerlei Auffälligkeiten und liegen in Größenordnungen bekannter Festkörperstrukturen vergleichbarer Bor- und Aluminiumverbindungen. Der endocyclische Winkel der Aluminiumverbindung ist wegen der langen Al-C-Bindung mit ca. 91° sehr klein. Eine umfangreiche Auswahl an Bindungslängen und -winkeln sowie Torsionswinkeln ist in Tab. 5 gegeben.

Es wurden keine weiteren Minimumsgeometrien gefunden, die bei den Frequenzanalysen keine imaginären Werte liefern.

Tab. 5: Übersicht über ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel sowie Torsionswinkel [°] der Minimumsgeometrien verschiedener 5-*E*-Spiro[4.4]nonane (E = B, Al, C).

Methode Basissatz	5-Borata- spiro[4.4]nonan		5-Aluminata- spiro[4.4]nonan		5-Carba-spiro[4.4]nonan					
	<i>Modell C, C₂</i>		<i>Modell C, D₂</i>	<i>C₂</i>	<i>Modell B, C₂</i>		<i>Modell C, D₂</i>		<i>Modell C, S₄</i>	
	RI-DFT/ SV(P)	RI-MP2/ SV(P)	RI-DFT/ SV(P)	RI-MP2/ SV(P)	RI-DFT/ SV(P)	RI-MP2/ SV(P)	RI-DFT/ SV(P)	RI-MP2/ SV(P)	RI-DFT/ SV(P)	RI-MP2/ SV(P)
X9-C1	1.6820	1.6673	2.0616	2.0448	1.5434	1.5278	1.5697	1.5546	1.5726	1.5589
X9-C4	1.6819	1.6691	2.0600	2.0454	1.5539	1.5374	1.5697	1.5546	1.5726	1.5588
X9-C5	1.6819	1.6688	2.0614	2.0449	1.5434	1.5278	1.5697	1.5546	1.5726	1.5589
X9-C8	1.6819	1.6676	2.0603	2.0452	1.5539	1.5374	1.5697	1.5546	1.5726	1.5589
C1-C2	1.5436	1.5333	1.5465	1.5378	1.5449	1.5356	1.5386	1.5291	1.5397	1.5301
C2-C3	1.5426	1.5318	1.5503	1.5374	1.5607	1.5510	1.5377	1.5282	1.5360	1.5263
C3-C4	1.5436	1.5346	1.5458	1.5381	1.5504	1.5422	1.5386	1.5291	1.5397	1.5301
C1-X9-C4	100.8725	100.9975	90.8249	90.7793	101.1779	101.4582	103.4356	103.8587	103.2906	103.6721
C1-X9-C5	113.0540	112.9739	121.4594	119.9495	115.5458	116.3520	113.4917	113.1838	112.6472	112.4513
C5-X9-C8	100.8726	100.9986	90.8154	90.7840	101.1778	101.4580	103.4356	103.8586	103.2906	103.6752
C4-X9-C5	144.7741	115.2985	118.2790	118.6513	113.9949	113.7320	111.6499	111.5097	112.6472	102.4460
X9-C1-C2	105.5066	104.8396	103.6176	102.9832	105.2165	104.2712	106.4353	105.8466	106.6380	106.0266
X9-C4-C3	105.4918	105.1462	103.3000	103.1465	105.4966	104.8086	106.4403	105.8522	106.6380	106.0238
C1-C2-C3	104.7363	104.0558	110.6509	109.7900	105.3777	105.1237	102.3694	101.8626	102.6508	102.1538
C2-C3-C4	104.7289	104.2190	110.4603	109.8869	105.7446	105.7125	102.3747	101.8681	102.6508	102.1597
C1-X9-C4-C3	13.2862	12.2970	-14.4708	-13.0942	-38.0208	-39.3234	-13.6137	-14.1761	13.3547	13.9482
C1-C2-C3-C4	45.0272	47.2922	-52.9658	-55.5127	3.7151	5.0923	43.5962	45.4848	42.7180	44.7456
C2-C3-C4-X9	-35.4210	-36.0462	38.6659	38.9248	21.4982	21.2607	35.7125	37.1738	-35.0342	-36.5924
C2-C1-X9-C4	13.1418	15.4355	-11.7394	-14.3769	40.4884	42.6717	-13.6848	-14.2508	13.3547	13.9491
C5-C6-C7-C8	45.0290	47.3430	-52.9708	-55.5015	3.7131	5.0870	-43.5962	-45.4859	-42.7180	-44.7436
C7-C6-C5-X9	-35.3749	-36.3038	36.7821	39.8330	-27.8029	-29.7793	35.7473	37.2126	35.0342	36.5862
C6-C5-X9-C8	13.2148	12.6190	-12.0383	-14.2819	40.4881	42.6708	-13.6682	-14.2360	-13.3547	-13.9475
C6-C7-C8-X9	-35.3733	-37.9837	37.5463	38.9939	21.5001	21.2654	35.7230	37.1844	35.0342	36.5870
C7-C8-X9-C5	13.2137	15.1332	-13.1036	-13.1839	-38.0218	-39.3557	-13.6302	-14.1915	-13.3547	-13.9475

Tab. 6: Übersicht über ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel sowie Torsionswinkel [°] der Minimumsgeometrien verschiedener 5-*E*-spiro[4.4]nonane (E = Si, N, P).

Methode Basissatz	5- <i>Sila</i> -spiro[4.4]nonan		5- <i>Azonia</i> -spiro[4.4]nonan				5- <i>Phosphonia</i> -spiro[4.4]nonan			
	<i>Modell C, D₂</i>		<i>Modell B</i>		<i>Modell A</i>		<i>Modell C, S₄</i>		<i>Modell, D₂</i>	
	RI-DFT/ SV(P)	RI-MP2/ SV(P)	RI-DFT/ SV(P)	RI-MP2/ SV(P)	RI-DFT/ SV(P)	RI-MP2/ SV(P)	RI-DFT/ SV(P)	RI-MP2/ SV(P)	RI-DFT/ SV(P)	RI-MP2/ SV(P)
X9-C1	1.9193	1.9045	1.5183	1.4997	1.5468	1.5279	1.8479	1.8289	1.8465	1.8273
X9-C4	1.9193	1.9045	1.5269	1.5076	1.5469	1.5279	1.8479	1.8289	1.8465	1.8273
X9-C5	1.9193	1.9045	1.5183	1.4997	1.5468	1.5279	1.8479	1.8289	1.8465	1.8273
X9-C8	1.9193	1.9045	1.5269	1.5076	1.5468	1.5279	1.8479	1.8289	1.8465	1.8273
C1-C2	1.5491	1.5345	1.5330	1.5238	1.5252	1.5174	1.5483	1.5399	1.5477	1.5397
C2-C3	1.5459	1.5345	1.5589	1.5476	1.5370	1.5267	1.5418	1.5317	1.5424	1.5321
C3-C4	1.5491	1.5399	1.5384	1.5335	1.5252	1.5174	1.5483	1.5399	1.5477	1.5397
C1-X9-C4	94.6307	94.6217	102.3779	102.8378	104.5771	105.0830	96.7152	97.0119	96.7428	97.0584
C1-X9-C5	118.5877	118.2124	114.2742	114.550	111.0084	112.5313	116.2017	116.0377	117.1711	116.6630
C5-X9-C8	94.6307	94.6217	102.3779	102.8375	104.5771	105.0830	96.7152	97.0119	96.7428	97.0581
C4-X9-C5	116.1466	116.5315	113.5133	113.2872	111.0090	110.8864	116.2017	116.0377	115.2059	115.3569
X9-C1-C2	104.1797	103.6967	104.9224	103.9996	105.7859	105.2673	104.2402	103.7527	104.1787	103.7217
X9-C4-C3	104.1846	103.6958	105.1611	104.7570	105.7899	105.2687	104.2402	103.7527	104.1816	103.7251
C1-C2-C3	108.8112	108.0421	105.0971	104.6842	101.9516	101.3520	107.3381	107.0624	107.6114	106.9824
C2-C3-C4	108.8146	108.0413	105.5627	105.5162	101.9572	101.3534	107.3381	107.0624	107.6138	106.9846
C1-X9-C4-C3	-12.8192	-13.6000	-38.1581	-38.2917	-14.0072	-14.5767	12.9482	13.5665	-13.0504	-13.6058
C1-C2-C3-C4	-49.1118	-51.9813	3.6591	6.9239	-44.6628	-46.3700	48.2169	50.4687	-48.6047	-50.6357
C2-C3-C4-X9	36.0298	38.1386	21.2337	19.1088	36.4104	37.8348	-35.9444	-37.6157	36.2206	37.7347
C2-C1-X9-C4	-12.8681	-13.5904	40.6311	42.8876	-14.0734	-14.5767	12.9482	13.5665	-13.0813	-13.6426
C5-C6-C7-C8	-49.1119	-51.9803	3.6573	6.9210	-44.6628	-46.3700	-48.2169	-50.4687	-48.6046	-50.6356
C7-C6-C5-X9	36.0583	38.1373	-27.4488	-30.6083	36.4431	37.8545	35.9444	37.6157	36.2382	37.7422
C6-C5-X9-C8	-12.8594	-13.6001	40.6307	42.8875	-14.0592	37.8270	-12.9482	-13.5665	-13.0752	-13.6165
C6-C7-C8-X9	36.0373	38.1315	21.2753	19.1117	36.4194	37.8270	35.9444	37.6157	36.2249	37.5901
C7-C8-X9-C5	-12.8280	-13.5898	-38.1589	-38.2935	-14.0214	-14.5642	-12.9482	-13.5665	-13.0564	-13.6319

4.1.5.2 5-Carba-spiro[4.4]nonan und 5-Sila-spiro[4.4]nonan

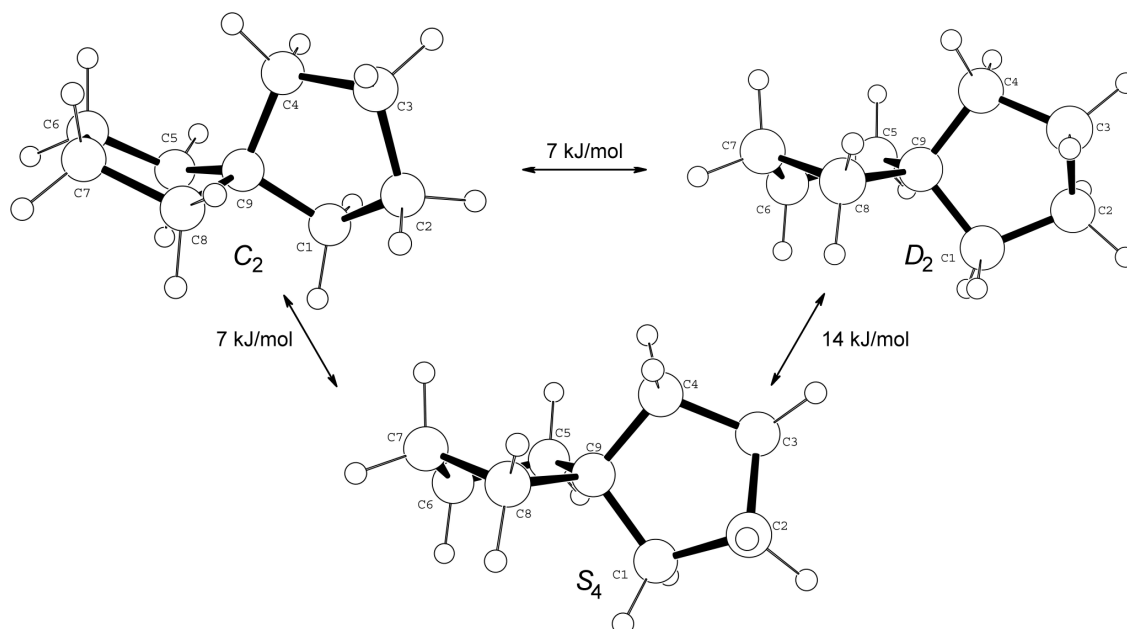


Abb. 23: Berechnete Minimumsgeometrien des 5-Carba-spiro[4.4]nonans [RI-MP2/SV(P)].

Aus der Geometrieoptimierung des 5-Carba-spiro[4.4]nonans erhält man drei Konformationen, die sich nur wenig in ihren SCF-Energien unterscheiden (Abb. 23). In der C_2 -symmetrischen Form liegen die Fünfringe als Briefumschlag vor, wobei das Spirozentrum oberhalb der durch die Atome C1-C2-C3-C4 [Diederwinkel: 5.09° , RI-MP2/SV(P)] bzw. C5-C6-C7-C8 [Diederwinkel: 5.09° , RI-MP2/SV(P)] gebildeten Ebenen liegt (*Modell B*). Bei der D_2 - und S_4 -symmetrischen Form hingegen wird die Ebene durch das Spiroatom und die α -Kohlenstoffatome gebildet, ober- bzw. unterhalb der sich die beiden β -Positionen befinden (Halbsesselformen, *Modell C*). Die stabilste Konformation auf MP2/SV(P)-Niveau wird durch die D_2 -symmetrische Geometrie repräsentiert, während das C_2 -symmetrische Konformere einen um 7 kJ/mol und das S_4 -symmetrische einen um 14 kJ/mol höheren Energieinhalt besitzen. Die Bindungslängen liegen in dem für C-C-Einfachbindungen üblichen Bereich. Der endocyclische Winkel am Spiroatom der C_2 -symmetrischen Konformation ist mit ca. 101° aufgrund der Erfordernisse der Briefumschlagsgeometrie etwas kleiner als der entsprechende Winkel der D_2 -symmetrischen Form, der rund 104° misst. Ansonsten werden endocyclische Winkel gemessen, die den Standardbedingungen der jeweiligen Konformationen sehr nahe kommen. Da sich die D_2 - und S_4 -symmetrischen Moleküle nur durch die Richtung der Faltung unterscheiden (Abb. 10), sind ihre Kennwerte sehr ähnlich (Tab. 5).

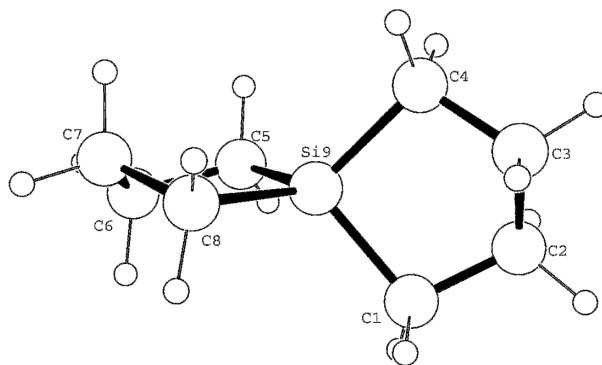


Abb. 24: Berechnete Minimumsgeometrie des 5-Sila-spiro[4.4]nonans [RI-MP2/SV(P)].

Beim 5-Sila-spiro[4.4]nonan erhält man als einzige Minimumsgeometrie ein D_2 -symmetrisches Molekül des Modells C, die sich nur wenig von der des leichteren Homologen unterscheidet (Abb. 24). Als deutlichster Unterschied ist wegen der wesentlich längeren Si-C-Bindung der endocyclische Winkel am Siliciumatom auf 94.6° verringert und im Gegenzug der exocyclische auf ca. 118° aufgeweitet. Ansonsten sind, wie man der Tab. 6 entnehmen kann, die Unterschiede zum 5-Carba-spiro[4.4]nonan marginal. Die S_4 -symmetrische Konformation ergibt bei der Frequenzanalyse imaginäre Frequenzen.

4.1.5.3 5-Azonia- und 5-Phosponia-spiro[4.4]nonan

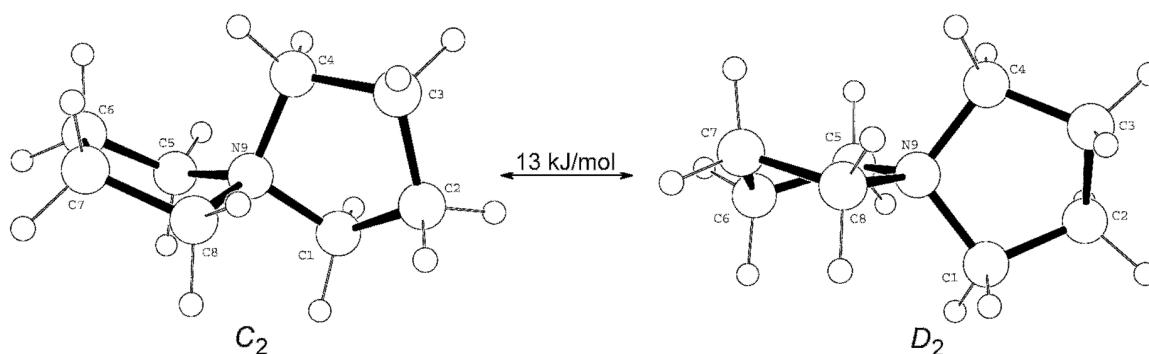


Abb. 25: Berechnete Minimumsgeometrien des 5-Azonia-spiro[4.4]nonans [RI-MP2/SV(P)].

Für das 5-Azonia-spiro[4.4]nonan ergeben sich bei den Berechnungen zwei unterschiedliche Minimumsgeometrien, jedoch keine der Konformationen, die experimentell bei den Kationen der Festkörperstrukturen der Salze **14** und **15** gefunden wurden. Stattdessen erhält man zum einen eine C_2 -symmetrische Konformation nach Modell B, bei der die Kohlenstoffatome C1-C2-C3-C4 (C5-C6-C7-C8) mit einem Diederwinkel von 6.92° [RI-MP2/SV(P)] die Grundebenen der Briefumschläge bilden. Die zweite, um 13 kJ/mol instabilere D_2 -Geometrie entspricht der des Modells C. Die Unterschiede zwischen diesen beiden Formen entsprechen im We-

sentlichen denen der beiden Konformationen der Kohlenstoffverbindung (Tab. 5 und Tab. 6). Die Bindungslängen liegen im Bereich der durch die Röntgenstrukturanalyse bestimmten Werte (vgl. Tab. 4).

Da die Geometrien der Kationen ohne intermolekulare Wechselwirkungen optimiert wurden und daher einen Zustand des Molekülions in der Gasphase repräsentieren, sind die Unterschiede zu den experimentell bestimmten Festkörperstrukturen aus der Umgebung der Ionen im Kristall zu erklären. Die niedrigen Energiebarrieren und –differenzen zwischen den einzelnen Konformeren können durch den starken Einfluss von Packungseffekten in einem ionischen Festkörper leicht überwunden werden. Die Konformationen der Kationen sind dann den räumlichen Anforderungen des Kristalls angepasst.

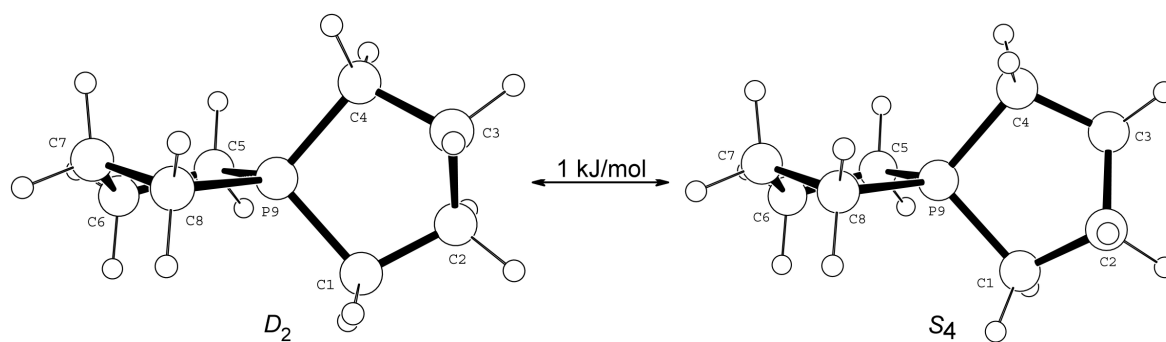


Abb. 26: Berechnete Minimumsgeometrien des 5-Phosphonia-spiro[4.4]nonans [RI-MP2/SV(P)].

Auch für die Phosphonium-Kationen resultieren aus den Rechnungen Geometrien, die in den entsprechenden Festkörperstrukturen nicht wiedergefunden werden. In beiden energetisch fast gleichwertigen, berechneten Minimumsgeometrien besitzen die Fünfringe eine *Halbsessel*-Konformation mit nahezu identischen Bindungslängen und –winkeln. Durch unterschiedliche Orientierung der Faltungen resultiert entweder ein D_2 -symmetrisches (stabiler) oder ein S_4 -symmetrisches Molekül (Abb. 26). Die Bindungslängen und –winkel der berechneten und experimentellen Strukturen unterscheiden sich nicht wesentlich, nur die Diederwinkel weichen merklich voneinander ab. Während die Festkörperstrukturen in ihren Geometrien dem *Modell A* folgen, ist bei der durch Rechnung ermittelten Struktur die Faltung nach *Modell C* verwirklicht. Auch hier gelten wieder die Aussagen aus dem vorigen Abschnitt, wonach die Konformation wesentlich von den Wechselwirkungen im Festkörper bestimmt wird und weniger durch die geringe Energiedifferenz zwischen den einzelnen Kation-Geometrien. Gestützt wird diese Vermutung durch die Tatsache, dass die unterschiedlichen Konformationen durch eine geringfügige Auslenkung einzelner Atome ineinander überführt werden können, was auch die Neigung der Salze mit diesem Phosphonium-Kation zur Zwillingsbildung erklärt. Demnach ist es eher überraschend, dass die drei Verbindungen **11-13** trotz der durch die un-

gleichen Formen der Anionen verursachten verschiedenen räumlichen Umgebungen des Spirophosphonium-Ions mit vergleichbaren Kation-Geometrien kristallisieren.

4.2 Die Chemie des Trivinylphosphans und -arsans

4.2.1 Darstellung und Quaternierung von Trivinylphosphan und -arsan

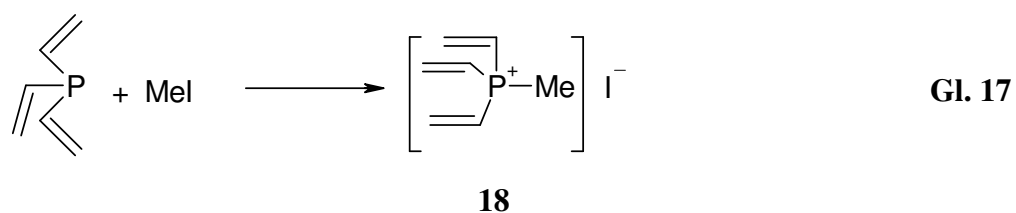
Experimentelle Ergebnisse: Trivinylphosphan, **16**, wird aus Triphenylphosphit und Vinylmagnesiumchlorid in THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ dargestellt (Gl. 15). Diese Methode ist bereits bei der Darstellung von Trimethylphosphan erfolgreich angewandt worden.^[269] Die Ausbeuten an Vi_3P betragen nach destillativer Aufarbeitung durchschnittlich nur 30 %, was auf P-P Kuppelungsreaktionen der auftretenden Intermediate zurückzuführen ist.^[269] Ähnliche Ausbeuten werden auch bei der Darstellung anderer tertiärer Phosphane nach der Grignard-Methode beobachtet. Die Verwendung von Phosphiten statt PCl_3 oder PBr_3 verringert das Ausmaß an Nebenreaktionen. Vi_3P kann bei $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ mehrere Monate ohne Polymerisation gelagert werden.



Trivinylarsan, **17**, lässt sich durch die Umsetzung von AsCl_3 und mit Vinylmagnesiumchlorid oder -bromid in THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ herstellen (Gl. 16).

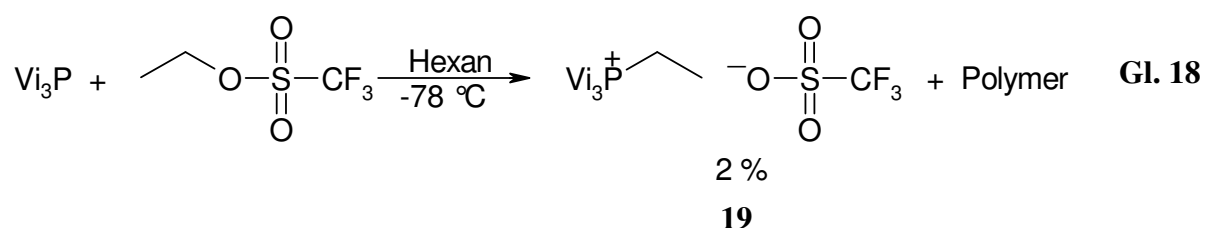


Die Quaternierung von Vi_3P (und Vi_3As) mit Alkylhalogeniden wurde bereits von Maier *et al.* beschrieben.^[32,84] Die Reaktionen mit Methyl- und Ethyliodid sowie Vinylbromid führten überraschend zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen. Während $[\text{MeVi}_3\text{P}]\text{I}$ und $[\text{Vi}_4\text{P}]\text{Br}$ Schmelzpunkte im erwarteten Bereich besitzen, soll $[\text{EtVi}_3\text{P}]\text{I}$ angeblich bei über $327\text{ }^{\circ}\text{C}$ schmelzen. Das Ergebnis der Reaktion von Vi_3P mit MeI bei Raumtemperatur konnte reproduziert (Gl. 17) und die Festkörperstruktur des Produkts $[\text{MeVi}_3\text{P}]\text{I}$, **18**, aufgeklärt werden (s.u.).

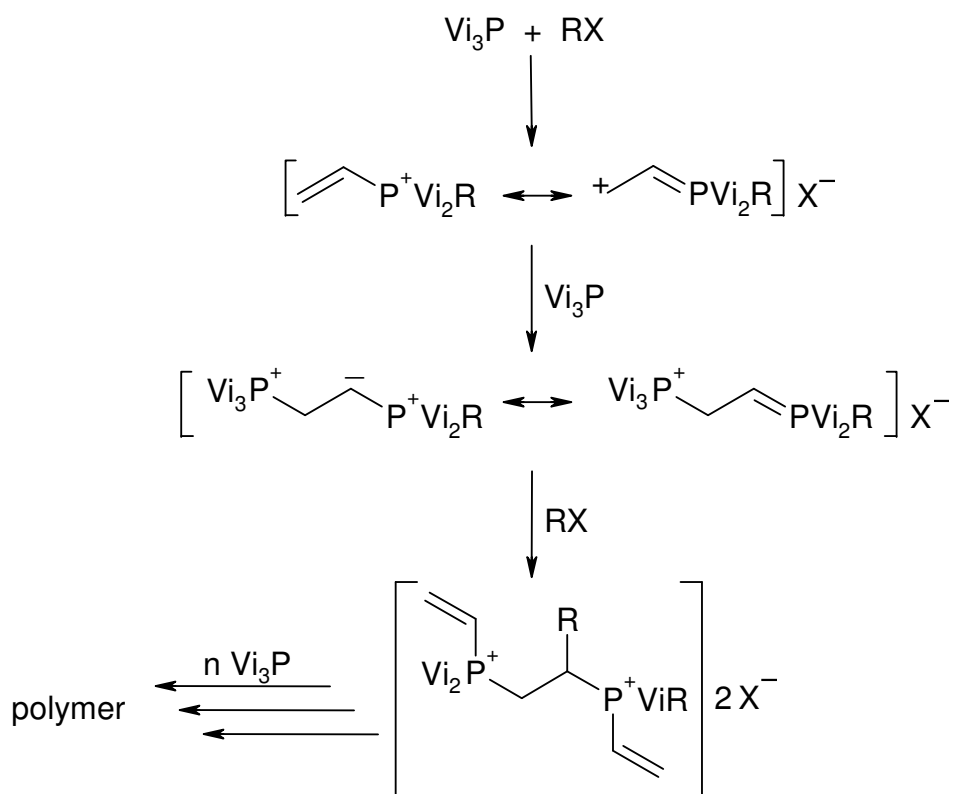


Dagegen scheiterten alle Versuche zur Synthese einfacher quartärer Phosphonium-Salze durch die Reaktion von Vi_3P mit EtI , EtTf , BzBr und ViBr . Mit ViBr konnte überhaupt keine Reaktion festgestellt werden, was in der geringen Neigung von sp^2 -Kohlenstoffzentren zur nucleophilen Substitution begründet liegt. Eine entsprechende Reaktion kann nur durch extrem elektronenziehende Substituenten in unmittelbarer Nachbarschaft der Doppelbindung erzwungen werden.^[34,270] In einer späteren Veröffentlichung der Autoren der ersten Berichte wurde darauf hingewiesen, dass das seinerzeit verwendete ViBr mit EtBr verunreinigt gewesen sei und so eine Produktbildung aus ViBr vorgetäuscht wurde.^[85]

Aus den Reaktionen mit EtI und BzBr resultierten in eigenen Arbeiten völlig unlösliche, vermutlich polymere Feststoffe, was im Widerspruch zu den veröffentlichten Ergebnissen steht.^[32,84] Nur die frühere Mitteilung über einen ungewöhnlich hohen Schmelzpunkt des Produkts aus Vi_3P und EtI hätte schon damals einen Hinweis darauf geben können, dass Polymerisationsreaktionen stattfinden. Auch bei der Umsetzung des starken Alkylierungsmittels Ethyltrifluormethansulfonat mit Vi_3P bleibt die Polymerisation die dominierende Reaktion. Bei der Extraktion des polymeren Rückstands mit ACN kann das gewünschte Quartärsalz $[\text{Vi}_3\text{PEt}][\text{O}_3\text{SCF}_3]$, **19**, in nur unbefriedigenden Mengen isoliert werden (Gl. 18).

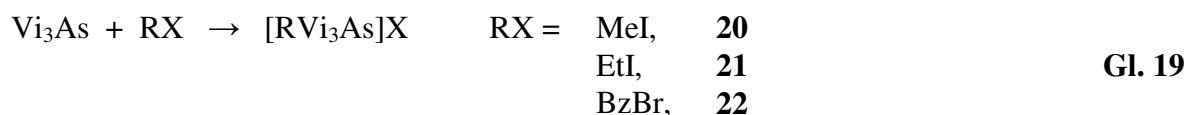


Dieses für eine Quaternierung von tertiären Phosphanen ungewöhnliche Verhalten des Vi_3P – einerseits die erwartete Reaktion zu einfachen Phosphonium-Salzen, andererseits die Bildung von unlöslichen Verbindungen – lässt sich durch die Konkurrenz zweier Reaktionswege erklären, die bei Alkyl- oder Arylphosphanen nicht auftritt: Da MeI sterisch kaum gehindert ist, kann in einer schnellen Reaktion die monomere Phosphonium-Spezies entstehen, bevor Nebenreaktionen ablaufen. Bei EtI ist die Quaternierungsreaktion bereits langsamer als die konkurrierende Reaktion des sich gebildeten $[\text{EtVi}_3\text{P}]^\oplus$ -Kations mit Vi_3P und EtI . Dabei greift Vi_3P nucleophil eines der aktivierten β -C-Atome der Vinylgruppe des $[\text{EtVi}_3\text{P}]^\oplus$ -Kations an. Das so intermediär gebildete Ylid reagiert mit EtI weiter zum Diphosphonium-Dikation (Schema 8). Bei vielfacher Wiederholung führt diese Reaktionssequenz schließlich zu polymeren Phosphonium-Salzen, die wegen der Trifunktionalität des Vi_3P stark vernetzt sind.



Schema 8: Postulierter Polymerisationsmechanismus bei der Umsetzung von Trivinylphosphan mit Alkylhalogeniden.

Die postulierte Reaktionssequenz kann durch weitere Beobachtungen untermauert werden: Analog zum Vi_3P kann auch die entsprechende Arsenverbindung Vi_3As durch MeI quaterniert werden, wobei $[\text{MeVi}_3\text{As}]\text{I}$, **20**, in hohen Ausbeuten isoliert wird.^[32] Im Gegensatz zum leichteren Homologen Vi_3P werden aber durch die Umsetzung des Vi_3As mit EtI und BzBr auch die einfachen Arsonium-Salze $[\text{EtVi}_3\text{As}]\text{I}$, **21**, und $[\text{BzVi}_3\text{As}]\text{I}$, **22**, erhalten (Gl. 19). Dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten ist in der geringeren Nucleophilie des Vi_3As im Vergleich zum Vi_3P begründet. Die Quaternierungsreaktion des Arsans ist während der gesamten Reaktionsdauer der bestimmende Schritt, wohingegen beim Vi_3P der nucleophile Angriff des Phosphans auf eine der aktivierten Doppelbindungen der anfangs gebildeten Phosphonium-Kationen dominiert.



Zusätzlich zum abweichenden Verhalten der homologen Arsenverbindung unterstützt auch die Reaktion des $[\text{MeVi}_3\text{P}]^{\oplus}$ -Kations mit Methanol den oben vorgeschlagenen Mechanismus und illustriert die erhöhte Zugänglichkeit der Vinylsubstituenten für einen nucleophilen Angriff durch

Quaternierung von Vi_3P . Während eines Versuchs zur Umkristallisation von $[\text{MeVi}_3\text{P}]\text{I}$ in Methanol wurde statt des ursprünglichen Salzes u.a. das Additionsprodukt $[\text{MeVi}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}]\text{I}$, **23a**, isoliert. Bei Raumtemperatur addiert sich Methanol innerhalb einiger Tage an alle drei Doppelbindungen des Phosphonium-Ions, was mittels ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt werden kann (Abb. 27 und Gl. 20). Durch katalytische Mengen einer Base wie NaOMe kann diese Reaktion erheblich beschleunigt werden. Ähnliche Michael-analoge Additionen von Alkoholen an Vinylgruppen werden auch von den Verbindungen Tributyl-vinylphosphonium-bromid^[271] und 1,1-Bis(diphenylphosphino)ethylen berichtet.^[272] Dagegen ist für das Vi_3P bei RT keine Reaktion mit Methanol zu beobachten.

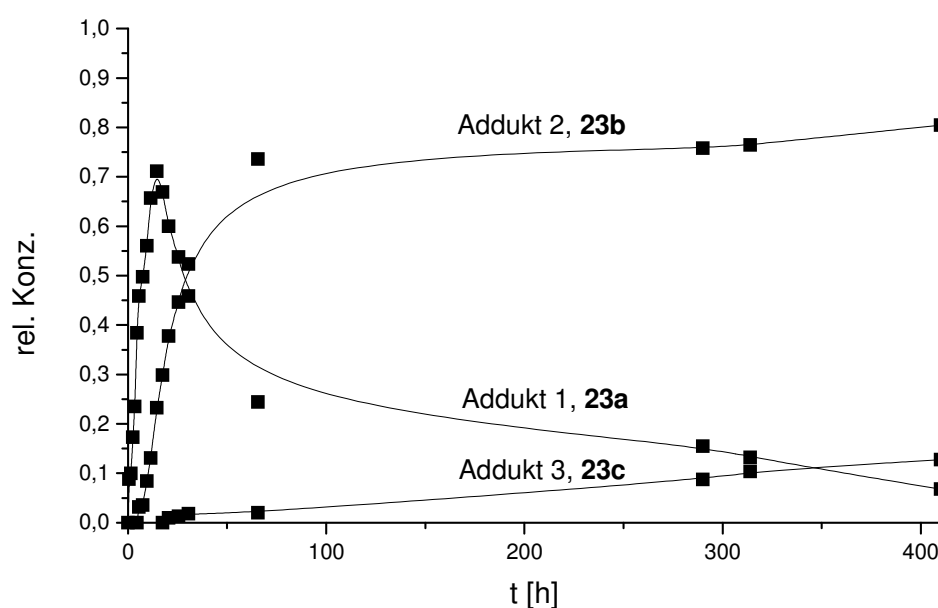
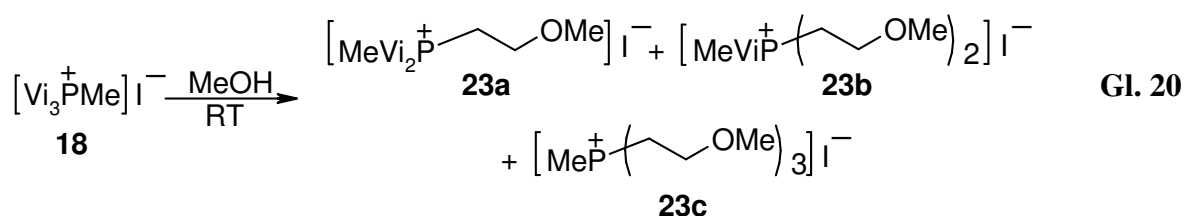


Abb. 27: Mit ^1H -NMR verfolgte Zeitabhängigkeit der Produktverteilung bei der Reaktion von $[\text{MeVi}_3\text{P}]\text{I}$ mit Methanol bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ in der Abwesenheit eines Katalysators.



Spektroskopische Charakterisierung: Die Identität der *Onium*-Salze konnte durch ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, bei den Phosphorverbindungen zusätzlich durch $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, sowie durch Massenspektrometrie und Elementaranalysen zweifelsfrei nachgewiesen werden. Die Resultate der NMR-Experimente sind in Tab. 26 am Ende des Kapitels zusammengefasst. Die Phosphorresonanz des Vi_3P tritt bei $\delta\text{P} = -19.01$ ppm (in THF

bei 20 °C) auf und ist für **18** nach $\delta P = 12.21$ ppm (in $CDCl_3$ bei 20 °C) und für **19** nach $\delta P = 17.6$ ppm (in CD_2Cl_2 bei 20 °C) verschoben. Die $^{13}C\{^1H\}$ -Signale für das freie Vi_3P erscheinen als Dubletts bei $\delta C = 127.3$ ppm ($^1J_{CP} = 22.8$ Hz) und 136.9 ppm ($^2J_{CP} = 13.0$ Hz) und sind für die Quartärsalze **18** auf $\delta C = 118.3$ ppm ($^1J_{CP} = 82.01$ Hz) und 143.0 ppm (s) bzw. für **19** bei $\delta C = 116.6$ ppm ($^1J_{CP} = 81.5$ Hz) und 144.4 ppm (s) verschoben. Die CH_3P -Resonanz von **18** liegt bei $\delta C = 8.6$ ppm ($^1J_{CP} = 59.17$ Hz), die Verschiebung der Ethylgruppe von **19** bei $\delta C = 15.7$ ppm (CH_2 , $^1J_{CP} = 55.3$ Hz) und 5.7 ppm (Me, $^2J_{CP} = 4.6$ Hz).

Durch die sukzessive Addition von Methanol an **18** wird die Phosphoresonanz stufenweise nach $\delta P = 19.0$, 26.0 bzw. 33.6 ppm (D_3COD bei 20 °C), d.h. jeweils um ca. 7 ppm in Richtung Tieffeld, verschoben. Die chemischen Verschiebungen für die C-Atome in den α - und β -Positionen erhalten für das dreifache Additionsprodukt, **23c**, schließlich Werte von $\delta C = 23.5$ ($^1J_{CP} = 50.7$ Hz) und 65.3 ppm ($^1J_{CP} = 7.80$ Hz), diejenige für die Methylgruppe von 7.4 ppm ($^1J_{CP} = 51.9$ Hz). Die Protonen der Vinylgruppen bilden jeweils ein ABCX-Spinsystem, wodurch sich größtenteils Spektren höherer Ordnung ergeben. Die 1H -NMR-Daten können der Tab. 26 oder dem Experimentaltel entnommen werden.

Bei den Arsonium-Verbindungen werden dagegen stets Protonen-NMR-Spektren erster Ordnung mit jeweils sehr ähnlichen Werten für die chemischen Verschiebungen der Atome der Vinylgruppen erhalten. So zeigt **20** im 1H -NMR-Spektrum beispielsweise jeweils Dubletts für die β -Positionen bei $\delta = 6.65$ ppm ($^3J_{HH} = 10.8$ Hz) und 6.29 ppm ($^3J_{HH} = 18.0$ Hz) und für die α -Positionen ein Dublett von Dubletts bei 6.72 ppm. Die ^{13}C -Resonanzen (alle s) sind ebenfalls ähnlich und betragen $\delta C = 143.0$, 118.3 und 8.6 ppm (**20**), 139.70, 120.32, 21.39 und 7.90 ppm (**21**), 139.4 und 120.6 ppm (Vinylteil von **22**).

In den Massenspektren (FAB) bilden die Phosphonium- bzw. Arsonium-Kationen die bei weitem intensivsten Signale, und es werden nur wenige Zerfallsprodukte detektiert, die überdies nur geringe Intensitäten aufweisen. Diese Beobachtung spiegelt die hohe Stabilität der Quartärsalze wider. Die polymeren Produkte konnten aufgrund ihrer Unlöslichkeit nur durch Elementaranalysen charakterisiert werden.

Kristallstrukturen: Kristalle von *Methyl-trivinylphosphonium-iodid* enthalten ein Molekül Chloroform je Kation. $[MeVi_3P]I \cdot CHCl_3$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 8$ Formeleinheiten je Elementarzelle. Der Festkörper enthält diskrete Methyl-trivinylphosphonium-Kationen, Iodid-Anionen und Chloroform-Moleküle, die untereinander keine *sub*-van-der-Waals-Kontakte besitzen (Abb. 28). Die Vinylgruppen des

Kationen sind propellerartig angeordnet, im Kristall aber über zwei Positionen fehlgeordnet. Es ergibt sich jeweils ein entgegengesetzter Drehsinn der Komponenten. Alle CPC-Winkel kommen dem Tetraederstandard nahe, alle P-C-Abstände sind innerhalb der Fehlergrenzen fast gleich. Da die Vinylgruppen in einer *trans,trans,trans*-Orientierung zum Methylsubstituenten stehen, wobei sie einen Torsionswinkel C(Me)-P-C=C von durchschnittlich 138.1° aufweisen, ist die Konformation annähernd C_3 -symmetrisch. In diesem Zusammenhang soll darauf hingewiesen werden, dass nach quantenchemischen Berechnungen das freie Vi_3P in der Gasphase u.a. auch in einer C_{3v} -*cis,cis,cis*-Konformation vorliegen soll, die energetisch etwas günstiger ist als die C_3 -symmetrische *gauche,gauche,gauche*-Konformation mit einem Torsionswinkel von 133° .^[97,98,99,102]

Methyl-trivinylarsonium-iodid kristallisiert ohne Lösungsmittel in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$ Formeleinheiten in der Elementarzelle. Eine Vinylgruppe ist über zwei Positionen fehlgeordnet, die durch Spiegelung an einer Ebene, welche die Atome C1 und As1 enthält, ineinander überführt werden können (Abb. 29). Die Konformation entspricht daher im Gegensatz zur phosphoranalogen Verbindung keiner Propeller-Symmetrie. Die Bindungslängen und -winkel zeigen keine Anomalien.

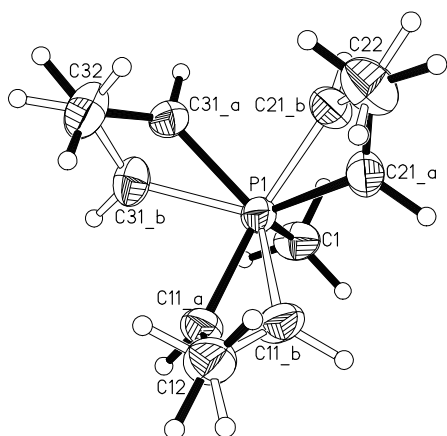


Abb. 28: Kation in der Festkörperstruktur von $[MeVi_3P]I$.

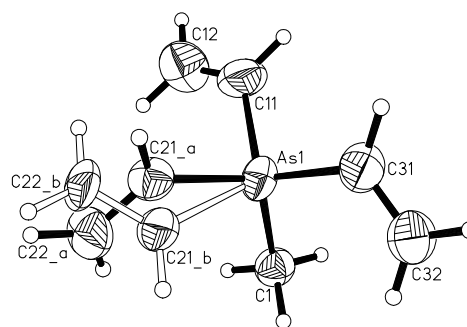


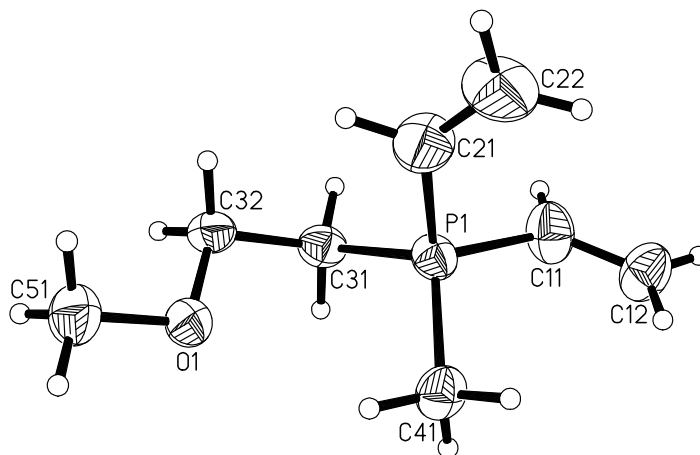
Abb. 29: Kation in der Festkörperstruktur von $[MeVi_3As]I$.

Tab. 7: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel und Torsionswinkel [°] von **18**, **20** und **23a**.

Abstände (E= P, As)	[MeVi ₃ P]I, 18	[MeVi ₃ As]I, 20	23a
E1-C1	1.786(2)	1.894(4)	1.782(5)*
E1-C11	1.769(6)	1.909(5)	1.797(5)
E1-C21	1.781(6)	1.889(8)	1.784(5)
E1-C31	1.769(6)	1.898(4)	1.767(5)
C11-C12	1.289(4)	1.220(6)	1.288(8)
C21-C22	1.279(5)	1.295(14)	1.176(8)
C31-C32	1.271(4)	1.275(6)	1.524(7)
Bindungswinkel			
C1-P1-C11	110.4(2)	110.4(2)	111.5(3)*
C1-P1-C21	107.4(2)	99.1(4)/116.2(3)	109.4(3)
C1-P1-C31	110.2(2)	109.65(17)	112.2(2)*
C11-P1-C21	109.7(3)	98.1(4)/118.8(5)	108.1(3)
C11-P1-C31	110.7(3)	110.5(2)	107.6(2)
C21-P1-C31	108.4(3)	107.7(4)/111.5(2)	108.0(3)
Torsionswinkel			
C1-P1-C11-C12	141.8(3)	68.0(6)	-28.5(7)*
C1-P1-C21-C22	130.0(3)	-12.6(11)/ -125.0(13)	86.3(8)*
C1-P1-C31-C32	142.4(3)	-32.7(5)	73.8(4)*

*C1 ≡ C41

Methyl-divinyl-(2-methoxyethyl)phosphonium-iodid, **23a**, bildet orthorhombische Kristalle der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit $Z = 4$ Formeleinheiten je Elementarzelle. Kation und Anion unterhalten keine *sub*-van-der-Waals-Wechselwirkungen (Abb. 30). Das Kation liegt in einer *pseudo*-tetraedrischen Konfiguration mit P-C-Bindungslängen und CPC-Bindungswinkeln im engen Bereich von 1.767(5)-1.797(5) Å bzw. 107.6(2)-112.2(2)° vor. Die MeO-CH₂-CH₂-P Gruppe besitzt *gauche*-Konformation.

**Abb. 30:** Kation in der Festkörperstruktur von **23a**.

Benzyl-trivinylarsonium-iodid, **22**, kristallisiert ohne Lösungsmittel in der monoklinen Raumgruppe $C2$ mit $Z = 8$ Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält je zwei kristallographisch unabhängige Kationen und Anionen, deren Konformationen stark voneinander abweichen, aber deren Vinylgruppen nicht fehlgeordnet sind (Abb. 31). Die As-C-Bindungslängen sind bei beiden Kationen gleich und unterscheiden sich auch nicht wesentlich von Werten anderer Arsonium-Ionen. Auch die Valenzwinkel an den Arsenatomen liegen jeweils nahe am Tetraederideal, auch wenn am Arsenzentrum As2 eine größere Streuung der Winkel festzustellen ist. Bei dem Kation mit dem Arsenatom As2 ist die Abweichung von einer Spiegelsymmetrie (mit der durch die drei Atome C61, As2 und C5 definierten Spiegelebene) gering und wird nur durch die Neigung der Vinylgruppe C61=C62 aus dieser Ebene gestört. Das Kation mit dem Atom As1 zeigt keinerlei Standardorientierungen der drei Vinylgruppen. Die Überlagerung beider Kationen in Abb. 32 zeigt deutlich die unterschiedliche Orientierung der Vinylgruppen.

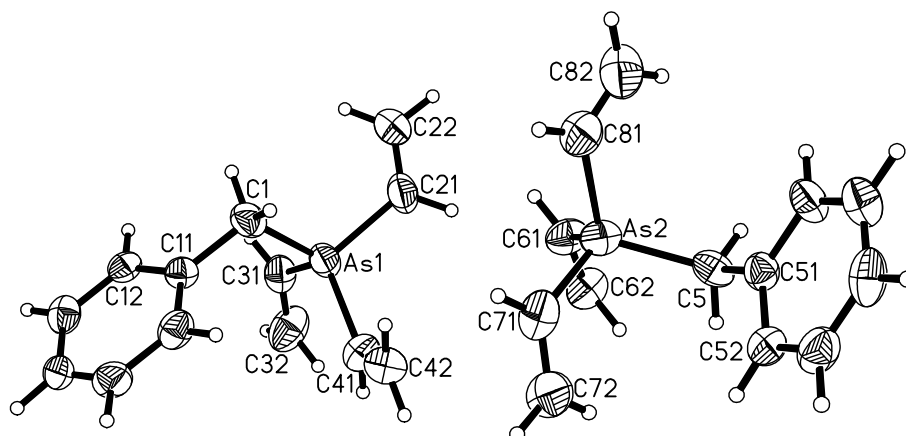
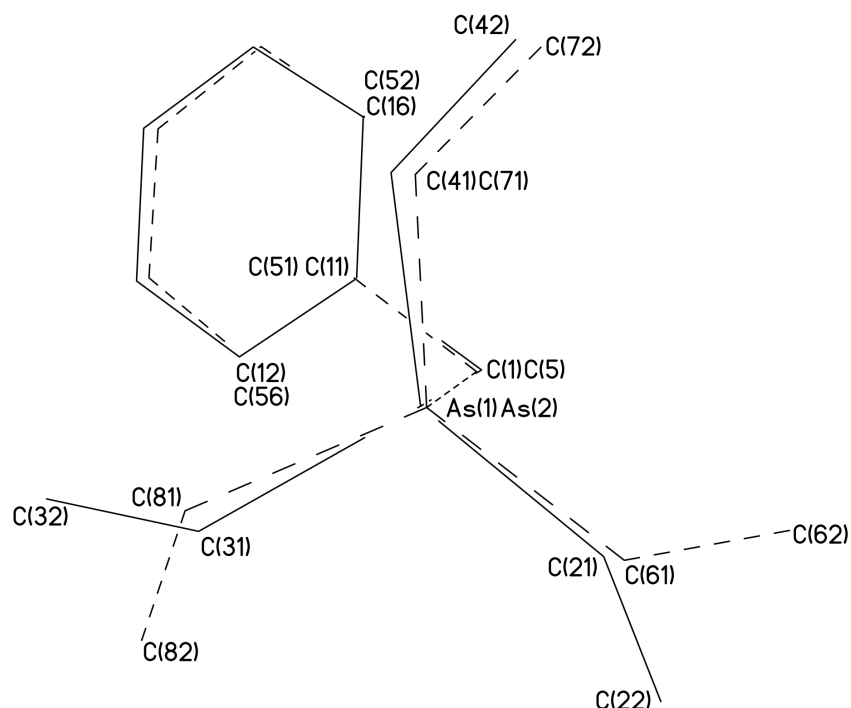


Abb. 31: Strukturen der beiden unabhängigen Kationen in **22**.

Tab. 8: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel und Torsionswinkel [°] von **22**.

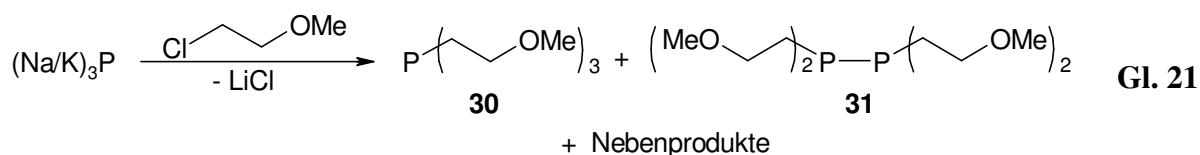
Abstände	As1	As2
As1-C1/As2-C5	1.937(6)	1.925(6)
As1-C21/As2-C61	1.900(5)	1.909(5)
As1-C31/As2-C71	1.905(5)	1.904(6)
As1-C41/As2-C81	1.910(6)	1.948(7)
C21-C22/C61-C62	1.274(9)	1.291(8)
C31-C32/C71-C72	1.304(9)	1.310(10)
C41-C42/C81-C82	1.306(9)	1.249(10)
Bindungswinkel		
C1-As1-C21/C5-As2-C61	110.6(3)	105.2(3)
C1-As1-C31/C5-As2-C71	106.4(2)	110.5(3)
C1-As1-C41/C5-As2-C81	110.4(2)	113.8(3)
C21-As1-C31/C61-As2-C71	109.0(2)	111.3(2)
C21-As1-C41/C61-As2-C81	110.2(3)	113.3(3)
C31-As1-C41/C71-As2-C81	110.1(3)	102.9(3)
Torsionswinkel		
C1-As1-C21-C22/C5-As2-C61-C62	-48.8(7)	41.6(6)
C1-As1-C31-C32/C5-As2-C71-C72	-136.3(6)	-44.1(6)
C1-As1-C41-C42/C5-As2-C81-C82	-49.8(6)	50.0(7)
C11-C1-As1-C21/C51-C5-As2-C61	177.4(4)	177.7(4)

**Abb. 32:** Überlagerung der beiden unabhängigen Kationen in der Kristallstruktur von **22** (H-Atome aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).

4.2.2 Darstellung von Cyclohexyl-trivinylphosphonium-iodid, **25**, und Tetravinylphosphonium-Salzen, **26-29**

Bei der Synthese der Verbindungen **25** und **26** wurde jeweils die gleiche Strategie verfolgt, die zuerst mit dem wesentlich leichter zu handhabenden Cyclohexylphosphan auf ihre Realisierbarkeit geprüft werden sollte, bevor sie auf das präparativ anspruchsvollere Arbeiten mit Monophosphan, PH_3 , übertragen wurde.

Kernpunkt der Strategie ist die Generierung der Doppelbindungen auf der Stufe des Phosphonium-Kations, um eine unerwünschte Polymerisation zu vermeiden. Hierzu sind mehrere Syntheseansätze denkbar, die aber teilweise aus verschiedenen Gründen nicht zum Ziel führen.^[273] Kritisch ist insbesondere die Synthese eines Phosphans mit einer geeigneten Abgangsgruppe in β -Position. Der klassische Weg ausgehend von PCl_3 und einem metallorganischen Reagenz (Grignard-Verbindung, Lithiumorganyl) ist nicht gangbar, da β -funktionalisierte Verbindungen bei einer Metallierung durch β -Eliminierung zu Ethylen und dem entsprechenden Salz zerfallen.^[274] Die literaturbekannte Darstellung von Tri(2-methoxyethyl)phosphan aus $(\text{Na/K})_3\text{P}$ und 2-Methoxyethylchlorid oder -bromid ergibt im Gegensatz zu den Berichten der Autoren^[275] neben geringen Mengen des erwünschten Produkts, **30**, eine ganze Reihe von Nebenprodukten, insbesondere das entsprechende Diphosphan, **31** (Gl. 21). Auch die Reaktion von **31** mit Kalium zum entsprechenden Phosphid und die anschließende Umsetzung mit 1-Brom-2-methoxy-ethan führen nicht zum homoleptischen, tertiären Phosphan **30**.

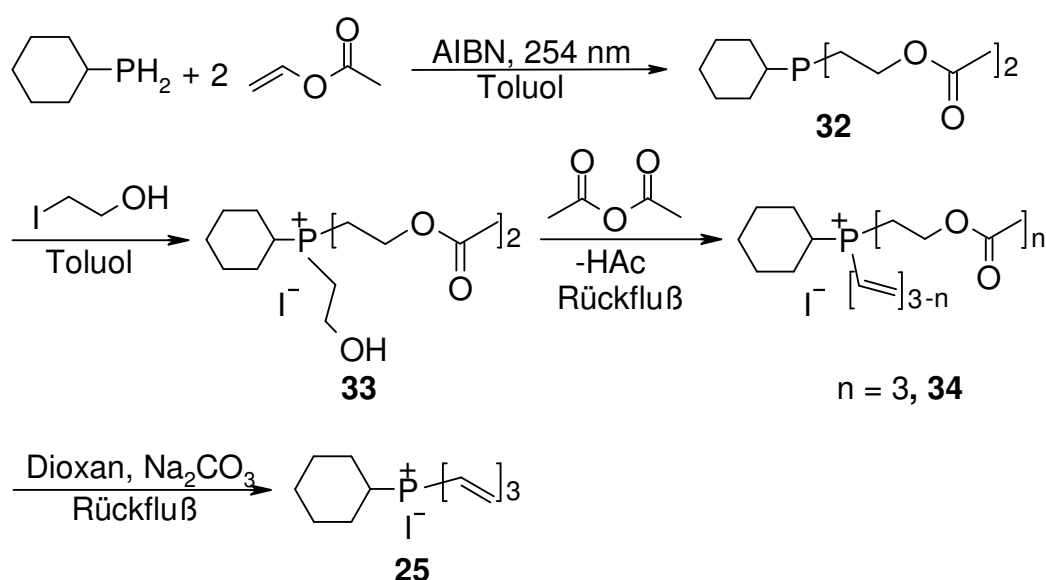


In einer Patentschrift wird die Darstellung von 2-Acetoxyethyl-phosphanen durch *photo*-radikalische Reaktion von primären Phosphanen oder PH_3 mit Vinylacetat in hohen Ausbeuten und ohne Nebenreaktionen beschrieben.^[276] Nach Jia *et al.*^[273] soll diese Reaktion aber nicht zum gewünschten Produkt führen. Die eigenen Arbeiten widerlegen diese Aussage.

Darstellung von Cyclohexyl-trivinylphosphonium-iodid: Zur Darstellung von Cyclohexyl-trivinylphosphonium-iodid, **25**, wird eine Lösung von Cyclohexylphosphan, Vinylacetat und einer katalytischen Menge AIBN in Hexan mit einer UV-Lampe bestrahlt. Die Reaktion wird mittels GC/MS-Analyse verfolgt und die Bestrahlung beendet, sobald nur noch das terti-

äre Phosphan **32** zu detektieren ist. Das Produkt ist in Hexan unlöslich und setzt sich deshalb als farbloses Öl ab. In Toluol und polaren Lösungsmitteln wie CHCl_3 und DCM ist es hingegen gut löslich. Die Verbindung **32** kann destillativ nicht gereinigt werden, da schon bei moderatem Erwärmen Essigsäure eliminiert wird und sich ein schwerlösliches, im trockenen Zustand sehr hartes Polymer bildet. Bei Raumtemperatur läuft diese Reaktion innerhalb einiger Tage ab, was sich in einer zunehmenden Braunfärbung äußert. Aus diesem Grund sollte das Phosphan im Gefrierschrank gelagert werden, wo es lange haltbar ist.

Anschließend wird das Phosphan zunächst mit 2-Iodethanol quaterniert (**33**) und die Hydroxygruppe mit Essigsäureanhydrid verestert (**34**). Schon bei diesem Schritt wird teilweise Essigsäure eliminiert und es entstehen Doppelbindungen. Die Reaktion kann mit $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt werden (Abb. 33). Da hier das Edukt **33** und das vollständig veresterte Produkt **34** isochron in Bezug auf ihre Phosphorresonanz sind, wird die Reaktion so lange fortgesetzt, bis dieses Signal verschwunden ist und sich die ersten Eliminierungsprodukte gebildet haben. Damit ist sichergestellt, dass keine β -Hydroxyethyl-Gruppen mehr vorhanden sind, da diese unter den folgenden Bedingungen nicht in Vinylgruppen überführt werden können. Durch Umsetzung mit Na_2CO_3 können die restlichen Acetatgruppen eliminiert werden und man erhält das Rohprodukt **25** als rotes Öl (Schema 9). Durch Kristallisation aus ACN/Pentan erhält man gelbe, schuppenförmige Kristalle, die bei $108\text{ }^\circ\text{C}$ schmelzen.



Schema 9: Darstellung von Cyclohexyl-trivinylphosphonium-iodid, **25**.

Spektroskopische Charakterisierung: Die Zwischen- und Endprodukte können durch NMR-Spektroskopie und GC/MS-Analysen bzw. MS(FAB)-Spektrometrie eindeutig identifi-

ziert werden. Die Phosphorresonanz des primäre Cyclohexylphosphans liegt bei $\delta P = -111.1$ ppm und wird im Zuge der Photoreaktion für das entstehende tertiäre Phosphan **32** nach $\delta P = -28.6$ ppm ins Tieffeld verschoben. Durch die Quaternierung (zu **33**) erfolgt eine weitere Tieffeldverschiebung auf $\delta P = 33.1$ ppm, die auch bei der vollständigen Veresterung (zu **34**) erhalten bleibt. Bei den folgenden Eliminierungsreaktionen wird das Signal mit jeder gebildeten Vinylgruppe wieder zu niedriger Frequenz verschoben, nämlich auf $\delta P = 27.0$ ppm für das Monovinyl-, $\delta P = 22.2$ ppm für das Divinyl- und $\delta P = 19.1$ ppm für das Trivinylphosphonium-Salz. Die *shift*-Differenzen betragen also 6.9, 4.8 und 3.1 ppm (Abb. 33). Diese Hochfeldverschiebung ist Ausdruck zunehmender Abschirmung des Phosphoratoms durch die steigenden Delokalisierungsmöglichkeiten für die positive Ladung auf die Doppelbindungen. Die Lage der Phosphorresonanz von **25** unterscheidet sich damit nur wenig von der der Ethyl-Verbindung **19**. Die 1H - und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Daten sind in Tab. 26 zusammengefasst. Mit Werten von $\delta C = 115.3$ ($^1J_{CP} = 78.4$ Hz) und 145.0 ppm (s) der Vinylgruppen weichen die ^{13}C -NMR-Daten von **25** nur wenig von denen der Trivinylphosphonium-Kationen in **18** und **19** ab.

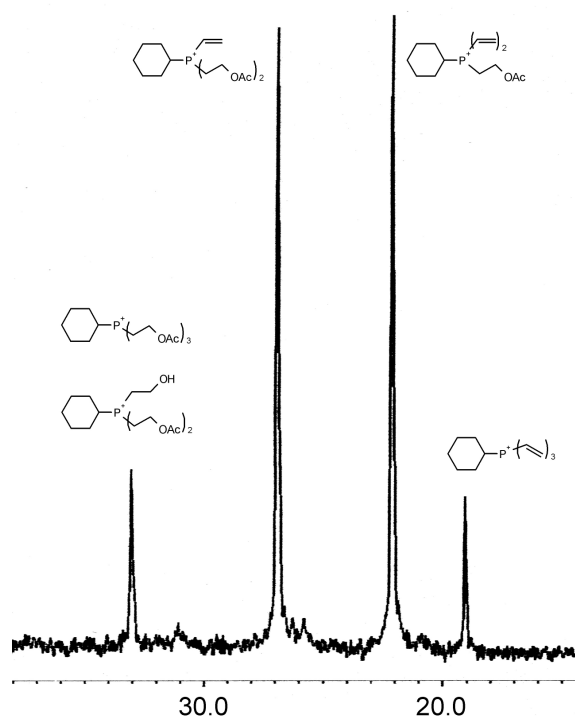


Abb. 33: $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (in $CDCl_3$ bei 20 °C) des Reaktionsgemischs aus der Veresterung von **33** mit Ac_2O und ihren Eliminierungsprodukten.

In den Massenspektren der Verbindungen **32-34** wird jeweils die Abspaltung eines oder mehrerer Essigsäuremoleküle(s) beobachtet. Beim Massenspektrum des Phosphans **32** (EI-Methode) und des Phosphonium-Ions in **34** (FAB-Methode) sind daher die Intensitäten der Molpeaks sehr gering und im Gegenzug die der Eliminierungsprodukte groß. Dagegen gehört bei **25** der Basispeak mit $m/e = 333.3$ zum [$^6\text{HexVi}_3\text{P}$] $^{\oplus}$ -Kation.

Wegen der Probleme bei der Reinigung der Zwischenprodukte wurde nur von der Ziel-Verbindung eine Elementaranalyse angefertigt, die die vorgeschlagene Zusammensetzung gut bestätigt.

Kristallstruktur von Cyclohexyl-trivinylphosphonium-iodid: 25 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$ Formeleinheiten pro Elementarzelle. Der Cyclohexylrest liegt in der energetisch günstigen Sesselkonformation vor. Die P-C-Abstände fallen in den für Phosphonium-Ionen typischen Bereich und die Winkel am Phosphoratom kommen dem Tetraederideal sehr nahe. Die Vinylgruppen liegen in einer stark gestörten *gauche,gauche,gauche*-Propellerkonformation vor. Die erheblichen Abweichungen sind anhand der Diederwinkel $\angle(\text{C11-P1-C21-C22})$, $\angle(\text{C11-P1-C31-C32})$ und $\angle(\text{C11-P1-C41-C42})$ gut zu erkennen, die $153.9(3)^\circ$, $125.5(3)^\circ$ und $116.0(3)^\circ$ betragen. Dies liegt u.a. an dem aus der Perspektive der Vinylgruppen unsymmetrischen und sterisch anspruchsvollen Cyclohexylsubstituenten. Die P-C_{vi}-Bindungen stehen zu den β -Kohlenstoffatomen des Cyclohexylrests in einer *gauche*-Orientierung.

Tab. 9: Ausgewählte Bindungslängen [\AA], -winkel und Torsionswinkel [$^\circ$] von **25**.

Abstände		Bindungswinkel		Torsionswinkel	
P1-C11	1.816(3)	C11-P1-C21	109.51(14)	C11-P1-C21-C22	153.9(3)
P1-C21	1.780(3)	C11-P1-C31	108.69(13)	C11-P1-C31-C32	125.5(3)
P1-C31	1.779(3)	C11-P1-C41	109.84(14)	C11-P1-C41-C42	116.0(3)
P1-C41	1.799(3)	C21-P1-C31	110.36(16)		
C11-C12	1.535(4)	C21-P1-C41	109.61(15)		
C21-C22	1.319(5)	C31-P1-C41	108.81(14)		
C31-C32	1.324(5)				
C41-C42	1.311(5)				

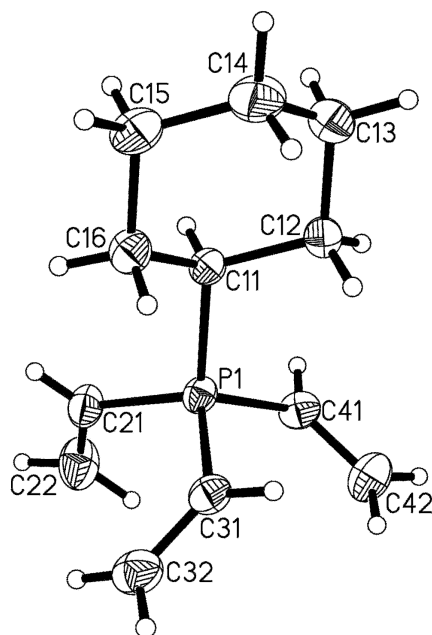
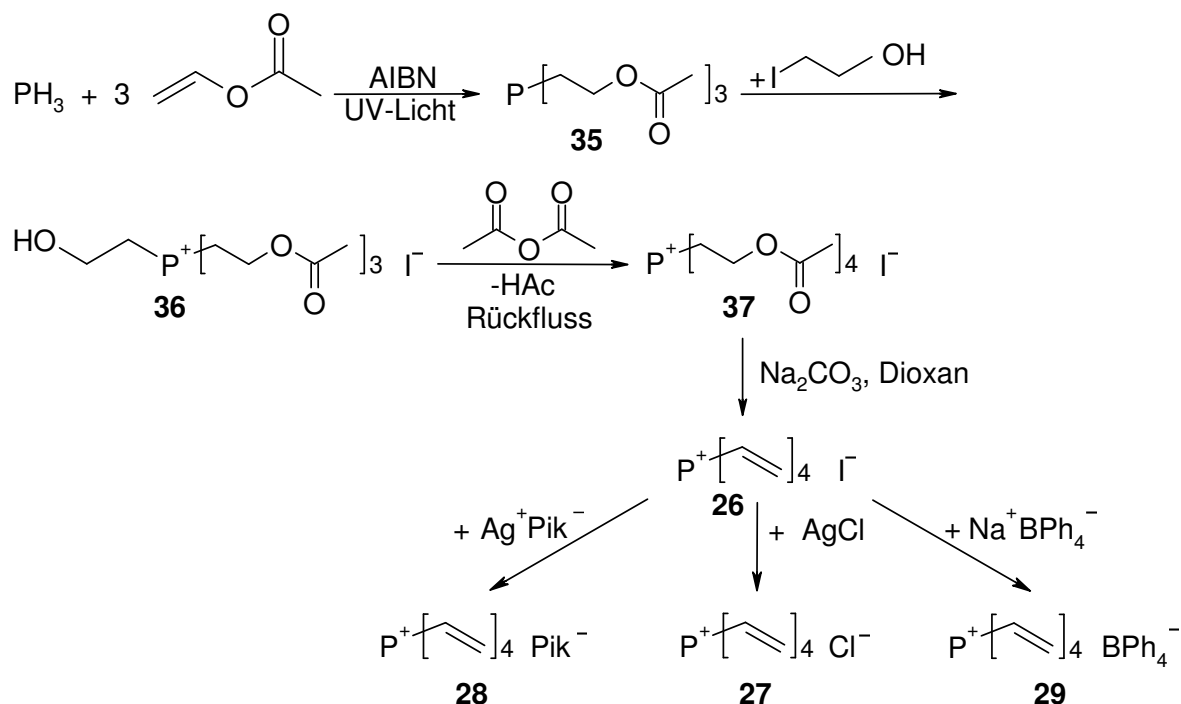


Abb. 34: Kation in der Festkörperstruktur von **25**.

Darstellung von Tetravinylphosphonium-Salzen: Tetravinylphosphonium-iodid, **26**, erhält man nach Schema 10, das dem oben für Cyclohexylphosphan besprochenen Muster entspricht. Dazu wird Vinylacetat in Toluol vorgelegt und mit einer katalytischen Menge AIBN versetzt. In diese Lösung wird unter UV-Belichtung langsam gasförmiges Phosphan eingeleitet. Nach Abbruch der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei als einziges Produkt Tri(2-acetoxyethyl)phosphan [(AOE)₃P], **35**, in Form eines farblosen Öls zurückbleibt, das schlecht in unpolaren, jedoch gut in polaren Lösungsmitteln löslich ist. Beim Abkühlen erstarrt es glasartig. Auch hier ist eine Reinigung durch Destillation wegen der Eliminierung von Essigsäure nicht möglich. Die Verbindung muss im Gefrierschrank bei -32 °C aufbewahrt werden, da sie sonst nach wenigen Tagen polymerisiert.

In der nächsten Stufe wird das Phosphan mit 2-Iodethanol zum Tri(2-acetoxyethyl)-(2-hydroxyethyl)phosphonium-iodid, **36**, quaterniert, das seinerseits mit Essigsäureanhydrid umgesetzt wird. Die Reaktion wird wieder durch ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie verfolgt und abgebrochen, sobald kein Edukt mehr zu detektieren ist (Abb. 35). Man erhält das Produktgemisch als braunes Öl. Tetra(2-acetoxyethyl)phosphonium-iodid, [(AOE)₄P]I, **37**, ist im Gegensatz zu den Eliminierungsprodukten in CHCl₃ nicht löslich und kann deshalb leicht isoliert werden. Durch Kristallisation aus Aceton bilden sich farblose, würfelförmige Kristalle, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet sind. Die Zielverbindung **26** erhält man schließlich durch Reaktion mit Na₂CO₃ zunächst als braunes Öl, das durch Waschen mit Et₂O und mehrmalige

Kristallisation aus Aceton/Et₂O gereinigt werden kann. **26** ist mäßig löslich in Aceton und CHCl₃, gut in ACN und Wasser.



Schema 10: Darstellung und Derivatisierung der Tetravinylphosphonium-Salze **26-29**.

Durch Metathesereaktion von **26** mit Silberchlorid oder –pikrat können die entsprechenden Salze **27** und **28** dargestellt werden (Schema 10). Von den Tetravinylphosphonium-Salzen **26-28** waren keine für die Kristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhältlich. Dagegen entstand bei der Vereinigung von wässrigen Lösungen von Natrium-tetraphenylborat und **26** ein Niederschlag, aus dessen Lösung in Aceton sich Einkristalle von Tetravinylphosphonium-tetraphenylborat, **29**, bildeten (s.u.).

Spektroskopische Charakterisierung: Die Identität der Produkte konnte durch ¹H-, ¹³C{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie eindeutig bestätigt werden. Verlässliche Elementaranalysen waren nicht von allen Zwischenprodukten möglich, die für die Schlüsselverbindungen erhaltenen Werte bestätigten jedoch die vorgeschlagene Zusammensetzung meist sehr gut.

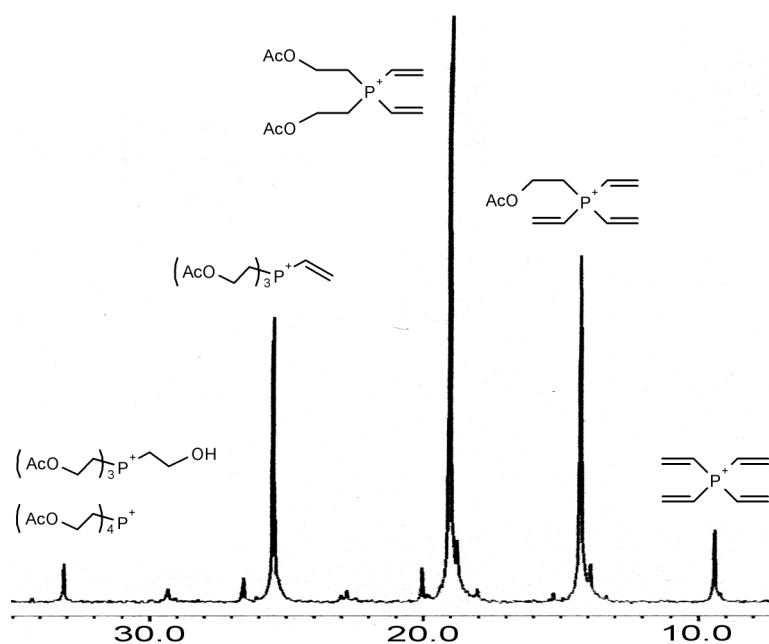


Abb. 35: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (in Ac_2O bei $20\text{ }^\circ\text{C}$) der Reaktionsmischung der Veresterung von **36** mit Ac_2O mit den unterschiedlichen Eliminierungsprodukten (nur die intensiven Signale sind gekennzeichnet).

