

Monomere Verbindungen der Elemente der 13. und 15. Gruppe

Zur Erlangung eines
DOKTORGRADES DER NATURWISSENSCHAFTEN
(Dr. rer. nat.)
der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV — Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg



DISSERTATION

von
Diplom-Chemikerin
Ariane Adolf
aus Bellheim

Regensburg 2007

Diese Arbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. Manfred Scheer.

Promotionsgesuch eingereicht am: September 2007

Tag der mündlichen Prüfung:

Vorsitzender: Prof. Dr. Arno Pfitzner

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. Manfred Scheer

Prof. Dr. Henri Brunner

Prof. Dr. Burkhard König

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet.

Ariane Adolf

Meinen Eltern und Ulf gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2003 bis April 2004 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH) und von April 2004 bis September 2007 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Manfred Scheer angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Synthese von Elementverbindungen der 13. und 15. Gruppe	3
1.2	Strukturmotive von Verbindungen der Elemente der 13. und 15. Gruppe	6
1.2.1	Monomere Strukturen	6
1.2.2	Oligomere Strukturen	8
1.2.3	Lewis-Säure/Base-stabilisierte 13/15-Verbindungen	10
2	Aufgabenstellung	12
3	Ergebnisse und Diskussion	13
3.1	Lewis-Säure/Base Addukte als geeignete Vorstufen zur Darstellung von Lewis-Säure/Base-stabilisierten Phosphanylboranen mit Hauptgruppen-Lewis- Säuren	13
3.1.1	Synthese und spektroskopische Untersuchungen von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{E} \cdot \text{PRH}_2$ (1 : E = Ga, R = Ph; 2 : E = Ga, R = Cp*; 3 : E = B, R = Cp*)	13
3.1.2	Spektroskopische Untersuchungen und Molekülstruktur von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga} \cdot \text{OPH}_2\text{Cp}^*$ (4)	18
3.2	Darstellung von Lewis-Säure/Base-stabilisierten Phosphanylboranen mit den Hauptgruppen-Lewis-Säuren $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	21
3.2.1	Die Verbindungen $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{E} \cdot \text{PRHBH}_2 \cdot \text{NMe}_3$ (5 : E = B, R = Ph; 6 : E = Ga, R = Ph; 7 : E = Ga, R = Cp*)	21
3.3	Darstellung von Lewis-Säure/Base-stabilisierten Phosphanylboranen mit der Lewis-Base 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden	30
3.3.2	Synthese von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga} \cdot \text{PRHBH}_2 \cdot \text{NHC}^{\text{Me}}$ (8 : R = Ph, 9 : R = Cp*): Die Reaktion von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga} \cdot \text{PRH}_2$ (1 : R = Ph, 2 : R = Cp*) mit $\text{BH}_3 \cdot \text{NHC}^{\text{Me}}$ unter H_2 -Eliminierung	34
3.3.3	Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten der LS/LB-stabilisierten Phosphanylborane 5 – 9 und 16	41
3.3.4	Die Reaktion von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{E}$ (E = B, Ga) mit $\text{BH}_3 \cdot \text{NHC}^{\text{Me}}$	42
3.4	Umsetzungen von $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{NHC}^{\text{Me}}$ mit $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ -Phosphan-Addukten	48
3.4.1	Reaktion von $\text{BH}_3 \cdot \text{NHC}^{\text{Me}}$ mit $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B} \cdot \text{PPH}_3$	49
3.4.2	Vorschlag eines Mechanismus für die Bildung von 11	53
3.4.3	Reaktion von $\text{BH}_3 \cdot \text{NHC}^{\text{Me}}$ mit $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B} \cdot \text{PPhH}_2$	57
3.4.4	Reaktion von $\text{BH}_3 \cdot \text{NHC}^{\text{Me}}$ mit $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B} \cdot \text{PCp}^*\text{H}_2$	60

3.4.5	Die Umsetzungen von $[(C_6F_5)_3BH]^- [PH_2RBH_2 \cdot NHC^{Me}]^+$ (11 : R = H, 13 : R = Cp*) mit einem Äquivalent $BH_3 \cdot NHC^{Me}$	62
3.4.6	Die Bildung von $(C_6F_5)_3B \cdot PPhHBH_2 \cdot NHC^{Me}$ (16) aus 5	67
3.5	Lewis-Base-stabilisierte Phosphanyl- und Arsanylborane	71
3.5.1	Darstellung Lewis-Base stabilisierter Phosphanylborane durch Abspaltung der Lewis-Säure	72
3.5.2	Darstellung Lewis-Base-stabilisierter Phosphanylborane mittels Depolymerisation	80
3.5.3	Darstellung Lewis-Base-stabilisierter Phosphanylborane mittels Salzmetathese	85
3.5.4	Darstellung Lewis-Base-stabilisierter Arsanylborane	87
3.5.5	Das Lewis-Base-stabilisierte Arsanylboran $AsH_2BH_2 \cdot NMe_3$ (22)	90
3.5.6	Substituenteneinfluss auf die Inversionsbarrieren der Moleküle $E'H_2BH_2 \cdot NMe_3$ ($E' = P$, 22 ; $E' = As$)	93
3.6	Umsetzungen von $E'H_2BH_2 \cdot NMe_3$ ($E' = P$, 22 ; $E' = As$) mit Hauptgruppen Lewis-Säuren	94
3.6.1	Darstellung von $(C_6F_5)_3Ga \cdot PH_2BH_2 \cdot NMe_3$ (24)	95
3.6.2	Darstellung von $Me_3Al \cdot PH_2BH_2 \cdot NMe_3$ (25)	99
3.6.3	Darstellung von $(C_6F_5)_3E \cdot AsH_2BH_2 \cdot NMe_3$ (26 : E = Ga, 27 : E = B)	102
4	Experimenteller Teil	109
4.1	Arbeitstechnik	109
4.2	Spektroskopie	109
4.3	Ausgangssubstanzen	110
4.4	Darstellung von Lewis-Säure/-Base-Addukten als Ausgangsverbindungen ..	111
4.4.1	Darstellung von $(C_6F_5)_3Ga \cdot PPhH_2$ (1)	111
4.4.2	Darstellung von $(C_6F_5)_3Ga \cdot PCp^*H_2$ (2)	112
4.4.3	Darstellung von $(C_6F_5)_3B \cdot PCp^*H_2$ (3)	113
4.4.4	Darstellung von $(C_6F_5)_3Ga \cdot OPCp^*H_2$ (4)	114
4.5	Darstellung Lewis-Säure- und Lewis-Base-stabilisierter Phosphanylborane ..	115
4.5.1	Darstellung von $(C_6F_5)_3B \cdot PPhHBH_2 \cdot NMe_3$ (5)	115
4.5.2	Darstellung von $(C_6F_5)_3Ga \cdot PPhHBH_2 \cdot NMe_3$ (6)	116
4.5.3	Darstellung von $(C_6F_5)_3Ga \cdot PCp^*HBH_2 \cdot NMe_3$ (7)	118
4.5.4	Darstellung von $(C_6F_5)_3Ga \cdot PPhHBH_2 \cdot NHC^{Me}$ (8)	119
4.5.5	Darstellung von $(C_6F_5)_3Ga \cdot PCp^*HBH_2 \cdot NHC^{Me}$ (9)	120
4.5.6	Darstellung von $(C_6F_5)_3Ga(\mu-H)BH_2 \cdot NHC^{Me}$ (10)	121

4.6	Umsetzungen von 2-Boran-1,3,4,5-Tetramethylimidazolin ($\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$) mit $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ -Phosphan-Addukten.....	122
4.6.1	Darstellung von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^- [\text{H}_3\text{P}\cdot\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}]^+$ (11).....	122
4.6.2	Darstellung von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^- [\text{H}_2\text{PhP}\cdot\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}]^+$ (12).....	123
4.6.3	Darstellung von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^- [\text{H}_2\text{Cp}^*\text{P}\cdot\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}]^+$ (13).....	125
4.6.4	Umsetzung von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^- [\text{H}_3\text{P}\cdot\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}]^+$ (11) mit $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$	126
4.6.5	Umsetzung von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^- [\text{H}_2\text{Cp}^*\text{P}\cdot\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}]^+$ (13) mit $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$	127
4.6.6	Darstellung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{PPhHBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ (16).....	128
4.7	Darstellung von Lewis-Base-stabilisierten Phosphanyl- und Arsanylboranen.....	129
4.7.1	Darstellung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{DMAP}$ (17).....	129
4.7.2	Umsetzung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{GaPPhHBH}_2\text{NMe}_3$ (6) mit DMAP.....	130
4.7.3	Darstellung von $\text{PPhBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ (19).....	131
4.7.4	Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (20).....	132
4.7.5	Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{AsBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (21).....	133
4.7.6	Darstellung von $\text{AsH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (22).....	134
4.8	Umsetzungen mit Lewis-Base-stabilisierten Phosphanyl- und Arsanylboranen.....	135
4.8.1	Darstellung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PH}_3$ (23).....	135
4.8.2	Darstellung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (24).....	135
4.8.3	Darstellung von $\text{Me}_3\text{Al}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (25).....	136
4.8.4	Darstellung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{AsH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (26).....	137
4.8.5	Darstellung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{AsH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (27).....	138
5	Kristallstrukturuntersuchungen.....	140
5.1	Allgemeines.....	140
5.2	$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PPhH}_2$ (1).....	143
5.3	$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PCp}^*\text{H}_2$ (2).....	144
5.4	$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{PCp}^*\text{H}_2$ (3).....	147
5.5	$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{GaOPCp}^*\text{H}_2$ (4).....	150
5.6	$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{PPhHBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (5).....	153
5.7	$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PPhHBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (6).....	154
5.8	$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PCp}^*\text{HBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (7).....	155
5.9	$\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$	158
5.10	$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PPhHBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ (8).....	160

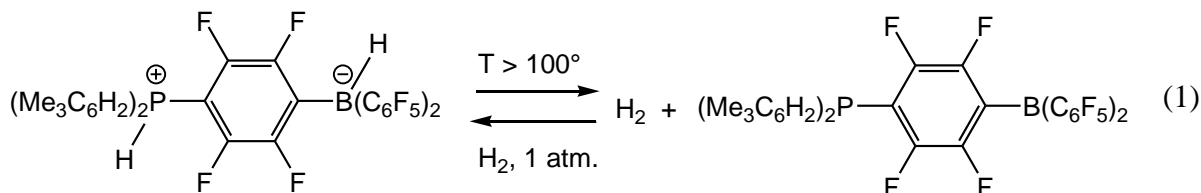
5.11	$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PCp}^*\text{HBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ (9)	163
5.12	$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}(\mu\text{-H})\text{BH}_2\text{NHC}^{\text{Me}}$ (10)	168
5.13	$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{PPhBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ (16)	171
5.14	$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{DMAP}$ (17)	174
5.15	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{AsBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (21)	177
5.16	$\text{AsH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (22)	178
5.17	$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (24)	180
5.18	$\text{Me}_3\text{Al}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (25)	181
5.19	$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{AsH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (26)	183
5.20	$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{AsH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (27)	186
6	Zusammenfassung	189
6.1	Darstellung LS/LB-stabilsierter Phosphanylborane mit den Hauptgruppen- Lewis-Säuren $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	189
6.2	Verwendung der Lewis-Base 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden zur Synthese LS/LB-stabilsierter Phosphanylborane	190
6.3	Darstellung monomerer, Lewis-Base-stabilsierter Pentelylborane	192
6.4	Umsetzungen ausgehend von $\text{E}'\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ ($\text{E}' = \text{P}$, 22 : $\text{E}' = \text{As}$)	194
7	Anhang	196
7.1	Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen	196
7.2	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	196
7.3	Indizierung von NMR-Spektren	197
7.4	Indizierung von IR- Spektren	198
7.5	Verzeichnis der Verbindungen	198
8	Literaturverzeichnis	200

1 Einleitung

In Anbetracht der begrenzten Menge an fossilen Brennstoffen ist die Suche nach neuen Energiekonzepten eine Hauptaufgabe unserer Gesellschaft. Als Ersatz für die fossilen Energieträger auf Basis von Kohlenwasserstoffen, die auch wegen des bei ihrer Verbrennung entstehenden Treibhausgases CO_2 bedenklich sind, wird Diwasserstoff H_2 in Betracht gezogen. Die zur Darstellung von H_2 mittels Wasserelektrolyse benötigte Elektrizität kann aus regenerativen Energiequellen wie Wind, Wasserkraft oder Sonnenenergie, gewonnen werden. Den zur Energiegewinnung in der Brennstoffzelle benötigten Sauerstoff liefert die Atmosphärenluft und als „Abgas“ während der Verbrennung entsteht einzig Wasserdampf. Die zu bewältigende Hauptaufgabe bei der Nutzung dieses Energieträgers besteht aus der Frage nach der effizienten, ökonomischen und sicheren Speicherung des Wasserstoffs, um H_2 z.B. als Kraftstoff für die Automobilindustrie nutzbar zu machen. Schwierigkeiten bereitet dabei der sehr tiefe Siedepunkt des flüssigen H_2 ($-252,8^\circ\text{C}$) und die geringe Dichte im gasförmigen Zustand (90 g/m^3). Während die Verwendung von flüssigem Wasserstoff als Kraftstoffquelle hauptsächlich in der Raumfahrt genutzt wird, da man hier die Vorteile der geringen Dichte und des geringen Gewichts ausnutzt und die immensen Kosten (Wärmedämmung) und die schlechte Energieausbeute (pro Volumeneinheit) in Kauf nimmt, zeigt die Hochdruck-Kompression des H_2 -Gases oder das Einlagern von H_2 in Trägermaterialien eine auch für die Verwendung in kommerziellen Prozessen interessante Energieeffizienz. Die Komprimierung von H_2 -Gas wird eher in größeren H_2 -Lagertanks als Speicherart verwendet (stationäre Speicherung), während die Automobilindustrie die Einlagerungsmethoden in Trägermaterialien weiterentwickelt, welche hauptsächlich für den mobilen Einsatz verwendet werden. Hier zeigen Metallhydride eine hohe Wirtschaftlichkeit. Man lagert H_2 unter Druck in den Gitterlücken von Metallen (z.B. Pd oder Mg) oder Legierungen (z.B. ZrMn_2) und gewinnt das Gas durch Druckerniedrigung und Temperaturerhöhung wieder zurück. Dabei ist der Energiegehalt von Metallhydridspeichern (in Form von H_2) pro m^3 60 % höher als der des flüssigen Wasserstoffs. Nachteilig erweist sich das sehr hohe Gewicht dieser Speicher. Neuere Ansätze zur Speicherung von Wasserstoff beschäftigen sich mit Trägermaterialien wie Graphit-Nanofasern oder leichten Hauptgruppenhydriden wie NaBH_4 oder NaAlH_4 . Vorteile bei der Verwendung von Bor- oder Aluminiumhydriden bietet der hohe Wasserstoffgehalt dieser Verbindungen (über

10 Gewichtsprozent). Dabei stellen eine hohe Temperatur zur Gewinnung von H_2 und hohe Kosten zur Regeneration der Zersetzungsprodukte noch nicht gelöste Probleme dar.^[1-3]

Vor kurzem wurde eine weitere Klasse an möglichen H_2 -Speichermedien in die Diskussionen eingebracht: Elementverbindungen der 13. (E = B, Al, Ga, In, Tl) und 15. Gruppe (E' = N, P, As, Sb, Bi) (im Folgenden 13/15-Verbindungen genannt). Amin-Boran- und Phosphan-Boran-Addukte der allgemeinen Formel $H_3E'-EH_3$ reagieren durch thermische oder katalytische Aktivierung unter H_2 -Eliminierung zu Oligomeren oder Polymeren.^[4-6] Die Aktivierung von molekularem Wasserstoff durch 13/15-Verbindungen gelang *Stephan* durch Verwendung von Boranen und Phosphanen, die sterisch so überfrachtet sind, dass sie keine B-P-Bindung ausbilden können, wie $B(C_6F_5)_3$ und $P(C_6H_2Me_3)_3$.^[7] Vor kurzem gelang dieser Gruppe ein entscheidender Schritt mit der reversiblen Wasserstoffaktivierung des Systems $(C_6H_2Me_3)_2PH(C_6F_4)BH(C_6F_5)_2$.^[8] Das Phosphoniumborat gibt bei Temperaturen über 100 °C H_2 ab und formt sich erneut durch die Reaktion mit 1 atm H_2 bei Raumtemperatur (Gl. (1)). Dabei ist noch ungeklärt, ob der H_2 -Bildungsmechanismus durch eine Hydridwanderung vom Boratom zum Phosphoratom oder durch die Protonenwanderung vom Phosphoratom zum Boratom eingeleitet wird.



Obwohl dieses System vergleichsweise wenig H_2 speichern kann (0,25 Gewichtsprozent, bereits erprobte Systeme können 6–9 Gewichtsprozent speichern), ist dies der erste untersuchte Lewis-Säure/Base-Wasserstoffspeicher.

Ein weiteres interessantes Anwendungsgebiet besonders der schwereren Homologen der 13/15-Verbindungen bietet aufgrund der halbleitenden Eigenschaften der Festkörper E'E die Verwendung in Leuchtdioden oder Halbleiterlasern. Bislang wurde zur Herstellung von 13/15-Verbindungen großtechnisch das sogenannte Zweikomponenten-Verfahren angewendet, bei dem Trialkylverbindungen (ER_3) der Elemente der 13. Gruppe mit Hydriden der 15. Gruppe ($E'H_3$) bei etwa 600-700 °C zur Reaktion gebracht werden. Dabei werden die für Halbleiteranwendungen benötigten dünnen E-E'-Filme aus der Gasphase abgeschieden (CVD-Prozesse, chemische Gasphasenabscheidung). Nachteile dieser Methode liegen in der Giftigkeit der Pnikogen-Hydridverbindungen (PH_3 , AsH_3), in der Selbstentzündlichkeit der

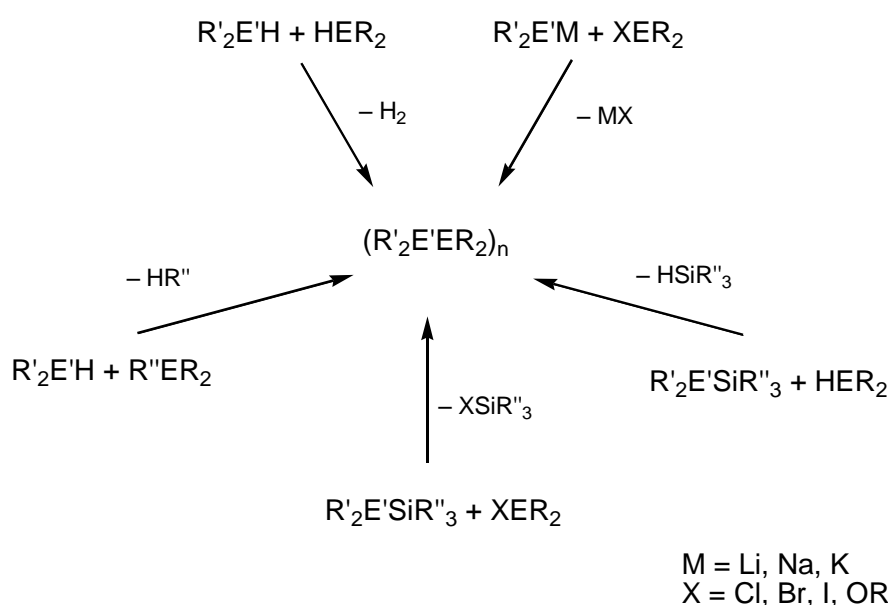
Erdmetallalkyle (AlMe_3 , GaMe_3), der Kontrolle der Stöchiometrie und dem Entstehen von Verunreinigungen, wie Kohlenstoffeinschlüssen. Die Verwendung von molekularen 13/15-Verbindungen als Einkomponenten-Vorstufen bei der Abscheidung von E–E'-Filmen in CVD-Prozessen umgeht diese Probleme.^[9-13] Die vielseitige Verwendbarkeit von 13/15-Verbindungen ist ein Grund, dass diese auch weiterhin lohnender Gegenstand der Grundlagenforschung sind.

Von akademischem Interesse ist seit langem die Frage nach dem Charakter der chemischen Bindung zwischen den Elementen der 13. und 15. Gruppe.^[14] Verschiedene Arbeitsgruppen synthetisierten monomere Verbindungen des Typs $\text{R}'_2\text{E}'\text{--ER}_2$, um anhand der Molekülstruktur Aussagen über das Vorliegen von π -Bindungen treffen zu können.^[15]

Im Folgenden soll ein Überblick über die Darstellungsmethoden und Strukturtypen von molekularen 13/15-Verbindungen gegeben werden.

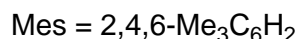
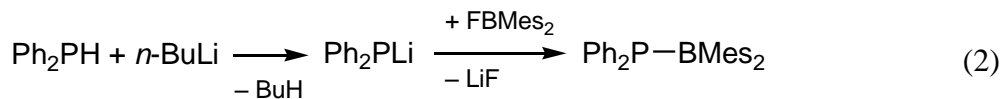
1.1 Synthese von Elementverbindungen der 13. und 15. Gruppe

Die einfachsten 13/15-Verbindungen, die Lewis-Säure-Base-Addukte der allgemeinen Formel $\text{R}'_3\text{E}'\text{--ER}_3$, sind durch Koordination des freien Elektronenpaares des Gruppe-15-Elementes (E') an das unbesetzte Orbital des Gruppe-13-Elementes (E) darstellbar. Von dieser Verbindungsklasse sind bereits viele Vertreter bekannt. Die wichtigsten Synthesestrategien zur Darstellung von 13/15-Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{R}'_2\text{E}'\text{--ER}_2$ mit kovalenten Bindungen zwischen E und E' sind im Schema 1 dargestellt

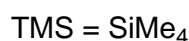
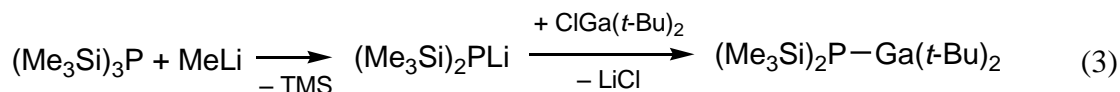


Schema 1: Methoden zur E–E' Bindungsknüpfung (E = Element der 13. Gruppe, E' = Element der 15. Gruppe).

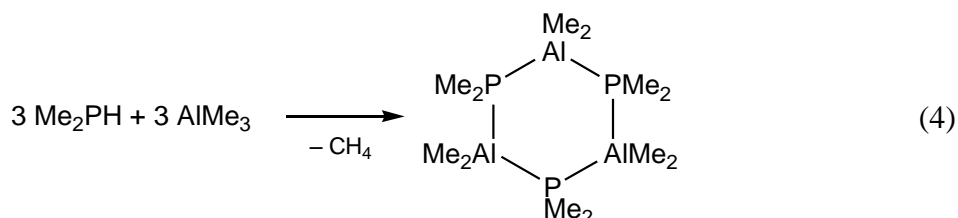
Die am häufigsten verwendeten Synthesemethoden stellen die Salzeliminierung, die Alkaneliminierung und die Wasserstoffeliminierungsreaktion dar. Bei der Salzeliminierungsreaktion bringt man die metallierte Pnicogenverbindung mit der halogenierten Erdmetallverbindung zur Reaktion (Gl. (2)).



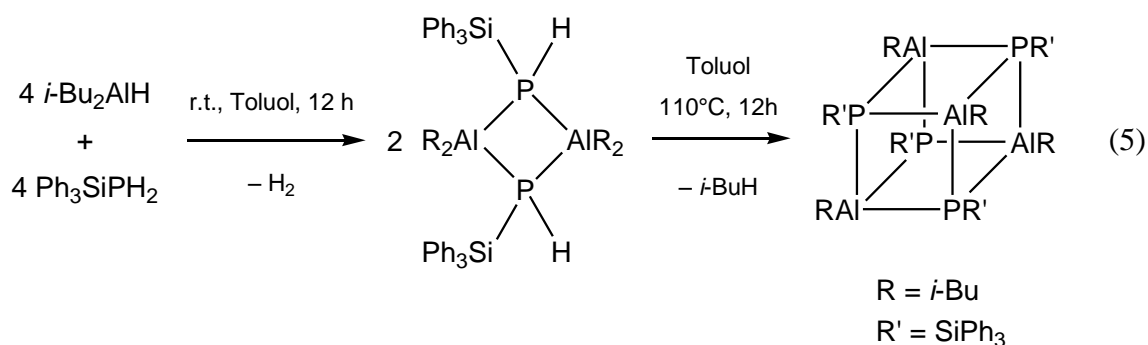
Die Metallierung der entsprechenden Phosphane oder Silylphosphane lässt sich oftmals *in situ* durchführen, wie in den Gleichungen (2)^[16] und (3)^[17] gezeigt ist.



Ebenfalls eine wichtige Synthesemethode ist die Alkaneliminierung. So konnte das Trimer $(\text{Me}_2\text{Al-PMe}_2)_3$ bereits vor über 60 Jahren durch die Reaktion von AlMe_3 und PMe_2H nach Gleichung (4) dargestellt werden.^[18]

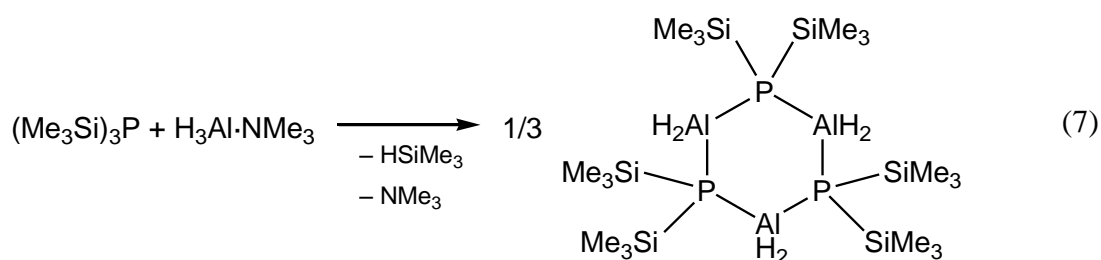
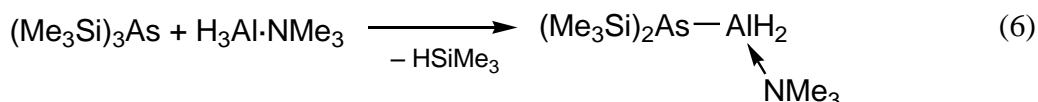


Über die Wasserstoffeliminierung sind zum Beispiel Ring- und Käfigverbindungen der Elemente der 13. und 15. Gruppe darstellbar. Dazu werden P-H- oder As-H-acide Verbindungen mit Hydriden des Aluminiums oder Galliums umgesetzt (siehe Gl. (5)).^[19, 20]

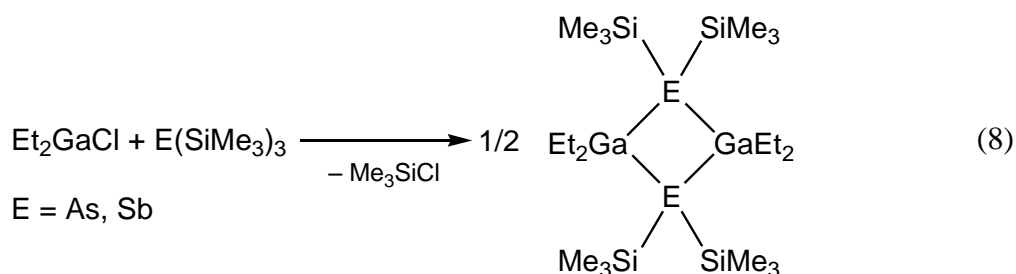


Bei der in Gl. (5) gezeigten Reaktion setzt die Wasserstoffabspaltung schon bei Raumtemperatur ein. Wenn die als Reaktionsprodukt entstehende Ringverbindung auf 110 °C erhitzt wird, setzt eine Alkanabspaltungsreaktion ein, bei der weitere Al–P-Bindungen geknüpft werden.

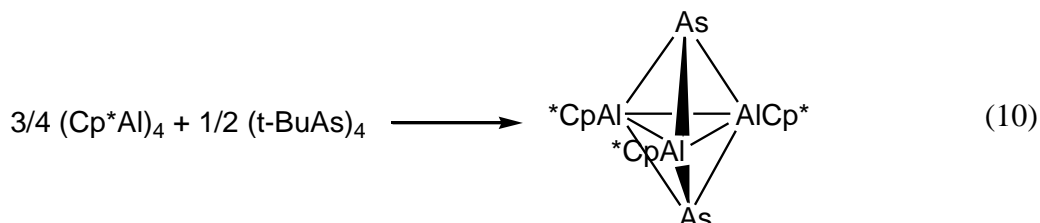
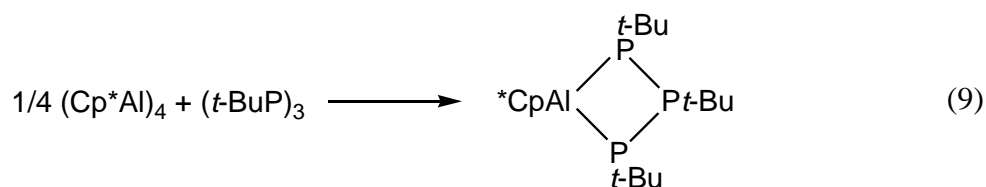
Während die Silanabspaltung bei der Reaktion von $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$ mit $\text{H}_3\text{Al}\cdot\text{NMe}_3$ (Gl. (6)) zur Bildung eines monomeren Arsanylalans führt, erhält man bei der Reaktion von $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ mit $\text{H}_3\text{Al}\cdot\text{NMe}_3$ wegen der zusätzlich zur Silanabspaltung ablaufenden Abspaltung von Trimethylamin ein Phosphanyalantrimer (Gl. (7)).^[21] Es kann bislang keine Vorhersage getroffen werden, ob bei solchen Reaktionen Produkte mit monomeren oder oligomeren Strukturen bevorzugt werden.



Auch die Eliminierung von Halogensilanen kann erfolgreich zur E'–E-Bindungsknüpfung verwendet werden wie in Gleichung (8) gezeigt.^[22]



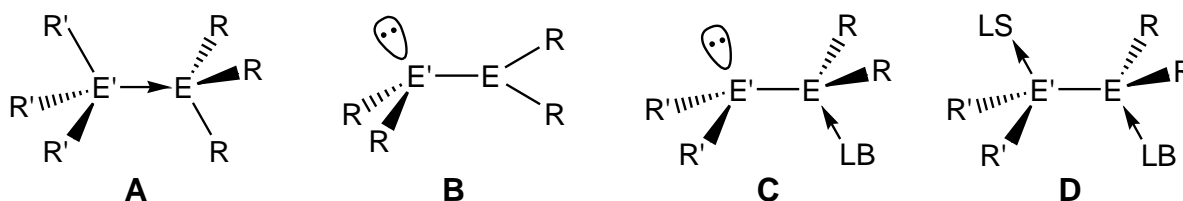
Eine elegante Methode zur Bindungsknüpfung zwischen Elementen der 13. und 15. Gruppe konnte von *Schnöckel et al.* gezeigt werden: die niedervalente Al(I)-Verbindung $(\text{AlCp}^*)_4$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) schiebt sich in die P–P-Bindungen von gespannten Ringsystemen wie $(\text{Pt}-\text{Bu})_3$ (Gl. (9)) oder $(t\text{-BuAs})_4$ (Gl. (10)) ein.^[23-25]



1.2 Struktur motive von Verbindungen der Elemente der 13. und 15. Gruppe

1.2.1 Monomere Strukturen

Die einfachsten Vertreter von monomeren 13/15-Verbindungen sind die Lewis-Säure/Base-Addukte (Typ A, Schema 2). Von dieser Verbindungsgruppe sind bislang sehr viele Vertreter synthetisiert und strukturell charakterisiert worden. Umfangreiche theoretische Untersuchungen wurden bezüglich der Abhängigkeit ihrer Bindungsstärken von den Elementen E und E' bzw. dem Einfluss der Liganden R und R' auf ihre Stabilität und Struktur durchgeführt.^[26, 27] Stabile Wasserstoff-substituierte Verbindungen der Lewis-Säure/Base-Addukte von 13/15-Verbindungen sind allerdings nur das Amminboran $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$,^[28] welches bei Raumtemperatur ein Feststoff ist, und das Phosphinboran $\text{H}_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$,^[29] das bei Raumtemperatur als Flüssigkeit vorliegt. Im Schema 2 sind bekannte monomere Verbindungen des Strukturtyps $\text{R}'_n\text{E}'\text{-ER}_n$ ($n = 2, 3$) abgebildet.

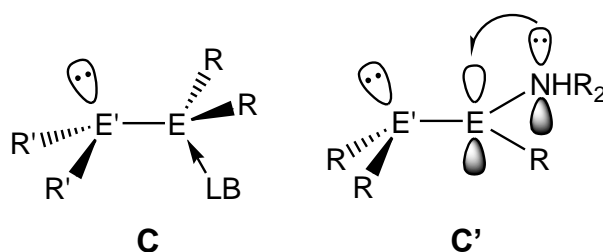


Schema 2: Strukturtypen von monomeren 13/15-Verbindungen. (E' = Pentelatom, E = Trielatom, LS = Lewis-Säure, LB = Lewis-Base).

Monomere 13/15-Verbindungen des Typs **B** (Schema 2) sind normalerweise nur durch die Verwendung sterisch anspruchsvoller Reste darstellbar. Während das wasserstoffsubstituierte Aminoboran $\text{H}_2\text{N}=\text{BH}_2$ spektroskopisch bei der thermischen Zersetzung des Amminborans nachgewiesen werden konnte,^[30] ist die Verbindung $\text{H}_2\text{P}-\text{BH}_2$ bislang nur theoretisch berechnet.^[31, 32] Die wasserstoffsubstituierten Vertreter der 13/15-Verbindung der allgemeinen Formel $\text{R}'_2\text{E}'-\text{ER}_2$ sind deshalb so instabil, weil sie durch intermolekulare Assoziation (Kopf-Schwanz-Oligomerisierung) höher aggregierte Verbindungen ausbilden (meist Di- und Trimere). Hierbei koordiniert das freie Elektronenpaar am Pentelatom in das unbesetzte p-Orbital des Trielatoms eines weiteren Moleküls.

Durch die Verwendung sterisch anspruchsvoller Reste in $\text{R}'_2\text{E}'-\text{ER}_2$ stabilisiert sich diese Verbindungsklasse durch intramolekulare $p\pi p\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar am Pentel und dem unbesetzten Orbital am Tielatom.^[15] Als Beispiele für die mittlerweile recht große Gruppe an sterisch abgeschirmten 13/15-Verbindungen seien $\text{Mes}_2\text{P}-\text{BMes}_2$,^[33] $\text{Mes}_2\text{B}-\text{As}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$,^[34] $t\text{-Bu}_2\text{Ga}-\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{SiPh}_3$ ^[17] und $\text{Trip}_2\text{Al}-\text{PPh}_2$ ^[35] ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$, $\text{Trip} = 2,4,6\text{-i-Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$) genannt.

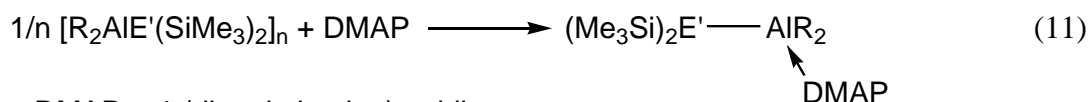
Monomere Verbindungen mit sterisch weniger anspruchsvollen Resten lassen sich durch elektronische Blockierung des unbesetzten p-Orbitals am elektronenarmen Trielatom darstellen. Die Koordination einer Lewis-Base (Typ **C**, Schema 3) oder die Einführung eines Aminosubstituenten (Typ **C'**, Schema 3) an das Element der 13. Gruppe führt zur elektronischen Absättigung des unbesetzten p-Orbitals von E, welches nun nicht mehr als Akzeptororbital für eine Kopf-Schwanz-Oligomerisierung mit einem weiteren $\text{R}'_2\text{E}'-\text{ER}_2$ -Molekül zur Verfügung steht.



Schema 3: Lewis-Base-stabilisierte 13/15-Verbindungen. (E' = Pentelatom, E = Trielatom).

Die Stabilisierungsmethode im Strukturtyp **C'** (Schema 3) wurde von *Nöth et al.* eingehend auf dem Gebiet der Phosphanylborane untersucht.^[14] Durch Verwendung von zwei NR_2 -Substituenten an E gelang ihm sogar die spektroskopische Charakterisierung von $\text{H}_2\text{P}-\text{B}(\text{Ni-Pr}_2)_2$.^[36] Die durch die Lewis-Base NMe_3 stabilisierte Verbindung $\text{Mes}_2\text{E}'-\text{AlH}_2\cdot\text{NMe}_3$ ($\text{E}' = \text{P, As}$, Typ **C**, Schema 3) konnte von *Cowley* und *Jones* mittels einer Salzeliminierungsreaktion von $\text{Mes}_2\text{E}'\text{Li}$ und $\text{ClAlH}_2\cdot\text{NMe}_3$ dargestellt werden.^[37]

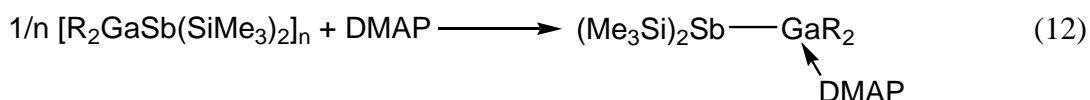
Schulz *et al.* berichteten über die gezielte Darstellung monomerer Lewis-Base-stabilisierter 13/15-Verbindungen durch die Spaltung oligomerer $(R'_2E'-ER_2)_n$ Einheiten durch Zugabe der Lewis-Base DMAP (siehe Gl. (11) und (12)).



DMAP = 4-(dimethylamino)pyridin

$E' = P, R = Me$

$E' = As, R = Me, Et$



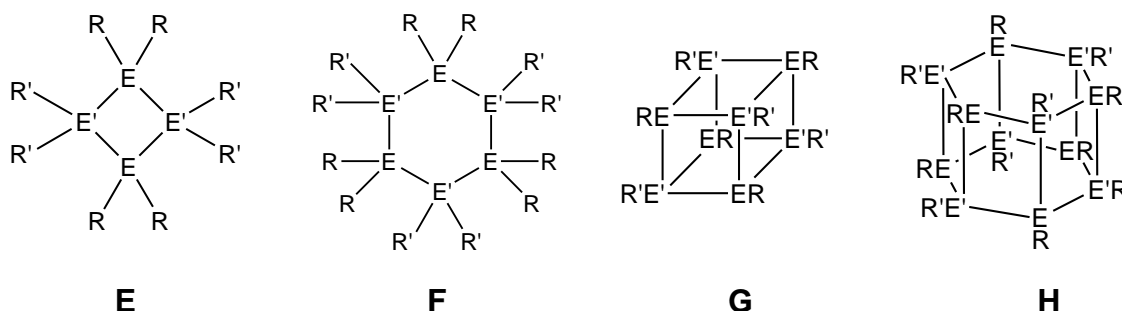
DMAP = 4-(dimethylamino)pyridin

$R = Me, Et$

Um ganz auf die Verwendung organischer Reste zur Stabilisierung von $R'_2E'-ER_2$ -Verbindungen zu verzichten, hat sich die Einführung einer Lewis-Säure und einer Lewis-Base bewährt (Typ **D**, Schema 2). Diese Verbindungsklasse soll gesondert in Kapitel 1.2.3 besprochen werden.

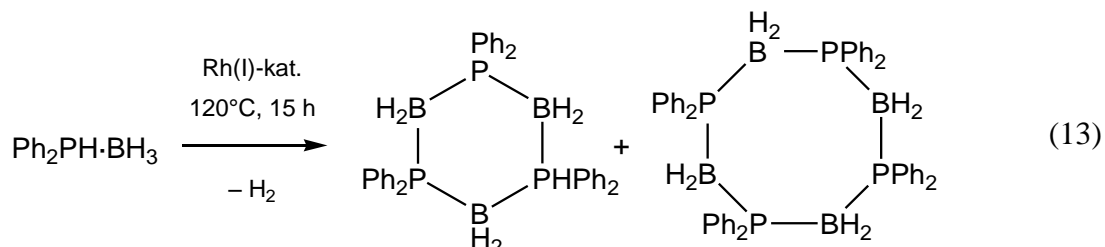
1.2.2 Oligomere Strukturen

Oligomere 13/15-Verbindungen entstehen formal aus intermolekularer Kopf-Schwanz-Oligomerisierung der monomeren Einheiten. Häufig beobachtet man dabei die Bildung von Vier- oder Sechsring-Strukturmotiven (**E**, **F** in Schema 4).

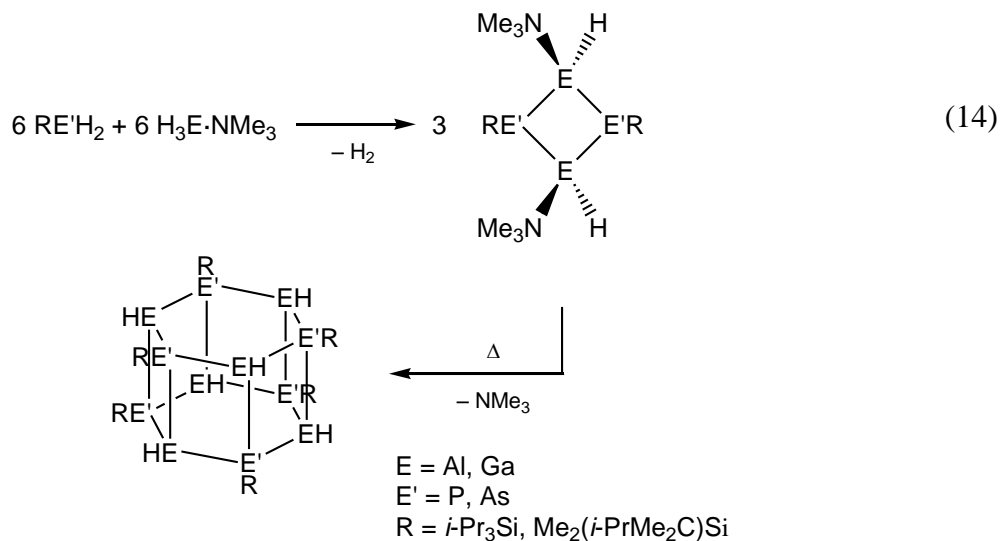


Schema 4: Strukturtypen oligomerer 13/15-Verbindungen. ($E' = \text{Pentelatom}$, $E = \text{Trielatom}$).

Es existieren einige P–H-funktionelle $(R'E'-ER)_2$ -Heterocyclen wie z.B. $(t\text{-Bu(H)P-Ga}(t\text{-Bu})_2)_2$ ^[38] oder $(t\text{-Bu(H)P-BPh}_2)_2$ ^[39] (Typ **E**, Schema 4). *Manners et al.* konnten die Darstellung der Bor–Phosphor-Heterocyclen $(\text{Ph}_2\text{P-BH}_2)_3$ (Typ **F**, Schema 4) und $(\text{Ph}_2\text{P-BH}_2)_4$ mittels H_2 -Eliminierung aus dem Lewis-Säure/Base-Addukt $\text{Ph}_2\text{PH}\cdot\text{BH}_3$ realisieren (Gl. (13)).

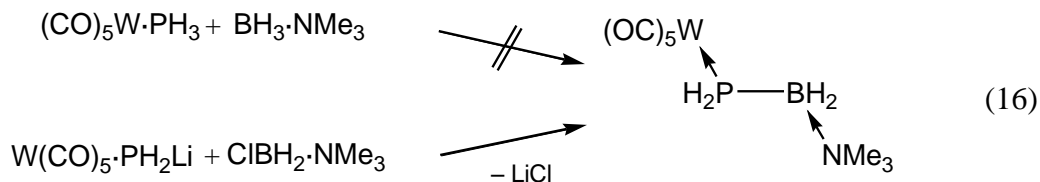


Käfigartige 13/15-Verbindungen können durch die Ausbildung mehrerer kovalenter Bindungen gebildet werden. Es sind mehrere Heterokubane des Typs **G** (siehe Gl. (5)) und hexagonal prismatische Verbindungen des Typs **H** bekannt.^[20, 40, 41] Die in Gleichung (14) dargestellten 13/15-Käfigverbindungen konnten von der Gruppe um *Driess* durch die Abspaltung von molekularem Wasserstoff erhalten werden.^[20]

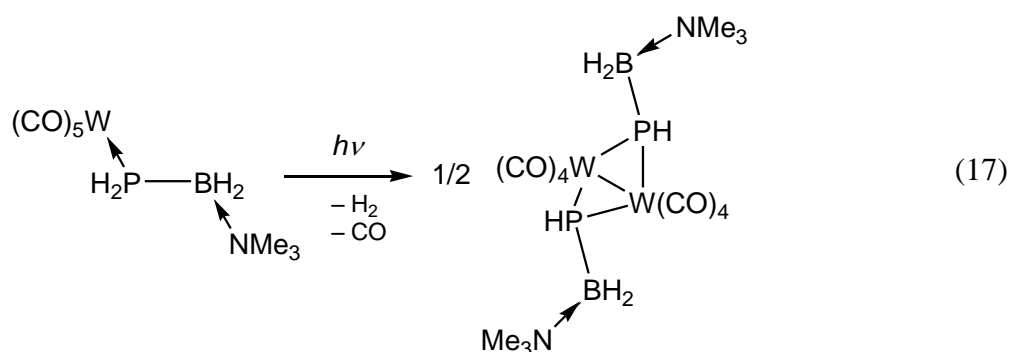


Sind die Reste R und R' sterisch anspruchsvoller, können sich auch die formalen Benzolanaloge $(R'E'-ER)_3$ ausbilden, in welchen die Elemente der 13. und 15. Gruppe dreifach koordiniert sind. Als Beispiele seien die von *Power et al.* veröffentlichten Verbindungen $(c\text{-HexP-GaPh}')_3$ ($c\text{-Hex} = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$, $\text{Ph}' = 2,4,6\text{-Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2$)^[42] und $(\text{PhP-AlMes}^*)_3$ ($\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-}t\text{-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$)^[43] genannt. Anders als in Benzol sind diese Verbindungen nicht planar, da das Gruppe-15-Element pyramidal umgeben ist, wodurch ein aromatisch delokalisiertes π -System verhindert wird. Dagegen fanden *Stock* und *Pohland* mit

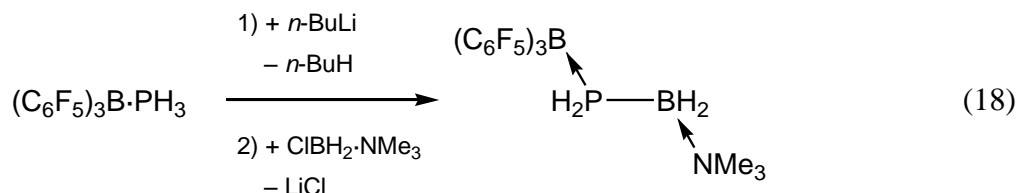
Versuche die Bor–Phosphor-Bindung durch H₂-Eliminierung zu knüpfen, waren erfolglos. Die Metathesereaktion zwischen dem lithiierten Phosphan und dem chlorierten Boran führte hingegen zum gewünschten Produkt (Gl. (16)).



Ein Nachteil der durch Übergangsmetallcarbonyle stabilisierten Phosphanylborane ist ihr Einfluss auf die Reaktivität der 13/15-Verbindungen. Unter photolytischen Bedingungen dimerisiert zum Beispiel der Komplex $[(\text{CO})_5\text{W}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3]$ unter CO- und H₂-Abspaltung (Gl. (17)), anstatt zu der erwarteten Phosphanylboranoligomer- oder Käfigverbindung zu reagieren.



Während meiner Diplomarbeit (2003) konnte ich das LS/LB-stabilisierte Phosphanylboran $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ mit der Hauptgruppen-Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ darstellen (Gl. (18)).^[51] Diese Verbindung bleibt unter photolytischen Bedingungen unverändert.



Ebenfalls im Jahr 2003 veröffentlichten *Denis et al.* die Verbindung $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{SMe}_2$, welche er als Zwischenprodukt bei der Polymerisierung von PH₃ mit Diboran in Anwesenheit von SMe₂ und $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ als Katalysator isolieren konnte.^[4]

2 Aufgabenstellung

Es existiert eine Vielzahl an 13/15-Verbindungen die auf unterschiedlichste Weise synthetisiert werden können. Allerdings war es bislang nicht möglich, die monomere substituentenfreie Stammverbindung des Phosphanylborans $\text{H}_2\text{P}-\text{BH}_2$ darzustellen, oder in Matrixexperimenten nachzuweisen. Im eigenen Arbeitskreis konnte diese Stammverbindung durch Koordination einer Lewis-Base (LB = NMe_3) an das elektronenarme Boratom und der Koordination des freien Elektronenpaares am Phosphoratom an eine Lewis-Säure (LS = $\text{W}(\text{CO})_5$, $\text{Cr}(\text{CO})_5$) stabilisiert werden (Abbildung 1). Allerdings erwies sich die verwendete Lewis-Säure $\text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Cr}$) als nachteilig, da sie Folgereaktionen eingeht.

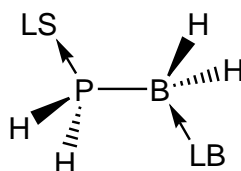


Abbildung 1: Lewis-Säure/-Base-stabilisiertes Phosphanylboran D_3 (LS = $\text{W}(\text{CO})_5$, $\text{Cr}(\text{CO})_5$, LB = NMe_3).