Das $(\text{AOE})_3\text{P}$ hat eine ^{31}P -NMR-Verschiebung von $\delta\text{P} = -41.51$ ppm (in C_6D_6 bei $20\text{ }^\circ\text{C}$). Durch die Quaternierung kommt es zu einer Tieffeldverschiebung dieser Resonanz um 74.51 ppm nach $\delta\text{P} = 33.0$ ppm (in CDCl_3 bei $20\text{ }^\circ\text{C}$). Bei der Veresterung der Hydroxygruppe mit Ac_2O können im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zusätzlich die einzelnen Eliminierungsprodukte nachgewiesen werden (Abb. 35): $[(\text{AOE})_4\text{P}]^\oplus$ bei $\delta\text{P} = 32.14$ ppm, $[(\text{AOE})_3\text{ViP}]^\oplus$ bei $\delta\text{P} = 25.50$ ppm, $[(\text{AOE})_2\text{Vi}_2\text{P}]^\oplus$ bei $\delta\text{P} = 19.06$ ppm, $[(\text{AOE})\text{Vi}_3\text{P}]^\oplus$ bei $\delta\text{P} = 14.29$ ppm und schließlich $[\text{Vi}_4\text{P}]^\oplus$ bei $\delta\text{P} = 9.43$ ppm (alle in Ac_2O bei $20\text{ }^\circ\text{C}$). Die *shift*-Differenzen betragen also 6.64 , 6.44 , 4.77 und 4.86 ppm. Die ^{13}C -Resonanzen der (Acetoxy)ethyl-Gruppen zeigen sich bei den einzelnen Verbindungen wenig verändert: Für **35** betragen sie $\delta\text{C} = 26.88$ ($^1J_{\text{CP}} = 15.57$ Hz) und 61.95 ppm ($^2J_{\text{CP}} = 20.76$ Hz), für **36** $\delta\text{C} = 21.87$ ($^1J_{\text{CP}} = 70.67$ Hz) und 57.40 ppm ($^2J_{\text{CP}} = 6.92$ Hz) und für **37** $\delta\text{C} = 21.68$ ($^1J_{\text{CP}} = 48.27$ Hz) und 58.03 ppm ($^2J_{\text{CP}} = 5.71$ Hz). Weitere NMR-Daten können dem Experimentalteil entnommen werden.

Die Phosphorresonanz des $[\text{Vi}_4\text{P}]^\oplus$ -Kations ist nahezu unabhängig vom Anion und liegt bei $\delta\text{P} = 8.95$ ppm für **29**, $\delta\text{P} = 8.80$ ppm für **28** (jeweils in $\text{d}_3\text{-ACN}$ bei $20\text{ }^\circ\text{C}$) und bei $\delta\text{P} = 9.69$ ppm für **26** (in CDCl_3 bei $20\text{ }^\circ\text{C}$). Die Protonen bilden ABCX-Spinsysteme in Spektren höherer Ordnung (Abb. 36). Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **26** werden ein Singulett bei $\delta\text{C} = 145.04$ und ein Dublett bei 118.08 ppm ($^1J_{\text{CP}} = 83.57$ Hz) detektiert. Auch bei den übrigen $[\text{Vi}_4\text{P}]^\oplus$ -Salzen sind die Vinyl-Kohlenstoffatome nahe bei diesen Werten zu finden (s. Experimentalteil). Die NMR-Daten der Pikrat- und Tetraphenylborat-Anionen zeigen keine Auffälligkeiten.

Anhand der NMR-Daten der Alk(en)yl-trivinylphosphonium-Salze $[RVi_3P]X$ lässt sich gut der Trend der Elektronegativitäten der Gruppe R ablesen: Mit steigender Elektronegativität fällt der Betrag der ^{31}P -NMR-Verschiebung von $\delta P = 19.46$ (R = c Hex), 17.6 (R = Et), 12.21 (R = Me) auf 9.69 ppm (R = Vi). Im Gegenzug steigt die CP-Kopplungskonstante $^1J_{CP}$ von 78.37 auf 81.5, 82.01 bzw. 83.57 Hz („Bent’sche Regel“^[277]).

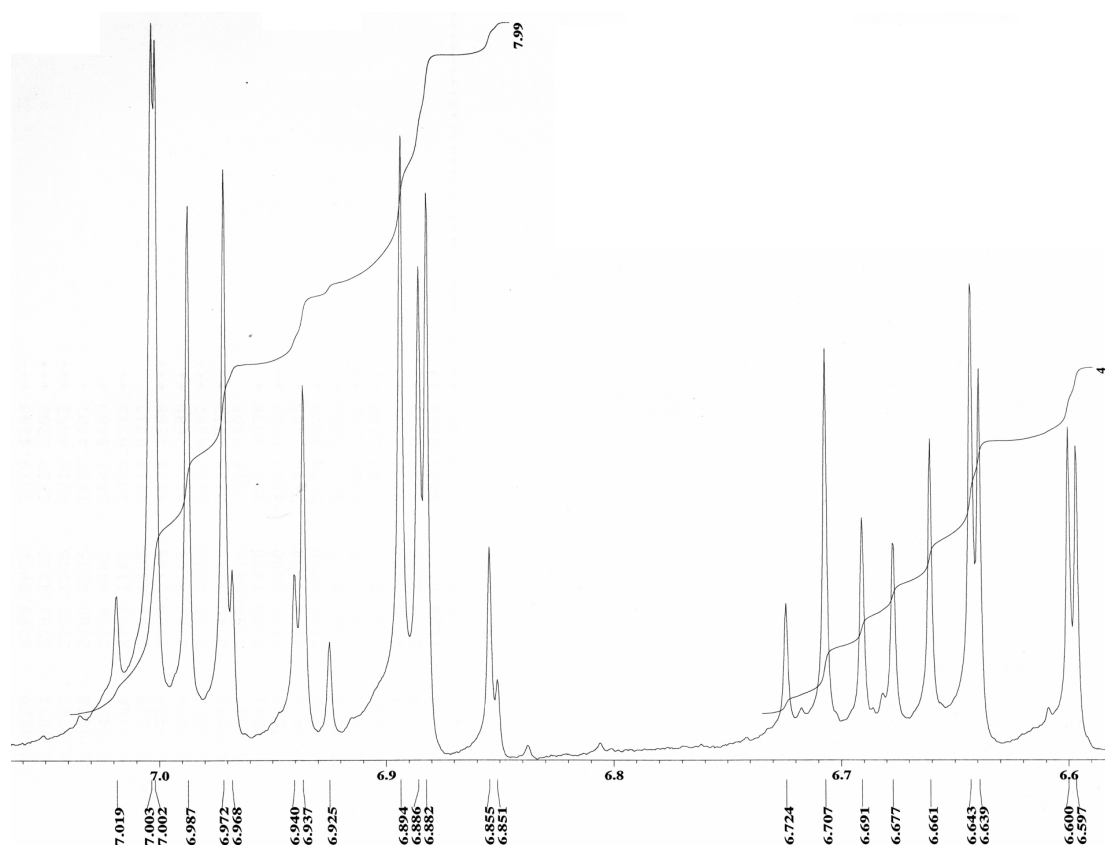
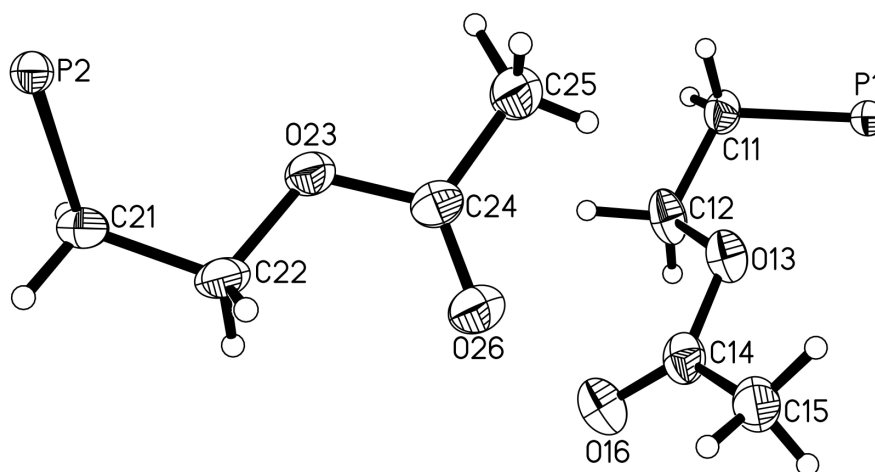
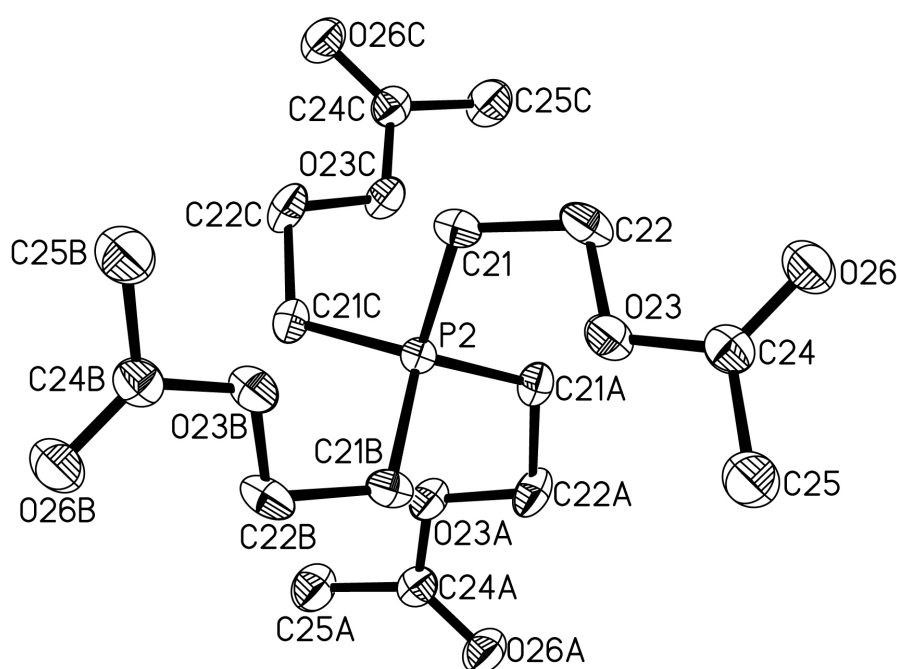


Abb. 36: 1H -NMR-Spektrum von $[Vi_4P]Cl$ (in d_6 -Aceton bei 20 °C).

Kristallstrukturen: *Tetra(2-acetoxyethyl)phosphonium-iodid*, **37**, kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I\bar{4}c2$ mit $Z = 8$ Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus je einem Viertel zweier Phosphonium-Kationen und zweier Iodid-Anionen gemäß Abb. 37. Beide Kationen sind S_4 -symmetrisch und besitzen im Rahmen der Fehlergrenzen identische Dimensionen. Die P-C-Abstände liegen mit 1.804(3) bzw. 1.801(3) Å in der gängigen Größenordnung, die Valenzwinkel am Phosphoratom weichen nur wenig vom idealen Tetraederwinkel ab. Die schweren Atome jeder Acetoxyethyl-Gruppe liegen jeweils in einer Ebene, die in einer *gauche*-Konformation zum Phosphoratom angeordnet ist.

Tab. 10: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel und Torsionswinkel [°] von **37**.

Abstände	P1	P2
P1-C11/P2-C21	1.804(3)	1.801(3)
C11-C12/C21-C22	1.510(3)	1.517(3)
Bindungswinkel		
C11-P1-C11A/C21-P2-C21A	107.81(8)	107.71(8)
C11-P1-C11B/C21-P2-C21B	107.81(8)	107.71(8)
C11-P1-C11C/C21-P2-C21C	112.85(17)	113.05(16)
C11A-P1-C11C/C21A-P2-C21C	112.85(17)	113.05(16)
Torsionswinkel		
P1-C11-C12-O13/P2-C21-C22-O23	55.3(2)	-53.8(2)
C12-O13-C14-O16/ C22-O23-C24-O26	-1.7(3)	2.6(3)
C11-C12-O13-C14/C21-C22-O23-C24	-179.53(18)	-179.99(18)
C12-C11-P1-C11A/ C22-C21-P2-C21A	-44.25(13)	43.78(14)

**Abb. 37:** Komponenten der asymmetrischen Einheit (ohne Anionen) von **37**.**Abb. 38:** Kation 2 in der Kristallstruktur von **37**.

Tetravinylphosphonium-tetraphenylborat, **29**, kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* mit $Z = 4$ Formeleinheiten pro Elementarzelle. Durch das Kation und durch das Anion verläuft eine Spiegelebene, in der die Atome C21, C31, B1, C3, C7 und C8 liegen. Das Phosphoratom liegt nicht in der Spiegelebene, da das Phosphonium-Ion über zwei Positionen fehlgeordnet ist (Abb. 39).

In Analogie zu den Strukturen des Tetravinylmethans und -silans ist das Phosphonium-Ion C_1 -symmetrisch und liegt nahezu in derselben Konformation wie diese vor. Wegen des Fehlorderungsphänomens schwanken die P-C-Abstände mit Werten zwischen 1.770(4) Å (P1-C2) und 1.828(3) Å (P1-C5) deutlich, liegen aber im für Phosphonium-Ionen üblichen Rahmen. Am Phosphoratom bewegen sich die Winkel zwischen 106.0(4)° und 110.03(19)° und sind damit nahe am Tetraederideal. Sehr unterschiedlich sind die PCC-Winkel, die von einem für Doppelbindungen in Tetravinyl-Verbindungen sehr kleinen Wert von 118.7(4)° für $\angle(\text{P1-C2=C6})$ bis zu 128.0(3)° für $\angle(\text{P1-C4=C8})$ reichen (vgl. Tab. 11).

Die drei Vinylgruppen C2=C6, C3=C7 und C4=C8 bilden einen Propeller. Für die Annahme einer lokalen C_3 -Symmetrie entlang der P1-C5-Achse (unter Vernachlässigung des C9-Atoms) sind die Unterschiede der Diederwinkel $\angle(\text{C5-P1-C2=C6})$, $\angle(\text{C5-P1-C3=C7})$ und $\angle(\text{C5-P1-C4=C8})$ mit Werten von -139.8(4), -116.9(4) und -133.5(5)° jedoch zu groß. Bemerkenswert ist außerdem die große Ähnlichkeit dieser Torsionswinkel im Vergleich zu den Strukturen von Vi_4C und Vi_4Si : einer dieser Winkel ist jeweils nahe 120°, ein weiterer liegt bei ca. 130° und der letzte schließlich bei etwa 140°. Zusätzlich steht die vierte Vinylgruppe C5=C9 immer annähernd ekliptisch auf der P1-C2-Bindung [z.B. $\angle(\text{C2-P1-C5=C9}) = -15.3(12)^\circ$]. Weitere charakteristische Werte der Festkörperstrukturen von Vinyl-Verbindungen der Hauptgruppenelemente B, C, Si und P sind in Tab. 11 zusammengestellt. Die Strukturparameter des Tetravinylborat-Anions können wegen der Fehlordnung einer Vinylgruppe nur mit Einschränkungen zu einem Vergleich herangezogen werden (s.u.).

Da die Struktur des $[\text{Ph}_4\text{B}]^-$ -Anions von den Geometrien anderer Salze dieses Anions kaum abweicht, soll sie hier nicht weiter diskutiert werden.^[278]

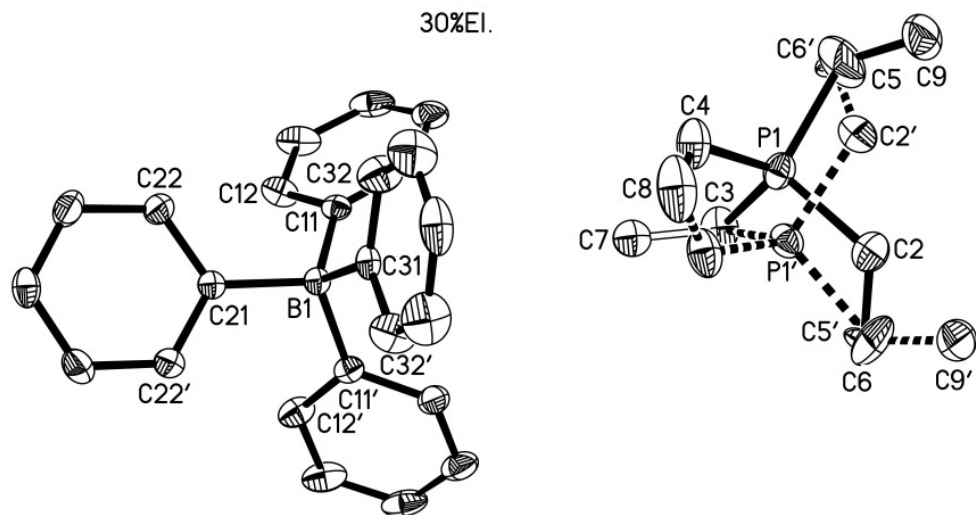


Abb. 39: Komponenten der Festkörperstruktur von **29** (das Kation ist fehlgeordnet).

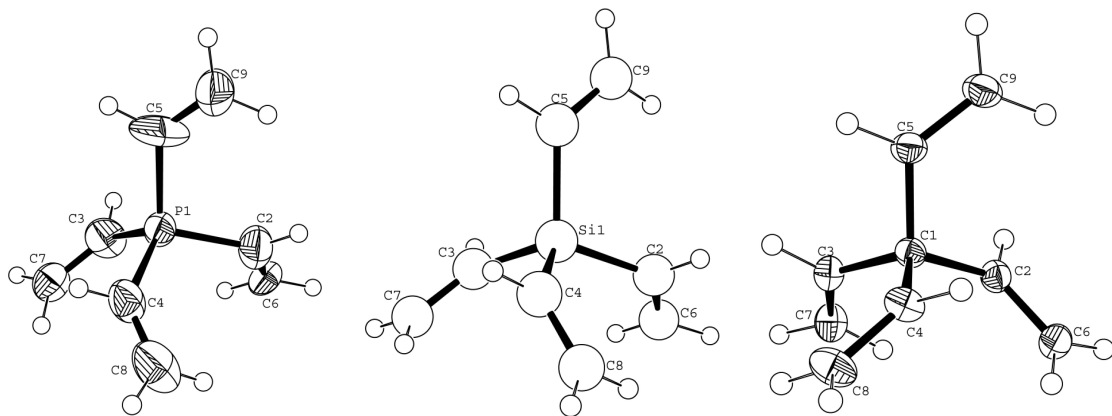


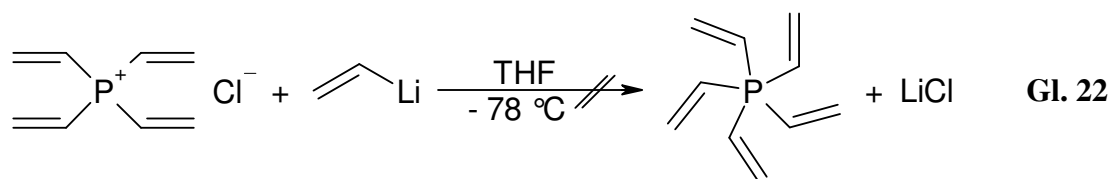
Abb. 40: Festkörperstruktur des Kations aus dem Salz **29** (ohne Fehlordnung) im Vergleich mit den Molekülstrukturen der Tetravinyl-Verbindungen des Kohlenstoffs und Siliciums.^[279,114]

Tab. 11: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel und Torsionswinkel [°] von Tetravinyl-Verbindungen der Hauptgruppenelemente P, B, C und Si.

	[Vi ₄ P] [⊕]	[Vi ₄ B] [*]	[Vi ₄ C] ^[279]	Vi ₄ Si ^[114]
X1-C2	1.770(4)	1.587(4)	1.5158(12)	1.8574(13)
X1-C3	1.828(3)	1.644(4)	1.5187(12)	1.8624(13)
X1-C4	1.774(4)	1.634(3)	1.5227(12)	1.8604(12)
X1-C5	1.820(8)	1.645(4)	1.5264(13)	1.8624(3)
C2-C6	1.304(7)	1.285(4)	1.3247(13)	1.316(2)
C3-C7	1.283(4)	1.326(8)	1.3263(13)	1.320(2)
C4-C8	1.196(4)	1.317(3)	1.3254(14)	1.318(2)
C5-C9	1.179(10)	1.303(4)	1.3237(13)	1.317(2)
C2-X1-C3	106.88(16)	120.2(2)	110.37(7)	111.34(6)
C2-X1-C4	110.03(19)	111.03(19)	111.80(7)	109.13(6)
C2-X1-C5	106.0(4)	110.34(17)	110.43(7)	109.29(6)
C3-X1-C4	109.81(15)	107.62(16)	110.81(7)	108.50(6)
C3-X1-C5	115.7(4)	98.5(2)	108.18(7)	107.85(6)
C4-X1-C5	108.3(4)	108.5(17)	105.08(7)	110.73(6)
X1-C2-C6	118.7(4)	129.0(3)	126.50(9)	125.46(12)
X1-C3-C7	119.6(2)	125.4(5)	125.90(8)	124.33(11)
X1-C4-C8	128.0(3)	128.34(17)	126.50(8)	123.64(10)
X1-C5-C9	127.6(8)	129.1(2)	126.30(8)	125.12(11)
C5-X1-C2-C6	-139.8(4)	161.2(3)	127.08(10)	-127.8768
C5-X1-C3-C7	-116.9(4)	147.0(3)	137.63(10)	-120.6494
C5-X1-C4-C8	-133.5(5)	130.6(2)	119.37(10)	-139.5539
C2-X1-C5-C9	-15.3(12)	-17.5(3)	-18.33(12)	12.8555

*Für die Bezeichnung der Atome gilt im Vergleich zu Abb. 41: B1 ≡ X1, C11 ≡ C5, C12 ≡ C9, C21 ≡ C4, C22 ≡ C8, C31 ≡ C2, C32 ≡ C2, C32 ≡ C6, C41A ≡ C3, C42A ≡ C7.

Versuch zur Synthese von Pentavinylphosphan: Zur Synthese von Pentavinylphosphan wurden in ein NMR-Rohr äquivalente Mengen an Tetravinylphosphonium-chlorid und Vinyllithium eingewogen und mit auf -78 °C vorgekühltem THF versetzt (Gl. 22). Bei dieser Temperatur konnte im ^{31}P -NMR-Spektrum auch nach etlichen Stunden keine für eine Fünffach-Koordination des Phosphorzentrums typische Resonanz beobachtet werden. Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur färbte sich die Reaktionsmischung allmählich braun und dann schwarz, es konnten im ^{31}P -NMR-Spektrum jedoch keine löslichen Phosphorspezies nachgewiesen werden.

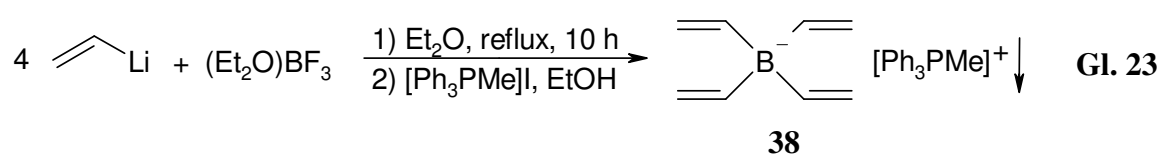


Auch beim Austausch des Lösungsmittels durch CHCl_3 blieb ein Teil des Niederschlags unlöslich zurück, in Lösung konnte nur das Edukt nachgewiesen werden. Dieser Befund lässt eine Polymerisation vermuten, bei der nicht weiter charakterisierbare Produkte entstehen. Es ist eine Vielzahl von Reaktionswegen denkbar: So könnte einerseits das Vinylanion des Vinylolithiums die β -Stellung einer Vinylphosphonium-Gruppe angreifen, intermediär ein Ylid bilden und schließlich polymerisieren, was einem Mechanismus analog zur Quaternierung von Trivinylphosphan (s.o.) entsprechen würde. Da das α -Proton des Phosphonium-Ions acide ist, sind auch die direkte Bildung eines Ylids durch Deprotonierung und eine darauf folgende Polymerisationsreaktion denkbar. Für die reduktive Eliminierung von Butadien aus einem intermediär gebildeten Pentavinylphosphoran und die Generierung von Trivinylphosphan waren bei den NMR-Untersuchungen keine Anzeichen zu erhalten, was aber auch auf die augenblickliche Polymerisation des entstandenen Phosphans zurückgeführt werden kann.

4.2.3 Das Tetravinylborat-Ion

Um auch strukturelle Informationen über einen Vertreter der Reihe der Tetravinyl-Verbindungen der Elemente der 3. Hauptgruppe zu erhalten, wurde ein Salz mit Tetravinylborat-Anion synthetisiert und eingehend charakterisiert.

Darstellung: Das Tetravinylborat-Anion kann nach einer Vorschrift von Seyferth und Weiner^[108] aus Vinylolithium und Bortrifluorid-Etherat in Ether dargestellt werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt ein öliger Rückstand zurück, der in Ethanol gelöst wird. Durch Zugabe einer ethanolischen Lösung von Triphenylmethylphosphoniumiodid entsteht als weißer Niederschlag das Triphenylmethylphosphonium-tetravinylborat, **38** (Gl. 23). Durch Kristallisation aus Ethanol erhält man für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle.



Spektroskopische Charakterisierung: Die Identität der Verbindung kann durch ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse bewiesen werden. Im Protonen-NMR-Spektrum sind neben den Resonanzen der

Phenyl- und Methylgruppe des Phosphonium-Kations die Multiplett-Signale der Vinylgruppe bei $\delta = 4.85\text{--}5.12$ und $6.39\text{--}6.52$ ppm zu erkennen, die ein ABCX-Spinsystem höherer Ordnung darstellen. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum können – vermutlich wegen Quadrupol-effekten – nur die Signale des Phosphonium-Kations, nicht jedoch die des Borat-Anions detektiert werden. Die Borresonanz liegt bei einem auch für andere Tetraorganoborate üblichen Wert von $\delta\text{B} = -15.34$ ppm,^[280] die Phosphorresonanz bei der für $[\text{Ph}_3\text{PMe}]^\oplus$ -Kationen typischen Verschiebung von $\delta\text{P} = 22.45$ ppm.

Kristallstruktur: **38** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$ Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Geometrie des $[\text{Ph}_3\text{PMe}]^\oplus$ -Ions entspricht den Strukturen dieses Kations in anderen Salzen und soll daher nicht weiter besprochen werden.^[281] Das Tetravinylborat-Anion ist C_1 -symmetrisch und zeigt für eine Vinylgruppe eine Fehlordnung. Eine Vinyleinheit besetzt zwei Positionen im Verhältnis 2:3, die über eine zweizählige Achse durch das Borzentrum und das *trans*-Wasserstoffatom ineinander überführt werden können. Bei dieser Operation wird das *cis*-Wasserstoff- in das α -Wasserstoffatom überführt und *vice versa*, wodurch insgesamt die Lagen der Wasserstoffatome erhalten bleiben (Abb. 41). Aufgrund des Fehlordnungsphänomens weichen einige Molekülparameter des Anions, insbesondere die der fehlgeordneten Vinylgruppe, erheblich von den Standardwerten ab. So bewegen sich die B-C-Abstände in einem Bereich von $1.587(4)$ Å für B1-C31 bis $1.709(7)$ Å für B1-C41B [zum Vergleich betragen die B-C-Bindungen im $[\text{Me}_4\text{B}]^-$ durchschnittlich $1.632(5)$ Å^[282] und die des $[\text{Ph}_4\text{B}]^-$ in **29** durchschnittlich $1.643(3)$ Å]. Auch die C=C-Bindungen variieren zwischen $1.285(4)$ und $1.327(8)$ Å (C31=C32 bzw. C41A=C42A). Auffällig ist auch die Abweichung von der idealen Tetraedergeometrie: Während die Winkel zwischen den nicht-fehlgeordneten Vinylgruppen nahe am Tetraederstandard liegen, schwanken die Winkel zu der fehlgeordneten Einheit mit Werten von z.B. $\angle(\text{C11-B1-C41A}) = 98.5(2)^\circ$ oder $\angle(\text{C11-B1-C41B}) = 127.2(3)^\circ$ erheblich. Mit gewissen Einschränkungen und unter Vernachlässigung der Fehlordnungsposition B kann auch hier wieder die für Tetravinyl-Verbindungen typische Konformation diskutiert werden: Die drei Vinylgruppen C21=C22, C31=C32 und C41A=C42A bilden einen – wenn auch unregelmäßigen – Propeller [Diederwinkel $\angle(\text{C11-B1-C21=C22}) = 130.6(2)^\circ$, $\angle(\text{C11-B1-C31=C32}) = 161.2(3)^\circ$, $\angle(\text{C11-B1-C41A=C42A}) = 147.0(3)^\circ$]. Ebenso steht auch hier die vierte Vinylgruppe C11=C12 nahezu ekliptisch zur B1-C31-Bindung [$\angle(\text{C31-B1-C11=C12}) = -17.5(3)^\circ$].

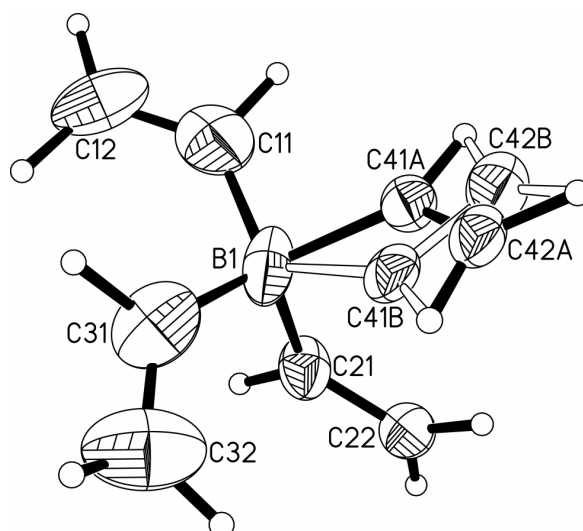


Abb. 41: Anion in der Festkörperstruktur von **38**.

Tab. 12: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel und Torsionswinkel [°] von **38**.

Abstände		Bindungswinkel		Torsionswinkel	
B1-C11	1.645(4)	C41A-C42A	1.326(8)	C11-B1-C21-C22	130.6(2)
B1-C21	1.634(3)	C41B-C41B	1.318(18)	C11-B1-C31-C32	161.2(3)
B1-C31	1.587(4)	C11-B1-C21	108.05(17)	C11-B1-C41A-C42A	147.0(3)
B1-C41A	1.644(4)	C11-B1-C31	110.34(17)	C11-B1-C41B-C42B	-35.2(6)
B1-C41B	1.709(7)	C11-B1-C41A	98.5(2)	C31-B1-C11-C12	-17.5(3)
C11-C12	1.303(4)	C11-B1-C41B	127.2(3)		
C21-C22	1.317(3)	C21-B1-C31	111.03(19)		
C31-C32	1.285(4)				

4.2.4 *Ab-initio*-Berechnungen

4.2.4.1 Die Konformationen des Tetravinylphosphonium-Kations

In Weiterführung der Diskussion der Struktur des Tetravinylmethans (TVM)^[113] wurden jetzt auch quantenchemische Rechnungen zu den verschiedenen Konformationen des Tetravinylphosphonium-Kations, $[\text{Vi}_4\text{P}]^{\oplus}$, durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden die Geometrien in den Symmetrien C_1 , C_2 , D_2 , S_4 und D_{2d} optimiert und die Energien verglichen. Die Rechnungen für die Symmetrien C_{2v} , C_i und C_s konvergierten nicht oder ergaben bei der Frequenzanalyse imaginäre Frequenzen.

Die D_{2d} -Symmetrie ist die höchste Symmetrie, die bei diesem Kation möglich ist und gleichzeitig auch, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Berechnungen des TVM, die bei weitem energiereichste Konformation. Dagegen ist das Teilchen mit der geringsten Symmetrie auch das mit der kleinsten SCF-Energie. Im Einklang mit diesem Ergebnis liegt auch in der

Festkörperstruktur von **29** das Kation in einer C_1 -Symmetrie vor. Zwischen den C_2 -, D_2 - und S_4 -symmetrischen Konformationen sind sowohl die geometrischen als auch die energetischen Unterschiede sehr gering (Tab. 13 und Abb. 42). Die Unterschiede der Resultate aus DFT- und RI-MP2-Rechnungen sind beträchtlich (Tab. 14). So erscheint die Differenz der Energien von 131.6 kJ/mol zwischen der C_1 und D_{2d} -Symmetrie bei letzterer Methode unrealistisch groß, nicht zuletzt auch im Vergleich zu den Werten des TVMs. Die Ergebnisse der DFT-Rechnungen erweisen sich als eher angemessen. Auch hier muss einschränkend hinzugefügt werden, dass die berechneten Werte nicht bedenkenlos auf die Situation im Festkörper übertragen werden können. Wegen der starken elektrostatischen Wechselwirkungen in einem Ionengitter dürften sich die Energieunterschiede zwischen den einzelnen Konformeren – mit Ausnahme des D_{2d} -symmetrischen Kations, bei dem der energetische Abstand zu den anderen Geometrien beträchtlich ist – nivellieren. Diese Probleme treten bei der Interpretation der Ergebnisse des TVM nicht auf, da wegen der relativ schwachen van-der-Waals-Wechselwirkungen in Festkörpern neutraler Moleküle die Energieunterschiede (und Entropieeffekte, s. Abschnitt 3.3) zwischen den einzelnen Konformeren die wohl bestimmenden Größen darstellen. Die für die P-C- und C-C-Abstände sowie die CPC- und PCC-Winkel berechneten Werte liegen durchweg in der experimentell gefundenen Größenordnung, wobei ein Vergleich wegen des Fehlordnungphänomens und der daraus resultierenden Schwankung der Parameter nur bedingt möglich ist.

Tab. 13: ΔE verschiedener Konformere des $[Vi_4P]^{\oplus}$ -Kations zur C_1 -Symmetrie im Vergleich zum Vi_4C [kJ/mol].^[113]

	DFT/SV(P)	RI-MP2/SV(P)	Vi_4C
C_2	11.2	18.0	-
D_2	14.5	19.5	-
S_4	14.0	18.0	-1.5
D_{2d}	96.3	131.6	58.1

Tab. 14: Vergleich ausgewählter Strukturparameter der optimierten Geometrien [RI-MP2/SV(P)] verschiedener Symmetrien des $[\text{Vi}_4\text{P}]^{\oplus}$ -Kations mit den experimentell ermittelten Daten aus der Kristallstruktur von **29** (XRD).

	XRD	C₁	C₂	D₂	S₄	D_{2d}
P1-C2	1.770(4)	1.7884	1.7946	1.7935	1.7946	1.7983
P1-C3	1.828(3)	1.7912	1.7946	1.7935	1.7946	1.7983
P1-C4	1.774(4)	1.7895	1.7946	1.7935	1.7946	1.7983
P1-C5	1.820(8)	1.7887	1.7946	1.7935	1.7946	1.7983
C2-C6	1.304(7)	1.3462	1.3463	1.3461	1.3463	1.3473
C3-C7	1.283(4)	1.3462	1.3463	1.3461	1.3463	1.3473
C4-C8	1.196(4)	1.3461	1.3463	1.3461	1.3463	1.3473
C5-C9	1.179(10)	1.3456	1.3463	1.3461	1.3463	1.3473
C2-P1-C3	106.88(16)	110.4067	108.5734	110.0362	108.5738	105.8520
C2-P1-C4	110.03(19)	109.9216	111.2843	111.2275	111.2813	111.3106
C2-P1-C5	106.0(4)	109.5628	108.5706	107.1764	108.5738	111.3106
C3-P1-C4	109.81(15)	109.9694	108.5706	107.1764	108.5738	111.3106
C3-P1-C5	115.7(4)	108.5819	111.2859	111.2275	111.2813	111.3106
C4-P1-C5	108.3(4)	108.3571	108.5734	110.0362	108.5738	105.8520
P1-C2-C6	118.7(4)	122.3381	123.3254	123.6841	123.2351	121.7699
P1-C3-C7	119.6(2)	122.2312	123.3269	123.6841	123.2351	121.7699
P1-C4-C8	128.0(3)	122.1826	123.3254	123.6841	123.2351	121.7699
P1-C5-C9	127.6(8)	122.6537	123.3269	123.6841	123.2351	121.7699
C5-P1-C2-C6	-139.8(4)	-130.3531	152.7954	152.7135	86.0755	58.9165
C5-P1-C3-C7	-116.9(4)	-133.9208	-33.3422	32.3972	33.3640	-58.9165
C5-P1-C4-C8	-133.5(5)	-138.3818	-86.0804	-86.2146	-152.8036	-180.0000
C2-P1-C5-C9	-15.3(12)	16.3292	86.0975	152.7135	152.8036	58.9165

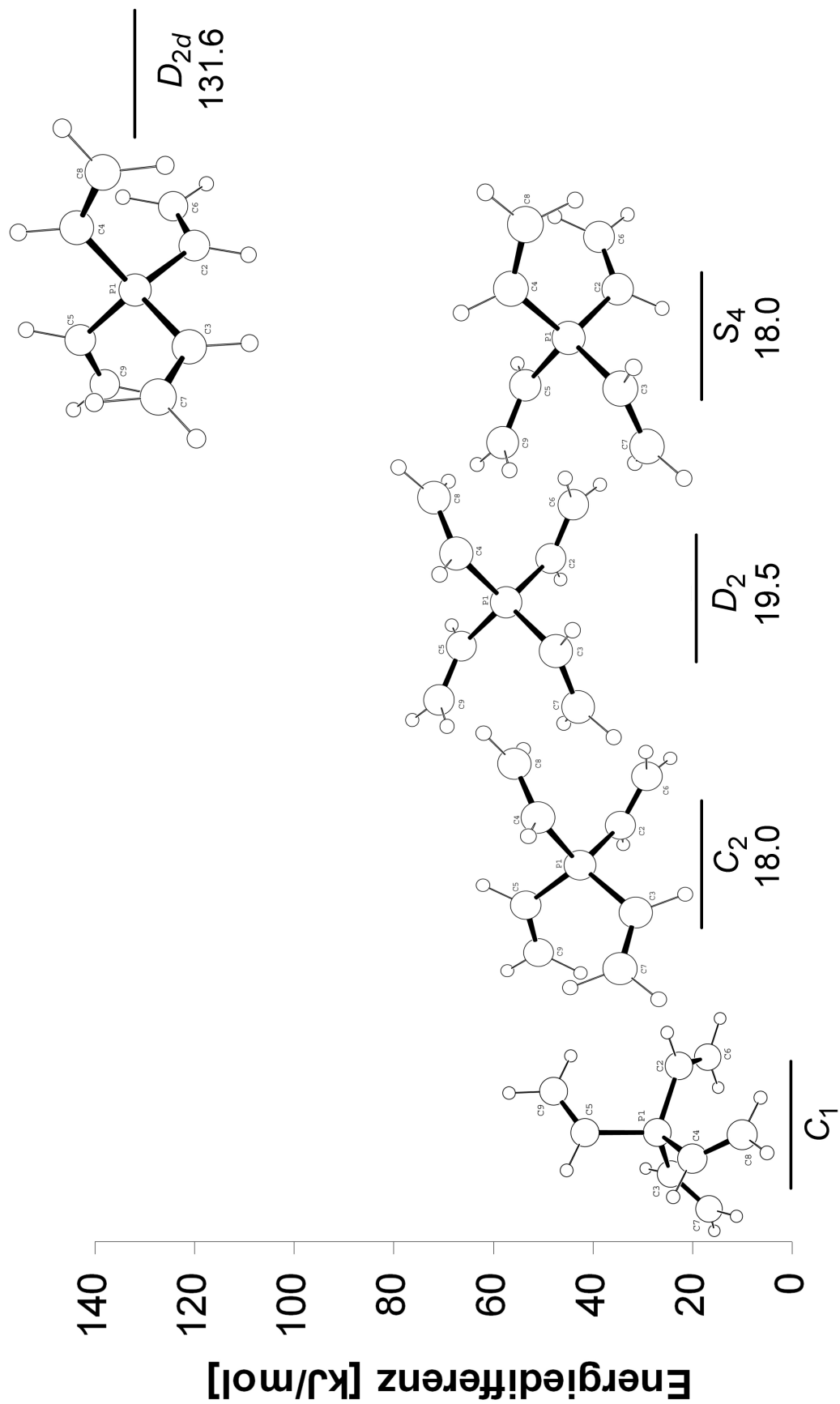


Abb. 42: Graphische Darstellung der berechneten Minimumsgeometrien verschiedener Strukturen des $[\text{Vi}_4\text{P}]^{\oplus}$ -Kations und deren SCF-Energien [RI-MP2/SV(P)].

4.2.4.2 Pentavinylphosphoran

Um Aufschluss über die zu erwartende Stabilität des bisher hypothetischen Pentavinylphosphorans zu gewinnen, wurden *ab-initio*-Berechnungen durchgeführt. Als mögliche Abbaumechanismen des V_{15}P wurden eine LCR unter Bildung von Trivinylphosphan und Butadien sowie die Ylidierungsreaktion untersucht. Dazu wurden die Geometrien der Komponenten optimiert und die erhaltenen SCF-Energien miteinander verglichen. Um die Ergebnisse richtig einordnen zu können, wurden in gleicher Weise die hypervalenten Phosphorverbindungen PX_5 ($\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Me}, \text{Ph}$) sowie das Spirophosphoran **5** mit in die Studie einbezogen.

Die Ergebnisse der Berechnungen auf den verschiedenen Niveaus schwanken deutlich (Tab. 15). Es zeigt sich aber, dass bei den einfachen pentavalenten Phosphorverbindungen ($\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Me}$) die reduktive Eliminierung in den Fällen eine negative Energiebilanz besitzt, in denen das entsprechende fünffach koordinierte Molekül nicht existiert ($\text{X} = \text{H}, \text{Me}$). Da PH_5 bereits häufig Gegenstand quantenchemischer Betrachtungen war (u.a. als Modell für die Energiebarrieren des Berry- oder Turnstile-Mechanismus und die Selektivitäten der LCRs^[247-249]), liegen eine Vielzahl an Daten zur thermodynamischen Stabilität von PH_5 in Bezug auf den Zerfall zu PH_3 und H_2 vor. Die jetzt berechneten Werte der Energiedifferenzen liegen zwischen denen von Kutzelnigg *et al.* ($\Delta E = 159 \text{ kJ/mol}$)^[248] und Moc *et al.* ($\Delta E = 190 \text{ kJ/mol}$).^[249]

Eine positive Bilanz zeigen hingegen die beiden lange bekannten Phosphorpentahalogenide. In diesem Zusammenhang soll darauf hingewiesen werden, dass für den Energiegewinn nicht nur die Bildung des X_2 -Moleküls verantwortlich ist, sondern auch der Umstand, dass die X-P-Bindungen des dreiwertigen Phosphoratoms stabiler sind als die des fünfwertigen.^[284]

Für das ebenfalls stabile spirocyclische Phosphoran $(\text{C}_4\text{H}_8)_2\text{PMe}$ wurden einerseits das Kupplungsprodukt Cyclobutan und andererseits das – anhand der Ergebnisse der Massenspektrometrie als Fragment postulierte – Ethylen berücksichtigt.^[221,222] Der Abbau zum Cyclobutan zeigt einen Energiegewinn an, während die Bildung von Ethylen die Summe der SCF-Energien erhöht. Da das Phosphoran bei Raumtemperatur stabil ist, ist der erste Reaktionsweg offensichtlich gehemmt. In gleicher Weise sollte die Bildung des Biphenyls beim reduktiven Abbau des Pentaphenylphosphorans gehemmt sein, da auch hier die Summe der SCF-Energien eine Eliminierung möglich macht. Tatsächlich ist bei den umfangreichen

Untersuchungen zur Reaktivität und thermischen Stabilität des Pentaphenylphosphorans nie über die ausschließliche Bildung von Biphenyl und Ph_3P berichtet worden.

Tab. 15: ΔE der SCF-Energien bei der Reaktion $\text{PX}_5 \rightarrow \text{PX}_3 + \text{X}_2$ [kJ/mol].

	SV(P)	TZVP	TZVPP
H	-162.29	-177.20	-194.12
F	+549.62	+493.95	+556.20
Cl	+59.27	+35.64	+53.26
Me	-173.53	-175.54	-164.51
Vi	-228.50	-233.67	-225.11
Ph	-237.10	-	-
C_2H_4^*	-53.74	-61.93	-52.40
$\text{C}_2\text{H}_4^{**}$	+60.18	+26.07	+36.09

* Eliminierung von Cyclobutan aus $(\text{C}_4\text{H}_8)\text{PMe}$; ** Eliminierung von zwei Äquivalenten Ethylen aus $(\text{C}_4\text{H}_8)\text{PMe}$.

Bei Phosphoranen mit aciden α -Protonen bietet sich zusätzlich die Ylidierung als Abbaureaktion an. Aus diesem Grund wurden zusätzlich die Geometrien der Ylide Me_3PCH_2 und $\text{Vi}_3\text{PC}=\text{CH}_2$ auf RI-DFT-Niveau [mit den Basissätzen SV(P), TZVP und TZVPP] optimiert und die SCF-Energien der Produkte und Edukte der Ylidierung ausgehend von den penta-koordinierten Spezies bilanziert. Aus Gründen der Vollständigkeit soll angemerkt werden, dass Me_3PCH_2 – jedoch mit anderen Zielsetzungen – bereits Thema einiger quantenchemischer Berechnungen war.^[285] Es zeigt sich, dass diese Reaktionen [mit Ausnahme der Rechnung mit $\text{X} = \text{Me}$ und SV(P)-Basissatz] mit einem Energiegewinn einhergehen (Tab. 16). Da im Fall des Pentavinylphosphorans (Tab. 17) und des Trivinyl-vinylidenphosphorans (s.u.) nur jeweils eine Geometrie untersucht wurde, können für andere Konformationen etwas abweichende Resultate gelten (Abb. 43).

Die jetzt durchgeführten Berechnungen ergeben also, dass Me_5P und Vi_5P endotherm in Bezug sowohl auf eine reduktive Eliminierung als auch – wenn auch nicht so deutlich – auf eine Ylidbildung sind. Da bei den Versuchen zur Darstellung sowohl von Pentamethyl- als auch von Pentavinylphosphoran kein Phosphan als Eliminierungsprodukt beobachtet werden konnte, wird dieser Reaktionsweg aber nicht beschränkt. Offensichtlich ist die reduktive Eliminierung thermodynamisch zwar günstiger, aber kinetisch gehemmt.

Tab. 16: Energiedifferenzen der SCF-Energien bei der Ylidierung ausgehend vom PX_5 (RI-DFT) [kJ/mol].

	SV(P)	TZVP	TZVPP
Me	+31.8	-39.0	-41.9
Vi	-9.1	-17.6	-19.2

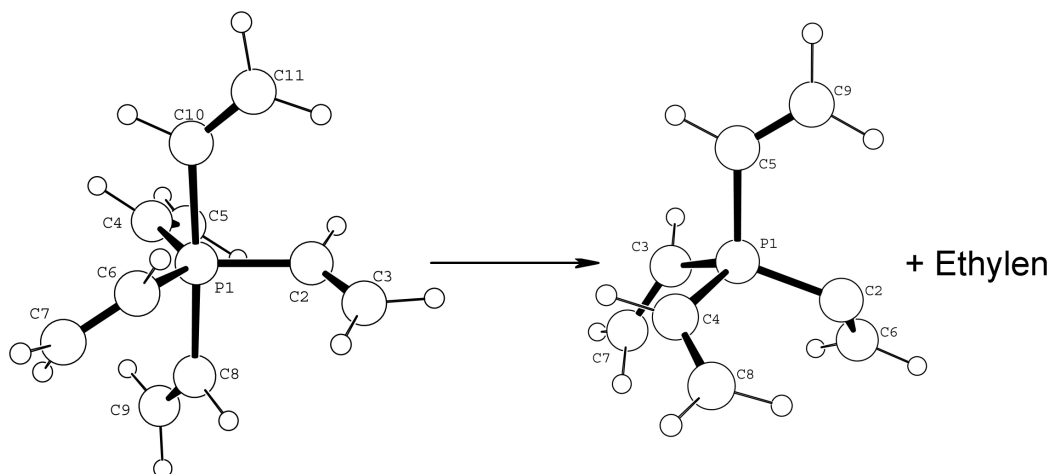


Abb. 43: Optimumsgeometrien des Pentavinyl- und Trivinyl-vinylidenphosphorans [RI-MP2/SV(P)].

Die Ergebnisse der Geometrieoptimierungen des Pentavinylphosphorans können aus Abb. 43 und Tab. 17 entnommen werden. Es kann keine besondere Symmetrie in der Anordnung der Vinylgruppen festgestellt werden. Die apicalen Substituenten bilden gemäß der Rechnung auf RI-MP2/SV(P)-Niveau einen Winkel von $\angle(\text{C8-P1-C10}) = 176.29^\circ$. Die Winkelsumme der äquatorialen Gruppen beträgt 359.32° . Die P-C-Abstände liegen in Größenordnungen, wie sie für andere P-C-Bindungen gefunden oder berechnet wurden (vgl. Tab. 14). Entsprechend der Theorie hypervalenter Verbindungen (Abschnitt 3.5.2) sind die apicalen P-C-Bindungen länger als die äquatorialen. Die beiden apicalen Vinylgruppen stehen ekliptisch zu den P1-C2 und P1-C2-Bindungen, während die äquatorialen Vinylgruppen in unregelmäßiger Weise aus der Äquatorialebene herausgedreht sind [vgl. Diederwinkel $\angle(\text{C8-P1-C2-C3})$, $\angle(\text{C8-P1-C4-C5})$ und $\angle(\text{C8-P1-C6-C7})$] und alle auf die Vinylgruppe C8=C9 zeigen. Die C-C-Abstände und PCC-Winkel zeigen keinerlei Auffälligkeiten.

Tab. 17: Ausgewählte Strukturparameter der Minimumsgeometrien des Pentavinylphosphorans [\AA] bzw. [$^\circ$].

	RI-DFT/SV(P)	RI-DFT/TZVP	RI-MP2/SV(P)
P1-C2	1.8387	1.8442	1.8323
P1-C4	1.8550	1.8614	1.8469
P1-C6	1.8564	1.8647	1.8501
P1-C8	1.9552	1.9522	1.9416
P1-C10	2.0105	2.0076	1.9946
C2-C3	1.3446	1.3361	1.3355
C8-C9	1.3473	1.3390	1.3385
C2-P1-C4	116.0511	114.8925	115.7194
C2-P1-C6	116.8417	117.1904	117.3188
C2-P1-C8	91.3342	92.2442	91.5686
C2-P1-C10	91.9901	91.4169	91.7258
C4-P1-C6	126.4792	127.1485	126.2782
C8-P1-C10	176.3520	175.9209	176.2924
P1-C2-C3	125.9485	126.2756	126.3038
P1-C8-C9	131.0354	130.5560	131.0634
C8-P1-C2-C3	-77.6836	-68.8328	-73.4849
C8-P1-C4-C5	-64.0958	-61.9327	-63.6385
C8-P1-C6-C7	-48.7048	-46.6397	-49.0793
C2-P1-C10-C11	-11.2841	-14.4758	-13.0602
C4-P1-C8-C9	-10.2401	-14.2658	-10.8920

Es soll nochmals betont werden, dass es sich hier nur um eine qualitative Abschätzung der thermodynamischen Stabilitäten von Phosphoranen handelt und um die Frage, wie die erhaltenen Werte des PVi_5 einzuordnen sind. Da keine detaillierten Überlegungen zu möglichen Abbaumechanismen und deren Aktivierungsenergien angestellt wurden, sollen daher keine endgültigen Aussagen darüber gemacht werden, ob das PVi_5 tatsächlich existent sein könnte. Auch wenn nur eine Konformation berücksichtigt wurde, erscheint es in Anbetracht der erhaltenen Werte – sowohl in Bezug auf eine reduktive Eliminierung, als auch auf eine Ylidbildung – unwahrscheinlich, dass diese Reaktionen derart hohe Aktivierungsbarrieren besitzen, dass das Molekül in einer metastabilen Form fassbar wird. Sofern der Angriff des ViLi überhaupt am Phosphorzentrum und nicht an der Molekülperipherie des $[\text{PVi}_4]^\oplus$ -Kations stattfindet, ist das generierte PVi_5 vermutlich sowohl thermodynamisch als auch kinetisch instabil. Letztlich können aber nur weit umfangreichere *ab-initio*-Rechnungen eine sichere Antwort liefern.

4.2.4.3 Trivinyl-vinylidenphosphoran

In diesem Zusammenhang bietet sich eine ausführliche Betrachtung des ebenfalls noch hypothetischen Trivinyl-vinylidenphosphorans an. In Abb. 43 ist das Ergebnis der Geometrieoptimierung dargestellt. Die typische C_1 -symmetrische Konformation von Tetravinyl-Verbindungen ist auch hier zu erkennen: Die Vinylidengruppe und zwei Vinylsubstituenten bilden einen Propeller, der dritte Vinylsubstituent steht nahezu ekliptisch zu einer der P-C-Bindungen. Wird als Startgeometrie diejenige Konformation gewählt, bei der die drei Vinylgruppen den Propeller bilden, so konvergiert die Rechnung nicht.

Ylid bezeichnet eine Grenzstruktur mit Ladungstrennung, wobei die beteiligten Atome jeweils Oktettkonfiguration aufweisen. In der unpolaren *Ylen*-Resonanzstruktur trägt das Phosphoratom zehn Elektronen, weshalb energetisch hoch liegende *d*-Orbitale an der Bindung beteiligt sein sollten. Strukturuntersuchungen sprechen der dipolaren *Ylid*-Struktur den höchsten Anteil zu.^[286] Obwohl das Fragment P=C2=C6 eine Analogie zu einem Keten anzudeuten scheint, wird also erwartungsgemäß keine lineare Struktur gefunden. Vielmehr muss sich durch die negative Partialladung am ylidischen Kohlenstoffatom ein Winkel $\angle(P1-C2-C6) < 180^\circ$ einstellen (Tab. 18). Dieser Winkel beträgt nach den DFT-Rechnungen nur etwa 123° und unterscheidet sich damit nicht wesentlich vom PCC-Winkel der Vinylgruppen. Bei den Berechnungen auf MP2-Niveau sinkt er sogar auf ca. 116° , was eher dem Bild einer erhöhten negativen Ladung am ylidischen Kohlenstoffatom entspricht. Entsprechend der höheren Bindungsordnung verkürzt sich die P1-C2-Bindungslänge um etwa 0.8 \AA . Die C2=C6-Bindung wird durch die Ylidierung nur unwesentlich beeinflusst.

Große Unterschiede bestehen nach den jeweiligen Rechnungen bei den Winkeln am Phosphorzentrum: Übereinstimmend ist der C2-P1-C3-Winkel in allen Rechnungen der mit Abstand größte. Nur auf RI-MP2-Niveau wird für die Winkel $\angle(C2-P1-C4)$ und $\angle(C2-P1-C5)$ – wenn auch nur geringfügig – das Tetraederideal überschritten. Bei den übrigen Rechnungen sind diese Winkel zwar größer als die zwischen den Vinylgruppen, aber im Vergleich zu $\angle(C2-P1-C3)$ dennoch sehr klein. Eine derart große Streuung der Winkel ist nicht unmittelbar einsichtig.

Tab. 18: Ausgewählte Strukturparameter der Geometrieoptimierungen des Trivinyl-vinylidenphosphorans [Å] bzw. [°].

	RI-DFT/ SV(P)	RI-DFT/ TZVP	RI-DFT/ TZVPP	RI-MP2/ SV(P)	RI-MP2/ TZVP
P1-C2	1.7500	1.7609	1.7473	1.7352	1.7471
P1-C3	1.8330	1.8384	1.8261	1.8183	1.8227
P1-C4	1.8275	1.8311	1.8208	1.8069	1.8107
P1-C5	1.8245	1.8287	1.8186	1.8043	1.8084
C2-C6	1.3482	1.3414	1.3402	1.3556	1.3506
C3-C7	1.3515	1.3426	1.3422	1.3478	1.3389
C4-C8	1.3455	1.3371	1.3361	1.3444	1.3357
C5-C9	1.3457	1.3367	1.3365	1.3445	1.3359
C2-P1-C3	124.9784	125.3021	124.6046	122.0245	122.0613
C2-P1-C4	107.4149	107.4988	107.7845	109.8433	110.1913
C2-P1-C5	107.6745	107.6124	107.8599	110.2001	110.2425
C3-P1-C4	104.0225	104.0561	104.1919	103.7525	104.1423
C3-P1-C5	102.9731	102.8389	102.8523	103.4211	103.3094
C4-P1-C5	109.0659	108.7170	108.7847	106.4365	105.5593
P1-C2-C6	123.64	122.6791	123.2468	116.6552	115.4998
P1-C3-C7	124.2128	124.1739	124.2188	122.3054	122.5480
P1-C5-C9	122.0709	122.1811	122.3241	121.0055	121.0791
C2-P1-C3-C7	82.1756	82.7354	82.4337	81.9697	85.6609
C2-P1-C4-C8	12.6970	10.0054	10.6989	-2.4088	-3.3491
C2-P1-C5-C9	-17.6712	-16.7163	-17.0647	-4.1538	-1.5058
C6-C2-P1-C3	-5.7456	-4.6634	-5.0459	-9.5260	-8.2388

Daneben wurde eine Populationsanalyse nach der *Natural Bond Orbital*-Methode^[287] durchgeführt, um die Verteilung der Ladung im Molekül und insbesondere auf dem ylidischen Kohlenstoffatom festzustellen. Die Ergebnisse dieser Analysen sind im Allgemeinen stark abhängig von der angewandten Methode sowie dem gewählten Basissatz und sollen daher nur als Orientierung dienen. Die Werte der Populationsanalyse zeigen, dass im Ylid eine deutliche Ladungstrennung vorliegt (Tab. 19). Das Phosphorzentrum trägt eine positive Partialladung, die fast an die formale Ladung von +1 heranreicht, während alle α -Kohlenstoffatome eine negative Ladung tragen, wobei die des ylidischen Kohlenstoffatoms im Vergleich zu den übrigen nahezu den doppelten Wert aufweist.

Tab. 19: Ergebnisse der Populationsanalyse des Trivinyl-vinylidenphosphorans.

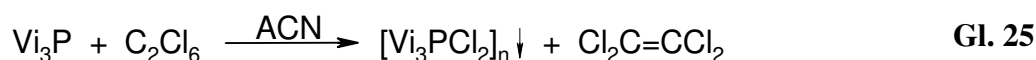
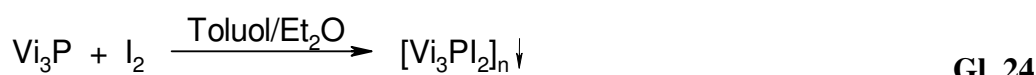
	DFT/SV(P)	DFT/TZVP	DFT/TZVPP	RI-MP2/SV(P)	RI-MP2/TZVP
P1	0.8142	0.9185	0.9002	0.9751	0.7175
C2	-0.4147	-0.4289	-0.5433	-0.6025	-0.5142
C3	-0.1956	-0.2731	-0.2235	-0.2393	-0.2444
C4	-0.1384	-0.2375	-0.2092	-0.2257	-0.2189
C5	-0.1409	-0.2356	-0.2007	-0.2359	-0.2307
C6	-0.0655	-0.1545	-0.1247	-0.0673	-0.0843
C7	-0.0252	-0.0979	-0.1275	0.0170	-0.0114
C8	0.0124	-0.0467	-0.0737	0.0407	0.0394
C9	0.0148	-0.0468	-0.0676	0.0502	0.0457

4.2.5 Oxidation des Trivinylphosphans mit Chalkogenen und Halogenen

Aus den Ergebnissen der vorhergehenden Kapitel ist klar geworden, dass die Quaternierung des Vi_3P mit Alkylhalogeniden nur im Fall des MeI zu einer monomeren Spezies führt. Daher soll in den nächsten Abschnitten überprüft werden, wie Vi_3P mit Elementen der 6. und 7. Hauptgruppe als Akzeptoren reagiert. Oxidationen von Phosphanen mit Halogenen und Chalkogenen sind ähnlich der Quaternierung mit Alkylhalogeniden schon lange bekannte Reaktionen. Aber auch hier kann schon vorweg pauschal festgestellt werden, dass sich das Vi_3P z.T. völlig anders verhält als typische Trialkyl- und -arylphosphane.

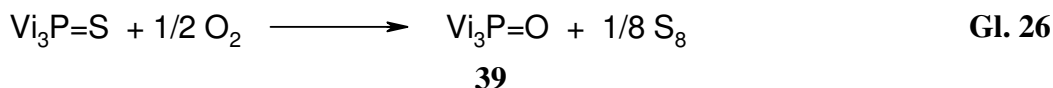
4.2.5.1 Oxidation mit Halogenen

Präparative Ergebnisse: Auch bei dem Versuch, Vi_3P mit Halogenen zu oxidieren, wurde die Bildung von polymeren Phosphonium-Salzen beobachtet. Bei der Umsetzung von Vi_3P mit in Toluol/ Et_2O gelöstem Iod entfärbte sich die Lösung sofort und es entstand ein unlöslicher Niederschlag (Gl. 24). Die Elementaranalyse des Produkts bestätigt die postulierte Summenformel $[\text{Vi}_3\text{PI}_2]_n$, aufgrund seiner Unlöslichkeit in den gängigen organischen Lösungsmitteln muss jedoch eine polymere Konstitution des Kations angenommen werden. Ein ähnliches Ergebnis erbrachte die Umsetzung von Trivinylphosphan mit C_2Cl_6 , das als schonendes Chlorierungsmittel für Phosphane bekannt ist (Gl. 25).^[288] Die Elementaranalyse ist hier nicht zufrieden stellend und ein Hinweis darauf, dass die chlorhaltigen Intermediate ebenfalls einen Einfluss als Polymerisations-Promotor für Trivinylphosphan ausüben.

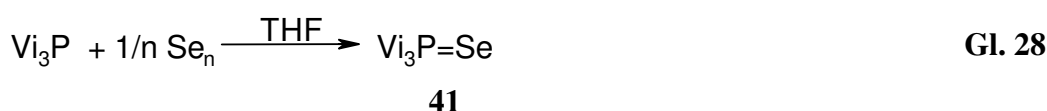


4.2.5.2 Oxidation mit Chalkogenen

Darstellung: Im Gegensatz dazu stehen die Ergebnisse der Oxidation mit Chalkogenen. Alle Phosphanchalkogenide mit Ausnahme des Tellurids konnten in hohen Ausbeuten synthetisiert werden. Es zeigte sich keinerlei Tendenz zur Polymerisation. Vi_3P wird langsam schon durch Luftsauerstoff oxidiert, eine schnellere Reaktion kann mit Wasserstoffperoxid oder organischen Peroxiden erreicht werden.^[289-293] Das Trivinylphosphanoxid, **39**, entsteht auch durch Einwirkung von Luft auf Trivinylphosphansulfid als farbloser Feststoff (Gl. 26). Einkristalle bilden sich aus einer etherischen Lösung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$.



Trivinylphosphansulfid, **40**, und -selenid, **41**, können bei Raumtemperatur durch Reaktion von Trivinylphosphan mit elementarem Schwefel/Selen in THF-Lösung dargestellt werden (Gl. 27 und Gl. 28). Die Produkte werden in hohen Ausbeuten als destillierbare Flüssigkeiten isoliert. **41** kann in kristalliner Form durch Abkühlen einer THF-Lösung auf $-32\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.



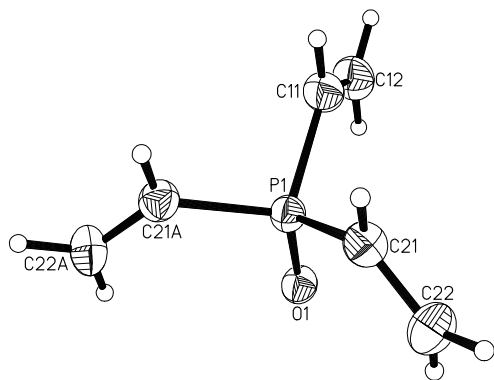
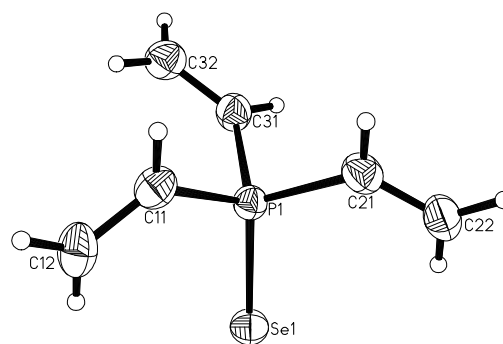
Zwischen Vi_3P und Tellur wurde keine Reaktion beobachtet, womit sich eine gewisse elektronische Verwandtschaft zum Triphenylphosphan andeutet, das bekanntlich auch keine Telluride bildet.

Spektroskopische Charakterisierung: Die Chalkogenverbindungen konnten durch ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie sowie durch Massenspektrometrie und Elementaranalysen identifiziert werden. Die Phosphorresonanzen der Trivinylphosphan-chalkogenide sind im Vergleich zum Phosphan ins tiefe Feld verschoben. Sie betragen $\delta\text{P} = 17.9$ ppm für Vi_3PO (in CDCl_3 bei $20\text{ }^\circ\text{C}$), $\delta\text{P} = 29.0$ ppm für Vi_3PS (in CD_2Cl_2 bei $20\text{ }^\circ\text{C}$) und $\delta\text{P} = 21.6$ ppm für Vi_3PSe (in C_6D_6 bei $20\text{ }^\circ\text{C}$, $^1J_{\text{PSe}} = 756.4$ Hz). Die Protonen des Oxids bilden ein komplexes ABCX-Spinsystem höherer Ordnung ($\delta = 5.9\text{-}6.3$ ppm). In den ^1H -

NMR-Spektren des Sulfids und Selenids sind die Signale der einzelnen Protonen aufgelöst, weshalb die Ermittlung der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten möglich ist. Alle Signale zeigen ein *ddd*-Aufspaltungsmuster. Das Proton an C1 hat jeweils eine chemische Verschiebung von $\delta = 6.0$ ppm ($J = 11.4, 17.9$ und 25.0 Hz für **40** bzw. $J = 11.95, 17.75$ und 24.1 Hz für **41**), das zum Phosphoratom *cis*-ständige Wasserstoffatom von 6.2 ppm (**40**, $J = 1.7, 17.9$ und 24.8 Hz) bzw. 6.1 ppm (**41**, $J = 1.98, 17.75$ und 25.67 Hz) und das *trans*-ständige bei 5.6 ppm (**40**, $J = 1.7, 11.4$ und 45.5 Hz) bzw. 5.63 ppm (**41**, $J = 1.98, 10.95$ und 47.11 Hz). Die ^{13}C -Resonanzen besitzen für das C1-Atom Werte von $\delta\text{C} = 130.1$ (**39**, d, $^1J_{\text{CP}} = 99.65$ Hz), 131.3 (**40**, d, $^1J_{\text{CP}} = 81.0$ Hz) und 130.12 ppm (**41**, d, $^1J_{\text{CP}} = 72.7$ Hz) sowie für das C2-Atom von $\delta\text{C} = 133.1$ (**39**, s), 132.6 (**40**, d, $^2J_{\text{CP}} = 2.1$ Hz) und 133.62 ppm (**41**, d, $^2J_{\text{CP}} = 2.1$ Hz). Die $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstanten spiegeln die Elektronegativitäten der Chalkogenide wider: Mit steigender Ordnungszahl und sinkender Elektronegativität sinkt der s-Charakter der CP-Bindung und damit die Kopplungskonstante von $^1J_{\text{CP}} = 99.65$ auf 81.0 und schließlich 72.7 Hz („Bent’sche Regel“^[277]).

Die Massenspektren zeigen alle ein ähnliches Muster: Neben dem Molekülionenpeak sind jeweils Signale zu detektieren, die auf die Eliminierung einer bzw. zweier Vinylgruppen zurückgehen, also auf die Kationen $[\text{Vi}_2\text{PE}]^{\oplus}$ und $[\text{ViPE}]^{\oplus}$. Zusätzlich ist jeweils das Signal mit $m/e = 85$ für das $[\text{Vi}_2\text{P}]^{\oplus}$ zu finden.

Kristallstrukturen: *Trivinylphosphanoxid* kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* mit $Z = 4$ Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Moleküle liegen als Monomere ohne erkennbare spezifische intermolekulare Kontakte vor. Das Molekül besitzt eine Spiegelebene, die durch die Atome O1, P1 und C11 aufgespannt wird (Abb. 44). Die P=O-Bindung ist mit $1.500(1)$ Å vergleichbar mit denen anderer Phosphanoxide (z.B. 1.488 Å für Me_3PO ,^[294] 1.499 Å für Et_3PO ^[295] oder 1.492 Å für Ph_3PO ^[296]) und die drei nahezu identischen P-C-Bindungslängen [$d(\text{CP}) = 1.793(1)$ ($2\times$) und $1.796(2)$ Å] mit denen des $[\text{MeVi}_3\text{P}]^{\oplus}$ -Kations. Die OPC-Winkel sind größer, die CPC-Winkel kleiner als der Tetraederstandard (Tab. 20). Diese Resultate stimmen mit der Vielzahl der Daten für andere tertiäre Phosphanoxide überein. Es soll darauf hingewiesen werden, dass die Abweichung des Vi_3PO -Moleküls von einer idealen C_{3v} -Symmetrie mit einer *cis,cis,cis*-Orientierung der Vinylgruppen nur sehr gering ist. Nur weil die beiden Vinylgruppen, die sich durch Spiegelung ineinander überführen lassen, einen Torsionswinkel O-P-C=C von jeweils $2.9(2)^\circ$ aufweisen, kann sich keine C_{3v} -Symmetrie ausbilden. Diese Geometrie wurde im Übrigen für das (nicht oxidierte) Trivinylphosphan vorausgesagt.^[97]

Abb. 44: Festkörperstruktur des Vi_3PO .Abb. 45: Festkörperstruktur des Vi_3PSe .Tab. 20: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel und Torsionswinkel [°] von **39** und **41**.

Abstand	Vi_3PO , 39	Vi_3PSe , 41
P-E1	1.5004(13)	2.1100(4)
P1-C11	1.796(2)	1.801(3)
P1-C21	1.7929(14)	1.797(3)
P1-C21A/C31	1.7929(14)	1.805(2)
C11-C12	1.316(3)	1.322(4)
C21-C22	1.321(2)	1.312(4)
C21A-C22A/ C31-C32	1.321(2)	1.310(3)
Bindungswinkel		
E1-P1-C11	113.93(9)	115.12(10)
E1-P1-C21	113.84(6)	114.76(10)
E1-P1-C21A/ C31	113.84(6)	111.80(8)
C11-P1-C21	104.55(6)	104.65(10)
C11-P1-C21A/ C31	104.55(6)	105.36(11)
C21-P1-C21A/ C31	105.12(10)	104.10(11)
Torsionswinkel		
E1-P1-C11-C12	0.0	-12.8(3)
E1-P1-C21-C22	2.90(16)	17.1(3)
E1-P1-C21A/ C31-C21A/ C32	-2.90(16)	114.5(2)

Trivinylphosphanselenid bildet orthorhombische Kristalle der Raumgruppe $Pna2_1$ mit $Z = 4$ Formeleinheiten je Elementarzelle. Die Struktur wurde als racemischer Zwilling gelöst. Das Molekül besitzt eine *cis,cis,skew*-Konformation mit zwei Vinylgruppen mit angenäherter *cis*-Orientierung [kleine Torsionswinkel $\angle(\text{Se-P-C11}=\text{C12}) = -12.8(3)^\circ$ und $\angle(\text{Se-P-C21}=\text{C22}) = 17.1(3)^\circ$]. Die verbleibende Vinylgruppe ist mit einem Diederwinkel von $\angle(\text{Se-P-C31-C32}) = 114.5(2)^\circ$ erheblich vom Selenatom weggedreht (Abb. 45). Dieses Konformer wurde bei der Berechnung des (nicht selenierten) Vi_3P -Moleküls als das stabilste Konformer identifiziert (Abschnitt 3.2). Das größere Selenatom hat einen höheren Platzbedarf, was mit einer all-*cis*-Anordnung der Vinylgruppen nicht zu vereinbaren ist. Der P-Se-Abstand ist mit

2.1100(4) Å nahezu identisch mit den Abständen in anderen Phospharseleniden [z.B. $d(\text{P-Se}) = 2.111 \text{ \AA}$ sowohl für das $\text{Me}_3\text{PSe}^{[297]}$ als auch für das $\text{Ph}_3\text{PSe}^{[298]}$]. Auch die P-C-Abstände und SePC- bzw. CPC-Winkel zeigen keinerlei Auffälligkeiten (Tab. 20).

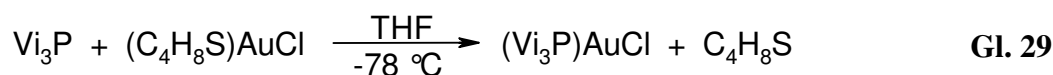
4.2.6 Komplexe des Trivinylphosphans

Die in den vorhergehenden Abschnitten zusammengefassten Ergebnisse zeigen, dass Vi_3P nur in Ausnahmefällen in monomere Spezies der Oxidationsstufe V überführt werden kann. Bei Quaternierung mit Alkylhalogeniden resultieren – mit Ausnahme der Reaktion mit MeI – polymere Verbindungen, ebenso bei der Umsetzung mit Halogenen. Einzig die Oxidation mit Chalkogenen liefert die erwarteten, einfachen Verbindungen des Typs $\text{Vi}_3\text{P}=\text{E}$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$). Aus diesem Grund sollte in der Folge auch die Fähigkeit des Vi_3P zur Komplexbildung untersucht werden. Wie im Kapitel 3.2 erwähnt, sind bereits drei Komplexe mit Übergangsmetallen ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Fe}, \text{Co}$) bekannt,^[84,86-89] eine Festkörperstrukturbestimmung stand hingegen noch aus. Einwertiges Gold mit seiner linearen Koordinationsgeometrie besitzt die einfachste Koordinationschemie aller Metalle und bot sich deshalb als Modellsubstrat für die Komplexbildung von Vi_3P an. Daher wurde exemplarisch der $(\text{Vi}_3\text{P})\text{AuCl}$ -Komplex synthetisiert und seine Kristallstruktur aufgeklärt.