Deshalb war es Ziel der vorliegenden Arbeit:

1. Erstmals Lewis-Säuren von Hauptgruppenelementen zur Stabilisierung von LS/LB-stabilisierten Phosphanylboranen einzuführen, um das Metallatom als Reaktionszentrum und damit dort stattfindende Nebenreaktionen zu vermeiden. Damit sollten auch Unterschiede im Reaktionsverhalten bei der Variation der Lewis-Base untersucht werden.
2. Die neu dargestellten Verbindungen bezüglich der Abspaltung der Lewis-Säure zu untersuchen. Von zentralem Interesse war dabei die Untersuchung der Darstellung von Phosphanylboranen die nur durch eine Lewis-Base stabilisiert sind und bei erfolgreicher Synthese die Anwendung des Konzeptes auf die Darstellung Lewis-Base-stabilsierter Arsanylborane auszuweiten.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Lewis-Säure/Base Addukte als geeignete Vorstufen zur Darstellung von Lewis-Säure/Base-stabilisierten Phosphanylboranen mit Hauptgruppen-Lewis-Säuren

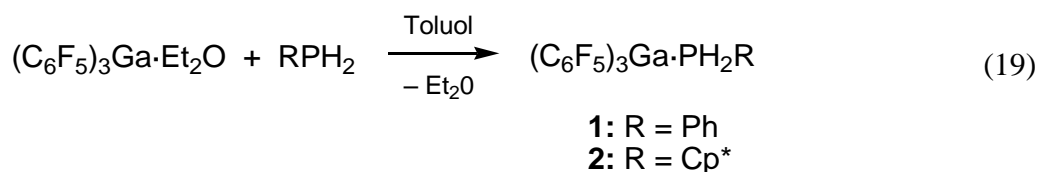
Im ersten Teil dieser Arbeit soll die Darstellung von Lewis-Säure (LS) und Lewis-Base (LB) stabilisierten Phosphanylboranen beschrieben werden, die eine Hauptgruppenelementverbindung als Lewis-Säure enthalten. Als Hauptgruppenelement-Lewis-Säuren wurden wegen ihrer hohen Acidität $B(C_6F_5)_3$ und $Ga(C_6F_5)_3$ ^[52] gewählt. Wie bereits in der Einleitung beschrieben wurde, bewährte sich bei der Darstellung von LS/LB-stabilisierten Phosphanylboranen **D** die Salzeliminierung als Synthesemethode.^[49] Die Salzmetathese findet dabei zwischen dem lithiierten LS-Phosphan-Addukt und dem chlorierten LB-Boran-Addukt statt. Im Folgenden wird die Darstellung der Verbindungen $(C_6F_5)_3Ga \cdot PPhH_2$ (**1**), $(C_6F_5)_3Ga \cdot PCp^*H_2$ (**2**) und $(C_6F_5)_3B \cdot PCp^*H_2$ (**3**) ($Cp^* = C_5Me_5$, Pentamethylcyclopentadienyl) beschrieben.

3.1.1 Synthese und spektroskopische Untersuchungen von $(C_6F_5)_3E \cdot PRH_2$ (1: E = Ga, R = Ph; 2: E = Ga, R = Cp*; 3: E = B, R = Cp*)

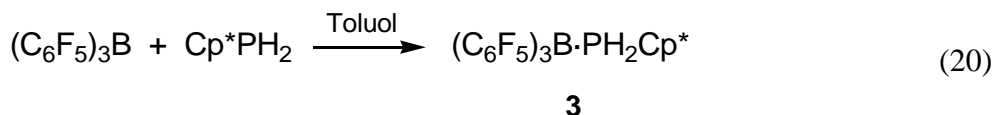
Während $(C_6F_5)_3B \cdot PH_3$ bereits 1991 von *Bradley* und *Hursthouse*^[53], und $(C_6F_5)_3B \cdot PPhH_2$ 2003 von *Denis et al.*^[4] veröffentlicht wurden, waren mit $Ga(C_6F_5)_3$ bislang keinerlei Phosphan-Addukte bekannt.

Die LS-Phosphan-Addukte $(C_6F_5)_3Ga \cdot PPhH_2$ **1**, $(C_6F_5)_3Ga \cdot PCp^*H_2$ **2** und $(C_6F_5)_3B \cdot PCp^*H_2$ **3** konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit als Vorstufen zur Darstellung von LS/LB-stabilisierten Phosphanylboranen synthetisiert werden.

Die Verbindungen **1** und **2** können in sehr guten Ausbeuten erhalten werden, indem man $PhPH_2$ ^[54] (**1**) oder Cp^*PH_2 ^[55] (**2**) zu einer Lösung des $(C_6F_5)_3Ga$ -Diethylether-Addukts in Toluol tropft (Gl. (19)).



Anders als $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ ist $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ diethyletherfrei darstellbar,^[52] es reagiert direkt mit z.B. Pentamethyl-Cyclopentadienylphosphan zum gewünschten LS-Phosphan-Addukt **3** (Gl. (20)).



Alle drei Produkte zeigen in den jeweiligen (**1**: EI-MS, **2**, **3**: FD-MS) Massenspektren das freie Phosphan und die freie Lewis-Säure, sowie deren Abbauprodukte. Nur das FD-Massenspektrum der Verbindung **2** zeigt den Molekülionenpeak.

In den IR-Spektren erwartet man neben den CH-Valenzschwingungen zwei $\nu_{\text{P-H}}$ Streckschwingungen der PH_2 -Gruppe. Bei allen drei Verbindungen konnten diese beobachtet werden. Die Signale der symmetrischen Streckschwingung $\nu_{\text{P-H}}$ (**1**: 2405 cm^{-1} , **2**: 2400 cm^{-1} , **3**: 2409 cm^{-1}) sind zu höheren Wellenzahlen verschoben im Vergleich zu den IR-Banden des freien PH_3 (2327 cm^{-1}),^[53] befinden sich aber in recht gutem Einklang mit der Lage der ν_{PH} Streckschwingung der Verbindung $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{PH}_3$ (2405 cm^{-1}).^[53] Die antisymmetrischen Streckschwingungen der P-H-Bindungen aller drei Verbindungen zeigen Absorptionen im Bereich zwischen 2323 cm^{-1} und 2372 cm^{-1} .

Im ^1H -NMR-Spektrum von **1** erkennt man für die PH_2 -Protonen ein Dublett bei $\delta = 4,53\text{ ppm}$ mit einer $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 369 Hz ; die Signale der Phenylgruppe erscheinen im aromatischen Bereich als Multipletts. Die $^1J_{\text{H,P}}$ -Kopplungskonstante von 369 Hz findet man auch im ^{31}P -NMR-Spektrum, in welchem **1** als Triplett ($\delta = -81,4\text{ ppm}$) detektiert wird. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt drei Signalgruppen, welche den *ortho*- ($\delta = -122,9\text{ ppm}$), *meta*- ($\delta = -160,5\text{ ppm}$) und *para*-ständigen Fluoratomen ($\delta = -151,7\text{ ppm}$) der perfluorierten Phenylringe von $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zugeordnet werden können.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **2** sieht man neben den Signalen für einen η^1 -gebundenen Cp^* -Substituenten ein Dublett bei $\delta = 4,08\text{ ppm}$ für die PH_2 Protonen ($^1J_{\text{P,H}} = 348\text{ Hz}$). Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieser Verbindung detektiert man ein Phosphorsignal bei $\delta = -65,3\text{ ppm}$. Das Signal von **2** spaltet im ^{31}P -NMR-Spektrum in ein Triplett mit einer $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 347 Hz auf.

Die Fluorsignale von **2** sind denen, welche für **1** gemessen werden konnten sehr ähnlich (*ortho*-F: –121,8 ppm, *meta*-F: –160,9 ppm und *para*-F: –152,5 ppm).

Man detektiert im ^1H -NMR-Spektrum von **3** neben den Signalen des Cp*-Substituenten ein Dublett für die PH_2 -Protonen, mit einer etwas größeren $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 394 Hz, im Vergleich zu den Verbindungen **1** ($^1J_{\text{P,H}} = 369$ Hz) und **2** ($^1J_{\text{P,H}} = 348$). Das Phosphorspektrum von **3** zeigt ein Triplett bei –38,3 ppm ($^1J_{\text{P,H}} = 397$ Hz).

Vergleicht man die Lage der Phosphorsignale von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PCp}^*\text{H}_2$ **2** ($\delta = -65,3$ ppm) und $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{PCp}^*\text{H}_2$ **3** ($\delta = -38,3$ ppm), so ist die Tieffeldverschiebung bei **3** durch die Koordination an die stärkere Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zu erklären. Diese Tieffeldverschiebung der Signallage im ^{31}P -NMR-Spektrum sieht man auch, wenn man die NMR-Daten des Phenylphosphan-Addukts **1** ($\delta = -81,4$ ppm) mit der chemischen Verschiebung der Verbindung $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{PPhH}_2$ [4] ($\delta = -40,6$ ppm) vergleicht.

Die Zusammensetzung aller drei Produkte konnte weiterhin durch eine Elementaranalyse bestätigt werden.

3.1.1.1 Die Molekülstruktur der Verbindung $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PPhH}_2$ (**1**)

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **1** konnten aus Toluol/*n*-Hexan erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form farbloser Prismen. Die Molekülstruktur von **1** im Festkörper ist in Abbildung 2 wiedergegeben.

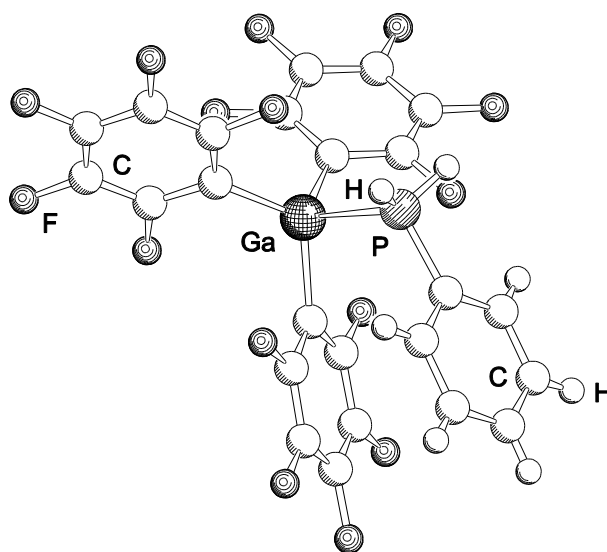


Abbildung 2: Molekülstruktur von **1** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel: Ga–P = 2,473(1) Å, Ga–P–C = 112,68(5) °.

Das Galliumatom und das Phosphoratom von **1** sind nahezu tetraedrisch umgeben. Das Galliumatom befindet sich in direkter Nachbarschaft mit drei perfluorierten Phenylringen und einem PH_2Ph -Substituenten. Das Phosphoratom ist tetraedrisch von zwei Wasserstoff- und einem Phenylsubstituenten sowie dem Ga-Atom der Lewis-Säure umgeben.

Die Ga–P-Bindungslänge ist mit 2,4733(5) Å eine relativ lange Ga–P-Einfachbindung. Dative Ga–P-Bindungslängen findet man im Bereich zwischen 2,353(2) Å ($\text{Cl}_3\text{Ga}\cdot\text{PMe}_3$) und 2,460(2) Å ($\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$).^[56-58]

In der Festkörperstruktur von **1** beobachtet man eine Wechselwirkung zwischen dem π -System des Phenylrings am Phosphan und dem π -System eines der perfluorierten Phenylringe der Lewis-Säure, welche dafür verantwortlich ist, dass beide Ringe gestapelt angeordnet sind. Der Abstand zwischen beiden Ringmittelpunkten ist mit 3,851 Å relativ groß, der Winkel zwischen diesen beiden Ebenen beträgt 24 °. Diese Wechselwirkung im Molekül ist wahrscheinlich auch für die ekliptische Konformation der Substituenten um die Ga–P-Bindungsachse verantwortlich. In den meisten aromatische Systemen mit einer π -Stapelung, nehmen die Ebenen einen Abstand von bis zu 3,8 Å^[59, 60] und einen Winkel von etwa 20 ° ein. Williams diskutierte bereits 1993 die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Benzol und Hexafluorbenzol,^[61] welche er zusammen auskristallisieren konnte. Da die Elektronendichte in Benzol über- und unterhalb des Ringes verschmiert ist (entlang der sechs Kohlenstoffatome), und im Hexafluorbenzol aufgrund der starken Elektronegativität der Fluoratome die Elektronendichte eher in der Mitte des Rings angesiedelt ist, kommt es zu einer elektrostatischen Wechselwirkung, die diese Anziehung hervorruft. Der Abstand der beiden Ringe C_6H_6 und C_6F_6 im Festkörper beträgt 3,77 Å.

3.1.1.2 Die Molekülstrukturen der Verbindungen $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PCp}^*\text{H}_2$ (**2**) und $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{PCp}^*\text{H}_2$ (**3**)

Die Festkörperstrukturen der Verbindungen **2** und **3** sind in Abbildung 3 dargestellt. Beide kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ aus *n*-Hexan bei –25 °C. Das Zentralatom der Lewis-Säuren (**2**: Ga, **3**: B) ist jeweils verzerrt tetraedrisch von den Substituenten umgeben, wohingegen die LA–P–C Winkel beider Verbindungen deutlich aufgeweitet sind (**2**: Ga–P–C = 120,96(8) °, **3**: B–P–C = 123,85(7) °). Dieses Abweichen vom Tetraederwinkel (109,5 °) am Phosphoratom ist auf den größeren sterischen Anspruch der Lewis-Säure und des Cp^* -Substituenten (gegenüber Wasserstoff) zurückzuführen.

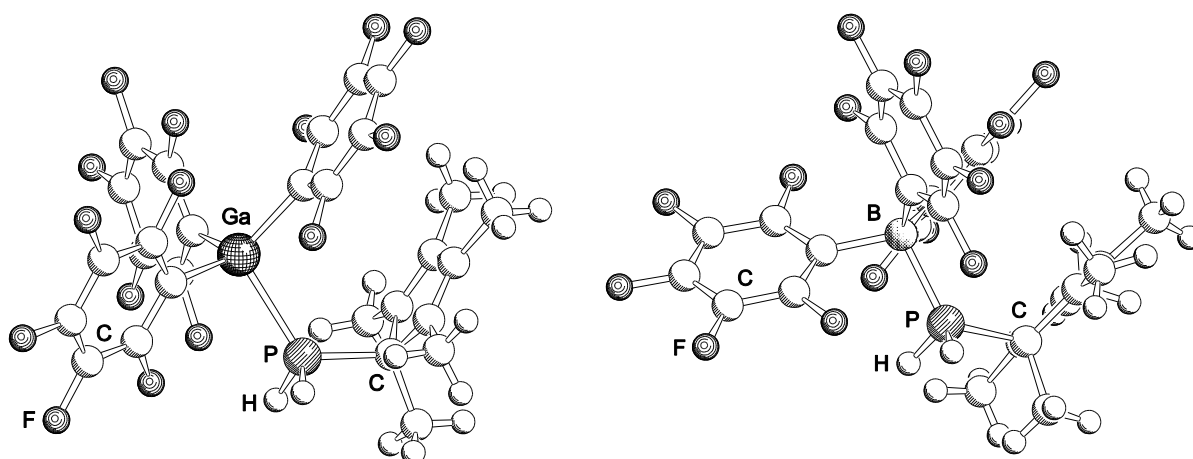


Abbildung 3: Molekülstruktur von **2** (links) und **3** (rechts) im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel: **2**., Ga–P = 2,442(1) Å, Ga–P–C = 120,96(8) °, **3**: B–P = 2,040(2) Å, B–P–C = 123,85(7) °.

In den beiden Molekülen nehmen die Substituenten um die E–P-Bindungsachse (**2**: E = Ga, **3**: E = B) eine verzerrt gestaffelte Konformation ein. In **3** erkennt man anhand der Stapelung des Cp*-Substituenten mit einem der perfluorierten Phenylringe der Lewis-Säure B(C₆F₅)₃ eine π -Wechselwirkung. Der Abstand der beiden Ringzentren beträgt 3,53(3) Å. In **2** sind der Cp*-Ring und ein C₆F₅-Ring stärker gegeneinander verschoben. Man erkennt, dass sich die Methylgruppe mit dem C8-Kohlenstoffatom (siehe Abbildung 4) eher über der Mitte des C₆F₅-Rings befindet, als dass sich die Ringmittelpunkte übereinander stapeln. Der Abstand zwischen dem C8 Kohlenstoff und dem C₆F₅-Mittelpunkt beträgt 3,56(2) Å.

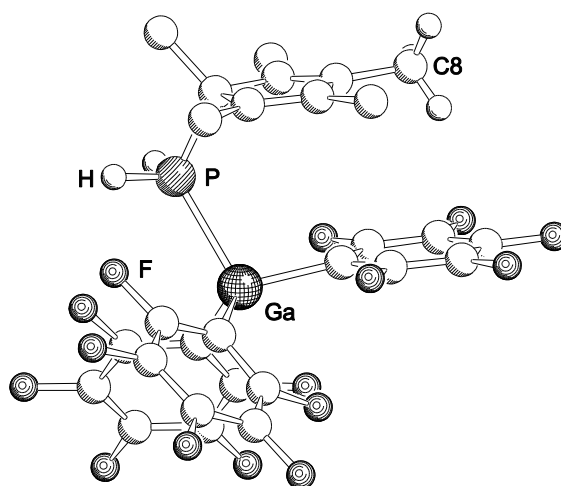


Abbildung 4: Molekülstruktur von **2** im Festkörper, Abstand zwischen C8 und dem Mittelpunkt des sich darunter befindenden C₆F₅-Rings beträgt 3,56(2) Å. Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wurden die Methylprotonen (außer an C8) weggelassen.

Die Ga–P-Bindungslänge von **2** ist mit 2,442(1) Å etwas kürzer als die Ga–P-Bindungslänge von **1**, und fügt sich damit deutlich besser in die Reihe der dativen Ga–P-Bindungslängen (von 2,40 Å bis 2,46 Å^[15, 56, 58]). Der Cp*-Substituent ist η^1 an das Phosphoratom gebunden.

Jutzi et al. veröffentlichte 1976 die Daten der ähnlichen Verbindung [(CO)₅Cr·PCp*H₂],^[62] welche bislang allerdings nur spektroskopisch charakterisiert ist.

Die B–P-Bindung in **3** hat eine Länge von 2,040(2) Å, was für eine relativ lange dative Bindung spricht. Die Verbindung Br₃P·BBr₃ weist ebenfalls mit 2,01(2) Å eine lange P–B-Bindung auf.^[63]

Bei den Verbindungen (Me₃Si)₃P·BBr₃ (1,998(21) Å) und (Me₃Si)₃P·BCl₃ (2,022(9) Å)^[64] fällt eine Verlängerung der P–B-Bindung auf, die der steigenden Elektronegativität der Substituenten am B-Atom zugeordnet werden kann. Der Einfluss der Elektronegativität der Substituenten am Boratom auf die Länge der P–B-Bindung wurde auch von *Black* und *Taylor* untersucht. Sie fanden in der Reihe: Me₃P·BI₃, Me₃P·BBr₃ und Me₃P·BCl₃ nur kleine Veränderungen in der Bindungslänge, welche nicht spezifisch genug sind um einen Trend zu bestätigen^[65] (Tabelle 1).

Tabelle 1: Bindungslängen der Trimethylphosphanhalogenboranverbindungen von *Black* und *Taylor*.^[65]

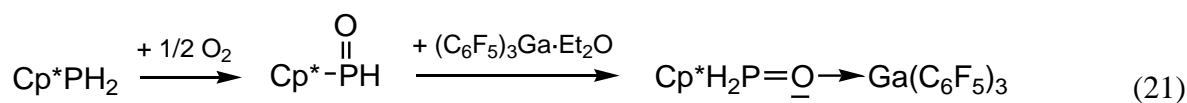
	Me ₃ P·BCl ₃	Me ₃ P·BBr ₃	Me ₃ P·BI ₃
B–P Bindungslänge	1,957(5) Å	1,924(12) Å	1,918(15) Å

Neben den stark elektronenziehenden Substituenten am Boratom hat auch der sterische Anspruch derselben einen Einfluss auf die P–B-Bindungslänge. Der direkte Vergleich mit (C₆F₅)₃B·PH₃ bestätigt dies, hier findet man in der Elementarzelle der Festkörperstruktur drei voneinander unabhängige Moleküle mit den drei unterschiedlichen P–B-Bindungslängen 2,044(8) Å, 2,046(8) Å und 2,048(8) Å,^[53] welche in guter Übereinstimmung mit der P–B-Bindungslänge in **3** sind.

3.1.2 Spektroskopische Untersuchungen und Molekülstruktur von (C₆F₅)₃Ga·OPH₂Cp* (**4**)

Bei anfänglichen Versuchen **2** zu synthetisieren, konnte **4** erhalten werden. Es ist zu vermuten, dass bereits während der Synthese Luftsauerstoff an das Phosphan gelangte und

dieses oxidierte, so dass $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ an das Sauerstoffatom des Phosphanoxids, statt an das Phosphoratom gebunden wird (Gl. (21)).



4

Verbindung **4** zeigt im FD-Massenspektrum den Molekülionenpeak und zusätzlich ein Signal das der dimeren Verbindung $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{OPH}_2\text{Cp}^*]_2$ zugeordnet werden kann. Zersetzungsprodukte sind nicht zu beobachten.

Im Vergleich mit dem IR-Spektrum von **2** erkennt man eine deutliche Intensitätszunahme der Bande bei 1011 cm^{-1} und eine neue Bande bei 1149 cm^{-1} . Außerdem sind die Banden der beiden P–H-Valenzschwingungen im Vergleich zu **2** (2400 cm^{-1} , 2327 cm^{-1}) leicht zu höheren Wellenzahlen verschoben (2420 cm^{-1} und 2399 cm^{-1}). Die neue Bande bei 1149 cm^{-1} kann mit Hilfe der Arbeiten von *Goubeau et al.*^[66] und *Schmidbaur et al.*^[67] der Ga–O–P-Schwingung zugeordnet werden. Besonders die IR-Daten der Verbindung $\text{Me}_3\text{PO}\cdot\text{GaMe}_3$ ^[67] ($\tilde{\nu} = 1135 \text{ cm}^{-1}$, 1058 cm^{-1}) liefern gute Vergleichswerte. Die zweite Valenzschwingung ist im Spektrum von **4** durch eine sehr starke und breite Bande bei 1068 cm^{-1} überlagert, welche dem $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}$ -Gerüst zuzuordnen ist.^[68]

Neben den Signalen für den η^1 -gebundenen Cp^* -Substituenten detektiert man im ^1H -NMR-Spektrum für **4** ein Dublett bei 5,57 ppm mit einer $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 512 Hz. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei $\delta = 34,5 \text{ ppm}$, welches im ^{31}P -NMR-Spektrum durch Kopplung des Phosphors mit den Protonen weiter in ein Triplett mit einer $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 512 Hz aufspaltet.

Der elektronenziehende Einfluss des Sauerstoffatoms macht sich hier deutlich in einer Tieffeldverschiebung der Signallage und einer Vergrößerung der $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante um 165 Hz im Vergleich zu Verbindung **2** bemerkbar.

Von **4** konnten aus einer Toluol/*n*-Hexan Mischung bei 4 °C farblose Kristalle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ erhalten werden. Eine Darstellung der Struktur im Festkörper ist in Abbildung 5 gegeben.

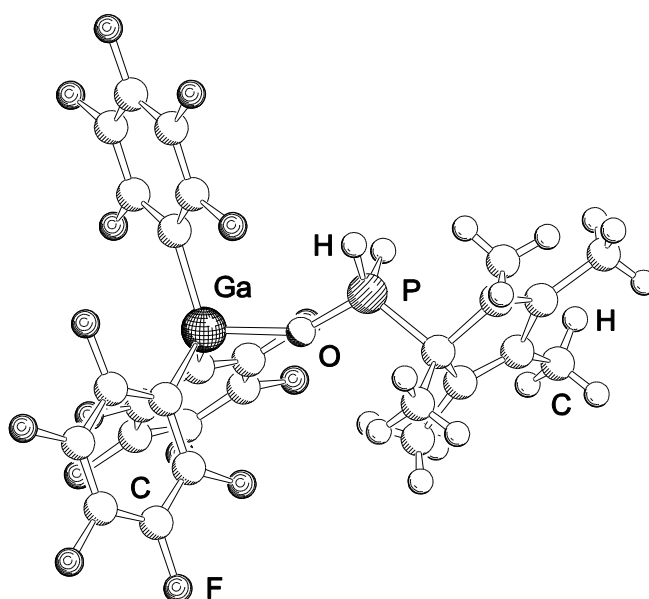


Abbildung 5: Molekülstruktur von **4** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel: P–O = 1,502(5) Å, Ga–O = 1,896(4) Å, P–O–Ga = 149,4(3) °.

Das Galliumatom und das Phosphoratom sind leicht verzerrt tetraedrisch von ihren Substituenten umgeben. Man findet eine Ga–O-Bindungslänge von 1,896(4) Å und eine P–O-Bindungslänge von 1,502(5) Å, was einer P–O-Doppelbindung entspricht. Der Ga–O–P-Winkel hat einen Wert von 149,4(3) °. *Hursthouse* und *Beckett et al.* konnten von den Verbindungen $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{OPeEt}_3$ und $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{OPPh}_3$ eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse anfertigen.^[69, 70] Diese beiden Verbindungen unterscheiden sich von **4** nur durch das Zentralatom der Lewis-Säure und sollen hier zur Diskussion der P–O-Bindungslänge, sowie des E–O–P-Bindungswinkels herangezogen werden.

Die P–O-Bindungslängen sind in allen drei Fällen sehr ähnlich, und entsprechen immer denen einer P–O-Doppelbindung (**4**: 1,502(5) Å, $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{OPeEt}_2$: 1,497(2) Å und $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{OPPh}_3$: 1,497(2) Å). Unterschiede bemerkt man im Vergleich der E–O–P-Bindungswinkel, während in **4** der Ga–O–P-Winkel mit 149,4(3) ° eine Winkelung am Brückenatom aufweist, wird er in $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{OPeEt}_3$ mit 161,04 ° schon deutlich größer, und ist bei $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{OPPh}_3$ mit 178,7 ° schon fast völlig gestreckt. Dies ist durch den geringeren Platzbedarf eines Wasserstoffatoms in **4** im Vergleich zu einer Ethyl- oder gar Phenylgruppe am Phosphoratom zurückzuführen. Im Falle der Verbindung $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{OPPh}_3$ führen zusätzlich auch schwache π -Wechselwirkungen zwischen den Phenylringen des Triphenylphosphanoxids und den perfluorierten Phenylringen der $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ -Gruppe zu einer Linearisierung der B–O–P-Bindung.

3.2 Darstellung von Lewis-Säure/Base-stabilisierten

Phosphanylboranen mit den Hauptgruppen-Lewis-Säuren

$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

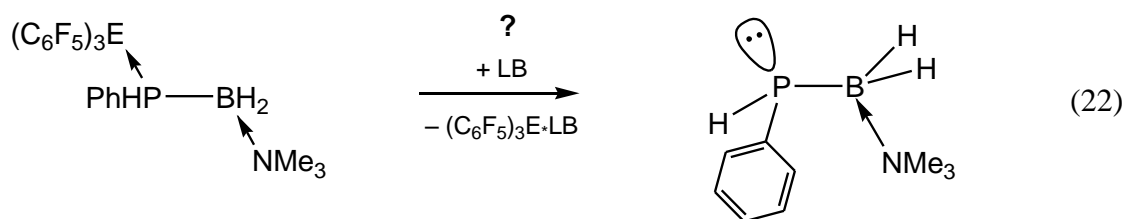
Ein bereits eingangs erwähnter Nachteil der durch Übergangsmetallcarbonyle stabilisierten LS/LB-stabilisierten Phosphanylborane des Typs **D** (Schema 5) ist der Einfluss der Lewis-Säure auf die Reaktivität der 13/15-Verbindungen. So führt zum Beispiel die Photolyse des Komplexes $[(\text{CO})_5\text{W}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3]$ zur Dimerisierung unter CO- und H_2 -Abspaltung (siehe Gl. (17), Abschnitt 1.2.3).

Die Einführung von Lewis-Säuren mit Hauptgruppenelementen sollte aus zwei Gründen vorteilhaft sein: erstens könnten Nebenreaktionen an der Lewis-Säure vermieden werden (CO-Abstraktion), und zweitens könnte die nur mit einer Lewis-Base stabilisierte Stammverbindung $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{LB}$ durch das Ablösen der Hauptgruppen-Lewis-Säure durch Zugabe einer (starken) Lewis-Base darstellbar sein.

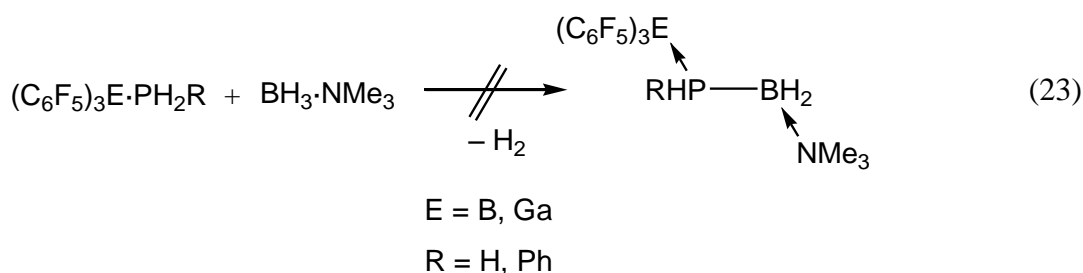
Im Folgenden soll die Synthese und Charakterisierung einiger LS/LB-stabilsierter Phosphanylborane mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ als Hauptgruppen-Lewis-Säuren beschrieben werden.

3.2.1 Die Verbindungen $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{E}\cdot\text{PRHBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (5: $\text{E} = \text{B}$, $\text{R} = \text{Ph}$; 6: $\text{E} = \text{Ga}$, $\text{R} = \text{Ph}$; 7: $\text{E} = \text{Ga}$, $\text{R} = \text{Cp}^*$)

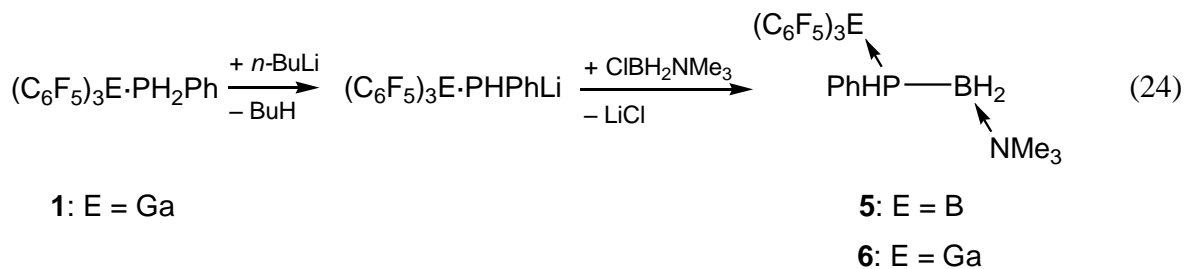
Um in weiterführenden LS-Abspaltungsversuchen das LB-stabilisierte Phosphanylboran mit einem freien Elektronenpaar am Phosphoratom zu erhalten, wurden aus Stabilitätsgründen phenylsubstituierte Phosphanylborane des Typs $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{E}\cdot\text{PPhHBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (5: $\text{E} = \text{B}$; 6: $\text{E} = \text{Ga}$) dargestellt. Der Phenylsubstituent könnte bei Abspaltung der Lewis-Säure das reaktive Zentrum am Phosphoratom zusätzlich sterisch stabilisieren (Gl. (22)). Die Versuche die Lewis-Säure abzuspalten und eine nur durch die Lewis-Base stabilisierte 13/15-Verbindungen zu erhalten, soll in Abschnitt 3.4 besprochen werden.



Wie auch schon im Falle des Übergangsmetallcarbonyl-Phosphan-Addukts $[(CO)W \cdot PH_3]$ (Gl. (16)), reagieren auch $(C_6F_5)_3E$ -Phosphan-Addukte ($E = B, Ga$) nicht mit Trimethylboran unter H_2 -Eliminierung (Gl. (23)).



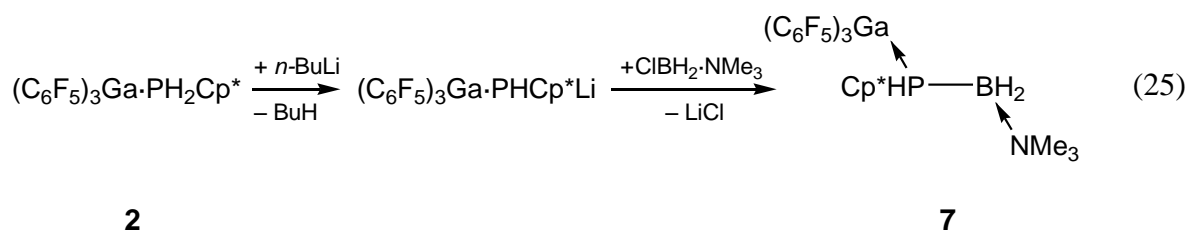
Als Syntheseweg wurde daraufhin die Salzmetathesereaktion gewählt, die sich bereits bei der Darstellung der Verbindungen $[LS \cdot PH_2BH_2 \cdot NMe_3]$ ($LS = B(C_6F_5)_3, W(CO)_5, Cr(CO)_5$) bewährte.



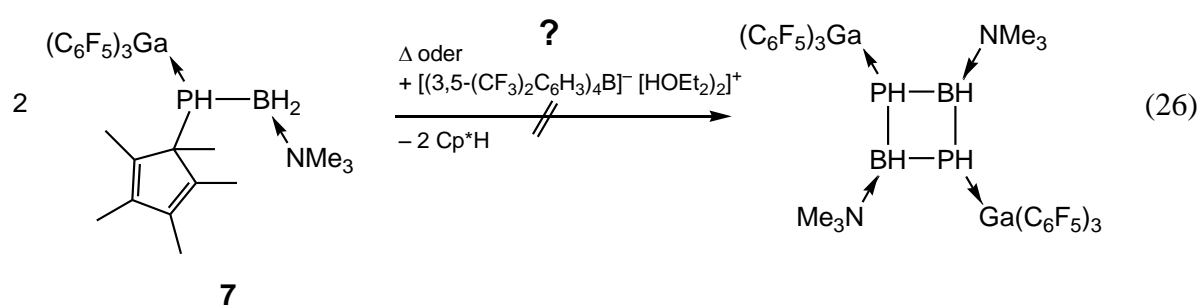
Als Edukte wurden $ClBH_2 \cdot NMe_3$, welches leicht aus der Umsetzung von $BH_3 \cdot NMe_3$ mit HCl darstellbar ist,^[71] und $[(C_6F_5)_3E \cdot PPhLi]$ verwendet. Die Lithiierung des LS -Phenylphosphans wird *in situ* in Toluol mit einer stöchiometrischen Menge an $n-BuLi$ durchgeführt. Die Reaktion von $[(C_6F_5)_3B \cdot PPhLi]$, sowie die Reaktion von $[(C_6F_5)_3Ga \cdot PPhLi]$ mit $ClBH_2 \cdot NMe_3$ führen in fast quantitativen Ausbeuten zu den LS/LB -stabilisierten Phosphanylboranen **5** und **6** (Gl. (24)). Beide Verbindungen sind gut in Toluol und polarerer Lösungsmitteln löslich.

Des Weiteren konnte ein LS/LB -stabilisiertes Phosphanylboran **7** dargestellt werden, welches außer $Ga(C_6F_5)_3$ als Lewis-Säure und NMe_3 als Lewis-Base einen Cp^* -Substituenten am

Phosphoratom trägt. Als Ausgangsverbindung dient Verbindung **2**. Die Synthese erfolgte nach dem bewährten Synthesekonzept der Salzmetathese (Gl. (25)). **2** wird *in situ* in Toluol bei 0 °C mit einem Äquivalent *n*-BuLi metalliert und danach mit dem chlorierten Trimethylaminboran ClBH₂NMe₃ versetzt.



Die Intention der Synthese von **7** war, in einer weiterführenden Reaktion möglicherweise Cp*H abzuspalten, um zu Dimeren (Gl. (26)) oder höheren Oligomeren der Phosphanylborane zu gelangen. Es wurde versucht Cp*H thermisch abzuspalten. Dies erwies sich allerdings als erfolglos. Eine andere Methode zur Cp*H Abspaltung ist die Protonierung des Cp*-Substituenten. *Fischer et al.* veröffentlichten vor kurzem die Darstellung eines Ga₂Cp*-Kations, welches er aus der Reaktion von [GaCp*] mit ½ Äquivalent [H(OEt₂)₂]⁺[(3,5-(CF₃)₂C₆H₃)₄B]⁻ erhielt.^[72, 73] Das Säure-Etherat [H(OEt₂)₂]⁺[(3,5-(CF₃)₂C₆H₃)₄B]⁻ hat in der Reaktion die Aufgabe einen Cp*-Substituenten zu protonieren, so dass sich Cp*H abspalten kann. Versuche, durch Verwendung von [H(OEt₂)₂]⁺[(3,5-(CF₃)₂C₆H₃)₄B]⁻^[73] ein Abspalten von Cp*H zu bewirken, waren leider ergebnislos.



Der intensivste Peak in den FD-Massenspektren der Verbindungen **5** und **6** ist der der jeweiligen Lewis-Säuren [E(C₆F₅)₃]⁺. Der Molekülionenpeak ist nur im Massenspektrum von **6** zu detektieren. Im EI-Massenspektrum der Verbindung **7** detektiert man neben den Abbauprodukten der Lewis-Säure [Ga(C₆F₅)₂]⁺ und [C₆F₅H]⁺ auch ein Fragment, dem die Zusammensetzung [(C₆F₅)₃Ga·PHBH·NMe₂]⁺ zugeordnet werden kann; auch erkennt man ein Cp*H-Fragment. So scheint es bei der Ionisierung zwar zu der erwünschten Cp*H

Abspaltung zu kommen, allerdings konnten im Massenspektrum keinerlei höheren Fragmente wie Dimere oder Oligomere detektiert werden.

Im Infrarotspektrum von **5**, **6** und **7** erkennt man die zwei B–H-Valenzschwingungen bei charakteristischen Wellenzahlen (**5**: 2462 cm⁻¹ und 2419 cm⁻¹, **6**: 2451 cm⁻¹ und 2416 cm⁻¹, **7**: 2455 cm⁻¹ und 2412 cm⁻¹), jedoch war die $\nu_{\text{P-H}}$ Valenzschwingung nur in den Spektren von **6** (2318 cm⁻¹) und **7** (2321 cm⁻¹) zu erkennen, bei Verbindung **5** überlagerten CO₂-Schwingungsfrequenzen der Atmosphärenluft die P–H-Bande.

Im ¹H-NMR-Spektrum detektiert man die Resonanzen der NMe₃-Gruppen von **5** und **6** bei nahezu gleichen chemischen Verschiebungen (**5**: 1,33 ppm, **6**: 1,34 ppm), während die jeweiligen PH-Protonen eine deutlich unterschiedliche chemische Verschiebung aufweisen: Verbindung **5** zeigt für das Proton am Phosphoratom ein Dublett bei 5,44 ppm mit einer ¹J_{P,H}-Kopplungskonstante von 353 Hz. Im ¹H-NMR-Spektrum von **6** dagegen erkennt man ein Dublett für das PH-Proton bei einer Verschiebung von 4,54 ppm mit einer ¹J_{P,H}-Kopplungskonstante von 328 Hz.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **7** sieht man neben den Signalen für einen η^1 -gebundenen Cp*-Substituenten ein Dublett von Dublett bei $\delta = 4,60$ ppm für das Proton am Phosphoratom. Die größere Kopplungskonstante (¹J_{P,H} = 320 Hz) spiegelt die Kopplung mit dem Phosphorkern wieder, während die kleinere von 8 Hz durch eine Kopplung des Protons am Phosphor mit einem der beiden diastereotopen Protonen der BH₂-Gruppe verursacht wird. Die Kopplung zu dem zweiten Proton der BH₂-Gruppe kann nicht mehr aufgelöst werden. Die unterschiedliche Signallage der PH-Protonenresonanz der Verbindungen **5** ($\delta = 5,44$ ppm) im Gegensatz zu der Signallage der PH-Signale von **6** ($\delta = 4,54$ ppm) und **7** ($\delta = 4,60$ ppm) kann auf den Einfluss der unterschiedlichen Lewis-Säuren zurückgeführt werden.

Im ³¹P-NMR-Spektrum von Verbindung **5** detektiert man ein breites Dublett bei -51,5 ppm mit einer ¹J_{P,H}-Kopplungskonstante von 353 Hz, das Signal wird im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zu einem Singulett. Im Fall von **6** erkennt man im ³¹P-NMR-Spektrum ebenfalls ein breites Dublett bei $\delta = -77,9$ ppm (¹J_{P,H} = 328 Hz). Die Ursache der Signalbreite liegt an der Kopplung mit dem benachbarten ¹¹Bor-Atom das ein Kernquadrupolmoment von I = 3/2 besitzt. Das ³¹P-NMR-Spektrum von **7** zeigt ein Dublett bei -78,7 ppm mit einer ¹J_{P,H}-Kopplungskonstante von 323 Hz. Die Lage der Phosphorresonanzen und die Werte der ¹J_{P,H}-Kopplungskonstanten von **6** bzw. **7** unterscheiden sich wenig voneinander, was die ähnliche elektronische Situation der Phosphoratome anzeigt.

In den ¹¹B{¹H}-NMR-Spektren der Verbindungen **5**, **6** und **7** zeigen sich breite Signale für die jeweiligen BH₂-Einheiten (**5**: -10,8 ppm, **6**: -9,7 ppm, **7**: -12,2 ppm), welche sich in den

^{11}B -NMR-Spektren der Verbindungen noch weiter verbreitern. In allen Fällen ist eine Kopplung mit den Protonen oder dem Phosphorkern nicht mehr auflösbar. Verbindung **5** zeigt neben dem Signal der BH_2 -Gruppe noch eine Resonanz bei $-14,7$ ppm, welche sich dem tetraedrisch koordinierten Boratom der Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zuordnen lässt.

In den ^{19}F -NMR-Spektren der drei Verbindungen detektiert man jeweils die drei unterschiedlichen Resonanzen für die *ortho*-, *meta*- und *para*-ständigen Fluoratome der perfluorierten Phenylgruppen. Die Zusammensetzung von **5** bzw. **6** konnte weiterhin mittels Elementaranalyse bestätigt werden.

3.2.1.1 Die Molekülstrukturen von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{PPhHBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**)

Die Reaktionslösung in Toluol wurde stark aufkonzentriert, und mit *n*-Hexan überschichtet. Von den hierbei erhaltenen farblosen Kristallen von **5** wurde eine Kristallstrukturanalyse angefertigt. Die Molekülstruktur von **5** im Festkörper ist in Abbildung 6 wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Legende unter der Abbildung angegeben.

Verbindung **5** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ in Form von farblosen Prismen. **5** besitzt ein chirales Zentrum am Phosphoratom wobei das zweite Enantiomer in der Elementarzelle durch eine Gleitspiegelebene generiert wird.

Zentrales Strukturelement der Verbindung ist die PPh-BH_2 -Einheit, die am Phosphoratom von der Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, und am Boratom von der Lewis-Base NMe_3 stabilisiert wird. Das Phosphoratom wie auch das Boratom werden in **5** nahezu tetraedrisch von ihren Substituenten umgeben. Die Abbildung als Newmanprojektion (Abbildung 6) verdeutlicht die gestaffelte Konformation der Substituenten um die P-B -Bindungsachse, in der die sterisch anspruchsvollen Substituenten $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und NMe_3 antiperiplanar^a stehen. Der Torsionswinkel beträgt $170,2(2)^\circ$.

^a Es wird im Folgenden die Klyne-Prelog-Nomenklatur verwendet. Diese erlaubt die Lage von zwei Gruppen A und B an zwei mit einfacher Bindung verbundenen Atomen X und Y durch die Angabe des Torsionswinkels AXYB eindeutig zu bezeichnen; z.B.: synperiplanar für -30° bis $+30^\circ$, (+)synclinal für 30° bis 90° , (+)anticlinal für 90° bis 150° und antiperiplanar für $+150^\circ$ bis -150° .^[74]

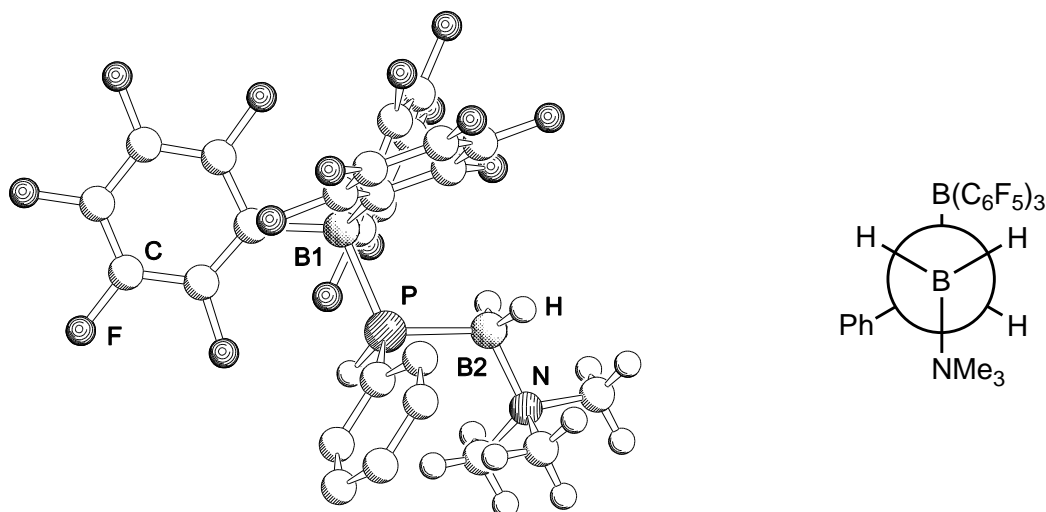


Abbildung 6: Links: Molekülstruktur von **5** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel: $B1-P = 2,046(3) \text{ \AA}$, $P-B2 = 1,974(3) \text{ \AA}$, $B2-N = 1,604(4) \text{ \AA}$, $B1-P-B2 = 111,0(1)^\circ$, $P-B2-N = 116,1(2)^\circ$, Torsionswinkel: $B1-P-B2-N = 170,2(2)^\circ$. Der besseren Übersicht wegen, wurden die Wasserstoffatome am Phenylring weggelassen. Rechts: Newmanprojektion von **5** mit Blick entlang der B-P-Bindungsachse.

Da das freie Elektronenpaar am Phosphoratom die Lewis-Säure koordiniert, und Elektronendichte der NMe_3 -Gruppe das leere p_z -Orbital des B2-Atoms absättigt, besitzt die P-B2-Bindung keinerlei π -Bindungsanteile mehr. Dies wird in P-B2-Bindungslänge von $1,974(3) \text{ \AA}$ deutlich. Die Bindungslänge ist im Vergleich zum berechneten Molekül PH_2-BH_2 ($1,90 \text{ \AA}^{[31]}$, $1,905 \text{ \AA}^{[75]}$) aufgrund der fehlenden π -Bindungsanteile verlängert.

Die Verbindungen $Mes_2P-BMes_2$ ($1,839(8) \text{ \AA}$), $Ph_2P-BMes_2$ ($1,859(3) \text{ \AA}$) und $(t-Bu)_2P-BMes_2$ ($1,839(8) \text{ \AA}$)^[14] stellen Vertreter mit π -Bindungsanteilen dar, was sich in deren verkürzten Bindungslängen widerspiegelt.

Vergleicht man die P-B-Bindungslänge von **5** mit der σ -P-B-Bindung anderer LS/LB-stabilsierter Phosphanylborane wie $[(CO)_5W \cdot PH_2BH_2 \cdot NMe_3]$ ($1,955(2) \text{ \AA}$)^[49] oder $(C_6F_5)_3B \cdot PH_2BH_2 \cdot NMe_3$ ($1,989(4) \text{ \AA}$)^[51] findet man die Werte in guter Übereinstimmung. Allgemein weisen Phosphor-Bor-Bindungslängen mit vierfach koordinierten Phosphor- bzw. Boratomen ähnliche Bindungslängen wie in **5** auf (vgl. z.B. $Ph_2PH-BH_2-PPh_2-BH_3$: $1,944(2) \text{ \AA}$, $[Ph_2P-BH_2]_4$: $1,951(5) \text{ \AA}$)^[76].

Die B1-P-Bindung zwischen dem Boratom der Lewis-Säure und dem Phosphoratom ist mit $2,046(3) \text{ \AA}$ genauso lang wie die B-P-Bindung in $(C_6F_5)_3B \cdot PH_3$ ($2,046(8) \text{ \AA}$)^[53] und minimal länger als in der Ausgangsverbindung $(C_6F_5)_3B \cdot PPhH_2$ ($2,039 \text{ \AA}$).^[4] Auch die B2-N-Bindung ist mit einer Länge von $1,604(4) \text{ \AA}$ in einem gewöhnlichen Bereich (vgl. $[(CO)_5W \cdot PH_2BH_2 \cdot NMe_3]$ ($1,603(5) \text{ \AA}$),^[49] $BH_3 \cdot NMe_3$ ($1,62 \pm 0,15 \text{ \AA}$)^[77, 78]).

3.2.1.2 Die Molekülstrukturen von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PPhHBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**6**)

Die Molekülstruktur von **6** im Festkörper als Ergebnis einer Kristallstrukturanalyse ist in Abbildung 7 wiedergegeben. Geeignete Einkristalle konnten aus einer konzentrierten Toluollösung erhalten werden, welche mit *n*-Hexan überschichtet wurde. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Legende unter der Abbildung angegeben.

Verbindung **6** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ in Form farbloser Prismen. Wie in **5** bildet das Phosphoratom mit vier unterschiedlichen Substituenten ein chirales Zentrum. Zentrales Strukturmotiv ist hier wieder die $\text{PPhH}-\text{BH}_2$ -Einheit, welche am Phosphor von der Lewis-Säure $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und am Boratom von der Lewis-Base NMe_3 koordiniert wird. Das Phosphor- und das Boratom sind wie bei **5** verzerrt tetraedrisch von

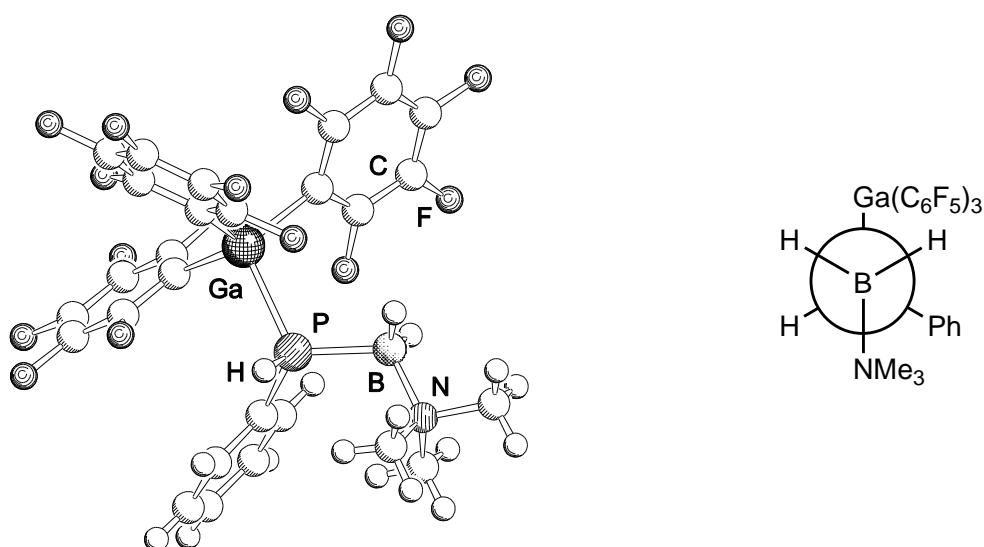


Abbildung 7: Links: Molekülstruktur von **6** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel: $\text{Ga}-\text{P} = 2,424(1) \text{ \AA}$, $\text{P}-\text{B} = 1,963(2) \text{ \AA}$, $\text{B}-\text{N} = 1,606(3) \text{ \AA}$, $\text{Ga}-\text{P}-\text{B} = 114,2(1)^\circ$, $\text{P}-\text{B}-\text{N} = 115,1(2)^\circ$, Torsionswinkel: $\text{Ga}-\text{P}-\text{B}-\text{N} = 175,6(1)^\circ$. Rechts: Newmanprojektion von **6**, mit Blick entlang der $\text{B}-\text{P}$ -Bindungsachse.

ihren Substituenten umgeben, die eine gestaffelte Konformation einnehmen (Abbildung 7), in der die Lewis-Säure und die Lewis-Base antiperiplanar stehen. Die $\text{Ga}-\text{P}-\text{B}$ ($114,17(9)^\circ$) und $\text{P}-\text{B}-\text{N}$ -Winkel ($115,1(2)^\circ$) spiegeln nicht unbedingt die tetraedrische Koordination des Phosphor- und Boratoms wieder. Die Aufweitung dieser Winkel trägt dem größeren

sterischen Anspruch der $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}$ -, Ph- und NMe_3 -Substituenten, verglichen mit Wasserstoffatomen, Rechnung.

Die innere P–B-Bindungslänge von $1,963(2) \text{ \AA}$ entspricht einer Bindung ohne π -Bindungsanteile und zeigt gute Übereinstimmung mit ähnlichen Verbindungen (vgl.: **5**: $1,974(3) \text{ \AA}$, $[(\text{CO})_5\text{W}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3]$: $1,955(2) \text{ \AA}$ ^[49]) (siehe Diskussion in Abschnitt 3.2.1.1). Die B–N-Bindung ist mit $1,606(3) \text{ \AA}$ eine typische B–N-Bindungslänge (vgl. **5**: $1,604(4) \text{ \AA}$, $[(\text{CO})_5\text{W}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3]$: $1,603(5) \text{ \AA}$ ^[49]).

Die Ga–P-Bindung in **6** ($2,4239(6) \text{ \AA}$) ist etwas kürzer als in der Ausgangsverbindung **1** ($2,4733(5) \text{ \AA}$), liegt aber im Bereich von Ga–P-Einfachbindungen, der sich von $2,353(2) \text{ \AA}$ für $\text{Cl}_3\text{Ga}\cdot\text{PMe}_3$,^[57] bis $2,460(2) \text{ \AA}$ für die Ga–P-Bindung in $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ ^[56, 58] erstreckt.

3.2.1.3 Die Molekülstruktur von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PCp}^*\text{HBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**7**)

Die Verbindung **7** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form farbloser Quader. Eine Darstellung der Molekülstruktur im Festkörper zeigt Abbildung 8. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel befinden sich in der Legende der Abbildung.

Das Phosphoratom und das Boratom sind verzerrt tetraedrisch von ihren Substituenten umgeben, wobei der Cp^* -Substituent η^1 an das Phosphoratom gebunden ist. Die Substituenten nehmen eine *anti*-Konformation um die P–B-Bindung ein. Der nicht ganz ideale Torsionswinkel von $160,2(7)^\circ$ ist auf einen vergrößerten sterische Anspruch des Cp^* -Substituenten im Vergleich zu einem Wasserstoffatom zurückzuführen.

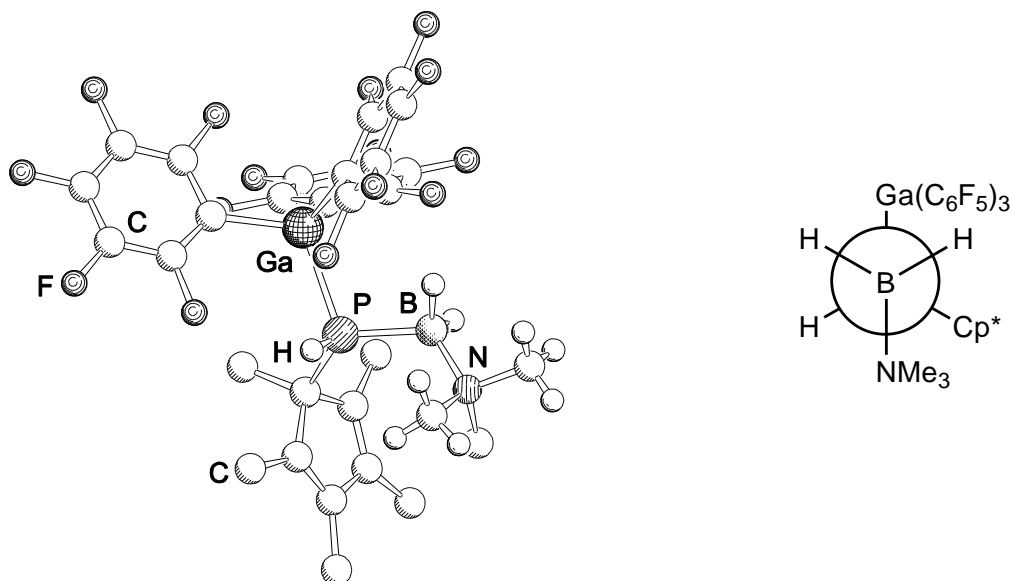


Abbildung 8: Links: Molekülstruktur von **7** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel: Ga–P = 2,398(3) Å, P–B = 1,95(1) Å, B–N = 1,61(1) Å, Ga–P–B = 107,1(3) °, P–B–N = 119,6(6) °, Torsionswinkel: Ga–P–B–N = 160,2(7) °. Für eine bessere Übersicht wurden die Methylprotonen am Cp*-Substituenten weggelassen. Rechts: Newmanprojektion von **7**, mit Blick entlang der B–P-Bindungsachse.

Die zentrale P–B-Bindung entspricht mit 1,95(1) Å einer typischen zwei-Elektronen-zwei-Zentren-Bindung, wie man sie auch in den Verbindungen [(CO)₅W·PH₂BH₂·NMe₃]^[49] (1,955(5) Å) und Ph₂P(1)H–B(1)H₂–P(2)Ph₂–B(2)H₃^[79] (B(1)–P(2): 1,944(2) Å, P(2)–B(2): 1,932(2) Å) findet. Aufgrund der Länge der Bindung können π -Bindungsanteile hier ausgeschlossen werden.

Die Ga–P-Bindungslänge ist mit 2,398(3) Å etwa so lang wie die dative Ga–P-Bindung in Cl₃Ga·PMe₃ (2,353(2) Å)^[57] oder in H₃Ga·P(C₆H₁₁)₃ (2,460(2) Å)^[58]. Sie ist leicht verkürzt verglichen mit der Ga–P-Bindungslänge, die man in der Ausgangsverbindung **2** findet (2,442(1) Å).

Die B–N-Bindung hat mit 1,606(14) Å eine typische Länge solcher Bindungen (vgl. **5**: 1,604(4) Å, **6**: 1,606(3) Å) [(CO)₅W·PH₂BH₂·NMe₃]: 1,603(5) Å^[49]).

3.3 Darstellung von Lewis-Säure/Base-stabilisierten Phosphanylboranen mit der Lewis-Base 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden

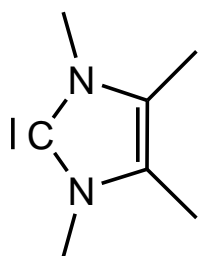


Abbildung 9: 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (NHC^{Me})

Seit *Arduengo et al.* 1991 den Zugang zu freien, isolierbaren N-Heterocyclischen Carbenen (NHC) fanden,^[80, 81] rückte die Carbenchemie ins Interesse der Forschung.^[36] Carbene sind im ursprünglichen Sinn zweifach koordinierte Kohlenstoffatome, die über zwei nichtbindende Elektronen verfügen und keine Formalladung tragen. Man schreibt dem C-Atom die Oxidationsstufe +2 zu, welche es z.B. auch formal in CO oder den Isonitrilen $\text{R-N}\equiv\text{C}$ hat. Die N-Heterocyclischen Carbene (NHC), wie das 1992 von *Arduengo et al.* publizierte 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden

(Abbildung 9) bieten den Vorteil, dass ihre sechs π -Elektronen im Ring das Carben aromatisch stabilisieren, so dass die NHC's thermisch stabil sind und man sie in hohen Ausbeuten synthetisieren kann.

Die Geometrie am Carben-Kohlenstoffatom hat entscheidenden Einfluss auf die Gestalt der Grenzorbitale (Abbildung 10).^[82] Während man in einer linearen Umgebung ein sp -hybridisiertes Carbenzentrum mit zwei nichtbindenden Orbitalen (p_x und p_y) erwartet, bewirkt die gewinkelte Geometrie am Kohlenstoffzentrum des Carbens eine sp^2 -Hybridisierung des Kohlenstoffatoms.

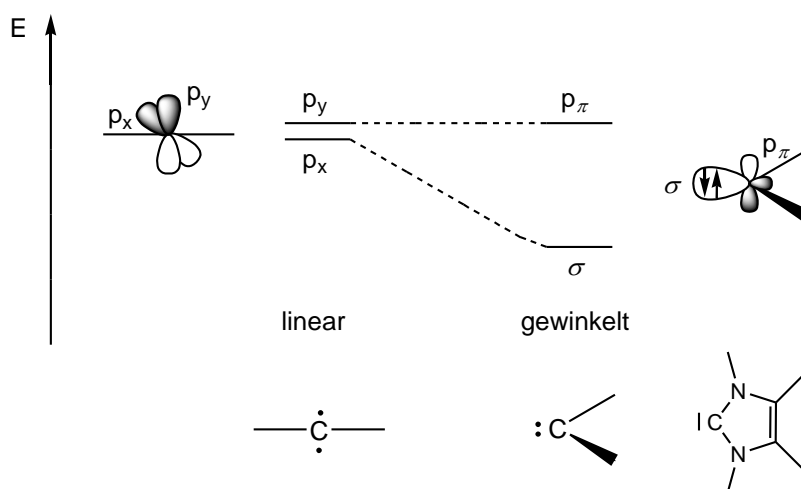


Abbildung 10: Abhängigkeit der Grenzorbitale vom Bindungswinkel am Carben-Kohlenstoffatom.

Bei dieser Winkelung bleibt dem p_π -Orbital der p-Charakter weitgehend erhalten, während das σ -Orbital mehr s-Charakter aufweist, wodurch es deutlich stabilisiert wird.

Bei einem großen energetischen Unterschied zwischen dem σ - und dem p_π -Orbital wird der Singulett-Grundzustand des Carbens günstiger, und beide Elektronen befinden sich im σ -Orbital, während das p_π -Orbital unbesetzt bleibt (Abbildung 10).

Im 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (Abbildung 9) einem N-Heterocyclischen Carben (im Folgenden mit NHC^{Me} abgekürzt) können die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome das unbesetzte p_π -Orbital stabilisieren, während das σ -Orbital als Donor fungieren kann (Abbildung 11).

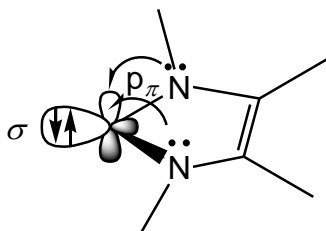
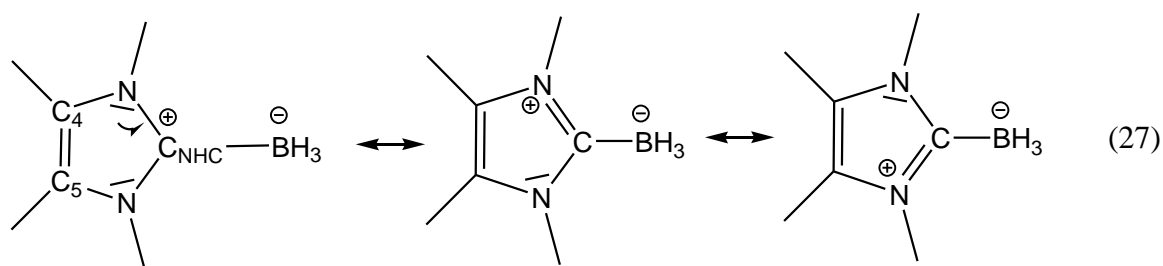


Abbildung 11: Elektronische Stabilisierung im NHC^{Me} .

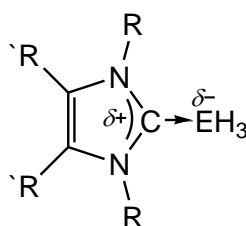
3.3.1.1 Lewis-Säure-Imidazolin-Addukte und die Struktur von $\text{BH}_3 \cdot \text{NHC}^{\text{Me}}$ (2-Boran-1,3,4,5-Tetramethylimidazolin)^[83]

N-Heterocyclischen Carbenen bilden mit Lewis-Säuren, z.B. der Gruppe 13, Addukte. Da in diesen Addukten dem Carben-Kohlenstoffatom die positive Partialladung (im Phosphoniumylid trägt das Kohlenstoffatom die negative Ladung) und dem Element der Gruppe 13 die negative Partialladung zukommt, spricht man hier auch von inversen Yliden. Die positive Partialladung des C_{NHC} -Atoms kann durch das π -System des 5-Rings delokalisiert werden (Gl. (27)). Von *Kuhn et al.* durchgeführte Berechnungen, bezüglich Boran- NHC^{Me} -Addukten, unterstützen die Vermutung, dass die Delokalisation der π -Elektronen nicht gleichmäßig über den Imidazolring verteilt ist, sondern dass die π -Wechselwirkung zwischen dem N- C_{NHC} -N-System und dem C4-C5-System nur recht mäßig ist.^[83]



Eine Auswahl der existierenden Lewis-Säure-NHC^{Me}-Addukte ist in Tabelle 2 wiedergegeben.^[82]

Tabelle 2: Addukte zwischen NHC^{Me} und Hydriden der 13. Gruppe .



[`] R	R	E
Me	Me	B
Me	Et	B
Me	<i>i</i> -Pr	B
H	Mes	Al
Me	<i>i</i> -Pr	Al
Me	<i>i</i> -Pr	Ga
Me	<i>i</i> -Pr	In

Wichtige Arbeiten auf diesem Gebiet stammen von *Kuhn*, dem 1993 die Darstellung einiger Carben-Borane gelang^[83] und von *Cole* und *Jones*, die intensiv die Synthese der Alan- und Indan-Addukte untersuchten.^[84, 85]

Kuhn et al. konnten 1993 die ersten stabilen NHC^{Me}-Carben-Boran Addukte darstellen. Strukturell gelang ihnen die Aufklärung der Verbindung 2-Boran-1,3-diethyl-4,5-dimethylimidazolin, die Verbindung 2-Boran-1,3,4,5-tetramethylimidazolin wurde von ihnen spektroskopisch untersucht.^[83] Im Rahmen dieser Arbeit konnten Einkristalle der Verbindung 2-Boran-1,3,4,5-tetramethylimidazolin erhalten, und die Struktur durch eine Einkristallstrukturanalyse bestimmt werden. Die Festkörperstruktur von H₃B·NHC^{Me} ist in Abbildung 12 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3 angegeben.

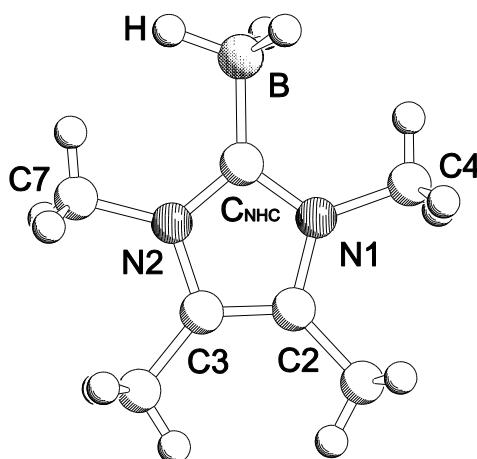


Abbildung 12: Molekülstruktur von $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ im Festkörper (Molekül A).

Tabelle 3: In der Elementarzelle von $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ befinden sich zwei voneinander unabhängige Moleküle A und B. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]:

	Molekül A	Molekül B
$\text{C}_{\text{NHC}}\text{--B}$	1,587(4)	1,588(4)
$\text{C}_{\text{NHC}}\text{--N1}$	1,359(2)	1,360(2)
$\text{C}_{\text{NHC}}\text{--N2}$	1,355(2)	1,354(2)
N1--C4	1,465(2)	1,464(2)
N2--C7	1,465(2)	1,465(2)
C2--C3	1,361(2)	1,363(2)
$\text{N1--C}_{\text{NHC}}\text{--N2}$	104,1(2)	104,1(2)
$\text{N1--C}_{\text{NHC}}\text{--B}$	126,4(2)	126,2 (2)
$\text{N2--C}_{\text{NHC}}\text{--B}$	129,5(2)	129,7(2)

Die NHC^{Me} -Einheit in $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ bildet einen planaren 5-Ring, dessen dem C_{NHC} -Kohlenstoff gegenüberliegende C–C Bindung mit 1,361(2) \AA in den Bereich einer Zweifachbindung verkürzt ist. Während die Bindungen zwischen den Stickstoffatomen und den Kohlenstoffatomen der Methylsubstituenten mit 1,464(2) \AA bis 1,465(2) \AA einer C–N Einfachbindung entsprechen, zeigen die N– C_{NHC} -Bindungen mit Längen zwischen 1,354(2) \AA und 1,360(2) \AA eine deutliche Verkürzung aufgrund ihrer π -Wechselwirkung mit dem unbesetzten p_π -Orbital am C_{NHC} . Diese Werte entsprechen denen, die in der Ausgangsverbindung, dem „freien“ NHC^{Me} von *Arduengo et al.* gefunden wurden.^[86] $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ besitzt im Festkörper eine B– C_{NHC} -Bindungslänge von 1,587(4) \AA (Molekül A) bzw. 1,588(4) \AA (Molekül B). *Kuhn* fand für seine diethylsubstituierte Verbindung 2-Boran-

1,3-diethyl-4,5-dimethylimidazolin einen geringfügig längeren Wert von 1,603(3) Å für die entsprechende Bindungslänge.^[83]

Auffallend ist ein kleiner N–C_{NHC}–N-Bindungswinkel von 104,1(2) ° (Molekül A) bzw. 104,1(2) ° (Molekül B) und die dementsprechend vergrößerten N–C_{NHC}–B-Winkel von 126,4(2) ° und 129,5(2) ° (Molekül A) bzw. 126,2(2) ° und 129,7(2) ° (Molekül B). N–C_{NHC}–N-Bindungswinkel gleicher Größenordnung können auch in den Verbindungen AlH₃·NHC und GaH₃·NHC (welche *i*-Pr-Substituenten, an den Stickstoffatomen tragen) gefunden werden (AlH₃·NHC: 103,8(4) °, GaH₃·NHC: 105,6(4) °).^[84] In Imidazolium Salzen hingegen findet man für den entsprechenden Winkel etwas größere Werte von etwa 108,5 ° ([NHC^{Me}–H]⁺) bis 109,6 ° ([NHC^{Me}–Cl]⁺).^[87] Die Ausgangsverbindung NHC^{Me} zeigt den kleinsten N–C_{NHC}–N-Winkel von 101,5 °.^[88] *Arduengo* wie auch *Jones* diskutieren die unterschiedlichen N–C_{NHC}–N-Winkel als Zeichen einer Verminderung der Ladungsdelokalisation über den ganzen Imidazolring mit abnehmendem N–C_{NHC}–N-Winkel.^[80, 84]

3.3.2 Synthese von (C₆F₅)₃Ga-PRHBH₂·NHC^{Me} (8: R = Ph, 9: R = Cp*): Die Reaktion von (C₆F₅)₃Ga-PRH₂ (1: R = Ph, 2: R = Cp*) mit BH₃·NHC^{Me} unter H₂-Eliminierung

Zur Darstellung von LS/LB-stabilisierten Phosphanylboranen, die NHC^{Me} als Lewis-Base enthalten, konnte erstmalig die Wasserstoffeliminierung zwischen dem LS-Phosphan-Addukt und dem LB-Boran-Addukt als Syntheseweg verwendet werden. Der Zugang zu LS/LB-stabilisierten Phosphanylboranen mit NMe₃ als Lewis-Base durch die H₂-Eliminierung war bislang erfolglos. Allgemein sind Phosphor–Bor-Bindungen durch Wasserstoffabspaltung nur mittels drastischerer Reaktionsbedingungen zu knüpfen, als im Weiteren vorgestellt wird. So gelangen *Manners et al.* die Polymerisation bzw. Oligomerisation von PPhH₂·BH₃ und PPh₂H·BH₃ bei Temperaturen über 120 °C oder durch Zusatz von Rh(I)-Katalysatoren.^{b, [76]} *Denis et al.* berichteten ebenfalls über die Polymerisierung von PPhH₂·BH₃ und BH₃·PH₃ durch Zusatz von B(C₆F₅)₃ als Katalysator.^[4] Um mittels H₂-Eliminierung eine P–B-Bindung zu knüpfen sind meist beide Aktivierungsfaktoren, erhöhte Temperatur (~90 °C) und Katalysator, notwendig.

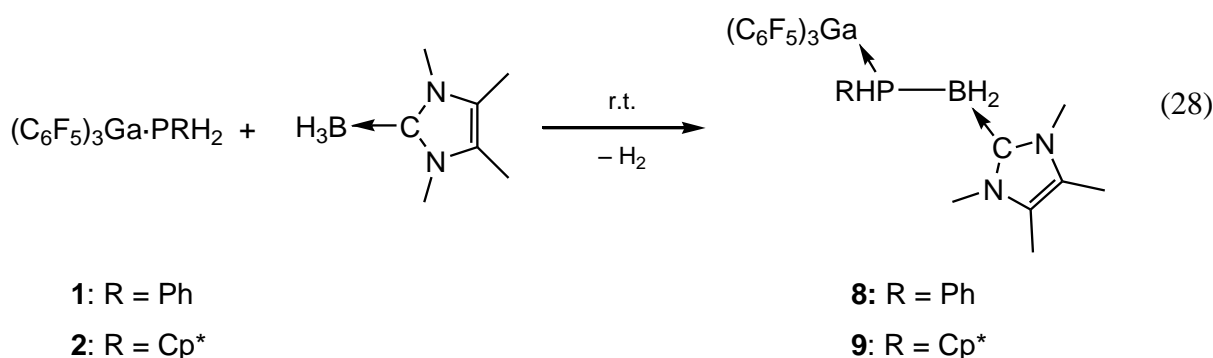
^b Als Rh(I)-Katalysatoren werden beispielsweise 0,3 mol% der Komplexe [{Rh(μ-Cl)(1,5-cod)}₂] oder [Rh(1,5-cod)₂][OTf] verwendet (cod = cycloocta-1,5-dien, Tf = CF₃SO₃).

Die Reaktion des LS-Phosphan-Addukts **1** bzw. **2** mit einer stöchiometrischen Menge $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ liefert jedoch bereits bei Raumtemperatur unter H_2 -Eliminierung das gewünschte LS/LB-stabilisierte Phosphanylboran **8** bzw. **9** (Gl. (28)).

Die Reaktion von **1** oder **2** mit $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ wird jeweils in unpolaren Lösungsmitteln durchgeführt. Setzt man Verbindung **1** mit einem Äquivalent $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ in Benzol um, so kann man eine Gasentwicklung beobachten, und man erhält nach 18 Stunden Rühren der Reaktionslösung bei Raumtemperatur Verbindung **8** in guten Ausbeuten (Gl. (28)).

Ebenso erhält man **9** aus einer Umsetzung von **2** mit $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ in Toluol, bei welcher wieder eine Gasentwicklung zu sehen ist. **9** bildet sich zwar schon bei Raumtemperatur, allerdings nur in mäßigen Ausbeuten, um diese zu steigern, wurde die Reaktionslösung über Nacht refluxiert.

In beiden Fällen erhält man farblose Kristalle, indem man die Reaktionslösung stark einengt und anschließend mit *n*-Hexan überschichtet.



In den EI-Massenspektren von **8** und **9** ist jeweils kein Molekülionenpeak zu detektieren. Man erkennt in beiden Spektren charakteristische Fragmentierungen der Lewis-Säure. In beiden Fällen kann der intensivste Peak dem $[\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}]^+$ -Kation zugeordnet werden.

Die Lage der B–H- und P–H-Banden in den IR-Spektren sind für **8** und **9** sehr ähnlich, die beiden B–H-Valenzschwingungen erkennt man für **8** bei 2428 cm^{-1} und 2398 cm^{-1} , und für **9** bei 2426 cm^{-1} und 2399 cm^{-1} . Die P–H-Streckschwingung wird für beide Verbindungen als schwache Bande bei 2349 cm^{-1} beobachtet.

Im ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PPhHBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ **8** detektiert man die beiden Singuletts der unterschiedlichen Methylgruppen am Carbensubstituenten bei 1,13 ppm (CCH_3) und 2,64 ppm (NCH_3), die Phenylprotonen im aromatischen Bereich und ein Dublett von Triplets ($\delta = 4,76\text{ ppm}$) für den Wasserstoffsubstituenten am Phosphor mit einer großen Kopplungskonstante für die Kopplung zum Phosphorkern ($^1J_{\text{P,H}} = 325\text{ Hz}$) und einer kleinen Kopplungskonstante für die Kopplung zu den am benachbarten Boratom lokalisierten Wasserstoffkernen ($^3J_{\text{H,H}} = 7\text{ Hz}$). Das ^1H -NMR-Spektrum von **9**

$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PCp}^*\text{HBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ zeigt im Vergleich zu **8** ähnliche chemische Verschiebungen. Die Resonanz der Protonen der Methylgruppe an der Doppelbindung detektiert man bei 1,15 ppm und die an die Stickstoffatome gebundenen Methylgruppen ergeben ein Singulett bei 2,63 ppm. Der Cp^* -Substituent spaltet in ein, für einen η^1 -gebundenen Cp^* -Rest, gewöhnliches Muster auf (drei Signalgruppen für die drei unterschiedlichen Methylgruppen). Das phosphorgebundene Proton ist bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 4,42$ ppm mit einer etwas kleineren $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante (313 Hz) im Vergleich zu **8** zu detektieren. **8** zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Dublett bei $-71,8$ ppm mit der $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 326 Hz. Für **9** ist im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Dublett bei $-72,2$ ppm zu erkennen ($^1J_{\text{P,H}} = 314$ Hz). Beide Dubletts werden in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zu Singulett. **8** zeigt im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein breites Signal bei $-32,8$ ppm für die BH_2 -Gruppe. Für **9** ist das BH_2 -Signal bei $-35,3$ ppm zu detektieren. Es kann in beiden Fällen keine $^1J_{\text{B,H}}$ -Kopplung im Protonengekoppelten ^{11}B -NMR-Spektrum aufgelöst werden, da die Signalbreite zu groß ist. Diese Signallage entspricht einem tetraedrisch koordinierten Borkern, und weist in der Verschiebung eine Ähnlichkeit zu Boraten, wie $[\text{PhBH}_3^-]$ ($\delta = -26,4$ ppm)^[89] oder zur Ausgangsverbindung $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ ($\delta = -35$ ppm) auf.^[83]

3.3.2.1 Die Molekülstrukturen von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PPhHBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ (**8**) und $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PCp}^*\text{HBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ (**9**)

Die Verbindung $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PPhHBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ (**8**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ in Form farbloser, blockartiger Kristalle, von denen eine Einkristallstrukturanalyse angefertigt werden konnte. Abbildung 13 zeigt die Struktur von **8** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **8** sind in der Legende unter der Abbildung angegeben. Das zentrale Strukturmotiv ist die PPhH-BH_2 -Einheit, wobei das Phosphor- und das Boratom vierfach koordiniert sind. Die tetraedrische Koordination des Phosphors ist aufgrund des größeren Raumanspruchs des $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ - und Phenylsubstituenten stärker verzerrt, als die Koordination am Boratom. Die Substituenten sind gestaffelt um die P-B -Bindung angeordnet, wobei die Lewis-Säure ($\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) und die Lewis-Base (NHC^{Me}) antiperiplanar zueinander stehen. Im Kristall sind keine π -Wechselwirkungen zu beobachten, die Einfluss auf die Molekülgeometrie ausüben würden.

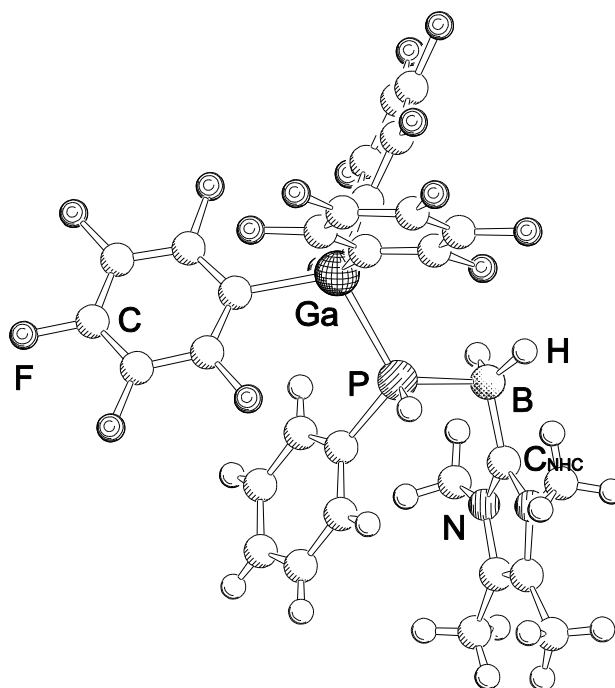


Abbildung 13: Molekülstruktur von **8** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel: Ga–P = 2,405(1) Å, P–B = 1,982(6) Å, B–C_{NHC} = 1,588(7) Å, C_{NHC}–N = 1,344(5) Å, Ga–P–B = 122,3(2) °, P–B–C_{NHC} = 104,0(4) °, N–C_{NHC}–N = 104,3(5) °, Torsionswinkel: Ga–P–B–C_{NHC} = 176,26(1) °.

Die zentrale P–B-Bindungslänge in **8** ist mit 1,982(6) Å minimal länger als in **5** (1,974(3) Å). Vergleicht man die P–B-Bindungslänge mit Phosphor-Bor-Bindungen, die π -Bindungsanteile enthalten, wie die Verbindungen Mes₂PBMes₂ (1,839(8) Å) und Ph₂PBMes₂ (1,859(3) Å)^[14], so weist die Verlängerung der Bindung um etwa 12–14 pm auf eine reine σ -Bindung in **8** hin. Die Verbindungen **6** und **7** zeigen Ga–P-Bindungslängen von 2,398(3) Å (**7**) und 2,424(1) Å (**6**), so dass sich die Ga–P-Bindung der Verbindung **8** mit 2,405(1) Å gut in diese Reihe fügt. Die Ga–P-Bindungslänge in der von *O'Hare et al.* gefundenen Verbindung (H₃Ga)₂(Me₂PCH₂)₂ mit 2,403(1) Å^[90] stimmt fast genau mit der in **8** gefundenen Ga–P-Bindungslänge überein.

Andererseits zeigen Ga–P-Bindungen in Verbindungen, in denen das Galliumatom und das Phosphoratom dreifach koordiniert sind, kürzere Abstände (z.B. 2,358(4) Å in *t*-Bu₂GaP(SiMe₃)SiPh₃^[15]), was wieder auf die Anwesenheit von π -Bindungsanteilen zurückzuführen ist, welche in der Ga–P-Bindung in **8** gänzlich fehlen.

Der N–C_{NHC}–N-Winkel im NHC^{Me}-Substituenten (104,3(5) °) hat sich im Vergleich zur Ausgangsverbindung BH₃·NHC^{Me} (104,10(17) °) nicht wesentlich geändert, ebenso wie die

B–C_{NHC}-Bindungslänge, welche in der Ausgangsverbindung BH₃·NHC^{Me} einen Wert von 1,587(4) Å hat, und in **8** einen Wert von 1,588(7) Å aufweist.

Anders sind die Strukturverhältnisse in Verbindung **9**: (C₆F₅)₃Ga·PCp*·HBH₂·NHC^{Me} kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c*, in Form farbloser, dünner Plättchen.

9 kristallisiert mit zwei *n*-Hexan und zwei Toluolmolekülen pro Elementarzelle. Aufgrund der Fehlordnung des enthaltenen Lösungsmittels, wurde aus der räumlichen Anordnung der gefundenen Elektronenmaxima die Anzahl und Art der Lösungsmittelmoleküle geschätzt. Des Weiteren wurde mit dem Programm SQUEEZE^[91] die Elektronendichte herausgerechnet. Das Programm fand eine Lücke von 2296.0 Å³ mit 217.5 Elektronen, was etwa vier Molekülen mit 50 Elektronen entspricht, welche auf je zwei Moleküle *n*-Hexan und Toluol aufgeteilt wurden.

Die Einkristallstrukturanalyse dieser Kristalle lieferte die Festkörperdaten von **9**, welche in Tabelle 4 angegeben sind. **9** kristallisiert mit jeweils zwei voneinander unabhängigen Molekülen in einer Elementarzelle, die sich im Wesentlichen in den Torsionswinkeln Ga–P–B–C_{NHC} voneinander unterscheiden. Auch hier findet man wie bei **8** beide Enantiomere in der Elementarzelle.

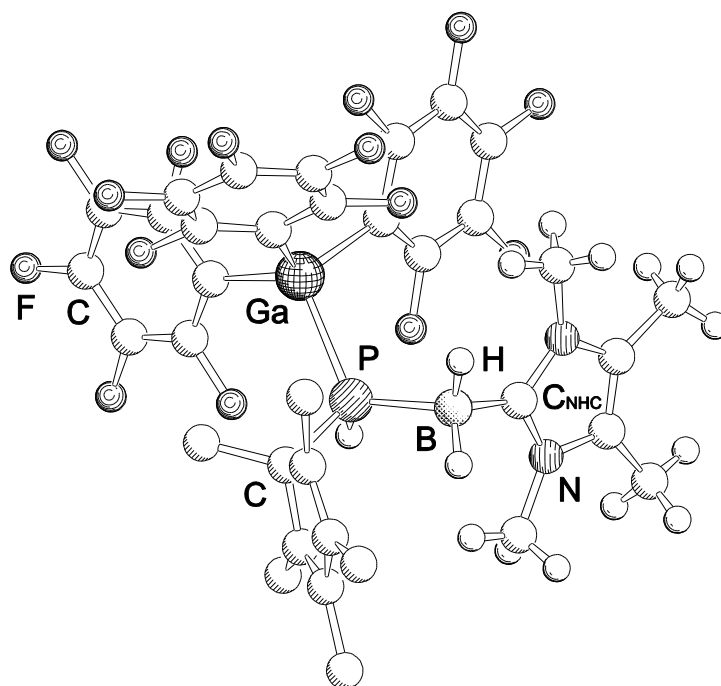


Abbildung 14: Molekülstruktur von **9** im Festkörper (Molekül A).

Tabelle 4: In der Elementarzelle von **9** befinden sich zwei voneinander unabhängige Moleküle A und B. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]:

	Molekül A	Molekül B
Ga–P	2,3918(11)	2,4074(11)
P–B	1,982(4)	1,978(4)
B–C _{NHC}	1,610(5)	1,596(5)
C _{NHC} –N1	1,359(4)	1,360(4)
C _{NHC} –N2	1,349(4)	1,349(5)
Ga–P–B	118,37(13)	118,65
P–B–C _{NHC}	111,1(2)	112,1(2)
N1–C _{NHC} –N2	105,2(3)	105,6(3)
Ga–P–B–C _{NHC}	67,9(3)	82,0(3)

Das Phosphor- und das Boratom werden tetraedrisch verzerrt von jeweils vier Substituenten umgeben, wobei die Verzerrung am Phosphoratom stärker ist, da hier gleich zwei sterisch anspruchsvolle Substituenten benachbart sind. Die Substituenten nehmen eine gestaffelte *gauche*-Konformation ein, in der die Lewis-Säure und die Lewis-Base synclinal stehen, was man am Torsionswinkel erkennt. Dieser beträgt bei Molekül A: 67,9° und bei Molekül B: 82,0(3)°. Der ideale Torsionswinkel einer *gauche*-Konformation (z.B. in Butan) in der sie sterisch anspruchsvolleren Gruppen synclinal stehen, beträgt 60°. Die Verzerrung kann auf den unterschiedlichen räumlichen Anspruch der Substituenten Ga(C₆F₅)₃ und NHC^{Me} zurückgeführt werden.

In Abbildung 15 sind die unterschiedlichen Konformationen von **8** (*anti*) und **9** (*gauche*) nebeneinander dargestellt. Zum besseren Vergleich wurden beide Verbindungen in der S-Konfiguration dargestellt. Man findet in beiden Fällen keine π -Wechselwirkungen zwischen perfluorierten Phenylringen der Lewis-Säure und entweder dem Phenyl- oder dem Cp*-Substituenten am Phosphoratom in der Kristallstruktur, welche die unterschiedliche Konformation der beiden Verbindungen im Festkörper erklären würden. Vermutlich sind Packungseffekte für die unterschiedlichen Anordnungen im Festkörper bei **8** und **9** verantwortlich.

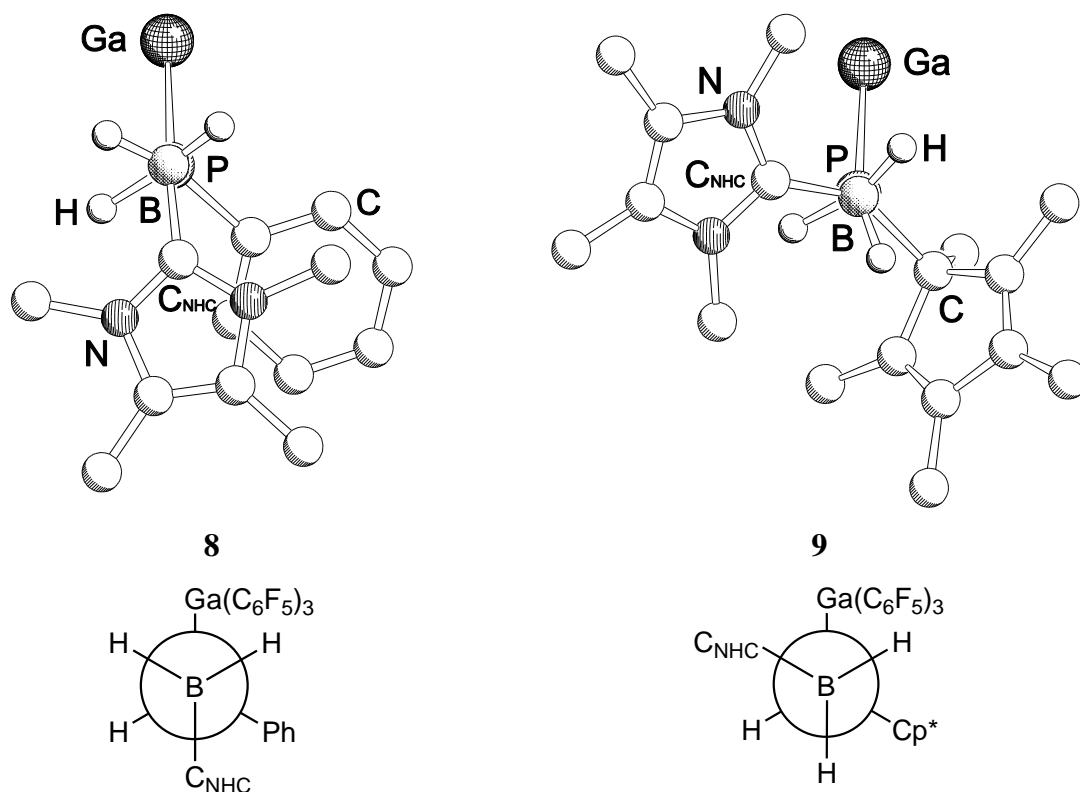


Abbildung 15: Darstellung der Konformation in **8** (links) und **9** (rechts) (jeweils S-Konfiguration) mit Blick entlang der B–P-Bindungsachse. Oben: Molekülstrukturen, der besseren Übersicht wegen, wurden die perfluorierten Phenylringe der LS, und die Protonen der Methyl- und Cp*-Gruppen weggelassen. Unten: Newmanprojektionen von **8** (links) und **9** (rechts).

Eine benachbarte Anordnung der sterisch anspruchsvollen Lewis-Säuren und Lewis-Basen ist nicht ungewöhnlich. *Schulz et al.* konnten die zwei LS/LB-stabilisierten Phosphanylalane [(CO)₃Ni·P(SiMe₃)₂AlMe₂·DMAP] und [(CO)₄Fe·P(SiMe₃)₂AlMe₂·DMAP] strukturell charakterisieren (Abbildung 16), welche ebenfalls eine gestaffelte Konformation mit synclinal-ständigen Lewis-Säuren (Ni(CO)₃ oder Fe(CO)₄) und Lewis-Basen (Dimethylaminopyridin: DMAP) aufweisen.^[92] In diesen Verbindungen sind am Phosphoratom die Übergangsmetallcarbonylsubstituenten die sterisch anspruchsvollsten Substituenten.



Abbildung 16: *gauche*-Konformation bei LS/LB-stabilisierten Phosphanylalanen. Rechts: Darstellung in der Newmanprojektion.

Verbindung **9** weist im Kristall eine P–B-Bindungslänge von 1,982(4) Å (bzw. für das zweite Molekül in der Elementarzelle: 1,978(4) Å) auf. Dieser Wert passt gut in die Reihe der bereits in den Verbindungen **5** – **8** gefundenen P–B-Bindungslängen (1,946(11) Å – 1,982(6) Å). Die Wahl der Lewis-Base hat somit keinen entscheidenden Einfluss auf die zentrale P–B-Bindungslänge, was auch erwartet wurde. In dem Komplex $[(\text{CO})_5\text{W}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3]$, der von Vogel im eigenen Arbeitskreis dargestellt werden konnte,^[49] findet man eine unwesentlich kürzere P–B-Bindungslänge von 1,955(5) Å.

Die Ga–P-Bindungslänge ist mit 2,392(1) Å (Molekül A) und 2,4074 Å (Molekül B) leicht kürzer als in der Ausgangsverbindung **2** (2,442(1) Å), jedoch in guter Übereinstimmung zu der Ga–P-Bindungslänge von **8** (2,403(1) Å).

Die B–C_{NHC}-Bindungslänge (1,610(5) Å bzw. 1,596(5) Å) und der N–C_{NHC}–N-Winkel (105,2(3) ° bzw. 105,6(3) °) haben sich im Vergleich zu der Ausgangsverbindung BH₃·NHC^{Me} nicht wesentlich verändert (1,587(4) Å und 104,10(17) °).

3.3.3 Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten der LS/LB-stabilisierten Phosphanylborane **5** – **9** und **16**

Allgemein zeigen die (C₆F₅)₃Ga substituierten LS/LB-stabilisierten Phosphanylborane ganz ähnliche Phosphorresonanzen in den ³¹P-NMR-Spektren (**6**: –77,9 ppm, **7**: –78,7 ppm, **8**: –71,8 ppm, **9**: –72,2 ppm), während für die (C₆F₅)₃B-substituierten Verbindungen Resonanzen bei etwas tieferem Feld auftreten (**5**: –51,5 ppm, (C₆F₅)₃B·PPhHBH₂·NHC **16** (s.u.): –43,8 ppm). Hier spiegelt sich deutlich der Einfluss der Lewis-Säure auf die elektronische Situation des Phosphoratoms wieder, wohingegen die Lewis-Base auf die Signallage des Phosphoratoms im ³¹P-NMR-Spektrum keinen Einfluss mehr hat.

Vergleicht man allerdings die ¹¹B-NMR-Spektren der Verbindungen **5** bis **9** so erkennt man, dass hier der Wechsel der Lewis-Base eine Verschiebung der Resonanz bewirkt. Während die Signale der NMe₃-substituierten LS/LB-stabilisierten Phosphanylborane im Bereich von –9,69 (**6**) bis –14,66 ppm (**5**) detektierbar sind, erkennt man eine deutliche Hochfeldverschiebung der ¹¹B-NMR-Resonanzen bei einer NHC^{Me}-Substitution der Phosphanylborane (**16**: –33,2 ppm, **8**: –32,8 ppm und **9**: –35,3 ppm, (C₆F₅)₃E·PPhHBH₂·NHC^{Me}, **16**: E = B, **8**: E = Ga). Auch zeigt die Lewis-Säure keinerlei Einfluss auf die Signallage im ¹¹B-NMR-Spektrum, wie man deutlich am Vergleich der Verbindungen **16** und **8** erkennen kann, die sich nur durch ihre Lewis-Säure unterscheiden.

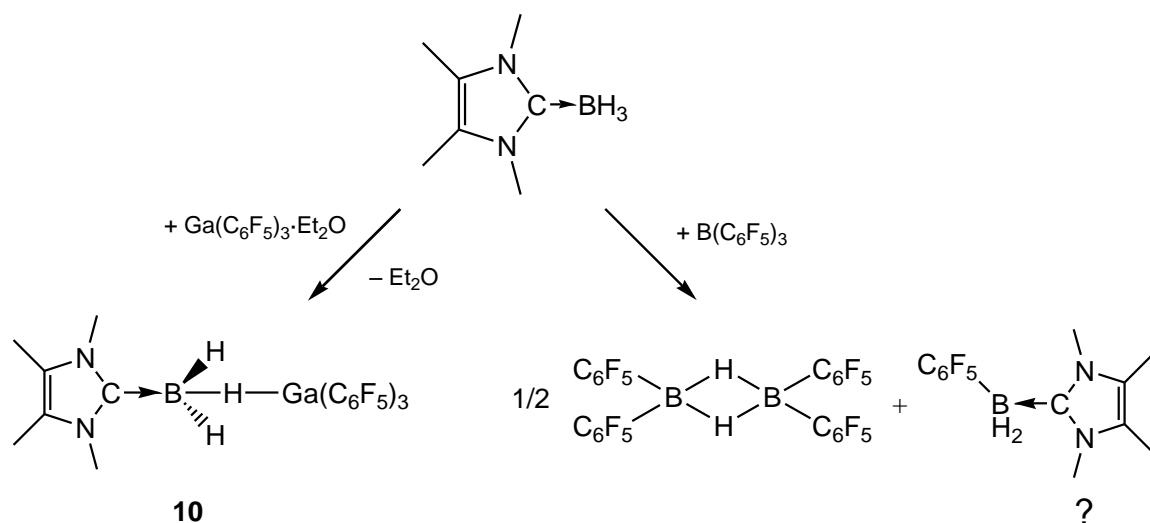
3.3.4 Die Reaktion von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{E}$ ($\text{E} = \text{B}, \text{Ga}$) mit $\text{BH}_3\text{-NHC}^{\text{Me}}$

Untersuchungen zur Akzeptorstärke von Lewis-Säuren der Elemente der 13. Gruppe wurden von *Lappert* 1962 durchgeführt. Dazu wurden Trielhalogenverbindungen an die Carbonylgruppe von Ethylacetat koordiniert. Starke Lewis-Säuren polarisieren die CO-Bindung stärker als schwache Lewis-Säuren. Diesen Unterschied kann man im IR-Spektrum als Änderung der Kraftkonstante der CO-Schwingung messen. *Lappert* fand eine Abnahme der Akzeptorstärke in folgender Richtung: $\text{BCl}_3 > \text{GaCl}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{InCl}_3$.^[93]

Das von *Pearson* 1963 entwickelte Konzept der „hard and soft acids and bases“ (HSAB)^[94] teilt Akzeptoratome von Lewis-Säuren in harte Lewis-Säuren, deren Merkmale kleine räumliche Ausdehnung, hohe positive Ladung und keine nichtbindenden Elektronen in der Valenzschale sind, und weiche Lewis-Säuren, die sich durch eine große räumliche Ausdehnung, geringe positive Ladung und freie Valenzelektronen (bevorzugt zehn äußere d-Elektronen) auszeichnen. B^{3+} ist ein typischer Vertreter eines harten Lewis-Säure-Akzeptoratoms, während Ga^{3+} ein weiches Lewis-Säure-Akzeptoratom darstellt^[95] (obwohl es eine hohe positive Ladung besitzt).

Vergleichende Untersuchungen der Lewis-Acidität von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ wurden bislang noch nicht veröffentlicht. Allerdings ist auch hier anzunehmen, dass $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ die härtere und stärkere Lewis-Säure im Vergleich zu $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ist.