Dem Kation $[\text{Vi}_3\text{P-CH}_3]^{\oplus}$ entspricht das isoelektronische $\text{Vi}_3\text{P-BH}_3$ -Addukt. Aus diesem Grund sollten in abschließenden Untersuchungen diese und weitere Verbindungen des Typs $\text{Vi}_3\text{P-BX}_3$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) synthetisiert sowie strukturell und spektroskopisch charakterisiert werden. Bei dieser Reihe handelt es sich um Komplexverbindungen des Vi_3P mit einem Hauptgruppenelement-Akzeptor.

4.2.6.1 $(\text{Vi}_3\text{P})\text{AuCl}$, 42

Darstellung: Aus einer Lösung von $(\text{tth})\text{AuCl}$ in THF kann bei Zugabe von Vi_3P bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ in hoher Ausbeute der entsprechende 1:1-Komplex isoliert (Gl. 29) und aus DCM/Pentan bei niedriger Temperatur kristallisiert werden. Die farblosen Kristalle zersetzen sich ab $65 \text{ }^\circ\text{C}$ und sind lichtempfindlich.



Spektroskopische Charakterisierung: Die Identität des Produkts ist durch ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse belegt. Das ^{31}P -NMR-Signal des Komplexes ist mit $\delta\text{P} = 22.3$ ppm im Vergleich zum freien Liganden deutlich tieffeldverschoben. Die Protonen der Vinylgruppe bilden ein komplexes ABCX-Spinsystem höherer Ordnung im Bereich $\delta = 6.0$ - 6.3 ppm. Die Kohlenstoffresonanzen haben Werte von $\delta\text{C} = 127.1$ ($^1J_{\text{CP}} = 59.2$ Hz) und 136.3 ppm ($^2J_{\text{CP}} = 6.9$ Hz). Im Massenspektrum (FAB-Methode) besitzt das Signal des zweikernigen Chloronium-Ions $[\text{Cl}(\text{AuPVi}_3)_2]^\oplus$ mit 89 % eine auffallend hohe Intensität. Als Basispeak tritt das $[\text{Vi}_3\text{PAu}]^\oplus$ -Ion auf. Dieses Muster ist typisch für Massenspektren vieler $(\text{R}_3\text{P})\text{AuCl}$ -Komplexe und zeigt die hohe Stabilität der Di(gold)chloronium-Kationen an.^[299]

Kristallstruktur: Kristalle von **42** sind monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 8$ Formeleinheiten je Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle mit sehr ähnlichen Dimensionen (Abb. 46 und Tab. 21). Die Goldatome sind durch kurze aurophile Kontakte miteinander verbunden [$d(\text{Au1-Au2}) = 3.094(5)$ Å]. In ihrem sterischen Anspruch vergleichbare Phosphane wie Trimethyl- oder Triethylphosphan zeigen in ihren AuCl-Komplexen wesentlich längere Au-Au-Abstände von 3.271 Å^[300] und 3.568 Å.^[301] Der kurze Au-Au-Abstand führt dazu, dass die beiden P-Au-Cl-Achsen leicht gebogen sind [$\angle(\text{P1-Au1-Cl1}) = 172.24(1)^\circ$, $\angle(\text{P2-Au2-Cl2}) = 177.23(9)^\circ$]. Die Torsionswinkel $\angle(\text{P1-Au1-Au2-P2})$ und $\angle(\text{Cl1-Au1-Au2-Cl2})$ weisen Werte von $98.79(9)^\circ$ bzw. $103.08(9)^\circ$ auf. Damit kreuzen sich die beiden Moleküle nahezu im rechten Winkel. Die AuPC-Winkel liegen zwischen $111.6(4)^\circ$ und $115.8(4)^\circ$ und sind damit nur wenig größer als das Tetraederideal. Im Gegenzug sind die CPC-Winkel mit Werten von $103.2(5)^\circ$ bis $105.7(6)^\circ$ kleiner als die Norm, liegen damit aber ähnlich wie beim Oxid und Selenid, jedoch unter den bei den BX_3 -Addukten gefundenen Werten (s.u.). Daraus lässt sich schließen, dass die Bortrihalogenide für Vi_3P bessere Akzeptoren darstellen als das AuCl-Substrat. Die Vinylgruppen zeigen eine eher willkürliche Orientierung, was man auch an der breiten Streuung der Werte für die Au-P-C=C-Torsionswinkel ablesen kann. Die Konformation der Vinylgruppen zeigt daher keine der oben besprochenen Grundanordnungen. Diese scheinbar beliebige Orientierung mag in der starken Annäherung der beiden Monomere begründet liegen, die zwangsläufig zu einer eingeschränkten Rotation der Substituenten führt.

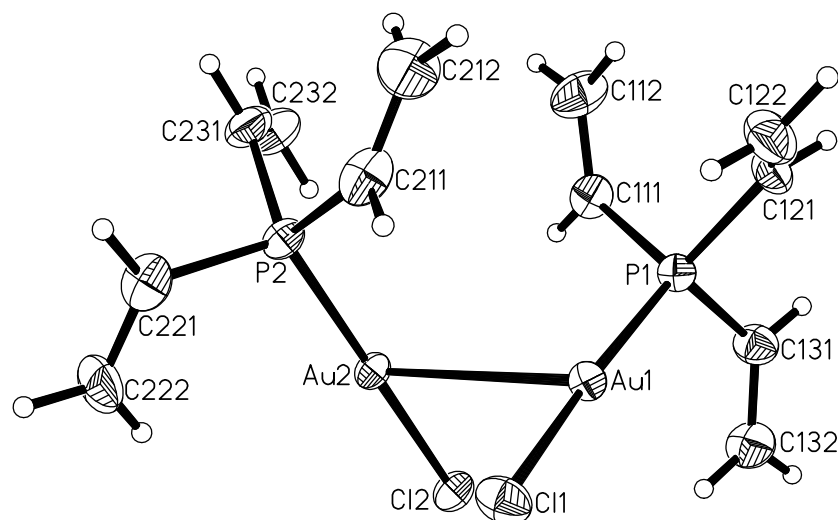


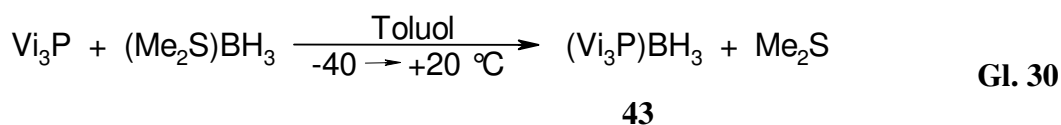
Abb. 46: Dimer in der Festkörperstruktur von **42**.

Tab. 21: Ausgewählte Bindungslängen [Å], –winkel und Torsionswinkel [°] von **42**.

Abstand	Au1	Au2
Au1-P1/ Au2-P2	2.229(3)	2.226(2)
Au1-Cl1/ Au2-Cl2	2.290(2)	2.290(2)
Au1-Au2	3.0934(5)	
Bindungswinkel		
P1-Au1-Cl11/ P2-Au2-Cl2	172.24(10)	177.23(9)
P1-Au1-Au2/ P2-Au2-Au1	93.92(7)	95.39(7)
Au1-P1-C111/ Au2-P2-C211	115.8(4)	112.5(4)
Au1-P1-C121/ Au2-P2-C221	111.6(4)	114.5(4)
Au1-P1-C131/ Au2-P2-C231	114.6(4)	114.5(4)
C111-P1-C121/ C211-P2-C221	105.2(5)	104.4(5)
C111-P1-C131/ C211-P2-C231	103.2(5)	105.7(6)
C121-P1-C131/ C221-P2-C231	105.5(5)	105.7(6)
Torsionswinkel		
P1-Au1-Au2-P2	-98.70(9)°	
Cl1-Au1-Au2-Cl2	103.08(9)°	
Au1-P1-C111-C112/ Au2-P2-C211-C212	105.6(11)	113.0(11)
Au1-P1-C121-C122/ Au2-P2-C221-C222	-18.0(12)	-10.4(12)
Au1-P1-C131-C132/ Au2-P2-C231-C232	13.6(12)	0.9(13)

4.2.6.2 (Vi₃P)BX₃-Addukte (X = H, Cl, Br, I)

Darstellung: *Trivinylphosphan-boran*, **43**, ist in sehr guter Ausbeute durch Umsetzung äquimolarer Mengen an Phosphan und Dimethylsulfid-boran in Toluol im Temperaturbereich von -40 bis +20 °C herstellbar (Gl. 30). Das Produkt ist eine farblose, destillierbare Flüssigkeit (Sdp. 38 °C, 0.9 mbar), die bei Raumtemperatur einige Tage stabil und unempfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit ist. Einkristalle konnten weder aus der Lösung noch aus der Reinsubstanz erhalten werden.

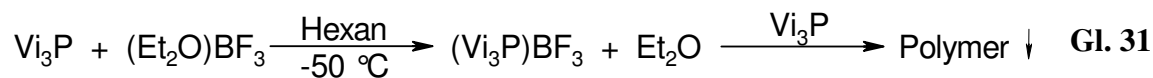


Die Stabilität des Phosphan-borans ist nicht überraschend: Die meisten 1:1-Addukte von tertiären Phosphanen und Boran sind im Allgemeinen sehr stabil.^[302-314] Einige Vertreter dieser Substanzklasse sind sogar beständig gegenüber starken Oxidationsmitteln (Schwefelsäure, Salpetersäure). Der nahezu inerte Charakter von beispielsweise (Et₃P)BH₃ oder (Ph₃P)BH₃ lässt sich mit der reduzierten Polarität der B-H-Bindung des BH₃ oder sogar dessen Umpolung vom (δ⁺)B-H(δ⁻) zu (δ⁻)B-H(δ⁺) durch die Komplexbildung mit Phosphanen erklären. Letztere haben die Fähigkeit, als σ-Donor und π-Akzeptor zu wirken oder – in einem anderen Modell – das Addukt durch Hyperkonjugation zu stabilisieren.

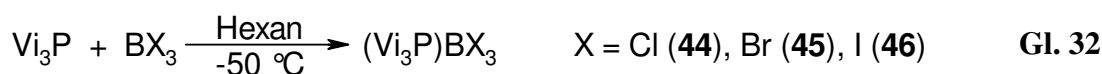
Bei (Vi₃P)BH₃ ist es dennoch überraschend, dass die Adduktbildung nicht in Analogie zu den oben besprochenen Quaternierungsreaktionen zu einer Aktivierung der Vinylgruppen führt und weder eine Hydroborierung noch einen nucleophilen Angriff des Phosphans an den Vinylgruppen einleitet.

Diese Aktivierung wird hingegen bei der Umsetzung von Vi₃P mit (Et₂O)BF₃ in Hexan schon bei -50 °C beobachtet. Es wird sofort ein farbloser Niederschlag gebildet, der in keinem der gängigen organischen Lösungsmittel löslich ist. Nach dem Waschen mit Hexan und Trocknen im Vakuum können auch mit DCM keine löslichen Komponenten extrahiert werden. Diese Eigenschaften machen wieder eine polymere Struktur wahrscheinlich, die aus einem nucleophilen Angriff des Vi₃P auf eine der aktivierten Vinylgruppen des primär gebildeten (Vi₃P)BF₃-Addukts resultiert. Diese Nebenreaktion konkurriert offensichtlich mit der Komplexbildung und erzeugt ein verzweigtes Polymer (Gl. 31). Die Elementaranalysen der Pro-

dukte verschiedener Versuche unterscheiden sich wesentlich voneinander, was für eine nur teilweise Aufnahme von BF_3 in das Polymer spricht.



Dagegen können unter denselben Bedingungen (in Hexan bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$) bei den Reaktionen von Vi_3P mit BCl_3 , BBr_3 und BI_3 in hohen Ausbeuten stabile 1:1-Addukte, **44-46**, als kristalline Feststoffe isoliert werden (Gl. 32).



Einkristalle aller drei Produkte bilden sich durch Kühlen von Lösungen in DCM auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Der BCl_3 -Komplex kann im Vakuum ohne Zersetzung sublimiert werden, alle drei Verbindungen sind unter Stickstoffatmosphäre für lange Zeit lagerfähig.

Spektroskopische Charakterisierung: Die Identität der Verbindungen ist durch ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -, $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren, Massenspektren und Elementaranalysen belegt. Die chemischen Verschiebungen der ^{31}P -NMR-Resonanzen der Addukte $(\text{Vi}_3\text{P})\text{BX}_3$ reichen von $\delta\text{P} = 8.56$ ($\text{X} = \text{H}$, in Benzol bei $20\text{ }^\circ\text{C}$) über -9.7 ($\text{X} = \text{Cl}$), -10.8 ($\text{X} = \text{Br}$) bis -15.6 ppm ($\text{X} = \text{I}$, alle in DCM bei $20\text{ }^\circ\text{C}$). Das BH_3 -Addukt zeigt also eine ungewöhnlich starke Tieffeld-Verschiebung im Vergleich zum freien Phosphan ($\delta\text{P} = -19.0$ ppm) und zu den anderen Addukten, bei denen die *shift*-Differenzen zum Vi_3P mit steigender Ordnungszahl der Halogene immer geringer werden. Dieses Phänomen wurde bereits bei anderen $(\text{R}_3\text{P})\text{BX}_3$ -Komplexen beobachtet und ist auch von Phosphan-Addukten der Aluminium-, Gallium- und Indium-trihalogenide bekannt.^[315]

Einen breiten Bereich von mehr als 100 ppm überstreichen die ^{11}B -NMR-Signale mit Werten von $\delta\text{B} = 43.6$ für $\text{X} = \text{H}$ bis $\delta\text{B} = 2.0$, -16.4 , -74.3 ppm für $\text{X} = \text{Cl}$, Br , I , die im Wesentlichen durch die Natur der B-X-Bindungen beeinflusst sind. Für die PB-Kopplungskonstanten werden Beträge von $^1J_{\text{PB}} = 52.0$, 159.5 , 155.6 und 134.3 Hz für $\text{X} = \text{H}$, Cl , Br bzw. I gefunden, was auf gravierende Unterschiede zwischen den B-P-Bindungen des BH_3 -Addukts und der Bortrihalogenid-Addukte schließen lässt. Der entscheidende Faktor ist sicherlich die Elektronegativität der Atome X. Bei hoher Elektronegativität steigt auch der p-Charakter des Orbitals, das an der B-X-Bindung beteiligt ist, während im Gegenzug der s-Charakter der P-B-Bindung anwächst. Da die 1J -Kopplungskonstante entsprechend dem Fermi-Kontaktprinzip

mit dem s-Charakter der jeweiligen Bindung korreliert, verursacht der am wenigsten elektro-negative Substituent (H) die kleinste und der mit der höchsten Elektronegativität (Cl) die größte P-B-Kopplungskonstante („Bent'sche Regel“).^[277] Anhand der $^1J_{CP}$ -Kopplungskonstanten, die 101.5, 64.4, 68.0 und 72.2 Hz (für X = H, Cl, Br, I) betragen, wird die Korrelation mit den $^1J_{PB}$ -Kopplungskonstanten deutlich: Die PC-Kopplung ist für das Hydrid am größten und sinkt in der Reihenfolge I, Br, Cl. Beide Kopplungskonstanten verhalten sich also umgekehrt proportional. Die ^{13}C -NMR-Resonanzen der α -Kohlenstoffatome treten bei $\delta\text{C} = 127.9$ für X = H und $\delta\text{C} = 119.1, 119.5$ sowie 120.6 ppm für X = Cl, Br, I auf. Verglichen mit $\delta\text{C} = 127.2$ ppm für das freie Phosphan kann man diese Hochfeldverschiebung auf die Rehybridisierung des Phosphoratoms durch die Quaternierung zurückführen. Die Werte sind jedoch sicherlich auch Ausdruck einer Beteiligung der Resonanzstruktur $[(+)\text{CH}_2\text{-CH}=\text{PR}_2\text{B}(-)\text{X}_3]$. Die chemische Verschiebung der Signale der β -Kohlenstoffatome ist für die drei Halogenide fast identisch ($\delta\text{C} = 140.6 \pm 0.1$ ppm), nur für das BH_3 -Addukt wird ein relativ kleiner Wert von $\delta\text{C} = 133.6$ ppm gemessen. Diese Entschirmung des C2-Atoms der Vinylgruppen in den Borhalogenid-Komplexen im Vergleich zum freien Phosphan [$\delta(\text{C}2) = 136.7$ ppm] weist – auch unter Berücksichtigung obiger Resonanzstruktur – auf die größere Bereitschaft der β -Position für einen nucleophilen Angriff hin. Ausgehend von diesen Überlegungen über den Einfluss der Elektronegativität sollte BF_3 mit dem elektronegativsten Halogen im Vi_3P -Addukt zu der stärksten Entschirmung der C2-Kohlenstoffatome und zur beschleunigten Polymerisation führen, was den experimentellen Beobachtungen entspricht.

In keinem der Massenspektren (CI-Methode) der Vi_3P -Addukte ist der Molekülionenpeak zu erkennen. Das Signal höchster Masse ist in allen Fällen den Kationen zuzuschreiben, die aus der Abspaltung eines Halogenatoms aus dem Molekül hervorgegangen sind. Die Elementaranalysen stimmen außer bei der polymeren Verbindung mit BF_3 sehr gut mit den berechneten Werten überein.

Kristallstrukturen: Die Kristalle der drei Borhalogenid-Addukte (X = Cl, Br, I) sind nicht isomorph. $(\text{Vi}_3\text{P})\text{BCl}_3$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ mit $Z = 4$ Formeleinheiten je Elementarzelle. Die Struktur wurde als racemischer Zwilling gelöst. Kristalle von $(\text{Vi}_3\text{P})\text{BBr}_3$ liegen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$ vor. $(\text{Vi}_3\text{P})\text{BI}_3$ wiederum bildet monokline Kristalle der Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$ Molekülen pro Elementarzelle. Für keines der Moleküle wird eine kristallographisch bedingte Symmetrie gefunden, aber in allen Fällen kommen die Strukturen einer C_3 -Symmetrie nahe (Abb. 47-Abb. 49). Die BX_3 - und Vi_3P -Einheiten stehen zueinander auf Lücke. Im $(\text{Vi}_3\text{P})\text{BCl}_3$ halbiert

z.B. die Ebene C11-B1-P1 annähernd den Winkel $\angle(\text{C11-P1C21})$, was an den Torsionswinkeln von $\angle(\text{C11-B1-P1-C11}) = 68^\circ$, $\angle(\text{C11-B1-P1-C21}) = 52^\circ$ und $\angle(\text{C11-B1-P1-C31}) = 172^\circ$ gut erkennbar ist. Für die Brom- und Iod-Verbindungen gilt Analoges (s. Tab. 23).

Die B-P-Bindungslänge nimmt in den Addukten mit steigender Ordnungszahl des Halogens ab und besitzt Werte von 1.970(2) Å für **44**, 1.952(2) Å für **45** und 1.944(4) Å für **46**. Eine vollkommen analoge Tendenz ist bei der Reihe der Me₃P-Addukte zu finden (Tab. 22). Auch hier konnte lediglich die Festkörperstruktur des BF₃-Komplexes nicht aufgeklärt werden. Berechnete Werte liegen vor.

Tab. 22: B-P-Bindungslängen der Reihe (Me₃P)BX₃ [Å].

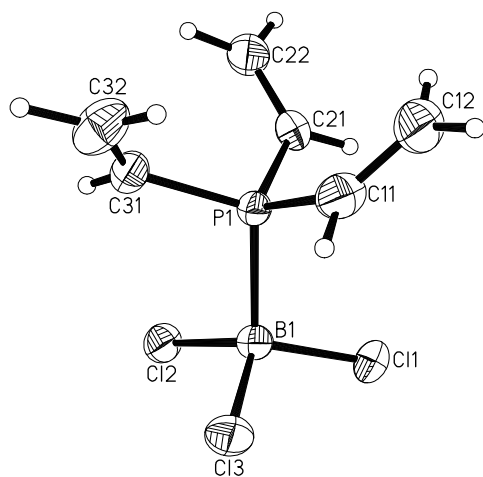
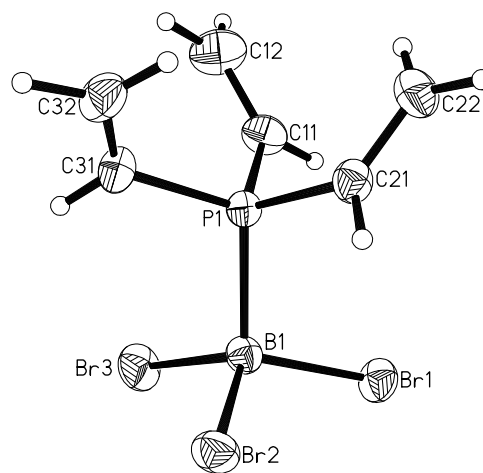
Addukt	(Me ₃ P)BF ₃ [*]	(Me ₃ P)BCl ₃ ^[316]	(Me ₃ P)BBr ₃ ^[316]	(Me ₃ P)BI ₃ ^[316]
BP-Abstand	2.086 ^[317] /2.123 ^[318]	1.957(5)	1.924(12)	1.918(15)

^{*}berechnete Werte

Die Vinylgruppen aller Addukte liegen in einer *all-anti*-Konformation vor, mit ähnlichen Torsionswinkeln $\angle(\text{B-P-C=C})$ größer als 90° und einer vergleichbaren Orientierung. Erwartungsgemäß sind diese Winkel im (V₁₃P)BCl₃ mit 125.6, 131.6 und 128.9° am kleinsten, da einerseits der B-P-Abstand mit 1.970(2) Å am größten und der Platzbedarf der Cl-Atome am geringsten ist. Entsprechend dem höheren Raumbedarf und dem gesunkenen B-P-Abstand steigen die B-P-C=C-Torsionswinkel für X = Br auf 140.5(2), 137.8(2) und 139.6(2)° sowie für X = I auf 144.1(4), 137.8(4) und 136.6(4)° an. Wegen der nahezu C₃-symmetrischen Geometrie sind die Moleküle chiral und treten als links- oder rechtsdrehende Propeller auf. Beide Enantiomere sind in den Kristallen präsent, entweder in racemischen Zwillingen oder aufgrund der Symmetriebeziehungen innerhalb der Raumgruppen.

Tab. 23: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel und Torsionswinkel [°] der Phosphan-Bortrihalogenide **44-47**.

Abstand	(Vi ₃ P)BCl ₃	(Vi ₃ P)BBr ₃	(Vi ₃ P)BI ₃	(Et ₃ P)BF ₃
B1-P1	1.970(2)	1.952(2)	1.944(4)	2.028(1)
P1-C11	1.786(2)	1.789(2)	1.787(5)	1.816(1)
P1-C21	1.786(2)	1.792(2)	1.787(4)	1.820(1)
P1-C31	1.781(2)	1.795(2)	1.798(5)	1.814(1)
B1-X1	1.841(3)	2.004(2)	2.228(4)	1.378(2)
B1-X2	1.847(2)	2.009(2)	2.226(5)	1.384(2)
B1-X3	1.845(2)	2.005(2)	2.232(4)	1.383(2)
Bindungswinkel				
C11-P1-C21	108.8(1)	108.3(1)	108.4(2)	107.37(7)
C11-P1-B1	109.9(1)	110.6(1)	110.9(2)	112.32(6)
X1-B1-X2	112.5(1)	111.9(1)	112.5(2)	110.5(1)
X1-B1-P1	107.5(1)	106.8(1)	106.7(2)	108.53(9)
Torsionswinkel				
X1-P1-B1-C11	68.1(2)	60.7(1)	60.9(2)	54.2(1)
C21-P1-B1-X1	52.0(1)	58.7(1)	58.8(3)	66.2(1)
C31-P1-B1-X1	171.9(1)	178.5(1)	178.0(2)	174.7(1)
B1-P1-C11-C12	125.6(2)	140.5(2)	144.1(4)	65.9(1)
B1-P1-C21-C22	131.6(2)	137.8(2)	137.8(4)	71.1(1)
B1-P1-C31-C32	128.9(2)	139.6(2)	136.6(4)	66.9(1)

**Abb. 47:** Festkörperstruktur von (Vi₃P)BCl₃.**Abb. 48:** Festkörperstruktur von (Vi₃P)BBr₃.

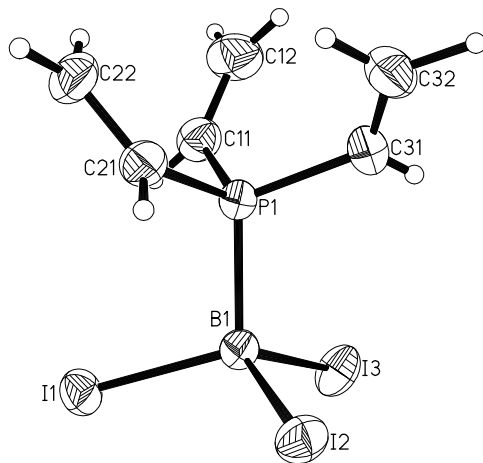


Abb. 49: Festkörperstruktur von $(\text{Vi}_3\text{P})\text{BI}_3$.

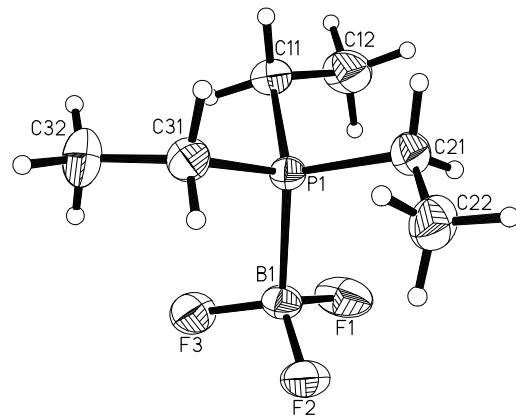


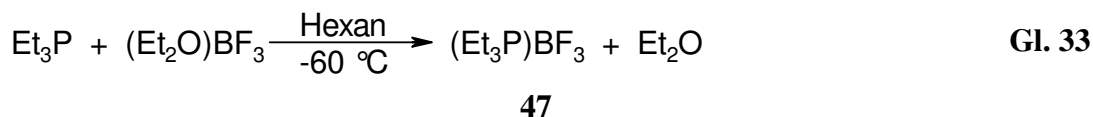
Abb. 50: Festkörperstruktur von $(\text{Et}_3\text{P})\text{BF}_3$.

4.2.6.3 $(\text{Et}_3\text{P})\text{BF}_3$ -Addukt

Um zu überprüfen, ob die geringe Stabilität des $(\text{Vi}_3\text{P})\text{BF}_3$ -Komplexes aus der geringen Affinität des BF_3 zu tertiären Phosphanen resultiert oder ob sterische Effekte des Vi_3P gegen die Bildung eines beständigen Komplexes sprechen, wurde zum Vergleich das $(\text{Et}_3\text{P})\text{BF}_3$, **47**, synthetisiert.

Beim Studium der Addukte von Borhalogeniden mit Phosphan PH_3 sowie mit primären, sekundären und tertiären Phosphanen $\text{PH}_n\text{R}_{3-n}$ hat sich übereinstimmend gezeigt, dass BF_3 die 1:1-Addukte geringster Stabilität bildet.^[319,320] Dennoch konnte eine Vielzahl an Phosphan-Bortrifluorid-Addukten hergestellt und spektroskopisch charakterisiert werden, wobei jedoch z.T. widersprüchliche Angaben – z.B. zur Konsistenz der Komplexe – gemacht wurden.^[321-330] In den letzten Jahren kamen noch etliche quantenchemische Berechnungen zu Stabilität und Geometrie derartiger Komplexe hinzu.^[317,318,331-336] Die homologe Reihe der Trimethylphosphan-Bortrihalogenid-Komplexe zeigt exemplarisch die geringe Neigung des BF_3 zur Adduktbildung mit Phosphanen auf: Während die Me_3P -Addukte mit BCl_3 , BBr_3 und BI_3 gut kristallisieren, sodass ihre Kristallstrukturen aufgeklärt werden konnten, wurden vom homologen BF_3 -Addukt keine geeigneten Einkristalle erhalten.^[303,316-318,323-327,329-331,333-337] Es ist deshalb besonders bemerkenswert, dass die Kristallisation des homologen $(\text{Et}_3\text{P})\text{BF}_3$ -Komplexes nunmehr erfolgreich war und erstmals eine Festkörperstruktur eines Phosphan-Bortrifluorid-Addukts aufgeklärt werden konnte.

Darstellung: Der Komplex ist einfach aus seinen Komponenten zu synthetisieren und bei Raumtemperatur stabil gegenüber Dissoziation (Gl. 33). Das Präparat kann aus DCM/Pentan kristallisiert werden.



Spektroskopische Charakterisierung: Die teilweise bereits bekannten analytischen Daten können nun durch den vollständigen Satz der NMR-Parameter ergänzt werden. Durch die Adduktbildung wird die Phosphorresonanz von $\delta\text{P} = -20$ für das freie Phosphan zu -7.6 ppm für den koordinierten Liganden verschoben (Abb. 51). Die ^{11}B -Resonanz, durch die Kopplung mit den Fluor- und Phosphoratomen zu einem Quartett von Dubletts aufgespalten, tritt bei $\delta\text{B} = 0.89$ ppm auf (Abb. 52). Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint das Signal für die Methylgruppe bei $\delta = 1.29$ ppm (dt, $J = 20.29$ und 7.67 Hz), das der Methylengruppe bei $\delta = 2.27$ ppm (dq, $J = 20.66$ und 7.67 Hz). Die beiden ^{13}C -Signale bei $\delta\text{C} = 9.9$ und 6.7 ppm sind jeweils zu Dubletts ($J = 48.27$ bzw. 5.71 Hz) aufgespalten. Das ^{19}F -Singulett schließlich zeigt eine chemische Verschiebung von $\delta\text{F} = -105.7$ ppm.

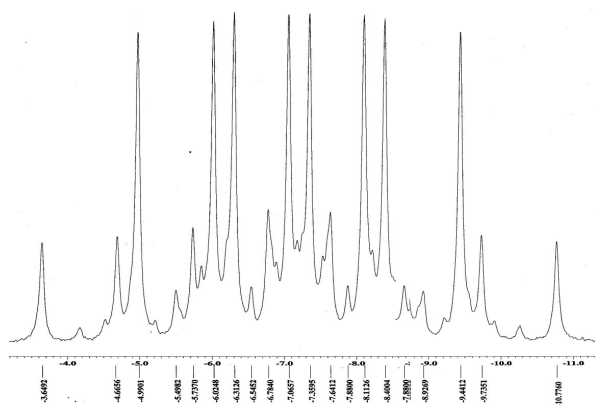


Abb. 51: ^{31}P -NMR-Spektrum von 47.

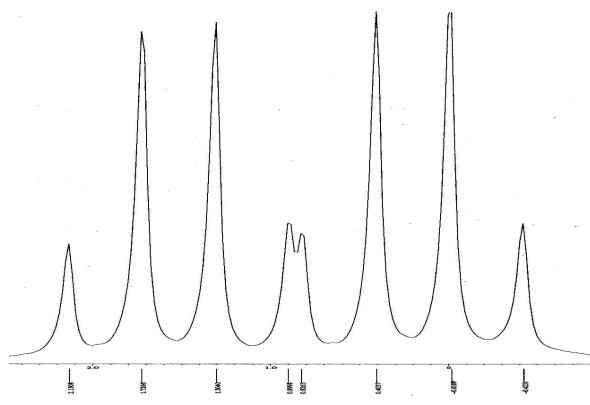


Abb. 52: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 47.

Kristallstruktur: Das Addukt $(\text{Et}_3\text{P})\text{BF}_3$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit $Z = 4$ Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die BF_3 - und Et_3P -Einheiten liegen analog zu den Verbindungen des Typs $(\text{Vi}_3\text{P})\text{BX}_3$ in einer *staggered*-Konformation vor. Wie bei diesen kommt die Molekülgeometrie einer C_3 -Symmetrie sehr nahe, nur dass hier die B-P-C-C-Torsionswinkel mit $-65.91(13)$, $-71.13(13)$ und $-66.93(13)^\circ$ [für $\angle(\text{B1-P1-C11-C12})$, $\angle(\text{B1-P1-C21-C22})$ bzw. $\angle(\text{B1-P1-C31-C32})$] wesentlich kleiner als 90° sind. Das bedeutet also, dass die Ethylsubstituenten zur BF_3 -Gruppe hinweisen, während sie bei den $(\text{Vi}_3\text{P})\text{BX}_3$ -

Molekülen von den BX_3 -Einheiten wegorientiert sind. Diese Konformation ist vermutlich auf den geringeren sterischen Anspruch der BF_3 -Gruppe zurückzuführen. Alle CPC-, FBF-, FBP- und BPC-Winkel, ebenso die P-C-, C-C- und B-F-Abstände liegen in normalen Bereichen.

Ein deutlicher Unterschied zwischen den $(\text{Vi}_3\text{P})\text{BX}_3$ -Addukten und dem $(\text{Et}_3\text{P})\text{BF}_3$ -Addukt besteht dagegen beim P-B-Abstand: Für letzteres ist dieser mit $2.0280(14)$ Å signifikant länger als bei den $(\text{Vi}_3\text{P})\text{BX}_3$ -Verbindungen [z.B. $1.970(2)$ Å für $\text{X} = \text{Cl}$]. Dies lässt eine schwächere Donor-Akzeptor-Wechselwirkung vermuten. Wieder findet sich eine Entsprechung bei der Me_3P -Reihe (Tab. 22): Die berechneten Werte sind für die B-P-Bindung mit Werten von 2.086 und 2.123 Å länger als der B-P-Abstand im BCl_3 -Addukt, der $1.957(5)$ Å beträgt (Tab. 22).

Unter der Annahme, dass die B-P-Bindung im $(\text{Vi}_3\text{P})\text{BF}_3$ ähnlich lang ist, könnte die BF_3 -Koordination die Vinylgruppen zwar in ausreichendem Maße für die Polymerisation aktivieren, die Bindung wäre aber nicht stark genug, um die Phosphorfunktion dauerhaft zu blockieren. Daher ist während der Reaktion fortwährend freies Phosphan in ausreichender Menge vorhanden, um die aktivierten Vinylgruppen eines Addukts nucleophil anzugreifen.

4.2.6.4 *Ab-initio*-Berechnung

Um die Interpretationen der experimentellen Ergebnisse des vorhergehenden Abschnitts zu untermauern, wurden quantenchemische Berechnungen des $(\text{Vi}_3\text{P})\text{BF}_3$ -Addukts auf RI-MP2-Niveau durchgeführt. Zum Vergleich wurden auch die Chlorverbindung $(\text{Vi}_3\text{P})\text{BCl}_3$ sowie das $(\text{Et}_3\text{P})\text{BF}_3$ -Addukt berücksichtigt. Wie die in Tab. 24 zusammengefassten Ergebnisse zeigen, spiegeln die berechneten Werte die durch Röntgenstrukturanalyse bestimmten Strukturdaten sehr genau wider. Daher erscheinen auch die Strukturparameter der Optimumsgeometrie des hypothetischen $(\text{Vi}_3\text{P})\text{BF}_3$ -Addukts zuverlässig.

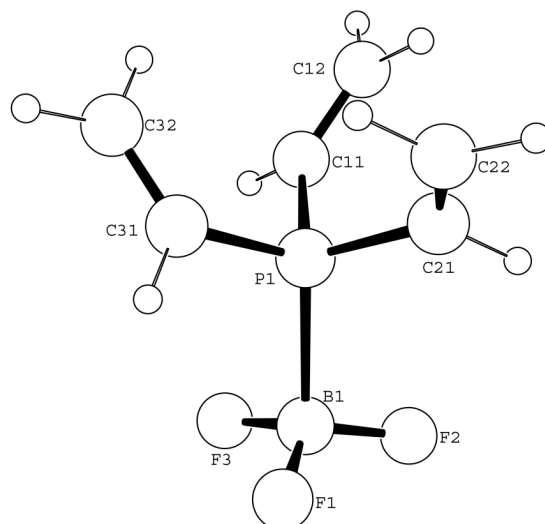


Abb. 53: Berechnete Minimumsgeometrie des $(\text{Vi}_3\text{P})\text{BF}_3$ -Addukts.

Tab. 24: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel und Torsionswinkel [°] der Optimumsgeometrien von $(\text{Vi}_3\text{P})\text{BCl}_3$, $(\text{Et}_3\text{P})\text{BF}_3$ und $(\text{Vi}_3\text{P})\text{BF}_3$ (RI-MP2/TZVP).

Abstände	$(\text{Vi}_3\text{P})\text{BCl}_3$	$(\text{Et}_3\text{P})\text{BF}_3$	$(\text{Vi}_3\text{P})\text{BF}_3$
P1-B1	1.9781	2.0830	2.1264
C11-P1	1.8044	1.8334	1.8127
B1-X1	1.8376	1.3827	1.3735
Bindungswinkel			
C11-P1-B1	110.9179	112.2013	112.3243
X1-B1-P1	105.1313	105.1856	103.8075
Torsionswinkel			
C11-P1-B1-X1	-58.2937	85.4873	-46.9991
C12-C11-P1-B1	-139.1932	-65.0029	-136.8370

Als wichtigste Werte stechen die P-B-Abstände ins Auge, die sowohl bei $(\text{Vi}_3\text{P})\text{BCl}_3$ mit 1.9781 Å als auch bei $(\text{Et}_3\text{P})\text{BF}_3$ mit 2.0830 Å den experimentellen Daten mit 1.970(2) Å bzw. 2.028(1) Å sehr nahe kommen. Sehr viel länger ist mit errechneten 2.1264 Å die B-P-Bindung im $(\text{Vi}_3\text{P})\text{BF}_3$. Ansonsten sind die berechneten Molekülgeometrien (jeweils C_3 -Symmetrie) der beiden Vi_3P -Addukte sehr ähnlich: Die Vinylgruppen bilden einen Propeller mit *all-anti*-Orientierung und Torsionswinkeln von -139.19° (BCl_3) und -136.84° (BF_3). Zur Verringerung der sterischen Wechselwirkungen stehen auch bei $(\text{Vi}_3\text{P})\text{BF}_3$ die Fluoratome auf Lücke zu den α -Kohlenstoffatomen [$\angle(\text{C11-P1-B1-F1}) = -47.00^\circ$].

Um zu entscheiden, ob die Polymerisation von Vi_3P durch eine starke Aktivierung der Vinylgruppen verursacht wird oder aufgrund der schwachen Donor-Akzeptor-Wechselwirkung, wurde auch die Ladungsverteilung in den Molekülen berechnet. Um die Veränderung nicht nur beim Übergang von der Fluor- zur Chlorverbindung zu ermitteln, sondern auch im Vergleich zum neutralen Phosphan, wurde das Vi_3P in die Berechnungen miteinbezogen (Tab. 25).

An den Kohlenstoffatomen des Vi_3P ändern sich die Partialladungen bei der Adduktbildung in der postulierten Weise, wenn auch nur in einem geringen Ausmaß: Auf dem α -Kohlenstoffatom erhöht sich die negative Ladung leicht, während die β -Positionen eine positive Partialladung erhalten. Für die beiden Komplexe untereinander sind die Unterschiede vernachlässigbar. Deutlicher sind die Differenzen bei den B- und P-Atomen. Den Rechnungen zufolge ist das Phosphoratom des $(\text{Vi}_3\text{P})\text{BCl}_3$ nahezu einfach positiv geladen, das Boratom deutlich negativ, die Ladungsübertragung vom Phosphan zum Borhalogenid also fast vollständig. Im Gegensatz dazu ist das Boratom bei den beiden BF_3 -Addukten sogar positiv geladen, und auch die Phosphoratome sind nicht in dem Maß positiv polarisiert wie bei dem BCl_3 -Addukt. Da bei der Komplexierung von Bortrihalogeniden mit Phosphanen die Donor-Akzeptor-Bindung hauptsächlich über elektrostatische Wechselwirkungen und weniger über kovalente Anteile vermittelt wird, sprechen diese Ergebnisse – in Übereinstimmung zur Interpretation der Kristallstrukturen – für eine deutlich schwächere Wechselwirkung zwischen Phosphanen und Bortrifluorid.

Daher lässt sich die Polymerisation bei dem Versuch zur Darstellung von $(\text{Vi}_3\text{P})\text{BF}_3$ vermutlich weniger auf eine außerordentlich starke Aktivierung der β -Kohlenstoffatome zurückführen, sondern auf die ausgesprochen schwache P-B-Bindung. Wegen der geringen Dissoziationsenergie ist in der Reaktionslösung freies Vi_3P stets in ausreichender Menge vorhanden, so dass es in der oben ausgeführten Weise mit komplexiertem Vi_3P reagieren kann. Beim BCl_3 -Addukt ist die Bindung stark genug, um diese Nebenreaktion zu unterbinden.

Tab. 25: Populationsanalyse der Optimumsgeometrien von $(Et_3P)BF_3$, Vi_3P , $(Vi_3P)BCl_3$ und $(Vi_3P)BF_3$ [RI-MP2/SV(P) und RI-MP2/TZVP].

	$(Et_3P)BF_3$	Vi_3P	$(Vi_3P)BCl_3$	$(Vi_3P)BF_3$
α-C				
RI-RIMP/SV(P)	-0.1822	-0.1798	-0.2042	-0.2019
	-0.1821	-0.1841	-0.2040	-0.2023
	-0.1821	-0.1913	-0.2044	-0.2021
RI-RIMP/TZVP	-0.1786	-0.1834	-0.2284	-0.2248
	-0.1787	-0.1933	-0.2285	-0.2247
	-0.1787	-0.1933	-0.2285	-0.2247
β-C				
RI-RIMP/SV(P)	-0.1083	-0.0374	0.0237	0.0152
	-0.1082	-0.0062	0.0237	0.0154
	-0.1082	-0.0060	0.0234	0.0155
RI-RIMP/TZVP	-0.0846	-0.0795	-0.0163	-0.0262
	-0.0845	-0.0505	-0.0163	-0.0262
		-0.0483	-0.0161	-0.0263
P				
RI-RIMP/SV(P)	0.7741	0.3955	0.8508	0.6885
RI-RIMP/TZVP	0.7250	0.3645	0.9569	0.8226
B				
RI-RIMP/SV(P)	0.1412	-	-0.0061	0.2201
RI-RIMP/TZVP	0.0450	-	-0.2401	0.1574
X				
RI-RIMP/SV(P)	-0.2714	-	-0.2287	-0.2327
	-0.2715		-0.2289	-0.2334
	-0.2714		-0.2287	-0.2330
RI-RIMP/TZVP		-	-0.1839	-0.2552
			-0.1838	-0.2553
			-0.1838	-0.2553

4.2.7 Fazit

Präparative Ergebnisse: In den vorstehenden Abschnitten wurden neue Beiträge zur Reaktivität des Vi_3P vorgestellt, die bisher kaum untersucht war. Es zeigte sich, dass die Chemie des Trivinylphosphans wesentlich von der anderer, tertiärer Phosphane abweicht. Bestimmend für das Reaktionsverhalten dieses Phosphans sind eher die Vinylgruppen als das Phosphorzentrum. Durch jede Art der Quaternierung des Phosphoratoms wird die β -Position der Vinylsubstituenten stark aktiviert und so für einen nucleophilen Angriff eines Trivinylphosphans zugänglich. Selbst bei Einwirkung starker Alkylierungsreagenzien wird daher die Polymerisation zur dominierenden Reaktion. Einzig bei der besonders leicht und rasch verlaufenden Umsetzung mit MeI – und in geringem Umfang auch mit EtTf – können quartäre Phosphonium-Salze isoliert werden. Für die gezielte Synthese von $[\text{RVi}_3\text{P}]^{\oplus}$ -Salzen müssen daher die Vinylgruppen bis zur Quartärstufe geschützt und erst im letzten Schritt generiert werden. Zu diesem Zweck wurden in photoradikalischen Reaktionen von PH_3 oder primären Phosphanen mit Vinylacetat die entsprechenden Acetoxyethylphosphane synthetisiert und in darauf folgenden Reaktionen mit 2-Iodethanol quaterniert. Schließlich wurden auch diese Hydroxygruppen mit Ac_2O verestert, bevor durch Eliminierung von Essigsäure die Vinylgruppen freigelegt wurden. Mit dieser Methode ist es gelungen, das Cyclohexyl-trivinylphosphonium-iodid sowie erstmals auch das homoleptische Tetravinylphosphonium-iodid zu synthetisieren. Das $[\text{Vi}_4\text{P}]^{\oplus}$ -Kation ist der erste Vertreter der Tetravinylverbindungen der Elemente der 5. Hauptgruppe. Auch das $[\text{Vi}_4\text{N}]^{\oplus}$ -Kation ist bisher nicht bekannt. Das ebenfalls lange gesuchte Pentavinylphosphoran war auch durch die jetzt mögliche Umsetzung der $[\text{Vi}_4\text{P}]\text{X}$ -Vorstufe mit ViLi nicht darstellbar. Selbst bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführte Versuche führten nicht zum Erfolg.

Auch bei der Oxidation von Vi_3P mit Halogenen findet eine Polymerisation statt. Problemlos verläuft hingegen die Umsetzung mit den Chalkogenen (mit Ausnahme des Tellurs) und die Adduktbildung mit BX_3 ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Die Fähigkeit zur Komplexbildung mit Übergangsmetallen ohne Nebenreaktionen wurde schon in vorausgehenden Untersuchungen bewiesen^[84,86-89] und nun nochmals durch die Synthese von $(\text{Vi}_3\text{P})\text{AuCl}$ bestätigt. Vi_3P zeigt demnach in der Funktion eines Komplexliganden keine unmittelbaren Besonderheiten. Ein chelatisierendes Bindungsmotiv unter Beteiligung der Vinylgruppen an π -Wechselwirkungen

konnte nicht beobachtet werden und ist aufgrund der dabei zu erwartenden hohen Ringspannung eher unwahrscheinlich. Denkbar ist jedoch eine Funktion als verbrückender Ligand bei Einsatz geeigneter Metallzentren.

Kristallstrukturen: Unter den zahlreichen denkbaren Konformationen des freien Vi_3P -Liganden ist nach quantenchemischen Berechnungen die C_{3v} -symmetrische *all-cis*-Orientierung der Vinylgruppen bevorzugt, bei der alle Vinylsubstituenten auf das freie Elektronenpaar des Phosphoratoms gerichtet sind. Diese Orientierung ist in erster Näherung bei $\text{Vi}_3\text{P}=\text{O}$ verwirklicht, in dem das sterisch wenig anspruchsvolle Sauerstoffatom angefügt ist. Mit steigendem Raumanspruch der eintretenden Atome oder Gruppen kann sie aber nicht mehr beibehalten werden. So wird die C_3 -Symmetrie im Fall des Selenids durch das Wegdrehen einer Vinylgruppe durchbrochen. Bei den sterisch noch anspruchsvolleren Gruppen CH_3 und BX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) drehen sich alle drei Vineleinheiten in die regelmäßige *trans*-Konformation unter Bildung eines Propellers, womit die ganze Einheit einer C_3 -Symmetrie wieder sehr nahe kommt. Bei $[\text{}^c\text{HexVi}_3\text{P}]\text{I}$ wird dieser Propeller durch den sterisch anspruchsvollen ${}^c\text{Hexyl}$ -Substituenten besonders stark gestört. Gewisse Abweichungen von der Propellergeometrie finden sich auch beim $[\text{Vi}_4\text{P}]^\oplus$ -Kation und in den Strukturen von Vi_4C und Vi_4Si , was auf ein gemeinsames Muster hinweist. Dieses Bild wird vervollständigt durch eine analoge Geometrie in der Festkörperstruktur des $[\text{MePh}_3\text{P}][\text{Vi}_4\text{B}]$, so dass die gefundene Konformation für alle Vinylverbindungen der Hauptgruppenelemente als repräsentativ gelten kann.

Bei der Koordination von Vi_3P an AuCl wird aufgrund der Aggregation des gebildeten Komplexes zu Dimeren keine der oben genannten Symmetrien verwirklicht und die Orientierung der Substituenten ist uneinheitlich.

Da das Arsenatom für seine Bindungspartner mehr Platz bietet, wird in Vi_3As -Verbindungen fast immer eine *all-cis*-Konformation beibehalten. Aber auch hier erkennt man – z.B. bei $[\text{BzVi}_3\text{As}]\text{Br}$ oder $[\text{MeVi}_3\text{As}]\text{I}$ – die Tendenz, durch die *trans*-Orientierung wenigstens einer Vinylgruppe die intramolekularen Wechselwirkungen zu verringern.

NMR-Spektroskopie: In Tab. 26 sind die NMR-Daten der bisher bekannten Trivinylphosphan- und Trivinylphosphonium-Verbindungen zusammengefasst. Der Zusammenhang zwischen der Elektronegativität der eintretenden Gruppe einerseits und der chemischen Verschiebung der ${}^{31}\text{P}$ -Signale und der 1J -Kopplung andererseits wurde bereits bei den jeweiligen Beispielen besprochen. Die skizzierten Relationen gelten nicht streng und sind offenbar nur

innerhalb eines Verbindungstyps (z.B. für die Trivinylphosphanchalkogenide oder Phosphonium-Salze) gültig.

Tab. 26: NMR-Daten der Trivinylphosphan- und Trivinylphosphonium-Verbindungen [Vi₃P-E] und des (Et₃P)BF₃ (δ in [ppm] und J in [Hz]).

	³¹ P{ ¹ H}	E{ ¹ H} (¹ J _{EP}) (E = ¹³ C, ¹¹ B, ⁷⁷ Se)	¹³ C{ ¹ H} (J _{CP})		¹ H	
			C1	C2	C1-H	C2-H
Vi ₃ P ^[a]	-19.01		127.2 (22.8)	136.9 (13.0)	6.2	5.56, 5.7
[MeVi ₃ P]I ^[c]	12.21	8.6 (59.17)	118.3 (82.01)	143.0 (-)	6.45-6.98; 2.53 (Me)	
[EtVi ₃ P]Tf ^[b]	17.6	15.7 (CH ₂ , 55.3); 5.7 (Me, 4.6)	116.6 (81.5)	144.4 (-)	6.4-6.8; 2.5, 1.3 (Et)	
[cHexVi ₃ P]I ^[c]	19.46	32.32 (C1 _{Hex} , 51.90)	115.3 (78.37)	145.0 (-)	6.34-6.45	6.65-6.80
[Vi ₄ P]I	9.69 ^[c]		118.1 (83.57)	145.0 (-) ^[d]	6.67-6.91; 6.47 ^[d]	
Vi ₃ PO ^[c]	17.9		130.1 (99.65)	133.7 (-)	5.9 - 6.3	
Vi ₃ PS	29 ^[b]		131.3 (81.0) ^[a]	132.6 (2.1) ^[a]	6.0 ^[b]	5.6, 6.2 ^[b]
Vi ₃ PSe ^[a]	21.6	- (756.4)	130.1 (72.7)	133.6 (2.1)	6.00	5.63, 6.14
(Vi ₃ P)AuCl ^[c]	22.3		127.1 (59.2)	136.3 (6.9)	6.0-6.3	
(Vi ₃ P)BH ₃ ^[a]	8.56	43.59 (51.7)	127.9 (101.47)	133.6 (4.67)	5.51-5.97; 1.34 (BH ₃)	
(Vi ₃ P)BCl ₃ ^[b]	-9.73	1.99 (159.5)	119.1 (64.36)	140.6 (-)	6.2-6.7	
(Vi ₃ P)BBr ₃	-10.83 ^[b]	-16.40 (155.6) ^[b]	119.5 (67.99)	140.7 (-) ^[a]	6.39	6.24, 6.62 ^[a]
(Vi ₃ P)BI ₃	-15.61 ^[b]	-74.33 (134.3) ^[b]	120.6 (72.15)	140.6 (-) ^[a]	6.4-6.6	6.28, 6.68 ^[a]
(Et ₃ P)BF ₃ ^[b]	-7.64	0.89 (168.6)	9.9 (48.27)	6.7 (5.71)	2.27	1.29

[a] - C₆D₆; [b] - CD₂Cl₂; [c] - CDCl₃; [d] - d₃-ACN

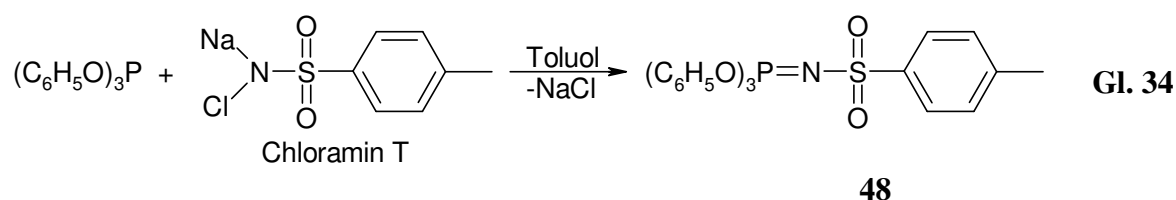
4.3 Versuche zur Synthese neuer pentaarylierter Phosphorane

4.3.1 Einstufige Synthese nach Schlosser *et al.*

Die einfachste und kürzeste Route zur Herstellung von Pentaarylphosphoranen ist die von Schlosser *et al.* formulierte einstufige Reaktion von Triphenoxyphosphan-tosylimin mit Aryllithium-Reagenzien in THF bei 0 °C (Schema 2).^[186] Nach wässriger Aufarbeitung und Kristallisation erhält man die entsprechenden Phosphorane in befriedigenden Ausbeuten. Diese Strategie sollte nun auf weitere Aryl- sowie erstmals auch auf Heteroarylgruppen ausgeweitet werden, um zu prüfen, ob es sich hierbei um eine allgemein gültige Reaktion handelt, die auf beliebige aromatische Systeme übertragbar ist.

4.3.1.1 Das Edukt: Triphenoxyphosphan-tosylimin, **48**

Darstellung: **48** bildet sich in Toluol aus Triphenylphosphit und wasserfreiem Chloramin T bei 80 °C (Gl. 34).^[186] Nach dem Abtrennen des gebildeten NaCl erhält man durch Zugabe von Pentan farbloser Kristalle.



Charakterisierung: Die an diesem Produkt jetzt gemessenen ¹H-, ¹³C{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren vervollständigen die bisher bekannten analytischen Daten.^[186] Das ¹H- und ¹³C-Spektrum zeigen die typischen Signalmuster von Tosylat- und Phenoxy-Gruppen (s. Experimententeil), die Phosphorresonanz erscheint bei δP = -20.44 ppm.

Kristallstruktur: **48** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit Z = 8 Formeleinheiten je Elementarzelle. Das Molekül weist um das Phosphoratom eine tetraedrische Koordination auf, lässt aber keine höhere Symmetrie erkennen (Abb. 54).

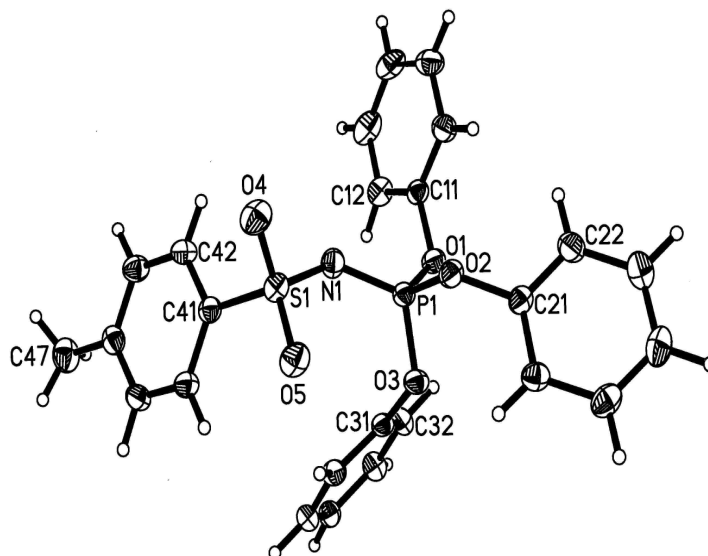


Abb. 54: Festkörperstruktur von Triphenoxyphosphan-tosylimin, **48**.

Die P1-N1-Bindung ist mit einer Länge von 1.5453(12) Å im Vergleich zu einer P-N-Einfachbindung (z.B. in Natriumphosphoramid, NaPO₃NH₃, mit $d(\text{P-N}) = 1.77(2)$ Å^[338]) verkürzt (Tab. 27). Analog verhält es sich mit der S1-N1-Bindung, die mit 1.5993(12) Å signifikant kürzer ist als in Verbindungen mit einer S-N-Einfachbindung (z.B. in der Amidosulfonsäure, H₂N-SO₃H, mit $d(\text{S-N}) = 1.76(2)$ Å^[339]). Diese Beobachtungen lassen sich durch eine Delokalisierung der Elektronen in der P⁺-N⁻-S-Einheit erklären, die zu einem deutlichen Doppelbindungscharakter der beiden Bindungen führt (Abb. 55).

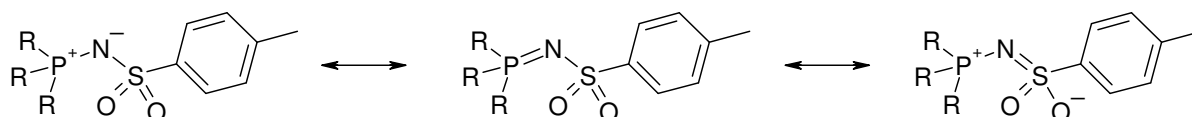


Abb. 55: Resonanzstrukturen für Phosphan-tosylimine.

48 lässt sich gut mit dem analogen Triphenylphosphan-tosylimin, **49**, vergleichen.^[340] So sind die P-N-Abstände mit 1.5453(12) Å für **48** und 1.579(4) Å für **49** vergleichbar, und auch die PNS-Winkel sind mit Werten von 127.19 (8)° (**48**) und 126.4 (2)° (**49**) sehr ähnlich.

Die Winkel zwischen den Phenoxy-Gruppen [$\angle(\text{O2-P-O1}) = 108.71(6)^\circ$, $\angle(\text{O3-P-O1}) = 102.78(5)^\circ$, $\angle(\text{O3-P-O2}) = 102.30(5)^\circ$] sind etwas verengt und die NPO-Winkel aufgeweitet [$\angle(\text{N-P-O1}) = 109.44(6)^\circ$, $\angle(\text{N-P-O2}) = 112.44(6)^\circ$, $\angle(\text{N-P-O3}) = 120.30(6)^\circ$], was sich zwanglos mit Hilfe des VSEPR-Modells erklären lässt, wonach eine Doppelbindung einen größeren Platzbedarf besitzt als eine Einfachbindung. Bei **49** ist dieser Effekt hingegen

weniger ausgeprägt [vgl. $\angle(\text{C-P-C}) = 107.5(2)\text{-}108.5(2)^\circ$ und $\angle(\text{N-P-C}) = 105.2(2)\text{-}115.2(2)^\circ$].

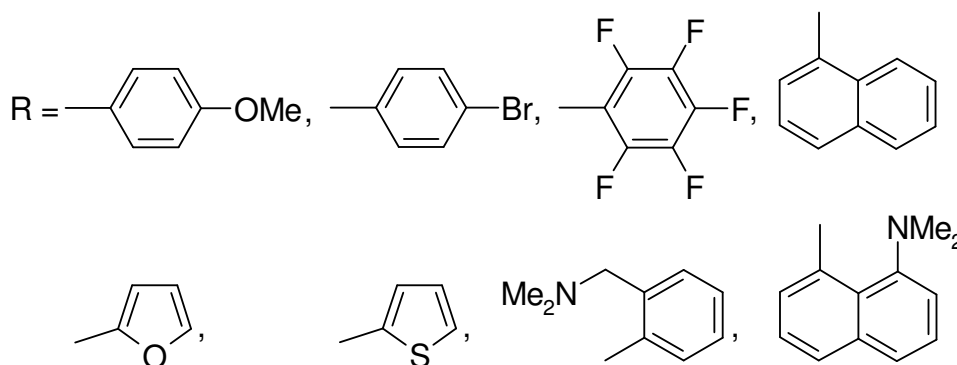
Einer der Phenoxy-Substituenten liegt in einer zur P-N-Bindung nahezu antiperiplanaren Anordnung vor [$\angle(\text{N1-P1-O2-C21}) = 175.65(10)^\circ$], während für die beiden anderen Substituenten Torsionswinkel $\angle(\text{N1-P1-O1-C11})$ und $\angle(\text{N1-P1-O3-C31})$ mit Werten von $30.66(12)^\circ$ bzw. $49.85(13)^\circ$ zu finden sind. Mit dem Diederwinkel $\angle(\text{O1-P1-N1-S1}) = 174.97(8)^\circ$ steht das Sauerstoffatom O1 gestaffelt *trans* zum Schwefelatom. Sterische Wechselwirkungen werden so vermindert, elektronische hingegen ermöglicht.

Tab. 27: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel und Torsionswinkel [°] von **48** und **49**.

Abstände	48	49^[340]
P-N	1.5453 (12)	1.579 (4)
N-S	1.5993 (12)	1.586 (4)
P-O2	1.5680 (10)	-
P-N-S	127.19 (8)	126.4 (2)
Bindungswinkel		
O3-P-O2/C-P-C	102.30 (5)	108.1 (2)
O3-P-O1/C-P-C	102.78 (5)	108.5 (2)
O2-P-O1/C-P-C	108.71 (6)	107.5 (2)
N-P-O1/N-P-C	109.44 (6)	105.2 (2)
N-P-O2/N-P-C	112.44 (6)	111.9 (2)
N-P-O3/N-P-C	120.30 (6)	115.2 (2)
N-S-C	101.91 (6)	104.6 (2)
Torsionswinkel		
O1-P1-N1-S1	174.97(8)	
O2-P1-N1-S1	-64.11(11)	
O3-P1-N1-S1	56.42(12)	
N1-P1-O1-C11	30.60(12)	
N1-P1-O2-C21	175.65(10)	
N1-P1-O3-C31	49.85(13)	
C41-S1-N1-P1	128.32(10)	
C46-C41-S1-N1	-65.60(12)	

4.3.1.2 Umsetzungen von **48** mit Aryllithium-Verbindungen

Folgende Aryl- und Heteroaryl-Reste R kamen in Form ihrer Lithium-Verbindungen zum Einsatz:



Der Pentafluorphenyl-Substituent wurde aufgrund seiner hohen Gruppenelektro negativität und die Naphthylgruppe wegen des hohen sterischen Anspruchs in das synthetische Programm aufgenommen. Furan und Thiophen besitzen beide ausgeprägte aromatische Eigenschaften, auch wenn ihre Resonanzstabilisierung etwas kleiner als die des Benzols ist.^[341] In einer extremen Interpretation können die beiden Heteroarene aber auch als geschützte und damit relativ unreaktive Vinylgruppen aufgefasst werden. Aus diesem Grund sollen diese beiden Substituenten auch einen Übergang zwischen aromatischen und ungesättigten Systemen markieren. Die beiden amin-substituierten Aromaten wurden ausgewählt, da sie wegen ihrer Starrheit sterisch anspruchslos sind, aber eine bis zum Phosphoratom reichende Konjugation ermöglichen. Beides sollte höhere Koordinationszahlen begünstigen.^[25,342]

Die Experimente wurden entsprechend der Vorschrift von Schlosser *et al.* durchgeführt:^[186] Dazu wurden die Organolithium-Verbindungen in THF bei 0 °C vorgelegt und tropfenweise mit einer Lösung von **48** in THF versetzt. Die Reaktionsgemische wurden nach einigen Stunden wässrig aufgearbeitet. Nach dieser Methode konnte jedoch keines der Phosphorane isoliert oder auch nur ³¹P-NMR-spektroskopisch – nicht einmal in den Reaktionslösungen vor dem *quenchen* – beobachtet werden. Die Ursachen für das Versagen der Strategie sind sicherlich von Fall zu Fall unterschiedlich und schwer zu pauschalieren.

Die Reaktivitäten der amino-substituierten Organolithium-Verbindungen könnten zu gering sein, da sie durch Aggregation stark herabgesetzt werden.^[343-347] Selbst in Donor-

lösungsmitteln liegen beispielsweise im Fall des 2-*N,N*-Dimethylbenzylamin-lithiums noch immer Tetra- oder Dimere vor.^[343]

Das Scheitern der Synthese der beiden Phosphorane mit Naphthyl- oder 8-*N,N*-Dimethylaminonaphthyl-Gruppe ist hauptsächlich auf die starke sterische Hinderung der eintretenden Substituenten zurückzuführen. So ist zwar das Tri(1-naphthyl)phosphan bekannt, Tetra(1-naphthyl)phosphonium-Salze jedoch nicht.

Die einseitig P-gebundenen Thienyl- und Furylgruppen können wohl nochmals in 5-Position lithiiert werden und mit einer weiteren Phosphor-Spezies reagieren, so dass keine einheitlichen Produkte entstehen.

Die vielen misslungenen Syntheseveruche lassen darauf schließen, dass die von Schlosser *et al.* gegebene Methode auf die Mehrzahl der substituierten Aromaten nicht zu übertragen ist. Es ist offensichtlich eine feine Abstimmung der Arylsubstituenten notwendig, und nur eine kleine Anzahl aromatischer Systeme erfüllt alle Bedingungen, um eine Synthese von homoleptischen Pentaorganylphosphoranen zu erreichen. Dies ist auch deutlich an der geringen Anzahl bisher bekannter homoleptischer Pentaarylphosphorane abzulesen.

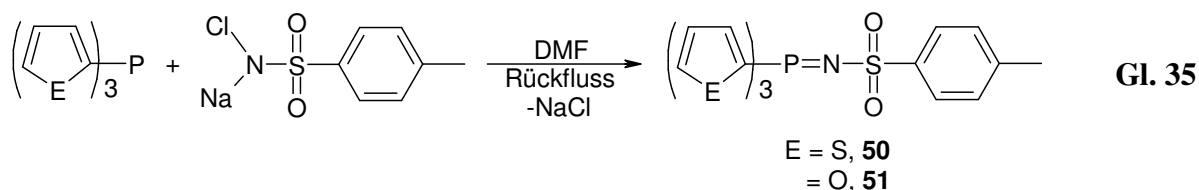
4.3.2 Tetraphenylphosphonium-chlorid als Edukt

Auch mit Tetraphenylphosphonium-chlorid als dem klassischen, schon von Wittig *et al.* für die Synthese des Pentaphenylphosphorans verwendeten Edukt,^[178] ist die Reaktion mit einigen der oben genannten Lithiumarylen wiederholt worden. Zum Einsatz kamen folgende Aryl- bzw. Heteroaryl-Reste: 4-Methoxyphenyl, 2-Thienyl, 2-Furyl, 1-Naphthyl, 2-*N,N*-Dimethylbenzylamin und 8-(1-*N,N*-Dimethylamino)naphthyl. Die Reaktionsbedingungen waren analog zu denen der Synthese des Pentaphenylphosphorans.^[178] Zum Teil wurde zur Erhöhung der Reaktivität der Lithiumorganyle TMEDA zugesetzt. Auch lange Reaktionszeiten führten jedoch immer zu Produktgemischen und in keinem Fall zu einem einheitlichen Produkt. In einigen Fällen konnten in den ³¹P-NMR-Spektren Phosphorane durch ihre Resonanz bei etwa $\delta P = -80$ ppm nachgewiesen werden, allerdings nur als Nebenprodukte und in sehr niedriger Ausbeute. In keinem Fall war das Phosphoran Hauptprodukt.

4.3.3 Tri(2-thienyl)- und Tri(2-furyl)phosphan-tosylimin als potentielle Edukte für die Synthese von Penta(2-thienyl)- bzw. Penta(2-furyl)phosphoran

4.3.3.1 Die Edukte: Tri(2-thienyl)- und Tri(2-furyl)phosphan-tosylimin, **50** und **51**

Darstellung: Analog zur Synthese des Triphenoxyphosphan-tosylimins verläuft die Darstellung der Tri(2-heteroaryl)phosphan-tosylimine durch Umsetzung des entsprechenden Phosphans mit Chloramin T in siedendem DMF (Gl. 35). Die Synthese der Furyl-Verbindung bedarf etwas längerer Reaktionszeit als die des Thienyl-Analogen, was auf die niedrigere Basizität des Tri(2-furyl)phosphans zurückzuführen ist. Durch Fällung mit Diethylether werden die Phosphan-imine isoliert und durch Umkristallisation aus Ethanol gereinigt.



Charakterisierung: Die Verbindungen können durch ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalysen näher charakterisiert werden. Die chemischen Verschiebungen der Protonen und Kohlenstoffatome der Tosylat-Gruppen sind jeweils sehr ähnlich und werden nur im Experimentalteil aufgeführt. Die ^{31}P -NMR-Resonanzen liegen bei $\delta\text{P} = -6.93$ (**50**) und -27.10 ppm (**51**), was im Vergleich zu den freien Phosphanen *shift*-Differenzen von 38.68 bzw. 50.29 ppm zu höheren Frequenzen entspricht. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **50** werden für die Thienylgruppen Dubletts bei $\delta\text{C} = 139.37$ ($^4J_{\text{CP}} = 12.28$ Hz), 135.86 ($^2J_{\text{CP}} = 6.13$ Hz) und 128.74 ppm ($^3J_{\text{CP}} = 9.95$ Hz) erhalten. Das *ipso*-Kohlenstoffatom ist nicht zu detektieren. Dagegen ist der Signalsatz von **51** mit Dubletts bei $\delta\text{C} = 149.98$ ($^4J_{\text{CP}} = 9.22$ Hz), 140.57 ($^1J_{\text{CP}} = 103.78$ Hz), 126.53 ($^2J_{\text{CP}} = 22.30$ Hz) und 111.67 ppm ($^3J_{\text{CP}} = 9.99$ Hz) vollständig. Die Protonenresonanzen der Thienyl-Substituenten besitzen Werte von $\delta = 7.78$ (*pseudo*-t, $J = 4.76$ Hz), 7.72 (dd, $J = 8.42$ und 2.93 Hz) und 7.59 ppm (d, $J = 8.06$ Hz), die der Furyl-Substituenten liegen bei $\delta = 7.70$ (ddd, $J = 2.86$, 1.76 und 0.67 Hz), 7.35 (ddd, $J = 3.51$, 2.09 und 0.67 Hz) und 6.55 ppm

($J = 3.51$ und 1.76 Hz). Im Massenspektrum (FAB-Methode) von **50** tritt bei $m/e = 449.6$ das Molekülion $[M]^{\oplus}$ auf.

Kristallstruktur: **50** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 4$ Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Molekülen. Insgesamt sind drei Thienylgruppen fehlgeordnet, zwei im Molekül I und eine im Molekül II. Die alternativen Positionen können durch Rotation um 180° um die P-C-Bindung ineinander überführt werden. Erwartungsgemäß sind die Bindungslängen und -winkel der beiden unabhängigen Moleküle der asymmetrischen Einheit sehr ähnlich. Als Vergleich sind nochmals die Werte für **48** gegenübergestellt. Auffallend sind bei **50** die langen P-N-Bindungen von $1.594/1.601(2)$ Å, verglichen mit $1.5453(12)$ Å für **48**. In Kombination mit den kleineren PNS- und CPN-Winkeln und den größeren CPC-Winkeln sprechen diese Werte für ein größeres Gewicht der *onium*-Struktur und einen geringeren Doppelbindungs-Charakter der P-N-Bindung. Wie den Strukturdaten des Triphenylphosphan-imins **49** entnommen werden kann (Tab. 27), liegen diese zwischen denen der beiden Verbindungen **50** und **48**: so ist z.B. der NPS-Winkel von **49** kleiner als der bei **48**, aber größer als bei **50**. Daraus kann man schließen, dass die Thienyl-Substituenten zu einer Stabilisierung der *onium*-Struktur beitragen, was u.a. auf die höhere Gruppenelektronegativität der Thienylgruppen zurückgeführt werden muss.

Die Diederwinkel $\angle(\text{P-N-S-C})$ definieren die Stellung der Tosylat-Gruppe relativ zur Phosphaneinheit und sind bei den beiden Molekülen der asymmetrischen Einheit nahezu identisch. Bei der Position der Tolygruppe, die durch den Torsionswinkel $\angle(\text{N-S-C-C})$ bestimmt wird, gibt es leichte Abweichungen. Deutliche Unterschiede kann man auch bei der Orientierung der Thienyl-Ringe feststellen, wobei ein Muster zu erkennen ist: Zwei der Thienylgruppen sind relativ zur P-N-Achse um ca. 24° bzw. 45° gedreht, während der dritte Thienyl-Substituent stärker geneigt ist, wenngleich er noch nicht ganz senkrecht auf der P-N-Bindung steht. Entlang der P-N-Bindung erkennt man wieder eine gestaffelte Konformation der Thienyl-Ringe und des Sulfonatrestes.

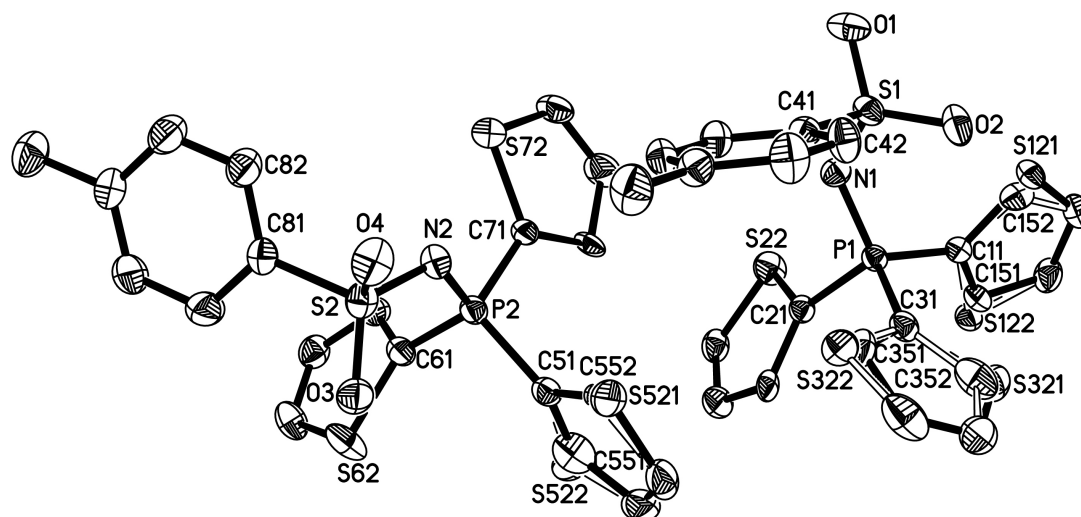


Abb. 56: Asymmetrische Einheit in den Kristallen von **50** mit den Fehlordnungen der Ringe, die C11, C31 und C51 enthalten.

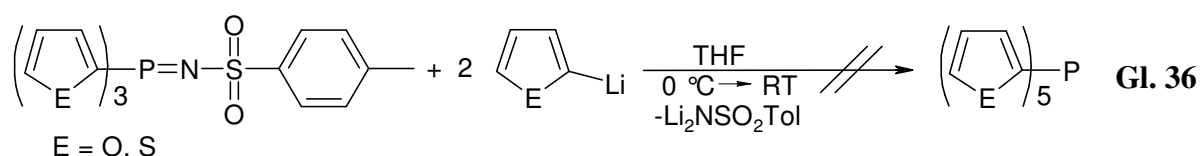
Tab. 28: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel und Torsionswinkel [°] von **50** im Vergleich zu **48**.