Unterschiede zwischen den Lewis-Säuren $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ sind auch deutlich erkennbar bei unserer Untersuchung des Reaktionsverhaltens gegenüber $\text{BH}_3\text{-NHC}^{\text{Me}}$ (Schema 6).



Schema 6: Unterschiedliche Reaktionen von $\text{BH}_3\text{-NHC}^{\text{Me}}$ mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ bzw. $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{Et}_2\text{O}$.

Während die Reaktion des Boran-NHC^{Me}-Addukts mit Ga(C₆F₅)₃-Etherat zu dem (C₆F₅)₃Ga(μ-H)BH₂·NHC^{Me}-Addukt **10** führt (Schema 6), in welchem sich die Lewis-Säure Ga(C₆F₅)₃ direkt an die BH₃-Einheit bindet, so dass sich eine Ga–H–B-Brücke ausbildet, führt die Reaktion von BH₃·NHC^{Me} mit B(C₆F₅)₃ zum bereits bekannten Bis-(pentafluorophenyl)boran [(C₆F₅)₂BH]₂^[96] und zur Bildung eines (C₆F₅)BH₂·NHC^{Me}-Adduktes (Schema 6).

3.3.4.1 Die Umsetzung von BH₃·NHC^{Me} mit (C₆F₅)₃Ga·Et₂O

Verbindung **10** kann durch Umsetzung von BH₃·NHC^{Me} mit Ga(C₆F₅)₃·Et₂O in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur erhalten werden. Der Moleküllenpeak von **10** konnte im FD-Massenspektrum detektiert werden, sowie der Peak der freien Lewis-Säure Ga(C₆F₅)₃ und der des Imidazoliumions [NHC^{Me}+H]⁺. Im IR-Spektrum sind die beiden B–H-Valenzschwingungen bei 2455 cm⁻¹ und 2427 cm⁻¹ zu erkennen.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **10** zeigt die Signale der Methylgruppen am NHC^{Me} (δ = 2,12 ppm und δ = 3,48 ppm), die dem Boratom benachbarten Protonen können nicht lokalisiert werden.

Im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum erscheint eine breite Resonanz bei –28,5 ppm, die relativ zur Signallage der Ausgangsverbindung BH₃·NHC^{Me} (δ = –34,9 ppm) tieffeldverschoben ist. Nimmt man das ¹¹B-NMR-Spektrum Protonengekoppelt auf, so erkennt man ein breites Signal, dessen Quartettstruktur aber noch deutlich zu erkennen ist (Abbildung 17).

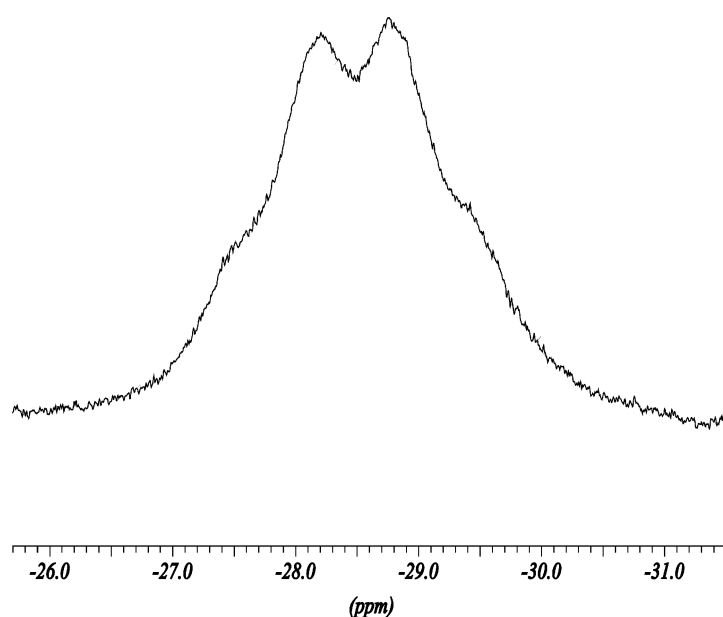


Abbildung 17: Ausschnitt aus dem ¹¹B-NMR-Spektrum von **10** in C₆D₆ bei 25 °C.

Aus dem Spektrum lässt sich eine ungefähre $^1J_{\text{B,H}}$ -Kopplungskonstante von 76 Hz abschätzen.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum von **10** sind die Signale der *ortho*- ($\delta = -123,6$ ppm), *meta*- ($\delta = -154,6$ ppm) und *para*-ständigen Fluoratome ($\delta = -162,4$ ppm) von $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ detektierbar.

3.3.4.2 Die Molekülstruktur von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}(\mu\text{-H})\text{H}_2\text{B}\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ (**10**)

10 kristallisiert aus einer konzentrierten CH_2Cl_2 -Lösung bei 4°C in Form farbloser Nadeln. Durch eine Kristallstrukturanalyse dieser Nadeln konnte die Festkörperstruktur von **10** bestimmt werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Abbildung 18 zeigt die Molekülstruktur von **10** im Festkörper, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind darunter aufgelistet.

Die Lewis-Säure $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ koordiniert im Kristall an ein Wasserstoffatom der BH_3 -Gruppe des $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ Moleküls. Dadurch ergibt sich eine Ga–H–B-Brücke mit einem Winkel von $121,2(16)^\circ$. Die borgebundenen Wasserstoffatome konnten bei der Röntgenstrukturanalyse als Restelektronendichte lokalisiert und isotrop verfeinert werden. Die B–H_{1B}-Bindungslänge zu dem noch vom Galliumatom koordinierten Wasserstoff ist mit $1,28(1)$ Å signifikant länger als die B–H-Bindungslängen zu den beiden anderen Wasserstoffatomen H_{1A} und H_{1C} ($1,09(2)$ Å).

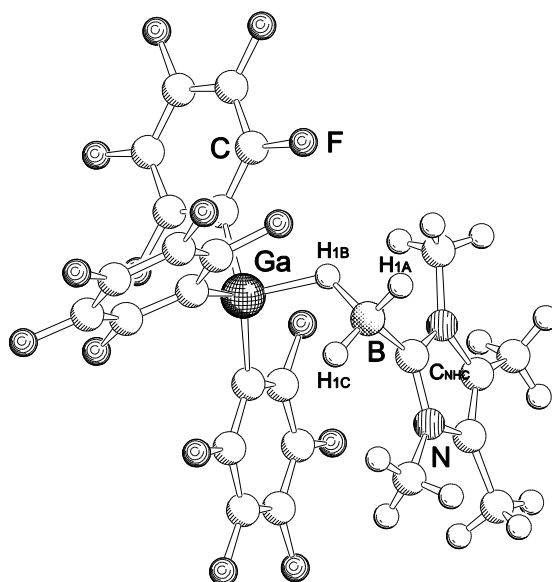


Abbildung 18: Molekülstruktur von **10** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel: Ga–H_{1B} = $1,70(2)$ Å, B–H_{1B} = $1,28(1)$ Å, B–H_{1A/C} = $1,09(2)$ Å, Ga···B = $2,60(1)$ Å, B–C_{NHC} = $1,603(3)$ Å, C_{NHC}–N1 = $1,356(2)$ Å, C_{NHC}–N2 = $1,353(2)$ Å, Ga–H_{1B}–B = $121,2(16)^\circ$, N–C_{NHC}–N = $105,5(2)^\circ$.

Das 1997 von *Downs et al.* vorgestellte Gallaboran $[\text{GaBH}_6]_n$ ^[97, 98] besteht aus helikalen Ketten, in denen jeweils eine GaH_4 -Einheit über ein Wasserstoffatom mit einer BH_4 -Einheit verbunden ist (Abbildung 19). In diesem Polymer findet man ebenfalls eine Verlängerung der B–H-Bindung im Vergleich zwischen terminalen und verbrückenden Wasserstoffatomen. So beträgt die B–H-Bindungslänge zu einem terminalen Wasserstoffatom in Gallaboran zwischen 0,98(7) Å und 1,09(7) Å, was in guter Übereinstimmung mit der in **10** gefundenen B–H-Bindungslänge ($\text{H}_{1\text{A}}$ und $\text{H}_{1\text{C}}$) ist.

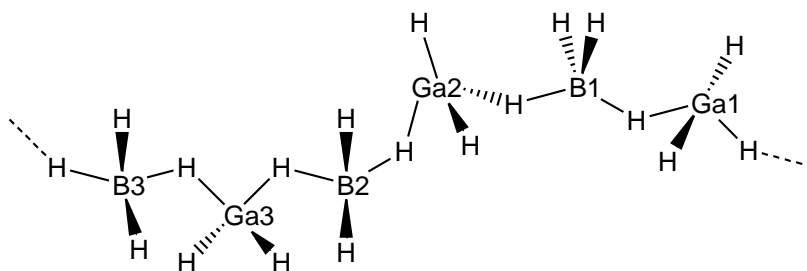


Abbildung 19: Helikale, polymere Struktur des Gallaborans $[\text{GaBH}_6]_n$ von *Downs*.

Die B–H-Bindungslänge in Gallaboran zu einem verbrückenden Wasserstoff liegt zwischen 1,17(7) Å und 1,13(7) Å, was deutlich kürzer ist, als die B–H-Bindung zum verbrückenden $\text{H}_{1\text{B}}$ -Atom in **10**.

Fleischer und *Pulham* konnten GaMe_2BH_4 und dessen Addukte mit Et_2O und THF darstellen,^[99] in dieser Verbindung koordiniert die GaMe_2 -Einheit über zwei Wasserstoffatome an das Tetrahydroborat. Man findet B–H-Bindungslängen an terminale Wasserstoffatome mit Werten von 1,10(5) Å und 1,12(5) Å, und an verbrückende Wasserstoffatome mit Längen von 1,04(5) Å und 1,12(5) Å.

Die Ga–H-Bindungslänge in **10** entspricht mit 1,70(2) Å etwa der in $\text{Me}_2\text{Ga}(\text{BH}_4) \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ^[99] gefundenen von 1,67(3) Å, allerdings sind viele der gefundenen Ga–H-Bindungslängen an ein verbrückendes Wasserstoffatom deutlich länger (vgl. $[\text{GaBH}_6]_n$: 2,04(7) Å und 1,87(7) Å,^[98] $\text{Me}_2\text{Ga}(\text{BH}_4)$: 1,91(5) Å und 1,88(5) Å^[99]).

3.3.4.3 Die Umsetzung von $\text{BH}_3 \cdot \text{NHC}^{\text{Me}}$ mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

Aus der Umsetzung von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mit $\text{BH}_3 \cdot \text{NHC}^{\text{Me}}$ in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur konnten nach Aufkonzentrieren der Reaktionslösung und Lagerung bei 4 °C, farblose Kristalle erhalten werden. Eine Kristallstrukturanalyse ergab allerdings, dass es sich hierbei um die bereits bekannte Verbindung $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BH}]_2$ handelt (siehe Abbildung 20), welche von *Piers et*

al. bereits 1998 beschrieben wurde.^[96] Es konnten keinerlei Anzeichen erhalten werden, dass sich ein der Verbindung **10** analoges Addukt bildet.

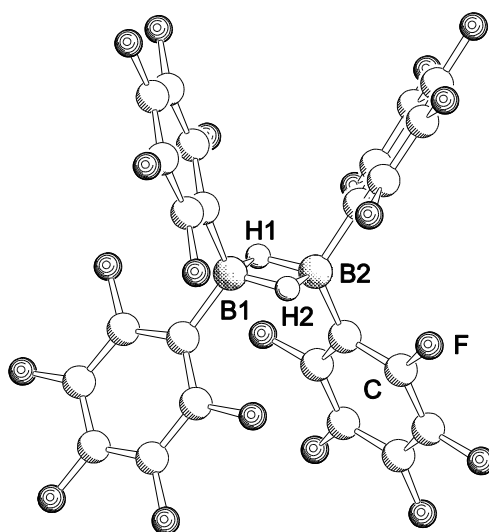
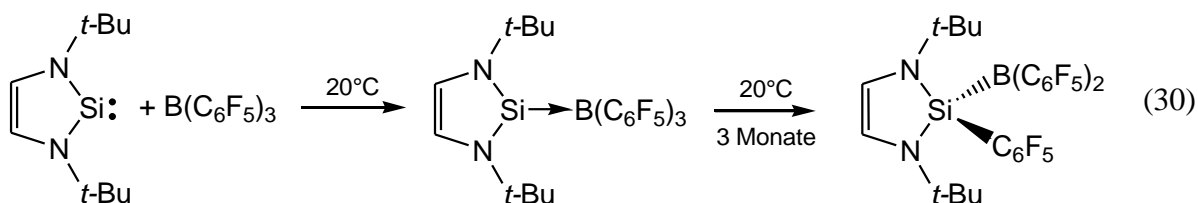
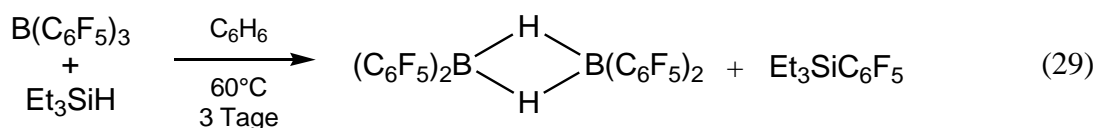


Abbildung 20: Molekülstruktur von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BH}]_2$ im Festkörper, welches aus der Reaktion von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mit $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ auskristallisierte, und bereits 1998 von *Piers et al.* beschrieben wurde.^[96]

Piers gelangte durch eine ähnliche Reaktion zur Verbindung $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BH}]_2$. Er setzte $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mit Triethylsilan um (Gl.(29)), und erhielt nach drei Tagen Reaktion in siedendem Benzol die Verbindungen $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BH}]_2$ und $\text{Et}_3\text{SiC}_6\text{F}_5$.^[96] Dass $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ als C_6F_5 -Transfer-Agens reagiert, ist in der Literatur bekannt,^[100] und wird zum Beispiel bei der Darstellung von Pentafluorophenyl-Xenon Verbindungen genutzt^[101, 102] oder erklärt die Bildung eines Zersetzungsprodukt bei der Reaktion zwischen $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und Bis(amino)silylen (Gl. (30)).^[103]



Auch in der vorliegenden Reaktion von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mit $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ spricht alles für eine solche Wanderung einer perfluorierten Phenylgruppe (Schema 6, Abschnitt 3.3.4). Nach der

Separation der $[(C_6F_5)_2BH]_2$ -Kristalle, wurde die Reaktionslösung spektroskopisch untersucht, um Hinweise auf eine vermutete $(C_6F_5)BH_2 \cdot NHC^{Me}$ Spezies zu erhalten.

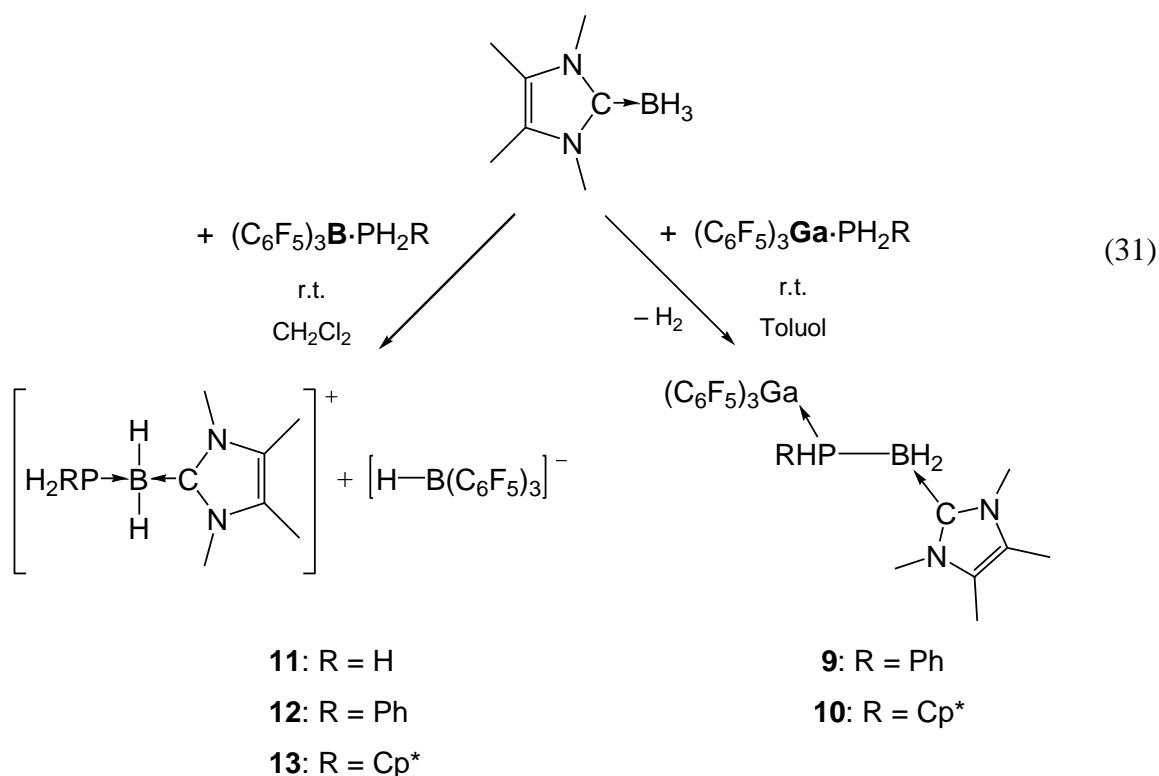
Das 1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) der Lösung zeigt Singuletts der Methylgruppen des NHC^{Me} bei $\delta = 2,18$ ppm (C-Me) und $\delta = 3,6$ ppm (N-Me), die Protonen am Boratom können nicht im 1H -NMR-Spektrum detektiert werden. Im $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum erkennt man neben einem sehr breiten Signal bei $-24,2$ ppm, welches nicht zugeordnet werden konnte, ein Singulett bei $\delta = -32,1$ ppm, was im ^{11}B -NMR-Spektrum in ein Triplett mit einer $^1J_{B,H}$ -Kopplungskonstante von 89 Hz aufspaltet, während das breite Signal bei $-24,2$ ppm keine $^1J_{B,H}$ -Kopplung zeigt. Die Signallage des Triplets bei $-32,1$ ppm spricht für eine Koordination des Boratoms an das NHC^{Me} -Carben, da ähnliche chemische Verschiebungen bisher für an NHC^{Me} s gebundene Boratome beobachtet werden konnten ($BH_3 \cdot NHC^{Me}$: $\delta = -34,94$ ppm, **8**: $\delta = -33,2$ ppm, **9**: $\delta = -32,8$ ppm, **10**: $\delta = -35,3$ ppm). Im CI-MS-Massenspektrum (NH_3 als Reaktandgas) der Lösung detektiert man den $[M-H]^+$ -Peak bei $m/z = 303$ mit 3 % Intensität und bei $m/z = 320$ einen Peak der der Zusammensetzung $[(F_5C_6)BNHC^{Me} + NH_4]^+$ entspricht (100 % Intensität), wobei das Ammoniumion ein angelagertes Reaktandgasion ist.

Die spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionslösung unterstützen den in Schema 6 gezeigten Reaktionsverlauf. Bei der Reaktion von $(C_6F_5)_3B$ mit $H_3B \cdot NHC^{Me}$ kommt es unter einem C_6F_5 -Austausch zur Bildung von $[(C_6F_5)_2BH]_2$ und $(C_6F_5)BH_2 \cdot NHC^{Me}$.

3.4 Umsetzungen von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ mit $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ -Phosphan Addukten

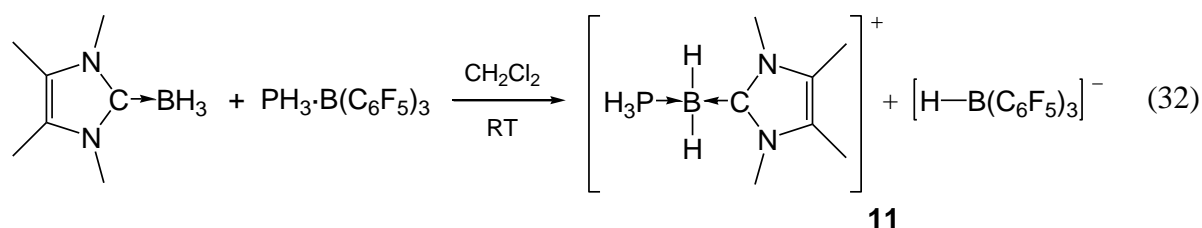
Wie auch schon bei den unterschiedlichen Ergebnissen der Reaktionen zwischen $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ oder $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$, zeigt das folgende Kapitel die unterschiedliche Reaktivität der zwei Hauptgruppenelement-Lewis-Säuren erneut. Führt die Reaktion von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PRH}_2$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Cp}^*$) mit $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ unter H_2 -Eliminierung zu LS/LB-stabilisierten Phosphanylboranen, so gelangt man keinesfalls zu LS/LB-stabilisierten Phosphanylboranen, indem man $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{PH}_2\text{R}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Ph}, \text{Cp}^*$) mit $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ reagieren lässt. Man erhält stattdessen ionische Verbindungen, die aus dem $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$ Anion und dem durch einen Phosphan- und einen NHC^{Me} -Substituenten stabilisierten Boroniumkation bestehen (Gleichung (31), Verbindungen **11** bis **13**).

Marks et al. konnten 1994 die Struktur des Anions $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$ kristallographisch aus der ionogenen Verbindung $[\text{Cp}'_2\text{ZrH}]^+ [(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$ (Cp' : Me_4EtCp) bestimmen.^[104] Eine NMR-spektroskopische Charakterisierung von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$ wurde unter anderem von *Santini et al.* 2002 veröffentlicht.^[105]



3.4.1 Reaktion von $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}$ mit $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{PPH}_3$

Löst man $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{PH}_3$ in CH_2Cl_2 und gibt anschließend $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ als Feststoff dazu, beobachtet man im Unterschied zu der Darstellung von **8** und **9** keine Gasentwicklung. Nach 5 Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur und Abkondensieren des Lösungsmittels erhält man die Verbindung $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^+ [\text{PH}_3\cdot\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}]^-$ (**11**) als farbloses Öl (Gl. (32)). **11** ist nicht mischbar mit Toluol oder C_6D_6 , aber gut löslich in CH_2Cl_2 oder THF. Dies war das erste Anzeichen, dass es sich bei **11** nicht um ein LS/LB-stabilisiertes Phosphanylboran handeln konnte, da diese generell gut in Toluol löslich sind. Kristalle von **11** konnten bislang nicht erhalten werden.



Die PH-Protonen sind im ^1H -NMR-Spektrum von **11** als Dublett von Triplets bei $\delta = 4,6$ ppm detektierbar. Die Aufspaltung in ein Dublett kann der Kopplung mit dem Phosphorkern zugeordnet werden ($^1J_{\text{P,H}} = 401$ Hz) und die Feinaufspaltung in Triplets wird, aufgrund der Größe der Kopplungskonstante von 8 Hz, von der Kopplung der PH-Protonen mit den Kernen der BH_2 -Protonen verursacht. Im Vergleich mit der PH-Resonanz von **9** ($\delta = 4,42$ ppm, CD_2Cl_2) ist das Signal von **11** leicht ins tiefe Feld verschoben. Einen deutlichen Unterschied zeigt der Vergleich mit der $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von **9** ($^1J_{\text{P,H}} = 325$ Hz), **11** weist eine um 76 Hz größere $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante auf.

Des Weiteren erkennt man zwei Singulets, die den Methylgruppen an der NHC^{Me} -Gruppe zugeordnet werden können. Bei $\delta = 3,65$ ppm detektiert man die NCH_3 -Methylgruppen, und bei $\delta = 2,15$ ppm die CCH_3 -Methylgruppen. Die Signallagen der Methylgruppen der NHC^{Me} -Einheit sind leicht ins tiefe Feld verschoben im Vergleich mit den entsprechenden Signalen von **9** ($\delta = 2,03$ ppm, $\delta = 3,36$ ppm, CD_2Cl_2).

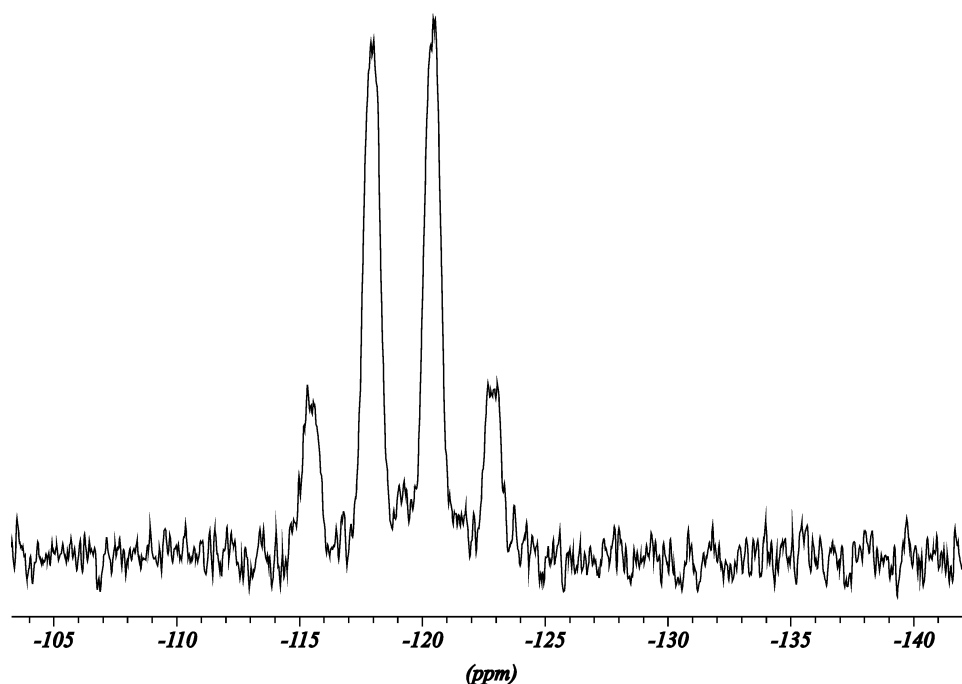


Abbildung 21: Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum von **11** in CD_2Cl_2 bei 25 °C.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **11** wird ein Quartett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = -119,2$ ppm gemessen, welches eine $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 403 Hz aufweist. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektiert man ein Singulett bei eben dieser Signallage; der Phosphorkern koppelt mit drei benachbarten Protonen (Abbildung 21).

Die Verbindung $[\text{H}_3\text{P}\cdot\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3]^+ [(\text{CO})_5\text{W}\cdot\text{SnCl}_3]^-$, welche ebenfalls einen Phosphinsubstituenten im Kation aufweist, konnte im eigenen Arbeitskreis von *K.-C. Schwan* synthetisiert werden.^[106] Das Kation dieser Verbindung zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum ebenfalls ein Quartett bei $-117,8$ ppm mit einer $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 418 Hz, welches im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als Singulett detektierbar ist. Die Ähnlichkeit der chemischen Verschiebungen und der $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstanten bestätigt einen PH_3 -Substituenten in Verbindung **11**.

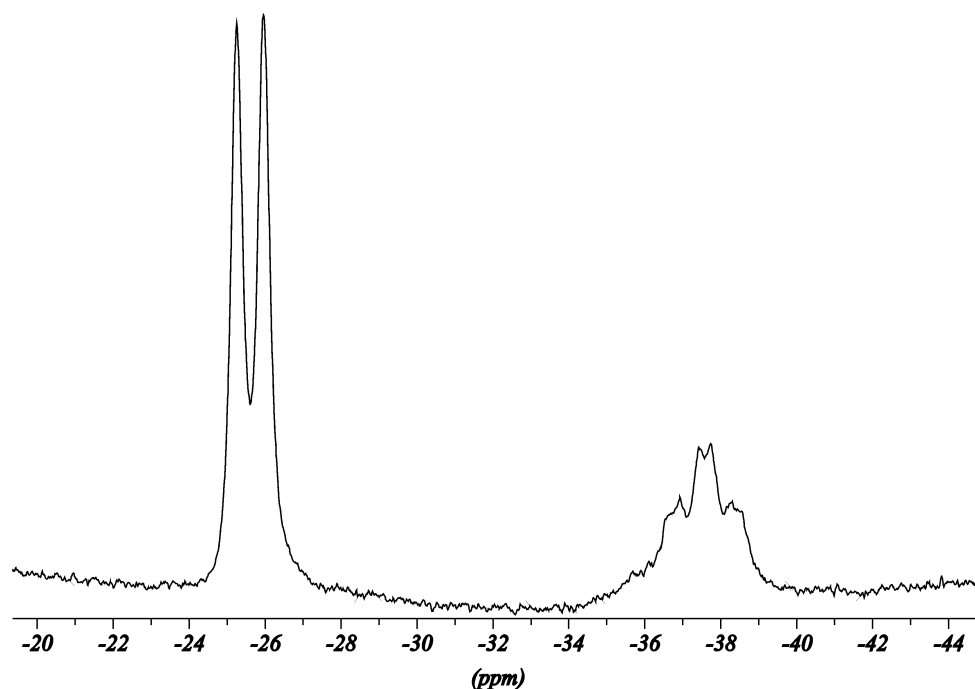


Abbildung 22: Ausschnitt aus dem ^{11}B -NMR-Spektrum von **11** in CD_2Cl_2 bei 25 °C.

Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **11** sind zwei breite Signale zu erkennen: eines bei $\delta = -25,6$ ppm und das andere bei $\delta = -37,7$ ppm. Beide spalten auf, nimmt man das ^{11}B -NMR-Spektrum auf (Abbildung 22). Das Signal bei $-25,6$ ppm wird zu einem Dublett mit einer $^1J_{\text{B,H}}$ -Kopplungskonstante von 93 Hz. *Santini* gab für die ^{11}B -NMR chemische Verschiebung des Boratoms im $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$ Anion einen Wert von $\delta = -23,6$ ppm an. Die leichte Tieffeldverschiebung, verglichen mit **11** kann auf die unterschiedlichen Gegenionen zurückgeführt werden. Vorwegnehmend liefern auch die Verbindungen **12** und **13** (vgl. Kapitel 3.4.3 und 3.4.4) das gleiche Signal für das Anion (**12**: $\delta = -25,5$ ppm, $^1J_{\text{B,H}} = 92$ Hz; **13**: $\delta = -25,6$ ppm, $^1J_{\text{B,H}} = 90$ Hz). Das Signal bei $\delta = -37,7$ ppm zeigt im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum eine Doppelspitze mit einer Kopplungskonstante von 35 Hz, die auf die Kopplung mit einem direkt benachbarten Phosphoratom hindeutet, wie man es im Kation vorfindet. Das breite Dublett wird im ^{11}B -NMR-Spektrum zu einem breiten Triplet von Dubletts (Abbildung 22) mit einer $^1J_{\text{B,H}}$ -Kopplungskonstante von 92 Hz. Dieses Signal kann somit dem $[\text{PH}_3\text{BH}_2\text{NHC}^{\text{Me}}]^+$ Kation zugeordnet werden. Für die bereits oben erwähnte Verbindung $[\text{H}_3\text{P}\cdot\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3]^+ [(\text{CO})_5\text{W}\cdot\text{SnCl}_3]^-$ detektiert man im ^{11}B -NMR Spektrum ebenfalls ein Triplet von Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -13,1$ ppm und mit einer $^1J_{\text{B,H}}$ -Kopplungskonstante von 117 Hz und einer $^1J_{\text{B,P}}$ -Kopplungskonstante von 53 Hz. Die Werte der Kopplungskonstanten liegen in ähnlichen Bereichen wie die für **11** gefundenen, und die unterschiedliche ^{11}B -NMR-Verschiebung wurde bereits im Vergleich

der Verbindungen **5** und **6** (LB = NMe₃) mit **8** und **9** (LB = NHC^{Me}) (siehe Abschnitt 3.3.2) diskutiert, und ist auf die unterschiedlichen Lewis-Basen zurückzuführen.

Die Signale im ¹⁹F-NMR-Spektrum können den *ortho*- ($\delta = -133,9$ ppm), *meta*- ($\delta = -167,3$ ppm) und *para*-ständigen Fluoratomen ($\delta = -164,3$ ppm) der perfluorierten Phenylringe zugeordnet werden. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum detektiert man die Signale der Methylgruppen der Lewis-Base NHC^{Me} ($\delta = 8,7$ ppm und $\delta = 33,3$ ppm) mit geringer Verschiebung ins tiefe Feld, verglichen mit denen der Ausgangsverbindung BH₃·NHC^{Me} ($\delta = 8,5$ ppm und $\delta = 32,1$ ppm). Das Signal der C4-C5 Doppelbindung ($\delta = 127,8$ ppm) ist etwas hochfeldverschoben, verglichen mit dem entsprechenden Signal in BH₃·NHC^{Me}. Das Carben-Kohlenstoffatom konnte nicht detektiert werden. Das Anion [(C₆F₅)₃BH][−] wird in vier Signalgruppen detektiert. Für das quartäre Kohlenstoffatom der perfluorierten Phenylringe detektiert man bei $\delta = 125,5$ ein breites Signal, und die *ortho*- ($\delta = 148,5$ ppm), *meta*- ($\delta = 136,8$ ppm) und *para*-ständigen Fluoratome ($\delta = 138,2$ ppm) spalten jeweils in ein Dublett von Multipletts auf, bedingt durch die Kopplung mit den Kernen der Fluoratome.

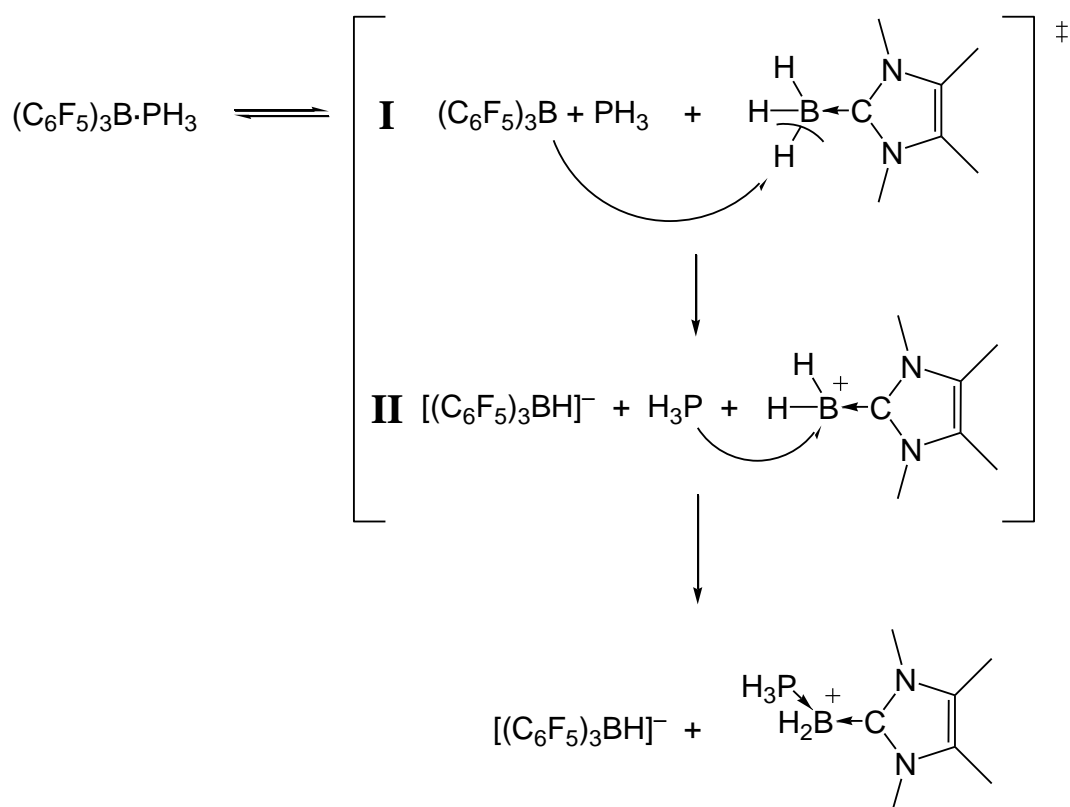
Im ESI-Massenspektrum von **11** ist nur der Anionenpeak von [(C₆F₅)₃BH][−] mit einer Intensität von 100 % zu detektieren, während bei der Messung der Kationen der Molekülionenpeak von [PH₃BH₂·NHC^{Me}]⁺ nicht zu detektieren ist. Hier zeigt der intensivste Peak eine Isotopenverteilung, die zwei Boratome in einem Molekül impliziert, und einer Zusammensetzung von [PH₂(BH₂·NHC^{Me})₂]⁺ entspricht. Untersuchungen dazu werden in Abschnitt 3.4.5. diskutiert. Des Weiteren sind nur noch Abbaufragmente wie [NHC^{Me}+H]⁺, [BH₂(NHC)₂]⁺ und [BH₃·NHC+H]⁺ zu erkennen.

Im IR-Spektrum von **11** treten die Banden für die B–H-Valenzschwingungen des Kations (2436 cm^{−1} und 2398 cm^{−1}) und für die P–H-Valenzschwingung (2349 cm^{−1} und 2285 cm^{−1}) auf. Die B–H-Banden des Kations stimmen gut mit den IR-Daten welche für die Dihydroboroniumsalze [Me₃P·BH₂·PPh₃]⁺ [PF₆][−] ($\nu_{\text{B-H}} = 2400$ cm^{−1} und 2443 cm^{−1}) und [PhMe₂P·BH₂·PPh₃]⁺ [PF₆][−] ($\nu_{\text{B-H}} = 2382$ cm^{−1} und 2425 cm^{−1})^[107] gefunden wurden überein. Da die B–H-Banden allerdings sehr breit sind, ist es möglich, dass sie die nicht zu detektierende B–H-Bande des Anions überlagern. Marks detektierte die B–H-Schwingung des Anions [(C₆F₅)₃BH][−] bei $\tilde{\nu} = 2346$ cm^{−1}.^[108]

3.4.2 Vorschlag eines Mechanismus für die Bildung von **11**.

Bradley untersuchte 1996 NMR-spektroskopisch die reversible Adduktbildung zwischen Phosphanen (PH_3 und *t*-BuPH₂) und fluorierten Triarylborverbindungen.^[109] Er fand, dass $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ mit PH_3 wie auch mit *tert*-Butylphosphan reversible Addukte bildet, wobei der Phosphanaustausch langsamer ist als die NMR-Zeitskala. Auch berichtete er bereits 1991,^[53] dass $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B} \cdot \text{PH}_3$ bei einer Temperatur von über 50 °C im Vakuum PH_3 abgibt.

Diese reversible Adduktbildung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ und PH_3 lässt als Arbeitshypothese für die Formulierung eines Reaktionsmechanismus zur Bildung von **11** den Schluss zu, dass immer im gewissen Prozentsatz PH_3 und $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ frei vorliegen (siehe Schema 7).



Schema 7: Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung von **11**.

Deshalb könnte das freie $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ an $\text{BH}_3 \cdot \text{NHC}^{\text{Me}}$ angreifen und ein H^- abstrahieren (**I** in Schema 7), worauf sich $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$ und intermediär das Boreniumkation $[\text{BH}_2 \cdot \text{NHC}^{\text{Me}}]^+$ bilden. Vorhandenes PH_3 sollte das $[\text{BH}_2 \cdot \text{NHC}^{\text{Me}}]^+$ durch Adduktbildung stabilisieren (**II** in Schema 7). Ob der Reaktionsmechanismus zur Bildung von **11** in zwei Schritten abläuft, oder ob es sich um einen konzertierten Mechanismus der Schritte **I** und **II** handelt, ist bisher nicht

geklärt. Das Kation in Verbindung **11** erfährt durch eine große Anzahl möglicher Resonanzstrukturen eine zusätzliche Stabilisierung (Abbildung 23).

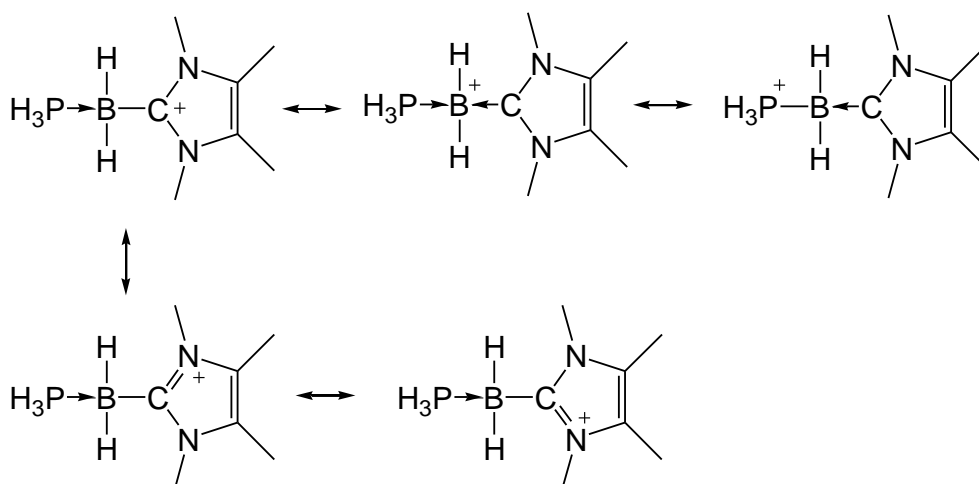


Abbildung 23: Resonanzstabilisierung in $[\text{PH}_3\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}]^+$ (**11**).

Es sind eine Vielzahl von Boroniumionen bekannt, welche typischerweise tetraedrisch von zwei σ -gebundenen Substituenten und zwei Donor-Substituenten umgeben sind. Die meisten Dihydroboroniumionen besitzen als Donorgruppen Amine oder Phosphane,^[110] wobei sehr wenige mit primären oder sekundären Phosphanen bekannt sind.^[111] Das einzige PH_3 -substituierte Boroniumkation wurde im bereits oben erwähnten Salz $[\text{H}_3\text{P}\cdot\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3][(\text{CO})_5\text{W}\cdot\text{SnCl}_3]$ enthalten.^[106]

Um den vorgeschlagenen Bildungsmechanismus zu unterstützen, wurden DFT-Rechnungen in Zusammenarbeit mit *Alexey Timoshkin* ausgeführt.^[112] Die Ergebnisse der berechneten Reaktionsenergien sind in Tabelle 5 aufgeführt.

In Abbildung 24 ist die Änderung der Energie der einzelnen Teilschritte der Reaktion $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{PH}_3 + \text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ dargestellt.

Um den postulierten Mechanismus allerdings durch die Berechnungen belegen zu können, wären noch Berechnungen der thermodynamischen Daten für die Übergangszustände der unten aufgeführten Reaktionen in Tabelle 5 nötig. So kann bislang nicht ausgeschlossen werden, dass die Reaktionen (1) bis (9) durch eine zu hohe Aktivierungsbarriere des Übergangszustandes verhindert werden.

Tabelle 5: Theoretisch berechnete Reaktionsenergien [kJmol^{-1}] (Gasphasenreaktionen) bei 298 K, B3LYP/6-31G*. $\text{BAr}^{\text{F}} = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $\text{NHC} = \text{NHC}^{\text{Me}}$, Verbindungen in geschweiften Klammern bezeichnen ein Kontaktionenpaar.

	Reaktion	$\Delta_{\text{R}}E_{298}$
(1)	$\text{BAr}^{\text{F}}\cdot\text{PH}_3 + \text{BH}_3\cdot\text{NHC} = \{\text{BAr}^{\text{F}}\text{H}\cdots\text{PH}_3\text{BH}_2\cdot\text{NHC}\}$	-64,6
(2)	$\text{BAr}^{\text{F}}\cdot\text{PH}_3 + \text{BH}_3\cdot\text{NHC} = \text{BAr}^{\text{F}}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NHC} + \text{H}_2$	-73,4
(3)	$\text{BAr}^{\text{F}}\cdot\text{PH}_3 = \text{BAr}^{\text{F}} + \text{PH}_3$	20,6
(4)	$\text{BAr}^{\text{F}} + \text{BH}_3\cdot\text{NHC} = \{\text{BAr}^{\text{F}}\text{H}\cdots\text{BH}_2\cdot\text{NHC}\}$	-50,2
(5)	$\{\text{BAr}^{\text{F}}\text{H}\cdots\text{BH}_2\cdot\text{NHC}\} + \text{PH}_3 = \{\text{BAr}^{\text{F}}\text{H}\cdots\text{PH}_3\text{BH}_2\cdot\text{NHC}\}$	-35,1
(6)	$\text{BAr}^{\text{F}}\cdot\text{PH}_3 + \text{BH}_3\cdot\text{NMe}_3 = \{\text{BAr}^{\text{F}}\text{H}\cdots\text{PH}_3\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3\}$	8,9
(7)	$\text{BAr}^{\text{F}}\cdot\text{PH}_3 + \text{BH}_3\cdot\text{NMe}_3 = \text{BAr}^{\text{F}}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3 + \text{H}_2$	-26,6
(8)	$\text{BAr}^{\text{F}} + \text{BH}_3\cdot\text{NMe}_3 = \{\text{BAr}^{\text{F}}\text{H}\cdots\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3\}$	-4,2
(9)	$\{\text{BAr}^{\text{F}}\text{H}\cdots\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3\} + \text{PH}_3 = \{\text{BAr}^{\text{F}}\text{H}\cdots\text{PH}_3\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3\}$	-7,6

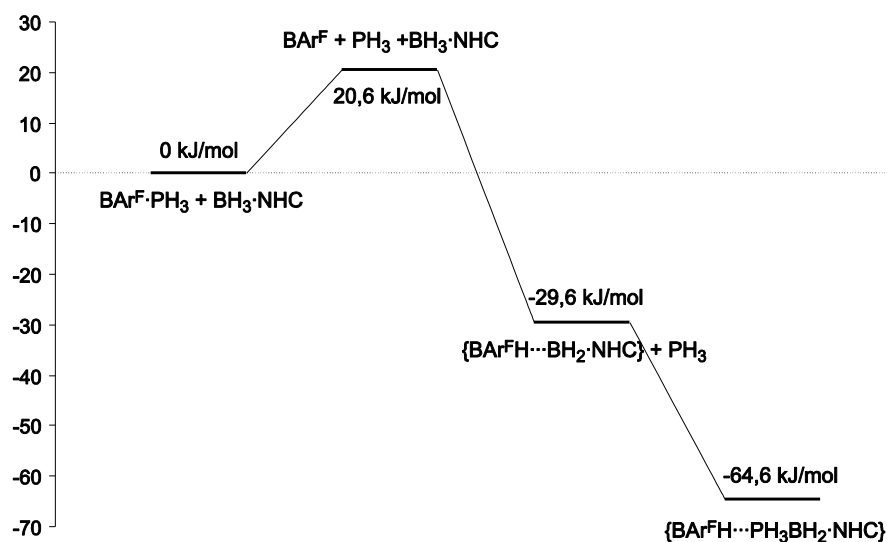


Abbildung 24: Änderung der Energie des Systems $\text{BAr}^{\text{F}}\cdot\text{PH}_3 + \text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ ($\text{BAr}^{\text{F}} = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $\text{NHC} = \text{NHC}^{\text{Me}}$).

Vergleicht man die berechneten Reaktionsenergien der Reaktionen (1) und (2) (Tab. 5), so ist die Bildung eines LS/LB-stabilisierten Phosphanylborans durch Wasserstoffeliminierung minimal begünstigt gegenüber der Bildung eines $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}][\text{PH}_3\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}]$ Ionenpaares. Beide Reaktionen sind exotherm, und weisen nur einen Unterschied von 10 kJmol^{-1} in ihrer

Standardreaktionsenergie auf. Allerdings wurden Gasphasenreaktionen berechnet, so dass Lösungsmiteleinflüsse hier unberücksichtigt bleiben.

Die Dissoziation von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und PH_3 (Reaktion (3), Tab. 5) stellt eine Aktivierungsbarriere von $20,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ dar (Abbildung 24). Diese Energie wird zum B–P-Bindungsbruch benötigt. Die folgende Hydridabstraktion (Reaktion (4)) durch ein freies $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Molekül unter Ausbildung des Ionenpaares $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}][\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}]$ ist energetisch deutlich durch den Gewinn an Reaktionsenergie von $50,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ begünstigt. Dieser Schritt kompensiert die Aktivierungsbarriere und stabilisiert das System zusätzlich um $29,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Abbildung 24). Auch die anschließende Stabilisierung des Boreniumkations im $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}][\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}]$ Kontaktenpaar durch ein Molekül PH_3 (Reaktion (5), Tab. 5) ist mit einem Energiegewinn von $35,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ verbunden. Die Reaktion $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{PH}_3 + \text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ wird insgesamt durch den Gewinn von $64,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei der Bildung von **11** stabilisiert.

In Abbildung 25 ist die Änderung der Energie der einzelnen Teilschritte der Reaktion $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{PH}_3 + \text{BH}_3\cdot\text{NMe}_3$ dargestellt (Teilreaktionen (6) bis (9)). Man erkennt, dass die $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{PH}_3$ Dissoziationsenergie von $20,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ nicht durch die Bildung eines $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}][\text{PH}_3\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3]$ Ionenpaares aufgebracht werden kann. Vielmehr muss für die Bildung des entsprechenden NMe_3 -stabilisierten Kontaktenpaars $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}][\text{PH}_3\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3]$ (Reaktionen (6), Tab. 5) Energie aufgewendet werden ($8,9 \text{ kJ mol}^{-1}$).

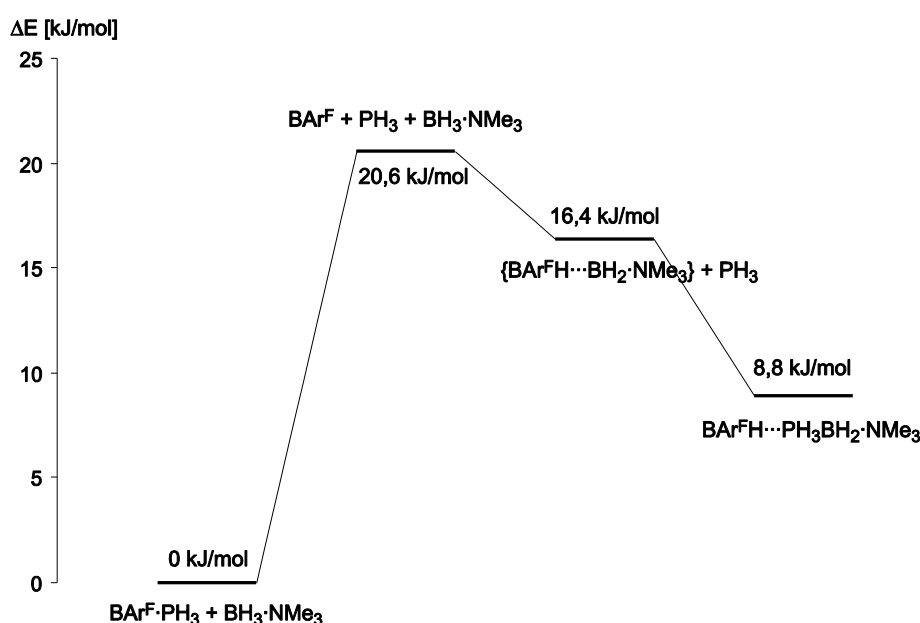


Abbildung 25: Änderung der Energie des Systems $\text{BAr}^{\text{F}}\cdot\text{PH}_3 + \text{BH}_3\cdot\text{NMe}_3$ ($\text{BAr}^{\text{F}} = (\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$).

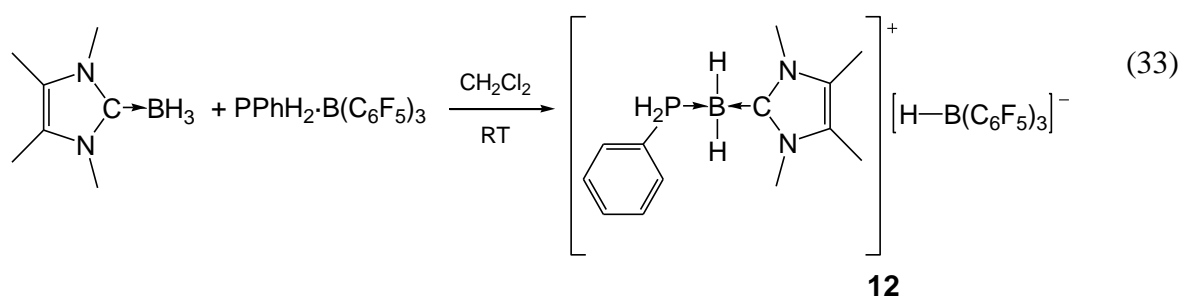
Die entsprechende H₂-Eliminierungsreaktion zum LS/LB-stabilisierten Phosphanylboran, (Reaktion (7), Tab. 5) zeigt eine leichte energetische Begünstigung ($-26,6 \text{ kJmol}^{-1}$), obwohl die Reaktion experimentell nicht nachgewiesen werden konnte (Gl. (23)).

Die Bildung des Ionenpaares $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}][\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3]$ aus der Reaktion von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mit $\text{BH}_3\cdot\text{NMe}_3$ (Reaktion (8), Tab. 5) ist fast thermoneutral, und auch die Stabilisierung dieses hypothetischen Ionenpaares mit PH_3 (Reaktion (9), Tab. 5) ist thermodynamisch nur schwach begünstigt mit einer Standardreaktionsenergie von $-7,6 \text{ kJmol}^{-1}$.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Wahl der Lewis-Base einen entscheidenden Einfluss auf den Reaktionsverlauf zwischen LS-Phosphan und LB-Boran hat. Während bei der Verwendung von NHC^{Me} als Lewis-Base das ionische Reaktionsprodukt $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^- [\text{PH}_3\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}]^+$ energetisch begünstigt ist, und spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, zeigen die berechneten Reaktionen mit NMe_3 als Lewis-Base, dass die Bildung ionischer Verbindungen energetisch ungünstig sind. Eine mögliche Erklärung für dieses unterschiedliche Verhalten könnte die zusätzliche Resonanzstabilisierung der positiven Ladung sein, die NHC^{Me} als Lewis-Base im Gegensatz zu NMe_3 bietet (vgl. Abbildung 23).

3.4.3 Reaktion von $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ mit $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{PPhH}_2$

Bei der Reaktion von $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ mit $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{PPhH}_2$ in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur entsteht ein farbloses Öl (Verbindung **12**), welches nach entfernen des Lösungsmittels spektroskopisch untersucht wurde (Gl. (33)). **12** ist in CH_2Cl_2 oder THF löslich und nicht mischbar mit unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Hexan oder Toluol.



Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **12** erkennt man ein breites Singulett bei $\delta = -57,9 \text{ ppm}$. Die Breite des Signals stammt von der Kopplung des Phosphorkerns mit einem direkt benachbarten Boratom, eine $^1J_{\text{P,B}}$ -Kopplungskonstante kann nicht aus dem Spektrum abgelesen werden, weil das Signal zu schlecht aufgelöst ist. Nimmt man ein ^1H -gekoppeltes

^{31}P -NMR-Spektrum auf, so spaltet das Signal weiter in ein Triplett mit einer $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 398 Hz auf. Dies zeigt das Vorliegen einer PH_2 -Gruppe an (Abbildung 26). Diese PH_2 -Gruppe kann auch im ^1H -NMR-Spektrum als Dublett von Triplett bei $\delta = 5,79$ ppm detektiert werden, man misst hier ebenfalls eine $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 398 Hz. Aus der Kopplung mit den Protonen der benachbarten BH_2 -Gruppe resultiert die Feinaufspaltung in ein Triplett ($^3J_{\text{H,H}} = 7,5$ Hz). Die Methylgruppen der NHC^{Me} -Gruppe zeigen je ein Singulett mit einer chemische Verschiebung von 2,16 ppm (für die Methylgruppen an C4 und C5) und von 3,6 ppm (für die Methylgruppen an den Stickstoffatomen). Des Weiteren sind drei teilweise überlagerte Multipletts im aromatischen Bereich zu erkennen, die einer Phenylgruppe zuzuordnen sind. Die Integration dieser Signale stimmt mit dem Strukturvorschlag des Kations in Verbindung **12** überein. Protonen die an ein Boratom gebunden sind (BH_2 im Kation oder BH im Anion) konnten im ^1H -NMR-Spektrum nicht aufgelöst werden.

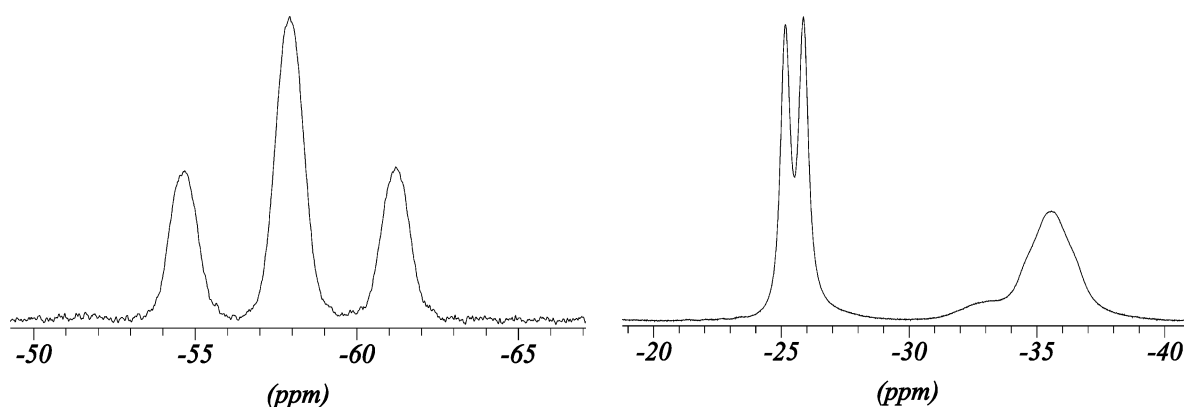


Abbildung 26: links: Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum von **12** in CD_2Cl_2 , rechts: Ausschnitt aus dem ^{11}B -NMR-Spektrum von **12** in CD_2Cl_2 . Beide Spektren wurden bei 25 °C aufgenommen.

Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erkennt man zwei breite Singuletts bei $\delta = -25,5$ ppm und bei $\delta = -35,5$ ppm, wobei das Signal bei $-25,5$ ppm dem Boratom des $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$ Anions zugeordnet werden kann, wenn man mit den spektroskopischen Daten von *Santini* vergleicht ($\delta = -23,6$ ppm).^[105] Der Vergleich der $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signallage des Boratoms der $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$ Anionen der Verbindungen **13** (vgl. Abschnitt 3.4.4) ($\delta = -25,6$ ppm) und **11** ($\delta = -25,6$ ppm) zeigt keine signifikanten Unterschiede in der chemischen Verschiebung. Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **12** zeigt die Aufspaltung des Anionensignals in ein Dublett, was die nun aufgelöste Kopplung des Borkerns zum Wasserstoffkern ($^1J_{\text{B,H}} = 92$ Hz) aufzeigt. Das Signal der BH_2 -Gruppe des Kations $[\text{PhH}_2\text{P}\cdot\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}]^+$ verbreitert sich nur, eine

Aufspaltung der Kopplung zu den Kernen der Protonen, oder gar zum benachbarten Phosphorkern ist nicht zu erkennen (siehe Abbildung 26). Die von *Martin et al.* synthetisierten cyclischen Boranderivate der Bis(diphenylphosphino)alkane $[\{\text{Ph}_2\text{P}\}_2(\text{CH}_2)_x\text{BH}_2]^+\Gamma^-$ ($x = 2,3$) zeigen im ^{11}B -NMR-Spektrum Signale bei $\delta = -52,6$ ppm ($x = 2$) und $\delta = -54,63$ ppm ($x = 3$), was verglichen mit dem BH_2 -Signal von **12** ($\delta = -35,5$ ppm) etwas verschoben ist. Besser lassen sich die ^{11}B -NMR-Daten von **11** mit dem unterschiedlich substituierten Boroniumsalz $[\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BH}_2\cdot\text{PPh}_3]^+ [\text{PF}_6]^-$ vergleichen, welches eine ^{11}B -NMR-Resonanz bei $\delta = -29,1$ ppm aufweist.^[107] Generell führt eine höhere kationische Ladung am Boratom und eine geringere elektronische Stabilisierung derselben zu einer tieffeldverschobenen Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum (Entschirmung des Boratoms).^[113]

Im ^{19}F -NMR-Spektrum von **12** detektiert man die *ortho*- ($\delta = -133,7$ ppm), *meta*- ($\delta = -167,3$ ppm) und *para*-ständigen Fluoratome ($\delta = -164,3$ ppm) bei typischen Verschiebungen der $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ Gruppe mit einem vierfach koordinierten Boratom.

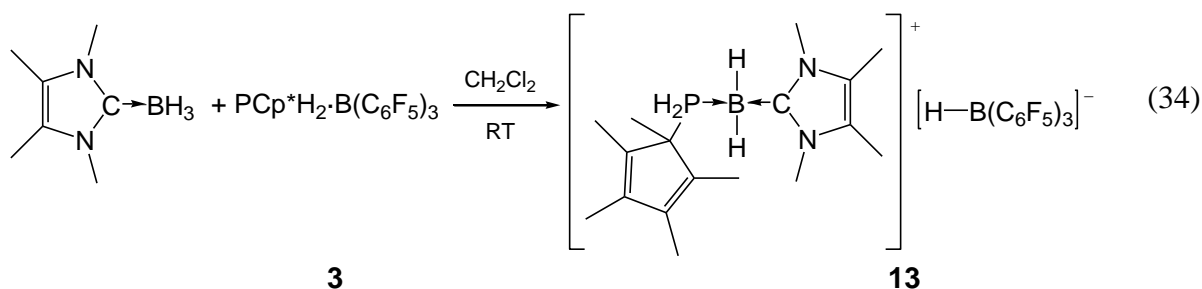
Zur vollständigen Charakterisierung wurde von **12** noch ein $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen, in welchem sämtliche Kohlenstoffatome von **12** detektiert zugeordnet werden konnten (siehe Experimenteller Teil).

Von **12** wurde ein ESI-Massenspektrum aufgenommen, in welchem der Molekülionenpeak des Anions bei $m/z = 513$ der einzige Peak im Anionenspektrums ist. Im Kationenspektrum ist neben dem Molekülionenpeak des Kations (12 %) eine weitere kationische Verbindung der Zusammensetzung $[\text{PPhH}(\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}})_2]^+$ mit 100 % Intensität zu detektieren, welche ein Isotopenmuster aufweist, das auf zwei Boratome in diesem Molekül schließen lässt. Außerdem detektiert man noch einen Peak bei $m/z = 137$ mit 51 %, der dem $[\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}]^+$ -Kation zugeordnet werden kann, und das protonierte NHC^{Me} -Carben ($[\text{NHC}^{\text{Me}}+\text{H}]^+$) als Abbauprodukt mit 13 % Intensität.

Im IR-Spektrum erkennt man zwei B–H-Valenzschwingungen bei 2401 cm^{-1} und 2446 cm^{-1} und zwei P–H-Valenzschwingung bei 2189 cm^{-1} und 2302 cm^{-1} . Die Lage der Banden der B–H-Valenzschwingungen sind fast identisch mit der Lage der B–H-Banden, die für die Boroniumsalze $[\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BH}_2\cdot\text{PMe}_2\text{Ph}]^+ [\text{PF}_6]^-$ ($\nu_{\text{B-H}} = 2405\text{ cm}^{-1}$ und 2442 cm^{-1}) und $[\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BH}_2\cdot\text{PPh}_3]^+ [\text{PF}_6]^-$ ($\nu_{\text{B-H}} = 2400\text{ cm}^{-1}$ und 2443 cm^{-1})^[107] gefunden wurden. Auch sind sie, verglichen mit den B–H-Banden des LS/LB-stabilisierten Phosphanylborans **8** (2398 cm^{-1} und 2428 cm^{-1}) deutlich verschoben. Die B–H-Valenzschwingung des Anions $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$ erkennt man als Schulter bei 2356 cm^{-1} .

3.4.4 Reaktion von $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ mit $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{PCp}^*\text{H}_2$

Wie auch schon bei den Darstellungen der Verbindungen **11** und **12**, wurde die Reaktion von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{PCp}^*\text{H}_2$ und $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erhält **13** als farbloses Öl, welches nur in polaren Lösungsmitteln löslich ist (Gl. (34)). **13** wurde spektroskopisch charakterisiert. Es konnten keine Einkristalle erhalten werden.



Im ^1H -NMR-Spektrum von **13** ist erstmals (vgl. ^1H -NMR-Daten von **11** und **12**, Kapitel 3.4.1 und 3.4.3) das Proton des Anions $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$ bei $\delta = 3,58$ ppm als breites Quartett zu detektieren, mit einer $^1J_{\text{H,B}}$ -Kopplungskonstante von 91 Hz. Das Signal zeigt relativ zu den anderen Signalen von **13** ein Integrationsverhältnis von einem Wasserstoffatom, weswegen es dem Anion und nicht der BH_2 -Gruppe des Kations zugeordnet wurde. Weiter sieht man im Spektrum die Resonanzen der Methylgruppen der NHC^{Me} -Lewis-Base bei $\delta = 2,14$ ppm und $\delta = 3,5$ ppm und die drei Resonanzen des η^1 -gebundenen Cp^* -Substituenten. Die PH_2 -Protonen detektiert man als Dublett von Triplets bei $\delta = 4,69$ ppm. Die Kopplung mit dem benachbarten Phosphorkern erzeugt eine Aufspaltung in ein Dublett mit einer $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 374 Hz, die Feinaufspaltung in Triplets wird durch die Kopplung mit den am Boratom lokalisierten Protonen erzeugt, hier detektiert man eine $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstante von 7 Hz.

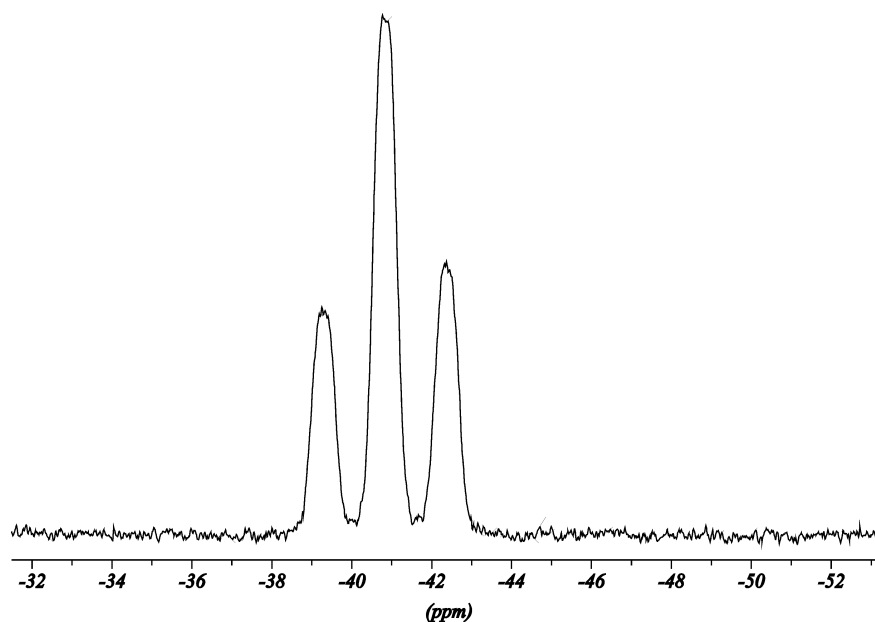


Abbildung 27: Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum von **13** in CD_2Cl_2 bei 25 °C.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **13** (Abbildung 27) zeigt ein Triplet bei $\delta = -40,8$ ppm der PH_2 -Einheit mit einer $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 374 Hz, und im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektiert man ein Singulett an dieser Stelle.

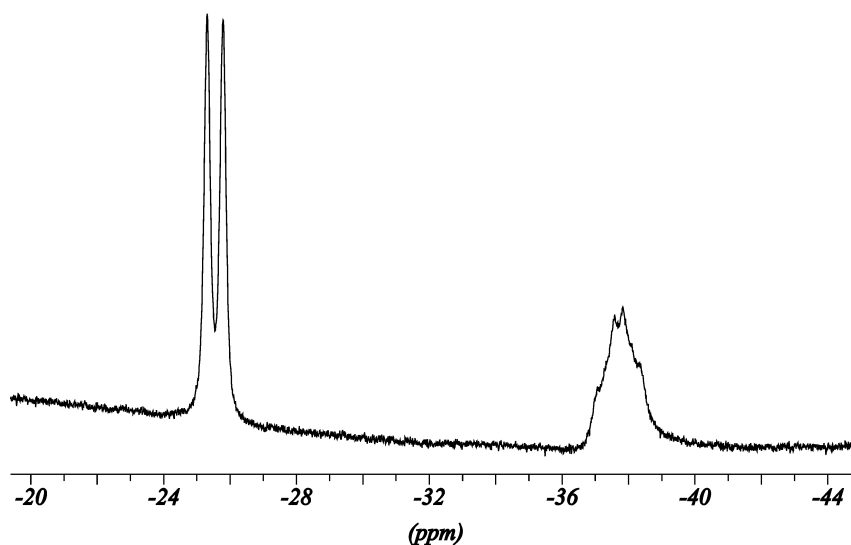


Abbildung 28: Ausschnitt aus dem ^{11}B -NMR-Spektrum von **13** in CD_2Cl_2 bei 25 °C.

Man detektiert das $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$ Anion von **13** im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als breites Singulett bei $-25,6$ ppm, und im ^{11}B -NMR-Spektrum als breites Dublett (Abbildung 28). Die Kopplung des Borkerns mit dem Kern des benachbarten Protons führt zu der beobachteten Aufspaltung des Signals mit einer $^1J_{\text{B,H}}$ -Kopplungskonstante von 90 Hz.

Die BH_2 -Einheit ist im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als breites Dublett bei $\delta = -37,8$ ppm zu erkennen, die Aufspaltung im protonenentkoppelten Spektrum stammt von der Kopplung mit

dem benachbarten Phosphorkern, und weist eine Kopplungskonstante von 48 Hz auf. Im ^{11}B -NMR-Spektrum verbreitert sich das Signal der BH_2 -Gruppe bei $-37,8$ ppm weiter und die Kopplung zu den Wasserstoffkernen kann nicht mehr aufgelöst werden, das Signal lässt allerdings in seiner Form ein Dublett von Triplets erahnen (Abbildung 28). Die Signallage entspricht der in **11** gefundenen ($\delta = -37,7$ ppm).

Im ^{19}F -NMR-Spektrum konnten die Signale den *ortho*- ($\delta = -133,8$ ppm), *meta*- ($\delta = -167,4$ ppm) und den *para*-ständigen Fluoratomen ($\delta = -164,4$ ppm) zugeordnet werden. Diese stimmen mit den Signalen überein, die in **11** und **12** für $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$ gefunden wurden.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **13** konnten Signale für alle Kohlenstoffatome außer dem Carben-Kohlenstoffatom (C_{NHC}) detektiert und zugeordnet werden.

Das ESI-Massenspektrum von **13** zeigt im Anionenspektrum als einzigen Peak das $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$ Anion bei $m/z = 513$. Im Kationenspektrum detektiert man neben dem Abbauprodukt $[\text{NHC}^{\text{Me}} + \text{H}]^+$ das Molekülkation als intensivsten Peak bei $m/z = 305$. Daneben ist wieder ein Peak bei $m/z = 441$ zu sehen mit einer Isotopenverteilung, die auf zwei Boratome schließen lässt, und einer Zusammensetzung von $[\text{HCp}^*\text{P}(\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}})_2]^+$ entsprechen würde, dies soll noch eingehender in Abschnitt 3.4.5 untersucht werden.

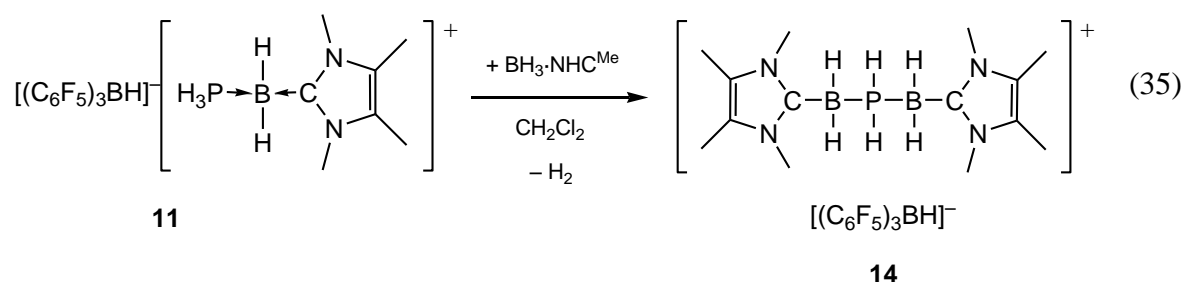
Im IR-Spektrum von **13** sind die zwei B–H-Banden bei 2380 cm^{-1} und 2445 cm^{-1} für das $[\text{PH}_2\text{Cp}^*\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}]^+$ -Kation und als Schulter bei 2340 cm^{-1} die B–H-Valenzschwingung des $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$ -Anions zu erkennen. Die P–H-Banden detektiert man bei 2171 cm^{-1} bzw. 2279 cm^{-1} .

3.4.5 Die Umsetzungen von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$ $[\text{PH}_2\text{RBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}]^+$ (**11**: R = H, **13**: R = Cp*) mit einem Äquivalent $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$

In den ESI-Massenspektren der Kationen der Verbindungen **11** – **13** wurden Peaks detektiert, deren Isotopenverteilung auf die Anwesenheit von zwei Boratomen im Molekülkation schließen lassen, und deren Zusammensetzung der Formel $[\text{PHR}(\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}})_2]^+$ (**11**: R = H, **12**: R = Ph, **13**: R = Cp*) entspricht. Deshalb wurde im Folgenden **11** bzw. **13** mit $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ zur Reaktion gebracht.

3.4.5.1 Die Reaktion von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^- [\text{PH}_3\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}]^+$ (**11**) mit $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$

Es wurde versucht, die in den ESI-Massenspektren von **11** und **13** detektierten Verbindungen der Zusammensetzung $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^- [\text{PH}_2(\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}})_2]^+$ und $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^- [\text{PHCp}^*(\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}})_2]^+$ gezielt darzustellen. Für die Synthese von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^- [\text{PH}_2(\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}})_2]^+$ wurde Verbindung **11** *in situ* hergestellt und mit einem Äquivalent $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ bei Raumtemperatur versetzt (Gl. (35)). Eine einsetzende Gasentwicklung konnte beobachtet werden.



Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel (CH_2Cl_2) unter vermindertem Druck entfernt. Man erhält ein farbloses Öl (**14**) welches spektroskopisch untersucht wurde. Alle Versuche, Verbindung **14** auszukristallisieren, schlugen fehl. Im Gegensatz zu Verbindung **11** ist **14** auch mäßig in unpolaren Lösungsmitteln löslich.

Es wurde ein ^1H -NMR-Spektrum von **14** aufgenommen, in dem man neben den Signalen der Methylgruppen am NHC^{Me} ($\delta = 2,14$ ppm und $\delta = 3,58$ ppm) ein Dublett von Quintetts bei $\delta = 3,24$ ppm detektiert, das der Resonanz der beiden PH-Protonen zugeordnet werden kann. Die $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante beträgt 328 Hz und ist damit um 75 Hz kleiner als die $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von **11** (403 Hz), was eine Erniedrigung des s-Charakters der P–H-Bindung bedeutet. Des Weiteren kann man die $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplung der PH-Protonen zu den vier Protonen, die an den beiden benachbarten Boratomen lokalisiert sind, aus der Feinaufspaltung des Dubletts in ein Quintett mit 8 Hz ablesen. Die Protonen der BH_2 -Gruppen und des Anions konnten nicht lokalisiert werden. Die Integration der Signale im ^1H -NMR-Spektrum bestätigt die Zusammensetzung des Kations.

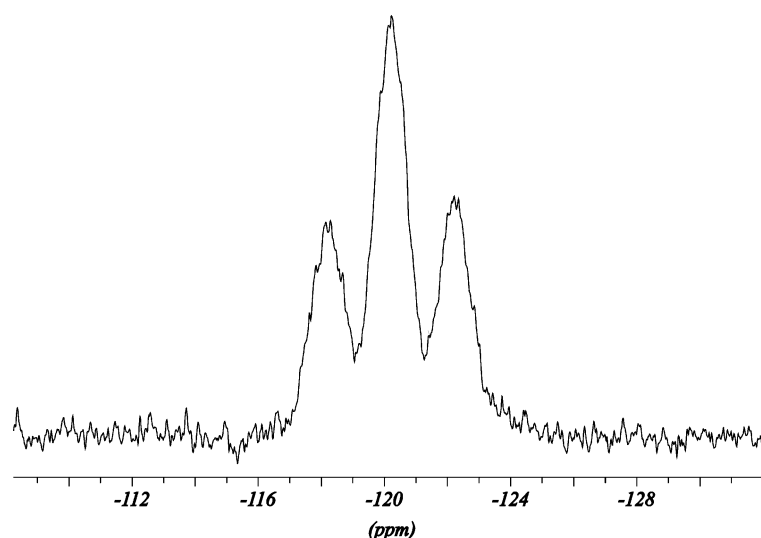


Abbildung 29: Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum von **14** in CD_2Cl_2 bei 25 °C.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **14** zeigt als einziges Signal ein breites Singulett bei $\delta = -119,7$ ppm. Im ^{31}P -NMR-Spektrum spaltet die Resonanz in ein breites Triplett mit einer $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 328 Hz auf (Abbildung 29). Dieses Spektrum bestätigt, dass nur noch zwei Wasserstoffe am Phosphoratom gebunden sind.

Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **14** zeigt zwei breite Signale bei $\delta = -24,9$ ppm und $\delta = -35,9$ ppm. Im ^{11}B -NMR-Spektrum spaltet das Signal bei $\delta = -24,9$ ppm in ein Dublett ($^1J_{\text{B,H}} = 92$ Hz) auf, und ist somit dem Anion $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$ zuzuordnen, während sich das Signal bei $\delta = -35,9$ ppm stark verbreitert. Dieses Signal stellt die Resonanz der beiden BH_2 -Gruppen im $[\text{PH}_2(\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}})_2]^+$ -Kation dar (siehe Abbildung 30).

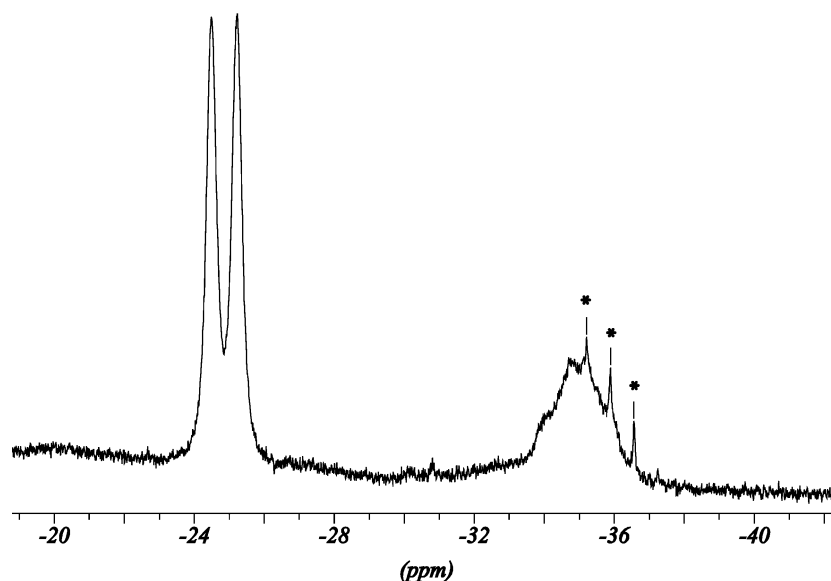


Abbildung 30: Ausschnitt aus dem ^{11}B -NMR-Spektrum von **14** in d_8 -THF bei 25 °C. Verunreinigungen sind mit * gekennzeichnet.

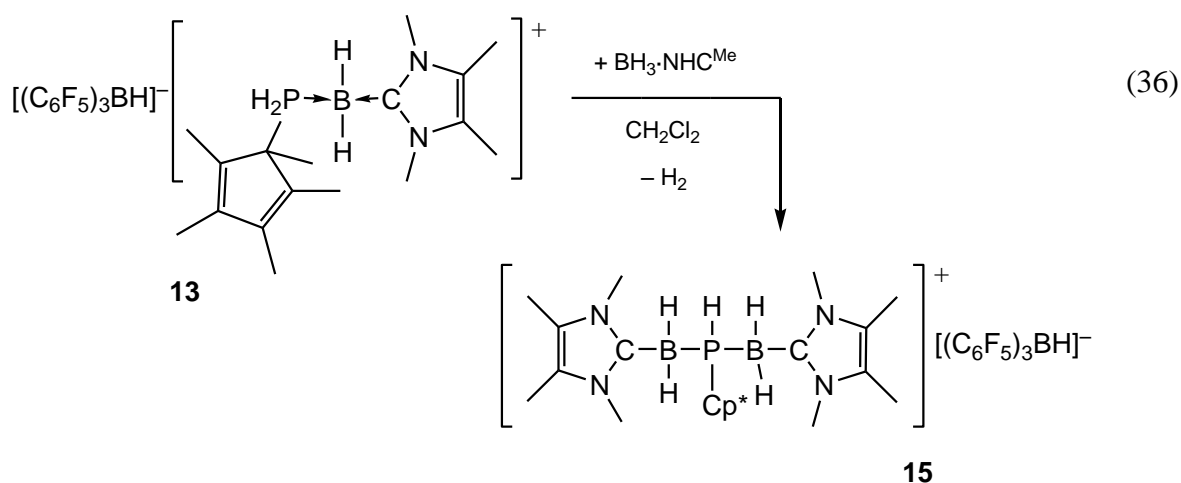
Im ESI-Massenspektrum konnte das Molekülionenpeak als einziger Peak im Kationenspektrum bei $m/z = 307$ detektiert werden, und auch das Molekül-anion wurde als einziger Peak im Anionenspektrum detektiert.

Das IR-Spektrum von **14** zeigt die Bande der B–H-Schwingung des Anions bei 2360 cm^{-1} . Die B–H- bzw. P–H-Valenzschwingungen des Kations erkennt man bei 2399 cm^{-1} und 2425 cm^{-1} bzw. 2217 cm^{-1} und 2272 cm^{-1} .

In Zusammenarbeit mit *Alexey Y. Timoshkin* wurde daraufhin die Standardreaktionsenergie [kJ mol^{-1}] der Gasphasenreaktion zwischen einem $[\text{PH}_3\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}]^+$ Kation (**11**) und einem $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ Molekül unter H_2 -Eliminierung und Bildung des $[\text{PH}_2(\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}})_2]^+$ Kations (**14**) berechnet (298 K, B3LYP/6-31G*). Die durchgeführte DFT-Rechnung dieser Reaktion ergab, dass diese energetisch äußerst begünstigt sein sollte ($\Delta_{\text{RE}} = -121,0\text{ kJ mol}^{-1}$).^[112]

3.4.5.2 Die Reaktion von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^- [\text{PH}_2\text{Cp}^*\text{BH}_2\cdot\text{NHC}]^+$ (**13**) mit $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$

Um die Verbindung $[\text{PHCp}^*(\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}})_2]^+ [(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$ zu synthetisieren, wurde $[\text{PHCp}^*\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}]^+ [(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$ *in situ* in CH_2Cl_2 dargestellt und mit einem Äquivalent $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ versetzt. Es setzte sofort eine Gasentwicklung ein. Als diese beendet war, wurde die Reaktionslösung weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, und es konnte die Verbindung **15** als farbloses Öl erhalten werden (Gl. (36)).



Von Verbindung **15** wurde ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Neben den Signalen der Methylgruppen der NHC^{Me} -Gruppen ($\delta = 1,42\text{ ppm}$ und $\delta = 3,01\text{ ppm}$) konnten auch die

Signale des Cp*-Substituenten zugeordnet werden. Das Proton am Phosphoratom ergibt als Signal ein Dublett von Triplets bei $\delta = 3,78$ ppm. Die Aufspaltung in ein Dublett wird durch die Kopplung mit dem Phosphorkern verursacht und weist eine $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 319 Hz auf, was 55 Hz kleiner ist als der Wert der entsprechenden Kopplungskonstante in der Ausgangsverbindung **13** ($^1J_{\text{P,H}} = 374$ Hz). Die Feinaufspaltung des Signals, die durch die Kopplung mit den vier an den benachbarten Boratomen lokalisierten Protonen hervorgerufen wird, sollte eigentlich als Quintett detektierbar sein, wird im Spektrum jedoch lediglich als ein breites Triplett aufgelöst. Man misst für das Triplett eine $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstante von 7 Hz. Die Integration der Signalintensitäten bestätigte die Zusammensetzung des Kations. Es konnten im Spektrum keine B–H-Signale zugeordnet werden.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **15** zeigt als einziges Signal ein breites Dublett bei $\delta = -47,1$ ppm (Abbildung 31) mit einer $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 319 Hz, welches im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als breites Singulett detektiert wird.

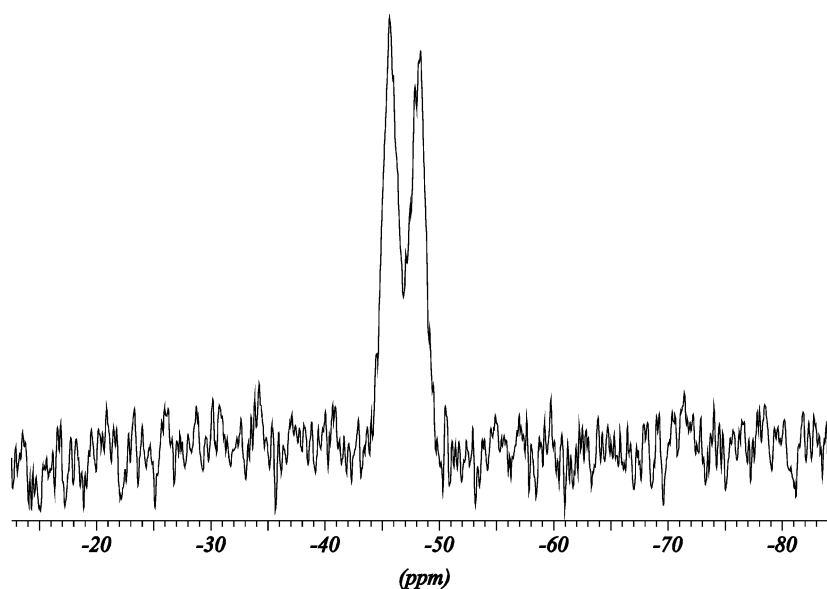


Abbildung 31: Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum von **15** in C_6D_6 bei 25 °C.

Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektiert man ein Signal bei $-24,2$ ppm für das Anion $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$, welches im ^{11}B -NMR-Spektrum in ein breites Dublett mit einer $^1J_{\text{B,H}}$ -Kopplungskonstante von 88 Hz aufspaltet. Die BH_2 -Gruppen erscheinen im ^{11}B -NMR-Spektrum als breites Signal bei $\delta = -34,4$ ppm. Eine $^1J_{\text{B,H}}$ -Kopplung kann nicht aufgelöst werden (Abbildung 32).

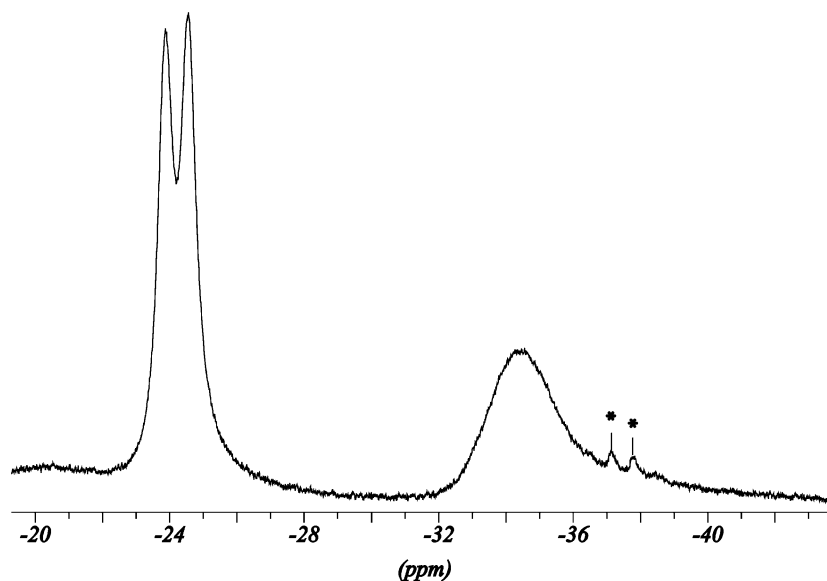


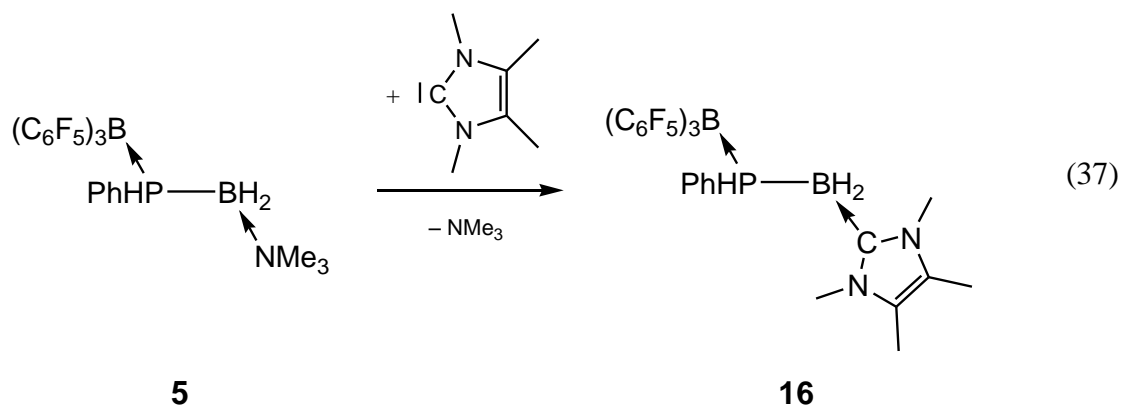
Abbildung 32: Ausschnitt aus dem ^{11}B -NMR-Spektrum von **15** in C_6D_6 bei $25\text{ }^\circ\text{C}$. Verunreinigungen sind mit * gekennzeichnet.

Von Verbindung **15** wurde ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen, bei welchem die Fluoratome des $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$ Anions detektiert werden konnten (*ortho*-Fluoratome: $\delta = -135,6\text{ ppm}$, *meta*-Fluoratome: $\delta = -165,6\text{ ppm}$, *para*-Fluoratome: $\delta = -162,0\text{ ppm}$).

Im IR-Spektrum von **15** detektiert man neben dem Signal des Anions bei 2326 cm^{-1} die Banden der B–H-Schwingungen des Kations (2275 cm^{-1} und 2345 cm^{-1}) sowie eine P–H-Valenzschwingung bei 2219 cm^{-1} .

3.4.6 Die Bildung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{PPhHBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ (**16**) aus **5**

Da, wie im Kapitel 3.4.5 beschrieben, der Versuch fehlschlug, NHC^{Me} -substituierte LS/LB-stabilisierte Phosphanylborane zu synthetisieren und stattdessen ionische Verbindungen erhalten wurden, wurde versucht, durch die Substitution der Lewis-Base zu den gewünschten Verbindungen zu gelangen. Dazu wurde Verbindung **5** mit einem Äquivalent NHC^{Me} versetzt (Gl. (37)). Dass N-Heterocyclische Carbene NMe_3 aus ihren Addukten verdrängen können, fanden bereits *Jones et al.*, der diesen Ligandenaustausch als elegante Synthesemethode zur Darstellung von $\text{H}_3\text{E}\cdot\text{NHC}^{i\text{-Pr}}$ ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$, $\text{NHC}^{i\text{-Pr}} = 1,3\text{-Diisopropyl-4,5-Dimethylimidazol-2-yliden}$) nutzte.^[84]



Verbindung **5** reagiert bei Zugabe von NHC^{Me} unter dem Verlust der NMe_3 -Gruppe zu Verbindung **16**, welche nun das NHC^{Me} als Lewis-Base enthält (Gl. (37)). Führt man die Reaktion in Toluol durch, so erhält man **16** durch Überschichten mit *n*-Hexan in Form farbloser Kristalle in mäßiger Ausbeute.

Man findet im ^1H -NMR-Spektrum von **16** außer den beiden Singulets der unterschiedlichen Methylgruppen am NHC^{Me} die Protonen des Phenylsubstituenten im aromatischen Bereich und ein Dublett für das Proton, das mit seinem direkten Nachbar, dem Phosphoratom koppelt. Die $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante (351 Hz) sowie die Lage dieses Dubletts ($\delta = 5,66$ ppm) sind den für Verbindung **5** gefundenen Werten recht ähnlich ($\delta = 5,44$ ppm, d, $^1J_{\text{P,H}} = 353$ Hz).

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **16** detektiert man ein Singulett bei $\delta = -43,8$ ppm. Das Signal spaltet im ^{31}P -NMR-Spektrum in ein Dublett auf ($^1J_{\text{P,H}} = 351$ Hz).

Die Einflüsse der unterschiedlichen Basen in **16** und **5** machen sich im ^{11}B -NMR-Spektrum bemerkbar. Abgesehen davon, dass in beiden Fällen aufgrund der großen Signalbreite keine Aufspaltung der Kopplung der BH_2 -Gruppe mit den benachbarten Phosphor- oder Wasserstoffkernen detektiert werden kann, sind die Resonanzen des BH_2 -Boratoms im Vergleich der Verbindung **16** und der Ausgangsverbindung **5** deutlich voneinander verschoben. Während man für **16** im ^{11}B -NMR-Spektrum ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -33,2$ ppm erkennt, zeigt das Spektrum von **5** die Resonanz des BH_2 -Boratoms bei $\delta = -10,8$ ppm. Zum Vergleich detektiert man im ^{11}B -NMR-Spektrum der Verbindung $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{NHC}^{\text{Me}}$ ein Borsignal bei -35 ppm.^[83] Das Boratom des Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)$ kann in beiden Fällen bei sehr ähnlicher Verschiebung detektiert werden (**16**: $\delta = -14,4$ ppm, **5**: $\delta = -14,6$ ppm).

Im ESI-Massenspektrum von **16** lässt sich der Molekülionenpeak detektieren, allerdings im Kationenspektrum als Adduktion mit dem Ammoniumkation des Puffers (Ammoniumacetat). Das IR-Spektrum zeigt die beiden B–H-Valenzschwingungen im typischen Bereich

(2460 cm^{-1} und 2419 cm^{-1}) und eine P–H-Streckschwingung bei 2316 cm^{-1} . Die Resonanzen für die *ortho*-, *meta*- und *para*-ständigen Fluoratome der Lewis-Säure im ^{19}F -NMR-Spektrum sind fast identisch mit den für **5** gefundenen Signalen.

3.4.6.1 Die Molekülstruktur von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{PPhHBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ (**16**)

Wie schon bei der Synthese erwähnt, erhält man **16** in kristalliner Form (Prismen) durch starkes Aufkonzentrieren der Reaktionslösung in Toluol und anschließendes Überschichten mit *n*-Hexan. Nach Lagerung bei $4\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert **16** in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$, und wie schon bei den vorangegangenen Festkörperstrukturen von **5** – **9** findet man beide Enantiomere in der Elementarzelle von **16**. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 33 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel befinden sich in der Legende darunter.

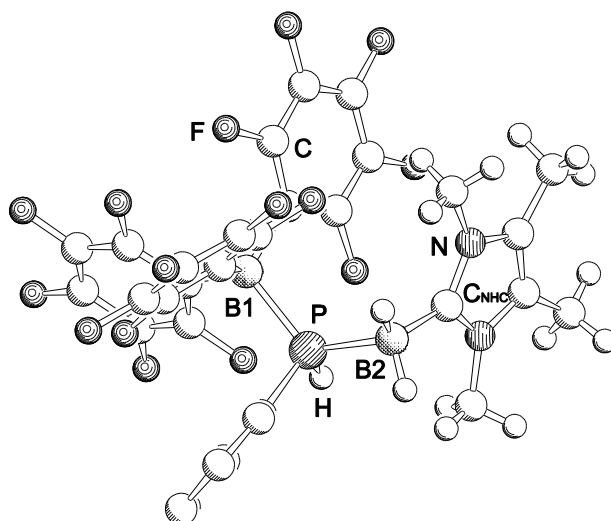


Abbildung 33: Molekülstruktur von **16** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel: $\text{B1-P} = 2,035(2)\text{ \AA}$, $\text{P-B2} = 1,979(2)\text{ \AA}$, $\text{B2-C}_{\text{NHC}} = 1,607(3)\text{ \AA}$, $\text{C}_{\text{NHC}}-\text{N} = 1,353(2)\text{ \AA}$, $\text{B1-P-B2} = 119,54(8)^\circ$, $\text{P-B2-C}_{\text{NHC}} = 110,1(1)^\circ$, $\text{N-C}_{\text{NHC}}-\text{N} = 105,2(2)^\circ$, Torsionswinkel: $\text{B1-P-B2-C}_{\text{NHC}} = 80,2(4)^\circ$. Der besseren Übersicht wegen sind die Protonen des Phenylsubstituenten weggelassen worden.

Im Kristall ist ein fehlgeordnetes Lösungsmittelmolekül enthalten. Da beide verwendeten Lösungsmittel, Toluol und *n*-Hexan, die gleiche Elektronenzahl aufweisen, ist eine zweifelsfreie Zuordnung nicht möglich. Die Elektronendichte ist durch eine Anhäufung von C-Atomen berücksichtigt worden. Auf ein Produktmolekül kommt ein halbes

Lösungsmittelmolekül, das in allen Parametern, bei denen die Zahl und Art der vorhandenen Atome eine Rolle spielt, berücksichtigt wurde.

Das zentrale PPh-BH_2 Fragment wird von der Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ am Phosphor und vom NHC^{Me} -Carben am Boratom koordiniert. Das Phosphor- wie auch das Boratom sind dabei vierfach koordiniert, und verzerrt tetraedrisch umgeben. Verbindung **16** nimmt eine gestaffelte Konformation ein. Auffällig ist, dass im Vergleich zu den Verbindungen **5** – **7**, die durch NMe_3 als Lewis-Base stabilisiert wurden, und die eine antiperiplanare Stellung von Lewis-Säure und -Base zeigen, man in **16** eine *gauche*-Konformation sieht, in der Lewis-Säure und -Base synclinal stehen (Abbildung 34). Diese *gauche*-Konformation kann auch in Verbindung **8** beobachtet werden. Der Torsionswinkel $\text{B1-P-B2-C}_{\text{NHC}}$ beträgt $80,21(40)^\circ$.

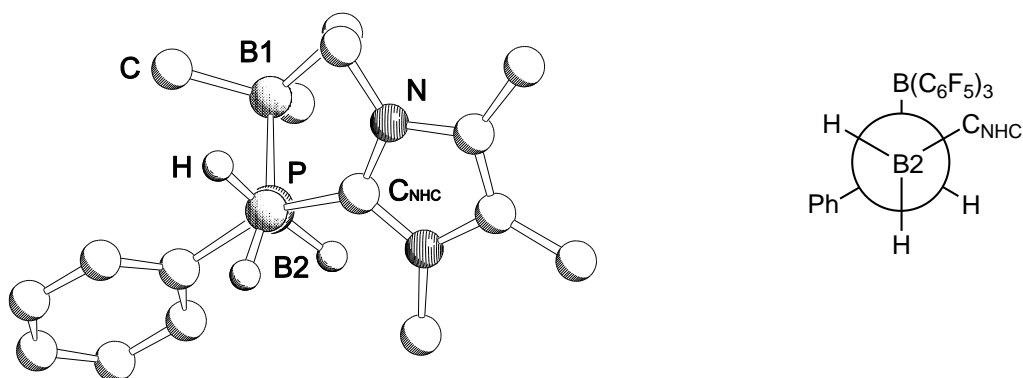


Abbildung 34: Darstellung der Konformation in **16** mit Blick entlang der B2-P Bindungsachse. Links: Molekülstruktur. Der besseren Übersicht wegen wurden die perfluorierten Phenylringe der LS auf ihr *ipso*-Kohlenstoffatom reduziert, und die Protonen der Methyl- und Phenylgruppen weggelassen. Rechts: Newmanprojektion von **16**.