Abstände	50, Molekül I	50, Molekül II	48
P-N1/N2	1.594(2)	1.601(2)	1.5453(12)
N-S	1.581(2)	1.582(2)	1.5993 (12)
P-C11/C51	1.778(2)	1.767(2)	-
P-C21/C61	1.774(2)	1.788(2)	-
P-C31/C71	1.773(2)	1.768(2)	-
P-N-S	125.57(13)	124.90(14)	127.19 (8)
Bindungswinkel			
C11-P-C21/C51-P-C61	104.79(11)	106.81(11)	102.30 (5)
C11-P-C31/C51-P-C71	106.79(11)	108.68(11)	102.78 (5)
C21-P-C31/C61-P-C71	106.42(11)	104.51(11)	108.71 (6)
C11/C51-P-N	113.93(11)	114.42(11)	109.44 (6)
C21/C61-P-N	107.18(10)	116.99(11)	112.44 (6)
C31/C71-P-N	116.83(11)	104.73(11)	120.30 (6)
N-S-C	105.27(11)	105.05(11)	101.91 (6)
Torsionswinkel			
N1-P1-C21-S22/N2-P2-C51-S62	59.95(16)	-77.02(19)	-
N1-P1-C11-S121/N2-P2-C1-C62	38.1(2)	-23.9(3)	-
N1-P1-C31-S322/N2-P2-C71-S72	45.3(4)	-33.38(17)	-
C11-P1-N1-S1/C51-P2-N2-S2	-81.42(17)	-75.88(17)	-64.11(11)
C21-P1-N1-S1/C71-P2-N2-S2	163.14(15)	165.24(14)	174.97(8)
C31-P1-N1-S1/C61-P2-N2-S2	43.93(19)	50.1(2)	64.11(11)
C41-S1-N1-P1/C81-S2-N2-P2	-95.94(16)	-95.75(17)	128.32(10)
N1-S1-C41-C42/N2-S2-C81-C86	133.7(2)	109.6(3)	114.02(11)

Es sollte darauf hingewiesen werden, dass **50** aufgrund der isostrukturellen Beziehung zwischen den Phosphan-iminen und -methylenen als Strukturmodell für ein entsprechendes Ylid dienen kann, wie es auch für **49** und dessen ylidisches Analogon gilt.^[348-350]

4.3.3.2 Umsetzung von **50** und **51** mit 2-Thienyl- und 2-Furyl-lithium

Wie die vorhergehenden Versuche zur Synthese von Pentaarylphosphoranen scheiterten auch die Experimente zur Darstellung von homoleptischen Pentaheteroarylphosphoranen. Die Reaktionen von Tri(2-thienyl)phosphan-tosylimin mit 2-Thienyllithium und von Tri(2-furyl)phosphan-tosylimin mit 2-Furyllithium in THF lieferten dunkelbraune bis schwarze Lösungen, deren ^{31}P -NMR-Spektren keine Resonanzen im erwarteten Bereich von etwa $\delta\text{P} = -80$ ppm zeigten und aus denen sich kein definiertes Produkt isolieren ließ (Gl. 36).



Vermutlich werden bereits gebundene Heteroarylliganden z.B. in 5-Stellung durch das Lithiumorganyl deprotoniert, was zu unübersichtlichen Folgereaktionen führt, während die langsamere Phosphoranbildung unterbleibt.

4.3.4 Tri(2-thienyl)phosphan-dichlorid und Tetra(2-thienyl)phosphonium-bromid als potentielle Edukte für Penta(2-thienyl)phosphoran

4.3.4.1 Tri(2-thienyl)phosphan-dichlorid, **52**

Die Struktur motive von Verbindungen des Typs R_3PX_2 ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$; $\text{X} = \text{Hal}$) sind vielfältig und neben dem Einfluss des Halogens v.a. abhängig von der Gruppenelektro negativität der Substituenten R und der Polarität der Lösungsmittel, aus denen kristallisiert wird. So ist für $\text{R} = \text{Ph}$ und $\text{X}_2 = \text{Br}_2, \text{I}_2, \text{IBr}$ von vierfach koordinierten *charge-transfer*-Komplexen berichtet worden, die eine lineare „Pfeil“-Struktur $\text{R}_3\text{P}-\text{X}-\text{X}$ aufweisen,^[351] während für $\text{X} = \text{F}$ im Allgemeinen eine TBP-Struktur gefunden wird.^[352] Bei den Chloriden sind sowohl ionische Phosphonium-Strukturen $[\text{R}_3\text{PCl}]\text{Cl}$ als auch pentakoordinierte Formen bekannt. Elektronegative Substituenten wie C_6F_5 bilden eine TBP, während bei Alkylgruppen die vierfach koordinierte *onium*-Struktur auftritt.^[353] Für $\text{R} = \text{Ph}$ sind bisher zwei Strukturtypen gefunden worden: Wird aus DCM kristallisiert, bildet sich das ionische Produkt

$[\text{Ph}_3\text{PCl}]\text{Cl}\cdot\frac{1}{2}\text{CH}_2\text{Cl}_2$,^[354] während bei Verwendung von Diethylether die pentakoordinierte, lösungsmittelfreie Spezies Ph_3PCl_2 resultiert.^[355] Dieses Beispiel zeigt deutlich, dass nicht nur die Elektronegativität der Substituenten, sondern auch das verwendete Lösungsmittel einen entscheidenden Einfluss auf die Konstitution von Phosphan-dichloriden ausübt. Es sei angemerkt, dass sich die analogen Arsenverbindungen R_3AsX_2 ähnlich verhalten.^[356]

Darstellung: Berichte über frühere Versuche zur Darstellung von Tri(2-thienyl)phosphan-dihalogeniden sind widersprüchlich. So wurde einerseits über fehlgeschlagene Versuche zur Halogenierung mit Br_2 und I_2 berichtet,^[120] andererseits gibt es eine Mitteilung, wonach aus der Bromierung von Tri(2-thienyl)phosphan und der anschließenden Hydrolyse das Phosphanoxid resultiert, was nur durch die intermediäre Bildung von Tri(2-thienyl)phosphan-dibromid erklärt werden kann.^[122]

Wegen der Gefahr von Nebenreaktionen am Heteroarylsubstituenten und zum Zwecke der einfacheren Dosierung wird als Chlorierungsreagenz statt des Chlors Hexachlorethan verwendet.^[288] Tri(2-thienyl)phosphan wird so mit Hexachlorethan in ACN in hohen Ausbeuten (83.9 %) in das Dichlorid verwandelt. Das Produkt wird aus ACN beim Abkühlen auf $-32\text{ }^\circ\text{C}$ in Form von farblosen Kristallen (Smp. $121\text{ }^\circ\text{C}$) erhalten (Schema 11).

Charakterisierung: Die Reinheit und Identität der Verbindung konnte durch ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalysen bestätigt werden. Die Phosphorresonanz tritt bei $\delta\text{P} = 11.80\text{ ppm}$ auf, was eine Tieffeldverschiebung von 57.41 ppm gegenüber dem freien Phosphan ($\delta\text{P} = -45.61\text{ ppm}$) bedeutet. Im ^1H -NMR-Spektrum sind drei Signalgruppen bei $\delta = 7.98$ (dt, $J = 4.88$ und 0.98 Hz), 7.97 (ddd, $J = 8.30$, 3.36 und 1.22 Hz) und 7.27 ppm (ddd, $J = 4.88$, 3.66 und 2.20 Hz) zu finden. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt vier Dubletts bei $\delta\text{C} = 138.96$ ($^4J_{\text{CP}} = 10.76\text{ Hz}$), 137.14 ($^2J_{\text{CP}} = 6.15\text{ Hz}$), 134.07 ($^1J_{\text{CP}} = 29.92\text{ Hz}$) und 130.17 ppm ($^3J_{\text{CP}} = 15.37\text{ Hz}$).

Kristallstruktur: **52** kristallisiert mit einem Molekül ACN in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$ mit $Z = 4$ Formeleinheiten pro Elementarzelle. Obwohl man wegen der relativ hohen Gruppenelektronegativität des Thienyl-Rings auch eine pentakoordinierte Spezies erwarten könnte, ist dennoch nur ein Chloratom am Phosphorzentrum gebunden, während das zweite unkoordiniert als Gegenion vorliegt. Die Bezeichnung Chloro-tri(2-thienyl)phosphonium-chlorid ist daher zutreffender. Der P-Cl-Abstand von $2.0043(6)\text{ \AA}$ ist vergleichbar mit denen anderer $[\text{R}_3\text{PCl}]^\oplus$ -Kationen [$d(\text{P-Cl}) = 1.986\text{ \AA}$ im $[\text{Me}_3\text{PCl}]^\oplus$,^[357] 2.043 \AA im $[\text{}^n\text{Prop}_3\text{PCl}]^\oplus$,^[353] 2.014 \AA im $[\text{Ph}_3\text{PCl}]^\oplus$ ^[354]]. Die P-C-Bindungslängen liegen in einem Bereich, der auch für bei andere (Hetero)Arylphosphonium-Verbindungen gilt (s.u.). Die Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel um das Phosphonium-Zentrum sind klein,

der durchschnittliche CPC-Winkel beträgt $111.80(9)^\circ$, der mittlere CIPC-Winkel hat einen Wert von $107.82(6)^\circ$.

Der Thienyl-Ring mit dem Schwefelatom S3 steht ekliptisch zur P1-C11-Bindung [$\angle(\text{C11-P1-C31-S3}) = 0.31(14)^\circ$], während die Ebene, die der Ring mit dem Schwefelatom S1 definiert, fast einen rechten Winkel mit der P1-C31-Bindung [$\angle(\text{C31-P1-C11-S1}) = -80.88(13)^\circ$] bildet. Daher steht der Ring mit S3- nahezu senkrecht auf dem mit dem S1-Atom. Die Orientierung der Thienylgruppen lässt jedoch keine höhere Symmetrie erkennen. Es sind auch keine sekundären Wechselwirkungen zwischen den Schwefel- und Chloratomen festzustellen.

Tab. 29: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel und Torsionswinkel [°] von **52**.

Abstände		Bindungswinkel		Torsionswinkel	
P1-C11	1.7542(18)	C11-P1-C11	106.01(6)	C11-P1-C11-S1	38.36(13)
P1-C21	1.752(2)	C11-P1-C21	107.37(6)	C11-P1-C21-S2	43.48(14)
P1-C31	1.743(2)	C11-P1-C31	110.09(7)	C11-P1-C31-S3	-116.43(10)
P1-C11	2.0043(6)	C11-P1-C21	112.74(9)	C31-P1-C11-S1	-80.88(13)
		C11-P1-C31	110.47(9)	C11-P1-C21-S2	-72.91(14)
		C21-P1-C31	110.03(9)	C11-P1-C31-S3	0.31(14)

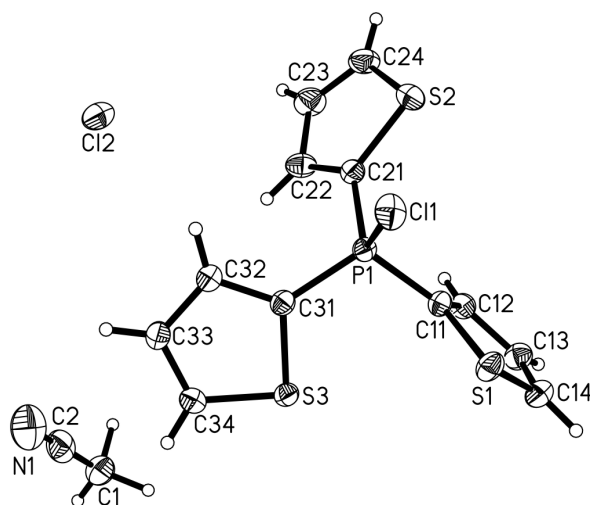


Abb. 57: Komponenten der Festkörperstruktur von **52**.

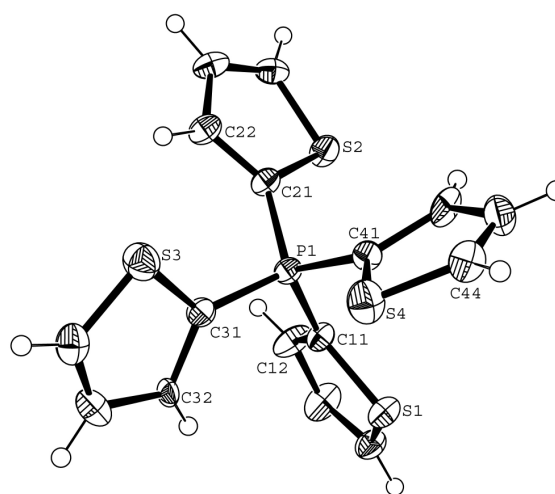


Abb. 58: Kation in der Festkörperstruktur von **53**.

4.3.4.2 Tetra(2-thienyl)phosphonium-bromid, **53**

Darstellung: Tetra(aryl)phosphonium-Salze sind in guten Ausbeuten über die sog. Komplexsalzmethode aus Tri(aryl)phosphanen und Arylhalogeniden in hochsiedenden Lösungsmitteln oder im Druckautoklaven unter Katalyse mit zweiwertigen Metallkationen [M = Ni, Co, Cu, Mn, Fe] zugänglich.^[358]

Das homoleptische [thi₄P]Br erhält man aus thi₃P und 2-Bromthiophen in siedendem Benzonitril mittels NiBr₂-Katalyse in 86 %iger Ausbeute (Schema 11). Farblose Kristalle (Smp. 304 °C) erhält man aus Methanol/Diethylether. Die Verbindung ist gut löslich in Methanol, löst sich aber nur mäßig in CHCl₃, DCM und Wasser und schlecht in Kohlenwasserstoffen und Ethern.

Charakterisierung: Die Verbindung kann durch ¹H-, ¹³C{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie, Elementaranalysen sowie Massenspektrometrie zweifelsfrei identifiziert werden. Die Phosphorresonanz tritt bei δP = -3.16 ppm auf und ist im Vergleich zum freien Phosphan um 42.45 ppm in Richtung tiefes Feld verschoben. Im ¹H-NMR-Spektrum sind drei Signalgruppen für die Wasserstoffatome der Heteroarylgruppen bei δ = 7.57, 8.01 und 8.48 ppm (alle ABCX), im ¹³C-NMR-Spektrum vier Dubletts bei δC = 144.09 (²J_{CP} = 6.7 Hz), 142.52 (³J_{CP} = 12.5 Hz), 132.05 (²J_{CP} = 16.6 Hz) und 120.73 ppm (¹J_{CP} = 119.9 Hz) zu finden. Als intensivstes Signal im Massenspektrum erscheint der Peak des Kations mit m/e = 363.

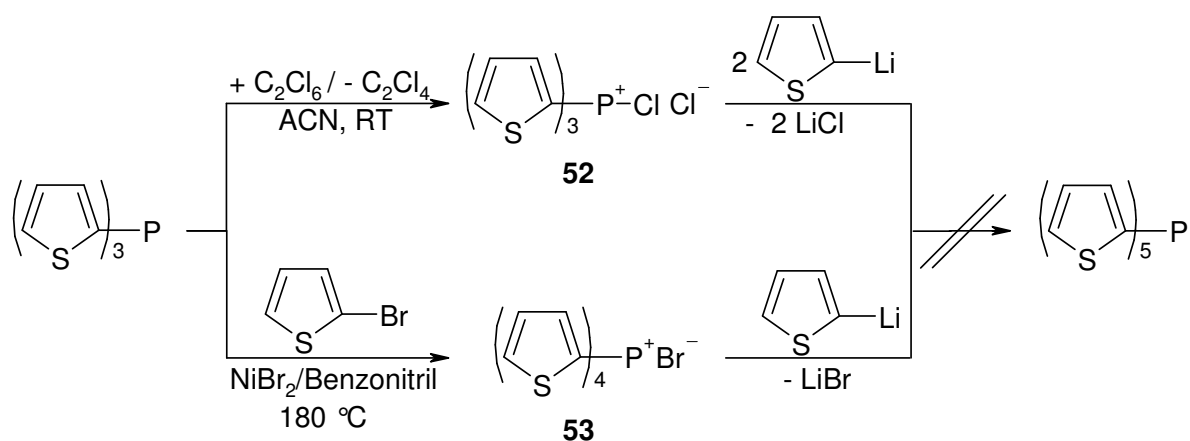
Kristallstruktur: **53** kristallisiert zusammen mit einem Molekül Methanol in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c mit Z = 4 Formeleinheit pro Elementarzelle (Abb. 58). Mit durchschnittlich 1.766(3) Å sind die P-C-Bindungslängen ähnlich denen anderer (Hetero)Aryl-, insbesondere weiterer Thienylphosphonium-Salze (Tab. 30). Die CPC-Winkel reichen von minimal 108.05(14) bis maximal 111.60(14)° und weichen damit nur wenig vom Tetraederideal ab. Die Orientierung der Thienylgruppen lässt keine Regelmäßigkeiten erkennen.

Tab. 30: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel und Torsionswinkel [°] von **53**.

Abstände		Bindungswinkel		Torsionswinkel	
P1-C11	1.764(3)	C11-P1-C21	108.05(14)	C11-P1-C21-S2	-40.9(2)
P1-C21	1.766(3)	C11-P1-C31	108.90(14)	C11-P1-C31-S3	-179.05(18)
P1-C31	1.762(3)	C11-P1-C41	109.34(14)	C11-P1-C11-S4	-104.3(2)
P1-C41	1.773(3)	C21-P1-C31	111.60(14)	C31-P1-C21-S1	-85.9(2)
		C21-P1-C41	110.62(14)		
		C31-P1-C41	108.29(13)		

4.3.4.3 Umsetzung von **52** und **53** mit 2-Thienyllithium

Ausgehend von den beiden Verbindungen **52** und **53** wurden durch Umsetzung mit 2-Thienyllithium – wiederum erfolglose – Versuche zur Synthese des Penta(2-thienyl)phosphorans unternommen. Dazu wurde **52** oder **53** jeweils in Diethylether vorgelegt und mit einem leichten Überschuss an thiLi-Reagenz versetzt. Die ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösungen zeigten keinerlei Phosphoranbildung an. Nach wässriger Aufarbeitung konnte kein definiertes Produkt isoliert werden.



Schema 11: Versuche zur Synthese von thi₅P.

Ebenso wenig konnte bei einer analogen Reaktion des Tetra(2-thienyl)phosphonium-bromids mit Phenyllithium ein ^{31}P -NMR-Signal im Phosphoranbereich detektiert werden.

4.3.5 Phosphorane mit gespannter Geometrie

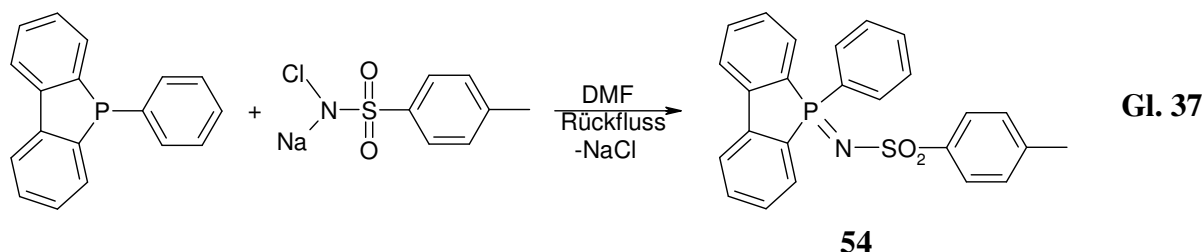
Wie sich bisher gezeigt hat, sind homoleptische Pentaarylphosphorane nur in Sonderfällen darstellbar. In den Produkten der oben vorgestellten Versuche konnte kein Phosphoran nachgewiesen werden. Die in der Literatur dokumentierte größere Variabilität bei der Wahl der Substituenten bei Einsatz ringgespannter Phosphonium-Vorstufen zeigt die Bedeutung der Geometrie des *Precursors* für den Verlauf der Reaktionen: Nahezu beliebige organische Gruppen können für die Synthese von Phosphoranen gewählt werden, wenn das Phosphoratom durch ein starres, spannungsreiches Ringsystem für einen nucleophilen Angriff des eintretenden fünften Substituenten vorbereitet ist und Abbau- oder Nebenreaktion eingeschränkt

sind. Dies ist der Fall bei den beiden Alkylphosphonium-Salzen, die als Edukte für **1** und **5** fungieren, sowie in besonderer Weise für das Bis(2,2'-biphenylylen)phosphonium-Kation.

Mit einer derartigen Strategie lassen sich zwar keine homoleptischen Pentaarylphosphorane mehr herstellen, allerdings erscheint die Synthese von z.B. mehrfach mit Heteroarylgruppen substituierten Phosphoranen viel versprechend. Als ein gespanntes Testsystem kam beispielsweise das 2,2'-Biphenylylen-phenylphosphan-tosylimin, **54**, in Frage. Schon Wittig *et al.* konnten zeigen, dass bei der Umsetzung von **54** mit 2,2'-Dilithium-biphenyl das Phenyl-bis(2,2'-biphenylylen)phosphoran, **7**,^[259] und aus einem ähnlichen Imin mit Phenyllithium das 2,2'-Biphenylylen-triphenylphosphoran hergestellt werden können.^[37]

4.3.5.1 Das Edukt: 2,2'-Biphenylylen-phenylphosphan-tosylimin, **54**

Darstellung: **54** wurde aus 2,2'-Biphenylylen-phenylphosphan und Chloramin T in siedendem DMF nach einer Vorschrift von Wittig und Maercker hergestellt (Gl. 37).^[259] Durch Zugabe von Diethylether konnte das Produkt gefällt und durch Umkristallisation aus Ethanol gereinigt werden. Man erhielt hellgraue, fast weiße Nadeln.



Charakterisierung: Die bekannten analytischen Daten können nun durch die Ergebnisse der ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Untersuchungen ergänzt werden. In den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sind die Signale der Tosylat-Gruppe sowie die der Phenyl- und Biphenylyl-Substituenten zu erkennen. Die Phosphorresonanz liegt bei $\delta\text{P} = 17.82$ ppm.

Kristallstruktur: Moleküle von **54** kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit $Z = 8$ Formeleinheiten pro Elementarzelle. Der P-N-Abstand unterscheidet sich mit $1.5927(13)$ Å nur wenig von dem bei **50** gefundenen. Das gleiche gilt für die N-S- und P-C-Abstände, die $1.5867(13)$ Å bzw. im Durchschnitt $1.7960(15)$ Å betragen. Der PNS-Winkel ist mit $128.94(8)^\circ$ jedoch größer als bei **48** und **50**. Wegen den geometrischen Anforderungen des Biphenyl-Substituenten ist der C11-P1-C21-Winkel mit $93.05(7)^\circ$ außerordent-

lich klein. Im Gegenzug sind im Durchschnitt die übrigen CPC-Winkel im Vergleich zu **50** wesentlich größer, ebenso die CPN-Winkel (Tab. 31).

Bemerkenswert ist die Anordnung der Toly- relativ zur Biphenylgruppe: Die Ringebenen stehen in einem für π -stacking typischen Abstand von ca. 3.5 Å nahezu parallel zueinander. Die Ebene des Phenylsubstituenten ist mit einem Torsionswinkel $\angle(\text{N1-P1-C31-C32}) = -175.40(12)^\circ$ ekliptisch zur P1-N1-Bindung orientiert und steht senkrecht auf der Ebene, die durch die Biphenylgruppe gebildet wird. Anhand des Winkels $\angle(\text{P1-N1-S1-C41}) = 61.04(12)^\circ$ erkennt man, dass P1 nahezu exakt gestaffelt zu C41 steht.

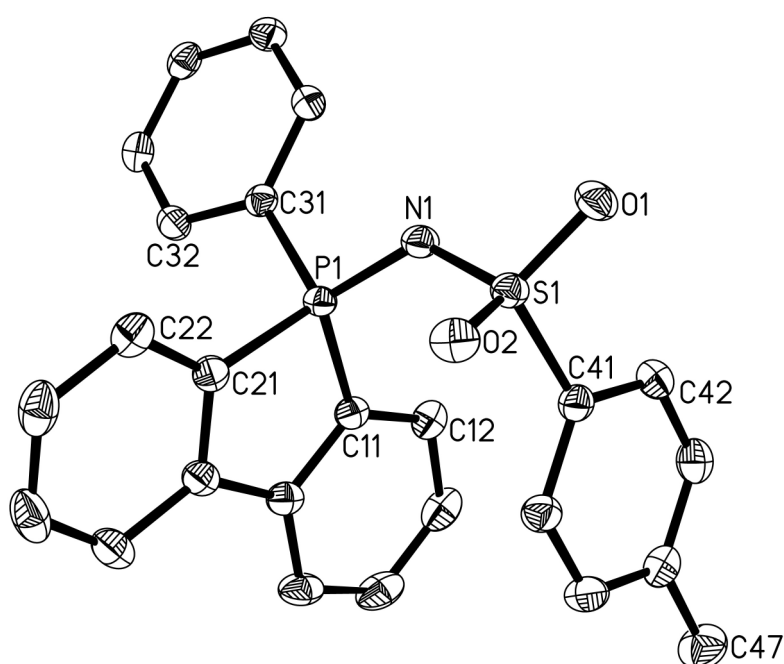


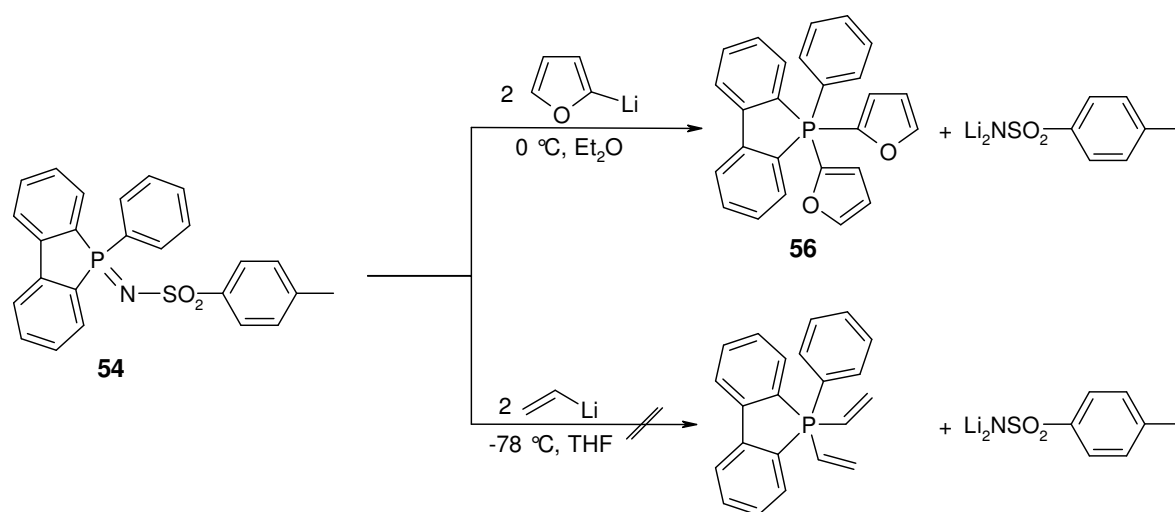
Abb. 59: Kristallstruktur von **54**.

Tab. 31: Ausgewählte Bindungslängen [Å], –winkel und Torsionswinkel [°] von **54**.

Abstände		Bindungswinkel		Torsionswinkel	
P1-N1	1.5927(13)	P1-N1-S1	128.94(8)	C11-P1-N1-S1	-60.73(13)
N1-S1	1.5867(13)	C11-P1-C21	93.05(7)	C21-P1-N1-S1	52.57(14)
P1-C11	1.7960(15)	C11-P1-C31	110.66(7)	C31-P1-N1-S1	176.35(10)
P1-C21	1.7942(16)	C21-P1-C31	108.28(7)	C41-S1-N1-P1	61.04(12)
P1-C31	1.7979(15)	C11-P1-N1	116.84(7)	N1-S1-C41-C42	79.23(14)
		C21-P1-N1	122.69(7)	N1-P1-C31-C32	-175.40(12)
		C31-P1-N1	104.87(7)		
		N1-S1-C41	106.77(7)		

4.3.5.2 Umsetzung von **54** mit 2-Furyllithium und Vinylolithium

Experimentelle Ergebnisse: 2,2'-Biphenylen-di(2-furyl)-phenylphosphoran, **56**, konnte aus **54** und zwei Äquivalenten 2-Furyllithium dargestellt werden. Die Reaktion wurde bei 0 °C in Diethylether durchgeführt (Schema 12). Anschließend wurde wässrig aufgearbeitet. **56** war nicht in kristalliner Form, sondern nur als farbloses Pulver isolierbar.



Schema 12: Versuche zur Darstellung gemischter Phosphorane.

Damit wurde gezeigt, dass die Darstellung eines gemischten Heteroaryl-Aryl-Phosphorans prinzipiell möglich ist. Deshalb wurde nochmals ein Versuch unternommen, ein Phosphoran mit mehr als einer Vinylgruppe zu synthetisieren. Dazu wurde **54** mit zwei Äquivalenten Vinylolithium bei -78 °C in THF umgesetzt. Beim langsamen Aufwärmen färbte sich die Reaktionsmischung braun und es konnte kein definiertes Produkt isoliert werden. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigte im für Phosphorane typischen Bereich keine Resonanz. Offenbar können auch auf diese Weise nicht mehr als eine Vinylgruppe in einem Phosphoran gebunden werden. Wird trotzdem versucht diese Zahl zu überschreiten, so bleibt – selbst bei gespannten Systemen – entweder die Phosphoranbildung aus oder es resultieren instabile Phosphorane, die sich rasch zersetzen.

Charakterisierung: Über Ligandenaustauschreaktionen werden bei der Umsetzung nach Schema 12 in geringem Maße auch andere, in unterschiedlichem Grad mit 2-Furylgruppen substituierte Phosphorane gebildet, so dass ein Produktgemisch entsteht. Im Massenspektrum (CI-Methode) desselben ist der Molekülionenpeak von **56** als intensives

Signal mit $m/e = 394.4$ (87.56 %) zu detektieren, der Basispeak mit $m/e = 327.3$ kommt durch die Abspaltung einer Furylgruppe aus **56** zustande (Abb. 60). Weitere Signale gehören zu Fragmenten, die durch die Abspaltung der Phenyl- und/oder Furyl-Substituenten zustande kommen. Eine vollständige Abspaltung der Biphenylen-Einheit wird nicht beobachtet. Die Identität von **56** kann zusätzlich durch die Phosphorresonanz bei $\delta P = -106.7$ ppm (in Aceton bei 20 °C) untermauert werden.

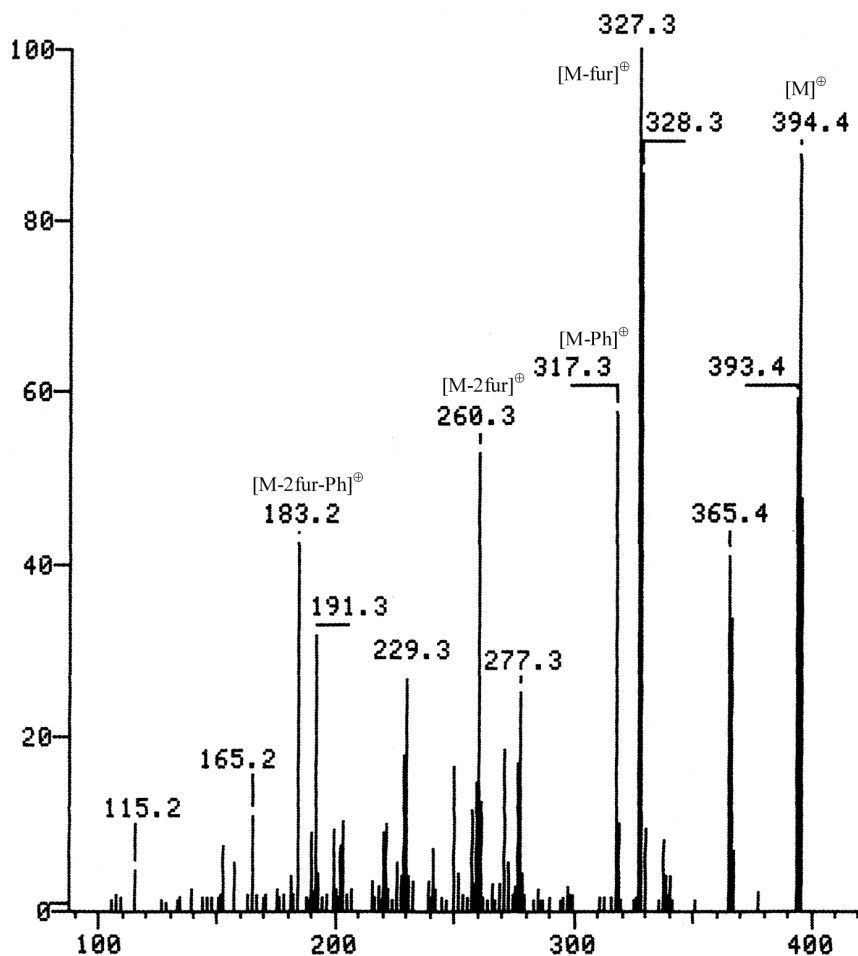
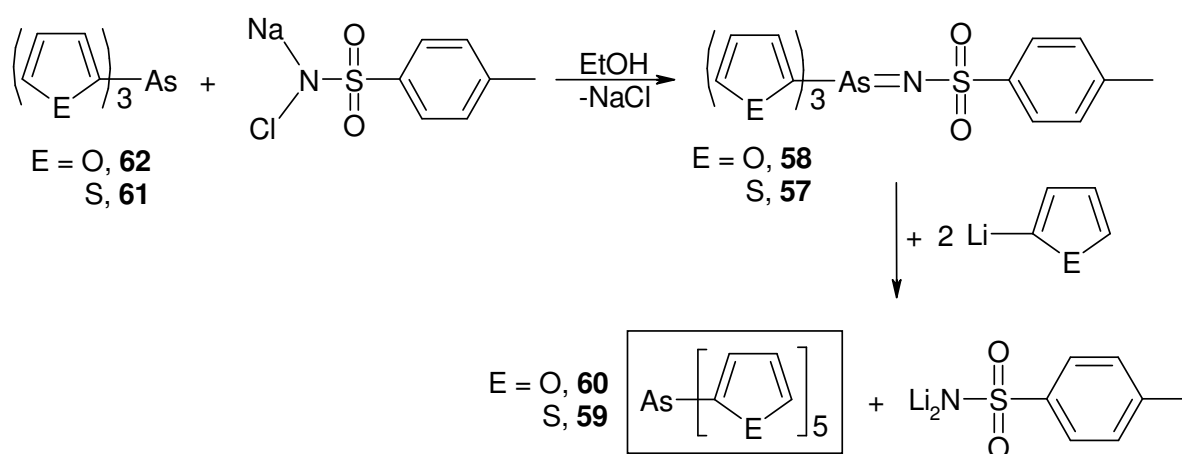


Abb. 60: Massenspektrum (CI-Methode) von **56**.

4.4 Heteroarylarsorane

Wie im Kp. 3.5.6 bereits erwähnt wurde, sind Pentaorganylarsorane einfacher zugänglich als die analogen Phosphorane. Daher sollte untersucht werden, inwieweit sich Heteroarene prinzipiell als Liganden für hypervalente Verbindungen des Arsens eignen. Zu diesem Zweck wurden die homologen Tri(2-thienyl)- und Tri(2-furyl)arsane hergestellt, in die Tosylimine überführt und mit den jeweiligen Lithiumorganylen umgesetzt (Schema 13).



Schema 13: Darstellung von thi_5As und fur_5As nach der Tosylimin-Methode.

4.4.1 Tri(2-thienyl)- und Tri(2-furyl)arsan-tosylimin, **57** und **58**

Darstellung: Die Tosylimine **57** und **58** wurden durch die Reaktionen des jeweiligen Arsans (s. Kp. 4.5.1) mit Chloramin T in siedendem Ethanol hergestellt (Schema 13). Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fielen die Produkte als kristalline Feststoffe an, die durch Umkristallisation aus Ethanol gereinigt werden konnten.

Charakterisierung: Die Arsan-tosylimine sind durch ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalysen leicht zu charakterisieren. Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der Tosylat-Gruppe unterscheiden sich nicht wesentlich von den entsprechenden Resonanzen der Phosphan-tosylimine und können dem Experimentalteil entnommen werden. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden die Signale für die Thienylgruppen bei $\delta\text{C} = 137.60, 134.98, 129.63$ und 128.50 ppm, für die Furylgruppen bei $\delta\text{C} = 149.59, 148.19, 124.29$ und 111.05 ppm detektiert. Die Protonenspektren zeigen jeweils Dubletts von Dubletts: für **57** bei $\delta = 7.79$ (dd, $J = 4.76$ und 1.10 Hz), 7.68 ($J = 3.66$ und 1.10 Hz) und 7.22

ppm ($J = 4.76$ und 3.66 Hz) sowie für **60** bei $\delta = 7.72$ ($J = 1.83$ und 0.73 Hz), 7.32 ($J = 3.66$ und 0.73 Hz) und 6.59 ppm ($J = 3.66$ und 1.83 Hz). Das Molekülion stellt in den Massenspektren (FAB-Methode) jeweils das Signal höchster Masse dar, jedoch mit geringer Intensität (**57**: 3.58 %; **60**: 4.07 %). Die Basispeaks gehen auf die Ionen $[\text{thi}_3\text{As}]^{\oplus}$ mit $m/e = 323.9$ und $[\text{fur}_2\text{As}]^{\oplus}$ mit $m/e = 209.0$ zurück. Weitere intensive Signale finden sich für das Bithienyl-Ion mit $m/e = 166.0$ (55.31 %) bzw. Bifuryl-Ion mit $m/e = 134.1$ (16.20 %).

4.4.2 Penta(2-thienyl)- und Penta(2-furyl)arsoran, **59** und **60**

Darstellung: Die Heteroaryl-arsorane ließen sich durch Umsetzung von **57** mit zwei Äquivalenten 2-Thienyllithium bzw. von **58** mit zwei Äquivalenten 2-Furyllithium bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF darstellen (Schema 13). Nach wässriger Aufarbeitung blieben beige Pulver zurück, die aus THF/Pentan umkristallisiert werden konnten. Von **60** konnten auf diese Weise auch für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

Charakterisierung: Die Identitäten der Präparate konnten durch ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalysen bestätigt werden. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen für **59** Resonanzen bei $\delta\text{C} = 135.99$, 134.09 und 128.81 ppm. Das Signal für das *ipso*-Kohlenstoffatom C2 konnte nicht detektiert werden. Für **60** betragen die chemischen Verschiebungen $\delta\text{C} = 160.23$, 145.17 , 118.05 und 110.21 ppm. Auffällig ist die starke Tieffeldverschiebung des *ipso*-Kohlenstoffatoms C2 nach $\delta\text{C} = 160.23$ ppm. Die Protonen-Resonanzen liegen für **59** bei $\delta = 7.83$ (dd, $J = 4.76$ und 1.10 Hz), 7.63 (dd, $J = 3.66$ und 1.10 Hz) und 7.29 ppm (dd, $J = 4.76$ und 3.66 Hz) sowie für **60** bei $\delta = 7.55$ (dd, $J = 1.73$ und 0.73 Hz), 6.39 ($J = 3.46$ und 1.73 Hz) und 6.34 ppm (dd, $J = 3.46$ und 0.73 Hz).

Keine der beiden Verbindungen zeigt im Massenspektrum den Molekülionenpeak. Stattdessen ist bei **59** (CI-Methode) das schwerste Ion $[\text{thi}_3\text{As}]^{\oplus}$ mit $m/e = 324.2$ (3.29 %), der Basispeak wird durch $[\text{thi}_2\text{As}]^{\oplus}$ mit $m/e = 241.2$ repräsentiert (Abb. 61). Weitere Fragmente sind die Ionen $[\text{thi}_2]^{\oplus}$ mit $m/e = 166.2$ (30.66 %) und $[\text{thiAs}]^{\oplus}$ mit $m/e = 158.1$ (10.82 %).

Bei **60** (FAB-Methode) ergibt das Arsonium-Kation $[\text{fur}_4\text{As}]^{\oplus}$ als massenreichstes Ion auch den Peak mit der höchsten Intensität, während die Fragmente $[\text{fur}_2\text{As}]^{\oplus}$ mit $m/e = 209.0$ (3.27 %), $[\text{furAs}]^{\oplus}$ mit $m/e = 142.0$ (2.53 %) und $[\text{fur}_2]^{\oplus}$ mit $m/e = 134.1$ (3.90 %) weniger häufig sind (Abb. 62). Die beiden Spektren sind von denen des Ph_5As und Ph_5Sb sehr verschieden (Tab. 32).^[258] Diese ungleichen Zerfallsmuster deuten an, dass die Verbindungen offenbar nach ganz verschiedenen Mechanismen fragmentieren. Auffällig ist die Stabilität des

$[\text{fur}_4\text{As}]^{\oplus}$ -Kations, das durch die Abspaltung einer Furylgruppe aus fur_5As erzeugt wird. Eine vergleichbar hohe Intensität einer *onium*-Stufe kann man beim Ph_5Sb beobachten. Der Fragmentierungsmechanismus von **60** ist also dem des Ph_5Sb ähnlicher als dem von thi_5As oder Ph_5As . Dagegen zerfällt **59** bevorzugt zu $[\text{thi}_3\text{As}]^{\oplus}$ und $[\text{thi}_2]^{\oplus}$, was auf eine LCR hinweist. Man beachte aber, dass den Spektren teilweise unterschiedliche Ionisationsverfahren zu Grunde liegen.

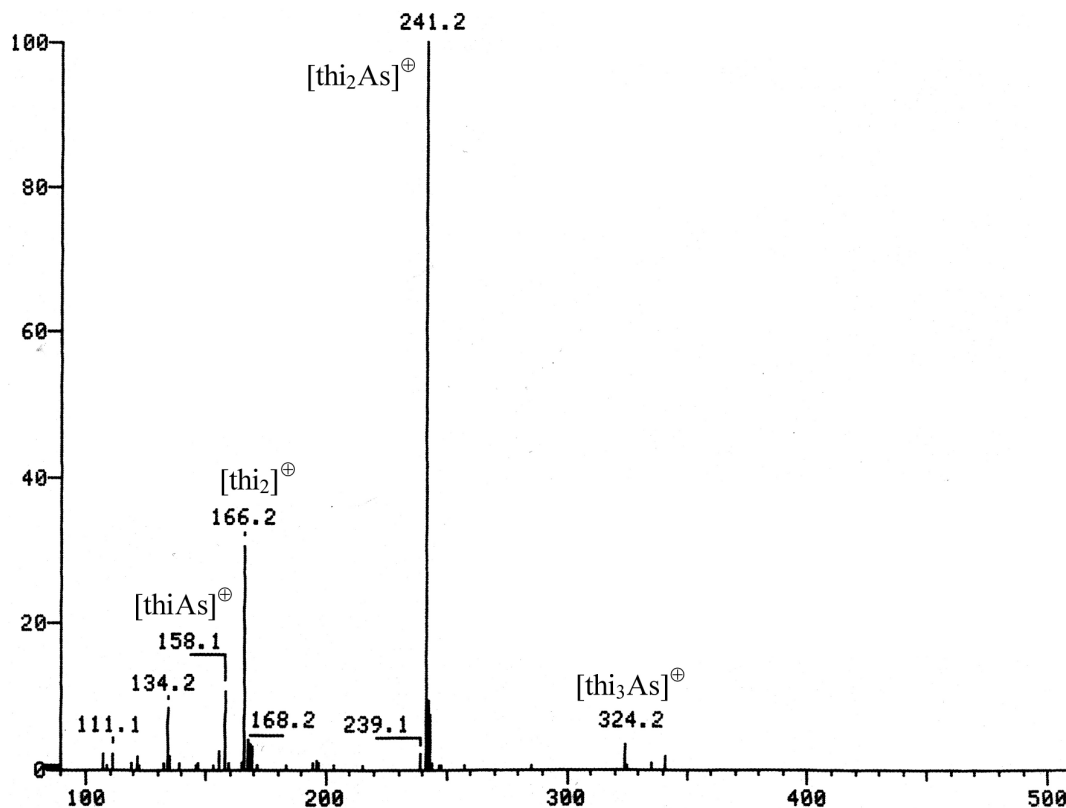


Abb. 61: Massenspektrum (CI-Methode) von **59**.

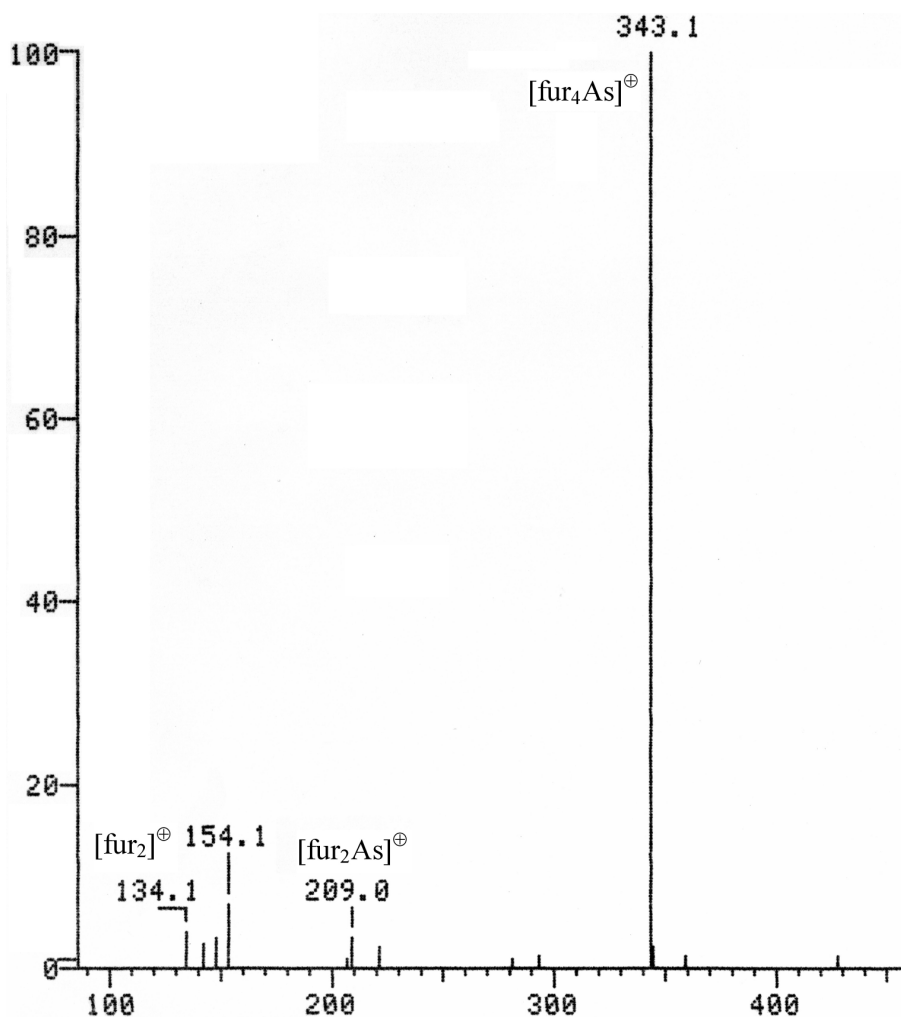


Abb. 62: Massenspektrum (FAB-Methode) von 60.

Tab. 32: Relative Intensitäten in den Massenspektren von 59 und 60 im Vergleich zu denen des Ph₅As und Ph₅Sb [%].

	thi ₅ As, 59	fur ₅ As, 60	Ph ₅ As ^[258]	Ph ₅ Sb ^[258]
[R ₅ M] [⊕]	-	-	0.002	-
[R ₄ M] [⊕]	-	100	2.4	25.8
[R ₃ M] [⊕]	3.29	-	15.1	2.8
[R ₂ M] [⊕]	100	3.27	2.3	1.8
[RM] [⊕]	10.82	2.53	8.4	1.4
[R ₂] [⊕]	30.66	3.90	5.0	16.0

Kristallstruktur: Penta(2-furyl)arsoran kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* mit *Z* = 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Molekül besitzt *C*₂-Symmetrie, die zweizählige Achse verläuft durch die C31-As1-Bindung und halbiert einen Furyl-Ring. Daher muss diese Furylgruppe über zwei Positionen mit gleicher Besetzungswahrscheinlichkeit fehlgeordnet sein, die durch Drehung um 180° um die C31-As1-Achse ineinander überführbar

sind. Aus diesem Grund besteht die asymmetrische Einheit aus einem halben Molekül Penta(2-furyl)arsoran (Abb. 63).

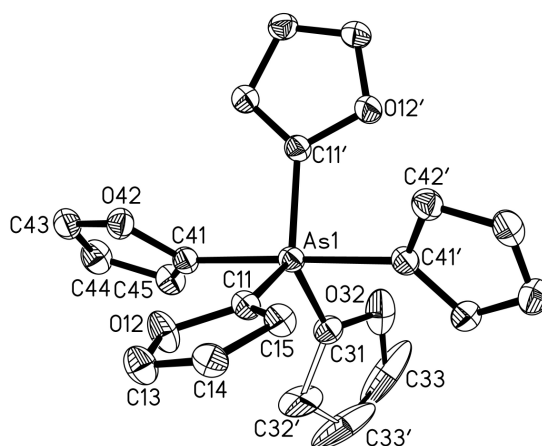


Abb. 63: Kristallstruktur von **60**.

Das Arsen weist eine leicht verzerrt trigonal-bipyramidale Koordination auf. Der Bindungswinkel zwischen apicalen Liganden liegt mit $178.20(10)^\circ$ nahe am 180° -Ideal. Die apical-äquatorialen Winkel weichen mit Werten von $88.26(8)^\circ$ [$\angle(\text{C11}'\text{-As-C41})$ und $\angle(\text{C11-As-C41}')$], $89.10(5)^\circ$ [$\angle(\text{C31-As-C41})$ und $\angle(\text{C31-As-C41}')$] und $92.59(8)^\circ$ [$\angle(\text{C11-As-C41})$ und $\angle(\text{C11}'\text{-As-C41}')$] nur wenig von 90° ab. Die äquatorialen Substituenten spannen untereinander Winkel von $118.03(6)^\circ$ [$\angle(\text{C11-As-C31})$ und $\angle(\text{C11}'\text{-As-C31})$] und $123.94(12)^\circ$ [$\angle(\text{C11}'\text{-As1-C11})$] auf, woraus sich eine Winkelsumme von exakt 360.00° errechnet. Im Einklang mit gängigen Bindungstheorien hypervalenter Verbindungen mit trigonal-bipyramidaler Geometrie sind die beiden apicalen Bindungen [$d(\text{As1-C41/C41}') = 2.054(2) \text{ \AA}$] länger als die äquatorialen [$d(\text{As1-C11/C11}') = 1.9364(19)$, $d(\text{As1-C31}) = 1.937(3) \text{ \AA}$], die im Rahmen der Messgenauigkeit identisch mit den As-C-Bindungen im Tri(2-furyl)arsan sind (s.u.). Die beiden apicalen Furylgruppen sind um etwa 10° gegen die As1-C41-Achse geneigt, das Arsenzentrum liegt also nicht in der durch die apicale Furylgruppe definierten Ebene, was an den Werten der Torsionswinkel $\angle(\text{As1-C41-O42-C43}) = 170.62(15)^\circ$ und $\angle(\text{As1-C41-C45-C44}) = -169.39(17)^\circ$ abzulesen ist. Die äquatorialen Furyl-Ringe lassen in ihrer Orientierung keine Regelmäßigkeit erkennen: die Ringe mit O12 und O12' stehen sehr steil, während der fehlgeordnete Ring fast flach in der äquatorialen Ebene liegt. Die beiden apicalen Ringebenen bilden untereinander einen Winkel von etwa 18° und stehen ekliptisch zur As1-C31-Bindung.

Tab. 33: Ausgewählte Bindungslängen [Å], –winkel und Torsionswinkel [°] von **60**.

Abstände		Bindungswinkel		Torsionswinkel	
As1-C11	1.9364(19)	C11-As1-C11'	123.94(12)	As1-C41-O42-C43	170.62(15)
As1-C31	1.937(3)	C11-As1-C31	118.03(6)	As1-C41-C45-C44	-169.39(17)
As1-C41	2.054(2)	C41-As1-C41'	178.20(10)	C41-As1-C11-O12	7.45(17)
		C41-As1-C11	92.59(8)	C41-As1-C31-O32	114.1(5)
		C41-As1-C31	89.10(5)	C31-As1-C41-O42	171.75(16)

4.4.3 Fazit

Die präparativen Arbeiten haben zunächst gezeigt, dass mit der einstufigen Strategie nach Schlosser *et al.* kein allgemeiner Zugang zu homoleptischen (Hetero)Arylphosphoranen gegeben ist. Aber auch bei der Verwendung von Phosphan-tosyliminen, Tri(2-thienyl)phosphan-dichlorid oder Tetra(2-thienyl)phosphonium-bromid als Ausgangsverbindungen konnten keine homoleptischen Phosphorane mit Thienyl- oder Furyl-Substituenten hergestellt werden. Da die als Reagenzien eingesetzten Lithiumorganyle 2-Thienyl- und 2-Furyllithium nicht nur als Nucleophile, sondern auch als Basen wirken können, verhindert die rasche Deprotonierung in 5-Position der an das Phosphoratom gebundenen Fünfringe die Phosphoranbildung, die einen nucleophilen Angriff am Phosphoratom erfordert.

Bei der erfolgreichen Synthese des bei RT stabilen 2,2'-Biphenylylen-di(2-furyl)-phenylphosphorans wird die Bedeutung einer gespannten Geometrie des Phosphoran-*Precursor* bestätigt. Allerdings scheiterte der Versuch, mehr als eine Vinylgruppe in das Phosphoran einzuführen.

Bei der Übertragung der Tosylimin-Methode auf das Arsoransystem lassen sich sowohl thi₅As als auch fur₅As darstellen. Offensichtlich ist in diesem Fall das Arsenzentrum der bevorzugte Angriffsort für die Thienyl- und Furyl-Nucleophile, während die Deprotonierung eines Heteroarylsubstituenten in den Hintergrund tritt.

4.5 Tri(2-thienyl)- und Tri(2-furyl)phosphan und -arsan als Liganden in Au(I)-Komplexen

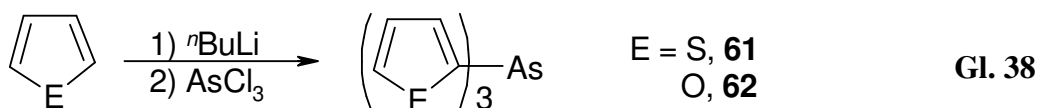
Die Tri(2-thienyl)- und Tri(2-furyl)phosphane und –arsane sind wegen der hohen Gruppenelektro negativität der Heteroarylsubstituenten als Liganden für Übergangsmetalle von aktuellem Interesse. Wie in Kp. 3.4 bereits besprochen, zeigen deshalb die Phosphane im Vergleich zu Arylphosphanen teilweise stark abweichende Effekte. Darüber hinaus sind sie aufgrund der zusätzlichen, räumlich eng beieinander liegenden Donoratome potentielle vierzählige Liganden, die entweder chelatisierend oder verbrückend wirken könnten. Wegen der mit ihnen zu erwartenden einfachen Koordinationschemie und v.a. wegen ihrer ausgeprägten Thiophilie wurden in den beschriebenen Modellstudien Gold(I)-Verbindungen als Substrate für die Komplexbildung verwendet.

4.5.1 Die Liganden

Darstellung: Tri(2-thienyl)- und Tri(2-furyl)phosphan sind im Handel erhältlich.

Tri(2-thienyl)arsan, **61**, konnte in niedriger Ausbeute (28.4 %) aus AsCl_3 mit drei Äquivalenten 2-Thienyllithium dargestellt werden. Durch Kugelrohr-Destillation bei 220 °C (0.9 mbar) erhielt man ein hellgelbes Öl, das beim Abkühlen auf -32 °C glasartig erstarrte.

Tri(2-furyl)arsan, **62**, wurde analog in niedriger Ausbeute (47.0 %) mit drei Äquivalenten 2-Furyllithium erhalten. Durch Kugelrohr-Destillation bei 160 °C (0.9 mbar) erhielt man ein hellgelbes Öl. Beim Abkühlen einer etherischen Lösung von **62** auf -78 °C entstanden farblose Kristalle.



Spektroskopische Charakterisierung: Die Reinheit und Identität der Verbindungen war durch ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, Elementaranalysen sowie GC-MS-Messungen leicht feststellbar.

Das ^1H -NMR Spektrum von **61** zeigt drei Dubletts von Dubletts bei $\delta = 7.59$ ($J = 4.8$ und 1.0 Hz), 7.35 ($J = 3.6$ und 1.0 Hz) und 7.16 ppm ($J = 4.8$ und 3.6 Hz), das ^{13}C -NMR-Spektrum vier Singulets bei $\delta\text{C} = 138.28, 134.46, 127.82$ und 131.13 ppm. Im ^1H -NMR-Spektrum von **62** sind drei Signalgruppen bei $\delta = 7.66$ ($J = 1.6$ und 0.8 Hz), 6.71 ($J = 3.2$ und 0.8 Hz) und 6.44 ppm ($J = 3.2$ und 1.6 Hz), im ^{13}C -NMR-Spektrum vier Singulets bei $\delta\text{C} = 150.50, 146.86, 120.05$ und 110.52 ppm zu finden. Mittels GC-MS-Analysen ließen sich keine flüchtigen Verunreinigungen erkennen. Das Massenspektrum von **61** zeigt den Molekülionenpeak mit $m/e = 324$, während $[\text{thi}_2]^\oplus$ den Basispeak mit $m/e = 166$ stellt. Bei **62** wiederum ist das intensivste Signal der Molekülionenpeak mit $m/e = 276$.

Kristallstrukturen: Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von *Tri(2-furyl)phosphan* können durch langsames Abkühlen einer etherischen Lösung auf -78 °C erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit $Z = 8$ Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abb. 64). Die Sauerstoffatome der Furyl-Ringe stehen in einer *antiperiplanaren* Orientierung zum freien Elektronenpaar des Phosphoratoms. Die beiden Diederwinkel ausgehend von einem der Sauerstoffatome zu den *ipso*-Kohlenstoffatomen der anderen beiden Ringe bestimmen die relative Orientierung der Ringe: Sind die Beträge gleich, ist der Diederwinkel zwischen dem freien Elektronenpaar am Phosphorzentrum und dem Sauerstoffatom 180° . Dies trifft für den Ring mit dem Sauerstoffatom O32 zu, dessen Torsionswinkel $\angle(\text{C21-P1-C31-O32}) = 53.31(11)^\circ$ und $\angle(\text{C11-P1-C31-O32}) = -52.94(11)^\circ$ betragen. Für die beiden anderen Ringe sind die Unterschiede mit $-68.27(12)^\circ$ und $39.11(12)^\circ$ für $\angle(\text{C21-P1-C11-O12})$ bzw. $\angle(\text{C31-P1-C11-O12})$ und $-48.57(12)^\circ$ und $57.90(12)^\circ$ für $\angle(\text{C31-P1-C21-O22})$ bzw. $\angle(\text{C11-P1-C21-O22})$ größer. Das Molekül zeigt daher starke Abweichungen von einer C_3 -Symmetrie. Die Bindungslängen liegen mit Werten von $1.8005(14), 1.8024(14)$ und $1.8045(14)$ Å für P1-C21, P1-C31 bzw. P1-C11 im Bereich von P-C-Bindungen anderer (Hetero)Arylphosphane. Wegen des freien Elektronenpaars sind die Valenzwinkel am Phosphoratom kleiner als das Tetraederideal und ergeben sich zu $103.79(6)^\circ, 102.31(6)^\circ$ und $102.60(6)^\circ$, womit sie dem durchschnittlichen CPC-Winkel des Ph_3P entsprechen, der 102.727° beträgt.^[359]

Tab. 34: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel und Torsionswinkel [°] von fur₃P und fur₃As.

Abstand	E = P	E = As
E1-C11	1.8045(14)	1.9374(18)
E1-C21	1.8005(14)	1.9332(18)
E1-C31	1.8024(14)	1.9330(19)
Bindungswinkel		
C21-E1-C31	103.79(6)	96.43(8)
C21-E1-C11	102.31(6)	99.77(8)
C31-E1-C11	102.60(6)	99.55(8)
Torsionswinkel		
C21-E1-C31-O32	53.31(11)	-128.71(13)
C11-E1-C31-O32	-52.94(11)	130.21(14)
C21-E1-C11-O12	-68.27(12)	-50.26(16)
C31-E1-C11-O12	39.11(12)	48.04(16)
C31-E1-C21-O22/O21	-48.57(12)	-51.36(15)
C11-E1-C21-O22/O21	57.90(12)	49.52(15)

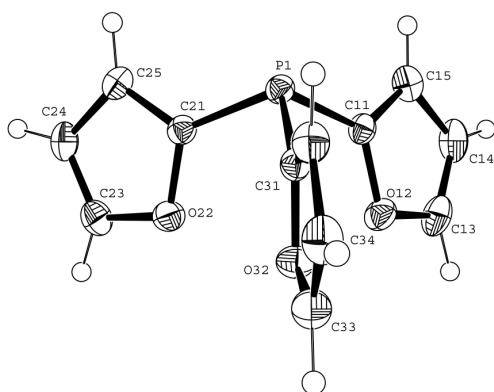


Abb. 64: Kristallstruktur von fur₃P.

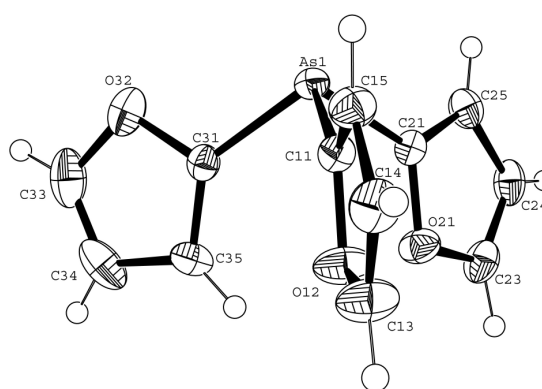


Abb. 65: Kristallstruktur von fur₃As, **62**.

62 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit $Z = 4$ Molekülen in der Elementarzelle und ist damit nicht isomorph zum Phosphor-Analogen. Wie man der Tab. 34 und der Abb. 65 entnehmen kann, sind die Strukturen aber sehr ähnlich. Die Neigung der Ringe in Bezug auf das freie Elektronenpaar am Arsenatom ist jedoch geringer, und eine C_3 -Symmetrie wird nur deshalb nicht erreicht, weil – im Gegensatz zum fur₃P – eine der Furylgruppen um 180° gedreht ist und das Sauerstoffatom O32 eine *synperiplanare* Orientierung zum freien Elektronenpaar einnimmt. Daher liegt der Furyl-Ring mit O3 in einer Spiegelebene, die den Winkel $\angle(C11-As1-C21)$ und damit das gesamte Molekül halbiert. Die drei As-C-Bindungen sind mit 1.9330(19), 1.9332(18) und 1.9374(18) Å im Rahmen der Standardabweichungen gleich und etwas länger als in der entsprechenden Phosphorverbin-

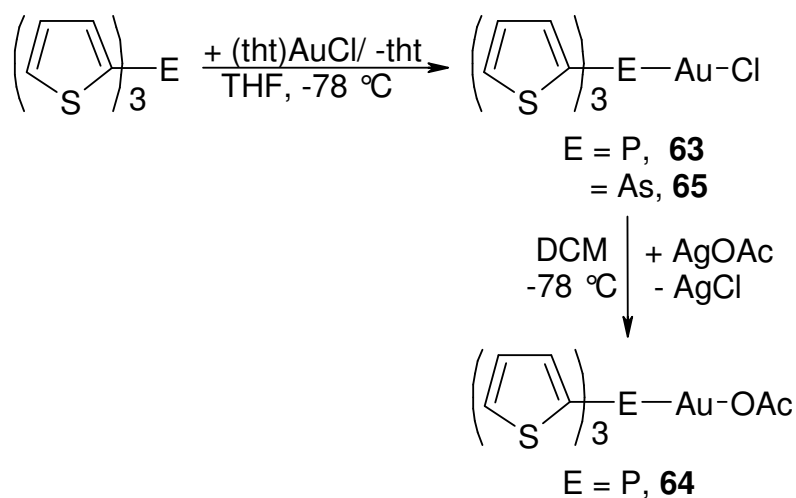
dung. Außerdem sind, wie für ein schwereres Analoges erwartet, die Valenzwinkel am Arsenzentrum mit $96.43(8)^\circ$, $99.55(8)^\circ$ und $99.77(8)^\circ$ kleiner als im fur_3P .

Diese Werte entsprechen denen anderer Triarylarisane und bestätigen nochmals die prinzipiellen Ähnlichkeiten zwischen Aryl- und Heteroaryl-Verbindungen, insbesondere für die Gruppe 15 Elemente Phosphor und Arsen.^[360]

4.5.2 Gold(I)-Komplexe des Tri(2-thienyl)phosphans und -arsans

Darstellung: *[Tri(2-thienyl)phosphan]gold(I)-chlorid*, **63**, wurde durch Umsetzung des Phosphans mit einer Lösung von (tth)AuCl in THF bei -78°C in einer Ausbeute von 95.4 % erhalten. Durch Kristallisation aus DCM/Pentan konnten farblose Kristalle erhalten werden, die bei 192°C schmelzen.

In einer analogen Reaktion wurde auch *[Tri(2-thienyl)arsan]gold(I)-chlorid*, **65**, aus thi_3As und (tth)AuCl bei -78°C in DCM hergestellt (Ausbeute: 94.3 %; Smp. 144°C). Farblose, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten ebenfalls aus DCM/Pentan erhalten werden.



Schema 14: Darstellung der thi_3P - und thi_3As -Au(I)-Verbindungen **63-65**.

[Tri(2-thienyl)phosphan]gold(I)-acetat, **64**, wurde durch eine Metathesereaktion von **63** mit Silberacetat in DCM dargestellt (84.5 % Ausbeute). Das Produkt ist wesentlich licht- und temperaturempfindlicher als **63** und sollte daher bei 4°C gelagert werden. Die geringere Stabilität kommt auch darin zum Ausdruck, dass die Verbindung unter Zersetzung schmilzt.

Spektroskopische Charakterisierung: Die Verbindungen wurden durch NMR-Spektroskopie, Elementaranalysen sowie Massenspektrometrie identifiziert. Die beiden Phosphorverbindungen zeigen sehr ähnliche ^{13}C -NMR-Spektren mit jeweils vier Dubletts bei

$\delta\text{C} = 139, 136, 131$ und 129 ppm für die Thienylgruppe, **64** zusätzlich zwei Singulets bei 23.61 und 176.71 ppm für das Acetatanion. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Arsan-Komplexes zeigt vier Singulets bei $\delta\text{C} = 136.76, 133.92, 130.36$ und 128.56 ppm. In den ^1H -NMR-Spektren von **63** und **64** sind die Multipletts des ABCX-Spinsystems der Thienyl-Substituenten bei $\delta = 7.26$ - 7.85 ppm zu erkennen, außerdem für **64** das Signal der Methylgruppe des Acetations bei $\delta = 1.97$ ppm. Die ^1H -NMR-Signale von **65** sind zu drei Dubletts von Dubletts bei $\delta = 7.73, 7.52$ und 7.20 ppm aufgespalten.

Durch die Koordination an das Goldatom erfahren die ^{31}P -Resonanzen eine starke Verschiebung um 39.22 (**63**) bzw. 33.29 ppm (**64**) zum tieferen Feld: Während das Signal des freien Phosphanliganden bei $\delta\text{P} = -45.61$ ppm erscheint, sind die ^{31}P -Signale für **63** bei $\delta\text{P} = -6.39$ ppm und die für **64** bei $\delta\text{P} = -12.32$ ppm zu finden.

In den Massenspektren (FAB-Methode) werden bei **63** und **65** als Signale höchster Masse intensive Peaks mit $m/e = 984.8$ und $m/e = 1075.7$ für die Digold-chloronium-Kationen $[(\text{thi}_3\text{PAu})_2\text{Cl}]^{\oplus}$ bzw. $[(\text{thi}_3\text{AsAu})_2\text{Cl}]^{\oplus}$, als stärkste Signale die mit $m/e = 477.0$ und $m/e = 520.5$ für $[(\text{thi}_3\text{P})\text{Au}]^{\oplus}$ und $[(\text{thi}_3\text{As})\text{Au}]^{\oplus}$ detektiert (Abb. 66). Für **64** wiederum ist der Peak höchster Masse dem Kation $[(\text{thi}_3\text{P})_2\text{Au}]^{\oplus}$ mit $m/e = 756.6$ (5.57%) zuzuschreiben. Sehr intensive Signale liefern außerdem die Fragmente $[(\text{thi}_3\text{P})_3\text{Au}]^{\oplus}$ mit $m/e = 476.8$ (57.68%) und $[\text{thi}_2\text{P}]^{\oplus}$ mit $m/e = 197.0$ (40.51%).

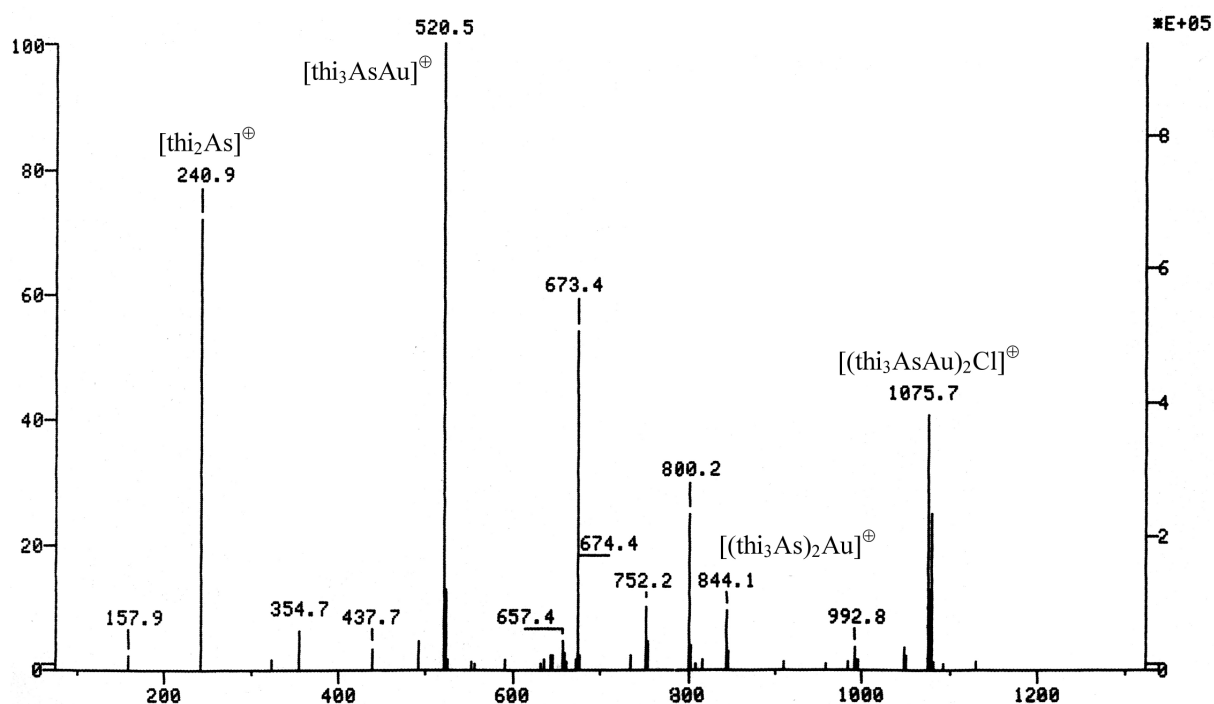


Abb. 66: Massenspektrum (FAB-Methode) von **65**.

Kristallstruktur: **63** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z=2$ Formeleinheiten je Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül, das keine *sub*-van-der-Waals-Kontakte zu einer benachbarten Einheit unterhält (Abb. 67). Das Goldzentrum ist linear von einem Phosphor- und Chloratom mit einem Winkel von $\angle(\text{P1-Au1-Cl1}) = 177.89(4)^\circ$ koordiniert. Für Au1-P1 wird eine Bindungslänge von $2.2315(12) \text{ \AA}$ und für Au1-Cl1 eine von $2.2894(12) \text{ \AA}$ gefunden. Da keines der Schwefelatome zum Goldatom orientiert ist und auch alle CPAu-Winkel größer als der Tetraederstandard sind, gibt es kein Anzeichen für Gold-Schwefel-Kontakte. Ausserdem gibt es auch keine Hinweise auf eine Dimerisierung über aurophile Wechselwirkungen. Diese Beobachtungen stimmen mit der Kristallstruktur des (Triphenylphosphan)gold(I)-chlorids überein, bei der ebenfalls monomere Einheiten gefunden werden^[361] und lässt auf vergleichbare sterische und elektronische Effekte des Phenyl- und Thienyl-Substituenten schließen (Tab. 35).

Ein Thiophen-Ring in **63** ist über zwei Positionen fehlgeordnet (sof 0.5). Spiegel- oder Propellersymmetrie stellen für den Phosphanliganden die beiden Konformationen mit der maximal erreichbaren Symmetrie dar. Keine der beiden Möglichkeiten wird in **63** verwirklicht und man kann – auch unter Berücksichtigung der Fehlordnungsphänomene – davon ausgehen, dass die Orientierungen der Thienylgruppen entweder völlig zufällig sind oder durch Packungseffekte bestimmt werden.