Im Kristallgitter von **16** sind keine π -Wechselwirkungen zwischen perfluorierten und protonierten Phenylringen zu beobachten, so dass diese Wechselwirkungseffekte keine Erklärung für die *gauche*-Konformation bieten.

Man findet in **16** eine zentrale P-B2 -Bindungslänge von $1,979(2) \text{ \AA}$, was fast genau so lang ist, wie die P-B2 -Bindung in **5** ($1,974(3) \text{ \AA}$) oder in **9** ($1,982(4) \text{ \AA}$ und $1,978 \text{ \AA}$). Die dative B1-P -Bindung ist mit $2,035(2) \text{ \AA}$ unwesentlich kürzer als die B-P -Bindungslänge der Ausgangsverbindung $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B-PPhH}_2$ ($2,039 \text{ \AA}$).^[4]

Die Bindungslänge B2-C_{NHC} in **16** entspricht mit $1,607(3) \text{ \AA}$ der B-C_{NHC} -Bindungslänge, die bei **9** mit $1,610(5) \text{ \AA}$ gefunden wurde. Sie ist nur unwesentlich länger als die B-C_{NHC} -Bindungslängen in $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ (2 Moleküle in der Elementarzelle ($1,588(4) \text{ \AA}$ bzw. $1,587(4) \text{ \AA}$)). In dem von Kuhn *et al.* strukturell untersuchten 2-Boran-1,3-diethyl-4,5-dimethylimidazolin findet man eine B-C_{NHC} -Bindungslänge von $1,603(3) \text{ \AA}$.^[83]

3.5 Lewis-Base-stabilisierte Phosphanlyl- und Arsanylborane

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, konnte die wasserstoffs substituierte, monomere $\text{PH}_2\text{-BH}_2$ -Stammverbindung bislang nicht nachgewiesen werden. Das freie Elektronenpaar des Phosphors reagiert sofort mit dem leeren p_z -Orbital am Boratom unter Kopf-Schwanz-Oligomerisierung (Kopf-Schwanz Oligomerisierung). Die im eigenen Arbeitskreis entwickelte Idee, monomere Phosphanlylborane und Arsanylborane durch die Koordination einer Lewis-Säure und einer Lewis-Base zu stabilisieren, so dass die reaktiven Zentren des Phosphanlylborans (Arsanylborans) blockiert sind, wurde in den Abschnitten 3.1 bis 3.3 durch die Verwendung von Hauptgruppen Lewis-Säuren und verschiedener Lewis-Basen (NMe_3 und NHC^{Me}) untersucht und erfolgreich angewendet.

Im Rahmen eines gemeinsamen Projektes wurden von *Alexey Y. Timoshkin* (Universität St. Petersburg) in DFT-Berechnungen untersucht, ob zur Stabilisierung der Phosphanlylborane die Blockierung eines reaktiven Zentrums (freies Elektronenpaar am P-Atom oder leeres p_z -Orbital am B-Atom) ausreichend ist. Er berechnete die Standardreaktionsenthalpien der Reaktionen zwischen dem theoretisch existenten Molekül $\text{PH}_2\text{-BH}_2$ mit einer Lewis-Säure ($\text{W(CO)}_5\cdot\text{THF}$) und einer Lewis-Base (NMe_3), und die Reaktionen zwischen $\text{PH}_2\text{-BH}_2$ und entweder einer Lewis-Base oder einer Lewis-Säure^[112] (siehe Tabelle 6).

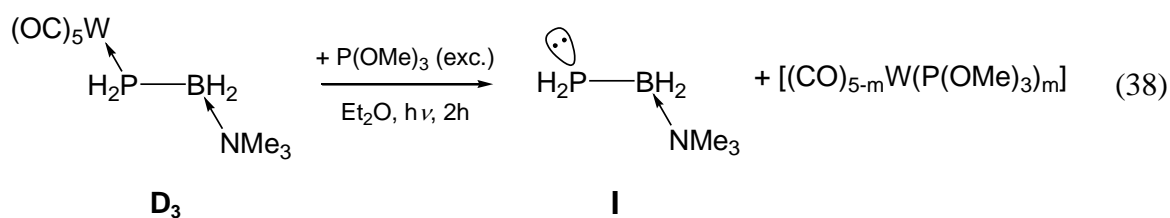
Tabelle 6: Berechnete Standardreaktionsenthalpien [kJmol^{-1}] der Gasphasenreaktionen.^[49]

Reaktion	ΔH_{298}^0
$\text{H}_2\text{P-BH}_2 + \text{NMe}_3 + [(\text{CO})_5\text{W}\cdot\text{THF}] = [(\text{CO})_5\text{W}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3] + \text{THF}$	-159,4
$\text{H}_2\text{P-BH}_2 + \text{NMe}_3 = \text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$	-98,1
$\text{H}_2\text{P-BH}_2 + [(\text{CO})_5\text{W}] = [(\text{CO})_5\text{W}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2]$	-121,2

Wie zu erwarten, ist die Bildung des LS/LB-stabilisierten Phosphanlylborans am stärksten begünstigt, das Molekül wird um $159,4 \text{ kJmol}^{-1}$ stabilisiert. Aber auch die Koordination entweder einer Lewis-Säure oder einer Lewis-Base sollte anhand der Berechnungen die gebildeten Moleküle ausreichend stabilisieren.

Vor kurzem gelang im eigenen Arbeitskreis die Synthese des lediglich mit einer Lewis-Base stabilisierten Phosphanlylborans $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**I**)^[114] durch der Abspaltung der Lewis-Säure W(CO)_5 . Verbindung **D**₃ $[(\text{CO})_5\text{W}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3]$ dient als Ausgangsverbindung und wird in

Anwesenheit eines großen Überschusses an Trimethylphosphit für mehrere Stunden in einer Photolyseapparatur bestrahlt (Gl. (38)).



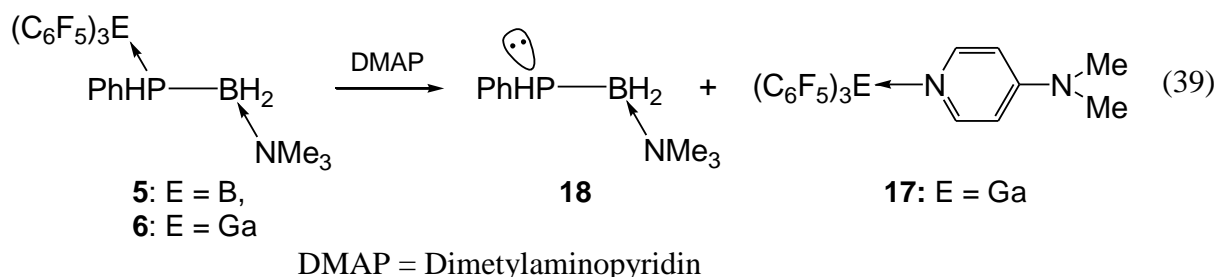
Da man die Lewis-Säure W(CO)_5 nach dem Abspalten nicht mehr in Form von W(CO)_6 regenerieren kann, erweist sich die Reaktion als sehr unwirtschaftlich. Auch ist das Lewis-Base-stabilisierte Phosphanylboran über Reaktion (38) nicht im Grammmaßstab darstellbar. Als weiter nachteilig erwies sich der große Überschuss des giftigen Trimethylphosphits, das sehr geruchsbelästigend ist. Ein effizienterer Zugang zu Lewis-Base-stabilisierten Phosphanylboranen und Arsanylboranen erschien damit als wünschenswert.

Im Folgenden sollen drei unterschiedliche Zugänge zur Darstellung Lewis-Base-stabilsierter Phosphanylborane und Arsanylborane vorgestellt werden. Erstens die Abspaltung der Lewis Säure (Kapitel 3.5.1), zweitens die Depolymerisationsreaktion eines Phosphanylboranpolymers durch Zugabe einer Lewis-Base (Kapitel 3.5.2) und schließlich die Salzmetathesereaktion (Kapitel 3.5.3).

3.5.1 Darstellung Lewis-Base stabilsierter Phosphanylborane durch Abspaltung der Lewis-Säure

In diesem Kapitel werden die Untersuchungen zur Darstellung monomerer Lewis-Base-stabilsierter Phosphanylborane durch Abspaltung der Lewis-Säure beschrieben.

Eine Möglichkeit, die Lewis-Säuren $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ oder $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}$ abzuspalten, ist die Zugabe eines weiteren Äquivalentes einer starken Lewis-Base, wie in Gleichung (39) dargestellt. In diesen ersten Untersuchungen zur Darstellung Lewis-Base-stabilsierter Phosphanylborane erschien es sinnvoll, einen sterisch anspruchsvolleren Substituenten am Phosphoratom zu belassen, der das reaktive Zentrum (freies Elektronenpaar) zusätzlich sterisch stabilisieren kann. Aus diesem Grund wurden als Ausgangsverbindungen **5** und **6** gewählt.



Die Verbindungen **5** und **6** wurden in Toluol oder CH_2Cl_2 gelöst, und mit DMAP (Dimethylaminopyridin) versetzt. Während das bei dieser Reaktion entstehende $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{DMAP}$ Addukt in der Literatur bekannt ist,^[115] wurde das LS/LB-Addukt $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{DMAP}$ (**17**) im Rahmen dieser Arbeit neu synthetisiert, um NMR-Vergleichswerte zu erhalten, und so den vollständigen Umsatz der Reaktion besser kontrollieren zu können.

3.5.1.1 Darstellung und Charakterisierung des Addukts $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{DMAP}$ (**17**)

Die Feststoffe $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ und DMAP (Dimethylaminopyridin) werden zusammen in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 eingewogen, in Toluol gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Einkristalle in Form von farblosen Prismen können durch starkes Aufkonzentrieren der Reaktionsmischung und anschließender Lagerung bei 4 °C erhalten werden.

Das ^1H -NMR Spektrum von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{DMAP}$ (**17**) zeigt eine Tieffeldverschiebung des Signals der Aminomethyl-Protonen ($\delta = 3,12$ ppm) im Vergleich zum unkomplexierten DMAP ($\delta = 2,23$ ppm). Die aromatischen Protonen detektiert man bei $\delta = 6,64$ ppm (C2–H) und bei $\delta = 7,97$ ppm (C3–H) jeweils als Dubletts. Die Aufspaltung kommt durch die Kopplung mit dem Nachbarproton (C2–H mit C3–H) zustande. Während die Resonanz bei 6,64 ppm verglichen mit dem entsprechenden Signal des freien DMAP ($\delta = 6,11$ ppm) zu tiefem Feld verschoben ist, zeigt die Resonanz bei $\delta = 7,97$ ppm eine Hochfeldverschiebung verglichen mit dem unkomplexierten DMAP ($\delta = 8,47$ ppm). Die DMAP Addukte mit MMe_3 (M = Al, Ga, In, Tl)^[116] die von *Schulz* beschrieben wurden, zeigen für alle DMAP Signale eine Hochfeldverschiebung. Die Verbindung $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{DMAP}$, die 1998 von *Marder* veröffentlicht wurde,^[115] zeigt im ^1H -NMR-Spektrum ganz ähnliche chemische Verschiebungen wie sie für **17** gefunden wurden. ($(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{DMAP}$: $\delta = 3,17$ ppm (NMe_2), $\delta = 6,55$ ppm und $\delta = 7,93$ ppm (C2–H, C3–H))

Im ^{19}F -NMR-Spektrum von **17** detektiert man die Resonanzen der *ortho*- ($\delta = -123,3$ ppm), *meta*- ($\delta = -162,2$ ppm) und *para*-ständigen Fluoratome ($\delta = -154,5$ ppm), die den Resonanzen des von Diethylether komplexierten $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ recht ähnlich sind ($\delta = -123,7$ ppm, $\delta = -160,5$ ppm und $\delta = -151,2$ ppm).

Ein EI-Massenspektrum von **17** zeigt neben dem Molekülionenpeak auch charakteristische Abbauprodukte, sowie den Peak der freien Lewis-Säure $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und den der freien Lewis-Base.

Verbindung **17** kristallisiert aus einer konzentrierten Toluollösung bei 4°C in Form farbloser Prismen in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Es konnte eine Einkristallstrukturanalyse angefertigt werden. Die Festkörperstruktur von **17** ist in Abbildung 35 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen von **17** sind in Tabelle 7 angegeben.

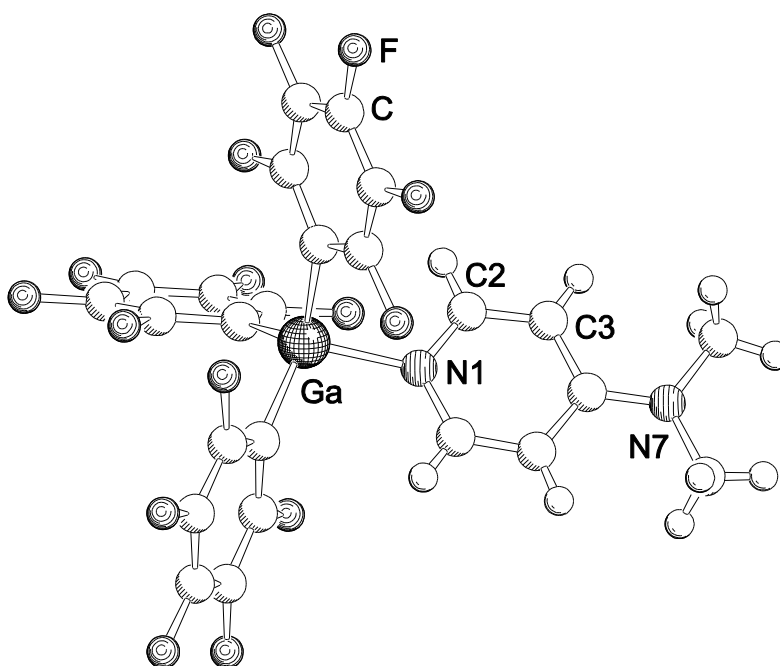


Abbildung 35: Molekülstruktur von **17** in Festkörper.

In **17** ist das Ga-Atom verzerrt tetraedrisch von seinen Substituenten umgeben, und man findet eine Ga–N-Bindungslänge von $1,995(2)$ Å. Dies liegt im Bereich normaler Ga–N-Bindungslängen (vgl.: $\text{H}_3\text{Ga}\cdot\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{NMe}_2)_2$: $1,988(2)$ Å^[17]). Die Pyridinyl-Gruppe in Verbindung **17** ist planar, was wegen seiner Aromatizität zu erwarten war. Allerdings ist der aromatische Charakter in **17** weniger stark ausgeprägt, als es in freiem DMAP der Fall ist, wie es der Vergleich der Bindungslängen **C1–C2** und **C2–C3** in Tabelle 7 zeigt.

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen [Å] in unkomplexiertem DMAP, **17** und $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{DMAP}$ ^[115, 118].

Verbindung	E–N	N–C1	C1–C2	C2–C3	C3–N	N–CH ₃
DMAP	–	1,335(3)	1,381(3)	1,403(2)	1,367(2)	1,452(3)
		1,337(3)	1,375(3)	1,404(3)		1,452(3)
17	1,995(2)	1,351(3)	1,364(4)	1,416(3)	1,347(3)	1,460(4)
		1,357(3)	1,364(4)	1,415(4)		1,463(4)
$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{DMAP}$	1,602(6)	1,352(5)	1,354(6)	1,409(6)	1,348(6)	1,467(6)
		1,349(5)	1,340(6)	1,414(6)		1,453(6)

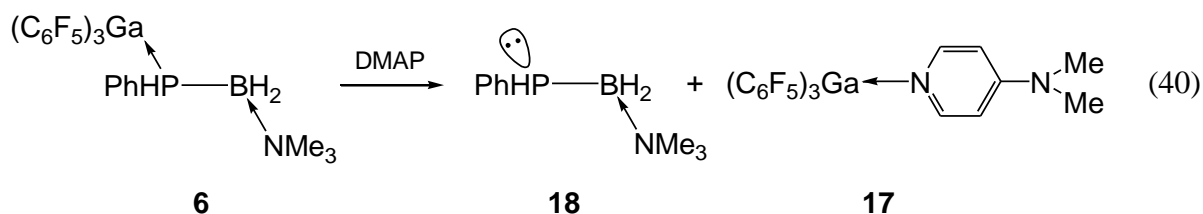
Die Bindungslängen **C1–C2** und **C2–C3** sind in freiem DMAP vergleichsweise ähnlich (**C1–C2**: im Mittel: 1,38 Å, **C2–C3**: 1,40 Å),^[118] während in den Addukten **17** und $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{DMAP}$ die **C1–C2**-Bindungslänge verkürzt ist (**17**: 1,36 Å, $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{DMAP}$: im Mittel 1,35 Å) und die **C2–C3**-Bindungslänge verlängert (**17**: im Mittel 1,42 Å, $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{DMAP}$: im Mittel 1,41 Å). Darüber hinaus ist die **C3–N**-Bindung zum Amin-N-Atom in den Addukten kürzer (**17**: 1,347(3) Å, $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{DMAP}$: 1,348(6) Å) als in freiem DMAP (1,367(2) Å).

3.5.1.2 Reaktion von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{E}\cdot\text{PPhHBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**: E = B, **6**: E = Ga) mit DMAP

Um die Möglichkeit der Abspaltung der Lewis-Säure $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{E}$ von **5** (E = B) und **6** (E = Ga) durch Zugabe einer Lewis-Base zu testen, wurde zuerst Verbindung **5** in Toluol mit DMAP zur Reaktion gebracht. Dabei wurde allerdings schnell deutlich, dass zur Abspaltung der Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ein etwa zehnfacher Überschuss an DMAP nötig ist. Es wurde bei dieser Reaktion ein Dublett im ^{31}P -NMR-Spektrum bei $\delta = -98$ ppm mit einer $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 212 Hz detektiert, was auf die Anwesenheit einer $\text{PPhHBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ Spezies hindeutet. Allerdings konnte immer auch die Ausgangsverbindung **5** ($\delta = -51$ ppm, $^1J_{\text{P,H}} = 351$ Hz) detektiert werden. Wie schon dieser erste Vergleich der beiden ^{31}P -NMR-Signale zeigt, führt die Abspaltung der Lewis-Säure zu einem hochfeldverschobenen Signal, und zu einer deutlich kleineren $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante verglichen mit **5**. Die

Hochfeldverschiebung des Signals von $\text{PPhHBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ wird durch die Dreifachkoordination am Phosphoratom hervorgerufen. Auch macht sich die Anwesenheit eines stärker abschirmenden freien Elektronenpaares (im Vergleich zu einer Molekülbindung) durch eine Verschiebung des Signals nach hohem Feld bemerkbar. Außerdem besitzt die P–H-Bindung nach Abspaltung der Lewis-Säure weniger s-Charakter, was die $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante deutlich verkleinert. Nichtbindende Elektronenpaare (freies Elektronenpaar) der schwereren Hauptgruppen-Elemente halten sich im energetisch tiefliegenden Orbital, dem s-Orbital der betreffenden Valenzschale auf, demzufolge bilden sich Hybridorbitale für die Molekülbindung (P–H, P–B, P–C) mit größerem p-Charakter aus.^[95] Dies konnte auch bei der Bildung von $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**I**) aus $[(\text{CO})_5\text{W}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3]$ (**D₃**) beobachtet werden. Während die Lewis-Säure-stabilisierte Ausgangsverbindung **D₃** ein Triplett im ^{31}P -NMR-Spektrum bei $\delta = -184,2$ ppm mit einer $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 297 Hz zeigt, detektiert man für die nur durch eine Lewis-Base stabilisierte Stammverbindung **I** ein hochfeldverschobenes Triplett bei $\delta = -215,5$ ppm mit einer $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 189 Hz, was um fast 100 Hz kleiner ist, als die $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von **D₃**.

Die Verwendung von **6** als Ausgangsverbindung zeigt mehr Erfolg. In CH_2Cl_2 gelöst reagiert **6** bereits bei Raumtemperatur mit einer stöchiometrischen Menge DMAP zu $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{DMAP}$ (**17**) und einer Verbindung, die im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Dublett bei $-99,7$ ppm zeigt, und eine $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 212 Hz aufweist (**18**) (Gl. (40)).



Verbindung **18** sublimiert bei 50 °C im Vakuum (10^{-3} mbar), kann aber nicht vollständig von **17** getrennt werden. Dies verhinderte bislang auch die Reinsolierung von **18**. In Abbildung 36 ist das ^1H -NMR-Spektrum des Gemisches aus **17** und **18** dargestellt.

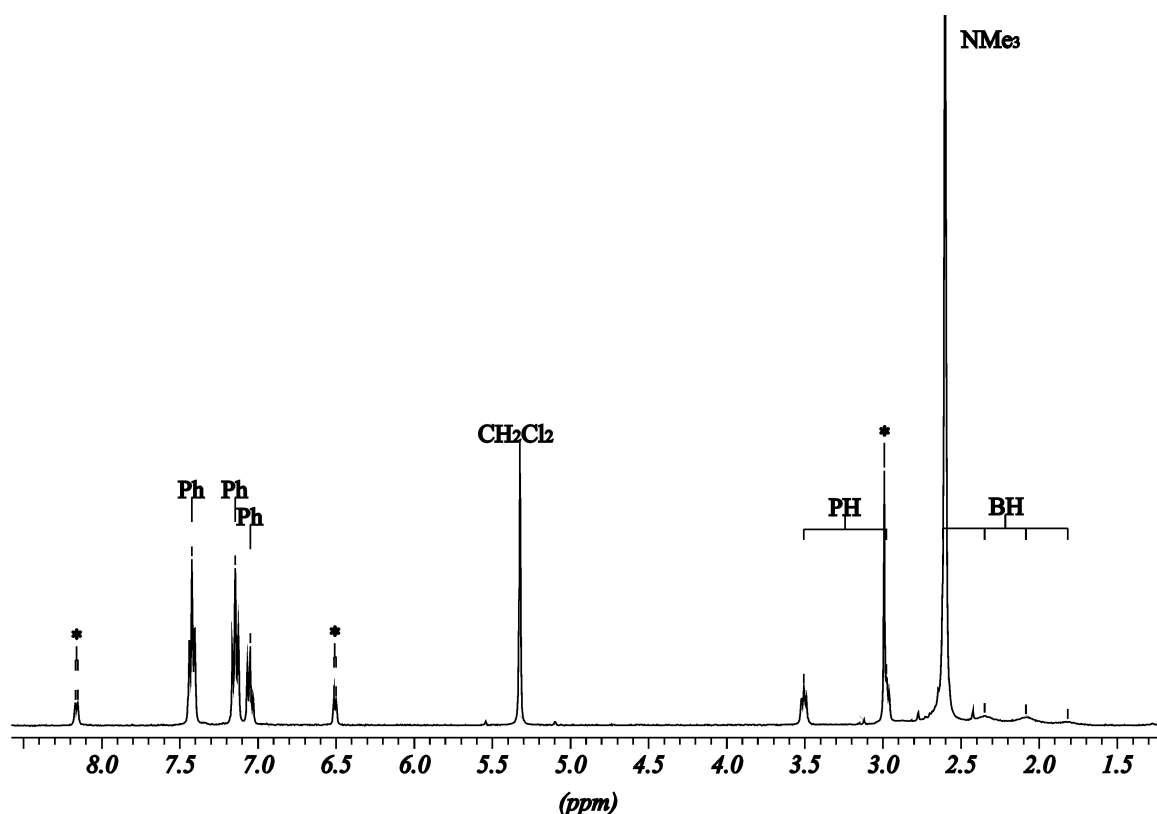


Abbildung 36: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **18** in CD_2Cl_2 bei $25\text{ }^\circ\text{C}$. Die Signale die zur Verbindung $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{DMAP}$ (**17**) gehören, sind durch ein * gekennzeichnet (sie sind um etwa 0,1 bis 0,2 ppm verschoben verglichen mit den ^1H -NMR-Daten der reinen Substanz **17**).

Der Verbindung **18** kann im ^1H -NMR-Spektrum ein Dublett von Triplets bei $\delta = 3,24\text{ ppm}$ zugeordnet werden, welches von dem Proton am Phosphoratom verursacht wird. Das Proton koppelt mit dem Kern des Phosphoratoms, woraus das Dublett mit einer $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 212 Hz resultiert, und mit den am Boratom lokalisierten Protonen, was in einer Triplettfeinaufspaltung mit einer $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstante von 6 Hz detektiert werden kann. Im Vergleich dazu findet man in der vor kurzem im eigenen Arbeitskreis synthetisierten Verbindung $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**I**)^[114] ebenfalls ein Dublett von Triplets bei $\delta = 1,58\text{ ppm}$. Die Kopplungskonstanten sind mit $^1J_{\text{P,H}} = 189\text{ Hz}$ und $^3J_{\text{H,H}} = 7\text{ Hz}$ denen für **18** gefundenen recht ähnlich. Die unterschiedliche chemische Verschiebung in Abhängigkeit vom Phenylsubstituenten kann auch anhand der Beispiele $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{PH}_3$ (P–H: $\delta = 3,34\text{ ppm}$)^[53] und $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{PPhH}_2$ (P–H: $\delta = 5,02\text{ ppm}$) beobachtet werden.

Des Weiteren sieht man für die BH_2 -Protonen ein breites Quartett bei $\delta = 2,21\text{ ppm}$ mit einer $^1J_{\text{B,H}}$ -Kopplungskonstante von 107 Hz und die Trimethylamingruppe wird als Singulett bei $\delta = 2,60\text{ ppm}$ detektiert. Die Protonen der Phenylgruppe erscheinen als Triplets (*para*-H:

$\delta = 7,05$ ppm und *meta*-H: $\delta = 7,14$ ppm) und als Multiplett (*ortho*-H: $\delta = 7,42$ ppm) im Spektrum.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **18** erkennt man ein Singulett bei $\delta = -99,7$ ppm, was um 22 ppm hochfeldverschoben ist, verglichen mit der Ausgangsverbindung **6**.

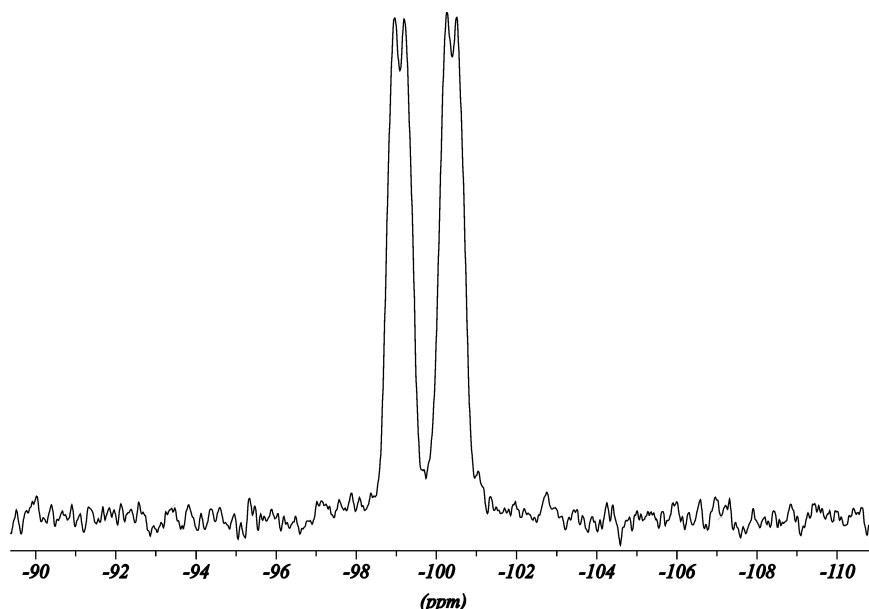


Abbildung 37: Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum von **18** in CD_2Cl_2 bei 25 °C.

In Abbildung 37 ist das ^{31}P -NMR-Spektrum von **18** dargestellt, man erkennt eine Aufspaltung in ein Dublett ($^1J_{\text{P,H}} = 212$ Hz), die durch die Kopplung mit dem benachbarten Wasserstoffatom zustande kommt. Die $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von **18** ist um 116 Hz kleiner als die $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante der Ausgangsverbindung **6**, was bedeutet, dass die P–H-Bindung in **18** deutlich weniger s-Charakter aufweist, als in **6**. Das ebenfalls nur Lewis-Base-stabilisierte Phosphanylalanin $(\text{Mes})_2\text{PAI}(\text{H})_2\cdot\text{NMe}_3$ von Cowley und Jones^[37] weist im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine sehr ähnliche chemische Verschiebung vom $\delta = -97,3$ ppm auf.

Die Doppelspitzen des Signals erkennt man häufig, wenn das Phosphoratom an ein Boratom gebunden ist. Aufgrund des Kernspins von ^{11}B ($I = 3/2$), würde man eine Feinaufspaltung des Phosphorsignals in ein Quartett erwarten. Allerdings ist auch die Signalbreite ein Indiz für die direkte Nachbarschaft des Phosphoratoms zu einem Boratom.

Die $^1J_{\text{B,P}}$ -Kopplungskonstante von **18** lässt sich aus dem $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ablesen ($^1J_{\text{B,P}} = 32$ Hz), in dem man ein Dublett bei $\delta = -4,7$ ppm detektiert. Im ^{11}B -NMR-Spektrum spaltet das Signal weiter in ein Triplet von Dubletts auf ($^1J_{\text{B,H}} = 107$ Hz) (Abbildung 38).

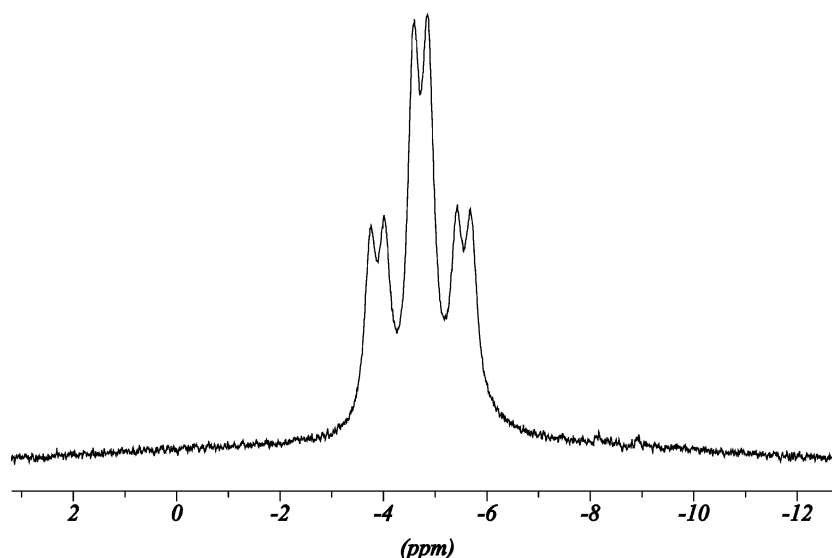


Abbildung 38: Ausschnitt aus dem ^{11}B -NMR-Spektrum von **18** in CD_2Cl_2 bei 25 °C.

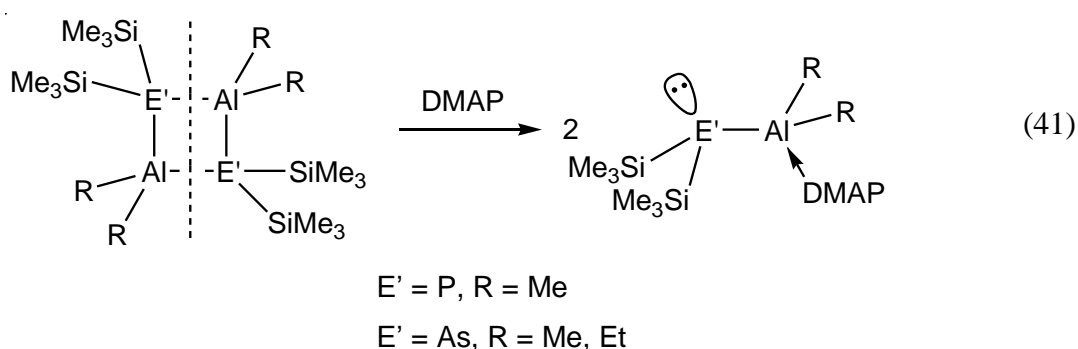
Die für **18** gefundene $^1J_{\text{B,P}}$ -Kopplungskonstante von 32 Hz ist der für die Lewis-Base-stabilisierte Verbindung $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ gefundenen $^1J_{\text{B,P}}$ -Kopplungskonstante von 31 Hz sehr ähnlich. Für $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ detektiert man im ^{11}B -NMR-Spektrum ebenfalls als Triplett von Dubletts bei $\delta = -6,7$ ppm mit einer $^1J_{\text{B,H}}$ -Kopplungskonstante von ebenfalls 107 Hz. Da aus den ^{11}B -NMR-Werten der Ausgangsverbindung **6** aufgrund der Signalbreite keine Phosphor-Bor-Kopplung abgelesen werden kann, ist kein Vergleich dieser Kopplungskonstanten möglich.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum dieser Reaktion zeigt nur die Signale der Verbindung **17**, die identisch sind mit denen, die für die reine Substanz **17** gemessen wurden. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektiert man die der Verbindung **17** zugehörigen Signale neben denen der Verbindung **18**.

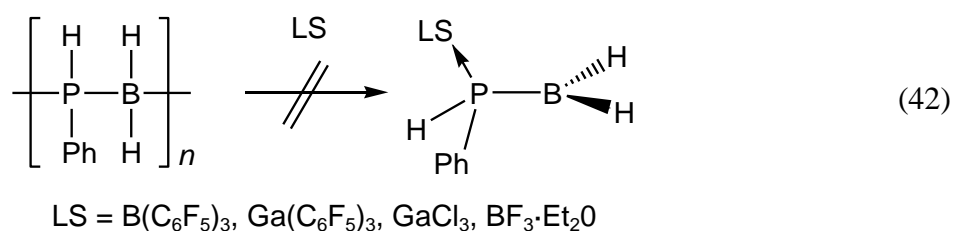
Es wurde ein EI-Massenspektrum aufgenommen, in welchem den Molekülionenpeak von **18** detektiert werden konnte.

3.5.2 Darstellung Lewis-Base-stabilisierter Phosphanylborane mittels Depolymerisation

Schulz *et al.* publizierten 2001 einen neuen Zugang zu Lewis-Base-stabilisierten, monomeren 13/15-Verbindungen,^[119] indem sie durch Zugabe der Base DMAP die Heterocyclen $[R_2AlE'(SiMe_3)_2]_2$ ($E' = P, R = Me$; $E' = As, R = Me, Et$) spalten (siehe Gl. (41)) und Lewis-Base-stabilisierte Phosphanyl- oder Arsanylalane darstellten.

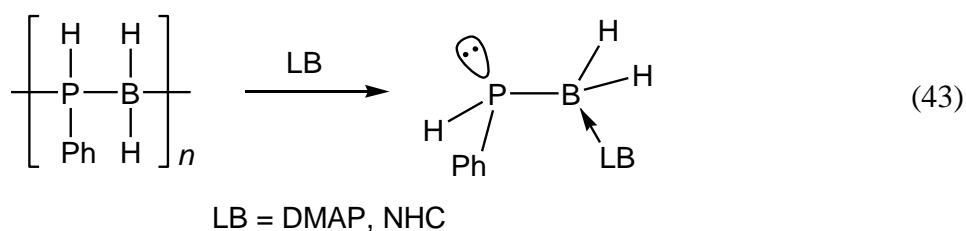


Diese Reaktion diente als Anregung für den Versuch das $[PPhH-BH_2]_n$ -Polymer von Manners^[79] durch Zugabe einer stöchiometrischen Menge Lewis-Base oder Lewis-Säure zu depolymerisieren, und dadurch gezielt Lewis-Base stabilisierte oder Lewis-Säure stabilisierte Phenylsubstituierte Phosphanylborane zu synthetisieren (Gl. (42) und Gl. (43)).



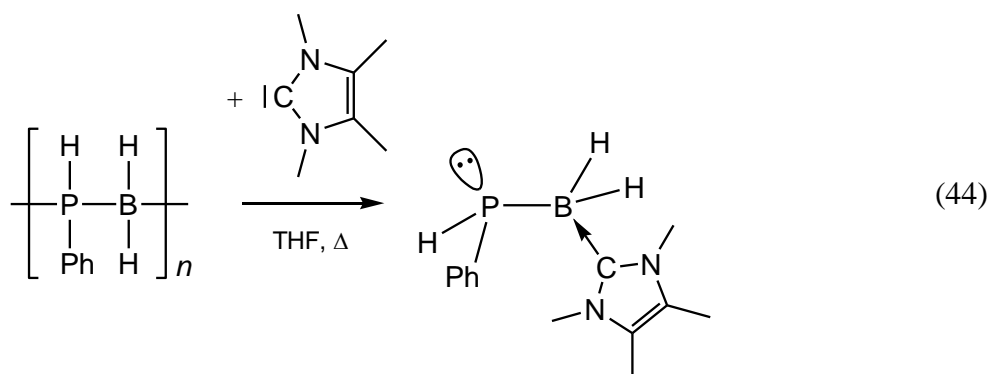
Die Umsetzungen von $[PPhH-BH_2]_n$ mit Lewis-Säuren führten nicht zum Erfolg. Die anfängliche Vermutung, dass $B(C_6F_5)_3$ und $Ga(C_6F_5)_3$ zu groß seien, um an einem aufgequollenen Polymerknäuel angreifen zu können, wurde nicht bestätigt, da auch die Verwendung der kleineren Lewis-Säuren $GaCl_3$ und $BF_3 \cdot Et_2O$ zu keiner Reaktion mit dem Polymer führte (siehe Gl. (42)).

Demgegenüber waren die Umsetzungen des $[PPhH-BH_2]_n$ -Polymers mit Lewis-Basen erfolgreich.



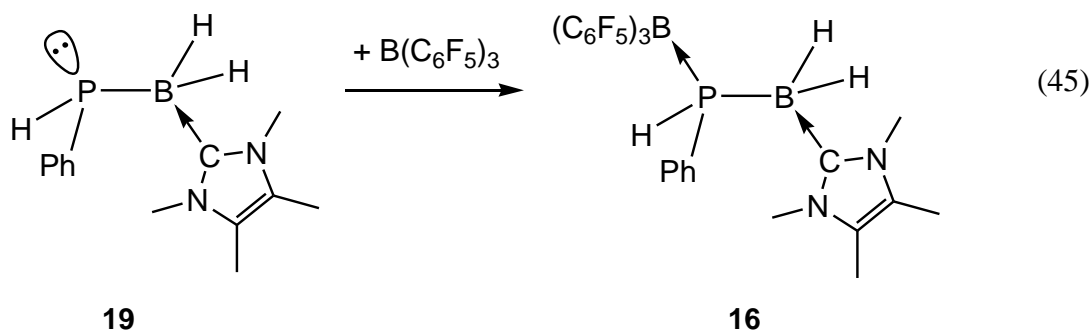
Die Reaktion von $[\text{PPhH-BH}_2]_n$ mit der Lewis-Base DMAP zeigte im ^{31}P -NMR-Spektrum das Verschwinden des Polymersignals bei $\delta = -48$ ppm, und das Entstehen eines neuen Dubletts bei $\delta = -71,7$ ppm mit einer $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 193 Hz detektiert werden. Allerdings ist zur vollständigen Umsetzung ein deutlicher Überschuss an DMAP nötig, und die Reaktion muss mindestens 18 Stunden in Toluol am Rückfluss erhitzt (110 °C) werden, damit ein hoher Umsatz erreicht werden kann. Die anschließende Reinigung des Reaktionsproduktes durch Extraktion aus heißem *n*-Hexan führte nicht zur vollständigen Abtrennung von freiem DMAP. Im ^1H -NMR-Spektrum erkennt man neben den Signalen des freien DMAP ($\delta = 2,26$ ppm, 6H, NMe_2 , $\delta = 6,12$ ppm, 2H, C2-H, $\delta = 8,44$ ppm, 2H, C3-H) die hochfeldverschobenen Signale des komplexierten DMAP der Verbindung $\text{PPhHBH}_2 \cdot \text{DMAP}$ bei $\delta = 5,44$ ppm (C2-H), $\delta = 7,67$ ppm (C3-H) und $\delta = 1,88$ ppm (NMe_2). Das P-H-Proton zeigt eine Resonanz als Dublett von Dubletts bei $\delta = 3,68$ ppm mit einer $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 193 Hz und einer $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstante von 11 Hz. Die Protonen des Phenylsubstituenten detektiert man im aromatischen Bereich zwischen 6,9 und 7,1 ppm als überlagerte Multipletts. Die Integration dieser Signalintensitäten bestätigt die Zusammensetzung des DMAP-stabilisierten, phenylsubstituierten Phosphanylborans.

Sehr viel schneller und bei mildereren Bedingungen reagiert eine stöchiometrische Menge an 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (NHC^{Me}) mit $[\text{PPhH-BH}_2]_n$ (Gl. (44)). Bereits nach einer halben Stunde in siedendem THF (65 °C) ist das Signal des Polymers im ^{31}P -NMR-Spektrum verschwunden.



Um letzte Reste an $[\text{PPhH-BH}_2]_n$ oder oligomeren Phosphanylboranen zu entfernen, wird das entstandene Lewis-Base-stabilisierte monomere Phosphanylboran **19** aus heißem *n*-Hexan extrahiert.

Die Umsetzung von **19** mit einem Äquivalent $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ bestätigte die Bildung der bereits bekannten Verbindung **16** (Gl. (45)) mittels ^{31}P -NMR- und ^1H -NMR-Spektroskopie. Diese Reaktion dient als indirekter Nachweis von **19**.



Die Verbindung **19** ist ein weißer Feststoff, der schnell bei Raumtemperatur aus *n*-Hexan auskristallisiert. Da keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle von **19** erhalten werden konnten, wurde **19** spektroskopisch charakterisiert. Im ^1H -NMR-Spektrum von **19** detektiert man die Signale der Methylgruppen der NHC^{Me} -Base als Singulets bei $\delta = 1,12$ ppm und bei $2,77$ ppm. Im Vergleich dazu treten die entsprechenden Signale der Verbindung $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B} \cdot \text{PPhHBH}_2 \cdot \text{NHC}^{\text{Me}}$ (**16**) bei $\delta = 1,08$ ppm und bei $2,62$ ppm auf. Das P–H-Proton zeigt ein Dublett von Triplets bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3,52$ ppm, was deutlich hochfeldverschoben ist, verglichen mit der P–H-Resonanz der LS/LB-stabilisierten Verbindung **16** ($\delta = 5,66$ ppm). Das P–H-Protonen-Signal von **19** befindet sich in guter Übereinstimmung mit der Lage des P–H-Signals von **18** ($\delta = 3,24$ ppm), eines ebenfalls nur durch eine Lewis-Base stabilisierten Phosphanylborans. Die Signale der Phenylprotonen werden als überlagerte Multiplets in den Bereichen $6,9$ bis $7,0$ und $7,4$ bis $7,5$ detektiert. Die Integration der Signale im ^1H -NMR-Spektrum bestätigt die Zusammensetzung von **19**. Allerdings konnten die BH_2 -Protonen nicht lokalisiert werden.

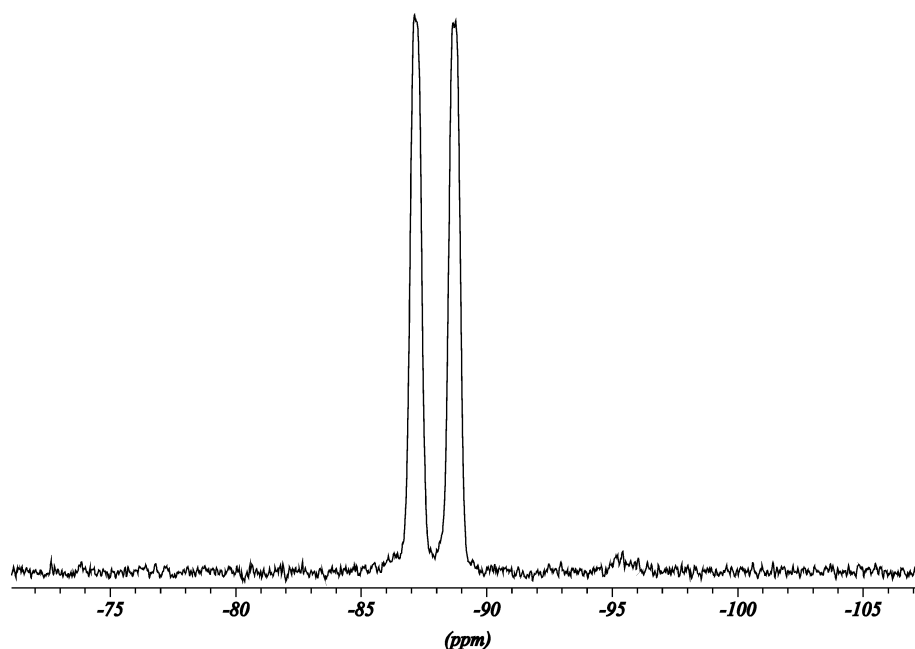


Abbildung 39: Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum von **19** in C_6D_6 bei 25 °C.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **19** erkennt man bei $\delta = -87,8$ ppm ein breites Dublett mit einer $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 187 Hz (Abbildung 39). Die Breite des Signals lässt auf die Nachbarschaft eines Borkerns schließen. Im Vergleich mit dem $[\text{PPhH-BH}_2]_n$ -Polymer ist das Signal deutlich hochfeldverschoben ($\delta = -48$ ppm) und die Kopplungskonstante ist um 173 Hz kleiner ($^1J_{\text{P,H}} = 360$ Hz). Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum verschwindet die Aufspaltung, die durch die Kopplung mit dem am Phosphor lokalisierten Proton verursacht wird, und man detektiert ein Singulett. Verglichen mit der Verbindung $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B} \cdot \text{PPhHBH}_2 \cdot \text{NHC}^{\text{Me}}$ (**16**, $\delta = -43,8$ ppm) ist die Resonanz zu hohem Feld verschoben. Die Hochfeldverschiebung ist durch die Anwesenheit eines freien Elektronenpaares am Phosphor zu erklären, welches eine stärker abschirmende Wirkung auf den Phosphorkern ausübt als ein $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ -Substituent. Auch besitzt die P-H-Bindung eines dreifach koordinierten Phosphoratoms, verglichen mit der Vierfachkoordination des Phosphoratoms in LS/LB-stabilisierten Phosphanylboranen, einen niedrigeren s-Charakter, was eine kleinere $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante bedingt. Während man für die $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ stabilisierte Verbindung **16** eine $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 351 Hz detektiert, findet man für **19** eine $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 187 Hz und in **18** eine $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante ($^1J_{\text{P,H}} = 212$ Hz). Die bereits erwähnte Lewis-Base-stabilisierte Verbindung $\text{PH}_2\text{BH}_2 \cdot \text{NMe}_3$ (**I**) besitzt mit 189 Hz eine sehr ähnliche $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante, wie **18** bzw. **19**.

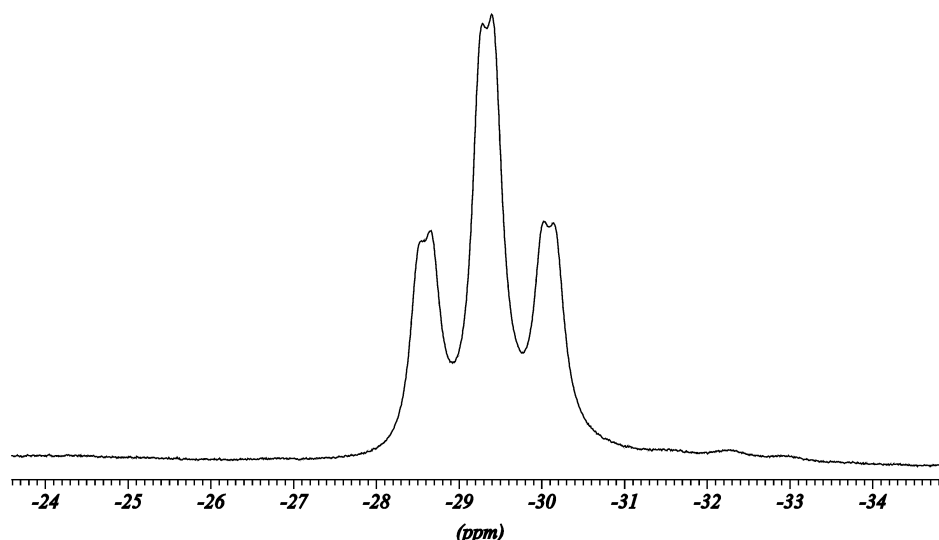


Abbildung 40: Ausschnitt aus dem ^{11}B -NMR-Spektrum von **19** in C_6D_6 bei 25°C .

Die Resonanz des Borkerns von **19** erscheint im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = -29,3$ ppm als Singulett, uns ist damit im Vergleich zur Ausgangsverbindung, dem $[\text{PPhH-BH}_2]_n$ -Polymer ($\delta = -34,7$ ppm) leicht zu tiefem Feld verschoben. Verglichen mit **18** ($\delta = -4,7$ ppm) und **I** ($\delta = -6,7$ ppm) ist die ^{11}B -NMR-Resonanz von **19** zwar hochfeldverschoben, allerdings ist dies auf den bereits in Abschnitt 3.3.2 besprochenen Einfluss der Lewis-Base NHC^{Me} zurückzuführen, die somit indirekt als Substituent am Boratom nachgewiesen werden kann. Alle bisher beschriebenen Verbindungen, die NHC^{Me} als Lewis-Base besitzen, zeigen eine Hochfeldverschiebung der Bor-Resonanz (**8**: $\delta = -32,8$ ppm, **9**: $\delta = -35,3$ ppm, **10**: $\delta = -28,5$ ppm, **16**: $\delta = -33,2$ ppm) verglichen mit den Verbindungen, die NMe_3 als Lewis-Base tragen (**5**: $\delta = -14,66$ ppm, **6**: $\delta = -9,69$ ppm, **7**: $\delta = -12,2$ ppm, $[(\text{CO})_5\text{W}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3]$: $\delta = -7,6$ ppm). Im ^{11}B -NMR-Spektrum von **19** (Abbildung 40) erkennt man die Aufspaltung des Signals in ein Triplett, die durch die Kopplung mit den am Boratom lokalisierten Protonen verursacht wird ($^1J_{\text{B,H}} = 98$ Hz).