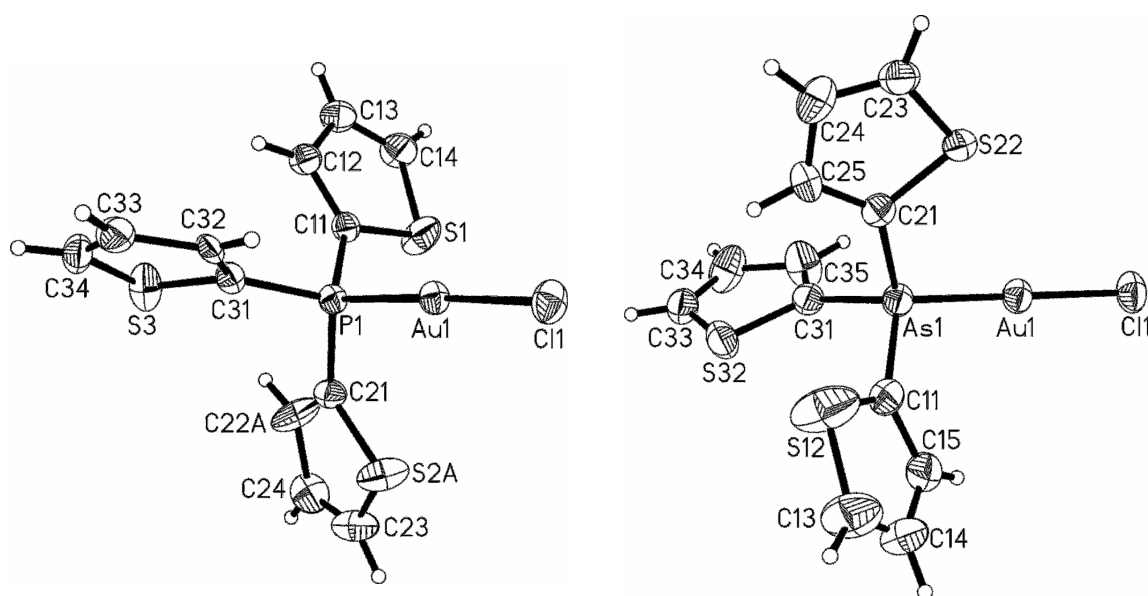


Abb. 67: Kristallstruktur von **63** (ohne Fehlordnung).

Abb. 68: Kristallstruktur von **65** (ohne Fehlordnung).

Tab. 35: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel und Torsionswinkel [°] von **63**, **65** und **66**.

Abstände (E = P, As; Y = O, S)	(thi₃P)AuCl (Y = S)	(thi₃As)AuCl (Y = S)	(fur₃P)AuCl (Y = O)	(Ph₃P)AuCl ^[361]
E1-Au1	2.2315(12)	2.3284(4)	2.2159(11)	2.235(3)
Au1-Cl1	2.2894(12)	2.2834(10)	2.2864(11)	2.279(3)
E1-C11	1.796(4)	1.901(4)	1.787(5)	1.803(13)
E1-C21	1.787(4)	1.906(4)	1.781(5)	1.866(12)
E1-C31	1.787(5)	1.911(4)	1.792(5)	1.792(13)
Bindungswinkel				
E1-Au1-Cl1	177.89(4)	176.93(3)	178.12(4)	179.63(8)
Au1-E1-C11	115.13(15)	110.95(13)	112.88(16)	114.8(5)
Au1-E1-C21	111.10(16)	113.82(12)	111.90(16)	113.3(5)
Au1-E1-C31	111.94(15)	118.48(12)	114.56(15)	112.5(5)
C11-E1-C21	105.4(2)	105.94(19)	107.3(2)	103.3(4)
C11-E1-C31	104.3(2)	104.03(18)	103.3(2)	106.2(5)
C21-E1-C31	108.5(2)	102.39(16)	106.2(2)	105.8(4)
Torsionswinkel				
Au1-E1-C11-Y1	67.9(3)	150.6(2) (S12)	177.3(3)	
Au1-E1-C21-Y2	11.3(3) (S2A)	-10.2(3) (S22A)	-178.8(3)	
Au1-E1-C31-Y3	-171.7(2)	152.6(3) (S32A)	1.9(4)	

65 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$ Molekülen in der Elementarzelle. Es ist daher nicht isomorph zum Phosphan-Analogen **63**. Zwei der drei Thienyl-Substituenten sind über zwei Positionen, die sich durch Rotation um die As-C-Achse ineinander überführen lassen, fehlgeordnet. Die Au-As- und Au-Cl-Bindungslängen liegen mit 2.3284(4) bzw. 2.2834(10) Å im normalen Bereich,^[362] die Koordination am Goldatom ist fast linear [$\angle(\text{Cl1-Au1-P1}) = 176.93(3)^\circ$]. Die Konfiguration des Arsenzentrums ist nahezu tetraedrisch, wobei alle CAsC-Winkel mit durchschnittlich 104.42° kleiner, alle AuAsC-Winkel mit 114.42° größer als das Tetraederideal sind. Insgesamt unterscheidet sich die Struktur wenig von der des $(\text{thi}_3\text{P})\text{AuCl}$ und es gibt wieder keinen Hinweis auf die Existenz von Gold-Schwefel-Wechselwirkungen.

64 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit $Z = 8$ Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül mit linearer Koordination des Goldatoms [$\angle(\text{P-Au-O1}) = 174.86(8)^\circ$]. Der Au1-P1-Abstand ist mit 2.2170(8) Å etwas kürzer als im homologen Chlorid, der Au-O1-Abstand liegt mit 2.072(3) Å im Bereich vergleichbarer Systeme [z.B. $d(\text{Au-O}) = 2.063(6)$ Å im $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuOAc}$ ^[363]].^[364-368] Außergewöhnlich ist die Dimerisierung zweier Moleküle durch aurophile Kontakte [$d(\text{Au-Au}') = 3.0136(2)$ Å, Torsionswinkel $\angle(\text{P-Au-Au}'-\text{P}') = 100.6^\circ$, $\angle(\text{O1-Au-Au}'-\text{O1}') = 102.1^\circ$]. Im Allgemeinen liegen (Phosphan)gold-carboxylate im Kristall als Monomere vor, nur selten kommt es zur

Aggregation, die z.T. über die Liganden selbst vermittelt wird [wie z.B. (Triphenylphosphan)gold(I)-lactat,^[366] das über Wasserstoffbrückenbindungen dimerisiert] und nur selten über aurophile Wechselwirkungen [wie $(\text{Me}_3\text{P})\text{Au}(\text{I})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$, das im Kristall als Trimer vorliegt^[367]]. Tatsächlich ist bei einer CSD-Recherche (Stand 2003) kein weiteres Beispiel zu finden, in dem Moleküle des Typs $(\text{R}_3\text{P})\text{AuOC}(\text{O})\text{Me}$ im Kristall zu Dimeren aggregiert sind. Die homologe Ph_3P -Verbindung liegt, ähnlich wie das Chlorid auch, als Monomer vor.^[368] Es ist üblich, sterische Effekte als Grund für die Abwesenheit von Gold-Gold-Kontakten heranzuziehen. Da in diesem Fall der sterische Anspruch der beiden Liganden Ph_3P und thi_3P jedoch vergleichbar ist, muss die höhere Gruppenelektro negativität des Thienyl-Rings für das Dimerisierungsphänomen bei **64** verantwortlich sein. Es wird deutlich, dass der elektronische Einfluss des Anions X einen wesentlichen Faktor bei der Ausbildung von aurophilen Wechselwirkungen zwischen L-Au-X-Molekülen darstellt. Da der Einfluss von L in **63** und **64** identisch ist, bestimmt X die Bildung (oder das Ausbleiben) von Dimeren. Auch bei **65** konnten wie bei **63** keine Gold-Schwefel-Wechselwirkungen beobachtet werden.

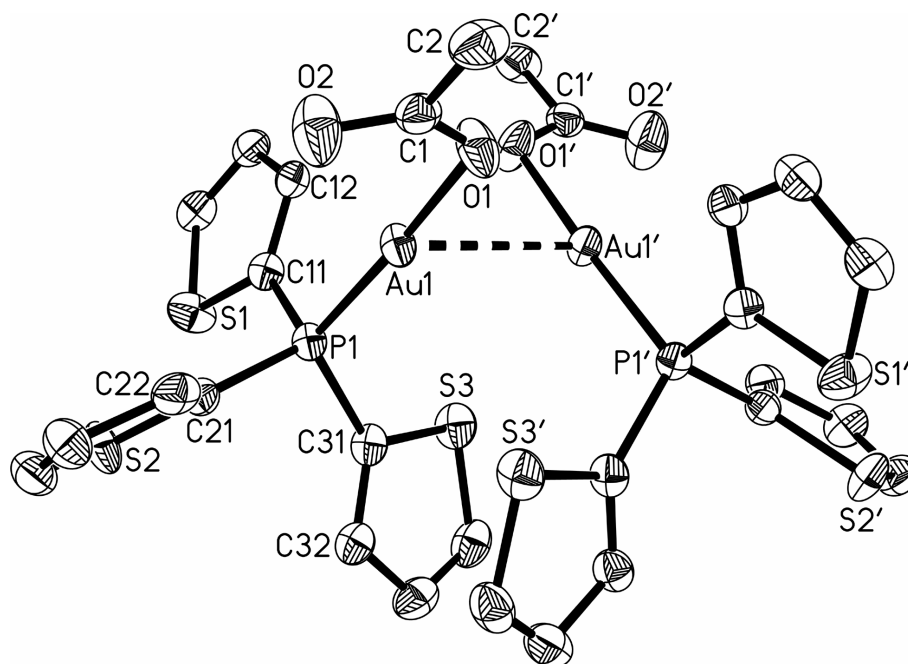


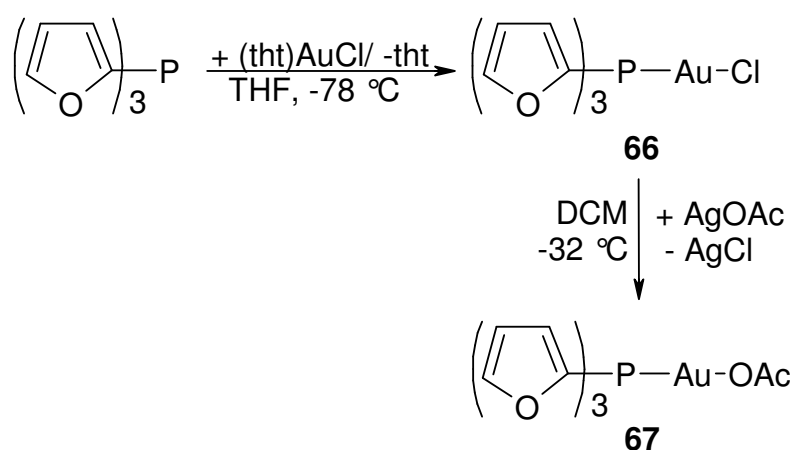
Abb. 69: Dimere in der Kristallstruktur von **64** (ohne Fehlordnung).

Tab. 36: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel und Torsionswinkel [°] von **64**.

Abstände		Bindungswinkel		Torsionswinkel	
P1-Au1	2.2170(8)	P1-Au1-O1	174.86(8)	P1-Au1-Au1'-P1'	100.6
Au1-O1	2.072(3)	P1-Au1-Au1'	97.00(2)	O1-Au1-Au1'-O1	102.1
Au1-Au1'	3.0136(2)	Au1-P1-C11	111.14(12)	Au1-P1-C11-S1	-172.27(18)
P1-C11	1.786(4)	Au1-P1-C21	108.66(11)	Au1-P1-C21-S2A	163.9(3)
P1-C21	1.794(3)	Au1-P1-C31	118.28(12)	Au1-P1-C31-S3	-70.3(2)
P1-C31	1.800(4)	C11-P1-C21	108.54(16)		
		C11-P1-C31	105.78(17)		
		C21-P1-C31	103.91(16)		

4.5.3 [Tri(2-furyl)phosphan]gold(I)-chlorid und -acetat, **66** und **67**

Darstellung der Komplexe: (fur₃P)AuCl, **66**, konnte in einer Ausbeute von 95 % aus (tht)AuCl und fur₃P hergestellt werden. Durch Kristallisation aus DCM/Pentan wurden farblose Kristalle erhalten. Das Chlorid konnte in einer Metathesereaktion mit Silberacetat in DCM bei -32 °C in mäßiger Ausbeute in das (fur₃P)AuOAc, **67**, überführt werden (56.5 %). Die dazu erforderliche Reaktionsdauer betrug eine Woche. Das Produkt ist weder in Substanz noch in Lösung stabil. Die Verbindung kann nicht in kristalliner Form erhalten werden, da bei der Entfernung des Lösungsmittels aus Lösungen von **67** klebrige Schäume zurückbleiben. Für diese konnten auch keine verlässlichen Elementaranalysen erhalten werden.

**Schema 15:** Synthese von **66** und **67**.

Das Arsen-analoge (fur₃As)AuCl konnte weder bei der Umsetzung von fur₃As mit (tht)AuCl noch mit HAuCl₄ erhalten werden.

Spektroskopische Charakterisierung: Die Identitäten der Verbindungen wurde durch ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, Elementaranalysen sowie Massenspektrometrie bestätigt. Die Protonen der Furylgruppen bilden ein ABCX-Spinsystem höherer Ordnung mit Resonanzen bei $\delta = 7.8$, 7.2 sowie 6.6 ppm. Dazu kommt für **67** bei $\delta = 1.97$ ppm das Singulett für die Wasserstoffatome des Acetations. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind für die Ringkohlenstoffatome von **66** und **67** vier Dubletts bei $\delta\text{C} = 150$, 141 , 125 und 112 ppm zu finden. Die Phosphorresonanz unterscheidet sich um 6.7 ppm und besitzt Werte von $\delta\text{P} = -28.52$ (**66**) und -35.26 ppm (**67**).

Im Massenspektrum von **66** liefert wieder das Cluster-Ion $[(\text{fur}_3\text{PAu})_2\text{Cl}]^{\oplus}$ das Signal höchster Masse mit $m/e = 893.1$ (31.62 %). Außerdem findet sich das Fragmente $[(\text{fur}_3\text{P})\text{Au}]^{\oplus}$ mit $m/e = 429.0$ (91.72 %) und als Basispeak das $[\text{fur}_2\text{P}]^{\oplus}$ -Kation mit $m/e = 164.9$. Bei **67** werden das Acetat-verbrückte Ion $[(\text{fur}_3\text{PAu})_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]^{\oplus}$ mit $m/e = 916.0$ (15.65 %) sowie die Spezies $[(\text{fur}_3\text{P})_2\text{Au}]^{\oplus}$ mit $m/e = 660.4$ (39.27 %) gefunden (Abb. 70). Mit hoher Intensität bzw. als Basispeak erscheinen wieder die Signale von $[(\text{fur}_3\text{P})\text{Au}]^{\oplus}$ mit $m/e = 428.7$ (97.57 %) und das $[\text{fur}_2\text{P}]^{\oplus}$ -Kation mit $m/e = 165.0$.

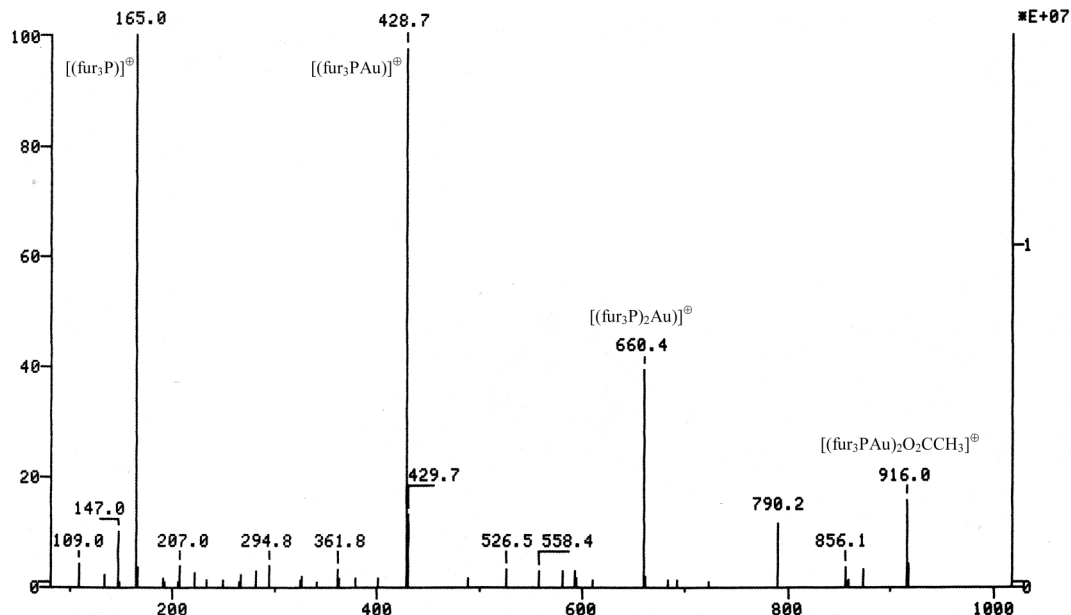


Abb. 70: Massenspektrum (FAB-Methode) von **67**.

Kristallstruktur: **66** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$ Molekülen in der Elementarzelle.^[369] Obwohl der Furan-Ring im Vergleich zur Thiophen-Einheit sterisch weniger anspruchsvoll ist, bildet **66** ebenso wie **63** monomere Einheiten ohne ersichtliche Tendenz zur Aggregation. Erwartungsgemäß ist das Goldatom linear koordiniert

[$\angle(\text{P1-Au1-Cl1}) = 178.12(4)^\circ$; $d(\text{Au1-P1}) = 2.2159(11) \text{ \AA}$, $d(\text{Au1-Cl1}) = 2.2864(11) \text{ \AA}$] und besitzt keine Sauerstoff-Kontakte. Im Gegensatz zum Thienyl-Substituenten des Phosphans in **63** und **64** ist die Furylgruppe in **66** nicht fehlgeordnet. Während **63** und **64** eine rein zufällige Orientierung der Heteroarylgruppen aufweisen, besitzt **66** nahezu Spiegelsymmetrie, wobei die Spiegelebene mit den Atomen Cl, Au und P den C11-Au-C21-Winkel halbiert. Die Diederwinkel $\angle(\text{Au-P-C11-C12})$, $\angle(\text{Au-P-C21-C22})$ und $\angle(\text{Au-P-C31-O3})$ betragen $-6.2(6)$, $+0.6(6)$ bzw. $1.9(4)^\circ$. Alle AuPC-Winkel sind größer [$111.90(16) - 114.56(15)^\circ$] und entsprechend alle CPC-Winkel kleiner [$103.3(2) - 107.3(2)^\circ$] als das Tetraederideal (Tab. 35).

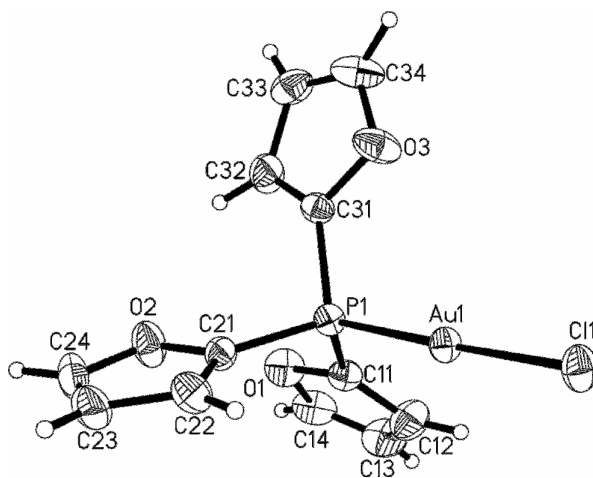


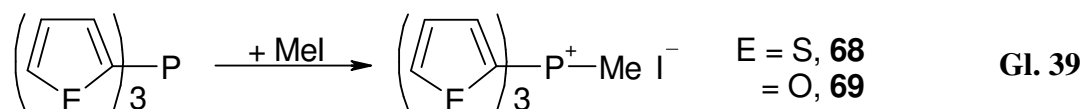
Abb. 71: Kristallstruktur von **66**.

4.5.4 Methyl-tri(2-thienyl)- und Methyl-tri(2-furyl)phosphonium-iodid, **68** und **69**

Die beiden Methyl-tri(heteroaryl)phosphonium-iodide wurden hergestellt, um Referenzdaten für die Konfiguration und die bevorzugte Konformation originärer, quartärer Phosphonium-Kationen zu erhalten.

Darstellung: Die Quaternierung von Tri(2-thienyl)phosphan mit einem Überschuss an Methyljodid in THF bei Raumtemperatur verlief mit einer Ausbeute von 94.4 % nahezu quantitativ (Gl. 39). Aus der Lösung fiel ein farbloser Niederschlag aus, der aus Aceton umkristallisiert farblose Kristalle ergab (Smp. $183 \text{ }^\circ\text{C}$).

Das Methyl-tri(2-furyl)phosphonium-iodid, **69**, konnte durch Quaternierung mit einem Überschuss an Methyljodid in siedendem Toluol hergestellt werden (Ausbeute: 76.1 %, Gl. 39). Durch Kristallisation aus ACN/Et₂O wurden hellbraune, stäbchenförmige Kristalle erhalten, die etwas überschüssiges Iod enthielten.



Spektroskopische Charakterisierung: Die Reinheit und Identität der Verbindungen war aus den Daten der ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, Elementaranalysen sowie Massenspektrometrie erkennbar. Im ^1H -NMR-Spektrum sind für die Protonen am Thienyl-Ring die drei Signalgruppen bei $\delta = 8.22$, 8.12 und 7.45 ppm (alle ABCX), für die Wasserstoffatome der Furylgruppe die breiten Signale bei $\delta = 7.99$, 7.78 und 7.73 ppm zu finden. Die Methylprotonen zeigen jeweils Dubletts bei $\delta = 3.34$ (**68**, $J = 13.86$ Hz) bzw. 3.09 ppm (**69**, $J = 15.09$ Hz). Die ^{13}C -Resonanzen der Heteroaryl-Ringe besitzen Werte von $\delta\text{C} = 142.36$, 139.52, 130.87, 119.43 ppm (**68**, alle d: $J = 12.46$, 5.71, 16.09, 119.12 Hz) bzw. $\delta\text{C} = 113.27$, 130.82, 130.84, 153.38 ppm (**69**, alle d: $J = 8.82$, 144.28, 23.36, 10.38 Hz). Die ^{13}C -Signale der Methylgruppen finden sich bei $\delta\text{C} = 16.43$ ppm (**68**, d: $J = 62.28$ Hz) und $\delta\text{C} = 9.35$ ppm (**69**, d: $J = 62.80$ Hz). Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren zeigen im Vergleich zu den freien Liganden starke Verschiebungen der Resonanzen in Richtung tiefes Feld: Die ^{31}P -NMR-Signale der Phosphonium-Zentren werden bei $\delta\text{P} = -4.53$ ppm (**68**) und $\delta\text{P} = -16.27$ ppm (**69**) detektiert, die des thi_3P bei $\delta\text{P} = -45.61$ ppm und des fur_3P bei $\delta\text{P} = -77.39$ ppm. In den Massenspektren (FAB-Methode) findet sich jeweils als intensivstes Signal der Kationenpeak mit $m/e = 294.7$ für **68** und $m/e = 247.1$ für **69**.

Kristallstrukturen: **68** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 4$ Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Kationen und Anionen (Abb. 72). Sowohl Bindungslängen als auch -winkel sind in den beiden Kationen sehr ähnlich. Wie die unterschiedliche Hybridisierung erwarten lässt, sind die P-C_{Me} -Bindungen signifikant länger als die P-C_{thi} -Bindungen.

Im Gegensatz zu den Komplexen **63** und **64** sind die Valenzwinkel am Phosphorzentrum alle nahe am Tetraederideal, was auf eine vollständige sp^3 -Hybridisierung des Phosphoratoms schließen lässt. Die Orientierung der Thienyl-Ringe der beiden Kationen ist wieder eher zufällig und ohne besondere Symmetrie.

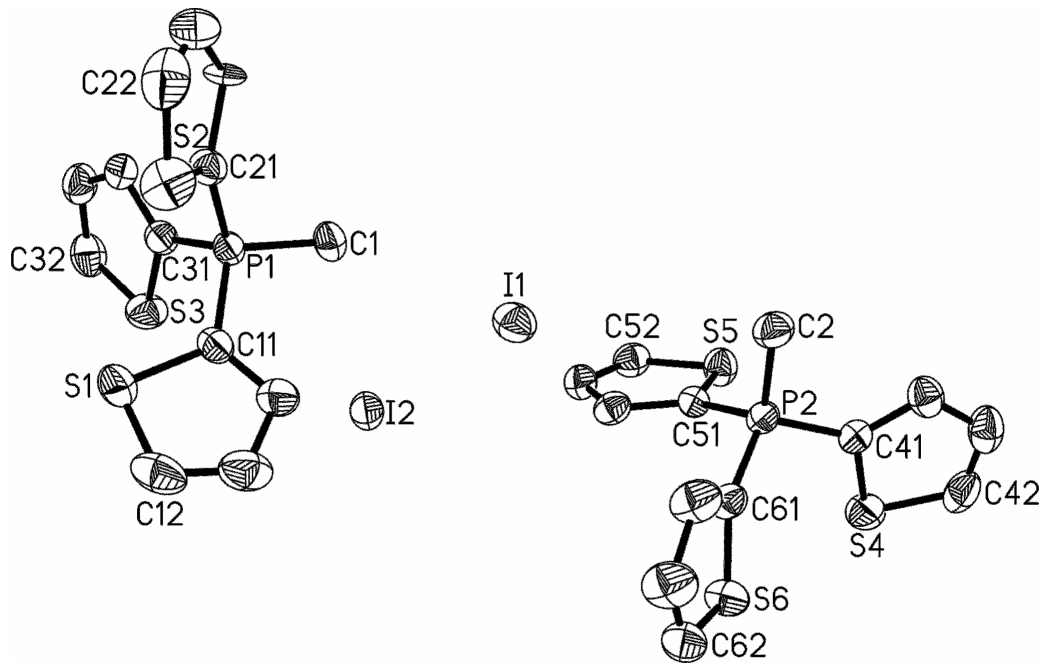


Abb. 72: Asymmetrische Einheit in der Kristallstruktur von **68**, Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

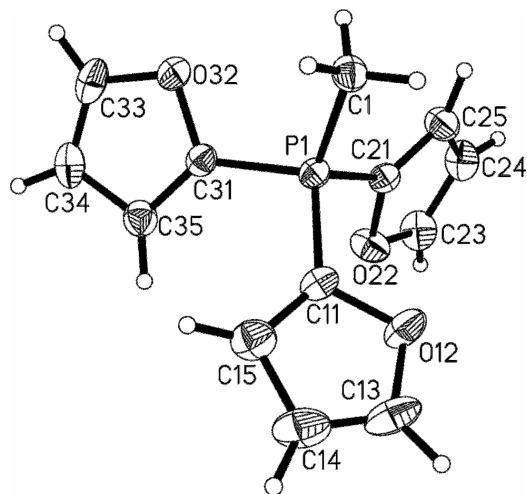


Abb. 73: Kation in der Kristallstruktur von **69**.

Tab. 37: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel und Torsionswinkel [°] von **69** und **68**.

Abstände (Y = O, S)	68, P1	68, P2	69
P1-C1/P2-C2	1.784(3)	1.784(3)	1.779(3)
P1-C11/P2-C41	1.764(4)	1.769(3)	1.763(3)
P1-C21/P2-C51	1.770(3)	1.763(3)	1.771(3)
P1-C31/P2-C61	1.770(3)	1.764(4)	1.762(3)
Bindungswinkel			
C1-P1-C11/C2-P2-C41	108.36(17)	108.46(17)	116.11(15)
C1-P1-C21/C2-P2-C51	109.53(16)	111.86(16)	107.55(14)
C1-P1-C31/C2-P2-C61	111.60(16)	108.73(18)	109.60(14)
C11-P1-C21/C41-P2-C51	109.69(16)	108.38(15)	107.41(14)
C11-P1-C31/C41-P2-C61	109.82(16)	112.08(16)	105.60(14)
C21-P1-C31/C51-P2-C61	107.83(15)	107.38(15)	110.52(13)
Torsionswinkel			
C1-P1-C11-Y1/C2-P2-C41-S4	-166.8(2)	-179.8(2)	-85.6(3) (O12)
C1-P1-C21-Y2/C2-P2-C51-S5	-125.1(2)	91.3(2)	176.8(2) (O22)
C1-P1-C31-Y3/C2-P2-C61-S6	76.1(3)	-169.9(2)	29.7(3) (O32)

64 kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4/ncc$ mit $Z = 16$ Formeleinheiten je Elementarzelle. Die Iodatome sind über drei Positionen fehlgeordnet, wobei die summierten Besetzungswahrscheinlichkeiten ein Kationen/Anionen-Verhältnis von 1/1.1 ergeben. Die CPC-Winkel besitzen Werte von $105.60(14)^\circ$ [für $\angle(C41-P1-C31)$] bis $116.11(15)^\circ$ [für $\angle(C1-P1-C11)$], woraus sich eine verzerrt-tetraedrische Konfiguration des Phosphorzentrums ergibt. Damit sind alle diese Winkel größer als im AuCl-Komplex, was auf einen stärkeren Akzeptorcharakter des Methyl-Kations im Vergleich zu AuCl schließen lässt. Die vier P-C-Bindungen sind alle sehr ähnlich [1.762(3)-1.779(3) Å]. Die Diederwinkel [$\angle(C11-P1-C21-O22) = 176.8(2)^\circ$, $\angle(C11-P1-C21-O22) = 51.2(3)^\circ$ und $\angle(C31-P1-C21-C25) = -63.5(2)^\circ$] deuten wieder eine Spiegelsymmetrie des Kations an, wobei die Abweichungen allerdings größer sind als im AuCl-Komplex **66**.

4.5.5 Fazit

Präparative Ergebnisse: Die beiden tertiären Heteroarylphosphane verhalten sich bei Komplex- und Quaternierungsreaktionen wie konventionelle Trialkyl- und Triarylphosphane. Auffällig ist die geringe Donorneigung des fur₃P, die auf die hohen Gruppenelektro negativität der Furyl-Reste zurückzuführen ist. Dies wird besonders deutlich bei (fur₃P)AuOAc, das schon bei RT rasch zerfällt. Mit der analogen Arsenverbindung fur₃As kann überhaupt keine Komplexbildung mit einer Gold(I)-Verbindung mehr festgestellt werden.

NMR-Spektroskopie: Im Gegensatz zu den Betrachtungen bei den Trivinylphosphan-Verbindungen kann bei den NMR- und Strukturdaten der Derivate von thi₃P und fur₃P ein klarer Zusammenhang mit den Akzeptorstärken festgestellt werden. Das gilt neben den chemischen Verschiebungen der Phosphorresonanzen auch für die Kopplungskonstanten ¹J_{CP} und die mittleren CPC-Winkel. Mit den Akzeptoreigenschaften der Komponenten steigt der s-Charakter der Orbitale der C-P-Bindungen und diese Umhybridisierung führt zu konsistenten Effekten: Die ³¹P-NMR-Signale werden in Richtung tiefes Feld verschoben, die Kopplungskonstanten ¹J_{CP} steigen an und die mittleren CPC-Valenzwinkel am Zentralatom weiten sich auf (Abb. 74 – Abb. 76).^[277]

Die starke Tieffeldverschiebung der ³¹P-NMR-Resonanz im Vergleich zu den Werten der freien Phosphane thi₃P (δP = -45.61 ppm) und fur₃P (δP = -77.39 ppm) ist beträchtlich und es ergeben sich für die Thienyl-Verbindungen *shift*-Differenzen von nicht weniger als 33.29 ((thi₃P)AuOAc, **64**), 38.68 (thi₃PNTosylat, **50**), 39.22 ((thi₃P)AuCl, **63**), 42.45 ([thi₄P]Br, **53**), 57.41 (thi₃PCl₂, **52**) und 50.14 ppm ([thi₃PMe]I, **68**), für die Furyl-Verbindungen 42.63 ((fur₃P)AuOAc, **67**), 49.37 ((fur₃P)AuCl, **66**), 50.29 (fur₃PNTosylat, **51**) und sogar 61.62 ppm ([fur₃PMe]I, **69**). Die Verbindung **52** scheint dabei ein Sonderfall darzustellen, da sie bei einem relativ hohen ³¹P-*shift* von 11.80 ppm eine sehr kleine Kopplungskonstante von ¹J_{CP} = 29.92 Hz aufweist. Insgesamt lässt sich für thi₃P- und fur₃P-Addukte grob folgende Reihenfolge der Akzeptorstärke aufstellen: Cl > thi > Me > AuCl ≈ AuOAc ≈ NTosylat.

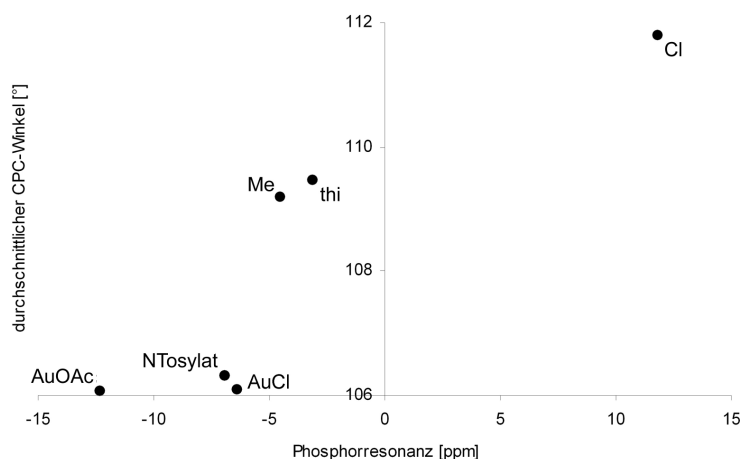


Abb. 74: Auftragung von $\overline{\varnothing}(\angle\text{CPC})$ vs. δP der thi₃P-Verbindungen.

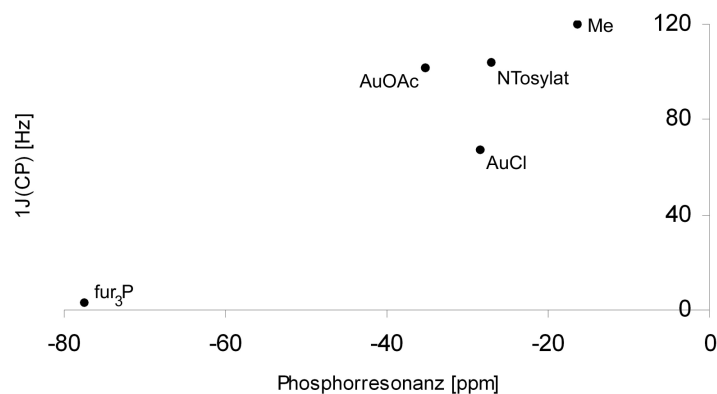


Abb. 75: Auftragung von ¹J_{CP} vs. δP der fur₃P-Verbindungen.

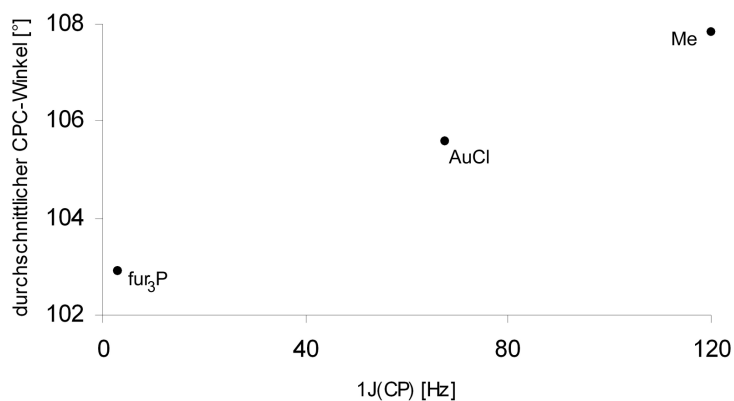


Abb. 76: Auftragung von $\overline{\varnothing}(\angle\text{CPC})$ vs. ¹J_{CP} der fur₃P-Verbindungen.

Aus den ³¹P-NMR-Daten der Gold-Komplexe wird unmittelbar klar, dass die Goldatome in den resultierenden 1:1 Komplexen L-Au-X exklusiv an die Phosphoratome gebunden sind. Weder in Lösung noch im Festkörper gibt es Hinweise auf S/O-Koordination oder auf homo-leptische Strukturen wie [L₂Au][⊕] [AuX₂]⁻.

Massenspektrometrie: Die Massenspektren der Goldkomplexe zeigen alle ähnliche Muster. Bei den Chloriden **61**, **63** und **66** werden jeweils die Digoldchloronium-Kationen $[(\text{LAu})_2\text{Cl}]^{\oplus}$ als die Ionen mit den höchsten Massen detektiert. Diese Beobachtung spiegelt die hohe Stabilität element-zentrierter Gold-Cluster des Typs $[\text{E}(\text{AuL})_n]^{\oplus}$ wider.^[299] Es ist bekannt, dass sich solche Kationen auch in Lösung direkt aus LAuCl und LAu^{\oplus} bilden. Sie weisen kleine AuClAu -Winkel und kurze Au-Au -Kontakten auf. Die neuen Ergebnisse zeigen, dass auch Arsane in der Lage sind, derartige Kationen zu stabilisieren. Bei $(\text{fur}_3\text{P})\text{AuOAc}$ wird ebenfalls ein zweikerniges Kation beobachtet, in dem ein Acetat-Anion die Brückenfunktion zwischen den Goldatomen einnimmt. Dafür gibt es noch keine präparativen Belege.

Kristallstrukturen: Aus einem Vergleich der zahlreichen Kristallstrukturen geht hervor, dass bei den Tri(heteroaryl)phosphan- und -arsan-Addukten keine Standardgeometrien zu identifizieren sind. Nur bei den freien Liganden $\text{fur}_3(\text{P/As})$ und dem Komplex $(\text{fur}_3\text{P})\text{AuCl}$ treten Regelmäßigkeit in der Orientierung der Fünfringe auf. In allen übrigen Fällen scheinen schon Packungseffekte auszureichen, um eine Verzerrung hervorzurufen.

Wegen einer geringeren Polarität und einer ausgeglicheneren Raumbeanspruchung neigen die Thienyl-Ringe im Gegensatz zu den Furyl-Ringen im Kristall auffällig stark zur Fehlordnung. Dabei kommt der Thienyl-Ring auf zwei Positionen zu liegen, die durch Rotation um 180° ineinander überführt werden können.

Bei den Gold-Komplexen liegen die Chloride **63**, **65** und **66** in den Festkörperstrukturen als monomere Einheiten vor. Nur beim Acetat **64** treten mit $d(\text{Au-Au}') = 3.0136(2) \text{ \AA}$ aurophile Wechselwirkungen auf. Es ist anzunehmen, dass bei **64** die verringerte Polarität und der geringere räumliche Anspruch ($\text{O} < \text{Cl}$) eine Assoziation begünstigen. Theoretische Berechnungen sagen für wenig polare Verbindungen LAuX eine verstärkte Wechselwirkung $\text{Au}^{\oplus}\text{Au}$ voraus.^[370]

Tab. 38: ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten aller dargestellten Hetero(aryl)phosphan/arsan- und -phosphonium-Verbindungen (δ in [ppm] und J in [Hz]).

		P	C2 ($^1J_{CP}$)	C3 ($^2J_{CP}$)	C4 ($^3J_{CP}$)	C5 ($^4J_{CP}$)	C3-H	C4-H	C5-H
$\text{thi}_3\text{P}^{[c]}$		-45.61	139.19 (22.6)	135.91 (26.9)	128.55 (8.4)	132.49 (1.4) ^[133]	7.32	7.00	7.48 ^[122]
$\text{thi}_3\text{PNTosylat}$		-6.93 ^[b]	139.37 (12.28)	135.86 (6.13)	128.74 (9.95)	130.10 (-) ^[c]	7.72	7.59	7.78 ^[c]
$[\text{thi}_3\text{PCl}]\text{Cl}^{[d]}$	50	11.80	134.07 (29.92)	137.14 (6.15)	130.17 (15.37)	138.96 (10.76)	7.97	7.27	7.98
$[\text{thi}_4\text{P}]\text{Br}^{[e]}$	52	-3.16	120.73 (119.9)	142.52 (6.7)	132.05 (16.6)	144.09 (12.5)	8.01	7.57	8.48
$(\text{thi}_3\text{P})\text{AuCl}^{[b]}$	53	-6.39	131.09 (74.2)	135.66 (5.2)	129.35 (14.3)	138.69 (14.8)	7.65	7.26	7.85
$(\text{thi}_3\text{P})\text{AuOAc}^{[b]}$	63	-12.32	131.04 (77.64)	135.61 (5.38)	129.30 (13.84)	138.73 (15.37)	7.66	7.26	7.85
$[\text{thi}_3\text{PMe}]\text{I}^{[c]}$	64	-4.53	119.11 (112.11)	139.52 (5.71)	130.87 (16.09)	142.36 (12.46)	8.12	7.45	8.22
$\text{thi}_3\text{As}^{[c]}$	68		138.28	134.46	127.82	131.13	7.35	7.16	7.59
$(\text{thi}_3\text{As})\text{AuCl}^{[c]}$	61		130.36	136.76	128.56	133.92	7.52	7.20	7.73
$\text{thi}_3\text{AsNTosylat}^{[c]}$	65		137.60	129.53	128.63	134.98	7.68	7.22	7.79
$\text{thi}_5\text{As}^{[b]}$	57		(-) ^[a]	134.09	128.81	135.99	7.63	7.29	7.83
$\text{fur}_3\text{P}^{[c]}$	59	-77.39	148.8 (3.04)	121.2 (25.5)	110.8 (6.5)	147.5 (2.77) ^[142]	6.79	6.38	7.64 ^[142]
$\text{fur}_3\text{PNTosylat}^{[c]}$	51	-27.10	140.57 (103.78)	126.53 (22.30)	111.67 (9.99)	149.98 (9.22)	7.35	6.55	7.70
$(\text{fur}_3\text{P})\text{AuCl}^{[b]}$	66	-28.52	141.55 (67.6)	125.54 (17.7)	112.04 (6.2)	150.53 (4.7)	7.21	6.57	7.82
$(\text{fur}_3\text{P})\text{AuOAc}^{[b]}$	67	-35.26	141.33 (101.73)	125.64 (25.95)	111.99 (9.34)	150.48 (6.75)	7.21	6.57	7.82
$[\text{fur}_3\text{PMe}]\text{I}^{[c]}$	69	-16.27	130.84 (119.9)	130.82 (23.36)	113.27 (10.38)	153.38 (8.82)	7.78	7.73	7.99
$\text{fur}_3\text{As}^{[c]}$	62		150.50	120.05	110.52	146.86	6.71	6.44	7.66
$\text{fur}_3\text{AsNTosylat}$	58		148.19	124.29	111.05	149.59 ^[c]	7.32	6.59	7.72 ^[c]
$\text{fur}_5\text{As}^{[c]}$	60		160.23	118.05	110.21	145.17	6.34	6.39	7.55

[a] – nicht detektiert; [b] – CD_2Cl_2 ; [c] – CDCl_3 ; [d] – $\text{d}_3\text{-ACN}$; [e] – D_3COD

5 Experimentalteil

5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Soweit erforderlich wurden alle Arbeiten unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer gereinigten Inertgasatmosphäre durchgeführt. Als Schutzgas diente von Sauerstoff- (BTS-Katalysator, Fa. BASF) und Wasserspuren (Molekularsieb 4 Å) befreiter Stickstoff. Bei Umsetzungen mit Goldverbindungen wurde zusätzlich unter Lichtausschluss gearbeitet. Die verwendeten Glasapparaturen wurden vor Gebrauch mit einem Heißluftfön ausgeheizt, mehrmals evakuiert und mit Inertgas gespült. Sämtliche Lösungsmittel wurden nach gängigen Verfahren getrocknet, destilliert, mit Stickstoff gesättigt und über Molekularsieb (4 Å) unter einer Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

5.2 Charakterisierung der Verbindungen

5.2.1 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Anorganisch-chemischen Instituts der Technischen Universität München durchgeführt. Die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffwerte wurden nach der Verbrennungsmethode, Phosphor und Arsen photometrisch und Halogenwerte potentiometrisch bestimmt.

5.2.2 Schmelzpunkte

Für die Bestimmung der Schmelzpunkte wurde ein digitales Schmelzpunktsbestimmungsgerät der Fa. Elektrothermal (Modell IA 9200) verwendet. Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

5.2.3 GC-MS-Analysen

Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden an einem Gerät der Firma Hewlett-Packard, Typ 5890 Serie II, mit dem angeschlossenen massenselektiven Detektor HP MS 5957 A durchgeführt. Die Ionisation erfolgte durch Elektronenstoß (EI) mit einer kinetischen Energie der Elektronen von 70 eV. Als Auswertesoftware kam das Windows-Programm *ChemStation* 3000 HP zum Einsatz.

5.2.4 Massenspektren

Die Massenspektren wurden zum einen bei den GC-MS-Analysen und zum anderen mittels der *Fast Atom Bombardement*- (FAB, Lösungsmittel: 4-Nitrobenzylalkohol) oder der *Chemical Ionisation*-Methode (CI) mit einem Spektrometer der Fa. Varian (MAT 112 S bzw. 311 A) erhalten.

5.2.5 Röntgenstrukturanalysen

Geeignete Einkristalle wurden mit einem Tropfen inerten Perfluorpolyethers an einem Glasfaden auf dem Goniometerkopf des Diffraktometers fixiert.^[371]

Die Datensammlung zur Kristallstrukturbestimmung erfolgte auf einem DIP 2020-Diffraktometer (Enraf-Nonius) mit einem *Image-Plate*-Detektor. Das Gerät verfügt über einen Graphit-Monochromator und arbeitet mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Die Strukturlösungen erfolgten mit direkten Methoden (SHELXTL^[372]), die Vervollständigung der Strukturmodelle mit Differenz-Fourier-Analysen. Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen (SHELXL-97^[373]), Wasserstoffatome mit isotropen thermischen Auslenkungsparametern nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert. Die Moleküldarstellungen mit thermischen Ellipsoiden (SHELXTL^[372]) geben – wenn nicht anders angegeben – eine 50 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome an. Wasserstoffatome sind als Kugeln willkürlicher Radien abgebildet.

5.2.6 Kernresonanzspektren

Die NMR-Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln aufgenommen. C_6D_6 und d_8 -THF wurde mit Na/K-Legierung getrocknet, destilliert und über Molekularsieb aufbewahrt. Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt gemäß der δ -Konvention in ppm, Signale mit negativem Vorzeichen sind bezüglich des Standards hochfeldverschoben. Als Standard für die 1H - und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren diente das Restsignal des deuterierten Lösungsmittels als interne Referenz bezogen auf Tetramethylsilan, für die $^{31}P\{^1H\}$ -, $^{11}B\{^1H\}$ - und $^{19}F\{^1H\}$ -NMR-Spektren wurde 85 %ige wässrige Phosphorsäure, $(Et_2O)BF_3$ bzw. CFC_3 als externer Standard verwendet.

Kopplungskonstanten sind ohne Berücksichtigung des Vorzeichens in Hz angegeben. Für die Kopplungsmuster werden die üblichen Symbole verwendet (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett, br = breit).

Soweit nicht anders angegeben betrug die Messtemperatur 20 °C. Zur Aufnahme der Spektren standen folgende Geräte zur Verfügung.

1H -NMR:	JEOL JNM-GX-270 (Messfrequenz 270.17 MHz) JEOL JNM-GX-400 (Messfrequenz 399.78 MHz)
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR:	JEOL JNM-GX-270 (Messfrequenz 67.94 MHz) JEOL JNM-GX-400 (Messfrequenz 100.54 MHz)
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR:	JEOL JNM-GX-270 (Messfrequenz 109.37 MHz) JEOL JNM-GX-400 (Messfrequenz 161.84 MHz)
$^{11}B\{^1H\}$ -NMR:	JEOL JNM-GX-270 (Messfrequenz 86.7 MHz) JEOL JNM-GX-400 (Messfrequenz 128.3 MHz)
$^{19}F\{^1H\}$ -NMR:	JEOL JNM-GX-400 (Messfrequenz 376.40 MHz)

5.3 Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach den angegebenen Literaturvorschriften hergestellt: 5-Phosphonia-spiro[4.4]nonan-iodid und -pikrat^[77], Bortriiodid,^[374] Vinylolithium^[108] und (Tetrahydrothiophen)gold(I)-chlorid.^[375]

Trivinylarsan^[32] wurde nicht isoliert, sondern als THF-Lösung verwendet, die durch Kondensation der flüchtigen Bestandteile der Grignard-Reaktion erhalten wird.

Silberpikrat wurde aus Ag_2O und Pikrinsäure in Methanol dargestellt und aus Methanol umkristallisiert.

Triphenylphosphit wurde mit Natronlauge (5 %), destilliertem, entgastem Wasser und gesättigter NaCl-Lösung ausgeschüttelt und anschließend destilliert.

Alle anderen Ausgangsverbindungen waren im Handel oder im Chemikalienlager der TU München erhältlich und wurden bei Bedarf nach den gängigen Methoden getrocknet.

Achtung: Beim Entwässern von Chloramin T vorsichtig und nur kurz erwärmen. Wird über einen längeren Zeitraum erhitzt, explodiert trotz gegenteiliger Behauptung Chloramin T schon ab 135 °C!!!

5.4 Darstellungen und Umsetzungen

5.4.1 5-Phosponia-spiro[4.4]nonan-benzoat, **13**

5-Phosponia-spiro[4.4]nonan-iodid (0.30 g, 1.1 mmol) wird mit Silber(I)benzoat (0.25 g, 1.1 mmol) in Methanol (50 mL) bei RT unter Lichtausschluss 5 h gerührt. Der AgI-Niederschlag wird durch Filtration entfernt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck erhält man ein farbloses Pulver. Kristallisation aus feuchtem Chloroform liefert Kristalle des Monohydrats in einer für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Qualität.

Ausbeute: 0.29 g (98 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O , RT): $\delta = 71.7$ (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O , RT): $\delta = 175.1$ (s, $-\text{CO}_2$),
 135.9 (s, C_{ipso}),
 131.5 (s, C_{para}),
 128.9 (s, C_{ortho}),
 128.4 (s, C_{meta}),
 25.3 (d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 5.7$ Hz, $\text{C}_{2/3/7/8}$),
 22.5 (d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 46.2$ Hz, $\text{C}_{1/4/6/9}$).

^1H -NMR (D_2O , RT): $\delta = 7.43$ - 7.90 (m, $\text{H}_{\text{Benzoat}}$, 5 H),
 2.33 (d, $^2\text{J}_{\text{HP}} = 7.2$ Hz, $\text{C}_{1/4/6/9}$ -H, 8 H),
 2.03 (d, $^3\text{J}_{\text{HP}} = 18.3$ Hz, $\text{C}_{2/3/7/8}$ -H, 8 H).

5.4.2 5-Azonia-spiro[4.4]nonan-bromid, **14**

Die Verbindung wird nach einer modifizierten Literaturvorschrift dargestellt.^[65] KOH (56.0 g, 1 mol), Wasser (760 mL), Pyrrolidin (71.0 g, 1 mol) und 1,4-Dibrombutan (135.9 g, 1 mol) werden für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wird der größte Teil des Wassers unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Die zurückbleibende Lösung wird vom entstandenen Niederschlag abfiltriert und mit soviel KOH versetzt, dass sich eine zweite, ölige Phase bildet. Nach der Phasentrennung wird die ölige entnommen, in CHCl_3 gelöst und über MgSO_4 getrocknet. Nach der Filtration wird das Produkt mit Et_2O gefällt und durch nochmaliges Filtrie-

ren isoliert. 5-Azonia-spiro[4.4]nonan-bromid ist sehr hygroskopisch und sollte daher in einem geschlossenen Gefäß unter Stickstoff gelagert werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhält man aus ACN/Et₂O.

<i>Ausbeute:</i>	177.27 g (86 %).
<i>Schmelzpunkt:</i>	273 °C.
¹³ C{ ¹ H}-NMR (CDCl ₃ , RT):	δ = 62.92 (s, C _{1/4/6/9}), 22.11 (s, C _{2/3/7/8}).
¹ H-NMR (CDCl ₃ , RT):	δ = 3.79 (AA'BB', C _{1/4/6/9} -H, 8 H), 2.22 (AA'BB', C _{2/3/7/8} -H, 8 H).
<i>MS(FAB):</i>	<i>m/e</i> = 126.1 [M] [⊕] , 100 %.
<i>Elementaranalyse:</i>	C ₈ H ₁₆ NBr (206.13 g/mol), ber.: C 46.62 H 7.82 N 6.80 Br 38.76, gef.: C 47.04 H 7.92 N 6.96 Br 37.87.

5.4.3 5-Azonia-spiro[4.4]nonan-pikrat, 15

Zu einer Lösung von **14** (1.0 g, 5.0 mmol) in Ethanol (10 mL) gibt man eine Lösung von Pikrinsäure (2.5 g, 11 mmol) in Ethanol (10 mL), wobei sich augenblicklich ein gelber Niederschlag bildet. Nach dem Abfiltrieren wird das Produkt mit Ethanol gewaschen und in CHCl₃ gelöst. Einen für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristall erhält man durch Überschichten der Lösung mit Et₂O. Das Salz ist nicht hygroskopisch.

<i>Ausbeute:</i>	1.63 g (92 %).
<i>Schmelzpunkt:</i>	230 °C (Zersetzung).
¹³ C{ ¹ H}-NMR (<i>d</i> ₆ -Aceton, RT):	δ = 162.21 (s, C _{1Pik}), 143.48 (s, C _{2/6Pik}), 125.85 (s, C _{3/5Pik}), Signal für C _{4Pik} nicht detektiert, 63.68 (s, C _{1/4/6/9}), 22.87 (s, C _{2/3/7/8}).
¹ H-NMR (CD ₂ Cl ₂ , RT):	δ = 8.76 (s, C _{Pik} -H, 2 H), 3.79 (AA'BB', C _{1/4/6/9} -H, 8 H), 2.26 (AA'BB', C _{2/3/7/8} -H, 8 H)

<i>MS(FAB):</i>	$m/e = 126.0 \quad [M]^{\oplus}, 100 \%$.
<i>Elementaranalyse:</i>	$C_{14}H_{18}N_4O_7$ (354.32 g/mol), ber.: C 47.46 H 5.08 N 15.82, gef.: C 46.80 H 5.21 N 15.27.

5.4.4 5-Sila-spiro[4.4]nonan

Magnesium (4.52 g, 200 mmol) und $SiCl_4$ (6.30 g, 37.1 mmol) werden in THF (100 mL) vorgelegt. 1,4-Dibrombutan (20.0 g, 92.7 mmol), ebenfalls in THF (140 mL) gelöst, wird langsam zugetropft, worauf das Lösungsmittel zu sieden beginnt. Danach wird das Reaktionsgemisch noch für 2.5 h unter Rückfluss erhitzt, wobei sich eine dunkelbraune Lösung und ein dunkelbrauner Feststoff bilden. Nach dem Abkühlen gibt man Wasser hinzu und extrahiert die wässrige Phase mit Et_2O . Die organische Phase wird über $CaCl_2$ getrocknet. Das Produkt kann durch Destillation im Hochvakuum isoliert werden.

<i>Summenformel:</i>	$C_8H_{16}Si$ (140.30 g/mol).
<i>Ausbeute:</i>	3.75 g (72 %).
<i>Siedepunkt:</i>	64 °C (0.9 mbar).
$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (DEPT, $CDCl_3$, RT):	$\delta = 33.95$ (s).
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, RT):	$\delta = 27.44$ (s, $C_{2/3/7/8}$), 11.81 (s, $C_{1/4/6/9}$).
1H -NMR ($CDCl_3$, RT):	$\delta = 1.58$ ((AA'BB') $_2X$, $C_{2/3/7/8}$ -H, 8 H), 0.63 (dt, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, $^2J_{HSi} = 3.2$ Hz, $C_{1/4/6/9}$ -H, 8 H).
<i>MS(EI):</i>	$m/e = 140$ ($[M]^{\oplus}$), 112 ($[M-C_2H_4]^{\oplus}$, 100 %), 84 ($[M-2C_2H_4]^{\oplus}$), 56 ($[M-3C_2H_4]^{\oplus}$).

5.4.5 Trivinylphosphan, 16

Vinylmagnesiumchlorid (600 mL, 1.7 M in THF, 1.02 mol) wird mit THF (200 mL) verdünnt und auf -78 °C abgekühlt. Anschließend wird in THF (200 mL) gelöstes $P(OPh)_3$ (62.6 mL, 74.5 g, 0.24 mol) langsam zugetropft und über Nacht bei RT gerührt. Das Produkt wird zusammen mit dem Lösungsmittel abkondensiert und das THF über eine Vigreux-Kolonnen bei

einer Ölbadtemperatur von 80 °C destillativ entfernt. Der Rückstand wird fraktionierend destilliert, wobei das Produkt als farblose Flüssigkeit bei 116 °C übergeht.

Ausbeute: 9.03 g (30 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, RT): $\delta = -19.01$ (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , RT): $\delta = 127.2$ (d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 22.8$ Hz, C1),
136.9 (d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 13.0$ Hz, C2).

^1H -NMR (C_6D_6 , RT): $\delta = 6.2$ (ddd, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 11.9$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 11.9$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 18.56$ Hz, C1-H, 3 H),
5.7 (ddd, $^2\text{J}_{\text{HH}} = 1.73$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 11.88$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HP}} = 30.93$ Hz, C2-H_E, 3 H),
5.56 (ddd, $^2\text{J}_{\text{HH}} = 1.73$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 18.56$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HP}} = 14.10$ Hz, C2-H_Z, 3 H).

5.4.6 Methyl-trivinylphosphonium-iodid, **18**

Zu Vi_3P (0.50 g, 4.1 mmol), in THF (10 mL) gelöst, wird ein Überschuss an MeI (1 mL) gegeben. Innerhalb kurzer Zeit entsteht ein flockiger, weißer Niederschlag. Das Lösungsmittel wird durch Filtration entfernt, der Rückstand einmal mit THF (5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. $[\text{MeVi}_3\text{P}]\text{I}$ löst sich gut in CHCl_3 , schlecht in DCM und nicht in Kohlenwasserstoffen und Ethern.

Ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall kann durch Überschichten einer Lösung von **18** in CHCl_3 mit Et_2O oder Pentan erhalten werden. Die kristalline Verbindung enthält pro Phosphonium-Ion ein Molekül CHCl_3 .

Ausbeute: 0.96 g (92 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT): $\delta = 12.21$ (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT): $\delta = 143.0$ (s, C2),
118.3 (d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 82.01$ Hz, C1),
8.6 (d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 59.17$ Hz, Me).

^1H -NMR (CDCl_3 , RT): $\delta = 6.45$ -6.98 (ABCX, C1/2-H, 9 H),
2.53 (d, $^2\text{J}_{\text{HP}} = 14.25$ Hz, Me, 3 H).

MS(FAB): $m/e = 126.9$ $[\text{M}]^{\oplus}$, 100 %.

<i>Elementaranalyse:</i>	$C_7H_{12}PI$ (254.05 g/mol),
(lösungsmittelfrei)	ber.: C 33.09 H 4.76 P 12.19 I 49.95, gef.: C 33.12 H 4.77 P 11.76 I 53.02.
lösungsmittelhaltig:	ber.: C 25.73 H 3.51 P 8.29 Cl 28.48,
(ein Molekül $CHCl_3$)	gef.: C 25.84 H 3.56 P 8.31 Cl 26.45.

5.4.7 Umsetzung von Trivinylphosphan mit Ethyliodid

Zu einer auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von EtI (3 mL) in THF (10 mL) wird unter Rühren langsam eine Lösung von Vi_3P (0.5 g, 4.5 mmol) in THF (10 mL) getropft. Es bildet sich ein weißer Niederschlag, der filtriert, mit THF gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Das Produkt ist in allen gängigen organischen Lösungsmitteln und Wasser unlöslich.

<i>Elementaranalyse:</i>	$[C_7H_{12}PI]_n$,
	ber.: C 35.84 H 5.26 P 11.55 I 47.34, gef.: C 36.68 H 5.92 P 11.53 I 42.21.

5.4.8 Umsetzung von Trivinylphosphan mit Ethyltrifluormethansulfonat, **19**

Zu einer Lösung von EtTf (0.8 g, 4.5 mmol) in Hexan (5 mL) wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren eine Lösung von Vi_3P (0.5 g, 4.5 mmol) in THF (5 mL) getropft. Nachdem sich die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt hat, entsteht langsam ein gelber Niederschlag. Die Reaktionsmischung wird 20 h gerührt, vom Produkt abfiltriert und dieses mit THF (10 mL) gewaschen. $[EtVi_3P]O_3SCF_3$, **19**, kann mit ACN aus dem polymeren Produkt extrahiert werden.

Analytische Daten von **19**:

<i>Ausbeute:</i>	30 mg (2 %).
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT):	$\delta = 17.6$ (s).
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT):	$\delta = 144.4$ (s, $C2_{Vi}$),
	121.2 (q, $^1J_{CF} = 320.56$ Hz, CF_3),
	116.6 (d, $^1J_{CP} = 81.5$ Hz, $C1_{Vi}$),
	15.7 (d, $^1J_{CP} = 55.3$ Hz, $C1_{Et}$),
	5.7 (d, $^2J_{CP} = 4.6$ Hz, $C2_{Et}$).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 6.8$ (ddd, $^2\text{J}_{\text{HH}} = 1.1$, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 11.4$, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 47.2$ Hz, $\text{C2}_{\text{Vi-H}}$, 3 H),
6.4-6.6 (m, $\text{C1}_{\text{Vi-}}$ und $\text{C2}_{\text{Vi-H}}$, 6 H),
2.5 (dq, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 15.2$, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $\text{C1}_{\text{Et-H}}$, 2 H),
1.3 (dt, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 20.5$, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $\text{C2}_{\text{Et-H}}$, 3 H).

MS(FAB): $m/e = 141$ $[\text{M}]^{\oplus}$, 100 %.

Elementaranalyse: für den polymeren Rückstand, $[\text{C}_9\text{H}_{14}\text{F}_3\text{O}_3\text{PS}]_n$,
ber.: C 37.24 H 4.86 P 10.67 S 11.05,
gef.: C 37.35 H 5.19 P 10.26 S 11.09.

5.4.9 Umsetzung von Trivinylphosphan mit Benzylbromid

Zu einer Lösung von Vi_3P (0.5 g, 4.5 mmol) in THF (10 mL) wird unter Rühren ein Überschuss an BzBr (3 mL) gegeben. Innerhalb einer Stunde fällt das Produkt aus der Lösung aus. Der weiße Niederschlag wird filtriert, mit THF gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt ist in organischen Lösungsmitteln und Wasser unlöslich.

Elementaranalyse: $[\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{PBr}]_n$,
ber.: C 55.15 H 5.70 P 10.94 Br 28.22,
gef.: C 53.39 H 5.91 P 10.78 Br 26.69.

5.4.10 Methyl-trivinylarsonium-iodid, 20

Die Verbindung wird entsprechend Vorschrift [32] dargestellt.

Neue analytische Daten:

Sublimationspunkt: 154 °C.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT): $\delta = 143.0$ (s, C2),
118.3 (s, C1),
8.6 (s, Me).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , RT): $\delta = 6.72$ (dd, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 11.4$, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 18.0$ Hz, C1-H, 3 H),
6.65 (d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 10.8$ Hz, C2-H, 3 H),
6.29 (d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 18.0$ Hz, C2-H, 3 H), 2.20 (s, Me, 3 H).

MS(FAB): $m/e = 170.8$ $[M]^{\oplus}$, 100 %.

5.4.11 Ethyl-trivinylarsonium-iodid, 21

Die Verbindung wird entsprechend Vorschrift [32] dargestellt.

Neue analytische Daten:

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, RT): $\delta = 139.70$ (s, $C2_{Vi}$),
 120.32 (s, $C1_{Vi}$),
 21.39 (s, $C1_{Et}$),
 7.90 (s, $C2_{Et}$).

1H -NMR ($CDCl_3$, RT): $\delta = 6.97$ (dd, $^3J_{HH} = 11.38$, $^3J_{HH} = 18.56$ Hz, $C1_{Vi}$ -H, 3 H),
 6.64 (d, $^3J_{HH} = 11.62$ Hz, $C2_{Vi}$ -H, 3 H),
 6.29 (d, $^3J_{HH} = 18.56$ Hz, $C2_{Vi}$ -H, 3 H),
 3.20 (q, $^3J_{HH} = 7.67$ Hz, Me, 3 H),
 1.40 (t, $^3J_{HH} = 7.67$ Hz, $C2_{Et}$ -H, 3 H).

MS(FAB): $m/e = 184.9$ $[M]^{\oplus}$, 100%,
 170.9 $[M-CH_2]^{\oplus}$, 18 %.

5.4.12 Benzyl-trivinylarsonium-bromid, 22

Eine Lösung von Vi_3As in THF (50 mL) wird mit einem Überschuss an BzBr (5 mL) versetzt. Nach zwei Wochen bilden sich weiße Nadeln. Das Produkt wird durch Zugabe von Pentan vollständig gefällt, filtriert und mit Pentan gewaschen. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhält man durch Kristallisation aus $CHCl_3/Et_2O$. Die Ausbeute ist quantitativ.

Schmelzpunkt: 121.5 °C.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, RT): $\delta = 139.4$ (s, $C2_{Vi}$),
 130.3, 129.1, 128.8, 128.5 (alle s, Ph),
 120.6 (s, $C1_{Vi}$),
 34.6 (s, benzyl- CH_2).

1H -NMR ($CDCl_3$, RT): $\delta = 7.45$ -7.47 (m, C_{ortho} -H, 2 H),
 7.24-7.27 (m, $C_{meta/para}$ -H, 3 H),

6.95 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 11.72$ Hz, $^1J_{\text{HH}} = 18.67$ Hz, C1_{Vi}-H, 3 H),
 6.49 (d, $^3J_{\text{HH}} = 11.71$ Hz, C2_{Vi}-H, 3 H),
 6.10 (d, $^3J_{\text{HH}} = 18.67$ Hz, C2_{Vi}-H, 3 H),
 4.83 (s, benzyl-CH₂, 2 H).

MS(FAB): $m/e = 247.1$ [M][⊕], 100%,
 128.9 [Vi₂As][⊕], 3.3%,
 117.0 [MeViAs][⊕], 6.0%.

Elementaranalyse: C₁₃H₁₆AsBr (327.09 g/mol),
 ber.: C 46.74 H 4.93 Br 24.43,
 gef.: C 46.66 H 5.01 Br 24.69.

5.4.13 Reaktion von Methyl-trivinylphosphonium-iodid mit Methanol, **23a-c**

[MeVi₃P]I (20 mg, 0.08 mmol) wird in ein NMR-Rohr eingewogen und in d₄-Methanol (0.4 mL) gelöst. In regelmäßigen Abständen werden ³¹P{¹H}- und ¹H-NMR-Messungen durchgeführt. Die relativen Konzentrationen der Additionsprodukte werden anhand der Intensitäten der ¹H-Signale der Methylenprotonen ermittelt.

Summenformeln: **23a:** C₈H₁₆POI (286.09), [23a][⊕]: C₈H₁₆P O (159.19).
23b: C₉H₂₀PO₂I (318.13), [23b][⊕]: C₉H₂₀P O₂ (191.23).
23c: C₁₀H₂₄PO₃I (350.17), [23c][⊕]: C₁₀H₂₄P O₃ (223.27).

Analytische Daten für **23a:**

³¹P{¹H}-NMR (D₃COD, RT): δ = 19.0 (s).

¹H-NMR (D₃COD, RT): δ = 2.15 (d, $^2J_{\text{HP}} = 14.64$ Hz, Me, 3 H).

MS(FAB): $m/e = 159.0$ [M][⊕].

Analytische Daten für **23b:**

³¹P{¹H}-NMR (D₃COD, RT): δ = 26.0 (s).

¹H-NMR (D₃COD, RT): δ = 2.04 (d, $^2J_{\text{HP}} = 14.68$ Hz, Me, 3 H).

MS(FAB): $m/e = 191.0$ [M][⊕].

Analytische Daten für **23c**:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($D_3\text{COD}$, RT): $\delta = 33.6$ (s).

^1H -NMR ($D_3\text{COD}$, RT): $\delta = 1.91$ (d, $^2\text{J}_{\text{HP}} = 14.64$ Hz, Me, 3 H).

5.4.14 Tri(2-methoxyethyl)-methylphosphonium iodid, **23c**

[MeVi₃P]I (0.50 g, 2.0 mmol) und NaOMe (50 mg, 0.9 mmol) werden in Methanol (20 mL) gelöst. Nach 12 h Rühren bei RT wird mit wässrigem HI (67%, 0.06 mL) neutralisiert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das zurückbleibende, gelbe Öl wird mit einem Gemisch aus ACN und Et₂O (1:3) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.60 g (85 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT): $\delta = 33.7$ (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT): $\delta = 65.3$ (d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 7.80$ Hz, C2),

58.8 (s, OMe),

23.5 (d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 50.7$ Hz, C1),

7.4 (d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 51.9$ Hz, Me).

^1H -NMR (CDCl_3 , RT): $\delta = 3.68$ (dt, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 5.94$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HP}} = 20.29$ Hz, C2-H, 6 H),

3.24 (s, OMe, 9 H),

2.71 (dt, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 5.94$ Hz, $^2\text{J}_{\text{HP}} = 13.11$ Hz, C1-H, 6 H),

1.97 (d, $^2\text{J}_{\text{HP}} = 14.35$ Hz, Me, 3 H).

MS(FAB): $m/e = 223.1$ [M][⊕], 100 %,

191.1 [M-MeOH][⊕], 14.7 %,

159.1 [M-2MeOH][⊕], 1.4 %.

Elementaranalyse: C₁₀H₂₄IO₃P (350.18 g/mol),

ber.: C 34.30 H 6.91 I 36.24 P 8.85,

gef.: C 33.92 H 6.91 I 35.83 P 8.37.

5.4.15 Tri(2-methoxyethyl)phosphan, **30** und 1,1,2,2-Tetra(2-methoxyethyl)diphosphan, **31**

Die Verbindungen werden nach einer Literaturvorschrift hergestellt und durch fraktionierende Destillation getrennt.^[275]

Analytische Daten für **30**:

Summenformel: C₉H₂₁O₃P (208.24 g/mol).

Ausbeute: 2.05 g (9 %).

Siedepunkt: 86 °C (0.9 mbar).

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, RT): δ = -38.38 (s).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, RT): δ = 71.02 (d, ²J_{CP} = 19.7 Hz, C2),
58.14 (s, Me),
28.83 (d, ¹J_{CP} = 14.5 Hz, C1).

¹H-NMR (C₆D₆, RT): δ = 3.4 (dt, ³J_{HH} = 7.2 Hz, ³J_{HP} = 9.4 Hz, C2-H, 6 H),
3.1 (s, Me, 9 H),
1.7 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, C1-H, 6 H).

MS(EI): *m/e* = 208 [M][⊕], 176 [M-MeOH][⊕], 150 [(MeOCH₂CH₂)₂PH][⊕], 90 [MeOCH₂CH₂P][⊕].

Analytische Daten für **31**:

Summenformel: C₁₂H₂₈O₄P₂ (298.15 g/mol).

Ausbeute: 8.46 g (25 %).

Siedepunkt: 120 °C (0.9 mbar).

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, RT): δ = -49.08(s).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, RT): δ = 71.43 (t, ²J_{CP} = 14.0 Hz, C2),
58.13 (s, Me),
25.63 (t, ¹J_{CP} = 4.7 Hz, C1).

¹H-NMR (C₆D₆, RT): δ = 3.45-3.48 (m, C2-H, 6 H),
3.07 (s, Me, 9 H),
1.89-1.92 (m, C1-H, 6 H).

MS(EI): $m/e = 298$ $[M]^{\oplus}$, 240 $[(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{PPH}]^{\oplus}$, 181 $[(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{PPH}_2]^{\oplus}$, 151 $[(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2)\text{PH}_2]^{\oplus}$, 124 $[(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2)\text{HPPH}_2]^{\oplus}$, 93 $[(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2)\text{PH}_3]^{\oplus}$.

5.4.16 Di(2-acetoxyethyl)-cyclohexylphosphan, **32**

32 wird nach einer modifizierten Patentvorschrift hergestellt.^[41] In einem ausgeheizten 250 mL Kolben werden Cyclohexylphosphan (5,0 g, 43.5 mmol), Vinylacetat (7.5 g, 87 mmol) und AIBN (5 mg, 3 mmol) in Hexan (25 mL) vorgelegt. Die Mischung wird gerührt und bei Raumtemperatur 8 h mit UV-Licht ($\lambda = 254$ nm) bestrahlt. Danach wird das Hexan im Hochvakuum entfernt. Das Produkt bleibt als farbloses Öl im Kolben zurück. Es ist nicht destillierbar, da ein Erwärmen zur Polymerisation der generierten Doppelbindungen führt. Bei -32 °C ist **32** einige Monate haltbar.

Summenformel: $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{P}$ (288.32 g/mol).

Ausbeute: 12.2 g (97.3 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , RT): $\delta = -28.55$ (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , RT): $\delta = 169.93$ (s, $-\text{CO}_2$),
 62.59 (d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 24.39$ Hz, $\text{C}_{2\text{AOE}}$),
 35.19 (d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 10.90$ Hz, $\text{C}_{1\text{Hex}}$),
 29.29 (d, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 12.46$ Hz, $\text{C}_{3\text{Hex}}$),
 27.19 (d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 9.86$ Hz, $\text{C}_{2\text{Hex}}$),
 26.61 (s, $\text{C}_{4\text{Hex}}$),
 24.29 (d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 18.17$ Hz, $\text{C}_{1\text{AOE}}$),
 20.54 (s, OMe).

^1H -NMR (C_6D_6 , RT): $\delta = 4.14$ (ABX, $\text{C}_{2\text{AOE}}\text{-H}$, 4 H),
 1.72 (s, OMe, 6 H),
 1.02-1.65 (m, $\text{C}_{2\text{Hex}}\text{-H}$ und $\text{C}_{1\text{AOE}}\text{-H}$, 15 H).

MS(EI): $m/e = 289$ $[M]^{\oplus}$, 229 $[M\text{-AcOH}]^{\oplus}$, 176 $[\text{cHexP}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})]^{\oplus}$,
 149 $[M\text{-2 AcOH}]^{\oplus}$.

5.4.17 Di(2-acetoxyethyl)-cyclohexyl-(2-hydroxyethyl)phosphonium-iodid, **33**

32 (2.5 g, 8.68 mmol) wird in Toluol (20 mL) gelöst und in Toluol (10 mL) gelöstes 2-Iodethanol (2.0 g, 12 mmol) mit einer Spritze langsam zugetropft. Die Mischung wird zwei Tage lang bei RT gerührt. Nachdem man das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt hat, erhält man ein rotbraunes Öl, das mit Et₂O gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird.

Summenformel: C₁₆H₃₀O₅PI (460.3 g/mol).

Ausbeute: 3.2 g (80.1 %).

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, RT): δ = 33.11 (s).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, RT): δ = 170.05 (s, -CO₂),
57.56 (d, ²J_{CP} = 4.7 Hz, C2_{AOE}),
54.70 (d, ²J_{CP} = 8.8 Hz, C2_{EtOH}),
32.33 (d, ¹J_{CP} = 43.6 Hz, C1_{Hex}),
26.27 (d, ³J_{CP} = 18.7 Hz, C3_{Hex}),
26.21 (s, C4_{Hex}),
25.53 (d, ²J_{CP} = 1.6 Hz, C2_{Hex}),
22.61 (d, ¹J_{CP} = 45.7 Hz, C1_{EtOH}),
21.44 (s, Me),
20.29 (d, ¹J_{CP} = 46.2 Hz, C1_{AOE}).