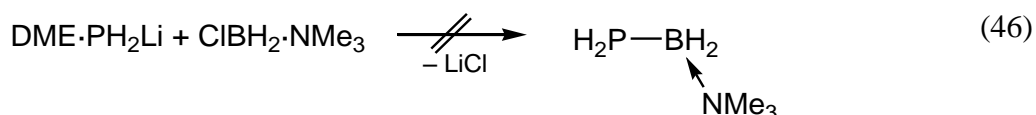
Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **19** detektiert man neben den Signalen der NHC^{Me} Base, die ganz ähnlich Signallagen im Vergleich zu Verbindung $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ aufweisen, die Signale der Phenyl-Kohlenstoffatome (abgesehen von dem quartären Kohlenstoffatom, der nicht detektiert werden konnte) bei $\delta = 124,8$ ppm (*meta*-C), $\delta = 127,5$ ppm (*para*-C) und bei $\delta = 133,7$ ppm (*ortho*-C). Verglichen mit den Signalen der Phenylgruppe der ebenfalls Lewis-Säure freien Verbindung **18** ($\delta = 125,3$ ppm, $\delta = 128,2$ ppm, $\delta = 132,8$ ppm) erkennt man eine ganz ähnliche chemische Verschiebung.

Im EI-Massenspektrum detektiert man neben dem Molekülionenpeak bei $m/z = 246$ nur noch ein Signal bei $m/z = 137$ das dem Fragment $[\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}]^+$ zugeordnet werden kann.

Im IR-Spektrum von **19** sind die B–H-Valenzbanden bei typischen Wellenzahlen (2371 cm^{-1} und 2395 cm^{-1}) zu detektieren und eine P–H-Schwingungsbande bei 2279 cm^{-1} .

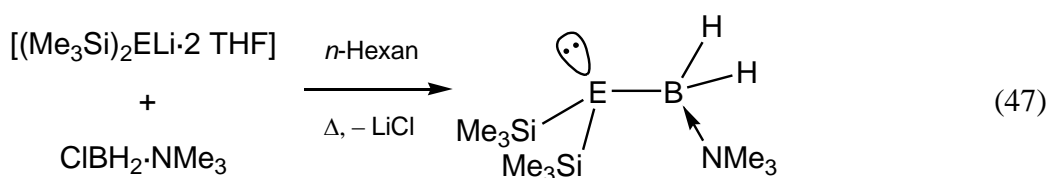
3.5.3 Darstellung Lewis-Base-stabilsierter Phosphanylborane mittels Salzmetathese

Erste Syntheseveruche zur direkten Darstellung von Lewis-Base stabilisierten Phosphanylboranen, durch eine Salzeliminierungsreaktion von $[\text{LiPH}_2\cdot\text{DME}]$ (DME = Dimethoxyethan) mit $\text{ClBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ in DME oder THF blieben erfolglos (Gl. (46)), es kam nicht zur Reaktion zwischen beiden Ausgangsverbindungen.

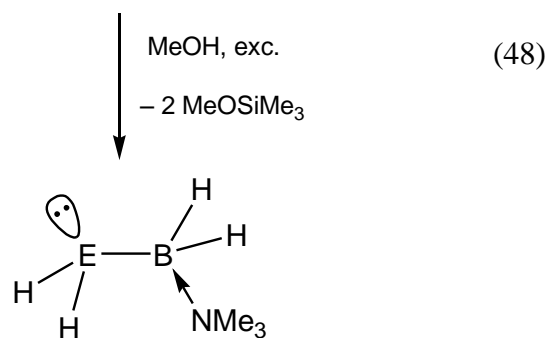


Erst die Reaktion des Lithiumsalzes eines silylierten Phosphans $[\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2\cdot 2\text{ THF}]$ bzw. Arsans $[\text{LiAs}(\text{SiMe}_3)_2\cdot 2\text{ THF}]$ mit $\text{ClBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ in der Siedehitze eines unpolaren Lösungsmittels (Toluol oder *n*-Hexan), führt zur gewünschten LiCl-Abstraktion (Gl. (47)) unter P–B-Bindungsknüpfung. Man erhält die Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{E}'\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ ($\text{E}' = \text{P}$: **20**, $\text{E}' = \text{As}$: **21**).

Der Vorteil dieser Reaktion (Gl. (47)) ist, dass sie im Grammmaßstab durchgeführt werden kann. Die anschließende Methanolyse mit einem Überschuss an absolutiertem Methanol führt nahezu quantitativ zur gewünschten Lewis-Base-stabilisierten Stammverbindung des Phosphanylboran $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**1**)^[114] oder, bei Verwendung von $[\text{LiAs}(\text{SiMe}_3)_2\cdot 2\text{ THF}]$ als Ausgangsverbindung, zur Darstellung des entsprechenden Lewis-Base-stabilisierten Arsanylborans $\text{AsH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**22**) (siehe Kapitel 3.5.4) (Gl. (48)).



20: E = P; **21:** E = As



I: E = P

22: E = As

Die flüchtigen Bestandteile werden im dynamischen Vakuum fraktioniert abkondensiert. Man erhält die Verbindung $\text{PH}_2\text{BH}_2 \cdot \text{NMe}_3$ bei 65 °C im dynamischen Vakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) als farblose Flüssigkeit (Dichte $\approx 0,87$ g/cm) in 69%-iger Ausbeute.

Durch diese neue Methode der Darstellung gelang es erstmals größere Mengen von **I** (ca. 4 g) in einem Ansatz darzustellen. Bislang konnten in einer Umsetzung durch die von *Schwan* beschriebene Methode (siehe oben) maximal 350 mg erhalten werden.^[106] Auch wird hier die Verwendung der teuren $\text{W}(\text{CO})_5$ -Lewis-Säure vermieden, welche in der von *Schwan* beschriebenen Methode zur Darstellung von **I** unter photolytischen Bedingungen und Zusatz von $\text{P}(\text{OMe})_3$ abgespalten wird.^[114] Des Weiteren kann auf die Verwendung des giftigen und sehr geruchsbelästigenden $\text{P}(\text{OMe})_3$ verzichtet werden.

Die Verbindung $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{PBH}_2 \cdot \text{NMe}_3$ (**20**) erhält man durch Reaktion von $[(\text{SiMe}_3)_2\text{PLi} \cdot 2 \text{ THF}]$ mit $\text{ClBH}_2 \cdot \text{NMe}_3$ in *n*-Hexan. Man filtriert anschließend die Reaktionslösung heiß von ausgefallenem LiCl ab und engt das Filtrat ein. **20** kristallisiert durch Lagerung der Reaktionslösung bei -25 °C in Form farbloser Nadeln. Es konnte allerdings keine Einkristallstrukturanalyse der Kristalle angefertigt werden, da die Nadeln eine wachsweiße Konsistenz aufweisen; höchstwahrscheinlich hat Verbindung **20** einen Schmelzpunkt, der nur wenig über der Raumtemperatur liegt.

20 konnte bislang nur spektroskopisch und chemisch anhand des Hydrolyseproduktes **I** identifiziert werden. Man detektiert im ^1H -NMR-Spektrum von **20** die Silylgruppen bei

$\delta = 0,46$ Hz als Dublett mit einer $^3J_{\text{H,P}}$ -Kopplungskonstante von 4 Hz, die SiMe_3 -Gruppen der bereits oben erwähnten Verbindung $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{PAlMe}_2\cdot\text{DMAP}$ zeigen im ^1H -NMR-Spektrum ein ähnliches Dublett bei $\delta = 0,56$ ppm ($^3J_{\text{H,P}} = 4$ Hz).^[119] Des Weiteren ist das Singulett der NMe_3 -Gruppe bei $\delta = 1,9$ ppm zu erkennen. Die BH_2 -Gruppe kann nicht lokalisiert werden. Die Integration der Signale bestätigt die Zusammensetzung von **20**. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung detektiert man außer der Verbindung **20** bei $\delta = -251,4$ ppm die als breites Multiplett erscheint, die scharfen Signale (keine Kopplung zu einem Boratom) der Nebenprodukte $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ ($\delta = -252,0$ ppm) und $\text{HP}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\delta = -236,4$ ppm).^[120] Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **20** erkennt man ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -6,1$ ppm, wobei die Aufspaltung in ein Dublett von der Kopplung mit dem benachbarten Phosphoratom verursacht wird ($^1J_{\text{B,P}} = 39$ Hz). Im ^1H -gekoppelten ^{11}B -NMR-Spektrum spaltet das Signal durch die Kopplung mit den beiden benachbarten Protonen weiter in ein Triplet von Dubletts auf ($^1J_{\text{B,H}} = 106$ Hz). Das IR-Spektrum von **20** zeigt die Signale der B–H-Valenzschwingungen bei 2362 cm^{-1} und 2416 cm^{-1} . Im EI-Massenspektrum von **20** sieht man nur Signale der Zersetzungsprodukte, der Molekülionenpeak kann nicht detektiert werden.

3.5.4 Darstellung Lewis-Base-stabilsierter Arsanylborane

Die Chemie der Arsanylborane ist bei weitem nicht so gut untersucht, wie die der Phosphanylborane. Neben den Oligomeren $(\text{R}'_2\text{As}-\text{BR}_2)_x$ ^[34, 121, 122] konnte eine Reihe monomerer Arsanylborane des Typs $\text{R}'_2\text{As}-\text{BR}_2$ ^[34, 123-126] dargestellt werden, deren Stabilisierung ausschließlich durch die Verwendung sterisch anspruchsvoller Substituenten erfolgt. Die Stammverbindung $\text{H}_2\text{As}-\text{BH}_2$ konnte bis jetzt nicht nachgewiesen werden. Im eigenen Arbeitskreis wurde die LS/LB-stabilisierte Verbindung $[(\text{CO})_5\text{W}\cdot\text{AsH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3]$ synthetisiert.^[49]

Von *Alexey Y. Timoshkin* (Universität St. Petersburg) wurde in DFT-Berechnungen ebenfalls untersucht, ob zur Stabilisierung des wasserstoffs substituierten Arsanylborans AsH_2-BH_2 die Verwendung lediglich einer stabilisierenden Komponente (Lewis-Säure oder Lewis-Base) ausreicht. Dazu berechnete er die Standardreaktionsenthalpien der Reaktionen zwischen dem theoretischen Molekül AsH_2-BH_2 mit einer Lewis-Säure ($\text{W}(\text{CO})_5\cdot\text{THF}$) und einer Lewis-

Base (NMe₃), und die Reaktionen zwischen AsH₂–BH₂ mit entweder einer Lewis-Base oder einer Lewis-Säure^[112] (siehe Tabelle 8).

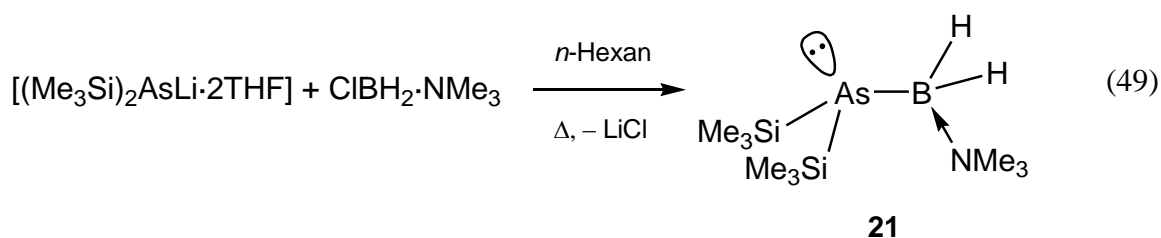
Tabelle 8: Berechnete Standardreaktionsenthalpien [kJmol⁻¹] von Gasphasenreaktionen.^[49]

Reaktion	ΔH_{298}^0
$\text{H}_2\text{As-BH}_2 + \text{NMe}_3 + [(\text{CO})_5\text{W} \cdot \text{THF}] = [(\text{CO})_5\text{W} \cdot \text{AsH}_2\text{BH}_2 \cdot \text{NMe}_3] + \text{THF}$	-271,0
$\text{H}_2\text{As-BH}_2 + \text{NMe}_3 = \text{AsH}_2\text{BH}_2 \cdot \text{NMe}_3$	-111,8
$\text{H}_2\text{As-BH}_2 + [(\text{CO})_5\text{W} \cdot \text{THF}] = [(\text{CO})_5\text{W} \cdot \text{AsH}_2\text{BH}_2] + \text{THF}$	-120,4

Naturgemäß ist die Bildung des LS/LB-stabilisierten Arsanylborans am stärksten begünstigt, allerdings sollten anhand der Rechnungen auch das nur von einer Lewis-Base oder das nur von einer Lewis-Säure stabilisierte Arsanylboran thermodynamisch stabil sein.

3.5.4.1 Darstellung des Lewis-Base-stabilisierten Arsanylborans (Me₃Si)₂AsBH₂·NMe₃ (**21**)

Das schon für die Synthese von **20** verwendete Konzept der Salzmetathesereaktion konnte auch erfolgreich auf Arsanylborane übertragen werden.



Die Reaktion von [LiAs(SiMe₃)₂·2 THF] mit ClBH₂·NMe₃ in siedendem *n*-Hexan führt in guten Ausbeuten zur Bildung der Lewis-Base-stabilisierten Verbindung (Me₃Si)₂AsBH₂·NMe₃ (**21**) (Gl. (49)). Nach anschließender Filtration der heißen Reaktionslösung über Kieselgur, wird die Lösung eingeeengt. **21** kristallisiert bei -25 °C in Form von farblosen Nadeln.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **21** detektiert man die Silylgruppen als Singulett bei δ = 0,54 ppm und die NMe₃-Gruppe, die ebenfalls als Singulett zu sehen ist, bei δ = 1,94 ppm. Das Signal der BH₂-Protonen spaltet durch die Kopplung mit dem Boratom in ein breites Quartett bei δ = 2,63 ppm auf (¹J_{H,B} = 108 Hz).

Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erkennt man die Borresonanz bei $-5,9$ ppm. Dieses Signal spaltet im protonengekoppelten Spektrum in ein Triplett mit einer $^1J_{\text{B,H}}$ -Kopplungskonstante von 110 Hz auf. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektiert man nur zwei Singulets, eines bei $\delta = 3,6$ ppm, das den SiMe_3 -Gruppen zugeordnet wird, und ein zweites bei $\delta = 52$ ppm als Resonanz der NMe_3 -Protonen.

Im EI-Massenspektrum von **21** können nur Zersetzungsprodukte detektiert werden. Im IR-Spektrum erkennt man die BH_2 -Valenzschwingungen bei 2377 cm^{-1} und 2361 cm^{-1} .

3.5.4.2 Kristallstruktur des Lewis-Base-stabilisierten Arsanylborans ($(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{AsBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**21**))

Von den farblosen Kristallen der Verbindung **21** konnte eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden. **21** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $\text{Cmc}2_1$, die Festkörperstruktur ist in Abbildung 41 (links) dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Legende darunter angegeben.

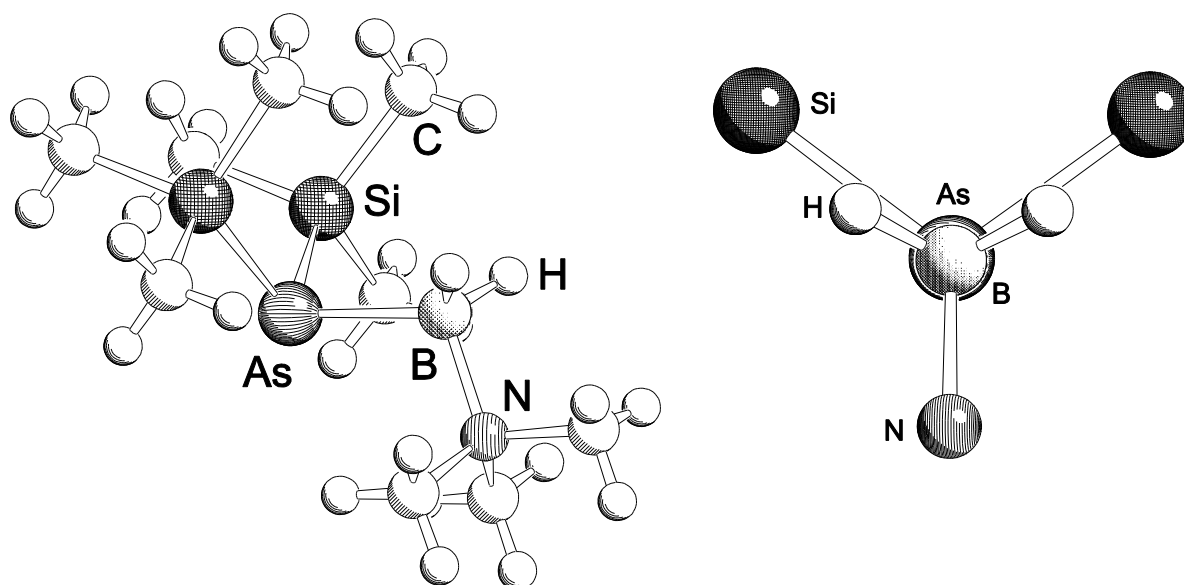


Abbildung 41: Links: Molekülstruktur von **21** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel: $\text{As-Si} = 2,330(1)\text{ \AA}$, $\text{As-B} = 2,112(7)\text{ \AA}$, $\text{B-N} = 1,65(1)\text{ \AA}$, $\text{Si-As-B} = 100,1(2)^\circ$, $\text{Si-As-Si} = 104,68(6)^\circ$, $\text{As-B-N} = 109,8(5)^\circ$. Rechts: Darstellung der ekliptischen Konformation mit Blick entlang der B-As-Achse.

Das Arsenatom der zentralen As-B-Einheit ist trigonal pyramidal koordiniert, während sich das Boratom in einer verzerrt tetraedrischen Koordinationssphäre befindet. Die Substituenten

um die As–B-Bindung stehen in einer ekliptischen Konformation, in welcher die Wasserstoffsubstituenten am Boratom und die Silylsubstituenten am Arsenatom *synperiplanar* stehen (Abbildung 41, rechts). In **21** findet man wegen den sterisch anspruchsvollen SiMe₃-Substituenten relativ große Winkel um das Arsenatom (Si–As–B: 100,13(16) °, Si–As–Si 104,68(6) °, vgl. AsH₃: 92 °). Die Winkel sind am ehesten mit den Winkeln in AsI₃ zu vergleichen (I–As–I: 100,2 °). Dabei ist zu beachten, dass der Si–As–Si Winkel mit 104,68(6) ° deutlich größer ist, als die beiden Si–As–B Winkel (100,13(16) °), was auf den größeren Platzbedarf der SiMe₃-Gruppen im Vergleich zum der BH₂·NMe₃-Substituenten zurückgeführt werden kann.

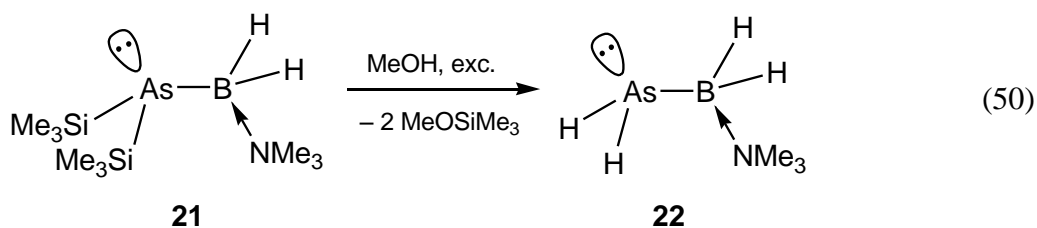
Die zentrale As–B-Bindung ist mit 2,112(7) Å verhältnismäßig lang. Man findet zum Beispiel in der Verbindung [(CO)₅W·AsH₂BH₂·NMe₃], die im eigenen Arbeitskreis dargestellt werden konnte (**D**₄, Schema 5),^[49] eine As–B-Bindungslänge von 2,067(9) Å und in der Verbindung Cp*₂BAs(*t*Bu)₂^[34] eine Bindungslänge zwischen Arsen und Bor von 2,084(4) Å. Die von *Lube und Wells et al.* in (Me₃Si)₃AsBCl₃ gefundene As–B-Bindung hingegen befindet sich mit einer Bindungslänge von 2,118(6) Å in der gleichen Größenordnung.^[127]

Die Si–As-Bindung entspricht mit einer Länge von 2,330(1) Å einer gewöhnlichen Si–As-Einfachbindung, wie man sie auch in anderen Molekülverbindungen findet (vgl. (SiMe₃)₂AsAl(Me)₂·DMAP von *Schulz et al.* As–Si: 2,337(2) Å und 2,338(2) Å^[119] [ClGa(Ph)₂As(SiMe₃)Ga(Ph)₂] und [BrGa(Ph)₂As(SiMe₃)Ga(Ph)₂] von *Wells et al.* As–Si: von 2,359(4) Å bis 2,366(2) Å^[128] und Mes₂BAs(Ph)SiMe₃ von *Power et al.* As–Si: 2,366(3) Å^[34]).

Die Bor–Stickstoff-Bindung in **21** ist mit 1,649(11) Å länger als die in **5**, **6** oder **7** (**5**: 1,604(4) Å, **6**: 1,606(3) Å und **7**: 1,606(14) Å). Auch der Vergleich mit [(CO)₅W·AsH₂BH₂·NMe₃] (B–N: 1,61(1) Å)^[49] zeigt dass die B–N-Bindungslänge in **21** recht lang ist.

3.5.5 Das Lewis-Base-stabilisierte Arsanylboran AsH₂BH₂·NMe₃ (**22**)

Die Methanolyse von Verbindung **21** bei Raumtemperatur in *n*-Hexan mit einem Überschuss an Methanol führt zur Lewis-Base-stabilisierten Stammverbindung des Arsanylborans AsH₂BH₂·NMe₃ (**22**) (Gl. (50)). Bemerkenswert ist hierbei, dass *Becker und Nöth* bzw. *Stone und Burg* über die Hydrolyseempfindlichkeit der von ihnen beschriebenen Arsanylboranverbindungen Et₂As–B(NMe₂)₂^[125] und [Me₂As–BH₂]₃^[121] berichten.



22 ist genauso wie die entsprechende Phosphanylboranverbindung $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{-NMe}_3$ unlöslich in *n*-Hexan und bei Raumtemperatur flüssig. **22** wird bei etwa $-20\text{ }^\circ\text{C}$ fest. Die flüchtigen Komponenten der Reaktionsmischung werden fraktioniert im Vakuum abkondensiert, und man kann reines **22** bei $45\text{-}50\text{ }^\circ\text{C}$ im statischen Hochvakuum (10^{-3} mbar) durch Kondensation aus dem Reaktionsrückstand isolieren.

Das EI-Massenspektrum von **22** zeigt den Molekülionenpeak bei $m/z = 149$, sowie ein Fragment bei $m/z = 72$, was auf die Abspaltung der AsH_2 -Gruppe zurückgeführt werden kann. Das IR-Spektrum von **22** zeigt die charakteristischen Banden der B–H-Valenzschwingungen (2383 cm^{-1} , 2302 cm^{-1}) und As–H-Valenzschwingungen (2169 cm^{-1} , 2073 cm^{-1}).

Im ^1H -NMR-Spektrum kann ein Singulett bei $\delta = 1,88\text{ ppm}$ der Trimethylamingruppe zugeordnet werden und ein breites Triplett den AsH_2 -Protonen ($\delta = 0,78\text{ ppm}$), wobei die Aufspaltung aus der Kopplung mit den BH_2 -Protonenkernen resultiert ($^3J_{\text{H,H}} = 6\text{ Hz}$). Für die BH_2 -Protonen detektiert man ein breites Quartett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 2,79\text{ ppm}$ und einer $^1J_{\text{H,B}}$ -Kopplungskonstante von 110 Hz .

Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **22** wird ein Singulett bei $\delta = -6,5\text{ ppm}$ beobachtet, welches im ^{11}B -NMR-Spektrum durch Kopplung mit den beiden am Boratom lokalisierten Protonen in ein Triplett aufspaltet ($^1J_{\text{B,H}} = 110\text{ Hz}$, Abbildung 42).

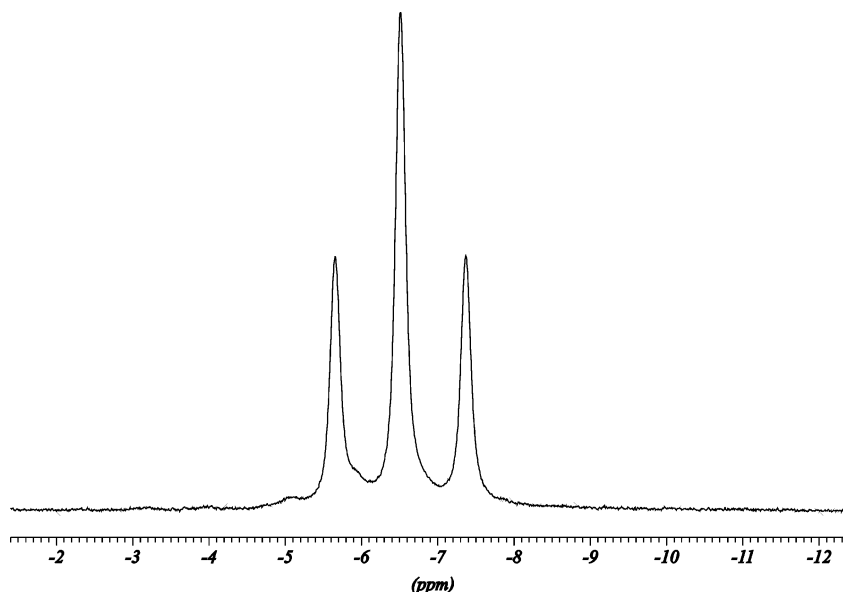


Abbildung 42: Ausschnitt aus dem ^{11}B -NMR-Spektrum von **22** in C_6D_6 bei $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Die chemische Verschiebung von **22** im ^{11}B -NMR-Spektrum von $\delta = -6,5$ ppm ist der für die Verbindung $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**I**) gefundenen ($\delta = -6,7$ ppm) recht ähnlich. Auch die $^1J_{\text{B,H}}$ -Kopplungskonstanten der beiden Verbindungen haben etwa den gleichen Wert (**22**: 110 Hz, **I**: 107 Hz).

3.5.5.1 Kristallstruktur des Lewis-Base stabilisierten Arsanylborans $\text{AsH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**22**)

Kristalle von **22** konnten durch Lagerung einer Toluollösung bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. $\text{AsH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ bildet farblose Prismen, von welchen eine Röntgenstrukturbestimmung durchgeführt werden konnte. Die Verbindung **22** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$. Die Molekülstruktur von **22** im Festkörper ist in Abbildung 43 dargestellt.

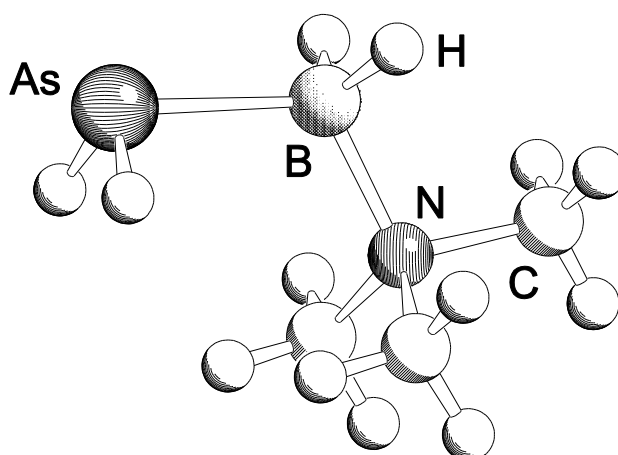


Abbildung 43: Molekülstruktur von **22** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel: $\text{As-B} = 2,076(5)\text{ \AA}$, $\text{B-N} = 1,624(5)\text{ \AA}$, $\text{As-B-N} = 116,7(^\circ)$, $\text{H-As-H} = 93(2)^\circ$, $\text{H-As-B} = 100,8(15)^\circ$, $\text{As-B-H} = 108,9(12)^\circ$, $\text{H-B-H} = 112,8(17)^\circ$, $\text{N-B-H} = 104,8(11)^\circ$.

Das nur noch von Wasserstoffatomen substituierte Arsen-Bor Grundgerüst wird am Boratom durch die Koordination der NMe_3 -Gruppe stabilisiert. Es liegt eine gestaffelte Konformation vor. Die annähernd tetraedrische Umgebung des Boratoms ($\text{As-B-H} = 108,9(12)^\circ$, $\text{H-B-H} = 112,8(17)^\circ$, $\text{As-B-N} = 116,7^\circ$ und $\text{N-B-H} = 104,8(11)^\circ$) spiegelt die sp^3 -Hybridisierung der Molekülorbitale des Boratoms wieder.

Da sich das freie Elektronenpaar am Arsenatom eher im energetisch tiefliegenden s-Orbital aufhält, werden für die As-H und As-B -Bindungen eher Hybridorbitale mit mehr p-

Charakter und weniger s-Charakter ausgebildet. Dies wird in den Winkeln um das Arsenatom (H-As-B : $100,8(15)^\circ$ und H-As-H : $93(2)^\circ$) deutlich. Diese Verhältnisse findet man auch in der NMe_3 -stabilisierten Stammverbindung des Phosphanylborans $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**I**). In **I** findet man einen H-P-H -Winkel von $92,8(11)^\circ$ und einen H-P-B -Winkel von $103,4(9)^\circ$.^[106] Das Boratom in **I** ist eher tetraedisch umgeben (H-B-H : $113,2(13)^\circ$ und P-B-H : $107,4(11)^\circ$). In beiden Verbindungen konnten die Wasserstoffatome des $\text{E}'\text{-B}$ -Gerüsts (**22**: $\text{E}' = \text{As}$, **I**: $\text{E}' = \text{P}$) lokalisiert und isotrop verfeinert werden.

Die Winkel um das Arsenatom bei anderen monomeren Arsanylboranen oder in Verbindung **21** sind größer (**21**: $\text{Si-As-B} = 100,1(2)^\circ$, $\text{Si-As-Si} = 104,7(1)^\circ$, vgl. $\text{PhB}\{\text{As}(t\text{-Bu})_2\}_2$: C1-As-B : $106,9(2)^\circ$, C2-As-B : $100,6(2)^\circ$ und C1-As-C2 : $109,0(2)^\circ$ ^[34]), was durch den größeren sterischen Anspruch der Substituenten am Arsen (**21**: zwei SiMe_3 -Gruppen, $\text{PhB}\{\text{As}(t\text{-Bu})_2\}_2$: zwei *tert*-Butyl-Gruppen) im Vergleich zu den beiden Protonen in **22** bedingt ist.

Die zentrale As-B-Bindung entspricht mit einer Länge von $2,076(5) \text{ \AA}$ einer normalen As-B-Einfachbindung wie man sie auch in anderen monomeren Arsanylboranen findet, z.B. in $\text{Cp}^*\text{BAs}(t\text{-Bu})_2$ ($2,084(4) \text{ \AA}$), in $\text{PhB}\{\text{As}(t\text{-Bu})_2\}_2$ ($2,064(5) \text{ \AA}$)^[34] oder in dem LS/LB-stabilisierten Arsanylboran $[(\text{CO})_5\text{W}\cdot\text{AsH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3]$ ($2,067(9) \text{ \AA}$).^[49] Die Summe der Kovalenzradien von Bor und Arsen beträgt $2,07 \text{ \AA}$. Deutlich kürzere As-B-Bindungen findet man zum Beispiel in den Anionen der Alkalimetallverbindungen $\text{K}_3[\text{BAs}_2]$ ($1,865(1) \text{ \AA}$) oder $\text{Cs}_3[\text{BPAs}]$ ($1,84(1) \text{ \AA}$)^[129], diese Werte entsprechen eher einer Doppelbindung zwischen Bor und Arsen.

Die B-N-Bindungslänge ist mit $1,624(5) \text{ \AA}$ erneut recht lang, verglichen mit den entsprechenden B-N-Bindungslängen in **5**–**7** (**5**: $1,604(4) \text{ \AA}$, **6**: $1,606(3) \text{ \AA}$ und **7**: $1,606(14) \text{ \AA}$), doch etwas kürzer als die B-N-Bindung in **21** ($1,649(11) \text{ \AA}$). In der Verbindung $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ findet man eine ähnlich ausgeweitete B-N-Bindung ($1,630(2) \text{ \AA}$).^[114]

3.5.6 Substituenteneinfluss auf die Inversionsbarrieren der Moleküle

$\text{E}'\text{H}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ ($\text{E}' = \text{P}$, **22**: $\text{E}' = \text{As}$)

Von Alexey Y. Timoshkin wurden quantenchemische Berechnungen^[112] zum Einfluss des Substituenten $\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ auf die Inversionsbarriere der Moleküle PH_2R ($\text{R} = \text{H}$, BH_2 , $\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$) und AsH_2R ($\text{R} = \text{H}$, BH_2 , $\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$) durchgeführt. Die Energiedifferenzen

zwischen den Strukturen in denen das Atom E' planar umgeben ist, und den Strukturen mit pyramidalen Umgebung von E' sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9: Berechnete Inversionsbarrieren der E'H₂R-Verbindungen in kJmol⁻¹, B3LYP/6-31G*.

E'	E'H ₃	E'H ₂ BH ₂	E'H ₂ BH ₂ ·NMe ₃
P	149	21	78
As	178	36	98

Wie man den Werten der Tabelle 9 entnehmen kann, führt die Substitution eines Protons von E'H₃ durch eine BH₂-Gruppe zu einer deutlichen Verringerung der Planarisierungsenergie um mehr als 120 kJmol⁻¹. Dies ist nicht ungewöhnlich, da im hypothetischen Molekül E'H₂BH₂ eine Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar am Gruppe-15-Element und dem unbesetzten Orbital am Boratom eine planare Umgebung von E' stark begünstigt. In den Verbindungen E'H₂BH₂·NMe₃ (E' = P, As) ist das unbesetzte p-Orbital am Boratom durch die Lewis-Base blockiert, dies verhindert eine p_π-Wechselwirkung zwischen den Elementen der 15. und 13. Gruppe. Für diese Verbindungen findet man höhere Inversionsbarrieren verglichen mit E'H₂BH₂. Jedoch verringert der BH₂·NMe₃-Substituent die Planarisierungsenergie um 70-80 kJmol⁻¹ im Vergleich zu PH₃ oder AsH₃. Einen ähnlich energetisch günstigen Einfluss auf die Inversionsbarriere der Arsane und Phosphane fanden schon *Baechler* und *Mislow* bei der Einführung von Silylsubstituenten.^[130, 131]

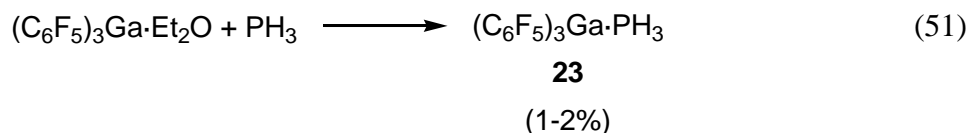
3.6 Umsetzungen von E'H₂BH₂·NMe₃ (E' = P, 22: E' = As) mit Hauptgruppen Lewis-Säuren

In diesem Kapitel wird die Synthese neuer LS/LB-stabilsierter Phosphanylborane durch Umsetzung von PH₂BH₂·NMe₃^[114] mit Hauptgruppen-Lewis-Säuren beschrieben, deren Synthese mittels einer Salzmetathesereaktion nicht möglich war.

Des Weiteren soll die Donorfähigkeit des freien Elektronenpaares der Lewis-Base-stabilisierten Verbindung AsH₂BH₂·NMe₃ (**22**) gegenüber Lewis-Säuren der 13. Gruppe untersucht werden.

3.6.1 Darstellung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**24**)

Während meiner Diplomarbeit gelang mir die Darstellung der Verbindung $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$, ausgehend von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{PH}_3$, welches zunächst zu $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{PH}_2\text{Li}]$ metalliert wird. Die anschließende Umsetzung mit $\text{ClBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ führt unter LiCl -Eliminierung zur Bildung des gewünschten LS/LB-stabilisierten Phosphanylborans. Die Ausgangsverbindung $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{PH}_3$ ^[53] lässt sich quantitativ darstellen, indem man PH_3 durch eine Toluollösung von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ leitet. Während $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ohne ein koordinierendes Lösungsmittelmolekül darstellbar ist, kann $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}$ nur als Diethylether-Addukt gewonnen werden.^[52] Leitet man nun PH_3 durch eine Lösung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{Et}_2\text{O}$, so kann die Verbindung $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PH}_3$ in lediglich 1 bis 2 % Ausbeute erhalten werden (Gl. (51)), was $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PH}_3$ als Ausgangssubstanz zur Darstellung LS/LB-stabilsierter Phosphanylborane ungeeignet macht. Die von *Naumann et al.* verwendete Methode nicht koordiniertes $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ darzustellen, indem man $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ mit elementarem I_2 versetzt,^[68] konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht reproduziert werden.



Spektroskopisch konnte die Bildung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PH}_3$ (**23**) nachgewiesen werden. Im ^1H -NMR-Spektrum detektiert man ein Dublett bei $\delta = 2,62$ ppm mit einer $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 365 Hz. Im ^{31}P -NMR-Spektrum erscheint als einziges Signal ein Quartett bei $\delta = -160,2$ ppm mit einer $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 365 Hz (Abbildung 44), da die Aufspaltung aus der Kopplung mit den drei am Phosphoratom lokalisierten Protonen resultiert, erkennt man im protonenentkoppelten $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur ein Singulett bei $\delta = -160,2$ ppm.

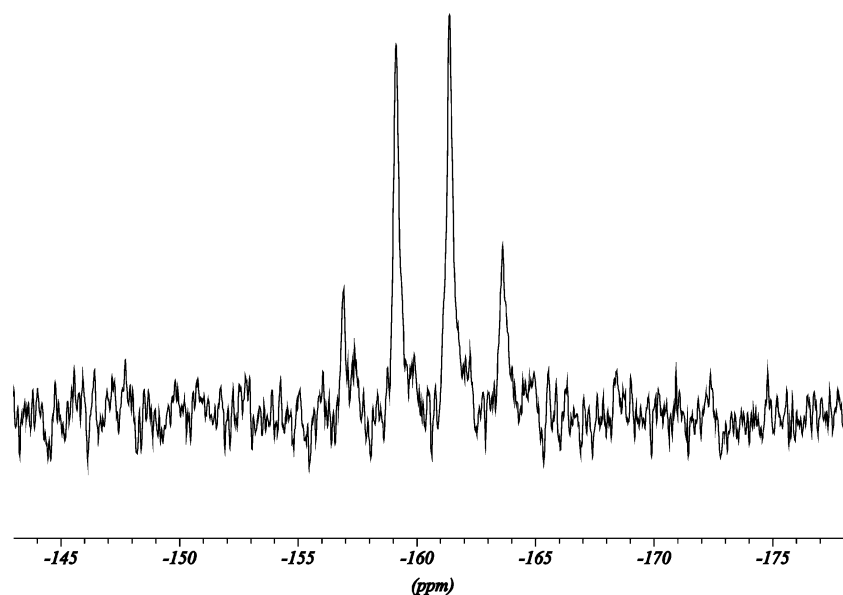
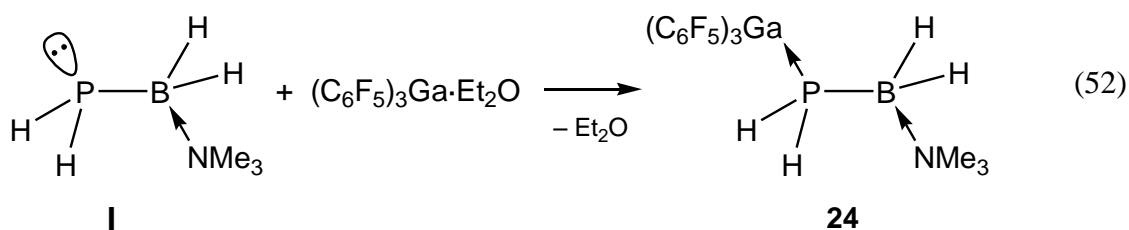


Abbildung 44: Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum von **23** in C_6D_6 bei 25°C .

Um trotzdem die Verbindung $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ erhalten zu können, obwohl der Weg über die Salzmetathese, wegen der schlechten Darstellbarkeit von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PH}_3$ unbrauchbar ist, wurde das Lewis-Base-stabilisierte Phosphanylboran $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**I**) bei Raumtemperatur mit einer stöchiometrischen Menge an $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ in Toluol versetzt. Es bildet sich nahezu quantitativ das LS/LB-stabilisierte Phosphanylboran $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**24**) (Gl. (52)).



Nach Aufkonzentrieren der farblosen Reaktionslösung wird diese mit *n*-Hexan überschichtet und man erhält **24** in Form farbloser Kristalle.

Das EI-Massenspektrum von **24** zeigt keinen Molekülionenpeak, sondern nur die Lewis-Säure $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}]^+$ und deren Zersetzungsprodukte. Das $[\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3]^+$ Fragment kann ebenfalls detektiert werden.

Im IR-Spektrum von **24** erkennt man die P–H- und B–H-Valenzschwingungen bei für diese Schwingungen typischen Wellenzahlen ($\nu_{\text{B-H}}$: 2454 cm^{-1} und 2424 cm^{-1} , $\nu_{\text{P-H}}$: 2374 cm^{-1} und 2318 cm^{-1}). Die Zusammensetzung von **24** konnte zusätzlich durch eine Elementaranalyse bestätigt werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **24** zeigt neben dem Signal der NMe_3 -Gruppe bei $\delta = 1,48$ ppm, ein breites Dublett bei $\delta = 2,85$ ppm, welches den PH_2 -Protonen zuzuordnen ist. Die BH_2 -Protonen können im Spektrum nicht lokalisiert werden. Des Weiteren ist das Phosphoratom im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als Singulett bei $\delta = -161,1$ ppm zu sehen, und durch die Kopplung mit den beiden am Phosphor lokalisierten Protonen erkennt man eine Aufspaltung in ein Triplett mit einer $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 321 Hz, wenn man das ^{31}P -NMR-Spektrum von **24** aufnimmt. Im Vergleich mit den ^{31}P -NMR-Daten der Ausgangsverbindung **I** ($\delta = -215,5$ ppm, $^1J_{\text{P,H}} = 189$ Hz) erkennt man eine Tieffeldverschiebung des Signals von **24**, und eine Vergrößerung der $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante für **24**. Die Tieffeldverschiebung der Resonanz von **24** ist auf die Vierfachkoordination des Phosphoratoms und auf die entschirmendere Wirkung der Ga-P-Bindung im Vergleich mit der abschirmenden Wirkung eines freien Elektronenpaares in **I** zurückzuführen. Die Vergrößerung der $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante zeigt den höheren s-Charakter der an den P-H-Bindungen beteiligten Molekülorbitale.

Die BH_2 -Einheit erscheint im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als breites Singulett bei $\delta = -10,8$ ppm. Im ^{11}B -NMR-Spektrum erkennt man lediglich eine Verbreiterung des Signals bei $\delta = -10,8$ ppm, die Kopplung zu den Protonen kann nicht aufgelöst werden (Abbildung 45).

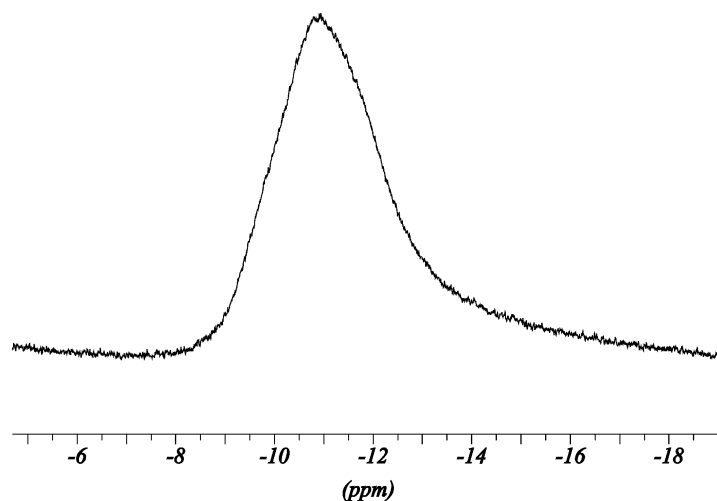


Abbildung 45: Ausschnitt aus dem ^{11}B -NMR-Spektrum von **24** in C_6D_6 bei 25 °C.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum von **24** detektiert man die Resonanzen der *ortho*- ($\delta = -122,7$ ppm), *meta*- ($\delta = -161,9$ ppm) und *para*-ständigen Fluoratome ($\delta = -154,4$ ppm), welche im Vergleich zu den Resonanzen der Ausgangsverbindung $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ leicht verschoben sind (*ortho*-F: $\delta = -123,8$ ppm, *meta*-F: $\delta = -160,5$ ppm und *para*-F: $\delta = -151,2$ ppm).

3.6.1.1 Die Molekülstruktur von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**24**)

Die Verbindung **24** kristallisiert aus einer konzentrierten Toluollösung, welche mit *n*-Hexan überschichtet wurde. Es formen sich farblose Quader, von denen eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden konnte. Die Molekülstruktur von Verbindung **24** ist in Abbildung 46 wiedergegeben, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Legende darunter aufgelistet.

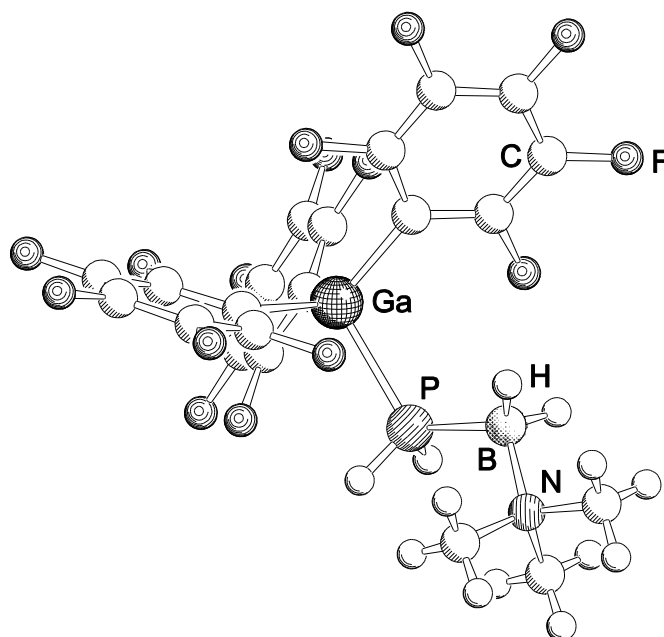


Abbildung 46: Molekülstruktur von **24** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel: Ga–P = 2,393(1) Å, P–B = 1,992(2) Å, B–N = 1,586(3) Å, Ga–P–B = 116,6(1) °, P–B–N = 113,4(1) °, Torsionswinkel Ga–P–B–N = 154,2(1) °.

An die zentrale $\text{PH}_2\text{--BH}_2$ Einheit in **24** koordiniert über das Phosphoratom die Lewis-Säure $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Über das Boratom ist die Lewis-Base NMe_3 koordiniert. Sowohl das Phosphor- wie auch das Boratom ist tetraedrisch verzerrt von seinen Substituenten umgeben. Die Substituenten nehmen eine gestaffelte Konformation um die P–B-Bindung ein, wobei Lewis-Säure und Lewis-Base antiperiplanar stehen. Die P–B-Bindungslänge beträgt 1,992(2) Å und entspricht damit einer typischen P–B-Einfachbindung, wie man sie auch in den Verbindungen $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (1,989(4) Å)^[132] oder $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PRHBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ (**8**: R = Ph, 1,982(6) Å; **9**: R = Cp*, 1,982(4) Å) findet. Im Vergleich dazu haben die Phosphanylborane $\text{Mes}_2\text{P--BMes}_2$ (1,839(8) Å) oder $\text{Mes}_2\text{BP(Ph)SiMe}_3$ (1,842(6) Å) relativ kurze P–B-Bindungslängen, was auf einen gewissen π -Bindungsanteil in der Phosphor–Bor-Bindung

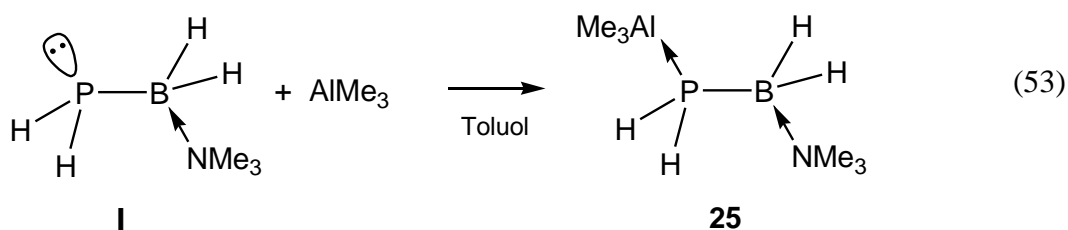
zurückzuführen ist.^[14] Die Ga–P-Bindungen in den Verbindungen **2** (2,398(3) Å), **8** (2,405(1) Å) oder **9** (2,392(1) Å) entsprechen typischen dativen Ga–P-Bindungen. In diese Reihe passt die in **24** gefundene Ga–P-Bindung mit einer Länge von 2,393(1) Å. Im Gegensatz dazu weist die Verbindung [(CO)₅W·PH₂GaH₂·NMe₃] (**D**₂, Schema 5) eine Ga–P-Bindung mit 2,349(2) Å auf,^[47] was eher einer kovalenten Bindung entspricht. Die B–N-Bindung zeigt mit 1,586(3) Å ebenfalls eine typische Länge (vgl. **5**: 1,604(4) Å, **6**: 1,606(3) Å, **7**: 1,606(14) Å), wobei in **24** die kürzeste B–N-Bindung dieser Reihe gefunden wird. Die Verbindung besitzt eine nicht ganz ideale *anti*-Konformation, was der Ga–P–B–N-Torsionswinkel von 154,24(14) ° verdeutlicht.