¹H-NMR (C₆D₆, RT): δ = 4.47 (dt, ³J_{HP} = 16.3 Hz, ³J_{HH} = 5.94 Hz, C2_{AOE}, 4 H),
4.04-4.18 (m, C2_{EtOH}, 2 H),
2.6-3.0 (m, C1_{AOE/EtOH}-H, 6 H),
2.01 (s, Me, 3 H),
1.3-2.2 (m, C_{Hex}-H, 11 H).

MS(FAB): m/e = 333.3 [M][⊕], 100 %,
273.3 [M-AcOH][⊕], 12 %,
213.2 [M-2 AcOH][⊕], 8 %.

5.4.18 Tri(2-acetoxyethyl)-cyclohexylphosphonium-iodid, **34**

33 (3.2 g, 7.0 mmol) wird mit Ac₂O (10.8 g, 0.10 mol) versetzt und 3 h bei 120-130 °C unter Rückfluss erhitzt, wobei eine braune Lösung entsteht. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand mit Et₂O gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum erhält man ein braunes Öl. Die Verbindung kann nicht rein isoliert werden, da sehr bald Essigsäure eliminiert und Doppelbindungen generiert werden.

Summenformel: C₁₈H₃₂O₆PI (502.3 g/mol).

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, RT): δ = 33.11 (s, [cHex(AOE)₃P][⊕]),
26.97 (s, [cHex(AOE)₂ViP][⊕]),
22.19 (s, [cHex(AOE)Vi₂P][⊕]),
19.13 (s, [cHexVi₃P][⊕]).

MS(FAB): m/e = 375.3 [cHex(AOE)₃P][⊕], 6,9 %,
315.3 [cHex(AOE)₂ViP][⊕], 61,5 %,
255.3 [cHex(AOE)Vi₂P][⊕], 95.02 %,
195.2 [cHexVi₃P][⊕], 100 %.

5.4.19 Cyclohexyl-trivinylphosphonium-iodid, **25**

Das Produktgemisch aus der vorhergehenden Reaktion wird in Dioxan (20 mL) emulgiert und mit Soda (0.5 g, 4.7 mmol) versetzt. Die Mischung wird 6 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und man erhält ein braunes Öl, das solange mit Et₂O gewaschen wird, bis es erstarrt. Durch Kristallisation aus ACN/Et₂O erhält man **25** in Form von schuppenförmigen Kristallen.

Ausbeute: 0.3 g (0.9 mmol, 13 % bezogen auf **33**).

Schmelzpunkt: 108 °C.

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, RT): δ = 19.46 (s).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, RT): δ = 144.98 (s, C₂Vi),
115.30 (d, ¹J_{CP} = 78.37 Hz, C₁Vi),
32.32 (d, ¹J_{CP} = 51.90 Hz, C₁Hex),

	25.42 (d, $^3J_{CP} = 18.68$ Hz, C3 _{Hex}),
	25.33 (d, $^4J_{CP} = 1.04$ Hz, C4 _{Hex}),
	24.98 (d, $^2J_{CP} = 1.56$ Hz, C2 _{Hex}).
1H -NMR (CDCl ₃ , RT):	$\delta =$ 6.65-6.80 (m, C2 _{Vi} -H, 6 H),
	6.34-6.45 (ABCX, C1 _{Vi} -H, 3 H),
	3.04 (dt, $^2J_{PH} = 12.50$ Hz, $^3J_{HH} = 12.50$ Hz, $^2J_{HH} = 3.12$ Hz, C1 _{Hex} -H, 1 H),
	1.70-1.90 (m, C2 _{Hex} -H, 4 H),
	1.05-1.42 (m, C3/C4 _{Hex} , 6 H).
MS(FAB):	$m/e =$ 195.2 [cHexPVi ₃] [⊕] , 100 %,
	131.1 [Vi3P] [⊕] , 4.99 %.
Elementaranalyse:	C ₁₂ H ₂₀ PI (322.2 g/mol),
	ber.: C 44.74 H 6.26 P 9.61,
	gef.: C 43.73 H 6.14 P 9.06.

5.4.20 Tri(2-acetoxyethyl)phosphan, 35

Achtung: PH₃ ist an der Luft selbstentzündlich und extrem toxisch!!! Sicherheitsdatenblatt beachten! Nur in einem gut arbeitenden Abzug, unter Luftausschluss und mit äußerster Vorsicht arbeiten!

Die Verbindung wird nach einer modifizierten Vorschrift eines Patents dargestellt.^[41] Dazu werden in einem 250 mL Kolben Toluol (100 ml) und Vinylacetat (72.7 g, 0.84 mol) vorgelegt. Als Radikalstarter dient AIBN (10 mg, 6 mmol). Das Phosphan wird unter starkem Rühren bläschenweise in die Mischung eingeleitet und die gesamte Apparatur mit UV-Licht bestrahlt. Nach ca. 4 h ist die Reaktion beendet und das Lösungsmittel wird entfernt. Es bleibt ein farbloses Öl zurück, das nicht destilliert werden kann und bei RT allmählich polymerisiert. Bei -32 °C ist es unter Stickstoffatmosphäre monatelang haltbar.

Summenformel: C₁₂H₂₁O₆P (292.2 g/mol).

Ausbeute: 49.7 g (0.17 mol, 60.7 %).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C₆D₆, RT): $\delta =$ -41.51 (s).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C₆D₆, RT): $\delta =$ 169.94 (s, -CO₂),

	61.95 (d, $^2J_{CP} = 20.76$ Hz, C2),
	26.88 (d, $^1J_{CP} = 15.57$ Hz, C1),
	20.47 (s, Me).
1H -NMR (C_6D_6 , RT):	$\delta = 4.08$ (dt, $^3J_{HH} = 7.42$ Hz, $^3J_{PH} = 9.15$ Hz, C2-H, 6 H),
	1.71 (s, Me),
	1.49 (t, $^3J_{HH} = 7.42$ Hz, C1-H, 6 H).
MS(EI):	$m/e = 293$ $[M]^{\oplus}$, 250 $[M-C_2H_2O]^{\oplus}$, 207 $[M-2C_2H_2O]^{\oplus}$, 180 $[M-2C_2H_2O-C_2H_4]^{\oplus}$, 164 $[M-2C_2H_2O-C_2H_4O]^{\oplus}$.

5.4.21 Tri(2-acetoxyethyl)-(2-hydroxyethyl)phosphonium-iodid, **36**

35 (15.0 g, 51.3 mmol) wird in THF (20 mL) vorgelegt und in THF (10 mL) gelöstes 2-Iodethanol (12.0 g, 70.0 mmol) mit einer Spritze langsam zugetropft und die Mischung über Nacht gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein braunes Öl, das bei RT langsam polymerisiert und daher bei -32 °C gelagert werden muss.

Summenformel:	$C_{14}H_{26}O_7PI$ (464.2 g/mol).
Ausbeute:	17.9 g (75.0 %).
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, RT):	$\delta = 33.00$ (s).
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, RT):	$\delta = 170.12$ (s, $-CO_2$),
	64.46 (s, $C2_{EtOH}$),
	57.40 (d, $^2J_{PC} = 6.92$ Hz, $C2_{AOE}$),
	54.96 (d, $^2J_{PC} = 8.46$ Hz, $C1_{EtOH}$),
	21.87 (d, $^1J_{PC} = 70.67$ Hz, $C1_{AOE}$),
	21.16 (s, Me).
1H -NMR ($CDCl_3$, RT):	$\delta = 4.49$ (dt, $^3J_{HH} = 6.19$ Hz, $^3J_{HP} = 10.80$ Hz, $C2_{AOE}$ -H, 6 H),
	4.10-4.20 (br, $C2_{EtOH}$ -H, 2H),
	2.95 (dt, $^3J_{HH} = 6.19$ Hz, $^2J_{HP} = 12.87$ Hz, $C1_{AOE}$ -H, 6 H),
	2.75-2.90 (br, $C1_{EtOH}$ -H, 2 H),
	2.08 (s, Me, 9 H).
MS(FAB):	$m/e = 337.1$ $[(AOE)_3P(CH_2CH_2OH)]^{\oplus}$, 100 %,
	295.1 $[(AOE)_2P(CH_2CH_2OH)_2]^{\oplus}$, 3.44 %,
	277.2 $[(AOE)_2P(Vi)(CH_2CH_2OH)]^{\oplus}$, 20.70 %,

217.2	$[(\text{AOE})\text{P}(\text{Vi})_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})]^\oplus$, 13.90 %,
157.1	$[\text{Vi}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^\oplus$, 16.56 %.

5.4.22 Tetra(2-acetoxyethyl)phosphonium-iodid, **37**

36 (15.0 g, 32.0 mmol) wird in Ac_2O (50 mL) gelöst und 10 h unter Rückfluss erhitzt, wobei eine tiefbraune Lösung entsteht. Der größte Teil des Lösungsmittels wird entfernt, der ölige Rückstand nochmals in Ac_2O (40 mL) aufgenommen und 6 h zum Sieden erhitzt. Die Reaktion wird per ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt und abgebrochen, sobald kein Edukt mehr zu detektieren ist. Das Lösungsmittel wird im Vakuum vollständig entfernt und der Rückstand mit Et_2O (3 x 50 mL) gewaschen. Das zurückbleibende, braune Öl wird im Vakuum getrocknet. Es enthält neben **37** noch erhebliche Anteile an Eliminierungsprodukten. Wird dieses Produktgemisch in CHCl_3 aufgenommen, bleibt $[(\text{AOE})_4\text{P}]\text{I}$ als weißer Niederschlag zurück, der durch Filtration isoliert und aus Aceton umkristallisiert wird.

Schmelzpunkt: 146 °C.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_3 -ACN, RT): $\delta = 33.43$ (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_3 -ACN, RT): $\delta = 170.91$ (s, $-\text{CO}_2$),

58.03 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.71$ Hz, C2),

21.68 (d, $^1J_{\text{PC}} = 48.27$ Hz, C1),

21.08 (s, Me).

^1H -NMR (d_3 -ACN, RT): $\delta = 4.43$ (dt, $^3J_{\text{HP}} = 19.30$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.19$ Hz, C2-H, 8 H),

2.90 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 6.19$ Hz, $^2J_{\text{HP}} = 13.11$ Hz, C1-H, 8 H),

2.05 (s, Me, 12 H).

MS(FAB), Kristalle: $m/e = 379.1$ $[(\text{AOE})_4\text{P}]^\oplus$, 100 %,

319.1 $[(\text{AOE})_3\text{ViP}]^\oplus$, 13.90 %,

259.2 $[(\text{AOE})_2\text{Vi}_2\text{P}]^\oplus$, 6.52 %,

199.1 $[(\text{AOE})\text{Vi}_3\text{P}]^\oplus$, 5.74 %,

139.1 $[\text{Vi}_4\text{P}]^\oplus$, 60.29 %.

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{PI}$ (506.27 g/mol),

ber.: C 37.96 H 5.57 P 6.12 I 25.07,

gef.: C 38.02 H 5.55 P 5.93 I 24.48.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Ac_2O , RT), Gemisch: $\delta = 32.14$ (s, $[(\text{AOE})_4\text{P}]^\oplus$),
 25.50 (s, $[(\text{AOE})_3\text{ViP}]^\oplus$),
 19.06 (s, $[(\text{AOE})_2\text{Vi}_2\text{P}]^\oplus$),
 14.29 (s, $[(\text{AOE})\text{Vi}_3\text{P}]^\oplus$),
 9.43 (s, $[\text{Vi}_4\text{P}]^\oplus$).

MS(FAB), Gemisch: $m/e = 379.1$ $[(\text{AOE})_4\text{P}]^\oplus$, 4.11 %,
 319.1 $[(\text{AOE})_3\text{ViP}]^\oplus$, 32.69 %,
 259.2 $[(\text{AOE})_2\text{Vi}_2\text{P}]^\oplus$, 90.70 %,
 199.1 $[(\text{AOE})\text{Vi}_3\text{P}]^\oplus$, 100 %,
 139.1 $[\text{Vi}_4\text{P}]^\oplus$, 60.29 %.

5.4.23 Tetravinylphosphonium-iodid, 26

Das Produktgemisch aus der vorangehenden Reaktion und Soda (15 g) werden in Dioxan (80 mL) aufgeschlämmt und 6 h unter Rückfluss erhitzt. Ungelöstes wird abfiltriert und mit warmem ACN extrahiert. Aus der ACN-Lösung fällt beim Abkühlen bereits ein grauer Niederschlag aus. Die Fällung kann durch Zugabe von Et_2O vervollständigt werden. Durch Kristallisation aus Aceton/ Et_2O kann das Produkt gereinigt werden. Es ist mäßig löslich in Aceton und CHCl_3 , gut in ACN und Wasser.

Ausbeute: 6.13 g (72.0 % bezogen auf 36).

Schmelzpunkt: 80 °C (Zersetzung).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT): $\delta = 9.69$ (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_3 -ACN, RT): $\delta = 145.04$ (s, C2),
 118.08 (d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 83.57$ Hz, C1).

^1H -NMR (d_3 -ACN, RT): $\delta = 6.67$ -6.91 (m, C1 und C2, 8 H),
 6.47 (ddd, $^3\text{J}_{\text{HP}} = 25.67$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 15.40$ Hz, $^2\text{J}_{\text{HH}} = 3.15$ Hz,
 4 H, C2-H).

MS(FAB): $m/e = 139.0$ $[\text{Vi}_4\text{P}]^\oplus$, 100 %,
 112.1 $[\text{Vi}_3\text{P}]^\oplus$, 1.46 %.

Elementaranalyse: $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{PI}$ (266.06 g/mol),
 ber.: C 36.12 H 4.55 P 11.64 I 47.70,
 gef.: C 36.38 H 4.59 P 11.65 I 47.62.

5.4.24 Tetravinylphosphonium-chlorid, 27

[Vi₄P]I (0.50 g, 1.9 mmol) und AgCl (0.40 g, 2.8 mmol) werden vorgelegt und mit ACN (10 mL) versetzt. Nach 4 h Rühren wird vom Unlöslichen filtriert und das Produkt durch Zugabe von Et₂O gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Summenformel: C₈H₁₂PCl (174.61 g/mol).
Ausbeute: 0.32 g (96 %).
Schmelzpunkt: 100 °C (Zersetzung).
¹³C{¹H}-NMR (*d*₆-Aceton, RT): δ = 145.07 (s, C2),
118.23 (d, ¹J_{CP} = 84.1 Hz, C1).
¹H-NMR (*d*₆-Aceton, RT): δ = 6.60-6.72 (ABXC, C2-H, 4H),
6.85-7.01 (m, C1/2-H, 8 H).

5.4.25 Tetravinylphosphonium-pikrat, 28

In ACN (je 15 mL) gelöstes [Vi₄P]Cl (0.2 g, 1.2 mmol) und Silberpikrat (0.4 g, 1.2 mmol) werden vereint. Es entsteht augenblicklich ein Niederschlag von AgCl, der durch Filtration entfernt wird. Das Produkt wird mit Et₂O gefällt und nach Filtration im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.41 g (97 %).
Summenformel: C₁₄H₁₄N₃O₇P (367.31 g/mol).
³¹P{¹H}-NMR (*d*₃-ACN, RT): δ = 8.80 (s).
¹³C{¹H}-NMR (*d*₃-ACN, RT): δ = 162.38 (s, C1_{Pik}),
145.49 (s, C2_{Vi}),
143.40 (s, C2_{Pik}),
126.44 (s, C3_{Pik}),
118.17 (d, ¹J_{CP} = 84.09 Hz, C1_{Vi}),
117.23 (s, C4_{Pik}).
¹H-NMR (*d*₃-ACN, RT): δ = 8.61 (s, H_{Pik}, 2 H),
6.78 (dd, ³J_{PH} = 49.24 Hz, ³J_{HH} = 11.53 Hz, C2_{Vi}-H, 4 H),
6.37-6.58 (m, C1/2_{Vi}-H, 8 H).

5.4.26 Tetravinylphosphonium-tetraphenylborat, **29**

Eine wässrige Lösung von $[\text{Vi}_4\text{P}]\text{Cl}$ (0.2 g, 1.2 mmol in 5 mL H_2O) wird mit einer wässrigen Lösung von Natrium-tetraphenylborat (1.0 g, 2.9 mmol in 10 mL H_2O) versetzt. Das Produkt entsteht augenblicklich als farbloser, feiner Niederschlag, der durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet wird. **29** ist mäßig bis gut in polaren organischen Lösungsmitteln, schlecht in Wasser, Ethern und Kohlenwasserstoffen löslich. Einen für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristall erhält man aus Aceton/Pentan.

Ausbeute: 0.54 g (98 %).

Schmelzpunkt: 210 °C (Zersetzung).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_3 -ACN, RT): $\delta = -7.54$ (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_3 -ACN, RT): $\delta = 8.95$ (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_3 -Aceton, RT): $\delta = 164.96$ (q, $^1\text{J}_{\text{CB}} = 49.47$ Hz, C1_{Ph}),

145.23 (s, C2_{Vi}),

137.04 (s, C2/6_{Ph}),

125.99 (q, $^3\text{J}_{\text{CB}} = 2.60$ Hz, C3/4_{Ph}),

122.24 (s, C4_{Ph}),

117.74 (d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 84.08$ Hz, C1_{Vi}).

^1H -NMR (d_3 -Aceton, RT): $\delta = 7.25$ -7.32 (AA'BB'CX, C2/6_{Ph}-H, 8 H),

6.99 (*pseudo*-t, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, C3/5_{Ph}-H, 8 H),

6.84 (t, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, C4_{Ph}-H, 4 H),

6.75 (ddd, $^3\text{J}_{\text{HP}} = 49.6$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 10.4$ Hz, $^2\text{J}_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, C2_{Vi}-H, 4 H),

6.33-6.52 (m, C2/1_{Vi}-H, 8 H).

MS(FAB): $m/e = 139.0$ $[\text{Vi}_4\text{P}]^{\oplus}$, 100 %,

112.0 $[\text{Vi}_3\text{P}]^{\oplus}$, 2.59 %.

Elementaranalyse: 458.40 (C₃₂H₃₂BP),

ber.: C 83.85 H 7.04 P 6.76,

gef.: C 83.32 H 7.03 P 6.65.

5.4.27 Versuch zur Darstellung von Pentavinylphosphoran

[Vi₄P]Cl (18 mg, 0.10 mmol) und Vinylithium (4 mg, 0.12 mmol) werden in der *glove-box* in ein NMR-Rohr mit Schliff eingewogen. Hierzu wird auf -78 °C gekühltes d₈-THF gegeben (4 mL), worauf sich das ViLi löst. Es werden regelmäßig ³¹P{¹H}-NMR-Spektren bei dieser Temperatur aufgenommen. Auch nach 1 h gibt es kein Anzeichen einer Reaktion, weshalb die Probe langsam aufgewärmt wird. Nach wenigen Minuten bei RT färbt sich der unlösliche Rückstand braun. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt keine löslichen Phosphorspezies.

5.4.28 Methyl-triphenylphosphonium-tetravinylborat, **38**

38 wird nach der Vorschrift von Seyferth und Weiner dargestellt.^[108]

Neue analytische Daten:

¹¹B{¹H}-NMR (CDCl₃, RT): δ = -15.34 (s).

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, RT): δ = 22.45 (s).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, RT): δ = 134.95 (d, ⁴J_{CP} = 3.11 Hz, C4_{Ph}),
133.18 (d, ²J_{CP} = 10.90 Hz, C2/6_{Ph}),
130.33 (d, ³J_{CP} = 12.98 Hz, C3/5_{Ph}),
119.18 (d, ¹J_{CP} = 88.75 Hz, C1_{Ph}),
10.37 (d, ¹J_{CP} = 57.09 Hz, Me),

Vinyl-Kohlenstoffatome konnten nicht detektiert werden.

¹H-NMR (CDCl₃, RT): δ = 7.58-7.78 (AA'BB'CX, Ph-H, 15 H),
6.39-6.52 (ABCX, C2-H),
4.85-5.12 (ABCX, C1/2-H),
3.19 (²J_{HP} = 13.11 Hz, Me, 3 H).

MS(FAB): 119.4 ([M]⁻, 100 %).

Elementaranalyse: C₂₇H₃₀BP (396.33 g/mol),
ber.: C 81.62 H 7.72 P 6.98,
gef.: C 81.83 H 7.63 P 7.82.

5.4.29 Umsetzung von Trivinylphosphan mit Iod

Zu Vi_3P (0.5 g, 4.5 mmol), gelöst in einem Toluol/ Et_2O -Gemisch (10 mL, 1:1), wird langsam I_2 (0.6 g, 4.0 mmol), gelöst in Toluol (5 mL), getropft. Die Iod-Lösung wird augenblicklich entfärbt, wobei sich ein gelber Niederschlag bildet. Das Lösungsmittel wird unter Stickstoff abfiltriert, der Niederschlag mit Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.36 g (25 %).
Elementaranalyse: $[\text{C}_6\text{H}_9\text{PI}_2]_n$,
ber.: C 19.69 H 2.48 P 8.46 I 69.36,
gef.: C 20.97 H 2.91 P 8.07 I 65.16.

5.4.30 Umsetzung von Trivinylphosphan mit Hexachlorethan

C_2Cl_6 (1.1 g, 4.5 mmol) wird in ACN (10 mL) gelöst und eine Lösung von Vi_3P (0.5 g, 4.5 mmol), in ACN (10 mL) gelöst, langsam zugetropft. Es entsteht ein weißer Niederschlag. Das Lösungsmittel wird unter Stickstoff abfiltriert, der Niederschlag mit ACN gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Elementaranalyse: $[\text{C}_6\text{H}_9\text{PCl}_2]_n$,
ber.: C 39.38 H 4.96 P 16.92 Cl 38.74,
gef.: C 44.40 H 6.04 P 17.69 Cl 28.95.

5.4.31 Trivinylphosphan-oxid, **39**

39 kann durch Umsetzung von Vi_3P mit Wasserstoffperoxid oder organischen Peroxiden dargestellt werden.^[289] Ebenso entsteht **39** beim Kontakt von Vi_3PS (s.u.) mit Luftsauerstoff. Ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall kann durch Abkühlen einer Lösung des Oxids in Et_2O auf $-32\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

$^31\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT): $\delta = 17.9$ (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT): $\delta = 133.7$ (s, C2),

130.1 (d, $^1J_{CP} = 99.65$ Hz, C1).

1H -NMR ($CDCl_3$, RT): $\delta = 5.9 - 6.3$ (ABXC, 9 H).

MS(EI): $m/e = 128 [M]^{\oplus}$, $101 [M-Vi]^{\oplus}$, $85 [Vi_2P]^{\oplus}$, $74 [ViP]^{\oplus}$.

5.4.32 Trivinylphosphan-sulfid, 40

Eine Lösung von Vi_3P (0.5 g, 4.5 mmol) in THF (20 mL) wird mit einem Überschuss an Schwefel (1.0 g, 31 mmol) versetzt und 20 h gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit Pentan (20 mL) extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird die zurückbleibende Flüssigkeit im Hochvakuum destilliert und als farblose Flüssigkeit in quantitativer Ausbeute erhalten.

Siedepunkt: $58^{\circ}C$ (0.9 mbar).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, RT): $\delta = 29$ (s).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , RT): $\delta = 132.6$ (d, $^2J_{CP} = 2.1$ Hz, C2),

131.3 (d, $^1J_{CP} = 81.0$ Hz, C1).

1H -NMR ($CDCl_3$, RT): $\delta = 6.2$ (ddd, $^2J_{HH} = 1.7$ Hz, $^3J_{HH} = 17.9$ Hz, $^3J_{HP} = 24.8$ Hz, C2-H, 3 H),

6.0 (ddd, $^3J_{HH} = 11.4$ Hz, $^3J_{HH} = 17.9$ Hz, $^3J_{HP} = 25.0$ Hz, C1-H, 3 H),

5.6 (ddd, $^2J_{HH} = 1.7$ Hz, $^3J_{HH} = 11.4$ Hz, $^3J_{HP} = 45.5$ Hz, C2-H, 3 H).

MS (EI): $m/e = 128 [M]^{\oplus}$, $118 [M-Vi]^{\oplus}$, $90 [M-2Vi]^{\oplus}$, $85 [Vi_2P]^{\oplus}$.

Elementaranalyse: C_6H_9PS (144.18 g/mol),

ber.: C 49.99 H 6.29 P 21.48,

gef.: C 50.44 H 6.40 P 21.60.

5.4.33 Trivinylphosphan-selenid, 41

Zu einer Lösung von Vi_3P (0.5 g, 4.5 mmol) in THF (20 mL) wird portionsweise schwarzes Selen (0.28 g, 3.5 mmol) geben, das sich zügig auflöst. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und des restlichen Vi_3P im Vakuum wird das Produkt im Hochvakuum destilliert, wobei in quantitativer Ausbeute eine farblose Flüssigkeit übergeht. Durch Lösen in DCM und

Abkühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ können für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

<i>Summenformel:</i>	$\text{C}_6\text{H}_9\text{PSe}$ (191.07 g/mol).
<i>Siedepunkt:</i>	$68\text{ }^{\circ}\text{C}$ (0.9 mbar).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , RT):	$\delta = 21.6$ (d, $^1\text{J}_{\text{PSe}} = 756.4$ Hz).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , RT):	$\delta = 133.62$ (d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 2.1$ Hz, C2), 130.12 (d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 72.7$ Hz, C1).
^1H -NMR (C_6D_6 , RT):	$\delta = 6.14$ (ddd, $^2\text{J}_{\text{HH}} = 1.98$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 17.75$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HP}} = 25.67$ Hz, C2-H _Z , 3 H), 6.00 (ddd, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 10.95$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 17.75$, $^2\text{J}_{\text{HP}} = 24.1$ Hz, C1-H, 3 H), 5.63 (ddd, $^2\text{J}_{\text{HH}} = 1.98$, Hz, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 10.95$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HP}} = 47.11$ Hz, C2-H _E , 3 H).
<i>MS(EI):</i>	$m/e = 192$ $[\text{M}]^{\oplus}$, 166 $[\text{M-Vi}]^{\oplus}$, 138 $[\text{M-2Vi}]^{\oplus}$, 112 $[\text{Vi}_3\text{P}]^{\oplus}$, 85 $[\text{Vi}_2\text{P}]^{\oplus}$.

5.4.34 (Trivinylphosphan)gold(I)-chlorid, 42

(t_ht)AuCl (0.29 g, 0.90 mmol) wird in THF (15 mL) vorgelegt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Hierzu wird eine Lösung von Vi_3P (0.10 g, 0.90 mmol) in THF (15 mL) gegeben und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Während des Aufwärmens wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es bleibt ein weißes Pulver zurück, das in DCM aufgenommen und durch Übersichten mit Pentan kristallisiert wird. Bei Raumtemperatur oder durch Licht zersetzt sich das Produkt allmählich.

<i>Ausbeute:</i>	0.27 g (87 %).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT):	$\delta = 22.3$ (s).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT):	$\delta = 136.3$ (d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 6.9$ Hz, C2), 127.1 (d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 59.2$ Hz, C1).
^1H -NMR (CDCl_3 , RT):	$\delta = 6.0$ - 6.3 (ABCX, 9 H).
<i>MS(FAB):</i>	$m/e = 654$ $[\text{2M-Cl}]^{\oplus}$, 89 %, 309 $[\text{M-Cl}]^{\oplus}$, 100 %.

Elementaranalyse: C_6H_9PAuCl (345.54 g/mol),
ber.: C 20.86 H 2.92,
gef.: C 20.43 H 2.64.

5.4.35 (Trivinylphosphan)boran, **43**

Vi_3P (0.5 g, 4.1 mmol) wird bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Lösung von $(Me_2S)BH_3$ in Toluol (2.0 M, 2 mL, 4.0 mmol) gegeben. Man lässt die Reaktionslösung auf RT erwärmen und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird im Hochvakuum destilliert.

Ausbeute: 0.39 g (68 %).
Siedepunkt: $38\text{ }^\circ\text{C}$ (0.9 mbar).
 $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , RT): $\delta = 8.56$ (q, $^1J_{PB} = 51.7$ Hz).
 $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , RT): $\delta = 43.59$ (d, $^1J_{BP} = 53.00$ Hz).
 $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , RT): $\delta = 133.62$ (d, $^2J_{CP} = 4.67$ Hz, C2),
 127.86 (d, $^1J_{CP} = 101.47$ Hz, C1).
 1H -NMR (C_6D_6 , RT): $\delta = 5.51$ - 5.97 (ABCX, Vi-H, 9 H),
 1.34 (dq, $^1J_{HB} = 98.47$ Hz, $^2J_{HP} = 15.09$ Hz, BH_3 , 3 H).

5.4.36 (Trivinylphosphan)bortrichlorid, **44**

Zu einer Lösung von Vi_3P (0.56 mL, 5.9 mmol) in Hexan (5 mL) wird in Hexan (5 mL) gelöstes BCl_3 (5.9 mL, 5.9 mmol, 1 M in Hexan) bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ zugetropft. Der so entstandene farblose Niederschlag wird filtriert und bei $119\text{ }^\circ\text{C}$ im Hochvakuum durch Sublimation gereinigt. Kristalle erhält man durch Abkühlen einer Lösung von **44** in DCM auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$.

Ausbeute: 0.75 g (88 %).
Sublimationspunkt: $119\text{ }^\circ\text{C}$.
 $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = -9.73$ (q, $^1J_{PB} = 159.53$ Hz).
 $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 1.99$ (d, $^1J_{BP} = 162.62$ Hz).
 $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 140.6$ (s, C2),
 119.1 (d, $^1J_{CP} = 64.36$ Hz, C1).
 1H -NMR ($CDCl_3$, RT): $\delta = 6.2$ - 6.7 (ABCX, Vi-H, 9 H).

MS(Cl): $m/e = 193.0$ $[M-Cl]^{\oplus}$, 42.0 %,
 139.0 $[M-2Vi-Cl]^{\oplus}$, 3.5 %.

Elementaranalyse: $C_6H_9PBCl_3$ (170.23 g/mol),
 ber.: C 31.43 H 3.96 P 13.51 Cl 46.39,
 gef.: C 31.53 H 3.99 P 13.33 Cl 46.18.

5.4.37 (Trivinylphosphan)bortribromid, **45**

Zu einer Lösung von Vi_3P (0.28 mL, 2.5 mmol) in Hexan (5 mL) wird in Hexan (5 mL) gelöstes BBr_3 (2.5 mL, 2.5 mmol, 1 M in Hexan) bei -50 °C getropft. Vom dabei entstehenden farblosen Niederschlag wird abfiltriert, dieser anschließend dreimal mit Hexan gewaschen und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Farblose Kristalle erhält man durch Abkühlen einer Lösung von **45** in DCM auf -78 °C.

Ausbeute: 0.13 g (14 %).

Schmelzpunkt: 151 °C.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = -10.83$ (q, $^1J_{PB} = 155.57$ Hz).

$^{11}B\{^1H\}$ NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 16.40$ (d, $^1J_{BP} = 155.57$ Hz).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , RT): $\delta = 140.7$ (s, C2),
 119.5 (d, $^1J_{CP} = 67.99$ Hz, C1).

1H -NMR (C_6D_6 , RT): $\delta = 6.62$ (ddd, $^3J_{HP} = 40.67$ Hz, $^3J_{HH} = 11.25$ Hz, $^2J_{HH} = 1.82$ Hz, C2-H, 3 H),
 6.39 (ddd, $^2J_{HP} = 22.79$, $^3J_{HH} = 18.48$, $^3J_{HH} = 11.25$ Hz, C1-H, 3 H),
 6.24 (ddd, $^3J_{HP} = 20.68$ Hz, $^3J_{HH} = 18.48$, $^2J_{HH} = 1.82$ Hz, C2-H, 3 H).

MS(Cl): $m/e = 283.1$ $[M-Br]^{\oplus}$, 36.8 %,
 170.9 $[BBr_2]^{\oplus}$, 33.3 %.

Elementaranalyse: $C_6H_9PBBR_3$ (362.54 g/mol),
 ber.: C 19.87 H 2.50 P 8.54 Br 66.10,
 gef.: C 19.93 H 2.55 P 8.38 Br 66.78.

5.4.38 (Trivinylphosphan)bortriiodid, **46**

Zu einer Lösung von Vi_3P (0.4 mL, 3.6 mmol) in Hexan (5 mL) wird in Hexan (5 mL) gelöstes BI_3 (1.4 g, 3.7 mmol) bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ getropft. Der dabei entstehende farblose Niederschlag wird abfiltriert, dreimal mit Hexan gewaschen und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Farblose Kristalle erhält man durch Abkühlen einer Lösung von **46** in DCM auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$.

Ausbeute: 1.6 g (89 %).

Schmelzpunkt: $200\text{ }^\circ\text{C}$.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = -15.61$ (q, $^1\text{J}_{\text{PB}} = 134.33$ Hz).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = -74.33$ (d, $^1\text{J}_{\text{BP}} = 134.62$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , RT): $\delta = 140.6$ (s, C2),
120.6 (d, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 72.15$ Hz, C1).

^1H -NMR (C_6D_6 , RT): $\delta = 6.68$ (ddd, $^3\text{J}_{\text{HP}} = 40.75$, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 11.95$, $^2\text{J}_{\text{HH}} = 1.19$ Hz, C2-H, 3 H),
6.4-6.6 (ABCX, C1-H, 3 H),
6.28 (ddd, $^3\text{J}_{\text{HP}} = 20.56$, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 18.33$ and $^2\text{J}_{\text{HH}} = 1.19$ Hz, C2-H, 3 H).

MS(CI): $m/e = 377.3$ $[\text{M-I}]^{\oplus}$, 100 %,
265.0 $[\text{BI}_2]^{\oplus}$, 14.38 %,
127.9 $[\text{I}]^{\oplus}$, 19.0 %.

Elementaranalyse: $\text{C}_6\text{H}_9\text{PBI}_3$ (503.62 g/mol),
ber.: C 14.31 H 1.80 P 6.15 I 75.59,
gef.: C 14.51 H 1.95 P 6.04 I 74.55.

5.4.39 (Trivinylphosphan)bortrifluorid

Zu einer Lösung von Vi_3P (0.5 g, 4.1 mmol) in Hexan (5 mL) wird in Hexan (5 mL) gelöstes $(\text{Et}_2\text{O})\text{BF}_3$ (0.5 mL, 0.6 g, 4.1 mmol) bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ getropft. Vom entstehenden farblosen Niederschlag wird abfiltriert, mit Hexan (5 mL) gewaschen und zur Messung eines ^{31}P -NMR-Spektrums mit DCM extrahiert. Das Spektrum lässt keine lösliche Phosphorspezies erkennen. Der Niederschlag ist in keinem der gängigen organischen Lösungsmittel löslich.

5.4.40 (Triethylphosphan)bortrifluorid, 47

(Et₂O)BF₃ (0.5 mL, 0.6 g, 4.2 mmol) wird in Hexan (5 mL) emulgiert und auf -60 °C abgekühlt. Et₃P (0.5 g, 4.2 mmol), ebenfalls in Hexan (5 mL) gelöst, wird langsam mit einer Spritze zugegeben, wobei sich augenblicklich ein farbloser Niederschlag bildet. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend filtriert. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhält man aus DCM/Pentan bei -36 °C.

³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, RT): δ = -7.64 (qq, ¹J_{PB} = 168.60 Hz, ¹J_{PF} = 215.01 Hz).

¹¹B{¹H} NMR (CD₂Cl₂, RT): δ = 0.89 (dq, ¹J_{BP} = 169.68 Hz, ¹J_{BF} = 53.00 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, RT): δ = 9.9 (d, ¹J_{CP} = 48.27 Hz, C1),
6.7 (d, ²J_{CP} = 5.71 Hz, C2).

¹H-NMR (CD₂Cl₂, RT): δ = 2.27 (dq, ²J_{HP} = 20.66 Hz, ³J_{HH} = 7.67 Hz, C1-H, 6 H),
1.29 (dt, ³J_{HP} = 20.29, ³J_{HH} = 7.67 Hz, C2-H, 9 H).

¹⁹F{¹H}.NMR (CD₂Cl₂, RT): δ = -150.7 (s).

Weitere analytische Daten in Lit. [319, 321, 328].

5.4.41 Triphenoxyphosphan-tosylimin, 48

48 wird nach einer Vorschrift von Schlosser *et al.* dargestellt.^[186]

Neue analytische Daten:

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, RT): δ = -20.44 (s).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, RT): δ = 150.68 (d, ²J_{CP} = 9.24 Hz, C1_{PhO}),
141.24 (s, C4_{tol}),
130.02 (s, C3/5_{PhO}),
128.99 (s, C3/5_{tol}),
126.76 (s, C2/6_{tol}),
126.50 (s, C4_{PhO}),
120.81 (d, ³J_{CP} = 6.92 Hz, C2/6_{PhO}),
20.98 (s, Me).

¹H-NMR (C₆D₆, RT): δ = 7.92 (d, ³J_{HH} = 8.06 Hz, C2/6_{tol}-H, 2H),

7.20-7.24 (AA'BB'C, C3/5_{PhO}-H, 6 H),
 6.89-6.85 (AA'BB'C, C2/6_{PhO}-H, 6 H),
 6.75-6.79 (AA'BB'C, C4_{PhO}-H, 3 H),
 6.68 (d, ³J_{HH} = 8.06 Hz, C3/5_{tol}-H, 2 H),
 1.85 (s, 3H, Me).

<i>MS(CI):</i>	<i>m/e</i> = 478.9	[M] [⊕] , 50.56 %,
	385.9	[M-PhO] [⊕] , 100 %,
	324.9	[(PhO) ₃ PNH] [⊕] , 14.76 %,
	247.9	[(PhO) ₂ PONH] [⊕] , 6.87 %,
	232.8	[(PhO) ₂ PNH] [⊕] , 5.19 %,
	138.8	[(PhO)PNH] [⊕] , 18.86 %.

5.4.42 Umsetzung von **48** mit Lithiumorganyle

Die Versuche zur Darstellung von Pentaorganylphosphoranen verliefen jeweils in derselben Weise:

Das Lithiumorganyl wird in 5-5.5fachem Überschuss, in THF gelöst, vorgelegt und bei 0 °C tropfenweise mit einer Lösung von **48**, ebenfalls in THF gelöst, versetzt. In allen Fällen färbt sich die Reaktionslösung braun. Die Reaktion wird nach 24 h durch Zugabe einer gesättigten NH₄Cl-Lösung abgebrochen. In keinem der Fälle zeigte das ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung vor oder nach dem Abbruch Signale im Phosphoran-typischen Bereich.

Die folgenden Lithiumorganyle wurden verwendet und nach den zitierten Vorschriften synthetisiert: 2-*N,N*-Dimethylbenzylaminlithium,^[344] 8-*N,N*-Dimethylamino-1-naphthyl-lithium-etherat,^[345] 1-Naphthyllithium,^[376] 2-Thienyllithium,^[347] 2-Furyllithium,^[347] *p*-Brom-phenyllithium,^[377] Pentafluorphenyllithium,^[378] *p*-Anisyllithium.^[379]

5.4.43 Tri(2-thienyl)phosphan-tosylimin, **50**

Zu thi₃P (1.05 g, 3.75 mmol) in DMF (17 mL) werden im Stickstoffgegenstrom kleine Portionen Chloramin T (1.06 g, 3.75 mmol) geben, wobei eine schwache Wärmeentwicklung festzustellen ist. Im Anschluss wird 30 min. unter Rückfluss erhitzt. Der entstandene Niederschlag an NaCl wird durch Filtration entfernt und mit DMF (10 mL) gewaschen. Das Produkt wird durch Zugabe von Et₂O zum Filtrat gefällt, aus Ethanol umkristallisiert und im

Vakuum getrocknet. **50** ist ein in DMF, chlorierten Kohlenwasserstoffen und Alkoholen gut löslicher, farbloser Feststoff, der nur mäßig luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist.

Ausbeute: 1.33 g (79 %).

Schmelzpunkt: 137 °C.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = -6.93$ (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT): $\delta =$ 143.08 (d, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 3.01$ Hz, C1_{tol}),
 140.79 (s, C4_{tol}),
 139.37 (d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 12.28$ Hz, C2_{thi}),
 135.86 (d, $^4\text{J}_{\text{CP}} = 6.31$ Hz, C3_{thi})
 130.10 (s, C5_{thi}),
 128.74 (d, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 9.95$, C4_{thi}),
 128.63 (s, C3/5_{tol}),
 125.79 (s, C2/6_{tol}),
 21.31 (s, Me).

^1H -NMR (CDCl_3 , RT): $\delta =$ 7.78 (*pseudo*-t, $^3\text{J}_{\text{HP}} = 4.76$ Hz, C5_{thi}-H, 3 H),
 7.72 (dd, $^3\text{J}_{\text{HP}} = 8.42$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 2.93$ Hz, C3_{thi}-H, 3 H),
 7.59 (d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8.06$ Hz, C2/6_{tol}-H, 2 H),
 7.18 (ABCX, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 4.76$ Hz, C4_{thi}-H, 3 H),
 7.06 (d, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8.06$ Hz, C3/5_{tol}-H, 2 H),
 2.30 (s, Me, 3 H).

MS(FAB): $m/e =$ 449.6 [M][⊕], 100 %,
 365.7 [M-thi][⊕], 2.37 %,
 279.8 [thi₃P][⊕], 1.28 %,
 296.8 [thi₃PO][⊕], 26.08 %,
 349.7 [M-Tol][⊕], 1.16 %,
 212.9 [thi₂PO][⊕], 24.98 %.

Elementaranalyse: C₁₉H₁₆NO₂PS₄ (449.57 g/mol),
 ber.: C 50.76 H 3.59 N 3.12 P 6.89 S 28.53,
 gef.: C 50.79 H 3.60 N 3.16 P 6.70 S 27.99.

5.4.44 Tri(2-furyl)phosphan-tosylimin, **51**

Zu fur₃P (0.30 g, 1.29 mmol) in DMF (7 mL) werden im Stickstoffgegenstrom kleine Portionen Chloramin T (0.36 g, 1.29 mmol) gegeben. Im Anschluss wird 1 h unter Rückfluss erhitzt. Der entstandene Niederschlag an NaCl wird durch Filtration entfernt und mit DMF (5 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wird zum größten Teil abdestilliert, die restliche Lösung mit Et₂O versetzt und auf -32 °C abgekühlt. Vom entstandenen Niederschlag wird abfiltriert und dieser im Vakuum getrocknet. **51** ist ein in DMF, chlorierten Kohlenwasserstoffen und Alkoholen gut löslicher, farbloser Feststoff, der wenig luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist.

Summenformel: C₁₉H₁₆NO₅PS (401.38 g/mol).

Ausbeute: 0.39 g (75 %).

Schmelzpunkt: 135 °C.

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, RT): δ = -27.10 (s).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, RT): δ = 149.98 (d, ⁴J_{CP} = 9.22 Hz, C5_{fur}),
142.62 (s, C1_{tol}),
141.66 (s, C4_{tol}),
140.57 (d, ¹J_{CP} = 103.78 Hz, C2_{fur}),
128.80 (s, C3/5_{tol}),
126.53 (d, ²J_{CP} = 22.30 Hz, C3_{fur}),
125.94 (s, C2/6_{tol}),
111.67 (d, ³J_{CP} = 9.99 Hz, C4_{fur}),
21.34 (s, Me).

¹H-NMR (CDCl₃, RT): δ = 7.70 (ddd, ⁴J_{HP} = 2.86 Hz, ³J_{HH} = 1.76 Hz, ⁴J_{HH} = 0.67 Hz, C5_{fur}-H, 3H),
7.64 (d, ³J_{HH} = 8.35 Hz, C2/6_{tol}-H, 2 H),
7.35 (ddd, ⁴J_{HH} = 3.51 Hz, ³J_{HP} = 2.09 Hz, ⁴J_{HH} = 0.67 Hz, C3_{fur}-H, 3 H),
7.10 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, C3/5_{tol}-H, 2 H),
6.55 (ddd, ⁴J_{HP} = ³J_{HH} = 1.76 Hz, ³J_{HH} = 3.51 Hz, C4_{fur}-H, 3 H),
2.33 (s, Me, 3 H).

5.4.45 Chloro-tri(2-thienyl)phosphonium-chlorid, 52

Unter Rühren wird zu einer Lösung von thi₃P (0.50 g, 1.8 mmol) in ACN (10 mL) eine Lösung von Hexachlorethan (0.43 g, 1.8 mmol), gelöst in ACN (10 mL), getropft. Nach 1 h wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, das Produkt in wenig ACN eben gelöst und auf -78 °C gekühlt, wobei sich farblose Kristalle bilden.

Ausbeute: 0.53 g (83.9 %).

Schmelzpunkt: 121 °C.

³¹P{¹H}-NMR (*d*₃-ACN, RT): δ = 11.80 (s).

¹³C{¹H}-NMR (*d*₃-ACN, RT): δ = 138.96 (d, ⁴J_{CP} = 10.76 Hz, C5),
137.14 (d, ²J_{CP} = 6.15 Hz, C3),
134.07 (d, ¹J_{CP} = 29.92 Hz, C2),
130.17 (d, ³J_{CP} = 15.37 Hz, C4).

¹H-NMR (*d*₃-ACN, RT): δ = 7.98 (dt, ³J_{HH} = 4.88 Hz, ⁴J_{HH} = 0.98 Hz, C5-H, 3H),
7.97 (ddd, ³J_{HP} = 8.30 Hz, ³J_{HH} = 3.36 Hz, ⁴J_{HH} = 1.22 Hz, C3-H, 3H),
7.27 (ddd, ³J_{HH} = 4.88 Hz, ³J_{HH} = 3.66 Hz, ⁴J_{HP} = 2.20 Hz, C4-H, 3H).

Elementaranalyse: C₁₂H₉S₃PCl₂ (351.28 g/mol),
ber.: C 41.03 H 2.58 P 8.82,
gef.: C 41.79 H 2.86 P 8.65.

5.4.46 Tetra(2-thienyl)phosphonium-bromid, 53

thi₃P (2.44 g, 8.7 mmol), 2-Bromthiophen (1.56 g, 9.6 mmol) und NiBr₂ (1.1 g, 4.8 mmol) werden in Benzonitril (20 mL) 6 h zum Sieden erhitzt. Nach wenigen Minuten färbt sich die Lösung tiefgrün. Beim Abkühlen entsteht ein Niederschlag, der nach Filtration mit Benzonitril und Et₂O gewaschen und zur Reinigung aus Methanol/Et₂O kristallisiert wird. Das zum Teil noch mit NiBr₂ verunreinigte Produkt wird mit wenig Wasser gewaschen. [thi₄P]Br kristallisiert in farblosen Nadeln und Blöcken, ist in CHCl₃, DCM, ACN, Ethern und Kohlenwasserstoffen schlecht, in Methanol gut und in Wasser mäßig löslich.

<i>Ausbeute:</i>	3.33 (86.3 %).
<i>Schmelzpunkt:</i>	304 °C.
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($D_3\text{COD}$, RT):	$\delta = -3.16$ (s).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($D_3\text{COD}$, RT):	$\delta = 142.52$ (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.7$ Hz, C3), 144.09 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.5$ Hz, C5), 132.05 (d, $^4J_{\text{CP}} = 16.6$ Hz, C4), 120.73 (d, $^1J_{\text{CP}} = 119.9$ Hz, C2).
^1H -NMR ($D_3\text{COD}$, RT):	$\delta = 8.48$ (ABCX, H5, 4 H), 8.01 (ABCX, H3, 4 H), 7.57 (ABCX, H4, 4 H).
<i>MS(FAB):</i>	$m/e = 363.0$ [M] [⊕] , 100 %, 280.0 [thi ₃ P] [⊕] , 3.58 %, 196.9 [thi ₂ P] [⊕] , 4.69 %, 113.9 [thiP] [⊕] , 5.79 %.
<i>Elementaranalyse:</i>	C ₁₆ H ₁₂ S ₄ PBr (443.41 g/mol), ber.: C 43.34 H 2.73 P 6.99 Br 18.02, gef.: C 42.67 H 3.07 P 6.69 Br 17.48.

5.4.47 2,2'-Biphenylylen-phenylphosphan-tosylimin, **54**

54 wird nach einer Vorschrift von Wittig und Maerker aus 2,2'-Biphenylylen-phenylphosphan und wasserfreiem Chloramin T in siedendem DMF hergestellt.^[259]

Neue analytische Daten:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT):	$\delta = 17.82$ (s).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT):	$\delta = 142.55$ (s, C1 _{tol}), 142.28 (d, $J_{\text{CP}} = 27.52$ Hz), 140.84 (s, C4 _{tol}), 133.97 (s), 133.04 (d, $J_{\text{CP}} = 3.07$ Hz), 131.61 (d, $J_{\text{CP}} = 11.53$ Hz), 131.03 (d, $J_{\text{CP}} = 9.22$ Hz), 129.58 (d, $J_{\text{CP}} = 11.53$ Hz),

128.99 (d, $J_{CP} = 13.84$ Hz),
 128.55 (s, C3/5_{tol}),
 127.92 (s),
 125.94 (s, C2/6_{tol}),
 121.54 (d, $J_{CP} = 10.76$ Hz),
 21.23 (s, Me).

1H -NMR ($CDCl_3$, RT): $\delta =$ 7.78 (dd, $J_{HP} = 7.69$ Hz, $J = 3.30$ Hz, C_{Biph}-H, 2 H),
 7.54-7.72 ((ABCD)₂X, C_{Biph}-H, 6 H),
 7.49 (d, $^3J_{HH} = 8.06$ Hz, C2/6_{tol}-H, 2 H),
 7.27-7.40 (AA'BB'CX, C_{Ph}-H, 5 H),
 6.94 (d, $^3J_{HH} = 7.69$ Hz, C3/5_{tol}-H, 2 H),
 2.24 (s, Me, 3 H).

5.4.48 2,2'-Biphenylylen-di(2-furyl)-phenylphosphoran, 56

Zu einer Suspension von 2,2'-Biphenylylen-phenylphosphan-tosylimin (0.30 g, 0.70 mmol) in Et₂O (7 mL) wird bei 0 °C eine aus Furan (0.13 g, 1.9 mmol) und ⁿBuLi (1.1 mL, 1.76 mmol) hergestellte etherische Lösung von 2-Furyllithium getropft. Anschließend lässt man auf RT erwärmen, wobei erst der größte Teil der Edukte in Lösung geht und kurz darauf ein weißer Niederschlag entsteht. Nach 4 h Reaktionszeit wird die Reaktion mit entgastem, destilliertem Wasser abgebrochen. Das organische Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und die zurückbleibende wässrige Phase über eine Fritte unter Stickstoffatmosphäre filtriert. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen, im Vakuum getrocknet und in DCM aufgenommen. Nach nochmaliger Filtration wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, worauf ein weißes Pulver zurückbleibt.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Aceton, RT): $\delta = -106.73$ (s).

MS(CI): $m/e =$ 394.4 [M][⊕], 87.56 %,
 327.3 [M-fur][⊕], 100 %,
 317.3 [M-Ph][⊕], 57.55 %,
 260.3 [M-2fur][⊕], 52.90 %,
 250.3 [M-Ph-fur][⊕], 16.77 %,
 183.2 [M-Ph-2fur][⊕], 42.47 %,
 134.2 [fur₂][⊕], 1.66 %.

Elementaranalyse: $C_{26}H_{19}O_2P$ (394.41 g/mol),
ber.: C 79.18 H 4.86 P 7.85,
gef.: C 78.64 H 4.87 P 7.21.

5.4.49 Tri(2-thienyl)arsan, 61

Zu einer Lösung von Thiophen (12 g, 0.14 mol) in THF (50 mL) wird bei 0 °C mit einer Spritze $nBuLi$ (1.6 M in Hexan, 75 mL, 0.12 mol) gegeben. Man lässt die Reaktionslösung auf RT erwärmen und weitere 30 min rühren. Über einen Tropftrichter wird langsam in THF (20 mL) gelöstes $AsCl_3$ (5.0 g, 28 mmol) zugegeben, wobei eine exotherme Reaktion einsetzt und sich ein hellbrauner Niederschlag bildet. Nach 12 h wird die Reaktion mit entgastem, destilliertem Wasser abgebrochen. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abkondensiert, der Rückstand in $CHCl_3$ aufgenommen und die Lösung mit entgastem, destilliertem Wasser ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wird zweimal mit $CHCl_3$ extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, wobei ein gelbes Öl zurückbleibt, das durch Kugelrohrdestillation im Vakuum (0.9 mbar) bei einer Temperatur von 220 °C gereinigt wird. thi_3As ist bei RT ein gelbes Öl, das beim Abkühlen glasartig erstarrt.

Ausbeute: 3.41 g (28.4 %).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, RT): $\delta =$ 138.28 (s, C2),
134.46 (s, C3),
131.13 (s, C5),
127.82 (s, C4).

1H -NMR ($CDCl_3$, RT): $\delta =$ 7.59 (dd, $^3J_{HH} = 4.8$ Hz, $^4J_{HH} = 1.0$ Hz, C5-H, 3 H),
7.35 (dd, $^3J_{HH} = 3.6$ Hz, $^4J_{HH} = 1.0$, C3-H, 3 H),
7.16 (dd, $^3J_{HH} = 4.8$ Hz, $^3J_{HH} = 3.6$, C4-H, 3 H).

MS(EI): $m/e =$ 324 $[M]^{\oplus}$, 241 $[thi_2As]^{\oplus}$, 166 $[thi_2]^{\oplus}$, 158 $[thiAs]^{\oplus}$.

Elementaranalyse: $C_{12}H_9S_3As$ (324.30 g/mol),
ber.: C 44.44 As 23.10 S 29.66,
gef.: C 45.15 As 21.46 S 29.57.

5.4.50 Tri(2-furyl)arsan, 62

Zu einer Lösung von Furan (10 g, 0.15 mol) in THF (70 mL) wird bei 0 °C mit einer Spritze ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 75 mL, 0.12 mol) gegeben. Die Reaktionslösung wird auf RT erwärmt und 30 min gerührt. Über einen Tropftrichter wird langsam in THF (15 mL) gelöstes AsCl₃ (5.0 g, 28 mmol) getropft, wobei eine exotherme Reaktion einsetzt und sich langsam ein hellbrauner Niederschlag bildet. Nach 12 h wird die Reaktion mit entgastem, destilliertem Wasser abgebrochen. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abkondensiert, der Rückstand in CHCl₃ aufgenommen und die Lösung zweimal mit entgastem, destilliertem Wasser ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wird zweimal mit CHCl₃ extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, wobei ein gelbes Öl zurückbleibt, das durch Kugelrohrdestillation im Vakuum (0.9 mbar) bei einer Temperatur von 160° C gereinigt wird. fur₃As ist bei Raumtemperatur ein gelbes Öl, das durch Abkühlen einer etherischen Lösung auf -78 °C in kristalliner Form erhalten werden kann.

Ausbeute: 3.58 g (47 %).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, RT): δ = 150.50 (s, C2),
146.86 (s, C5),
120.05 (s, C3),
110.52 (s, C4).

¹H-NMR (CDCl₃, RT): δ = 7.66 (dd, ³J_{HH} = 1.6 Hz, ⁴J_{HH} = 0.8, C5-H, 3 H),
6.71 (dd, ³J_{HH} = 3.2 Hz, ⁴J_{HH} = 0.8, C3-3, 3 H),
6.44 (dd, ³J_{HH} = 3.2 Hz, ³J_{HH} = 1.6, C4-H, 3 H).

MS(EI): *m/e* = 276 [M][⊕], 142 [furAs][⊕], 134 [fur₂][⊕].

Elementaranalyse: C₁₂H₉O₃As (276.14 g/mol),
ber.: C 52.20 H 3.29 As 27.13,
gef.: C 52.40 H 3.33 As 27.62.

5.4.51 Tri(2-thienyl)arsan-tosylimin, 57

thi₃As (0.50 g, 1.54 mmol) wird in Ethanol (7 mL) vorgelegt und eine Suspension von Chloramin T (0.43 g, 1.54 mmol) in Ethanol (7 mL) zugeben. Die Reaktionsmischung wird 2 h unter Rückfluss erhitzt und heiß filtriert. Aus der erkaltenden Lösung fallen farblose, nadel-förmige Kristalle von **57** aus.

Ausbeute: 0.51 g (67 %).

Schmelzpunkt: 156 °C.

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, RT): δ = 143.53 (s, C1_{tol}),
140.44 (s, C4_{tol}),
137.60 (s, C2_{thi}),
134.98 (s, C5_{thi}),
129.53 (s, C3_{thi}),
128.63 (s, C4_{thi}),
128.50 (s, C3/5_{tol}),
125.84 (s, C2/6_{tol}),
21.27 (s, Me).

¹H-NMR (CDCl₃, RT): δ = 7.79 (dd, ³J_{HH} = 4.76 Hz, ⁴J_{HH} = 1.10 Hz, C5_{thi}, 3 H),
7.68 (dd, ³J_{HH} = 3.66 Hz, ⁴J_{HH} = 1.10 Hz, C3_{thi}, 3 H),
7.57 (d, ³J_{HH} = 8.06 Hz, C2/6_{tol}-H, 2 H),
7.22 (dd, ³J_{HH} = 4.76 Hz, ³J_{HH} = 3.66 Hz, C4_{thi}, 3 H),
7.02 (d, ³J_{HH} = 6.70 Hz, C3/5_{tol}-H, 2 H),
2.28 (s, Me, 3 H).

MS(FAB): *m/e* = 493.7 [M][⊕], 3.58 %,
323.9 [thi₃As][⊕], 100 %,
240.9 [thi₂As][⊕], 1.42 %,
166.0 [thi₂][⊕], 55.31 %,
157.9 [thiAsH][⊕], 42.77 %.

Elementaranalyse: C₁₉H₁₆AsNO₂S₄ (493.52 g/mol),
ber.: C 46.24 H 3.27 As 15.18 N 2.84 S 25.99,
gef.: C 46.32 H 3.24 As 15.33 N 2.90 S 25.94.

5.4.52 Tri(2-furyl)arsan-tosylimin, **60**

Zu einer Lösung von fur₃As (2.0 g, 6.4 mmol) in Ethanol (20 mL) wird eine Suspension von Chloramin T (2.4 g, 6.4 mmol) in Ethanol (20 mL) gegeben und 5 h zum Sieden erhitzt. Nach Filtration und Waschen des Rückstands mit Ethanol wird die Lösung im Vakuum eingengt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert, wobei farblose Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: 1.68 g (59 %).

Summenformel: C₁₉H₁₆AsNO₅S (445.33 g/mol).

¹³C{¹H}-NMR (D₃COD, RT): δ = 149.59 (s, C5_{fur}),
 148.19 (s, C2_{fur}),
 143.19 (s, C1_{tol}),
 140.42 (s, C4_{tol}),
 128.75 (s, C3/5_{tol}),
 125.94 (s, C2/6_{tol}),
 124.29 (s, C3_{fur}),
 111.05 (s, C4_{fur}),
 21.31 (s, Me).

¹H-NMR (CDCl₃, RT): δ = 7.72 (dd, ³J_{HH} = 1.83 Hz, ⁴J_{HH} = 0.73, C5_{fur}-H, 3 H),
 7.60 (d, ³J_{HH} = 8.03, C2/6_{tol}-H, 2 H),
 7.32 (dd, ³J_{HH} = 3.66 Hz, ⁴J_{HH} = 0.73 Hz, C3_{fur}-H, 3 H),
 7.08 (d, ³J_{HH} = 8.05 Hz, C3/5_{tol}-H, 2 H),
 6.59 (dd, ³J_{HH} = 3.66 Hz, ³J_{HH} = 1.83 Hz, C4_{fur}-H, 3 H),
 2.31 (s, Me, 3 H).

MS(FAB): *m/e* = 445.8 [M][⊕], 4.07 %,
 276.0 [fur₃As][⊕], 1.25 %,
 209.0 [fur₂As][⊕], 100 %,
 134.1 [fur₂][⊕], 16.20 %,
 142.0 [furAs][⊕], 7.85 %.

5.4.53 Penta(2-thienyl)arsoran, **59**

Eine aus Thiophen (0.15 g, 1.8 mmol) und ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 0.9 mL, 1.4 mmol) hergestellte Lösung von thiLi in THF (7 mL) wird bei 0 °C mit einer Spritze zu einer gerührten Suspension von **57** (0.30 g, 0.61 mmol) gegeben. Nach 4 h wird die Reaktion durch Zugabe von entgastem, destilliertem Wasser abgebrochen und das organische Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die wässrige Phase wird über eine Fritte filtriert, der braune Rückstand getrocknet und in DCM aufgenommen. **59** wird durch Kristallisation aus DCM/Pentan gereinigt.

Summenformel: C₂₀H₁₅S₅As (490.58 g/mol).

Ausbeute: 0.10 g (33.4 %).

Schmelzpunkt: 158 °C (Zersetzung).

¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, RT): δ = 135.99 (s, C5),

134.09 (s, C3),

128.81 (s, C4),

C2 nicht detektiert.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, RT): δ = 7.83 (dd, ³J_{HH} = 4.76 Hz, ⁴J_{HH} = 1.10 Hz, C5-H, 5 H),

7.63 (dd, ³J_{HH} = 3.66 Hz, ⁴J_{HH} = 1.10 Hz, C3-H, 5 H),

7.29 (dd, ³J_{HH} = 4.76 Hz, ³J_{HH} = 3.66 Hz, C4-H, 5 H).

MS(CI): *m/e* = 324.2 [thi₃As][⊕], 3.29 %,

241.2 [thi₂As][⊕], 100 %,

166.2 [thi₂][⊕], 30.66 %,

158.1 [thiAs][⊕], 10.82 %.

5.4.54 Penta(2-furyl)arsoran, **60**

Eine aus Furan (0.30 g, 4.42 mmol) und ⁿBuLi (1.6 M in Hexan, 2.1 mL, 3.4 mmol) hergestellte Lösung von furLi in THF (7 mL) wird mit einer Spritze zu einer gerührten Suspension von **58** (0.55 g, 1.24 mmol) gegeben. Nach 2 h wird die Reaktion durch Zugabe von entgastem, destilliertem Wasser abgebrochen und das organische Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die wässrige Phase wird über eine Fritte filtriert und der Rückstand getrocknet. Das

weiße Pulver wird in THF aufgenommen und nochmals filtriert. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhält man aus THF/Pentan.

<i>Ausbeute:</i>	183 mg (36 %).
<i>Schmelzpunkt:</i>	135 °C (Zersetzung).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT):	$\delta = 160.23$ (s, C2), 145.17 (s, C5), 118.05 (s, C3), 110.21 (s, C4).
^1H -NMR (CDCl_3 , RT):	$\delta = 7.55$ (dd, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 1.73$ Hz, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 0.73$ Hz, C5-H, 5 H), 6.39 (dd, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 3.46$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 1.73$ Hz, C4-H, 5 H), 6.34 (dd, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 3.46$ Hz, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 0.73$ Hz, C3-H, 5 H).
<i>MS(FAB):</i>	$m/e = 343.1$ [fur ₄ As] [⊕] , 100 %, 209.0 [fur ₂ As] [⊕] , 3.27 %, 142.0 [furAs] [⊕] , 2.53 %, 134.1 [fur ₂] [⊕] , 3.90 %.
<i>MS(EI):</i>	$m/e = 209$ [fur ₃ As] [⊕] , 142 [furAs] [⊕] , 134 [fur ₂] [⊕] .
<i>Elementaranalyse:</i>	C ₂₀ H ₁₅ O ₅ As (410.26 g/mol), ber.: C 58.55 H 3.69, gef.: C 58.16 H 3.58.

5.4.55 [Tri(2-thienyl)phosphan]gold(I)-chlorid, **63**

thi₃P (200 mg, 6.20 mmol) wird bei -78 °C zu einer Lösung von (tht)AuCl (175 mg, 6.20 mmol) in THF (15 mL) gegeben. Nach 2 h Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt durch Kristallisation aus DCM/Pentan. **63** bildet farblose, prismenförmige Kristalle und ist in DCM, CHCl₃ und THF gut, in Et₂O und unpolaren Kohlenwasserstoffen schlecht löslich.

<i>Ausbeute:</i>	0.303 g (95.4 %).
<i>Schmelzpunkt:</i>	192 °C.
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT):	$\delta = -6.39$ ppm, s.
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT):	$\delta = 138.69$ (d, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 14.8$ Hz, C5),

135.66 (d, $^2J_{CP} = 5.2$ Hz, C3),

131.09 (d, $^1J_{CP} = 74.2$ Hz, C2),

129.35 (d, $^3J_{CP} = 14.3$ Hz, C4).

1H -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 7.85$ (ABCX, $^4J_{HH} = 1.00$ Hz, C5-H, 3 H),

7.65 (ddd, $^4J_{HH} = 1.00$ Hz, $^3J_{HH} = 3.71$ Hz, $^3J_{HP} = 9.40$ Hz, C3-H, 3 H),

7.26 (ABCX, $^3J_{HH} = 3.71$ Hz, C4-H, 3 H).

MS(FAB): $m/e = 984.8$ [(thi₃PAu)₂Cl][⊕], 19.11 %,

757.0 [(thi₃P)₂Au][⊕], 4.87 %,

511.9 [M-H][⊕], 5.41 %,

477.0 [(thi₃P)Au][⊕], 100 %,

280.0 [thi₃P][⊕], 18.04 %,

196.9 [thi₂P][⊕], 87.44 %.

Elementaranalyse: C₁₂H₉S₃PAuCl (512.79 g/mol),

ber.: C 31.02 H 1.95 P 6.67 Cl 7.63,

gef.: C 31.13 H 2.24 P 6.59 Cl 7.54.

5.4.56 [Tri(2-thienyl)phosphan]gold(I)-acetat, **64**

(thi₃P)AuCl (200 mg, 0.620 mmol) und AgOAc (103 mg, 0.620 mmol) werden in DCM (15 mL), das auf -78 °C gekühlt wurde, suspendiert. Die Reaktionslösung wird 2 h gerührt, vom Niederschlag abfiltriert und das Filtrat im Stickstoffstrom eingengt. Das Produkt wird mit Pentan gefällt, filtriert und im Vakuum getrocknet. Farblose, nadelförmige Kristalle erhält man aus DCM/Pentan.

Ausbeute: 0.282 g (84.8 %).

Schmelzpunkt: 100 °C (unter Zersetzung).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = -12.32$ (s).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , RT): $\delta = 176.71$ (s, -CO₂),

138.73 (d, $^3J_{CP} = 15.37$ Hz, C5),

135.61 (d, $^2J_{CP} = 5.38$ Hz, C3),

131.04 (d, $^1J_{CP} = 77.64$ Hz, C2),

129.30 (d, $^3J_{CP} = 13.84$ Hz, C4),

	23.61 (s, Me).
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , RT):	$\delta = 7.85$ (ABCX, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1.10$ Hz, C5-H, 3 H), 7.66 (ddd, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1.10$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 3.66$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HP}} = 9.52$ Hz, C3-H, 3 H), 7.26 (ABCX, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 3.66$ Hz, C4-H, 3 H), 1.97 (s, Me).
MS(FAB):	$m/e = 756.6$ [(thi ₃ P) ₂ Au] [⊕] , 5.57 %, 476.8 [(thi ₃ P)Au] [⊕] , 57.68 %, 280.0 [thi ₃ P] [⊕] , 6.51 %, 197.0 [thi ₂ P] [⊕] , 40.51 %.
Elementaranalyse:	C ₁₄ H ₁₂ PS ₃ O ₂ Au (536.39 g/mol), ber.: C 31.29 H 2.44 P 5.76 Au 36.65, gef.: C 31.61 H 2.27 P 5.73 Au 37.60.

5.4.57 [Tri(2-thienyl)arsan]gold(I)-chlorid, 65

(tht)AuCl (200 mg, 0.620 mmol) wird in DCM (7 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Über eine Spritze wird eine Lösung von thi₃As (200 mg, 0.620 mmol), gelöst in DCM (7 mL), zutropft und nach 2 h Rühren das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt durch Kristallisation aus DCM/Pentan.

Ausbeute:	0.326 g (94.3 %).
Schmelzpunkt:	132 °C (unter Zersetzung).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT):	$\delta = 136.76$ (s, C3), 133.92 (s, C5), 130.36 (s, C2), 128.56 (s, C4).
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , RT):	$\delta = 7.73$ (dd, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1.07$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 4.95$ Hz, H5, 3 H), 7.52 (dd, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1.07$, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 3.63$ Hz, H3, 3 H), 7.20 (dd, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 3.63$, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 4.95$ Hz, H4, 3 H).
MS (FAB):	$m/e = 1075.7$ [(thi ₃ AsAu) ₂ Cl] [⊕] , 40.59 %, 844.1 [(thi ₃ As) ₂ Au] [⊕] , 9.42 %, 520.5 [(thi ₃ As)Au] [⊕] , 100 %.

240.9 [thi₂As][⊕], 72.00 %.
 Elementaranalyse: C₁₂H₉S₃AsAuCl (556.74 g/mol),
 ber.: C 25.89 H 1.83,
 gef.: C 25.26 H 1.73.

5.4.58 [Tri(2-furyl)phosphan]gold(I)-chlorid, 66

Zu einer Lösung von (tht)AuCl (200 mg, 0.620 mmol) in THF (15 mL) wird bei -78 ° C fur₃P (144 mg, 0.620 mmol) gegeben und 2 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch Kristallisation aus DCM/Pentan erhält man farblose, blockförmige Kristalle, die gut löslich sind in DCM, CHCl₃ und THF, schlecht in Et₂O und unpolaren Kohlenwasserstoffen.

Ausbeute: 0.273 (95 %).
Schmelzpunkt: 175 °C (unter Zersetzung).
³¹P{¹H}-NMR (THF, RT): δ = -28.52 (s).
¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, RT): δ = 150.53 (d, ⁴J_{CP} = 4.7 Hz, C5),
 141.55 (d, ¹J_{CP} = 67.6 Hz, C2),
 125.54 (d, ²J_{CP} = 17.7 Hz, C3),
 112.04(d, ³J_{CP} = 6.2 Hz, C4).
¹H-NMR (CD₂Cl₂, RT): δ = 7.82 (ABCX, C5-H, 3 H),
 7.18 (ABCX, C3-H, 3H),
 6.58 (ABCX, C4-H, 3 H).
MS(FAB): m/e = 893.1 [(fur₃PAu)₂Cl][⊕], 31.62 %,
 464.0 [M][⊕], 2.08 %,
 429.0 [(fur₃P)Au][⊕], 91.72 %,
 164.9 [fur₂P][⊕], 100 %.
Elementaranalyse: C₁₂H₉S₃PAuCl (464.59 g/mol),
 ber.: C 28.11 H 1.77 Au 38.41 Cl 6.91,
 gef.: C 28.24 H 1.83 Au 38.1 Cl 6.78.

5.4.59 [Tri(2-furyl)phosphan]gold(I)-acetat, **67**

(fur₃P)AuCl (273 mg, 0.588 mmol) und AgOAc (103 mg, 0.620 mmol) werden in DCM (15 mL), das auf -78 °C gekühlt wurde, suspendiert. Die Reaktionsmischung wird 6 h bei -78 °C gerührt. Nach einer Woche bei -32 °C wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei ein klebriger Schaum entsteht. Eine Fällung aus DCM mit Et₂O oder Pentan führt zu einer sirupösen Substanz, die beim Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wieder o.g. Konsistenz annimmt. Die Verbindung zersetzt sich bei RT innerhalb kurzer Zeit, bei 4 °C ist sie mehrere Tage, bei -32 °C mehrere Wochen stabil. Eine Lösung der Verbindung ist bei -78 °C lagerbar.

Summenformel: C₁₄H₁₂O₅PAu (488.19).

Ausbeute: 0.162 g (56.5 %).

³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, RT): δ = -35.26 (s).

¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, RT): δ = 176.66.48 (s, -CO₂),
 150.48 (d, ⁴J_{CP} = 6.75 Hz, C5),
 141.33 (d, ¹J_{CP} = 101.73 Hz, C2),
 125.64 (d, ²J_{CP} = 25.95 Hz, C3),
 111.99 (d, ³J_{CP} = 9.34, Hz, C4),
 23.61 (s, Me).

¹H-NMR (CD₂Cl₂, RT): δ = 7.82 (br, H5, 3 H),
 7.21 (ABCX, C3-H, 3 H),
 6.57 (ABCX, C4-H, 3 H),
 1.97 (s, Me, 3 H).

MS (FAB): m/e = 916.0 [(fur₃PAu)₂C₂H₃O₂][⊕], 15.65 %,
 660.4 [(fur₃P)₂Au][⊕], 39.27 %,
 488.6 [M][⊕], 1.55 %,
 428.7 [(fur₃P)Au][⊕], 97.57 %,
 165.0 [fur₂P][⊕], 100 %.

5.4.60 Methyl-tri(2-thienyl)phosphonium-iodid, 68

thi₃P (0.50 g, 1.8 mmol) wird in THF gelöst und mit MeI (1.0 mL, 2.3 g, 16 mmol) versetzt. Das Produkt fällt augenblicklich als farbloser Niederschlag aus. Es wird vom Lösungsmittel abfiltriert und der Rückstand in Aceton aufgenommen. Bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels kristallisiert das Produkt in Form schwach grünlich schimmernder Nadeln.

Ausbeute: 0.72 g (94.4 %).

Schmelzpunkt: 183 °C.

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, RT): δ = 4.53 (s).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, RT): δ = 142.36 (d, ³J_{CP} = 12.46 Hz, C5),
139.52 (d, ²J_{CP} = 5.71 Hz, C3),
130.87 (d, ³J_{CP} = 16.09 Hz, C4),
119.12 (d, ¹J_{CP} = 112.11 Hz, C2),
16.43 (d, ¹J_{CP} = 62.28 Hz, Me).

¹H-NMR (CDCl₃, RT): δ = 8.22 (ABCX, C5-H, 3 H),
8.12 (ABCX, C3-H, 3 H),
7.45 (ABX, C4-H, 3 H),
3.34 (d, ²J_{HP} = 13.86 Hz, Me, 3 H).

MS(FAB): *m/e* = 294.7 [M][⊕], 100 %,
196.7 [thi₂P][⊕], 4.07 %.

Elementaranalyse: C₁₃H₁₂S₃PI (421.9 g/mol),
ber.: C 36.97 H 2.86 S 22.78 P 7.33 I 30.05,
gef.: C 37.20 H 2.89 S 22.07 P 7.14 I 29.34.

5.4.61 Methyl-tri(2-furyl)phosphonium-iodid, 69

fur₃P (85 mg, 0.380 mmol) und MeI (0.5 mL, 1.14 g, 8.1 mmol) werden in Toluol (5 mL) gelöst. Die Reaktionsmischung wird 2 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Aus ACN/Et₂O erhält man rotbraune, stäbchenförmige Kristalle.

<i>Ausbeute:</i>	108 mg (76.1 %).
<i>Schmelzpunkt:</i>	138 °C.
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT):	$\delta = -16.27$ (s).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , RT):	$\delta = 153.38$ (d, $^4\text{J}_{\text{CP}} = 8.82$ Hz, C5), 130.84 (d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 144.28$ Hz, C2), 130.82 (d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 23.36$ Hz, C3), 113.27 (d, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 10.38$ Hz, C4), 9.35 (d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 62.80$ Hz, Me).
^1H -NMR (CDCl_3 , RT):	$\delta = 7.99$ (br, C5-H, 3 H), 7.78 (br, C3-H, 3 H), 7.73 (br, C4-H, 3 H), 3.09 (d, $^2\text{J}_{\text{HP}} = 15.09$ Hz, Me, 3 H).
MS(FAB):	$m/e = 247.1$ $[\text{M}]^{\oplus}$, 100 %, 180.1 $[\text{fur}_2\text{PMe}]^{\oplus}$, 2.07 %, 165.1 $[\text{fur}_2\text{P}]^{\oplus}$, 3.60 %.
<i>Elementaranalyse:</i>	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{PI}$ (374.12 g/mol), ber.: C 41.74 H 3.23 I 33.92, gef.: C 40.23 H 3.19 I 35.38.

5.5 Röntgenexperimentalteil

Im folgenden Abschnitt sind die kristallographischen Daten zu den vorgestellten Kristallstrukturanalysen zusammengefasst.

	[C ₈ H ₁₆ P]I, 11	[C ₈ H ₁₆ P]Pik, 12	[C ₈ H ₁₆ P]Benzoat, 13	[C ₈ H ₁₆ N]Br, 14	[C ₈ H ₁₆ N]Pik, 15	[MeVi ₃ P]I ·(CHCl ₃), 18
Summenformel	C ₈ H ₁₆ IP	C ₁₄ H ₁₈ N ₃ O ₇ P	C ₁₅ H ₂₃ O ₃ P	C ₈ H ₁₆ BrN	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₇	C ₈ H ₁₃ Cl ₃ IP
Molekülmasse	270.08	371.28	282.30	206.13	354.32	373.40
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	trigonal	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 321	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a [Å]	6.9167(4)	7.1279(2)	8.8855(1)	11.7729(1)	7.0170(1)	7.6539(1)
b [Å]	12.8234(7)	11.5556(2)	10.3734(2)	11.7729	11.1590(2)	13.7840(2)
c [Å]	12.2391(9)	20.0157(5)	16.0944(3)	5.8447(1)	20.4295(5)	13.4499(2)
α [°]	90	90	90	90	90	90
β [°]	104.080(2)	97.342(1)	96.104(1)	90	97.2986(8)	92.6799(5)
γ [°]	90	90	90	120	90	90
V [Å ³]	1052.9(1)	1635.2(1)	1475.1(1)	701.552(13)	1586.72(5)	1417.43(3)
ρ _{calc} [g cm ⁻³]	1.704	1.508	1.271	1.464	1.483	1.750
Z	4	4	4	3	4	4
F(000) [e]	528	776	608	318	744	720
μ (Mo-Kα) [cm ⁻¹]	31.31	2.12	1.88	43.28	12.1	28.99
Temperatur [K]	163	143	143	143	143	143
Gemessene Reflexe	7605	46920	75515	19858	40658	37686
Unabhängige Reflexe	2202	3609	4602	1010	6270	3293
R _{int}	0.045	0.067	0.042	0.041	0.049	0.033
Verfeinerte Parameter /restraints	91/ 0	226/ 0	264/ 0	48/ 0	596/ 1	146/ 0
R ₁ [I ≥ 2σ(I)]	0.0588	0.0445	0.0469	0.0395	0.0431	0.0222
wR ₂ ^[a]	0.1159	0.1062	0.1225	0.0975	0.1031	0.0613
σ _{fin} (max/min) [eÅ ⁻³]	1.227/ -1.306	0.479/ -0.366	0.315/ -0.608	0.939/ -0.604	0.428/ -0.207	0.856 / -0.608

	[MeVi ₃ As]I, 20	[BzVi ₃ As]Br, 22	[MeVi ₂ PCH ₂ CH ₂ OMe]I, 23	[cHexVi ₃ P]I, 25	[Ph ₄ B][Vi ₄ P], 29	[(AOE) ₄ P]I, 37
Summenformel	C ₇ H ₁₂ AsI	C ₁₃ H ₁₆ AsBr	C ₈ H ₁₆ IOP	C ₁₅ H ₂₀ IP	C ₃₂ H ₃₂ BP	C ₁₆ H ₂₈ IO ₈ P
Molekülmasse	297.99	327.09	286.08	322.15	458.36	506.25
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch	monoklin	orthorhombisch	tetragonal
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> ₂	<i>P</i> ₂ ₁ ₂ ₁	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>	<i>Pnma</i>	<i>I</i> $\bar{4}$ <i>c</i> ₂
a [Å]	7.1795(1)	26.3940(6)	7.5622(2)	7.1098(1)	19.3966(3)	10.5931(10)
b [Å]	12.6975(3)	7.4280(2)	11.0516(3)	24.8571(6)	13.7062(2)	10.5931
c [Å]	11.2310(3)	15.1410(5)	14.2806(5)	8.1218(2)	9.9160(1)	37.5286(6)
α [°]	90	90	90	90	90	90
β [°]	90.8109(9)	111.9970(11)	90	90.253(1)	90	90
γ [°]	90	90	90	90	90	90
V [Å ³]	1023.73(4)	2752.37(13)	1193.49(6)	1435.34(5)	2636.20(6)	4211.23
ρ _{calc} [g cm ⁻³]	1.933	1.579	1.592	1.491	1.155	1.597
Z	4	8	4	4	4	8
F(000) [e]	560	1296	560	640	976	2048
μ (Mo-K _α) [cm ⁻¹]	62.66	53.42	27.73	23.10	1.22	16.34
Temperatur [K]	143	143	143	143	143	143
Gemessene Reflexe	30487	27610	48944	35444	64920	60954
Unabhängige Reflexe	2315	5986	2769	2720	2513	2412
R _{int}	0.041	0.053	0.0485	0.044	0.039	0.032
Verfeinerte Parameter /restraints	101/ 0	272/ 1	100/ 0	207/ 0	244/ 0	175/ 0
R ₁ [I ≥ 2σ(I)]	0.0272	0.0393	0.0279	0.0264	0.0496	0.0240
wR ₂ ^[a]	0.0658	0.0951	0.0705	0.0597	0.1250	0.0714
σ _{fin} (max/min) [eÅ ⁻³]	1.087 / -0.819	1.130 / -0.896	0.572 / -0.500	0.545/ -0.412	0.529/ -0.342	0.522/ -0.551

	[Vi ₄ B][MePh ₃ P], 38	Vi ₃ PO, 39	Vi ₃ PSe, 41	(Vi ₃ P)AuCl, 42	(Vi ₃ P)BCl ₃ , 44	(Vi ₃ P)BBr ₃ , 45
Summenformel	C ₂₇ H ₃₀ BP	C ₆ H ₉ OP	C ₆ H ₉ PSe	C ₆ H ₉ AuCIP	C ₆ H ₉ BCl ₃ P	C ₆ H ₉ BBr ₃ P
Molekülmasse	396.29	128.10	191.06	344.52	229.26	362.64
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pna2₁</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>Pna2₁</i>	<i>P2₁/n</i>
a [Å]	10.3108(1)	9.5130(2)	8.4158(2)	14.0580(2)	13.6690(3)	6.95430(10)
b [Å]	14.5850(2)	10.7830(3)	9.0513(2)	8.6270(2)	6.40700(10)	11.3363(2)
c [Å]	15.6994(3)	7.0590(3)	10.6198(3)	16.0510(2)	12.5050(3)	14.5709(2)
α [°]	90	90	90	90	90	90
β [°]	100.1099(6)	90	90	107.485(1)	90	93.1093(10)
γ [°]	90	90	90	90	90	90
V [Å ³]	2324.26(6)	724.10(4)	808.95(3)	1856.70(6)	1095.15(4)	1147.02(3)
ρ _{calc} [g cm ⁻³]	1.132	1.175	1.569	2.465	1.390	2.100
Z	4	4	4	8	4	4
F(000) [e]	848	272	376	1248	464	680
μ (Mo-K _α) [cm ⁻¹]	12.8	2.86	47.44	162.28	9.22	106.33
Temperatur [K]	143	143	143	143	143	143
Gemessene Reflexe	53207	25094	25961	65336	34487	45210
Unabhängige Reflexe	4284	839	1861	5030	2407	3930
R _{int}	0.034	0.036	0.0372	0.075	0.046	0.050
Verfeinerte Parameter /restraints	401/ 0	65/ 0	74/ 1	163/ 0	137/ 1	136/ 0
R ₁ [I ≥ 2σ(I)]	0.0419	0.0353	0.0200	0.0508	0.0283	0.0304
wR ₂ ^[a]	0.1031	0.1032	0.0484	0.1186	0.0626	0.0680
σ _{fin} (max/min) [eÅ ⁻³]	0.0402/ 1.3944	0.258/ -0.305	0.481/ -0.234	1.936/ -2.070	0.209/ -0.271	0.644/ -0.821

	(Vi ₃ P)BI ₃ , 46	(Et ₃ P)BF ₃ , 47	(PhO) ₃ PNTosyl, 48	thi ₃ PNTosyl, 50	[thi ₃ PCI]Cl, 52	[thi ₄ P]Br, 53
Summenformel	C ₆ H ₉ BI ₃ P	C ₆ H ₁₅ BF ₃ P	C ₂₅ H ₂₂ NO ₅ PS	C ₁₉ H ₁₆ NO ₂ PS ₄	C ₁₄ H ₁₂ Cl ₂ NPS ₃	C ₁₇ H ₁₅ BrOPS ₄
Molekülmasse	503.61	185.96	479.47	449.54	392.30	474.41
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch	triklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>	<i>Pbca</i>	<i>P$\bar{1}$</i>	<i>Pca2₁</i>	<i>P2₁/c</i>
a [Å]	7.2500(1)	6.42400(10)	16.7150(3)	8.9753(1)	22.9210(1)	12.0523(1)
b [Å]	11.8070(2)	9.2453(2)	14.8630(3)	9.4288(2)	8.8740(1)	13.4590(2)
c [Å]	15.1560(3)	16.2097(3)	18.1350(2)	24.6522(5)	8.7150(3)	13.5631(1)
α [°]	90	90	90	94.7514(6)	90	90
β [°]	94.6730(8)	90	90	90.4364(6)	90	114.3240(6)
γ [°]	90	90	90	103.1196(15)	90	90
V [Å ³]	1293.05(4)	962.72(3)	4505.37(13)	2024.04(6)	1772.64(6)	2004.80(4)
ρ _{calc} [g cm ⁻³]	2.587	1.283	1.414	1.475	1.470	1.572
Z	4	4	8	4	4	4
F(000) [e]	896	392	2000	928	800	956
μ (Mo-K _α) [cm ⁻¹]	73.26	27.0	2.53	5.63	8.01	25.49
Temperatur [K]	143	143	143	143	293	143
Gemessene Reflexe	33405	30675	58111	42099	46842	52435
Unabhängige Reflexe	3029	2207	5245	6939	3916	4595
R _{int}	0.0381	0.025	0.032	0.040	0.032	0.039
Verfeinerte Parameter /restraints	136/ 0	161/ 0	386/ 0	648/ 0	204/ 1	218/ 0
R ₁ [I ≥ 2σ(I)]	0.0278	0.0297	0.0372	0.0381	0.0288	0.0433
wR ₂ ^[a]	0.0706	0.0797	0.0997	0.1013	0.0751	0.1208
σ _{fin} (max/min) [eÅ ⁻³]	1.006/ -1.002	0.141/ -0.378	0.188/ -0.499	0.461/ -0.415	0.342/ -0.376	0.929/ -1.014

	(biph)PhPNTosyl, 54	fur₅As, 60	fur₃P	fur₃As, 62	(thi₃P)AuCl, 63	(thi₃P)AuOAc, 64
Summenformel	C ₂₅ H ₂₀ NO ₂ PS	C ₂₀ H ₁₅ AsO ₅	C ₁₂ H ₉ O ₃ P	C ₁₂ H ₉ AsO ₃	C ₁₂ H ₉ AuCIPS ₃	C ₁₄ H ₁₂ AuO ₂ PS ₃
Molekülmasse	429.45	410.24	232.16	276.11	512.76	536.35
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>C2/c</i>	<i>Pbca</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>	<i>P$\bar{1}$</i>	<i>C2/c</i>
a [Å]	17.9435(2)	17.3740(2)	7.4103(1)	7.7909(1)	9.0833(1)	23.3435(3)
b [Å]	12.2426(1)	8.6405(1)	11.7716(1)	8.1618(1)	9.0939(1)	10.0027(2)
c [Å]	18.7133(3)	12.6277(2)	24.7644(3)	17.2498(3)	10.4493(2)	17.6489(2)
α [°]	90	90	90	90	112.8596(8)	90
β [°]	90	114.7230(10)	90	90	102.7816(7)	126.7145(8)
γ [°]	90	90	90	90	98.1767(7)	90
V [Å ³]	4110.85(9)	1721.91(4)	2160.23(4)	1096.88(3)	750.220(19)	3303.48(9)
ρ _{calc} [g cm ⁻³]	1.388	1.582	1.428	1.672	2.270	2.157
Z	8	4	8	4	2	8
F(000) [e]	1792	832	960	552	480	2032
μ (Mo-K _α) [cm ⁻¹]	2.58	20.03	2.41	30.86	104.84	93.82
Temperatur [K]	143	143	143	143	143	143
Gemessene Reflexe	70695	23736	50571	29571	20784	47908
Unabhängige Reflexe	3719	1790	2015	2263	3241	3053
R _{int}	0.031	0.028	0.025	0.045	0.034	0.057
Verfeinerte Parameter <i>/restraints</i>	351/ 0	156/ 0	181/ 0	181/ 1	189/ 12	209/ 0
R ₁ [I ≥ 2σ(I)]	0.032	0.0353	0.0324	0.0177	0.0257	0.0216
wR ₂ ^[a]	0.0836	0.0913	0.0848	0.0468	0.0674	0.0560
σ _{fin} (max/min) [eÅ ⁻³]	0.261/ -0.415	0.416/ -1.084	0.180/ -0.357	0.500/ -0.220	1.326/ -1.275	0.769/ -0.888

	(thi₃As)AuCl, 65	(fur₃P)AuCl, 66	[thi₃PMe]I, 68	[fur₃PMe]I, 69
Summenformel	C ₁₂ H ₉ AsAuClS ₃	C ₁₂ H ₉ AuClO ₃ P	C ₁₃ H ₁₂ IPS ₃	C ₁₃ H ₁₂ IO ₃ P·I _{0.10}
Molekülmasse	556.71	464.58	422.28	387.02
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	tetragonal
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P$\bar{1}$</i>	<i>P4/ncc</i>
a [Å]	9.4214(1)	9.7253(1)	9.4955(1)	20.4104(1)
b [Å]	13.2064(2)	12.4449(2)	12.1118(2)	20.4104
c [Å]	14.7627(2)	11.1625(2)	14.3116(2)	14.2572(2)
α [°]	90	90	81.4286(8)	90
β [°]	124.6795(6)	92.4088(6)	88.0477(9)	90
γ [°]	90	90	80.5240(6)	90
V [Å ³]	1510.50(3)	1349.81(4)	1606.27(4)	5939.33(9)
ρ _{calc} [g cm ⁻³]	2.448	2.286	1.747	1.731
Z	4	4	4	16
F(000) [e]	1032	864	824	2998
μ (Mo-K _α) [cm ⁻¹]	124.83	112.10	24.65	24.74
Temperatur [K]	143	143	143	143
Gemessene Reflexe	42159	37499	42192	155893
Unabhängige Reflexe	3442	3090	6982	3265
R _{int}	0.046	0.050	0.033	0.043
Verfeinerte Parameter <i>/restraints</i>	201/ 0	199/ 0	325/ 0	172/ 0
R ₁ [I ≥ 2σ(I)]	0.0245	0.0267	0.0359	0.0310
wR ₂ ^[a]	0.0596	0.0637	0.1030	0.0724
σ _{fin} (max/min) [eÅ ⁻³]	1.145/ -1.189	1.031/ -0.981	1.323/ -1.015	0.754/ -0.381

5.6 Theoretische Berechnungen

5.6.1 Methoden

Alle Berechnungen wurden mit dem TURBOMOLE^[380] Programmpaket (Version 5.3, 5.4 und 5.6) auf einem PC mit *Linux*-Betriebssystem auf RI-MP2- und RI-DFT-Niveau durchgeführt. Mit RI-MP2 wird die Møller-Plesset-Störungsrechnung zweiter Ordnung zusammen mit der *Resolution-of-the-Identity*-Methode bezeichnet, wie sie in TURBOMOLE implementiert ist.^[381]

RI-DFT bezeichnet die Dichtefunktionalmethode mit der *Resolution-of-the-Identity*-Näherung der Coulomb-Wechselwirkung, die angewendet werden kann, weil das verwendete Becke-Perdew (BP) Funktional^[382] keine expliziten Hartree-Fock Austauschwechselwirkungs-Terme enthält.^[383,384]

Zu der bei dieser Methode notwendigen numerischen Integration wurde stets das „Standard-Gitter“ *m3* verwendet, wie es in TURBOMOLE implementiert ist.

Als Basissätze kamen drei Klassen mit den Abkürzungen SV(P), TZVP und TZVPP zum Einsatz. Dabei handelt es sich im Fall von SV(P) um einen Basissatz von Doppel- ζ -Qualität (*Split Valence*) mit einer zusätzlichen Polarisationsfunktion (P) an den Nicht-Wasserstoffatomen.^[385] Mit TZVP wird ein Tripel- ζ -Basissatz mit einer zusätzlichen Polarisationsfunktion an allen Elementen bezeichnet.^[386,383] Die Abkürzung TZVPP steht für einen TZVP-Basissatz mit zusätzlichen Polarisationsfunktionen aus dem cc-pVTZ-Basissatz von Dunning.^[386,387]

Zur Bestimmung der Ladungsverteilung wurde eine Populationsanalyse nach der Methode der *Natural Bond Orbital*-Analyse durchgeführt.^[287]

5.6.2 Koordinaten

Bei konvergierten Geometrieoptimierungen wurde durch Frequenzanalysen bestätigt, dass es sich um Minima auf der Potentialhyperfläche handelt.

Die folgenden Koordinaten beziehen sich auf ein kartesisches Koordinatensystem in Ångström-Einheiten.

5-E-Spiro[4.4]nonane, RI-MP2/SV(P)**5-Borata-spiro[4.4]nonan**Modell C, C_2 -Symmetrie

C	-0.882151	-1.046382	-0.933613	H	1.359376	-2.520942	-0.655123
C	-0.747771	-2.406693	-0.239017	H	0.931993	-3.318055	0.874548
C	0.708078	-2.439503	0.236315	H	1.988962	-0.820746	1.006900
C	0.915962	-1.075700	0.908508	H	0.516408	-1.133461	1.941515
B	0.021464	0.000022	-0.001749	H	0.509472	1.140522	-1.942643
C	0.913082	1.078106	-0.911526	H	1.985434	0.822518	-1.014996
C	0.708541	2.439023	-0.232830	H	0.934381	3.320358	-0.866589
C	-0.747477	2.407125	0.242123	H	1.360181	2.514248	0.658897
C	-0.884425	1.044036	0.931201	H	-1.403278	2.443241	-0.649027
H	-1.940010	-0.749375	-1.070843	H	-1.013747	3.282238	0.868950
H	-0.449412	-1.133057	-1.951435	H	-0.455025	1.127095	1.950747
H	-1.015474	-3.284087	-0.862061	H	-1.942789	0.746690	1.064132
H	-1.404089	-2.437555	0.651958				

RI-DFT/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -339.1314071026$ a.u.;RI-MP2/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -336.7022214951$ a.u.**5-Aluminata-spiro[4.4]nonan**Modell C, C_2 -Symmetrie

C	1.009996	-1.428087	-1.048675	H	-0.928065	-3.660582	0.798332
C	0.741813	-2.707975	-0.239512	H	-1.364014	-2.759247	-0.660442
C	-0.718992	-2.724504	0.239421	H	-0.600582	-1.550345	2.055209
C	-1.023008	-1.444254	1.035840	H	-2.111818	-1.308487	1.170607
C	1.011368	1.425789	1.047301	H	0.579674	1.545571	2.061332
C	0.742212	2.707821	0.241986	H	2.095599	1.267794	1.194313
C	-0.718690	2.724652	-0.236727	H	1.388679	2.719659	-0.657524
C	-1.022179	1.446469	-1.036679	H	0.974530	3.642512	0.794155
Al	-0.012518	0.000039	-0.001705	H	-0.928544	3.662145	-0.792991
H	0.577810	-1.550847	-2.062132	H	-1.363581	2.756439	0.663363
H	2.094077	-1.270017	-1.196735	H	-0.599393	1.555416	-2.055613
H	1.388468	-2.716600	0.659872	H	-2.110885	1.310601	-1.172200
H	0.974761	-3.644007	-0.789107				

RI-DFT/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -556.6870668424$ a.u., D_2 -Symmetrie;RI-MP2/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -553.8878241803$ a.u.**5-Carba-spiro[4.4]nonan**Modell B, C_2 -Symmetrie

C	-0.958350	0.875079	-0.855493	H	-3.163434	-0.911632	0.984461
C	-2.338377	0.228716	-0.729456	H	-2.415615	0.651843	1.388927
C	-2.339032	-0.228720	0.728630	H	-1.008337	-1.889692	0.428481
C	-0.958861	-0.874548	0.856232	H	-0.608301	-0.979723	1.895376
C	0.958266	-0.874990	-0.855593	H	1.008261	-1.889828	-0.427169
C	2.338392	-0.228844	-0.729432	H	0.606856	-0.980923	-1.894378
C	2.339013	0.228597	0.728652	H	2.414092	0.651708	-1.389849
C	0.958950	0.874666	0.856102	H	3.162714	-0.911564	-0.986035
C	0.000000	0.000052	0.000399	H	3.163516	0.911365	0.984541
H	-1.008503	1.889843	-0.426907	H	2.415375	-0.651969	1.388972
H	-0.606913	0.981221	-1.894247	H	1.008600	1.889717	0.428147
H	-2.413875	-0.651845	-1.389886	H	0.608354	0.980095	1.895208
H	-3.162794	0.911299	-0.986117				

RI-DFT/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -352.3477741110$ a.u., C_2 -Symmetrie;

RI-MP2/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -349.8776809649$ a.u.

Modell C, D₂-Symmetrie

C	1.161672	-1.214879	-0.457381	H	-0.953397	-2.748669	1.369032
C	0.131029	-2.351635	-0.517812	H	-1.932921	-1.972817	0.127116
C	-0.923426	-1.999754	0.563805	H	0.089712	-0.721778	2.017447
C	-0.520246	-0.612877	1.104558	H	-1.388922	0.011345	1.366010
C	1.161663	1.214879	0.457408	H	1.681367	1.042870	1.413602
C	0.131031	2.351653	0.517788	H	1.929668	1.437839	-0.303473
C	-0.923444	1.999730	-0.563797	H	0.588628	3.338558	0.354068
C	-0.520212	0.612881	-1.104573	H	-0.336528	2.381426	1.513609
C	0.356040	0.000000	0.000004	H	-0.953492	2.748654	-1.369014
H	1.681415	-1.042864	-1.413553	H	-1.932921	1.972728	-0.127067
H	1.929645	-1.437856	0.303528	H	0.089783	0.721821	-2.017433
H	0.588611	-3.338557	-0.354155	H	-1.388866	-0.011353	-1.366077
H	-0.336542	-2.381341	-1.513629				

RI-DFT/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -352.324649744$ a.u., *D₂-Symmetrie*;

RI-MP2/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -349.8802523814$ a.u.

Modell C, S₄-Symmetrie

C	1.209989	-0.195080	0.963307	H	-0.283583	1.507850	2.430110
C	0.610704	-0.457548	2.346479	H	-1.316667	0.261639	3.167922
C	-0.610767	0.457595	2.346377	H	-1.890486	0.991709	0.625943
C	-1.209987	0.195170	0.963143	H	-1.800283	-0.734708	1.006771
C	0.195118	1.210077	-0.963362	H	-0.734679	1.800436	-1.007640
C	0.457517	0.610700	-2.346465	H	0.991649	1.890871	-0.626757
C	-0.457505	-0.610880	-2.346299	H	0.261468	1.316449	-3.168121
C	-0.195094	-1.210074	-0.963092	H	1.507816	0.283656	-2.430127
C	0.000025	0.000055	0.000005	H	-0.261473	-1.316782	-3.167823
H	1.890544	-0.991668	0.626345	H	-1.507800	-0.283837	-2.430029
H	1.800361	0.734731	1.007184	H	0.734737	-1.800413	-1.007012
H	0.283521	-1.507808	2.430144	H	-0.991636	-1.890689	-0.626131
H	1.316520	-0.261598	3.168102				

RI-DFT/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -349.8723291238$ a.u., *S₄-Symmetrie*;

RI-MP2/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -349.8751200214$ a.u.

5-Sila-spiro[4.4]nonan

Modell C, D₂-Symmetrie

C	-1.291258	1.001734	-0.977897	H	-3.494515	-0.857148	0.950228
C	-2.607419	0.242389	-0.728007	H	-2.656855	0.639035	1.391570
C	-2.607425	-0.242280	0.727989	H	-1.361008	-2.016356	0.548062
C	-1.291355	-1.001802	0.977808	H	-1.065038	-1.122810	2.048396
C	1.291352	-1.001771	-0.977824	H	1.361016	-2.016341	-0.548118
C	2.607437	-0.242270	-0.728023	H	1.065006	-1.122743	-2.048410
C	2.607412	0.242376	0.727984	H	2.656873	0.639050	-1.391597
C	1.291258	1.001716	0.977939	H	3.494522	-0.857148	-0.950258
SI	-0.000001	-0.000046	0.000015	H	3.494431	0.857349	0.950208
H	-1.360800	2.016349	-0.548276	H	2.656993	-0.638959	1.391528
H	-1.064915	1.122591	-2.048496	H	1.360781	2.016348	0.548355
H	-2.656994	-0.638928	-1.391575	H	1.064942	1.122528	2.048550
H	-3.494437	0.857370	-0.950216				

RI-DFT/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -603.7240541842$ a.u., *D₂-Symmetrie*;

RI-MP2/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -600.8998037561$ a.u.

5-Azonia-spiro[4.4]nonan*Modell B, C₂-Symmetrie*

C	1.139641	-1.175458	-0.458261	H	-0.876918	-2.706157	1.402155
C	0.130739	-2.315441	-0.525410	H	-1.929408	-2.003972	0.174679
C	-0.907117	-1.986100	0.574390	H	0.095060	-0.636730	1.988242
C	-0.532186	-0.590527	1.087550	H	-1.383591	0.072718	1.282406
C	1.139632	1.175457	0.458289	H	1.638487	0.926790	1.403965
C	0.130732	2.315448	0.525402	H	1.900810	1.345841	-0.316590
C	-0.907120	1.986087	-0.574396	H	0.624898	3.282316	0.366710
C	-0.532148	0.590532	-1.087569	H	-0.341840	2.354418	1.516213
N	0.328906	0.000000	0.000004	H	-0.876952	2.706152	-1.402155
H	1.638527	-0.926787	-1.403920	H	-1.929409	2.003922	-0.174678
H	1.900794	-1.345849	0.316642	H	0.095138	0.636762	-1.988232
H	0.624896	-3.282316	-0.366740	H	-1.383535	-0.072722	-1.282473
H	-0.341827	-2.354382	-1.516225				

RI-DFT/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -368.7486881789$ a.u., *C₂*-Symmetrie;

RI-MP2/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -366.2401495698$ a.u.

Modell C, D₂-Symmetrie

C	-0.929072	0.866736	-0.848361	H	-3.097236	-0.926954	0.985395
C	-2.296631	0.219855	-0.731253	H	-2.386158	0.651596	1.397804
C	-2.296952	-0.219689	0.730847	H	-0.946953	-1.863396	0.390015
C	-0.929451	-0.866597	0.848587	H	-0.513135	-0.950629	1.860358
C	0.929138	-0.866816	-0.848267	H	0.946919	-1.863454	-0.389353
C	2.296615	-0.219757	-0.731273	H	0.512381	-0.951224	-1.859829
C	2.296967	0.219788	0.730826	H	2.385380	0.651521	-1.398302
C	0.929386	0.866518	0.848680	H	3.096852	-0.926936	-0.986209
N	0.000000	-0.000037	0.000201	H	3.097171	0.927159	0.985331
H	-0.946723	1.863442	-0.389594	H	2.386338	-0.651491	1.397768
H	-0.512345	0.950952	-1.859951	H	0.946756	1.863384	0.390256
H	-2.385560	-0.651418	-1.398265	H	0.513099	0.950358	1.860479
H	-3.096788	0.927140	-0.986145				

RI-DFT/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -368.7483529820$ a.u., *D₂*-Symmetrie;

RI-MP2/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -366.2352671616$ a.u.

5-Phosphonia-spiro[4.4]nonan*Modell C, D₂-Symmetrie*

C	-1.210199	0.977065	-0.959151	H	-3.392654	-0.896812	0.949847
C	-2.541137	0.238300	-0.728073	H	-2.611526	0.628321	1.404279
C	-2.541265	-0.238682	0.727892	H	-1.239410	-1.988225	0.523245
C	-1.210022	-0.976776	0.959491	H	-0.914655	-1.068651	2.014626
C	1.209905	-0.976874	-0.959386	H	1.239403	-1.988255	-0.522986
C	2.541148	-0.238706	-0.728062	H	0.914387	-1.068929	-2.014464
C	2.541254	0.238292	0.727898	H	2.611233	0.628302	-1.404463
C	1.210318	0.976982	0.959231	H	3.392536	-0.896786	-0.950171
P	-0.000001	0.000186	0.000071	H	3.392901	0.896049	0.949976
H	-1.240130	1.988297	-0.522426	H	2.611041	-0.628717	1.404330
H	-0.914649	1.069561	-2.014180	H	1.240136	1.988267	0.522624
H	-2.610730	-0.628727	-1.404505	H	0.914914	1.069337	2.014313
H	-3.392785	0.895997	-0.950326				

RI-DFT/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -655.3494208539$ a.u., *D₂*-Symmetrie;

RI-MP2/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -652.4855339474$ a.u.

Modell C, S₄-Symmetrie

C	0.404444	-1.308812	1.211712	H	1.217875	0.940236	2.614770
C	-0.134235	-0.753986	2.543331	H	-0.341283	1.260686	3.394466
C	0.134235	0.753986	2.543331	H	0.018346	2.280287	0.918591
C	-0.404444	1.308812	1.211712	H	-1.501268	1.408132	1.240440
C	1.308812	0.404444	-1.211712	H	1.408132	1.501268	-1.240440
C	0.753986	-0.134235	-2.543331	H	2.280287	-0.018346	-0.918591
C	-0.753986	0.134235	-2.543331	H	1.260686	0.341283	-3.394466
C	-1.308812	-0.404444	-1.211712	H	0.940236	-1.217875	-2.614770
P	0.000000	0.000000	0.000000	H	-1.260686	-0.341283	-3.394466
H	-0.018346	-2.280287	0.918591	H	-0.940236	1.217875	-2.614770
H	1.501268	-1.408132	1.240440	H	-1.408132	-1.501268	-1.240440
H	-1.217875	-0.940236	2.614770	H	-2.280287	0.018346	-0.918591
H	0.341283	-1.260686	3.394466				

RI-DFT/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -655.3488586476$ a.u., S_4 -Symmetrie;

RI-MP2/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -652.4850419134$ a.u.

*Koordinaten für verschiedene Symmetrien des Vi₄P-Kations, RI-MP2/SV(P)**C₁-Symmetrie*

H	-0.077754	-2.410539	-2.630147	H	0.972589	2.294541	0.680035
H	1.767699	0.889738	-1.983992	C	-2.880164	0.326446	0.301383
H	-0.964300	-0.145314	-2.179808	H	-3.810395	0.710921	0.726107
H	2.427236	2.499448	-1.305972	C	-1.691514	0.760319	0.759238
C	0.086692	-1.929395	-1.662846	H	2.547936	-0.193327	1.302835
C	1.762159	1.640376	-1.189466	C	0.561279	-0.981632	1.342526
C	-0.402495	-0.698939	-1.420066	C	1.853425	-0.929313	1.716075
H	0.656088	-2.486552	-0.914535	H	-0.132263	-1.714914	1.767951
H	-2.964341	-0.413803	-0.498197	H	-1.628814	1.494971	1.569383
C	0.966682	1.534309	-0.108597	H	2.244828	-1.628514	2.459134
P	-0.133094	0.143644	0.134281				

RI-DFT/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -652.8105556382$ a.u.;

RI-MP2/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -650.0415092111$ a.u.

D₂-Symmetrie

P	0.000000	0.000000	0.000000	C	1.064584	-1.012904	-1.028235
C	-0.706619	-2.215017	1.516837	H	2.018561	0.551295	1.306025
C	-1.064584	-1.012904	1.028235	H	-2.018561	0.551295	-1.306025
C	1.064584	1.012904	1.028235	H	2.018561	-0.551295	-1.306025
H	-2.018561	-0.551295	1.306025	H	1.376982	2.757671	2.187649
H	-1.376982	-2.757671	2.187649	H	-1.376982	2.757671	-2.187649
H	0.247219	-2.687936	1.273075	H	1.376982	-2.757671	-2.187649
C	0.706619	2.215017	1.516837	H	-0.247219	2.687936	1.273075
C	-0.706619	2.215017	-1.516837	H	0.247219	2.687936	-1.273075
C	0.706619	-2.215017	-1.516837	H	-0.247219	-2.687936	-1.273075
C	-1.064584	1.012904	-1.028235				

RI-DFT/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -652.8050486080$ a.u.;

RI-MP2/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -650.0340637318$ a.u.

D_{2d}-Symmetrie

C	1.014532	-1.014532	-1.084081	H	-2.512432	-2.512432	1.277106
P	0.000000	0.000000	0.000000	H	-2.058629	-2.058629	-0.478241
C	1.902989	1.902989	0.597836	C	-1.902989	1.902989	-0.597836
C	-1.902989	-1.902989	0.597836	C	1.902989	-1.902989	-0.597836
C	1.014532	1.014532	1.084081	H	-0.880460	0.880460	-2.166307
C	-1.014532	1.014532	-1.084081	H	0.880460	-0.880460	-2.166307
C	-1.014532	-1.014532	1.084081	H	-2.512432	2.512432	-1.277106
H	0.880460	0.880460	2.166307	H	2.512432	-2.512432	-1.277106
H	-0.880460	-0.880460	2.166307	H	-2.058629	2.058629	0.478241

H	2.512432	2.512432	1.277106	H	2.058629	-2.058629	0.478241
H	2.058629	2.058629	-0.478241				

RI-DFT/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -652.7738619345$ a.u.;

RI-MP2/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -649.9913799640$ a.u.

***S₄*-Symmetrie**

C	-0.068195	1.479913	-1.012849	C	-0.689874	1.531682	-2.205842
P	0.000000	0.000000	0.000000	H	-0.384002	-2.371537	-0.565996
C	-1.531682	-0.689874	2.205842	H	2.371537	-0.384002	0.565996
C	-1.479913	-0.068195	1.012849	H	0.384002	2.371537	-0.565996
C	0.068195	-1.479913	-1.012849	H	0.748761	-2.474702	-2.754803
C	1.479913	0.068195	1.012849	H	2.474702	0.748761	2.754803
H	-2.371537	0.384002	0.565996	H	-0.748761	2.474702	-2.754803
H	-2.474702	-0.748761	2.754803	H	1.151854	-0.655113	-2.666266
H	-0.655113	-1.151854	2.666266	H	0.655113	1.151854	2.666266
C	0.689874	-1.531682	-2.205842	H	-1.151854	0.655113	-2.666266
C	1.531682	0.689874	2.205842				

RI-DFT/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -652.8052237129$ a.u.;

RI-MP2/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -650.0346399639$ a.u.

Trivinylphosphan, RI-DFT/TZVPP

P	0.154741	-0.025342	-0.534001	H	-2.242063	2.838116	0.381681
C	-0.596563	1.597593	-0.124548	H	-2.569956	1.009505	0.419328
C	-1.863292	1.823525	0.247699	H	1.501996	0.270582	1.614612
C	1.644737	0.076265	0.546078	H	3.763241	0.001144	0.688968
C	2.878819	-0.069716	0.052416	H	3.048059	-0.264679	-1.008562
C	-0.893666	-1.145466	0.475580	H	-1.025358	-0.912723	1.538330
C	-1.490215	-2.219414	-0.052758	H	-2.108756	-2.887454	0.550312
H	0.071913	2.446153	-0.303535	H	-1.378784	-2.470108	-1.109532

RI-DFT/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -575.0944026674$ a.u.;

RI-DFT/TZVP: $E_{\text{SCF}} = -575.4561342581$ a.u.;

RI-DFT/TZVPP: $E_{\text{SCF}} = -575.4752413528$ a.u.

Pentavinylphosphan, RI-DFT/TZVPP

P	0.077289	-0.023227	-0.037708	H	-2.421211	-1.516925	-0.975106
C	-1.528245	0.410635	-0.806749	H	2.158517	1.305801	0.425560
C	-2.496807	-0.442414	-1.149845	H	1.203518	3.398874	1.270142
C	1.081166	1.399255	0.578646	H	-0.504684	2.674182	1.204514
C	0.566193	2.542136	1.041724	H	0.563107	-2.186834	-1.192524
C	0.640125	-1.779846	-0.180697	H	1.693747	-3.443347	0.605821
C	1.264862	-2.456056	0.789133	H	1.365354	-2.049790	1.796917
C	-0.776955	0.386018	-1.667664	H	-1.575544	-1.134100	1.570020
C	-0.520854	0.079828	2.896082	H	-1.085180	-0.259524	3.769963
C	1.047208	0.265638	-1.756523	H	0.259779	0.818902	3.086217
C	0.567844	0.408576	-2.998688	H	2.141120	0.283313	-1.644614
H	-1.632686	1.479517	-1.014262	H	1.227709	0.545501	-3.861333
H	-3.413632	-0.091999	-1.628006	H	-0.502379	0.392860	-3.216774

RI-DFT/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -730.8879648169$ a.u.;

RI-DFT/TZVP: $E_{\text{SCF}} = -731.4157231711$ a.u.;

RI-MP2/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -731.4454140446$ a.u.

Trivinyl-vinylidenphosphan, RI-DFT/TZVP

H	0.088318	-3.505307	0.567367	H	0.854743	1.825123	-1.479673
H	0.653074	-1.086938	-2.455049	C	-2.827657	0.442807	0.282832
H	1.344983	0.360475	-3.399050	H	-3.740056	1.005060	0.439002
C	0.239352	-2.430436	0.653384	C	-1.636013	1.046305	0.299729
C	0.897068	-0.032582	-2.494666	H	2.797417	0.536421	0.329922

C	-0.470379	-1.592526	-0.132908	C	0.974590	0.720104	1.389930
H	0.988239	-2.145690	1.400258	C	2.306973	0.770109	1.267579
H	-2.896756	-0.622973	0.103479	H	0.502272	0.937995	2.343250
C	0.632518	0.763375	-1.455201	H	-1.542367	2.114931	0.463933
P	-0.109912	0.106094	0.059921	H	2.939942	1.048659	2.101218

RI-DFT/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -652.3629838172$ a.u.;

RI-DFT/TZVPP: $E_{\text{SCF}} = -652.8326987210$ a.u.;

RI-MP2/TZVP: $E_{\text{SCF}} = -650.0055790521$ a.u.

RI-DFT/TZVP: $E_{\text{SCF}} = -652.8059207515$ a.u.;

RI-MP2/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -649.5671851746$ a.u.;

Ethylen, RI-DFT/TZVPP

C	-0.0000	-0.6664	0.0000	H	-0.9274	-1.2409	0.0000
C	-0.0000	0.6664	-0.0000	H	-0.9274	1.2409	-0.0000
H	0.9274	-1.2409	-0.0000	H	0.9274	1.2409	0.0000

RI-DFT/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -78.52843677436$ a.u.;

RI-DFT/TZVPP: $E_{\text{SCF}} = -78.62003692439$ a.u.

RI-DFT/TZVP: $E_{\text{SCF}} = -78.61649937570$ a.u.;

Wasserstoff, RI-DFT/TZVPP

H	-0.374951	0.000000	0.000000	H	0.374951	0.000000	0.000000
---	-----------	----------	----------	---	----------	----------	----------

RI-DFT/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -1.172221194937$ a.u.;

RI-DFT/TZVPP: $E_{\text{SCF}} = -1.177726598460$ a.u.

RI-DFT/TZVP: $E_{\text{SCF}} = -1.177445879682$ a.u.;

Fluor, RI-DFT/TZVPP

F	-0.707554	0.000000	0.000000	F	0.707554	0.000000	0.000000
---	-----------	----------	----------	---	----------	----------	----------

RI-DFT/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -199.3633652387$ a.u.;

RI-DFT/TZVPP: $E_{\text{SCF}} = -199.6170954663$ a.u.

RI-DFT/TZVP: $E_{\text{SCF}} = -199.6170954663$ a.u.;

Chlor, RI-DFT/TZVPP

Cl	-1.013281	0.000000	0.000000	Cl	1.013281	0.000000	0.000000
----	-----------	----------	----------	----	----------	----------	----------

RI-DFT/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -920.1711677727$ a.u.;

RI-DFT/TZVPP: $E_{\text{SCF}} = -920.4980317497$ a.u.

RI-DFT/TZVP: $E_{\text{SCF}} = -920.4834941036$ a.u.;

Phosphan, RI-DFT/TZVPP

P	-0.000001	0.070228	-0.000000	H	-0.597479	-0.719352	1.034721
H	1.194770	-0.719323	0.000134	H	-0.597248	-0.719352	-1.034854

RI-DFT/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -343.0755059963$ a.u.;

RI-DFT/TZVPP: $E_{\text{SCF}} = -343.1959344323$ a.u.

RI-DFT/TZVP: $E_{\text{SCF}} = -343.1897707373$ a.u.;

Phosphoran, RI-DFT/TZVPP

P	-0.000000	-0.000015	-0.000000	H	-1.249665	-0.720595	-0.000000
H	0.000001	1.442473	0.000000	H	-0.000000	-0.000414	1.498394
H	1.249663	-0.720598	-0.000000	H	-0.000000	-0.000414	-1.498394

RI-DFT/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -344.1859145074$ a.u.;

RI-DFT/TZVPP: $E_{\text{SCF}} = -344.3100979119$ a.u.

RI-DFT/TZVP: $E_{\text{SCF}} = -344.2997252227$ a.u.;

(Trivinylphosphan)bortrichlorid, RI-MP2/TZVP

H	0.822765	3.077795	-2.832717	C	-2.044390	-0.803289	-2.502416
H	-0.559682	1.864656	-3.037700	C	-1.683294	-0.057637	-1.454555
C	0.327201	2.174565	-2.499662	H	-2.401775	0.543512	-0.908581
H	1.887092	-0.448111	-3.044005	C	0.893282	-1.429397	-1.452480
H	2.250987	-2.250491	-2.837064	P	0.000355	0.000112	-0.808210
C	1.715952	-1.370356	-2.503300	H	0.735164	-2.350955	-0.903484
H	-3.074055	-0.825351	-2.836530	B	-0.000124	-0.000245	1.169938
C	0.792670	1.487693	-1.452774	Cl	-0.984471	1.475847	1.649055
H	1.672529	1.808706	-0.906386	Cl	1.770161	0.113955	1.649449
H	-1.332152	-1.416208	-3.040162	Cl	-0.786468	-1.590461	1.649130

RI-MP2/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -1975.706829782$ a.u.;RI-MP2/TZVP: $E_{\text{SCF}} = -1976.537824118$ a.u.**(Trivinylphosphan)bortrifluorid, RI-MP2/TZVP**

H	-2.802822	1.497322	-2.410913	C	0.323665	-2.173945	-2.065397
H	-1.958127	-0.139800	-2.586152	C	-0.342735	-1.641797	-1.036683
C	-2.041870	0.807297	-2.068411	H	-1.110432	-2.203899	-0.515974
H	0.859316	1.769835	-2.581860	C	1.592737	0.523822	-1.036151
H	2.699369	1.681070	-2.406185	P	-0.000405	-0.000243	-0.348428
C	1.720959	1.366865	-2.064908	H	2.463059	0.140431	-0.514615
H	0.106606	-3.178158	-2.407350	B	-0.000356	0.000142	1.778013
C	-1.250631	1.117065	-1.037140	F	-1.140923	-0.690947	2.106445
H	-1.355506	2.061959	-0.515019	F	-0.028529	1.333696	2.105568
H	1.103808	-1.629095	-2.581708	F	1.168691	-0.641976	2.105864

RI-MP2/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -895.7688915342$ a.u.;RI-MP2/TZVP: $E_{\text{SCF}} = -896.5145780751$ a.u.**(Triethylphosphan)bortrifluorid, RI-MP2/TZVP**

H	2.058554	-3.062249	-1.318437	H	1.268961	1.049517	-2.393839
H	2.054819	-1.994077	0.087065	C	1.198902	1.201048	-1.313625
C	1.873509	-2.040990	-0.986513	H	-2.756981	-0.774916	0.100289
H	2.594554	-1.393505	-1.484957	C	-2.708784	-0.599642	-0.974218
H	-0.260510	-2.351616	-0.872437	F	-0.862749	1.012926	1.827542
C	0.435891	-1.638451	-1.316042	H	-1.546250	0.581583	-2.390250
H	0.263339	-1.623568	-2.395277	C	-1.641465	0.442079	-1.310333
F	1.315188	0.239385	1.822878	H	-3.686102	-0.250372	-1.306260
H	2.165803	0.951366	-0.874162	C	0.831215	2.645987	-0.975507
F	-0.443693	-1.259988	1.823737	H	1.622555	3.317782	-1.306962
B	0.002311	-0.002074	1.462592	H	0.703975	2.774202	0.099191
P	-0.001132	0.000668	-0.620431	H	-1.908129	1.403060	-0.867866
H	-2.509946	-1.550364	-1.468377	H	-0.091587	2.950068	-1.469036

RI-MP2/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -900.1014462630$ a.u.;RI-MP2/TZVP: $E_{\text{SCF}} = -900.1014383603$ a.u.**Phosphortrifluorid, RI-DFT/TZVPP**

P	-0.000062	0.514799	0.000194	F	1.055428	-0.279815	0.913445
F	0.263781	-0.279640	-1.370549	F	-1.319107	-0.279841	0.456787

RI-DFT/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -640.6764290016$ a.u.;RI-DFT/TZVPP: $E_{\text{SCF}} = -641.1550761341$ a.u.;RI-DFT/TZVPP: $E_{\text{SCF}} = -641.1879534024$ a.u.

Phosphorpentafluorid, RI-DFT/TZVPP

P	-0.000169	-0.000328	-0.000000	F	-1.489349	-0.510109	0.000000
F	0.302154	1.544003	0.000000	F	-0.001379	-0.001542	1.608865
F	1.190227	-1.030275	-0.000000	F	-0.001379	-0.001542	-1.608865

RI-DFT/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -840.2491334603$ a.u.;RI-DFT/TZVP: $E_{\text{SCF}} = -840.9603056406$ a.u.;RI-DFT/TZVPP: $E_{\text{SCF}} = -841.0168923933$ a.u.**Phosphortrichlorid, RI-DFT/TZVPP**

P	-0.000272	0.736459	0.000207	Cl	-1.793145	-0.214566	0.496863
Cl	1.327330	-0.214457	1.303408	Cl	0.466052	-0.214391	-1.800453

RI-DFT/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -1721.671433209$ a.u.;RI-DFT/TZVP: $E_{\text{SCF}} = -1722.249954297$ a.u.;RI-DFT/TZVPP: $E_{\text{SCF}} = -1722.279226297$ a.u.**Phosphorpentachlorid, RI-DFT/TZVPP**

P	-0.000378	0.000229	0.000012	Cl	-1.276269	-1.626597	-0.000003
Cl	-0.765851	1.921222	-0.000002	Cl	-0.001685	0.000353	2.164027
Cl	2.045821	-0.295532	-0.000004	Cl	-0.001686	0.000354	-2.164029

RI-DFT/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -2641.865175465$ a.u.;RI-DFT/TZVP: $E_{\text{SCF}} = -2642.747023822$ a.u.;RI-DFT/TZVPP: $E_{\text{SCF}} = -2642.797544524$ a.u.**Ethan, RI-DFT/TZVP**

C	0.000029	-0.000016	-0.765036	H	-0.762963	-0.680580	-1.167232
H	-0.208142	1.001055	-1.166814	H	0.208271	-1.000950	1.167008
H	0.971244	-0.320260	-1.166681	H	0.762802	0.680840	1.167145
C	-0.000018	0.000016	0.765030	H	-0.971347	0.319889	1.166640

RI-DFT/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -79.76735156061$ a.u.;RI-DFT/TZVP: $E_{\text{SCF}} = -79.85642508145$ a.u.;RI-DFT/TZVPP: $E_{\text{SCF}} = -79.86003746487$ a.u.**trans-Butadien, RI-DFT/TZVPP**

C	1.850157	-0.117690	0.000002	H	0.479126	1.484201	-0.000001
C	0.608091	0.397015	-0.000014	C	-1.850135	0.117700	0.000002
C	-0.608128	-0.397063	0.000005	H	-0.478419	-1.484157	-0.000022
H	2.733120	0.519860	0.000029	H	-2.016973	1.196561	0.000049
H	2.016751	-1.196545	0.000027	H	-2.733427	-0.519475	-0.000033

RI-DFT/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -155.8805927063$ a.u.;RI-DFT/TZVP: $E_{\text{SCF}} = -156.0485891455$ a.u.;RI-DFT/TZVPP: $E_{\text{SCF}} = -156.0559111193$ a.u.**Cyclobutan, RI-DFT/TZVPP**

C	0.126636	-1.081799	-0.076540	H	-1.173603	0.099973	-1.413783
C	-0.126636	0.076541	-1.081810	H	0.519805	0.139152	-1.966573
C	-0.126635	-0.076538	1.081812	H	0.519807	-0.139137	1.966575
C	0.126636	1.081795	0.076538	H	-1.173603	-0.099968	1.413781
H	1.173603	-1.413769	-0.099975	H	-0.519804	1.966548	0.139158
H	-0.519804	-1.966561	-0.139149	H	1.173601	1.413769	0.099969

RI-DFT/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -157.1002642701$ a.u.;RI-DFT/TZVP: $E_{\text{SCF}} = -157.2665151417$ a.u.;RI-DFT/TZVPP: $E_{\text{SCF}} = -157.2737787960$ a.u.

Trimethylphosphan, RI-DFT/TZVPP

P	0.000161	-0.000169	0.545842	H	2.384059	-0.093859	-0.044632
C	-1.247499	1.062918	-0.341174	H	1.438339	0.512611	-1.436485
C	1.544112	0.548904	-0.341382	H	1.791928	1.576578	-0.042748
C	-0.296929	-1.611624	-0.341457	H	0.469319	-2.340632	-0.044084
H	-2.261782	0.764012	-0.043176	H	-1.273639	-2.017181	-0.044063
H	-1.110534	2.111569	-0.043562	H	-0.276038	-1.501002	-1.435733
H	-1.162841	0.990732	-1.436315				

RI-DFT/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -460.9431784749$ a.u.;RI-DFT/TZVP: $E_{\text{SCF}} = -461.1870330940$ a.u.;RI-DFT/TZVPP: $E_{\text{SCF}} = -461.1999581576$ a.u.**Pentamethylphosphoran, RI-DFT/TZVPP**

P	0.006663	0.005536	-0.000009	H	1.875551	-1.379747	0.900603
C	0.624403	1.766856	0.000047	H	-1.954076	-1.440584	0.001077
C	1.252267	-1.392788	0.000198	H	-2.325158	0.046037	0.898771
C	-1.839630	-0.347088	-0.000195	H	-2.324662	0.043974	-0.900334
C	-0.019914	-0.013697	1.974336	H	-0.398744	-0.976829	2.350963
C	-0.019602	-0.013763	-1.974373	H	0.989019	0.136539	2.385650
H	-0.259902	2.419962	0.001636	H	-0.671036	0.782194	2.367906
H	1.210112	1.984150	0.899364	H	-0.403231	-0.974896	-2.351249
H	1.207649	1.985124	-0.900635	H	-0.666666	0.785494	-2.367874
H	0.677480	-2.329875	-0.001959	H	0.990102	0.131545	-2.385541
H	1.878315	-1.377459	-0.898254				

RI-DFT/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -540.6444368695$ a.u.;RI-DFT/TZVP: $E_{\text{SCF}} = -540.9765985055$ a.u.;RI-DFT/TZVPP: $E_{\text{SCF}} = -540.9973388360$ a.u.**Trimethyl-methylenphosphoran, RI-DFT/TZVPP**

P	0.001793	-0.095845	-0.089647	H	1.492003	-1.104397	1.549650
C	-0.027167	1.593897	-0.785802	H	2.348897	0.079978	0.540137
C	1.423984	-0.104864	1.099789	H	1.314232	0.638257	1.902380
C	-1.420855	-0.154806	1.097798	H	-1.449893	-1.153136	1.554598
C	0.021895	-1.227526	-1.323858	H	-1.341651	0.597554	1.895514
H	-0.921829	1.714178	-1.407291	H	-2.351437	-0.010673	0.535653
H	-0.040370	2.341214	0.016731	H	0.039668	-2.294775	-1.121998
H	0.863545	1.744612	-1.406457	H	0.017277	-0.879062	-2.351916

RI-DFT/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -500.1483462082$ a.u.;RI-DFT/TZVP: $E_{\text{SCF}} = -500.4593487558$ a.u.;RI-DFT/TZVPP: $E_{\text{SCF}} = -500.4793250789$ a.u.**5-Methyl-5-phospha-spiro[4.4]nonan, RI-DFT/TZVPP**

P	0.019954	-0.003389	-0.464512	H	1.499485	0.367914	1.446462
C	-1.102621	1.646346	-0.401391	H	2.252784	0.917289	-0.045970
C	-0.677909	2.395630	0.854678	H	2.200321	-1.423807	-0.309153
C	0.863092	2.381879	0.855746	H	0.953061	-2.266569	-1.249305
C	1.323093	0.959681	0.536303	H	0.923987	-1.901782	1.802149
C	1.126088	-1.654439	-0.349463	H	1.006956	-3.440205	0.941426
C	0.620425	-2.411756	0.871117	H	-1.397062	-2.763936	1.680306
C	-0.916854	-2.406865	0.757578	H	-1.211994	-3.101000	-0.044904
C	-1.360047	-0.986018	0.408417	H	-1.621351	-0.402204	1.303056
H	-2.175020	1.405467	-0.422048	H	-2.234918	-0.946583	-0.253692
H	-0.888608	2.267723	-1.286394	C	0.079039	0.069622	-2.334348
H	-1.051066	1.882989	1.758539	H	0.582493	-0.791901	-2.783043

H	-1.062106	3.426248	0.902721	H	-0.946878	0.145105	-2.718041
H	1.275434	2.733811	1.812616	H	0.603305	0.989747	-2.624052
H	1.222528	3.076388	0.080123				

RI-DFT/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -695.3885223979$ a.u.;

RI-DFT/TZVP: $E_{\text{SCF}} = -695.8728020994$ a.u.;

RI-DFT/TZVPP: $E_{\text{SCF}} = -695.8991706268$ a.u.

1-Methylphospholan, RI-DFT/TZVPP

P	0.882281	-0.125138	-0.612571	H	-1.116694	0.881347	1.561491
C	-0.331828	1.308039	-0.420276	H	-0.076496	-1.732678	1.012499
C	-1.453241	0.832566	0.513618	H	-0.461664	-2.234959	-0.640814
C	-0.403722	-1.367349	0.028549	H	-2.425424	-1.110655	0.852345
C	-1.750444	-0.623948	0.132585	H	-2.259572	-0.643803	-0.843944
C	1.902396	0.105456	0.937100	H	1.297124	0.332367	1.825972
H	-0.732783	1.539678	-1.418046	H	2.474612	-0.812835	1.125350
H	0.188461	2.207366	-0.063464	H	2.622816	0.918086	0.775458
H	-2.350568	1.465609	0.437742				

RI-DFT/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -538.3087282508$ a.u.;

RI-DFT/TZVP: $E_{\text{SCF}} = -538.6298736661$ a.u.;

RI-DFT/TZVPP: $E_{\text{SCF}} = -538.6453492833$ a.u.

Biphenyl, RI-DFT/SV(P)

C	0.000010	0.000155	0.747906	C	-0.000033	0.000112	-0.747911
C	0.006378	1.207227	1.490814	C	0.006359	-1.207065	-1.490582
H	0.012235	2.174743	0.970029	H	0.012056	-2.174442	-0.969545
C	0.006195	1.209342	2.892689	C	0.006267	-1.209472	-2.892442
H	0.010954	2.169063	3.432214	H	0.010886	-2.169243	-3.431847
C	0.000040	-0.000176	3.605986	C	-0.000028	-0.000130	-3.605986
H	0.000130	-0.000315	4.706475	H	-0.000106	-0.000245	-4.706476
C	-0.006278	-1.209499	2.892376	C	-0.006171	1.209374	-2.892622
H	-0.010898	-2.169234	3.431856	H	-0.010817	2.169067	-3.432209
C	-0.006362	-1.207047	1.490548	C	-0.006410	1.207205	-1.490778
H	-0.011838	-2.174414	0.969486	H	-0.012212	2.174710	-0.969970

RI-DFT/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -462.9899050792$ a.u.

Triphenylphosphan, RI-DFT/SV(P)

P	1.08072	0.55905	2.41812	C	-2.75802	0.66900	1.09800
C	1.23984	1.97340	3.56282	C	-1.37660	0.81000	1.23013
C	0.34457	2.29650	4.56970	H	-0.43515	1.83000	4.68133
C	0.55722	3.40500	5.36815	H	-0.11278	3.58500	6.05953
C	1.65571	4.20600	5.17907	H	1.85489	5.02500	5.75200
C	2.56044	3.88950	4.18700	H	3.22967	4.35000	4.04348
C	2.35169	2.79240	3.37830	H	2.89089	2.52000	2.65389
C	1.63381	-0.86040	3.42386	H	2.30862	0.03000	5.15971
C	2.21008	-0.77250	4.68019	H	3.12893	-1.78500	6.25316
C	2.71630	-1.87500	5.32715	H	2.97189	-3.87000	5.13693
C	2.63986	-3.11400	4.72689	H	1.99626	-4.06500	3.06393
C	2.05618	-3.24000	3.48309	H	1.27837	-2.25000	1.95910
C	1.57028	-2.11950	2.83727	H	-1.02669	-0.84000	4.11182
C	-0.72505	0.28800	2.33725	H	-3.26956	-1.08000	3.80429
C	-1.45803	-0.40650	3.28946	H	-4.26325	-0.15000	1.92493
C	-2.83504	-0.53700	3.15392	H	-3.19407	1.03500	0.21641
C	-3.47057	0.01350	2.06616	H	-0.83686	1.29000	0.61506

RI-DFT/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -1035.766662234$ a.u.

Pentaphenylphosphan, RI-DFT/SV(P)

C	-0.459819	1.972111	0.128317	C	-2.555437	-0.298859	1.272991
C	-2.878939	-1.212644	3.508661	C	-3.409987	-0.693608	2.317055
C	-1.487497	-1.356305	3.642920	P	-0.015693	0.000469	-0.021333
C	-0.634159	-0.997267	2.587129	H	-3.548642	-1.510243	4.329912
C	0.464622	-1.966412	-0.108047	H	-1.060876	-1.767361	4.570859
C	-0.567103	-2.875667	-0.443108	H	0.448293	-1.167510	2.686367
C	-0.362507	-4.263371	-0.437198	H	-1.564504	-2.491923	-0.716534
C	0.894073	-4.788820	-0.083820	H	-1.188167	-4.941252	-0.706908
C	1.929216	-3.909399	0.263089	H	1.060508	-5.877342	-0.076697
C	1.713451	-2.515690	0.251661	H	2.917960	-4.304572	0.546508
C	-0.662363	-0.055417	-1.795074	H	2.548095	-1.856417	0.532356
C	0.022605	2.838754	-0.881417	H	0.521928	2.417760	-1.770155
C	-1.836902	0.637680	-2.156496	H	-2.355774	1.260753	-1.413980
C	-2.337943	0.566455	-3.466815	H	-3.269435	1.094799	-3.722170
C	-1.642675	-0.155463	-4.450461	H	-2.024388	-0.195179	-5.482341
C	-0.457233	-0.826595	-4.108734	H	0.098023	-1.393604	-4.871639
C	0.014570	-0.798187	-2.786121	H	0.907164	-1.382108	-2.519496
C	1.761449	0.506314	0.303971	H	2.446580	0.068886	-1.721757
C	2.720879	0.450017	-0.727206	H	4.773314	0.842344	-1.315141
C	4.039137	0.878919	-0.495455	H	5.455888	1.669342	0.956254
C	4.420673	1.342877	0.773629	H	3.756776	1.759681	2.804858
C	3.469977	1.393072	1.807120	H	0.273629	4.875054	-1.596853
C	-0.110868	4.232526	-0.788585	H	1.403401	1.083692	2.379331
C	2.144654	0.993164	1.571067	H	-0.837189	5.901318	0.414104
C	-0.730225	4.808212	0.335487	H	-1.687830	4.406331	2.246232
C	-1.204242	3.972013	1.356399	H	-1.450442	1.949749	2.073468
C	-1.068384	2.572860	1.251126	H	-2.988765	0.134758	0.360090
C	-1.160001	-0.451762	1.397464	H	-4.499140	-0.585516	2.197578

RI-DFT/SV(P): $E_{\text{SCF}} = -1498.666259605$ a.u.

6 Dank

Mein besonderer Dank gilt folgenden Personen:

Frau Dr. A. Schier, Herrn Prof. Dr. N. W. Mitzel und v.a. Herrn S. Nogai für die Präparation und Messung der Kristalle sowie für die Berechnung der Röntgenstrukturanalysen,

Herrn Prof. Dr. P. Pykkö, Herrn Dr. D. Sundholm und Herrn J. Jusélius für ihre Gastfreundschaft und Hilfe an der Universität Helsinki,

Herrn Barth und seinen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern für die Durchführung der Elementaranalysen,

Herrn Dr. O. Minge und Herrn S. Reiter für die Hilfe bei den GC-MS-Messungen,

Frau H. Froh und Frau M. Donaubaue für ihre stete Hilfsbereitschaft,

Frau R. Dumitrescu und Frau I. Werner für die Aufnahme der Massenspektren,

Herrn Prof. Dr. R. Boese für die kristallographischen Daten des Vi_4C ,

meinen Laborkollegen und –innen S. Nogai, B. Djordjevic, M. Dressel, S. Reiter und S. Thwaite für die anregende und freundschaftliche Laboratmosphäre,

meinen Kollegen Dr. R. Berger, Dr. C. Lustig, Dr. O. Minge, S. Nogai, Dr. K. Porter, Dr. P. Roembke, D. Schneider, O. Schuster, K. Vojinovic, Dr. G. Wegner und Dr. J. D. E. T. Wilton-Ely für die freundschaftliche Zusammenarbeit und gute Atmosphäre im Arbeitskreis.

meinen Praktikanten K. Felderer, A. Schriewer, S. Ahrens, L. Harwardt, M. Taige, M. Eiberle und M. Pantolsky.

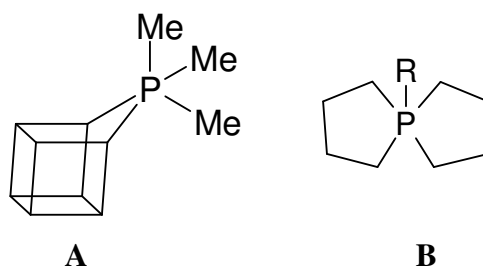
Weiterhin danke ich allen nicht genannten Mitgliedern des Instituts, die zum Gelingen dieser Doktorarbeit beigetragen haben.

7 Zusammenfassung

Unter den vielen Teilgebieten der Organophosphorchemie zog die Substanzklasse der Phosphorane immer besonderes Interesse auf sich, weil das Phosphoratom dort auch fünfbindig auftreten kann, ein Bindungszustand, der den Kohlenstoffatomen im Regelfall verwehrt ist. Bei genauer Betrachtung zeigt sich aber, dass auch Pentaorganylphosphorverbindungen R_5P mit fünf P-C-Bindungen am Phosphoratom nur unter speziellen strukturellen Voraussetzungen zugänglich sind. Ausgangsverbindungen stellen meist die Salze mit den korrespondierenden Phosphonium-Kationen $[R_4P]^{\oplus}$ dar, die durch Umsetzung mit metallorganischen Reagenzien RM die Zielverbindungen liefern können.

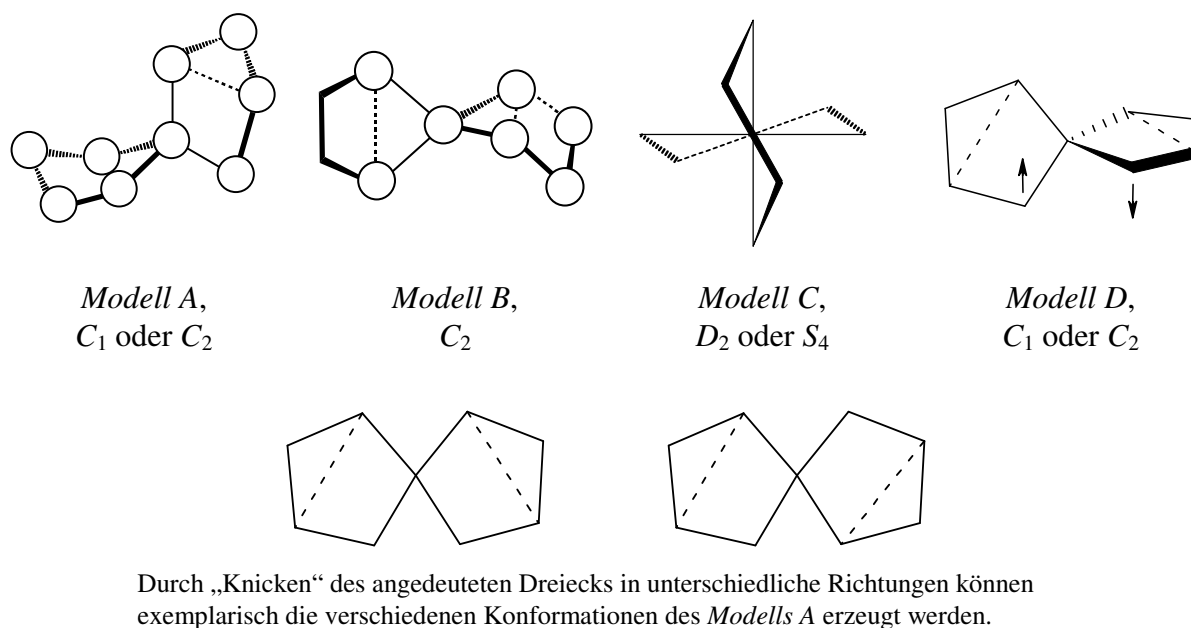
Einfache Pentaalkylphosphorane mit unabhängigen Substituenten sind jedoch auf diese Weise nicht herstellbar, da wegen der Acidität der α -Protonen stattdessen Ylidbildung zu $R_3P=CHR'$ eintritt. Zur Synthese von Pentaorganylphosphoranen muss daher entweder durch Verzicht auf acide α -Protonen oder mit geeigneten strukturellen Vorgaben eine Ylidierung verhindert werden. Die erste Strategie verfolgten Wittig und Rieber bereits im Jahr 1949 bei der Darstellung des Pentaphenylphosphorans, die zweite Möglichkeit nutzten zuerst Turnblom und Katz im Jahr 1971 bei der Synthese eines Homocubylphosphorans **A**. Nur wenig später konnten Schmidbaur und Holl das bislang einfachste Pentaalkylphosphoran, das spirocyclische 5-Methyl-5-phospha-spiro[4.4]nonan, **B** ($R = Me$), synthetisieren.

In den erst jetzt mit verbesserten Untersuchungsmethoden fortgeführten Studien wurde die Struktur dieses Phosphorans endgültig bestätigt. Außerdem konnten weitere organische Derivate dargestellt werden (U. Monkowius, N. W. Mitzel, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**).



In diesem Zusammenhang wurden nun im ersten Teil der vorliegenden Arbeit die entscheidenden Vorstufen mit 5-Phosphonia-spiro[4.4]nonan-Kation auf ihre Konstitution und Kon-

formationen analysiert. Das zugrunde liegende Spiro[4.4]nonan-System liegt in Lösung aufgrund der intramolekularen Beweglichkeit als Kation mit pseudo- D_{2d} -Symmetrie vor. Im Festkörper kann dagegen aufgrund der eingeschränkten Flexibilität eine Vielzahl unterschiedlicher Geometrien fixiert sein. Daher wurden mehrere verschiedene 5-Phosphonia-spiro[4.4]nonan-Salze, $[(C_4H_8)_2P]X$ ($X = \text{Iodid, Pikrat, Benzoat}$), dargestellt und ihre Kristallstrukturen aufgeklärt. Zusätzlich wurden zu Vergleichszwecken Stickstoffanaloga in Form des 5-Azonia-spiro[4.4]nonan-bromids und -pikrats synthetisiert und ebenfalls strukturell charakterisiert. Die Resultate der Kristallstrukturanalysen zeigten eine große Vielfalt von Konformationen auf, die nicht auf Anbieb systematisiert werden konnten. Um für die Diskussion eine breitere Grundlage zu schaffen, wurden auch *ab-initio*-Berechnungen an 5-*E*-Spiro[4.4]nonanen mit allen Elementen *E* der 3.-5. Hauptgruppe der ersten beiden Achterperioden auf RI-DFT/SV(P)- und RI-MP2/SV(P)-Niveau durchgeführt.



Schema 1: Faltungsmuster von 5-Spiro[4.4]nonanen.

Als Ergebnis konnten vier unterschiedliche Faltungsmuster identifiziert werden, aus denen sich jeweils mehrere Konformere unterschiedlicher Symmetrie ergeben (Schema 1). Ausgangspunkt der Analysen sind die *Briefumschlag*- und *Halbsessel*-Konformation des Cyclopentans. Mit *Modell A* werden Faltungsmöglichkeiten bezeichnet, bei dem das Spirozentrum, beide α -Atome und ein β -Atom die Ebene eines Briefumschlags bilden, während sich die verbleibende β -Position ober- oder unterhalb dieser Ebene befindet. *Modell B* stellt den Fall dar, bei dem die α - und β -Positionen die Grundebene eines Briefumschlags bilden und das

Spirozentrum ober- oder unterhalb dieser zu liegen kommt. Bilden das Spiroatom und die beiden α -Atome die Ebene eines Halbsessels, ober- und unterhalb derer sich die beiden β -Atome befinden, erhält man Vertreter des *Modells C*, von denen einer die höchste erreichbare Symmetrie (Punktgruppe S_4) für die Verknüpfung von nicht-planaren Fünfringen repräsentiert. Letztlich wurde noch das *Modell D* diskutiert, bei dem die beiden β -Positionen und eine α -Position die Ebene einer Halbsesselform bilden und das verbleibende α - und das Spiroatom sich ober- bzw. unterhalb dieser Ebene befinden.

Experimentell konnten bei den 5-*Phosphonia*-spiro[4.4]nonan-Salzen nur Vertreter des *Modells A* nachgewiesen werden (Abb. 1). Jedes der drei möglichen Enantiomerenpaare ist in jeweils einem der Salze verwirklicht.

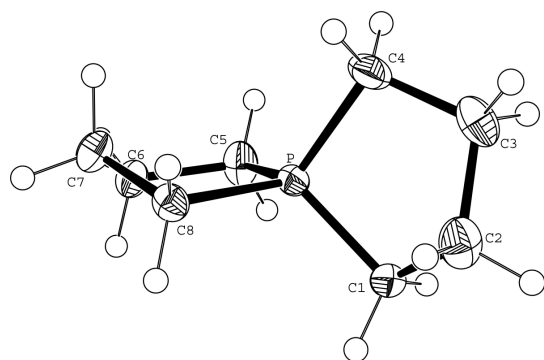


Abb. 1: Kation in der Festkörperstruktur von $[(C_4H_8)_2P]Pik$ (Punktgruppe C_1).

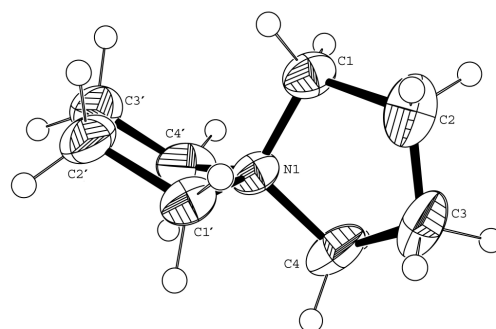


Abb. 2: Kation in der Festkörperstruktur von $[(C_4H_8)_2N]Br$ (Punktgruppe C_2).

Das 5-*Azonia*-spiro[4.4]nonan-bromid enthält dagegen Spiro-Kationen, die einer C_2 -symmetrischen Form des *Modells D* entsprechen (Abb. 2), während beim Pikrat ein Fünfring als Briefumschlag, der andere als Halbsessel vorliegt. Dieses Ergebnis weist auf die hohe Flexibilität der Ammonium-Ionen hin und deutet den Einfluss von Packungseffekten auf die Konformation der Kationen an. Da die einzelnen Konformationen durch minimale Auslenkungen einzelner Atome ineinander überführt werden können, ist dies nicht überraschend.

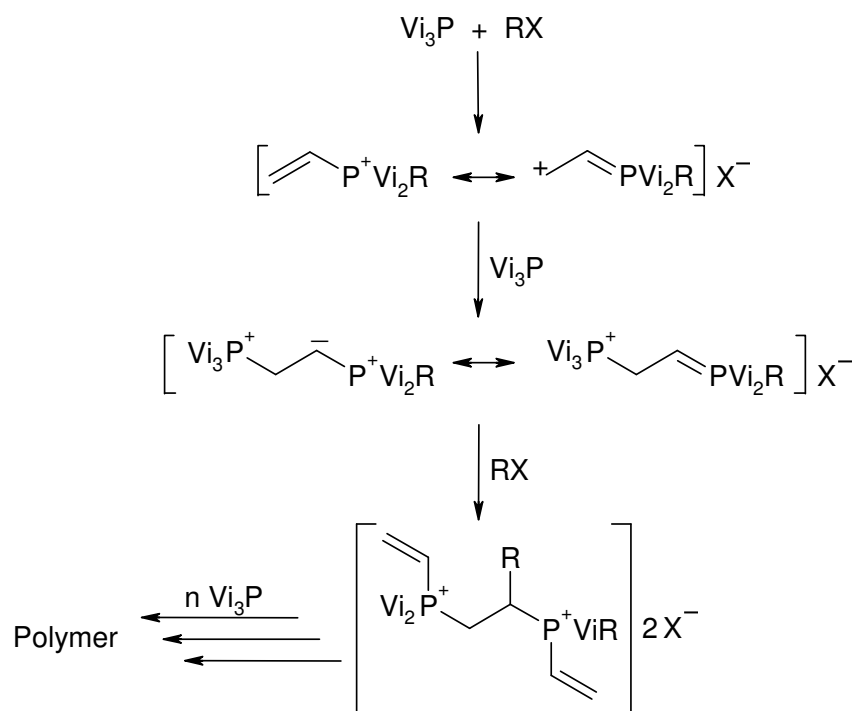
Die Strukturen der molekularen *Kohlenstoff*- und *Silicium*analoge $(CH_2)_4E(CH_2)_4$ ($E = C, Si$) sind nicht bekannt. Eigene Versuche waren zwar präparativ erfolgreich, doch erlaubten die tiefen Schmelzpunkte der Substanzen keine Kristallzucht. Gleiches gilt für das anionische *Bor*analogon $[(CH_2)_4B(CH_2)_4]^-$. Hier blieben – entgegen der Literaturangaben – schon die synthetischen Erfolge aus.

Ab-initio-Geometrieoptimierungen des 5-Borata- und 5-Aluminata-spiro[4.4]nonan-Anions ergaben vergleichbare Resultate mit Fünfringen, die in nahezu idealtypischen Halbsessel-Konformationen gemäß *Modell C* vorliegen. Für 5-Carba-spiro[4.4]nonan wurden drei Konformationen gefunden, deren stabilste D_2 -Symmetrie besitzt (*Modell C*). Dagegen konnte für das 5-Sila-spiro[4.4]nonan nur die D_2 -symmetrische Konformation des *Modells C* als stabil bestätigt werden, für das 5-Azonia-spiro[4.4]nonan zwei Konformationen (*Modell B* und *C*). Mit Phosphor als Spiroatom schließlich wurden zwei energetisch fast gleichwertige Geometrien hoher Symmetrie errechnet (Punktgruppen D_2 und S_4). Damit unterscheiden sich für die Ammonium- und Phosphonium-Kationen die Ergebnisse der Rechnungen von denen der Röntgenstrukturanalysen, was den Einfluss von intermolekularen Wechselwirkungen bei flexiblen Bausteinen im Kristall bestätigt. Die betrachteten Spiro-Moleküle und -Ionen können als besonders „anpassungsfähig“ gelten und sind viel versprechende Kandidaten für selektive Fällungen. Dafür sind die Ammonium-Salze $[(CH_2)_4N(CH_2)_4]X$ bereits in Gebrauch.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die Chemie des *Trivinylphosphans* eingehend untersucht. Fernziel war der Versuch zur Darstellung des bislang nicht bekannten Pentavinylphosphorans. Vi_5P würde das Bindeglied zwischen dem schon lange bekannten Pentaphenylphosphoran und den nur unter besonderen Voraussetzungen zugänglichen Pentaalkylphosphoranen darstellen. Dazu waren als Edukte Tetravinylphosphonium-Salze bereitzustellen, die für sich eine synthetische Herausforderung darstellen. Zwar berichteten schon Maier *et al.* von der Darstellung des $[Vi_4P]Br$ durch Umsetzung von Vi_3P und $ViBr$, aber in einer späteren Veröffentlichung wurden diese Angaben korrigiert. Um jede Art von Nebenreaktionen zu unterdrücken, kann die Vinylgruppe erst auf der Stufe der Quartärsalze erzeugt werden.

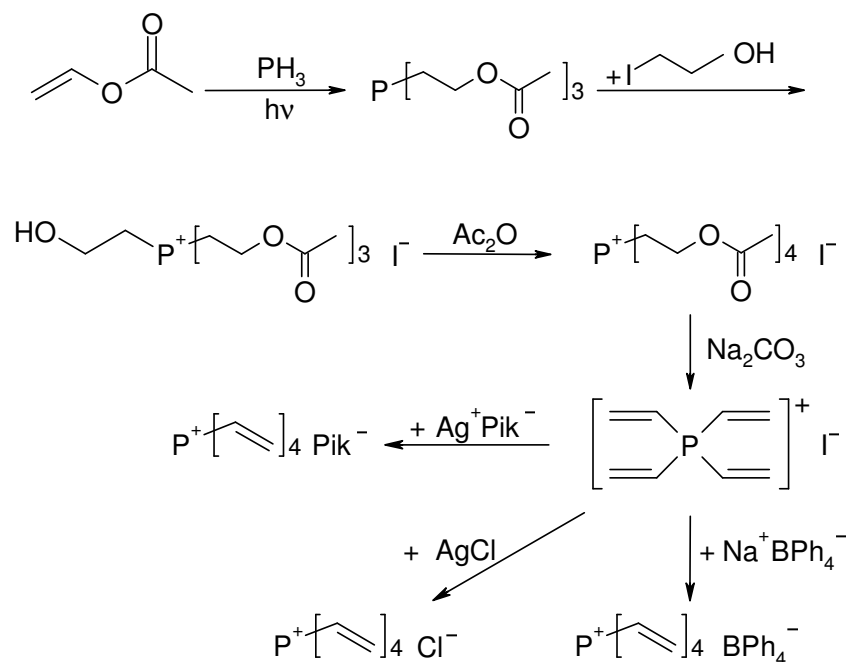
Nach eigenen Beobachtungen entstehen schon beim Versuch der Quaternierung von Vi_3P – mit Ausnahme der Umsetzung mit *Methyliodid* – polymere Verbindungen. Dieses für tertiäre Phosphane ungewöhnliche Verhalten lässt sich durch die Konkurrenz zweier Reaktionswege erklären: Einerseits kann das Phosphan nucleophil mit dem Alkylhalogenid zum Quartärsalz reagieren, was z.B. mit Vi_3P und MeI der Fall ist. Andererseits kann nach Aktivierung der Doppelbindungen bereits gebildeter Phosphonium-Kationen über ylidische Zwischenstufen Polymerisation eintreten (Schema 2). Die Geschwindigkeiten der Konkurrenzreaktionen werden von den Substituenten moderiert: Schon mit *Ethyliodid* dominiert die Polymerisation. Die Aktivierung der Vinylgruppen zeigt sich auch an der Bereitschaft zu Additionsreaktionen. Am Beispiel des Systems $[MeVi_3P]I$ -Methanol konnte die zeitabhängige Produktverteilung

mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt und die Festkörperstruktur des Monoaddukts $[\text{MeVi}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe})]\text{I}$ aufgeklärt werden. Ergänzende Bestätigung liefert das Verhalten analoger Arsenverbindungen: Hier verläuft die Quaternierung von Vi_3As nicht nur mit MeI sondern auch mit EtI und BzBr problemlos, was zwanglos auf die geringere Nucleophilie des Vi_3As zurückzuführen ist. Die Festkörperstrukturen von $[\text{MeVi}_3\text{As}]\text{I}$ und $[\text{BzVi}_3\text{As}]\text{Br}$ konnten aufgeklärt werden.



Schema 2: Postulierter Polymerisationsmechanismus bei der Umsetzung von Vi_3P mit Alkylhalogeniden.

Da Vi_3P demnach kein geeignetes Substrat für die Synthese von $[\text{Vi}_4\text{P}]^\oplus$ -Kationen darstellt, müssen die Vinylgruppen erst auf der Phosphonium-Stufe generiert werden, was die Synthese eines dreifach β -funktionalisierten Phosphans nahe legte. Hierfür erwies sich – nach zahlreichen anderen Versuchen – der Weg ausgehend von $(\text{Na/K})_3\text{P}$ und 1-Brom-2-methoxyethan zwar als gangbar, aber wegen der zahlreichen Nebenreaktionen war die Ausbeute niedrig. Als weitere Möglichkeit bot sich die photochemische Hydrophosphorylierung von substituierten Vinylverbindungen (Vinylether, Vinylacetat usw.) an, die zunächst am Modell des Cyclohexylphosphans, $^c\text{HexPH}_2$, getestet und erst später auf das schwerer zu handhabende PH_3 übertragen wurde. Über die Reaktionssequenz der photochemischen Synthese von $^c\text{HexP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAc})_2$ aus $^c\text{HexPH}_2$ und Vinylacetat, seine anschließende Quaternierung mit 2-Iodethanol und die Veresterung der Hydroxygruppe mit Ac_2O erhielt man ein Quartärsalz, aus dem durch Eliminierung von Essigsäure mit Soda $[\text{HexVi}_3\text{P}]\text{I}$ erzeugt werden konnte (Abb. 3).



Schema 3: Der Syntheseweg zu Tetravinylphosphonium-Salzen.

Mit der gleichen Strategie konnte schließlich auch das $[\text{Vi}_4\text{P}]\text{I}$ präpariert werden. Durch Metathesereaktionen wurden daraus die Chlorid-, Pikrat- und Tetrakisphenylborat-Salze erhalten (Schema 3). Von letzteren ist es gelungen, die Festkörperstruktur aufzuklären, womit nun erstmals strukturelle Daten einer Tetravinyl-Verbindung eines Elements der 5. Hauptgruppe vorliegen (Abb. 4). Ein Vergleich mit den bereits bekannten Strukturen von Vi_4C und Vi_4Si zeigte, dass die Konformationen der drei Verbindungen sehr ähnlich sind: Drei Vinylgruppen bilden einen stark verzerrten Propeller, während die vierte Vinylgruppe annähernd ekliptisch auf einer der drei P-C-Bindungen steht. Ergänzend wurde die bereits aus der Literatur bekannte Verbindung $[\text{MePh}_3\text{P}][\text{Vi}_4\text{B}]$ synthetisiert und die Struktur des $[\text{Vi}_4\text{B}]^-$ -Anions mit einem Zentralatom aus der 3. Hauptgruppe bestimmt (Abb. 5). Auch hier zeigte sich, mit gewissen Einschränkungen, eine zu den drei anderen Tetravinyl-Verbindungen analoge Konformation der Vinylgruppen. Damit liegen nun die strukturellen Kenndaten von Vertretern dieses Verbindungstyps der Elemente der 3.-5. Hauptgruppe lückenlos vor.

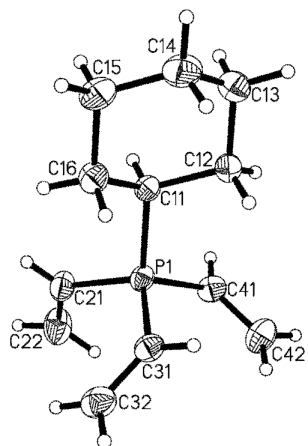


Abb. 3: Kation in der Kristallstruktur von [cHexVi₃P].

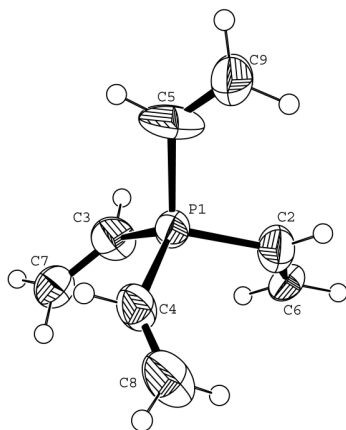


Abb. 4: Kation in der Kristallstruktur von [Vi₄P][Ph₄B] (ohne Fehlordnung).

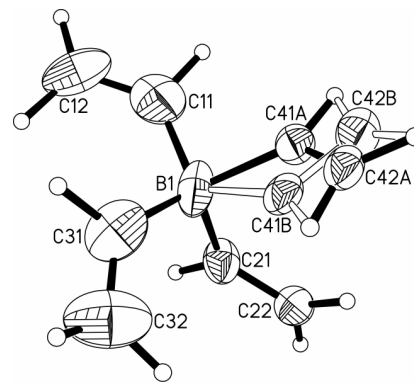


Abb. 5: Anion in der Kristallstruktur von [MePh₃P][Vi₄B] (mit Fehlordnung).

Versuche zur Synthese von Vi₅P durch Umsetzung des [Vi₄P]Cl mit Vinyl lithium waren erfolglos. Mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie konnte weder eine Bildung des Phosphorans nachgewiesen, noch ein anderes lösliches Zersetzungsprodukt aufgefunden werden. In ergänzenden *ab-initio*-Studien zur thermodynamischen Stabilität des Vi₅P in Bezug auf die Zerfallswege zu Vi₃P und Butadien sowie zu Trivinyl-vinylidenphosphoran und Ethylen erwies sich Vi₅P für beide Wege als thermodynamisch in hohem Maße instabil.

Wegen der allgemein geringen Kenntnisse über die Chemie des Vi₃P wurde in einem weiteren Teil der Arbeit das Komplexbildungsverhalten des Phosphors gegenüber Akzeptoren mit Hauptgruppenelementfunktion untersucht. Bei der Oxidation mit Iod oder Chlor (als C₂Cl₆) trat wie bei den Quaternierungsreaktionen Polymerisation ein. Im Gegensatz dazu ergaben die Reaktionen mit Chalkogenen ausnahmslos die monomeren Spezies Vi₃PE (E = O, S, Se). Von Vi₃PO (Abb. 6) und Vi₃PSe konnten die Molekülstrukturen bestimmt werden.

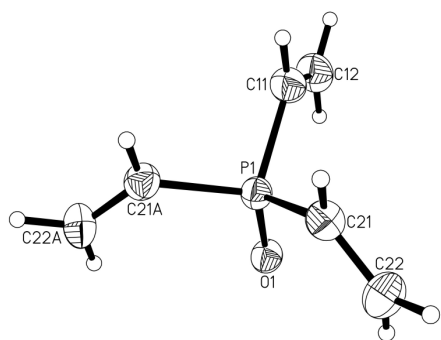


Abb. 6: Kristallstruktur von Vi₃PO.

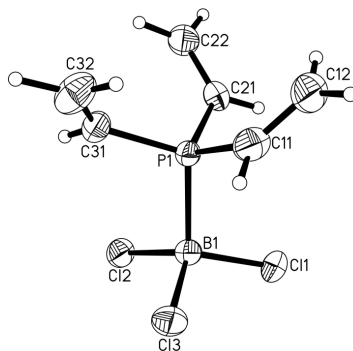


Abb. 7: Kristallstruktur von (Vi₃P)BCl₃.

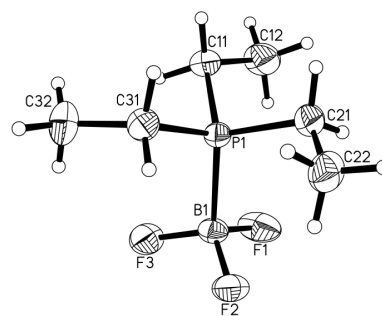


Abb. 8: Kristallstruktur von (Et₃P)BF₃.

Die Umsetzung von Vi₃P mit (Me₂S)BH₃ ergab überraschend ohne jede Nebenreaktion das 1:1-Addukt (Vi₃P)BH₃. Obwohl im Molekül Doppelbindungen für eine Hydroborierung zur

Verfügung stehen, ist die Verbindung bei RT stabil. Durch die Adduktbildung kommt es offenbar zu einer erheblichen Verringerung des hydridischen Charakters der borgebundenen Wasserstoffatome. Darüber hinaus konnten alle Glieder der Reihe $(\text{Vi}_3\text{P})\text{BX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) hergestellt und spektroskopisch sowie strukturell charakterisiert werden (Abb. 7). Lediglich $(\text{Vi}_3\text{P})\text{BF}_3$ entzog sich der Isolierung durch Polymerisation. Um auszuschließen, dass dieser alternative Verlauf auf strukturelle Effekte zurückzuführen ist, wurde außerdem $(\text{Et}_3\text{P})\text{BF}_3$ mit gesättigtem Liganden vergleichbarer Raumerfüllung synthetisiert. Mit der Aufklärung seiner Struktur konnten erstmals strukturelle Daten eines Phosphan-Bortrifluorid-Addukts erhalten werden (Abb. 8). Mit $2.028(1) \text{ \AA}$ ist der P-B-Abstand signifikant länger als bei allen $(\text{Vi}_3\text{P})\text{BX}_3$ -Analoga, was eine besonders schwache Wechselwirkung erkennen lässt. Durch *ab-initio*-Berechnungen auf RI-MP2/TZVP-Niveau wurde der Abstand im hypothetischen $(\text{Vi}_3\text{P})\text{BF}_3$ mit 2.1264 \AA bestimmt, was auf eine noch schwächere P-B-Bindung hinweist. Offensichtlich ist BF_3 also nicht in der Lage, die Phosphan-Gruppe so effizient zu schützen, dass die Polymerisation ausbleibt.

Mit $(\text{Vi}_3\text{P})\text{AuCl}$ wurde abschließend ein Übergangsmetallkomplex des Vi_3P isoliert. In den Kristallen von $(\text{Vi}_3\text{P})\text{AuCl}$ sind die Moleküle über relativ kurze aurophile Wechselwirkungen zu Dimeren verbunden [$d(\text{Au1-Au2}) = 3.094(5) \text{ \AA}$] (Abb. 9). Die Struktur zeigt sonst keine Anomalien.

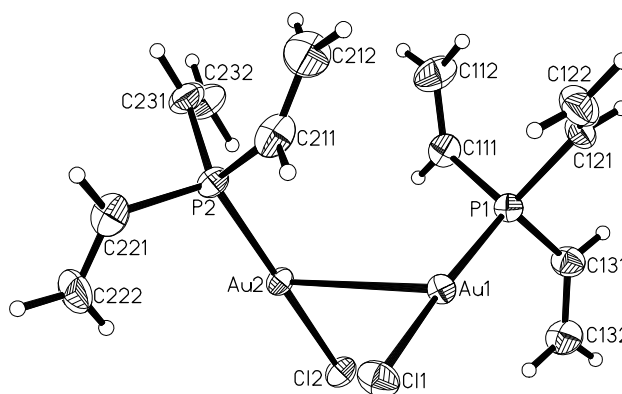


Abb. 9: Dimer in der Festkörperstruktur von $(\text{Vi}_3\text{P})\text{AuCl}$.

Ein Vergleich der strukturellen Daten aller Trivinylphosphan- und Trivinylphosphonium-Verbindungen zeigt gewisse Regelmäßigkeiten in der Orientierung der Vinylgruppen. Die stabilste Konformation des freien Vi_3P -Liganden mit C_{3v} -Symmetrie ist mit kleinen Partnern in einer *all-cis*-Anordnung verwirklicht. Mit steigendem Raumanspruch des Akzeptors kann sie nicht mehr aufrechterhalten werden und wird durch Rotation einer Vinylgruppe in die

trans-Position durchbrochen. Im Extremfall drehen sich alle drei Vinyl-Einheiten in eine regelmäßige *trans*-Konformation unter erneuter Bildung eines Propellers mit C_3 -Symmetrie.

Im letzten Teil der Arbeit wurden Versuche unternommen, neue Phosphorane R_5P mit $R = \text{Heteroaryl}$ (2-Thienyl, 2-Furyl) darzustellen. Etablierte „direkte“ Synthesestrategien erwiesen sich dabei nicht als erfolgreich, und auch andere Versuche eines schrittweisen Aufbaus über die entsprechenden *Precursoren* ergab nicht die gesuchten Produkte. Erst die Beschäftigung mit den analogen Arsenverbindungen zeigte positive Resultate: Aus den beiden Arsenen thi_3As und fur_3As entstehen in der Reaktion mit Chloramin T die Arsan-tosylimine, die mit zwei Äquivalenten thiLi bzw. furLi die Penta(heteroaryl)arsorane liefern. Vom Penta(2-furyl)arsoran konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden (Abb. 10). Das Arsenatom ist trigonal-bipyramidal koordiniert mit kürzeren äquatorialen [$d(\text{As1-C11}) = 1.9364(19) \text{ \AA}$] und längeren apicalen Bindungen [$d(\text{As1-C41}) = 2.054(2) \text{ \AA}$].

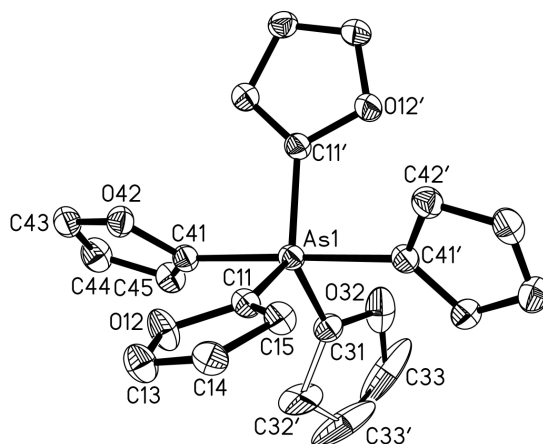


Abb. 10: Festkörperstruktur des Penta(2-furyl)phosphorans (C_2 -Symmetrie).

Die als Synthonvorstufen präparierten Heteroarylphosphane und -arsane wurden auch einfachen Quaternierungs- und Komplexbildungsreaktionen unterworfen. Aufgrund der engen Nachbarschaft der Sauerstoff- und Schwefelatome in den entsprechenden Phosphanen und Arsenen stellen diese Moleküle potentiell vierzählige Liganden dar, die entweder chelatisierend oder verbrückend wirken können. In allen über Standardreaktionen zunächst erhaltenen Komplexen $(\text{thi}_3\text{P})\text{AuCl}$, $(\text{thi}_3\text{P})\text{AuOAc}$, $(\text{thi}_3\text{As})\text{AuCl}$, $(\text{fur}_3\text{P})\text{AuCl}$ und $(\text{fur}_3\text{P})\text{AuOAc}$, ist das Metall jedoch streng P-gebunden. Damit verbleiben für die neuen Phosphane und Arsane noch viele Varianten der Komplexbildung offen.

8 Literatur

- [1] L. Maier in *Organic Phosphorus Compounds, Bd. 1*, (Hrsg.: L. Maier, G. M. Kosolapoff), Wiley-Interscience, New York, **1972**, S. IX.
- [2] F. Kraft, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 634.
- [3] H. W. Prinzler, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1993**, *78*, 1.
- [4] J. L. Lassaigne, *Liebigs Ann. Chem.* **1820**, *3*, 294.
- [5] P. Thénard, *C. R. Acad. Sci.* **1845**, *21*, 144.
- [6] A. W. Hofmann, *Chem. Ber.* **1871**, *4*, 205.
- [7] A. W. Hofmann, *Chem. Ber.* **1872**, *5*, 104.
- [8] A. Michaelis, R. Kaehne, *Chem. Ber.* **1898**, *31*, 1048.
- [9] A. E. Arbuzov, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1906**, *38*, 687.
- [10] W. Lange, G. v. Krueger, *Chem. Ber.* **1932**, *65*, 1598.
- [11] F. R. Hartley in *The Chemistry of Organophosphorus Compounds, Bd. 1* (Hrsg.: F. R. Hartley), John Wiley & Sons, Chichester, New York, **1990**, S. 1.
- [12] W. Reppe, W. J. Schweckendiek, *Ann. Chem* **1948**, *560*, 104.
- [13] H. Brunner, W. Zettlmeier, *Handbook of Enantioselective Catalysis, Vol. 1*, VCH, Weinheim, **1993**; I. Ojima (Hrsg.), *Catalytic Asymmetric Synthesis*, VCH, Weinheim, **1993**; B. M. Trost, *Stereocontrolled Organic Synthesis*, Blackwell Scientific Publ., Oxford, **1994**.
- [14] G. Wittig, G. Geissler, *Ann. Chem.* **1953**, *580*, 44.
- [15] G. Wittig, M. Rieber, *Ann. Chem.* **1949**, *562*, 187.
- [16] A. W. Johnson, *Ylides and Imines of Phosphorus*, Wiley, New York, **1993**.
- [17] B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Chem Rev.* **1989**, *89*, 863; K. C. Nicolaou, M. W. Härter, J. L. Gunzer, A. Nadin, *Liebigs Ann./Recueil.* **1997**, 1283.
- [18] H. Pommer, P. C. Thieme, *Top. Curr. Chem.* **1983**, *109*, 165; H. Pommer, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 437; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 423.
- [19] R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 933.
- [20] L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffmann, P. Beck, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 161.
- [21] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587.
- [22] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch.* **1981**, *36b*, 16.

- [23] K. Akiba in *Chemistry of Hypervalent Compounds*, (Hrsg.: K. Akiba) Wiley-VCH, New York, **1999**, S. 1; T. Kawashima, *ibid*, S. 171.
- [24] R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 927.
- [25] C. Y. Wong, D. K. Kennepohl, R. G. Cavell, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1917.
- [26] R. Engel, *Handbook of Organophosphorus Chemistry*, M. Dekker, New York, **1992**, Kp. 14 – 16.
- [27] D. E. C. Corbridge, *Phosphorus*, 5. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **1995**.
- [28] A. D. F. Toy, *Phosphorus Chemistry in Everyday Living*, American Chemical Society, Washington, **1976**.
- [29] E. W. Turnblum, T. K. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 4065.
- [30] H. Schmidbaur, P. Holl, F. H. Köhler, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 748; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 722.
- [31] U. Monkowius, Diplomarbeit, TU München, **2001**.
- [32] L. Maier, D. Seyferth, F. G. A. Stone, E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5884.
- [33] L. Maier in *Organic Phosphorus Compounds, Bd. 1* (Hrsg.: G. M. Kosolapoff, L. Maier), Wiley-Intersciences, New York, **1972**, S. 1.
- [34] H. J. Cristau, F. Plénat in *The chemistry of organophosphorus compounds, Bd. 3*, (Hrsg.: F. R. Hartley), John Wiley & Sons, Chichester, **1994**, S. 73ff.
- [35] D. Hellwinkel, W. Lindner, H.-J. Wilfinger, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 1428.
- [36] E. M. Richards, J. C. Tebby, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 1425.
- [37] G. Wittig, E. Kochendörfer, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 741.
- [38] S. Samaan in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. XIII/8*, (Hrsg.: E. Müller), G. Thieme Verlag, Stuttgart, S. 439ff.
- [39] R. Köster in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Organoborverbindungen II, Bd. XIII/3b* (Hrsg.: R. Köster), 4. Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart, **1983**, S. 754.
- [40] R. Köster, *Angew. Chem.* **1959**, 71, 520; R. Köster, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 626; I. Zakharkin, A. I. Kovredov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk* **1962**, 1564; *Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sci.* **1962**, 1480; I. Zakharkin, A. I. Kovredov, *Zh. Obshch. Khim.* **1962**, 32, 1421; *J. Gen. Chem. USSR* **1962**, 32, 1408; B. M. Mikhailov, A. Ya. Bezmenov, L. S. Vasil'ev, V. G. Kiselev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1964**, 155, 141; *Dokl. Chem.* **1964**, 155, 244; E. Breuer, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91,

- 4164; H. C. Brown, E. Negishi, P. L. Burke, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3400; R. Contreras, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *205*, 15
- [41] L. I. Zakharkin, A. I. Kovredov, *Zh. Obshch. Khim.* **1966**, *36*, 2153; *J. Gen. Chem. USSR* **1965**, *36*, 2147.
- [42] H. C. Brown, E. Negishi, S. K. Gupta, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2460.
- [43] M. Thoeni, Österr. Patent AT 409309B, **1992**.
- [44] R. Ya. Levina, T. I. Tantsyрева, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1953**, *89*, 697.
- [45] M. I. Batuev, *Bull Acad. Sci. U.R.S.S., Classe sci. chim.* **1947**, *1*, 3.
- [46] M. P. Kozina, A. K. Mirzaeva, E. I. Sosina, N. V. Elagina, S. M. Skuratov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1964**, *155*, 1123.
- [47] D. J. Cram, *U.S. At. Energy Comm.* **1956**, WADC-TF-56-540, 91;
- [48] N. D. Zelinsky, N. V. Elaghina, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1946**, A52, 227; N. I. Shuikin, I. I. Voznesenskaya, *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim* **1966**, 2052; *Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sci.* **1966**, 1994; M. B. Turova-Polyak, I. S. Sosina, N. A. Belikova, A. F. Plate, *Zh. Org. Khim.* **1966**, *2*, 2162; H. Christol, R. Vanel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, *35*, 1398; N. V. Elagina, S. Z. Frenkel, B. A. Kazanskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1969**, *188*, 358.
- [49] D. J. Cram, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 2753; D. J. Cram, B. L. van Duuren, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3576; F. N. Jones, R. V. R. V. Lindsey, Jr. *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 3838; H. Krieger, H. Ruotsalainen, J. Montin, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 3715; C. Altona, R. A. G. de Graaff, C. H. Leeuwestein, C. Romers, *Chem. Commun.* **1971**, 1305; L. I. Soboleva, I. M. Sokolova, A. A. Petrov, *Neftekhimiya* **1975**, *15*, 323; N. B. Novikova, I. M. Sokolova, L. I. Soboleva, L. S. Golovkina, A. A. Petrov, *Neftekhimiya* **1986**, *26*, 499.
- [50] W. Luef, R. Keese, H. B. Buergi, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 534; W. Luef, R. Keese, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 543.
- [51] H. Dodziuk, *Bull. Polish Acad. Sci., Chem.* **1986**, *34*, 49; P. Gund, T. M. Gund, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4458; A. I. Ioffe, V. A. Svyatkin, O. M. Nefedov, *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.* **1987**, 801; *Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sci.* **1987**, 727.
- [52] H. E. Simmons, T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5208; R. Hoffmann, A. Imamura, G. D. Zeiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5215; P. Bischof, R. Gleiter, R. Haider, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 122; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 110; P. Bischof, R. Gleiter, R. Haider, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1036.

- [53] L. McElwee-White, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4722; L. McElwee-White, W. A. Goddard III, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3461.
- [54] R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6012.
- [55] D. Terunuma, S. Hatta, T. Araki, T. Ueki, T. Okazaki, Y. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 1545.
- [56] A. Boudin, G. Cerveau, C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, *Organometallics* **1988**, *7*, 1165.
- [57] V. Jouikov, V. Krasnov, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *498*, 213.
- [58] P. Mazerolles, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1962**, 1907; G. Cerveau, C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reyé, *Organometallics* **1991**, *10*, 1510.
- [59] E. C. Juenge, J. H. Eugene, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, 359.
- [60] K.C. Williams, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *19*, 210; K. C. Williams (Ethyl Corp., Baton Rouge, LA) U.S. Patent 3,585,226, **1971**.
- [61] A. F. Plate, N. A. Belikova, Yu. P. Egorov, *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.* **1956**, 1085; *Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sci.* **1956**, 1101.
- [62] D. B. Chambers, F. Glockling, M. Weston, *J. Chem. Soc. A*, **1967**, 1759; Yu. V. Orlov, L. E. Gusel'nikov, E. Sh. Finkel'shtein, V. M. Vdovin, *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.* **1973**, *22*, 1984; *Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sci.* **1973**, *22*, 1934.
- [63] T. Takeuchi, N. Yonezaki, K. Iwai, M. Yamamoto, *Chem. Express* **1993**, *8*, 777; T. Takeuchi, N. Yonezaki, M. Yamamoto, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* **1994**, *42*, 165.
- [64] Egorov, Yu. P. *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.* **1960**, 1553.
- [65] J. v. Braun, *Chem. Ber.* **1916**, *49*, 966.
- [66] F. F. Blicke, E. B. Hotelling, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5099; J. Thomas, *J. Med. Pharm. Chem.* **1961**, *3*, 45.
- [67] F. Wille, K. Dir, E. Heitzer, W. J. Scheidmeir, *Ann.* **1957**, *608*, 22.
- [68] R. A. Aitken, E. F. Philp, F. G. Riddell, M. H. Smith, *ARKIVOC* **2002**, 63 (<http://www.arkat-usa.org/ark/journal/2002/Lloyd/DL-259G/DL-259G.pdf>).
- [69] B. B. Owens, *J. Electrochem. Soc.* **1971**, *118*, 1144; D. P. Wilson, W.-Y. Wen, *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 1527; W.-Y. Wen, A. LoSurdo, C. Jolicouer, J. Boileau, *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 466; W.-Y. Wen, U. Kaatz, *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 177; A. LoSurdo, W.-Y. Wen, C. Jolicouer, J.-L. Fortier, *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 1813; C.-H. Chen, D. S. Berns, *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 2781; W. J. M. Heuvelsland, C. De Visser, G. Somsen, A. LoSurdo, W.-Y. Wen, *J. Solut. Chem.* **1979**, *8*, 25; A. LoSurdo,

- J. Solut. Chem.* **1979**, *8*, 439 U. Kaatze, *Ber. Bunsen-Gesell Phys. Chem.* **1980**, *84*, 1195; W. J. M. Heuvelsland, C. De Visser, G. Somsen, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1981**, *77*, 1191; C.-H. Chen, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 603; G. Somsen, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 983; M. Ue, K. Ida, S. Mori, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 2989.
- [70] R. B. Barlow, B. M. Lowe, J. D. M. Pearson, H. M. Rendall, G. M. Thompson, *Molecular Pharmacology* **1971**, *7*, 357.
- [71] H. Wennerstrom, B. Lindman, S. Forsen, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 2936; J. Paquette, C. Jolicoeur, *J. Sol. Chem.* **1977**, *6*, 403.
- [72] B. D. Roufogalis, J. Thomas, *J. Pharm. Pharmacology* **1968**, *20*, 135; P. R. Carrol, L. B. Cobbin, *Comp. Biochem. Physiol.* **1969**, *29*, 1175; B. D. Roufogalis, J. Thomas, *J. Pharm. Pharmacology* **1970**, *22*, 649.
- [73] J. C. Thomas, J. C. Peters, *Inorg. Chem.K* **2003**, *42*, 5055.
- [74] J. C. Thomas, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5100; C. C. Lu, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5272.
- [75] B. M. Trost, A. B. Pinkerton, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8081; B. M. Trost, A. B. Pinkerton, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7376.
- [76] V. De Vynck, E. J. Goethals, *Macromol. Rap. Commun.* **1997**, *18*, 149.
- [77] N. Ya. Derkach, A. V. Kirsanov, *Zh. Obshch. Khim.* **1968**, *38*, 331; *J. Gen. Chem. USSR* **1968**, *38*, 332.
- [78] N. Ya. Derkach, A. V. Kirsanov, *Zh. Obshch. Khim.* **1970**, *40*, 1424; *J. Gen. Chem. USSR* **1970**, *40*, 1411.
- [79] B. D. Cuddy, J. C. Murray, B. J. Walker, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *26*, 2397.
- [80] C. A. McAuliffe (Hrsg.), *Transition Metal Complexes of Phosphorus, Arsenic and Antimony Ligands*, Macmillan Press, London, **1973**.
- [81] G. Booth, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1964**, *12*, 1.
- [82] G. Booth in *Organic Phosphorus Compounds, Bd. 1* (Hrsg.: G. M. Kosolapoff, L. Maier), Wiley-Interscience, New York, **1972**, S. 433ff.
- [83] R. Mason, D. W. Meek, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 183.
- [84] L. Maier, D. Seyferth, F. G. A. Stone, E. G. Rochow, *Z. Naturforsch.* **1957**, *12 b*, 263.
- [85] H. D. Kaesz, F. G. A. Stone, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 635.
- [86] P. G. Edwards, P. D. Newman, K. M. A. Malik, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 2922.
- [87] P. G. Edwards, M. L. Whatton, R. Haigh, *Organometallics* **2000**, *19*, 2652.
- [88] D. Rehder, J. Schmidt, *Z. Naturforsch.* **1972**, *27 b*, 625.

- [89] F. A. Cotton, L. M. Daniels, G. L. Powell, A. J. Kahaian, T. J. Smith, E. F. Vogel, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *144*, 109.
- [90] N. Bampos, L. D. Field, B. A. Messerle, R. J. Smernik, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4084.
- [91] G. Jia, S. D. Drouin P. G. Jessop, A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics* **1993**, *12*, 906.
- [92] A. Miedaner, C. J. Curtis, S. A. Wander, P. A. Goodson, D. L. DuBois, *Organometallics* **1996**, *15*, 5185.
- [93] D. M. Schubert, M. L. J. Hackney, P. F. Brandt, A. D. Norman, *Phosphorus, Sulfur Silicon* **1997**, *123*, 141.
- [94] E. Paetzold, M. Michalik, G. Oehme, *J. prakt. Chem.* **1997**, *339*, 38.
- [95] D. J. Forster, (Union Carbide Corp., New York) U.S. Patent 3,048,638, **1961**.
- [96] V. A. Potapov, S. V. Amosova, A. V. Khangurov, *Bull. Acad. Sci. USSR* **1989**, *38*, 195.
- [97] J. R. Durig, W. Zhao, T. S. Little, *J. Raman Spectrosc.* **1989**, *20*, 111.
- [98] G. Davidson, S. Phillips, *Spectrochim. Acta* **1978**, *34 A*, 949.
- [99] H. D. Kaesz, F. G. A. Stone, *Spectrochim. Acta* **1959**, *15*, 360.
- [100] S. L. Manatt, G. L. Juvinall, D. D. Elleman, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2664.
- [101] W. A. Anderson, R. Freeman, C. A. Reilly, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1518.
- [102] L. Nyulászi, U. Bergsträßer, M. Regitz, P. v. R. Schleyer, *New J. Chem.* **1998**, 651.
- [103] S. D. Rosenburg, J. J. Walburn, T. D. Stankovich, A. E. Balint, H. E. Ramsden, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 1200.
- [104] D. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2738.
- [105] S. D. Rosenburg, A. J. Gibbons, H. E. Ramsden, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2137.
- [106] D. Seyferth, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 515.
- [107] E. C. Juenge, S. E. Cook, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3578; B. Bartocha, M. Y. Gray, *Z. Naturforsch.* **1959**, *14 b*, 350; L. Maier, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 161.
- [108] D. Seyferth, M. A. Weiner, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3583.
- [109] S. Rustad, B. Beabley, *J. Mol. Struct.* **1978**, *48*, 381.
- [110] S. Cawley, S. S. Danyluk, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 2373; R. T. Hobgood, Jr., J. H. Goldstein, *Spectrochim. Acta* **1963**, *19*, 321; P. Krebs, H. Dreeskamp, *Spectrochim. Acta* **1969**, *25A*, 1399; D. J. Blears, S. S. Danyluk, S. Cawley, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *6*, 284; M. Delmas, J. C. Maire, J. Santamaria, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *16*, 405.
- [111] G. Masetti, G. Zerbi, *Spectrochim. Acta* **1959**, *26A*, 1891.

- [112] G. Davidson, *Spectrochim. Acta* **1971**, 27A, 1161.
- [113] J. Benet-Buchholz, R. Boese, T. Haumann in *The Chemistry of Dienes and Polyenes*, Bd. 1, (Hrsg.: Z. Rappoport), John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **1997**, S. 25.
- [114] B. Bartkowska, C. Krüger, *Acta Crystallogr.* **1997**, 53C, 1066.
- [115] G. Schultz, I. Hargittai, *J. Mol. Struct.* **1998**, 445, 47.
- [116] L. S. Khaikin, V. P. Novikov, L. V. Vilkov, *J. Mol. Struct.* **1978**, 44, 43.
- [117] R. Gleiter, R. Haider, P. Bischof, H.-J. Lindner, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 3736; R. Gleiter, R. Haider, J. Spanget-Larsen, P. Bischof, *Tetrahedron. Lett.* **1983**, 24, 1149; A. Schweig, U. Weidner, J. G. Berger, W. Grahn, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 8, 557.
- [118] U. Weidner, A. Schweig, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 551; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1972**, 11, 537.
- [119] H. Sachs, *Chem. Ber. dtsh. chem. Ges.* **1892**, 25, 1514; G. M. Kosolapoff, *J. Amer. Chem. Soc.* **1947**, 69, 2248.
- [120] K. Issleib, A. Brack, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, 292, 245.
- [121] E. Niwa, H. Aoki, H. Tanaka, K. Munakata, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 712.
- [122] Ya. L. Gol'dfarb, A. A. Dudikov, V. P. Litvinov, D. S. Yurit, Yu. T. Struchkov, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1982**, 1326; *Chem. Heterocycl. Compd. Engl. Trans.* **1982**, 1021.
- [123] S. S. Moore, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 1489.
- [124] D. W. Allen, N. A. Bell, S. T. Fong, L. A. March, I. W. Nowell, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 99, 157.
- [125] N. G. Andersen, B. A. Keay, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 997.
- [126] D. W. Allen, H. Ward, *Z. Naturforsch.* **1980**, 35 b, 754.
- [127] B. Schaub, S. Jeganathan, M. Schlosser, *Chimia* **1986**, 40, 246.
- [128] L. Horner, J. Röder, *Phosphorus* **1976**, 6, 147.
- [129] D. W. Allen, *J. Chem. Soc. B* **1970**, 1490.
- [130] D. W. Allen, L. Ebdon, *Phosphorus* **1979**, 7, 161.
- [131] Y. Uchida, Y. Takaya, S. Oae, *Heterocycles* **1990**, 30, 347.
- [132] R. H. Kemp, W. A. Thomas, M. Gordon, C. E. Griffin, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 527.
- [133] H. J. Jakobsen, O. Manscher, *Acta Chem. Scand.* **1971**, 25, 680.
- [134] D. W. Allen, B. G. Hutley, M. T. J. Mellor, *J. Chem. Soc., Perkin II* **1972**, 63.
- [135] D. W. Allen, B. F. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 51.
- [136] H. J. Jakobsen, J. A. Nielsen, *J. Mol. Spectr.* **1970**, 33, 474.
- [137] P. Dembach, G. Seconi, P. Vivarelli, F. Taddei, *Org. Magn. Resonance* **1972**, 4, 185.
- [138] D. W. Allen, I. W. Nowell, B. F. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2505.

- [139] V. Farina, B. Krishnan, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9585.
- [140] C. Amatore, A. Jutand, G. Meyer, H. Atmani, F. Khalil, F. O. Chahdi, *Organometallics* **1998**, *17*, 2958.
- [141] U. Bodensieck, H. Vahrenkamp, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *488*, 85; T. M. Räsänen, S. Jääskeläinen, T. A. Pakkanen, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 453.
- [142] C. Santelli-Rouvier, C. Coin, L. Toupet, M. Santelli, *Organometallics* **1995**, *495*, 91.
- [143] S.-M. Kuang, F. Xue, T. C. W. Mak, Z.-Z. Zhang, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *284*, 119; W.-Y. Wong, F.-L. Ting, W.-L. Lam, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2981; F. Bachechi, A. Burini, R. Galassi, B. B. Pietroni, D. Tesei, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2086.
- [144] L. J. Goldsworthy, W. H. Hook, J. A. John, S. G. P. Plant, J. Rushton, L. M. Smith, *J. Chem. Soc.* **1948**, 2208.
- [145] W. G. Lowe, C. S. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 1081.
- [146] J. F. Morgan, E. J. Cragoe, Jr., B. Elpern, C. S. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 932.
- [147] A. Étienne, *Bull. Soc. Chim. France* **1946**, *13*, 669.
- [148] H. Mahalakshmi, V. K. Jain, E. R. T. Tiekink, *Acta Crystallogr., Sect.* **2001**, *57 E*, 1222.
- [149] J. Vela, P. Sharma, A. Cabrera, C. Álvarez, N. Rosas, S. Hernández, A. Toscano, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *634*, 5.
- [150] A. Cahours, *Ann. Chem.* **1862**, *122*, 329.
- [151] A. Lachman, *Am. Chem. J.* **1896**, *18*, 372.
- [152] W. Kossel, *Ann. Physik* **1916**, *49*, 229.
- [153] G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 762.
- [154] T. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1919**, *41*, 868; T. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1919**, *41*, 892; T. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, *42*, 274.
- [155] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, *2*, 608.
- [156] F. D. Hager, C. S. Marvel, *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, *48*, 2689.
- [157] D. Hellwinkel, H. Seifert, *Ann. Chem.* **1972**, *762*, 29.
- [158] J. I. Musher, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 54.
- [159] G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 446.
- [160] R. J. Hach, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4321.

- [161] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 272; E. Magnusson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7940.
- [162] A. E. Reed, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1434.
- [163] J. Cioslowski, S. T. Mixon, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3209.
- [164] J. Molina, J. Dobado, *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *105*, 328.
- [165] D. L. Cooper, *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *1057*, 323; S. Noury, B. Silvi, R. J. Gillespie *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2164.
- [166] E. L. Mutterties, W. Mahler, R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 613; E. L. Mutterties, W. Mahler, K. J. Packer, R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1298; E. L. Mutterties, R. A. Schunn, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1966**, 245; E. L. Mutterties, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 266; E. L. Mutterties, *Rec. Chem. Prog.* **1970**, *31*, 51; L. C. Hoskins, R. C. Lord, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 2402; R. R. Holmes, S. R. M. Deiters, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5021; R. R. Holmes, S. R. M. Deiters, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 2229; R. R. Holmes, S. R. M. Deiters, J. A. Golen, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2612; R. R. Holmes, L. S. Couch, C. J. Hora, Jr., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 175.
- [167] I. Ugi, F. Ramirez, *Chem. Ber.* **1972**, *8*, 198.
- [168] A. Schmuck, P. Pyykkö, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 211; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 213.
- [169] A. Strich, A. Veillard, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5574; J. B. Florey, L. C. Cusachs, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3040.
- [170] R. R. Holmes, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 257.
- [171] R. E. Bachman, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1399.
- [172] J. A. Howard, D. R. Russell, S. Trippett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 856; H. Wunderlich, *Acta Crystallogr.* **1974**, *30B*, 939; M. Wieber, K. Foroughi, H. Klingl, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 639; H. Wunderlich, *Acta Crystallogr.* **1978**, *34B*, 342; H. Wunderlich, *Acta Crystallogr.* **1978**, *34B*, 342; H. Wunderlich, *Acta Crystallogr.* **1978**, *34B*, 2015; R. K. Brown, R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3326; J.-V. Weiss, R. Schmutzler, D. Schomburg, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 1464; T. E. Clark, R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1668.
- [173] P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3718.
- [174] A. L. Beauchamp, M. J. Bennett, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6675.
- [175] C. Brabant, B. Blanck, A. L. Beauchamp, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *82*, 231.
- [176] A. Schmuck, J. Buschmann, J. Fuchs, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1206; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1180.

- [177] A. Schmuck, K. Seppelt, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 803; A. Schmuck, D. Leopold, S. Wallenhauer, K. Seppelt, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 761.
- [178] G. Wittig, K. Clauß, *Ann. Chem.* **1952**, 577, 26.
- [179] G. Wittig, K. Clauß, *Ann. Chem.* **1953**, 578, 136.
- [180] P. J. Wheatley, G. Wittig, *Proc. Chem. Soc* **1962**, 251; P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2206.
- [181] C. P. Brock, D. F. Webster, *Acta Crystallogr.* **1976**, *32 B*, 2089.
- [182] D. Hellwinkel, *Top. Curr. Chem.* **1983**, *109*, 1.
- [183] S. Wallenhauer, D. Leopold, K. Seppelt, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3948.
- [184] D. Hellwinkel, G. Kilthau, *Ann. Chem.* **1967**, 705, 66.
- [185] G. Wittig, D. Hellwinkel, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 769.
- [186] M. Schlosser, T. Kadibelban, G. Steinhoff, *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, 743, 25.
- [187] D. Seyferth, W. B. Hughes, J. K. Heeren, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2847.
- [188] D. Seyferth, W. B. Hughes, J. K. Heeren, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3467.
- [189] D. Seyferth, J. Fogel, J. K. Heeren, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2207.
- [190] H. Staudinger, J. Meyer, *Chem. Ber.* **1920**, *53*, 72.
- [191] E. Vedejs, K. A. J. Snoble, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5778.
- [192] M. Ul-Haque, C. N. Caughlan, F. Ramirez, J. F. Pilot, C. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5229; T. Kawashima, K. Kato, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4008; T. Kawashima, K. Kato, R. Okazaki, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 941; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 869; T. Kawashima, H. Takami, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *116*, 4509; H. J. Bestmann, K. Roth, E. Wilhelm, R. Böhme, H. Burzlaff, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 945; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 876; H. A. E. Aly, J. H. Barlow, D. R. Russell, D. J. H. Smith, M. Swindles, S. Trippett, *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1976**, 449.
- [193] M. Appel, S. Blaurock, S. Berger, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1143.
- [194] H. Schmidbaur, W. Wolf, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 2834; H. Schmidbaur, W. Wolf, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 2842; H. Schmidbaur, W. Wolf, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 2851.
- [195] R. Nast, K. Käb, *Ann. Chem.* **1967**, 706, 75.
- [196] G. Wittig, D. Hellwinkel, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 76.
- [197] D. Hellwinkel, G. Kilthau, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 121.
- [198] D. Hellwinkel, B. Knabe, G. Kilthau, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, 165; D. Hellwinkel, B. Knabe, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1761; D. Hellwinkel, B. Knabe, *Phosphorus* **1972**, *2*, 129.

- [199] Y. Takashi, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 8, 225.
- [200] A. N. Nesmeyanov, *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.* **1960**, 147; A. N. Nesmeyanov, *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.* **1960**, 952; A. N. Nesmeyanov, A. Borisov, N. V. Novikova, *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.* **1961**, 612; A. N. Nesmeyanov, *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.* **1961**, 730; A. N. Nesmeyanov, A. Borisov, N. V. Novikova, *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.* **1961**, 1578; A. N. Nesmeyanov, A. Borisov, N. V. Novikova, *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.* **1964**, 1197; *Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sci.* **1964**, 1112; A. H. Cowley, J. L. Mills, T. M. Loehr, T. V. Long, II, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2150; C. Brabant, J. Hubert, A. L. Beauchamp, *Canad. J. Chem.* **1973**, 51, 2952; L. I. Zakharkin, O. Y. Okhlobystin, K. A. Bilevitch, *Tetrahedron* **1965**, 21, 881; A. N. Nesmeyanov, A. E. Borisov, N. V. Novikova, E. I. Fedin, P. V. Petrovskii, *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.* **1973**, 22, 1833; *Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sci.* **1973**, 22, 1776.
- [201] G. Wittig, K. Torssell, *Acta Chem. Scand.* **1955**, 7, 1293.
- [202] G. Doleshall, N. A. Nesmeyanov, O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 30, 369.
- [203] G. Wittig, D. Hellwinkel, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 789.
- [204] A. N. Nesmeyanov, A. E. Borisov, N. V. Novikova, *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.* **1964**, 1202; *Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sci.* **1964**, 1116.
- [205] G. F. Lanneau, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 85, 179.
- [206] S. Samaan in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)* (Hrsg.: E. Müller), G. Thieme Verlag, Stuttgart, **1978**, S. 625f.
- [207] K. Seppelt in *Heteroatom Chemistry* (Hrsg.: E. Block), VCH, New York, **1990**, Kp. 19.
- [208] Y. Matano, T. Ikegami in *Organobismuth Chemistry* (Hrsg.: H. Suzuki, Y. Matano), Elsevier, Amsterdam, **2001**, S. 300ff.
- [209] D. E. C. Corbridge, *Phosphorus 2000 Chemistry, Biochemistry & Technology*, Elsevier, Amsterdam, **2000**, S. 361.
- [210] K. I. The, R. G. Cavell, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1975**, 716.
- [211] R. G. Cavell, J. A. Gibson, K. I. The, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7841.
- [212] H. Schmidbaur, G. Blaschke, B. Zimmer-Gasser, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 1612.
- [213] A. Schier, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 2314.
- [214] H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 3385.
- [215] T. J. Katz, E. W. Turnblom, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 6701.
- [216] E. W. Turnblom, T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 4292.

- [217] Y. H. Chiu, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4150.
- [218] E. W. Turnblom, T. J. Katz, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1972**, 1270.
- [219] S. E. Cremer, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1975**, 374.
- [220] S. E. Cremer, J. M. Cowles, F. R. Farr, H. Hwang, P. W. Kremer, A. C. Peterson, *J. Org. Chem* **1992**, *57*, 511.
- [221] P. Holl, Dissertation, TU München **1978**.
- [222] H. Schmidbaur, P. Holl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *458*, 249.
- [223] U. Monkowius, N. W. Mitzel, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6126.
- [224] B. D. Cuddy, J. C. F. Murray, B. K. Walker, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *26*, 2397.
- [225] H. Schmidbaur, A. Mörtl, *Z. Chem.* **1983**, *23*, 249.
- [226] C. H. Bushweller, H. S. Bilofsky, E. W. Turnblom, T. J. Katz, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *23*, 2401.
- [227] H. Schmidbaur, H. Stühler, W. Buchner, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 1238.
- [228] H. Schmidbaur, W. Buchner, F. H. Köhler, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6208.
- [229] H. Wasada, Y. Tsutsui, *Chem. Lett.* **1995**, 825.
- [230] H. Schmidbaur, *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, *14*, 205.
- [231] H. A. Meinema, J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, 653; N. Tempel, W. Schwarz, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *154*, 12.
- [232] C. Pulham, A. Haaland, A. Hammel, K. Rypdal, H. P. Verne, H. V. Volden, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1534; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1464.
- [233] S. Wallenhauer, K. Seppelt, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 116.
- [234] D. Hellwinkel, *Top. Curr. Chem.* **1983**, *109*, 1.
- [235] M. E. P. Friedrich, C. S. Marvel, *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, *48*, 2689.
- [236] K. H. Mitschke, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 3645.
- [237] H. Schmidbaur, W. Tronich, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 168.
- [238] S. Wallenhauer, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1044; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 976
- [239] B. Neumüller, K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1803; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1726.
- [240] M. Schlosser, T. Kadibelban, G. Steinhoff, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 968.
- [241] H. Daniel, J. Paetsch, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 1451.

- [242] D. Hellwinkel, G. Kilthau, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 1018, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 969.
- [243] D. Hellwinkel, *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, 109, 1.
- [244] D. Hellwinkel, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 548.
- [245] S. Oae, Y. Uchida, *Acc. Chem. Res.* **1991**, 24, 202.
- [246] R. Hoffmann, J. M. Howell, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 3047; R. G. Pearson, *Symmetry Rules for Chemical Reactions: Orbital Topology and Elementary Processes*, John Wiley & Sons, Chichester, **1976**, S. 270 ff.
- [247] J. M. Howell, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7447.
- [248] W. Kutzelnigg, J. Wasilewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 99, 953.
- [249] J. Moc, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11790.
- [250] P. Kollandaivel, R. Kumaresan, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1995**, 337, 225.
- [251] A. E. Reed, P. v. R. Schleyer, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 133, 553.
- [252] Y. Yamamoto, K. Akiba in *Chemistry of Hypervalent Compounds*, (Hrsg.: K. Akiba), Wiley-VCH, New York, **1999**, S. 279ff.
- [253] H. Hartmann, H. Köhl, *Angew. Chem* **1956**, 68, 619; H. Hartmann, H. Köhl, *Z. Anorg. Chem.* **1961**, 312, 186; T. Morgan, G. R. Davies, *Proc. Royal Soc.* **1926**, 110, 523; H. J. Breunig, W. Kanig, *Phosphorus Sulfur* **1982**, 12, 149.
- [254] C. A. McAuliffe, A. G. Mackie in *The Chemistry of Organic Arsenic, Antimony, and Bismuth Compounds*, (Hrsg.: S. Patai), John Wiley & Sons, Chichester, **1994**, S. 527ff; J. L. Wardell in *Comprehensive Organometallic Chemistry, Bd. 2*, (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, Oxford, **1982**, S. 681ff; J. L. Wardell, *Comprehensive Organometallic Chemistry II, Bd 2*, (Hrsg.: A. G. Davies), 1. Aufl., Pergamon, Elsevier, Oxford, **1995**, S. 321ff.
- [255] B. S. Bedi, D. W. Grant, L. Tewnion, J. L. Wardell, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 239, 251.
- [256] K. Shen, W. E. McEwen, A. P. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 1283.
- [257] W. E. McEwen, C. T. Lin, *Phosphorus* **1974**, 4, 91; G. A. Razubaev, N. A. Osanova, N. P. Shulaev, B. M. Tsigin, *Zh. Obshch. Khim.* **1960**, 30, 3234; *J. Gen. Chem. USSR* **1960**, 30, 3203.
- [258] D. Hellwinkel, C. Wünsche, M. Bach, *Phosphorus* **1973**, 2, 167.
- [259] G. Wittig, A. Maercker, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 747.
- [260] D. Hellwinkel, W. Lindner, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 1497.
- [261] D. Hellwinkel, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 528.

- [262] J. Dale, *Stereochemie und Konformationsanalyse*, Verlag Chemie, Weinheim, **1978**, S. 116 f.
- [263] A. Fuchs, *Top. Stereochem.* **1978**, *10*, 1; J. B. Lambert, J. J. Papay, S. A. Khan, K. A. Kappauf, E. S. Magyar, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6112; W. J. Adams, H. J. Geise, L. S. Bartell, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5013; A. C. Legon, *Chem. Rev.* **1980**, *80*, 231.
- [264] J. M. Harrowfield, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1995**, *48*, 1311.
- [265] N. D. Gomelya, N. G. Feschenko, A. N. Chernega, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, I. E. Boldeskul, *Zh. Obshch. Khim.* **1985**, *55*, 1733; *J. Gen. Chem. USSR.* **1985**, *55*, 1539.
- [266] T. M. Klapötke, A. Schulz, P. S. White, M. J. Crawford, *Heteroat. Chem.* **1998**, *9*, 129.
- [267] W. J. Adams, H. J. Geise, L. S. Bartell, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5013-5019.
- [268] E. Wait, H. M. Powell, *J. Chem. Soc.* **1958**, 1873; B. R. Vincent, O. Knop, A. Linden, T. S. Cameron, K. N. Robertson, *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 3060.
- [269] J. Wolfsberger, H. Schmidbaur, *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1974**, *4*, 149.
- [270] H. Hoffman, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1331; H. Hoffman, H. J. Diehr, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 363; C. Larpent, H. Patin, *Tetrahedron*, **1988**, *44*, 6107.
- [271] P. T. Keough, M. Grayson, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 631.
- [272] H. Schmidbaur, R. Herr, T. Pollok, A. Schier, G. Müller, J. Riede, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3105; H. Schmidbaur, R. Herr, G. Müller, J. Riede, *Organometallics* **1985**, *4*, 1208; H. Schmidbaur, R. Herr, J. Riede, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 237; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 247.
- [273] G. Jia, S. D. Drouin, P. G. Jessop, A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics* **1993**, *12*, 906.
- [274] S. O. Grim, R. C. Barth, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *94*, 327.
- [275] E. Lindner, S. Meyer, P. Wegner, B. Karle, A. Sickinger, B. Steger, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *335*, 59.
- [276] I. Hechenbleikner, W. P. Enlow, Deutsches Patentamt, *Offenlegungsschrift 26 01 520: Verfahren zur Herstellung von 2-Hydroxyalkylphosphinen*, **1976**.
- [277] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1960**, *61*, 275.
- [278] W. J. Westerhaus, O. Knop, M. Falk, *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 1355.
- [279] R. Boese, persönliche Mitteilungen, **2003**.
- [280] H. Fußstetter, H. Nöth, B. Wrackmayer, W. McFarlane, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3172.

- [281] M. El Essawi, H. Gosmann, D. Fenske, F. Schmock, K. Dehnike, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43b*, 1279; M. El Essawi, S. El Khalik, H. J. Berthold, R. Wartchow, *Z. Naturforsch.* **1991**, *46b*, 703.
- [282] W. E. Rhine, G. Stucky, S. W. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6401.
- [283] P. Kolandaivel, R. Kumaresan, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1995**, *337*, 225; P. Wang, Y. Zhang, R. Glaser, A. Reed, P. v. R. Schleyer, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 55; P. Wang, D. K. Agrafiotis, A. Streitwieser, P. v. R. Schleyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 201; C. S. Ewig, J. R. Van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1552; S.-K. Shih, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1979**, *75*, 379; W. Kutzelnigg, H. Wallmeier, J. Wasilewski, *Theor. Chim. Acta* **1979**, *51*, 261; F. Keil, W. Kutzelnigg, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3623; A. Rauk, L. C. Allen, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3035; H. Wasada, K. Hirao, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 16; H. Wasada, K. Hirao, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4444; G. Trinkquier, J.-P. Daudey, G. Caruana, Y. Madaule, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4794.
- [284] L. Pauling, *General Chemistry*, 3. Aufl., W. H. Freeman and Company, San Francisco, **1970**, S. 212.
- [285] I. A. Koppel, R. Schwesinger, T. Breuer, P. Burk, K. Herodes, I. Koppel, I. Leito, M. Mishima, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9575; A. A. Restrepo-Cossio, C. A. Gonzalez, F. Marí, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 6993; S. M. Bachrach, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4367; M. M. Francl, R. C. Pellow, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3723.
- [286] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 980; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 907.
- [287] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [288] R. Appel, H. Schöler, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2382.
- [289] W. J. Vullo, (Hooker Chemical Corp., Niagara Falls, NY) U.S. Patent 3,495,257, **1970**.
- [290] L. Maier, *Helv. Chim. Acta.* **1970**, *53*, 2069.
- [291] D. J. Collins, L. E. Rowley, J. M. Swan, *Aust. J. Chem.* **1974**, *27*, 841.
- [292] R. B. King, J. C. Cloyd, Jr., P. K. Hendrick, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5083.
- [293] M. A. Weiner, G. Pasternack, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 3707.
- [294] L. M. Engelhardt, C. L. Raston, C. R. Whitaker, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1986**, *39*, 2151.

- [295] M. G. Crisp, L. M. Rendina, E. R. T. Tiekink, *Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct.* **2001**, 216, 243.
- [296] C. P. Brock, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6964.
- [297] A. Cogne, A. Grand, J. Laugier, J. B. Robert, L. Wiesenfeld, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2238.
- [298] P. G. Jones, C. Kienitz, C. Thone, *Z. Kristallogr.* **1994**, 209, 80.
- [299] H. Schmidbaur, A. Hamel, N. W. Mitzel, A. Schier, S. Nogai, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, 99, 4916.
- [300] H. Schmidbaur, K. Angermaier, E. Zeller, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 472, 371.
- [301] E. R. T. Tiekink, *Acta Crystallogr. Sect.* **1989**, 45C, 1233.
- [302] R. A. Baldwin, R. M. Washburn, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 3549.
- [303] A. H. Cowley, J. L. Mills, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 2911.
- [304] A. H. Cowley, M. C. Damasco, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 6815.
- [305] R. W. Rudolph, C. W. Schultz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 6821.
- [306] P. S. Bryan, R. L. Kuczkowski, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 553.
- [307] H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 200, 287.
- [308] H. Schmidbaur, E. Weiss, G. Müller, *Synth. React Inorg. Met.-Org. Chem.* **1985**, 15, 401.
- [309] H. Schmidbaur, T. Wimmer, G. Reber, G. Müller, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1135; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 1071.
- [310] P. P. Power, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 527; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, 449.
- [311] T. Imamoto, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 655.
- [312] R. T. Paine, H. Nöth, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 343.
- [313] G.W. Parshall in *The Chemistry of Boron and its Compounds* (Hrsg.: E. L. Muetterties), Wiley, New York, **1967**, 617.
- [314] J. Emsley, D. Hall *The Chemistry of Phosphorus*, Harper & Row, London, **1976**, 446.
- [315] M. Sigl, A. Schier, H. Schmidbaur, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 203.
- [316] D. L. Black, R. C. Taylor, *Acta Crystallogr.* **1975**, 31B, 1116.
- [317] F. Hirota, K. Miyata, S. Shibata, *J. Mol. Str. (THEOCHEM)* **1989**, 201, 99.
- [318] R. Ahlrichs, M. R. Bär, M. Häser, E. Sattler, *Chem. Phys. Letters* **1991**, 184, 353.
- [319] H. L. Morris, M. Tamres, S. Searles, *Inorg. Chem.* **1966**, 12, 2156.
- [320] J.-P. Laussac, J.-P. Laurent, *C. R. Acad. Sc. Paris* **1969**, 269, 698; G. Jugie, J.-P. Laussac, J.-P. Laurent, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 7, 2542; G. Jugie, J.-P. Laussac, J.-

- P. Laurent, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 7, 4238; M. Pradayrol, J.-P. Fayet, G. Jugie, J.-P. Laussac, *C. R. Acad. Sc. Paris* **1972**, 274, 260.
- [321] J.-P. Tuchagues, J.-P. Laurent, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 12, 4247.
- [322] E. Wiberg, U. Heubaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1935**, 225, 270; D. R. Martin, R. E. Dial, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 852; J. R. Durig, S. Riethmiller, V. F. Kalasinsky, J. D. Odom, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 2729.
- [323] J. M. VanPasschen, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 3302.
- [324] R. T. Markham, E. A. Dietz Jr., D. R. Martin, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, 36, 503.
- [325] B. Rapp, J. E. Drake, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 2868.
- [326] C. W. Heitsch, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 1019.
- [327] M. A. A. Beg, H. C. Clark, *Can. J. Chem.* **1960**, 38, 119.
- [328] V. I. Spitsyn, I. D. Kolli, E. M. Sadykova, R. G. Nesterenko, *Bull. Acad. Sci.* **1972**, 21, 39.
- [329] M. J. Bula, J. S. Hartman, C. V. Raman, *Can. J. Chem.* **1975**, 53, 326.
- [330] J. Apel, J. Grobe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 453, 28.
- [331] M. A. A. Beg, H. C. Clark, *Can. J. Chem.* **1962**, 40, 393.
- [332] E. Muylle, G. P. van der Kelen, E. G. Claeys, *Spectrochim. Acta* **1976**, 32 A, 1149; J. D. Odom, V. F. Kalasinsky, J. R. Durig, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 2837.
- [333] J. F. Haw, J. Zhang, K. Shimizu, T. N. Venkatraman, D.-P. Luigi, W. Song, D. H. Barich, J. B. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12561.
- [334] I. P. Romm, E. N. Gur'yanova, I. A. Abronin, V. M. Ryaboi, *Zh. Obshch. Khim.* **1985**, 55, 1804; *J. Gen. Chem. USSR* **1985**, 55, 1602.
- [335] D. C. Mente, J. L. Mills, R. E. Mitchell, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 123.
- [336] D. C. Mente, J. L. Mills, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 1862.
- [337] G. M. Philips, J. S. Hunter, L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.* **1945**, 146; W. A. G. Graham, F. G. A. Stone, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1956, **3**, 164; J. E. Drake and B. Rapp, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 2341.
- [338] D. W. J. Cruickshank, *Acta Cryst.* **1964**, 17, 671.
- [339] R. L. Sass, *Acta Cryst.* **1960**, 13, 320.
- [340] A. F. Cameron, N. J. Hair, D. G. Morris, *Acta Cryst.* **1974**, B 30, 221.
- [341] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie*, VCH, Weinheim, **1995**, S. 513f.
- [342] C. Chuit, R. J. P. Corriu, P. Monforte, C. Rey , J.-P. Declercq, A. Dubourg, *Angew. Chem. Angew.* **1993**, 105, 1529; *Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1430.

- [343] H. J. Reich, W. S. Goldenberg, B. Ö. Gudmundsson, A. W. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8067.
- [344] J. T. B. H. Jastrzebski, G. van Koten, *Inorg. Synth.* **1992**, *26*, 150.
- [345] J. Betz, F. Hampel, W. Bauer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1876.
- [346] J. T. B. H. Jastrzebski, C. T. Knapp, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *255*, 287.
- [347] L. Brandsma, H. D. Verkuijsse in *Preparative Polar Organometallic Chemistry, Vol. 1*, Springer-Verlag, Berlin, **1987**, S. 126ff.
- [348] P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.* **1965**, 5785.
- [349] K. A. O. Starzewski, H. T. Dieck, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3307.
- [350] A. W. Johnson, *Ylides and Imines of Phosphorus*, John Wiley & Sons, New York, **1993**, Kp. 13.
- [351] N. Bricklebank, S. M. Godfrey, A. G. Mackie, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 355; S. M. Godfrey, D. G. Kelly, C. A. McAuliffe, A. G. Mackie, R. G. Pritchard, S. M. Watson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1163; N. Bricklebank, S. M. Godfrey, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2261; N. Bricklebank, S. M. Godfrey, H. P. Lane, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, J.-M. Moreno, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2421.
- [352] F. Weller, D. Nuszhar, K. Dehnicke, F. Gingl, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *602*, 7; K. M. Doxsee, E. M. Hanawait, T. J. R. Weakley, *Acta Crystallogr.* **1992**, *48 C*, 1288.
- [353] S. M. Godfrey, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, J. M. Sheffield, G. M. Thompson *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4823.
- [354] S. M. Godfrey, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, J. M. Sheffield, *Chem. Commun.* **1996**, 2521.
- [355] S. M. Godfrey, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, J. M. Sheffield, *Chem. Commun.* **1998**, 921.
- [356] N. Bricklebank, S. M. Godfrey, H. P. Lane, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, J.-M. Moreno, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3873.
- [357] R. Minkwitz, G. Medger, H. Prent, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *614*, 102.
- [358] L. Horner, G. Mumenthey, H. Moser, P. Beck, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2782.
- [359] J. Bruckmann, C. Kruger, F. Lutz, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50b*, 351.

- [360] A. N. Sobolev, V. K. Belsky, N. Yu. Chernikova, F. Yu. Akhmadulina, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 244, 129.
- [361] N. C. Baenziger, W. E. Bennett, D. M. Soboroff, *Acta Crystallogr.* **1976**, 32 B, 962.
- [362] B. Weissbart, L. J. Larson, M. M. Olmstead, C. P. Nash, D. S. Tinti, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 393.
- [363] P. G. Jones, *Acta Crystallogr.* **1984**, 40 C, 1320.
- [364] P. Roembke, Dissertation, TU München, **2003**.
- [365] J. Skoweranda, W. Wiczorek, M. Bukowska-Strzyzewska, A. Grodzicki, E. Szlyk, *J. Cryst. Spc.* **1992**, 22, 527; P. G. Jones, R. Schelbach, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1338; P. G. Jones, R. Schelbach, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 182, 239; A. Sladek, W. Schneider, K. Angermaier, A. Bauer, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **1996**, 51b, 765; I. Lakomska, A. Grodzicki, E. Szlyk, *Pol. J. Chem.* **1998**, 72, 492; P. M. N. Low, Z.-Y. Zhang, T. C. W. Mak, T. S. A. Hor, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 539; E. Szlyk, P. Piszczek, I. Lakomska, A. Grodzicki, J. Szatkowski, T. Blaszczyk, *Chem. Vap. Deposition* **2000**, 6, 105; M.-C. Brandys, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4601; J. D. E. T. Wilton-Ely, A. Schier, N. W. Mitzel, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1058; R. Alessio, D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, U. Englert, A. Guarini, L. Labella, P. Strasser, *Helv. Chim. Acta* **1998**, 81, 219; C. K. Mirabelli, D. T. Hill, L. F. Faucette, F. L. McCabe, D. B. Bryan, B. M. Sutton, J. O. L. Barus, S. T. Crooke, R. K. Johnson, *J. Med. Chem.* **1987**, 30, 2181. J. P. Fackler, M. N. I. Khan, C. King, R. J. Staples, R. E. P. Winpenny, *Organometallics* **1991**, 10, 2178.
- [367] M. Preisenberger, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1645.
- [368] D. I. Nichols, A. S. Charleston, *J. Chem. Soc. A*, **1969**, 2581; P. G. Jones, *Acta Crystallogr. C* **1985**, 41, 905.
- [369] Die Struktur des Au_3PAuCl wurde erst kürzlich veröffentlicht in: S. Y. Ho, E. R. T. Tiekink, *Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct.* **2002**, 217, 591. Die Ergebnisse stimmen überein.
- [370] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 597.
- [371] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Cryst.* **1993**, 26, 615.
- [372] SHELXTL-PC 4.1 Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc. **1990**.
- [373] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, *Program for the Refinement of Structures*, Universität Göttingen **1997**.

- [374] G. Brauer, *Handbuxh der Präparativen Anorganischen Chemie*, F. Enke Verlag, Stuttgart, **1960**, S. 695.
- [375] R. Usón, A. Laguna, J. Vincente, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *131*, 471.
- [376] J. C. Hanekamp, P. A. A. Klusener, *Synth. Commun.* **1989**, *19*, 2677.
- [377] H. R. Rogers, J. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 523.
- [378] A. N. Chernega, A. J. Graham, M. L. H. Green, J. Haggitt, J. Lloyd, C. P. Mehnert, N. Metzler, J. Souter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2293.
- [379] S. Harder, J. Boersma, L. Brandsma, J. A. Kanters, A. J. M. Duisenberg, J. H. van Lenthe, *Organometallics* **1990**, *9*, 511.
- [380] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kömel, *Chem. Phys. Letters* **1989**, *162*, 165.
- [381] M. Feyereisen, G. Fitzgerald, A. Komornicki, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 359; F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331; F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Letters* **1998**, *294*, 143.
- [382] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200; J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 8822; A. D. Becke, *Phys. Rev. B* **1988**, 3098.
- [383] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283.
- [384] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Letters* **1995**, *242*, 652; M. v. Armin, R. Ahlrichs, *J. Comp. Chem.* **1997**, *19*, 1746; K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, M. Häser, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119.
- [385] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *97*, 2571.
- [386] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- [387] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.

9 Anhang: Veröffentlichte Teile der vorliegenden Dissertation

1. „Synthesis and Structure of a Pentaalkylphosphorane“, U. Monkowius, N. W. Mitzel, A. Schier, H. Schmidbaur, XVth International Conference on Phosphorus Chemistry, Sendai, Japan, **2001**, Posterpräsentation.
2. „5-Organyl-5-phosphaspiro[4.4]nonanes: A Contribution to the Structural Chemistry of Spirocyclic Tetraalkylphosphonium Salts and Pentaalkylphosphoranes“, U. Monkowius, N. W. Mitzel, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6126.
3. „Contributions to the Little Known Chemistry of Trivinylphosphine and Trivinylarsine“, U. Monkowius, S. Nogai, H. Schmidbaur, *Organometallics* **2003**, *22*, 145.
4. „Trivinylphosphineborane (CH₂=CH)₃PBH₃ and related compounds“, U. Monkowius, S. Nogai, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 987.
5. „Ligand Properties of Tri(2-thienyl)- and Tri(2-furyl)phosphine and -arsine (2-C₄H₃E)₃P/As (E = O, S) in Gold(I) Complexes“, U. Monkowius, S. Nogai, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **2003**, *58b*, 751.
6. „A Conformational Analysis of the Spirocyclic Quaternary Ammonium Cation [(CH₂)₄N(CH₂)₄]⁺ in its Bromide and Picrate Salts“, U. Monkowius, S. Nogai, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 259.
7. „The Tetra(vinyl)phosphonium Cation [(CH₂=CH)₄P]⁺“, U. V. Monkowius, S. D. Nogai, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1632.