3.6.2 Darstellung von Me₃Al·PH₂BH₂·NMe₃ (**25**)

Durch die direkte Koordination einer Lewis-Säure an das PH₂BH₂·NMe₃ (**I**) Molekül,^[114] können nun auch empfindliche Lewis-Säuren wie AlMe₃ eingeführt werden. Das LS/LB-stabilisierte Phosphanylboran mit AlMe₃ als Lewis-Säure kann nicht durch eine LiCl-Eliminierung dargestellt werden, da das Addukt Me₃Al·PH₃ nur in Matrixisolationsexperimenten nachgewiesen werden konnte,^[133] und damit der präparativen Chemie nicht zugänglich ist.

Die 1:1 Reaktion zwischen **I** und AlMe₃ in Toluol führt bei Raumtemperatur zur Bildung des LS/LB-stabilisierten Phosphanylborans Me₃Al·PH₂BH₂·NMe₃ (**25**) (Gl. (53)).

Engt man die Reaktionslösung etwas ein, und lagert sie bei 4 °C, so kristallisiert Verbindung **25** innerhalb eines Tages in Form farbloser Prismen. **25** ist sehr oxidations- und hydrolyseempfindlich.



Im ¹H-NMR-Spektrum von **25** ist das Signal der AlMe₃-Gruppe charakteristisch ins hohe Feld verschoben, und als Singulett bei δ = –0,11 ppm zu detektieren. Das Signal ist im Vergleich zu der chemischen Verschiebung der als Dimer vorliegenden Ausgangsverbindung (AlMe₃)₂ (δ = –0,37 ppm) ins tiefe Feld verschoben. Die Protonen der NMe₃-Gruppe

erscheinen als Singulett bei $\delta = 1,6$ ppm. Für die PH_2 -Protonen erkennt man ein Dublett von Multipletts bei $\delta = 2,19$ ppm mit einer $^1J_{\text{H,P}}$ -Kopplungskonstante von 278 Hz und die BH_2 -Protonen sind als breites Quartett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 2,23$ ppm und einer $^1J_{\text{H,B}}$ -Kopplungskonstante von 108 Hz zu detektieren. Die Integration dieser Signale bestätigt die Zusammensetzung von **25**.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheint das Signal des Phosphorkerns von **25** als Singulett bei $\delta = -176,2$ ppm und spaltet im ^{31}P -NMR-Spektrum in ein Triplet auf mit einer $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 278 Hz.

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Singulets, eines bei $\delta = 52,3$ ppm, welches auch schon durch den Vergleich mit den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren der Verbindungen **5**, **6** und **7** der NMe_3 -Gruppe zugeordnet werden kann, und ein zweites bei $\delta = -6,6$ ppm, welches den Methylkohlenstoffatomen der AlMe_3 -Gruppe entspricht.

Es wurde ein ^{27}Al -NMR-Spektrum aufgenommen, wobei man ein sehr breites Singulett ($\nu_{1/2} \sim 1800$ Hz) bei $\delta = 168,3$ ppm erkennt.

Im protonenentkoppelten $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erkennt man ein Dublett bei $\delta = -10,0$ ppm. Die Aufspaltung in ein Dublett wird durch die Kopplung des Borkerns mit dem benachbarten Phosphorkern verursacht und man detektiert eine $^1J_{\text{B,P}}$ -Kopplungskonstante von 48 Hz. Das Dublett spaltet weiter in eine Triplet von Dubletts auf, nimmt man das ^{11}B -NMR-Spektrum auf (Abbildung 47).

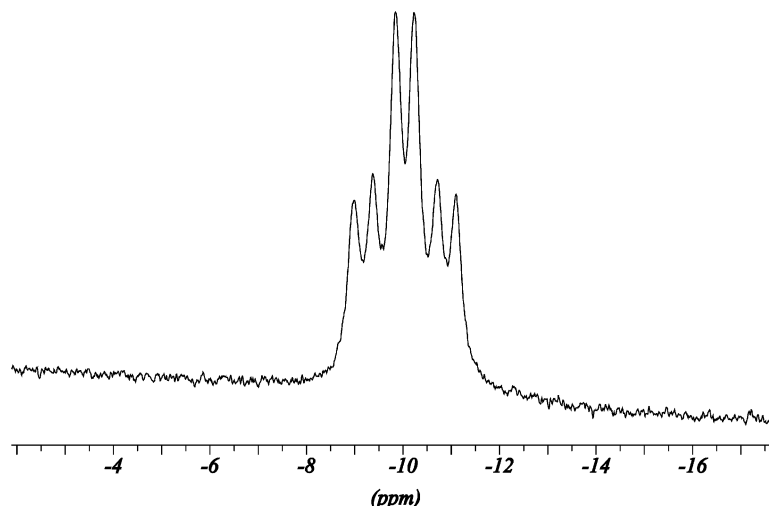


Abbildung 47: Ausschnitt aus dem ^{11}B -NMR-Spektrum von **25** in C_6D_6 bei 25 °C.

Die Kopplung mit den am Boratom lokalisierten Protonen ist für die weitere Aufspaltung des Signals in ein Triplet ($^1J_{\text{P,H}} = 110$ Hz) verantwortlich.

Im IR-Spektrum von **25** erkennt man die zwei sehr starken Banden der B–H-Schwingungen (2378 cm^{-1} und 2279 cm^{-1}) und die schwachen Banden der P–H-Valenzschwingungen

(2179 cm^{-1} und 2143 cm^{-1}). Im EI-Massenspektrum von **25** konnten nur die Fragmente der Abbauprodukte ($[\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3]^+$, $[\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3]^+$) detektiert werden.

3.6.2.1 Die Molekülstruktur von $\text{Me}_3\text{Al}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**25**)

Durch Lagerung der aufkonzentrierten Reaktionslösung von **25** in Toluol bei $4\text{ }^\circ\text{C}$ konnten Einkristalle von **25** erhalten werden, die röntgenkristallographisch untersucht wurden. **25** kristallisiert in Form von farblosen Prismen, in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma*. Die Festkörperstruktur von **25** ist in Abbildung 48 wiedergegeben, und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Legende unter der Abbildung aufgelistet.

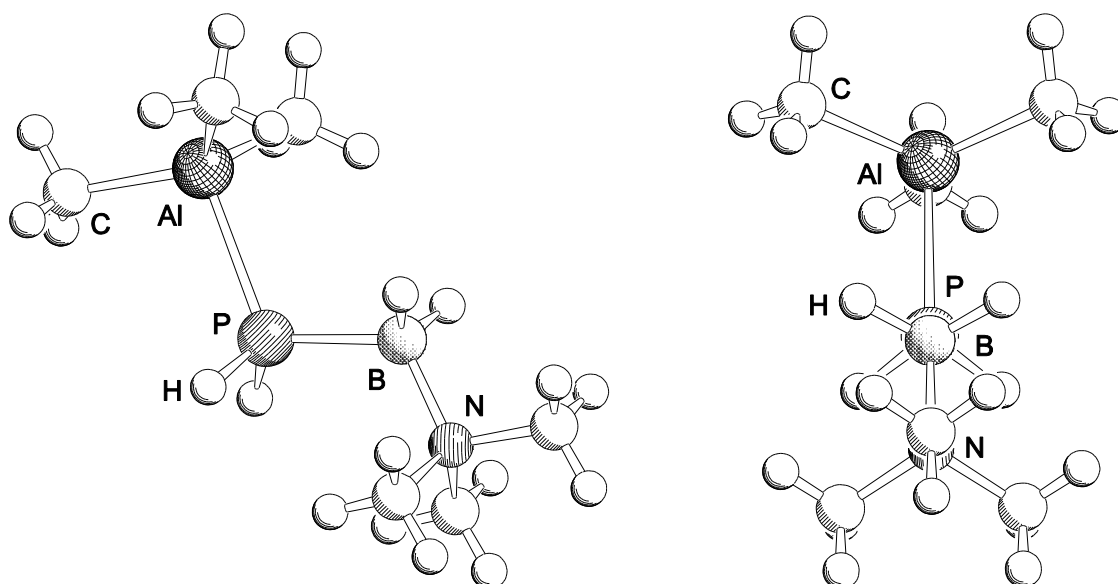


Abbildung 48: Molekülstruktur von **25** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel: $\text{Al-P} = 2,496(1)\text{ \AA}$, $\text{P-B} = 1,944(5)\text{ \AA}$, $\text{B-N} = 1,606(5)\text{ \AA}$, $\text{Al-P-B} = 113,3(1)^\circ$, $\text{Al-P-H} = 112,7(12)^\circ$, $\text{H-P-B} = 111,2(14)^\circ$, $\text{H-P-H} = 94,3(14)^\circ$, $\text{P-B-N} = 117,9(2)^\circ$, $\text{P-B-H} = 105(1)^\circ$, $\text{H-B-H} = 115(1)^\circ$, Torsionswinkel: $\text{Al-P-B-N} = 180,0(2)^\circ$. Rechts: Darstellung der *anti*-Konformation in **25**, mit Blick entlang der B-P-Bindungsachse.

Verbindung **25** besteht aus einer Al-P-B-N-Kette, in der alle Nichtwasserstoffatome verzerrt tetraedrisch koordiniert werden. Das Molekül zeigt eine *anti*-Konformation mit einem Al-P-B-N-Torsionswinkel von exakt $180,0(2)^\circ$.

Verbindung **25** weist mit $2,496(1)\text{ \AA}$ eine gewöhnliche Al-P-Bindungslänge für eine dative Bindung auf, man findet entsprechende Al-P-Bindungslängen auch in folgenden

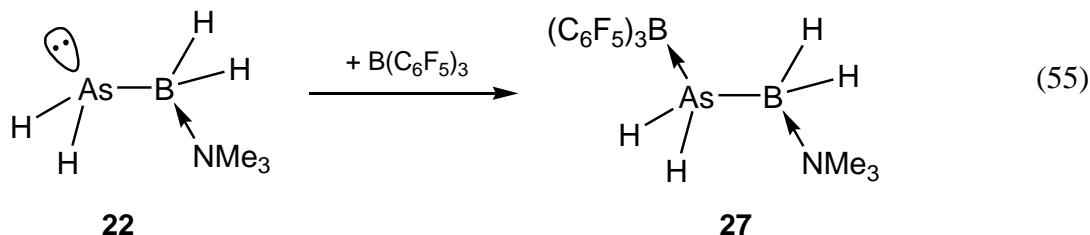
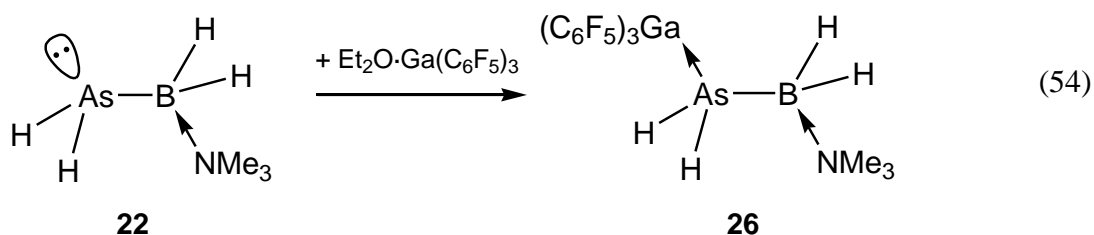
Verbindungen: $[\text{Me}_2\text{AlP}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($2,457(2) \text{ \AA}$)^[134], $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeP}\{\text{AlMe}_3\}\text{C}(\text{NMe}_2)_2]$ ($2,508(1) \text{ \AA}$)^[135] und $\text{Me}_3\text{Al}\cdot\text{PH}(t\text{-Bu})\{\text{CH}_2\text{CH}_2\}(t\text{-Bu})\text{PH}\cdot\text{AlMe}_3$ ($2,533(3) \text{ \AA}$)^[136] Hingegen konnten in den Verbindungen $[(\text{CO})_5\text{W}\cdot\text{PH}_2\text{AlH}_2\cdot\text{NMe}_3]$ ($2,377(1) \text{ \AA}$)^[47] und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{PAI Me}_2\cdot\text{DMAP}$ ($2,379(1) \text{ \AA}$)^[119] deutlich kürzere Phosphor–Aluminium-Bindungen gefunden werden.

Die in **25** gefundene P–B-Bindungslänge ist mit $1,944(5) \text{ \AA}$ eine eher kürzere P–B-Bindung. Im Vergleich mit den Verbindungen **5**, **6**, **7**, **8**, **9**, **16** und **24** stellt sie die kürzeste P–B-Bindung in dieser Reihe dar, wobei die P–B-Bindung der Verbindung **7** einen ähnlichen Wert hat ($1,946(11) \text{ \AA}$). Auch in der von *Manners et al.* publizierten Verbindung $\text{PPh}_2\text{H}\cdot\text{BH}_2\text{PPh}_2\cdot\text{BH}_3$ findet man P–B-Bindungslängen in dieser Größenordnung ($1,944(2) \text{ \AA}$).

Die B–N-Bindung in **25** ist mit $1,606(5) \text{ \AA}$ fast genauso lang, wie die in den Verbindungen **6** und **7** gefundenen B–N-Bindungen (**6**: $1,606(3) \text{ \AA}$, **7**: $1,606(14) \text{ \AA}$).

3.6.3 Darstellung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{E}\cdot\text{AsH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**26**: $\text{E} = \text{Ga}$, **27**: $\text{E} = \text{B}$)

In orientierenden Untersuchungen sollte der nucleophile Charakter des freien Elektronenpaares der Verbindung $\text{AsH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**22**) untersucht werden. Dazu wurde **22** jeweils an die Hauptgruppen Lewis-Säuren $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ bzw. $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ koordiniert (Gl. (54) bzw. Gl. (55)).



Die Umsetzung von **22** mit $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ wurde in Toluol als Lösungsmittel bei Raumtemperatur durchgeführt. Während der Reaktion blieb die Reaktionslösung farblos und klar. **26** ist gut in Toluol löslich und kristallisiert in der Kälte ($-25\text{ }^\circ\text{C}$) aus einer konzentrierten Toluollösung. Die Umsetzung von **22** mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ wurde jeweils in Toluol oder CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur durchgeführt, es bildete sich in beiden Fällen ein weißer Niederschlag von **27**. Verbindung **27** ist nur in schlecht in Toluol oder CH_2Cl_2 löslich, gut löslich jedoch in polaren Lösungsmitteln wie THF. Beide Verbindungen sind sehr Hydrolyse- und Oxidationsempfindlich, und so gelang es bei beiden Verbindungen nicht, im EI-Massenspektrum einen Molekülionenpeak zu detektieren. Verbindung **27** kristallisiert aus der Reaktionslösung in Toluol, welche zuvor vom Niederschlag filtriert wurde.

3.6.3.1 Spektroskopische Charakterisierung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{AsH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**26**)

Die Verbindung **26** kristallisierte bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ in Form von farblosen Nadeln und wurde anschließend isoliert.

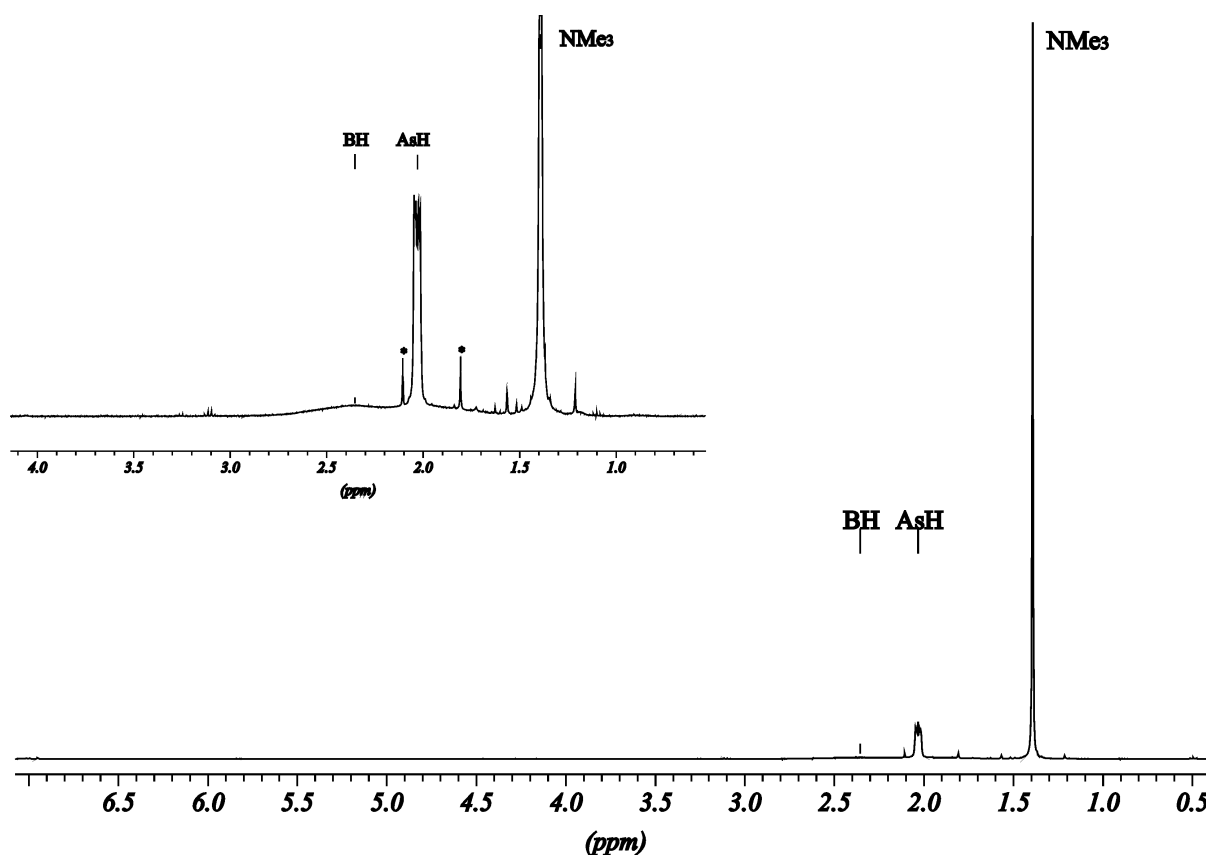


Abbildung 49: ^1H -NMR-Spektrum von **26** in C_6D_6 bei $25\text{ }^\circ\text{C}$, Verunreinigungen sind mit * gekennzeichnet.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **26** (Abbildung 49) erkennt man neben dem Singulett der NMe_3 -Gruppe bei $\delta = 1,39$ ppm ein Signal bei $\delta = 2,03$ ppm ($^3J_{\text{H,H}} = 6$ Hz) als Resonanz der AsH_2 -Protonen, welche durch die Kopplung mit den BH_2 -Protonen in ein Dublett aufspalten. Die BH_2 -Protonen sind nur als breiter Berg bei $\delta = 2,35$ ppm zu detektieren, es kann keine $^1J_{\text{B,H}}$ -Kopplungskonstante aufgelöst werden.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum von **26** ist ein breites Signal für die BH_2 -Einheit bei $\delta = -8,8$ ppm zu sehen, dessen $^1J_{\text{B,H}}$ -Kopplungskonstante (~ 110 Hz) aufgrund der Signalbreite nur abgeschätzt werden kann (Abbildung 50, links). In Abbildung 50 ($^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum) erkennt man, dass das Signal bei $\delta = -8,8$ ppm ohne aufgelöste $^1J_{\text{B,H}}$ -Kopplung schmaler wird.

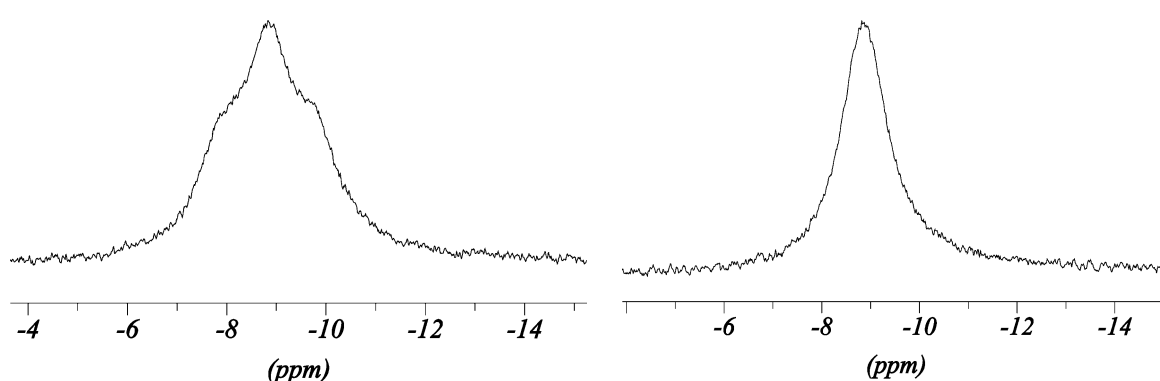


Abbildung 50: links: Ausschnitt aus dem ^{11}B -NMR-Spektrum von **26** in C_6D_6 bei 25°C , rechts: Ausschnitt aus dem $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **26** in C_6D_6 bei 25°C .

Im ^{19}F -NMR-Spektrum werden die Signale der *ortho*-Fluoratome ($\delta = -122,7$ ppm), *meta*-Fluoratome ($\delta = -161,5$ ppm) und der *para*-ständigen Fluoratome ($\delta = -153,7$ ppm) detektiert werden.

Im IR-Spektrum von **26** erkennt man die breiten und starken $\nu_{\text{B-H}}$ -Valenzschwingungen bei 2465 cm^{-1} und 2432 cm^{-1} und eine sehr breite Bande bei 2185 cm^{-1} die eine Schulter (2195 cm^{-1}) aufweist und den As-H -Schwingungen zugeordnet werden kann. Im Vergleich zu den As-H -Schwingungen von **22** (2169 cm^{-1} , 2073 cm^{-1}) sind sie zu höheren Wellenzahlen verschoben.

Die Zusammensetzung der Verbindung **26** konnte durch eine Elementaranalyse bestätigt werden.

3.6.3.2 Die Molekülstruktur von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{AsH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**26**)

Einkristalle von **26** die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eigneten, konnten aus einer konzentrierten Toluollösung bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. **26** kristallisiert in Form farbloser Nadeln welche röntgenkristallographisch untersucht werden konnten. Die Einkristalle kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur von **26** im Festkörper ist in Abbildung 51 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 10 aufgelistet.

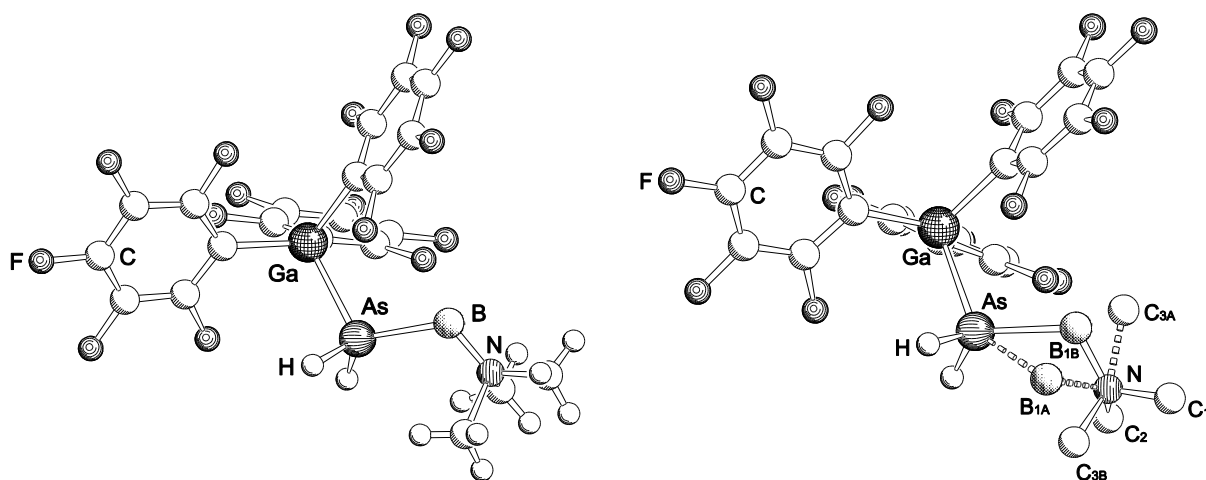


Abbildung 51: Molekülstruktur von **26** im Festkörper. Im rechten Bild wurde die Fehlordnung dargestellt.

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -Winkel [$^\circ$]:

$$\text{Ga}-\text{As} = 2,476(2)$$

$$\text{As}-\text{B}_{1\text{A}} = 2,11(2)$$

$$\text{B}_{1\text{A}}-\text{N} = 1,49(2)$$

$$\text{N}-\text{C}_1 = 1,44(1)$$

$$\text{N}-\text{C}_2 = 1,50(1)$$

$$\text{N}-\text{C}_{3\text{A}} = 1,69(2)$$

$$\text{Ga}-\text{As}-\text{B}_{1\text{A}} = 146,1(9)$$

$$\text{As}-\text{B}_{1\text{A}}-\text{N} = 114,5(13)$$

$$\text{B}_{1\text{A}}-\text{N}-\text{C}_{3\text{A}} = 95,9(15)$$

$$\text{Ga}-\text{As}-\text{B}_{1\text{A}}-\text{N} = 74,2(20)$$

$$\text{As}-\text{B}_{1\text{B}} = 2,18(2)$$

$$\text{B}_{1\text{B}}-\text{N} = 1,45(2)$$

$$\text{N}-\text{C}_{3\text{B}} = 1,630(15)$$

$$\text{Ga}-\text{As}-\text{B}_{1\text{B}} = 111,8(6)$$

$$\text{As}-\text{B}_{1\text{B}}-\text{N} = 112,7(13)$$

$$\text{B}_{1\text{B}}-\text{N}-\text{C}_{3\text{B}} = 108,5(10)$$

$$\text{Ga}-\text{As}-\text{B}_{1\text{B}}-\text{N} = 147,1(10)$$

Der Kristall weist eine Fehlordnung auf. Die B_{1B}/B_{1A} und C_{3B}/C_{3A} Atome sind über zwei Positionen fehlgeordnet, die beide annähernd gleich besetzt sind (B_{1B}/C_{3B} : 53 %, B_{1A}/C_{3A} : 47 %; siehe Abbildung 51). Aus diesem Grund konnten auch die Wasserstoffe an den Boratomen nicht lokalisiert werden.

Im linken Bild der Abbildung 51 wurden nur die Atome mit 53 % Besetzungswahrscheinlichkeit (B_{1B} und C_{3B}) abgebildet. Hier erkennt man gut die zentrale As–B-Einheit in Verbindung **26**; das Arsenatom wie auch das Boratom sind verzerrt tetraedrisch von den Substituenten umgeben, auch wenn die Wasserstoffatome am Bor in der Festkörperstruktur nicht lokalisiert werden konnten. Die Lewis-Säure $Ga(C_6F_5)_3$ und die Lewis-Base NMe_3 stehen dabei antiperiplanar, der Ga–As– B_{1B} –N-Torsionswinkel beträgt $147,1(10)^\circ$. Die Ga–As-Bindung weist eine Länge von $2,476(2) \text{ \AA}$ auf. Ähnliche Ga–As-Bindungslängen findet man auch in den heterocyclischen Verbindungen $[Ph_2GaAs(SiMe_3)_2GaPh_2X]$ ($X = Cl, Br$) von Wells, welche einen Ga–As–Ga–X-Ring aufweisen ($X = Cl$: $2,469(2) \text{ \AA}$ und $2,463(2) \text{ \AA}$; $X = Br$: $2,464(1) \text{ \AA}$ und $2,466(1) \text{ \AA}$).^[137]

Aufgrund der Fehlordnung des Moleküls im Kristall sind die As–B- und B–N-Bindungslängen nur bedingt aussagekräftig. Während die As–B-Bindungen eher zu lang sind, findet man für die B–N-Bindungen deutlich zu kleine Werte.

Die As–B-Bindungslängen in **26** sind für beide gefundenen Borpositionen ($As-B_{1A}$: $2,11(2) \text{ \AA}$ und $As-B_{1B}$: $2,18(2) \text{ \AA}$) deutlich länger als die As–B-Bindung in der Ausgangsverbindung **22** ($2,076(5) \text{ \AA}$). Die $As-B_{1A}$ -Bindungslänge kann mit den As–B-Bindungen in den Verbindungen $X_3B \cdot As(SiMe_3)_2$ ($X = I$: $2,104(15) \text{ \AA}$; $X = Cl$: $2,118(6) \text{ \AA}$)^[127] verglichen werden, wohingegen die $As-B_{1B}$ -Bindungslänge noch $0,042 \text{ \AA}$ länger ist als die relativ lange As–B-Bindung in der Verbindung $[(SiMe_3)_2As \cdot BI_2]_2$ ($2,138(16) \text{ \AA}$).^[127]

Die Längen der B–N-Bindungen ($B_{1A}-N = 1,49(2) \text{ \AA}$, $B_{1B}-N = 1,45(2) \text{ \AA}$) weisen aufgrund der Fehlordnung einen deutlich zu kleinen Wert auf, da die im Rahmen dieser Arbeit gefundenen B–N-Bindungslängen zwischen einem Boratom und dem Stickstoffatom einer NMe_3 -Gruppe (**5** – **7**, **21**, **22**, **24** – **26**) im Mittelwert eine Bindungslänge von $1,61 \text{ \AA}$ aufweisen.

3.6.3.3 Spektroskopische Charakterisierung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{AsH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**27**)

Die Umsetzung von $\text{AsH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ wurde auch bei Raumtemperatur in CD_2Cl_2 durchgeführt, wobei die schnelle Bildung eines weißen Niederschlages von **27** zu beobachten ist.

Im IR-Spektrum von **27** ist neben den Banden der B–H-Valenzschwingungen bei 2472 cm^{-1} und 2436 cm^{-1} eine sehr breite Bande bei 2198 cm^{-1} mit einer Schulter bei 2209 cm^{-1} der As–H-Streckschwingungen zu detektieren.

27 löst sich gut in THF und die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden aus diesem Grund in d_8 -THF durchgeführt.

Im ^1H -NMR-Spektrum detektiert man neben dem Singulett der NMe_3 -Gruppe bei $\delta = 2,76\text{ ppm}$ ein sehr breites Dublett bei $\delta = 2,2\text{ ppm}$ für die BH_2 -Protonen mit einer $^1J_{\text{B,H}}$ -Kopplungskonstante von 111 Hz . Die Resonanz der AsH_2 -Protonen ist als Multipllett bei $\delta = 3,28\text{ ppm}$ zu sehen. Die Feinaufspaltung dieses Signals kann auf die Nachbarschaft von zwei Boratomen zurückgeführt werden. Die Integration der Signale im ^1H -NMR-Spektrum bestätigt die Zusammensetzung von **27**. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erkennt man zwei Resonanzen für die zwei unterschiedlichen Boratome. Der Borkern der $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Gruppe wird bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -15,5\text{ ppm}$ detektiert. Eine ähnliche Verschiebung für das Boratom der Lewis-Säure zeigte auch schon Verbindung **16** ($\delta = -14,4\text{ ppm}$). Das BH_2 -Boratom zeigt ein Signal bei $-8,3\text{ ppm}$. Beide Signale sind sehr breit, und im ^{11}B -NMR-Spektrum erkennt man eine weitere Verbreiterung des BH_2 -Signals, jedoch kann keine $^1J_{\text{B,H}}$ -Kopplung aufgelöst werden.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt die Signale der *ortho*- ($\delta = -128,3\text{ ppm}$), *meta*- ($\delta = -163,3\text{ ppm}$) und *para*-ständigen Fluoratome ($\delta = -157,4\text{ ppm}$) der Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

Die Zusammensetzung von **27** konnte mit einer Elementaranalyse bestätigt werden.

3.6.3.4 Die Molekülstruktur von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{AsH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**27**)

Die Verbindung **27** kristallisiert in Form farbloser, länglicher Prismen von welchen eine Röntgenstrukturbestimmung durchgeführt werden konnte. Die Prismen kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Verbindung **27** ist isomorph zu **26**. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 52 dargestellt, Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Legende darunter aufgelistet.

27 zeigt im Festkörper die zentrale As–B-Einheit, wobei das Arsenatom wie auch das Boratom verzerrt tetraedrisch von den Substituenten umgeben ist. Die Substituenten nehmen um die As–B2-Bindung eine gestaffelte Konformation ein, Lewis-Säure und Lewis-Base stehen dabei antiperiplanar, der Torsionswinkel beträgt $149,6(3)^\circ$.

Die As–B1-Bindung ($2,145(4) \text{ \AA}$) ist aufgrund ihres dativen Charakters im Vergleich zur inneren As–B2-Bindung ($2,103(4) \text{ \AA}$) etwas länger. Man findet für beide Abstände Beispiele in der Literatur, da beide Bindungen typischen As–B-Bindungen entsprechen (vgl. $[\text{Ph}(\text{Cl})\text{BAs}(t\text{-Bu})_2]_2$: $2,200(5) \text{ \AA}/2,184(5) \text{ \AA}$ ^[34] und $(\text{SiMe}_3)_3\text{AsBCl}_3$: $2,118(6) \text{ \AA}$ ^[127]).

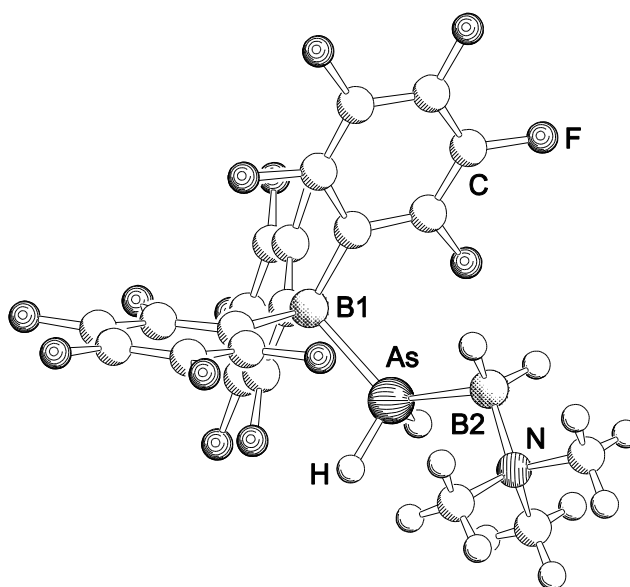


Abbildung 52: Molekülstruktur von **27** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen und -Winkel: B1–As = $2,145(4) \text{ \AA}$, As–B2 = $2,103(4) \text{ \AA}$, B2–N = $1,586(6) \text{ \AA}$, B1–As–B2 = $122,17(17)^\circ$, H–As–H = $98,5(18)^\circ$, As–B2–N = $111,7(3)^\circ$, H–B2–H = $113,0(3)^\circ$, Torsionswinkel: B1–As–B2–N = $149,6(3)^\circ$.

Für das hypothetische Molekül $\text{H}_2\text{As–BH}_2$ wurde eine As–B-Bindung von $1,999 \text{ \AA}$ berechnet.^[49] Da in diesem Molekül π -Bindungsanteile berücksichtigt werden müssen, die in **27** aufgrund der Koordination von Lewis-Säure und Lewis-Base ausgeschlossen werden können, ist die um $0,104 \text{ \AA}$ längere As–B2-Bindung in **27** nicht ungewöhnlich.

Die B2–N-Bindung ist mit $1,586(6) \text{ \AA}$ genauso lang wie die B–N-Bindung in **24**. Die Winkel B1–As–B2 ($122,17(17)^\circ$) und As–B2–N ($111,7(3)^\circ$) sind gegenüber dem idealen Tetraederwinkel von $109,5^\circ$ etwas vergrößert, was sich durch den größeren sterischen Anspruch von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ bzw. NMe_3 gegenüber Wasserstoffatomen erklären lässt.

4 Experimenteller Teil

4.1 Arbeitstechnik

Alle nachfolgend beschriebenen Arbeitsschritte wurden mittels Schlenk- und Gloveboxtechnik an einer Vakuumapparatur unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre durchgeführt.^[138]

Durch Überleiten über einen Kupferkatalysator wurde das Inertgas von Sauerstoffspuren befreit, durch Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure sowie durch Überleiten über P₄O₁₀ auf Bimssteinträgern wurden Feuchtigkeitsspuren entfernt.

Sämtliche Lösungsmittel wurden entgast, nach Standardmethoden getrocknet und unmittelbar vor der Anwendung destilliert.

Alle deuterierten Lösungsmittel wurden entgast und über frisch ausgeheiztem ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar, 200 °C) Molekularsieb (4 Å) getrocknet. Deuteriertes Benzol wurde mehrere Stunden über einer Na/K-Legierung getrocknet und auf Molekularsieb (4 Å) destilliert.

4.2 Spektroskopie

Die Aufnahmen der **Kernresonanzspektren** erfolgten an verschiedenen Geräten der Firma BRUKER. Universität Karlsruhe: AC 250 (¹H: 250,133 MHz, ³¹P: 101,256 MHz), AMX 300 (¹¹B: 96,296 MHz, ³¹P: 121,49 MHz); Universität Regensburg: AVANCE 300 (¹H: 300,132 MHz, ³¹P: 121,468 MHz, ¹⁹F: 282,404 MHz), AVANCE 400 (¹H: 400,13 MHz, ³¹P: 161,976 MHz, ¹¹B: 128,378 MHz, ¹³C{¹H}: 100,623 MHz, ²⁷Al: 104,261 MHz) und AVANCE 600 (¹H: 600,13 MHz, ³¹P: 242,937 MHz, ¹¹B: 192,546 MHz).

Die chemischen Verschiebungen sind nach der δ -Skala angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan (¹H-NMR, ¹³C-NMR), F₃B·OEt₂ (¹¹B-NMR), 85%ige Phosphorsäure (³¹P-NMR), CFC₃ (¹⁹F-NMR), bzw. Al(NO₃)₃·9H₂O 1,5M in D₂O (²⁷Al-NMR) als externe Standards. Positive Vorzeichen relativ zum Standard kennzeichnen Tieffeldverschiebungen. Die Kopplungskonstanten *J* werden ohne Berücksichtigung der absoluten Vorzeichen in Hertz (Hz) angegeben.

Die **Infrarotspektren** wurden mit einem FT-IR-Spektrometer der Firma VARIAN (FTS 2000) aufgenommen. Dabei wurden KBr-Verreibungen bzw. Lösungen in KBr-Küvetten verwendet. Bei Verbindung **22** wurde die Flüssigkeit als Film zwischen zwei KBr-Platten gemessen. Die Signale werden in cm^{-1} angegeben.

FD-, CI-, ESI- und EI-MS Spektren wurde an folgenden Geräten aufgenommen: ThermoQuest Finnigan TSQ 7000 (ESI-MS) Finnigan MAT 710 A (CI-MS) und Finnigan MAT 95 (FD-MS und EI-MS). Die Berechnung der Massen erfolgte durch Addition der absoluten Atommassen der enthaltenen Elemente. Es wurde der Peak mit der höchsten relativen Intensität für die jeweilige Isotopenbande als Verhältnis von Masse zu Ladung (m/z) angegeben. Bei komplizierteren Isotopenmustern wurden zur zweifelsfreien Zuordnung die entsprechenden Massen mit einer aus dem Internet zugänglichen Software simuliert.^[139]

Die Felddesorptionsmassenspektrometrie (FD-MS) ist geeignet für neutrale Verbindungen, stand allerdings nicht immer zur Verfügung. In solchen Fällen wurde die Electron-ionization-Massenspektrometrie (EI-MS) verwendet, welche ein nicht ganz so schonendes Verfahren der Ionisierung darstellt. Ionische Verbindungen wurden mit der Electrospray-ionization-Massenspektrometrie (ESI-MS) untersucht. Die chemische Ionisierungs-Massenspektrometrie (CI-MS) ist eine hochauflösende Massenspektrometrieart.

Die **C,H,N-Analysen** wurden vom Mikroanalytischen Labor der Universität Regensburg mit dem Gerät Elementar Vario EL III durchgeführt.

4.3 Ausgangssubstanzen

Folgende Ausgangsverbindungen standen entweder zur Verfügung oder wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

$\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$,^[52] $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$,^[52] $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B} \cdot \text{PH}_3$,^[51] $\text{PH}_2\text{BH}_2 \cdot \text{NMe}_3$,^[114] *n*-BuLi (Merck), $\text{ClBH}_2 \cdot \text{NMe}_3$,^[71] PhPH_2 ,^[54] $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B} \cdot \text{PPhH}_2$,^[4] Cp^*PH_2 ,^[140] LiAlH_4 , 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (NHC^{Me}),^[141] $\text{BH}_3 \cdot \text{NHC}^{\text{Me}}$,^[83] NaH (60 % in Öl), DMAP, $[\text{PPh} \cdot \text{BH}_2]_n$ -Polymer,^[79] $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 2 \text{ THF}$,^[142] $\text{LiAs}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 2 \text{ THF}$,^[143] AlMe_3 (2 M in Toluol, Aldrich).

4.4 Darstellung von Lewis-Säure/-Base-Addukten als Ausgangsverbindungen

4.4.1 Darstellung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PPhH}_2$ (**1**)

0,852 ml (0,853 g, 7,75 mmol) PPhH_2 werden bei 0 °C zu einer Lösung von 5 g (7,75 mmol) $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ in 70 ml Toluol getropft, danach wird die Lösung 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abkondensiert und der Rückstand mit 3×20 ml *n*-Hexan gewaschen. Man erhält $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PPhH}_2$ **1** als weißes Pulver. Farblose Kristalle von **1** in Form von Prismen können durch Umkristallisation aus *n*-Hexan bei –25 °C erhalten werden.

Ausbeute: 5,06 g (91 %)

Analytische Daten von **1**:

^1H-NMR (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 4,53$ (d, $^1J_{\text{P,H}} = 369$ Hz, 2H, PH_2), 6,65 – 6,85 (m, 5H, Ph)
^{31}P-NMR (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -81,4$ (t, $^1J_{\text{P,H}} = 369$ Hz, PH_2)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -81,4$ (s, PH_2)
^{19}F-NMR (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -122,9$ (m, 6F, <i>o</i> -F), –151,7 (t, $^3J_{\text{F,F}} = 20$ Hz, 3F, <i>p</i> -F), –160,5 (m, 6F, <i>m</i> -F)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 129,2$ (d, $^3J_{\text{C,P}} = 9$ Hz, <i>m</i> -C, Ph), 130,7 (s, <i>p</i> -C, Ph), 133,8 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 12$ Hz, <i>o</i> -C, Ph), 137,4 (d, br, $^1J_{\text{C,F}} = 250$ Hz, <i>m</i> -C, $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), 142,1 (d, br, $^1J_{\text{C,F}} = 254$ Hz, <i>p</i> -C, $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), 149,0 (d, br, $^1J_{\text{C,F}} = 235$ Hz, <i>o</i> -C, $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)
MS (EI, 70 eV, Toluol)	$m/z = 570$ (15 %, $[\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^+$), 168 (100 %, $[\text{C}_6\text{F}_5\text{H}]^+$), 110 (12 %, $[\text{PhPH}_2]^+$)
IR (KBr)	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3067$ (m, CH), 2968 (w, CH), 2916 (w, CH), 2880 (w, CH), 2405 (m, PH), 2323 (m, PH), 1639 (s), 1613 (w), 1576 (w), 1555(w, sh), 1510 (vs), 1468 (vs), 1443 (s, sh), 1365 (s), 1271 (s), 1221 (m), 1127 (m), 1086 (s, sh), 1068 (vs), 1024 (m), 999 (m), 962 (vs), 844 (s), 799 (m), 738 (s), 719 (w), 691 (m), 611 (m), 582 (w), 491 (m), 460 (w), 412 (m)
Elementaranalyse	ber. C 42,33; H 1,04; gef. C 42,17; H 1,12

4.4.2 Darstellung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PCp}^*\text{H}_2$ (**2**)

0,926 g (5,5 mmol) PH_2Cp^* werden in 50 ml Toluol gelöst und mit 3,55 g (5,5 mmol) $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ versetzt. Die Lösung wird 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird solange im Hochvakuum (10^{-3} mbar) getrocknet, bis sich ein feinpulvriger weißer Feststoff von **2** bildet. Durch Umkristallisation aus *n*-Hexan bei -25°C erhält man farblose Kristalle von **2**.

Ausbeute: 3,6 g (88,7 %)

Analytische Daten von **2**:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 0,6$ (d, $^3J_{\text{P,H}} = 15$ Hz, 3H, Cp^*), 1,25 (s, 6H, Cp^*), 1,28 (s, 6H, Cp^*), 4,08 (d, $^1J_{\text{P,H}} = 348$ Hz, 2H, PH_2)
$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -65,3$ (t, $^1J_{\text{P,H}} = 347$ Hz, PH_2)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -65,3$ (s, PH)
$^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -121,8$ (m, 6F, <i>o</i> -F), $-152,5$ (t, $^3J_{\text{F,F}} = 19,1$ Hz, 3F, <i>p</i> -F), $-160,9$ (m, 6F, <i>m</i> -F)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 9,5$ (s, CCH_3 , Cp^*), 10,6 (s, CCH_3 , Cp^*), 20,9 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 5,9$ Hz, PCCH_3 , Cp^*), 50,9 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 14,47$ Hz, PC, Cp^*), 113,6 (t, $^2J_{\text{C,F}} = 45,5$ Hz, GaC, $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), 134,9 (s, PCC, Cp^*), 137,3 (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 254,3$ Hz, <i>m</i> -C, $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), 140,3 (s, PCCC, Cp^*), 141,8 (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 252,4$ Hz, <i>p</i> -C, $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), 149,0 (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 233,8$ Hz, <i>o</i> -C, $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)
MS (FD, Toluol)	$m/z = 739$ (15 %, $[\text{M}]^+$), 570 (33 %, $[\text{M-Cp}^*\text{PH}_2]^+$), 335 (34 %, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{H}]^+$), 168 (100 %, $[\text{Cp}^*\text{PH}_2]^+$)
IR (KBr)	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2971$ (vs, CH), 2918 (vs, CH), 2862 (s, CH), 2747 (m), 2635 (m), 2577 (m), 2541 (m), 2400 (w, PH), 2372 (s, PH), 2329 (m, br), 2223 (w), 2091 (w), 2049 (w), 1918 (w, br), 1860 (w, br), 1640 (vs), 1513 (vs), 1469 (vs, br), 1377 (m), 1367 (m), 1268 (vs), 1235 (m), 1132 (m), 1115 (w, sh), 1080 (vs), 1055 (s, sh), 1010 (m), 961 (vs), 855 (m), 837 (s), 795 (s), 744 (m), 721 (s), 616 (s), 610 (m, sh), 591 (s), 518 (w), 491 (m)
Elementaranalyse	ber. C 45,5; H 2,32; gef. C 45,41; H 2,30

4.4.3 Darstellung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{PCp}^*\text{H}_2$ (**3**)

0,954 g (5,67 mmol) Cp^*PH_2 werden in 40 ml Toluol gelöst und mit 2,9 g (5,66 mmol) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ versetzt. Es entsteht eine gelbliche Lösung, die 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird. Danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abkondensiert und der entstandene Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen. Kristalle von **3** erhält man in Form farbloser Plättchen durch Umkristallisation aus *n*-Hexan bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$.

Ausbeute: 3,52 g (91,4 %)

Analytische Daten von **3**:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 0,51$ (d, $^3J_{\text{P,H}} = 17$ Hz, 3H, Cp^*), $1,33$ (d, $^5J_{\text{P,H}} = 3$ Hz, 6H, Cp^*), $1,37$ (s, 6H, Cp^*), $4,71$ (d, $^1J_{\text{P,H}} = 394$ Hz, 2H, PH_2)
$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -38,3$ (t, $^1J_{\text{P,H}} = 397$ Hz, PH_2)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -38,3$ (s, PH_2)
$^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -129,5$ (m, 6F, <i>o</i> -F), $-155,6$ (s, br, 3F, <i>p</i> -F), $-163,1$ (t, $^3J_{\text{F,F}} = 19$ Hz, 6F, <i>m</i> -F)
$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -15,5$ (s, br, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 9,7$ (s, CCH_3 , Cp^*), $10,8$ (s, CCH_3 , Cp^*), $21,6$ (s, PCCH_3 , Cp^*), $51,6$ (d, $^1J_{\text{C,P}} = 23,5$ Hz), $155,5$ (m, br, BC, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), $135,4$ (s, PCC, Cp^*), $137,5$ (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 253$ Hz, <i>m</i> -C, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), $139,8$ (d, $^3J_{\text{C,P}} = 7$ Hz, PCCC, Cp^*), $140,6$ (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 250$ Hz, <i>p</i> -C, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), $148,5$ (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 242$ Hz, <i>o</i> -C, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)
MS (FD, Toluol)	$m/z = 512$ (100 %, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^+$), 335 (5 %, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{H}]^+$), 168 (50 %, $[\text{Cp}^*\text{PH}_2]^+$)
IR (KBr)	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2965$ (s, CH), 2942 (s, CH), 2922 (s, CH), 2863 (s, CH), 2745 (m, br), 2567 (w, br), 2454 (m), 2409 (m, PH), 2349 (w, PH), 2227 (w), 2096 (w, br), 2045 (w, br), 1869 (w, br), 1647 (vs), 1596 (m), 1522 (vs), 1471 (vs, br), 1453 (s, sh), 1386 (s), 1377 (s), 1285 (s), 1234 (m), 1093 (vs, br), 1022 (w, sh), 980 (vs), 931 (w), 899 (m), 859 (m), 800 (m, sh), 786 (s), 773 (s), 761 (s), 741 (s), 683 (s), 670 (s), 657 (m), 632 (m), 611 (w), 593 (m), 570 (m), 512 (w)
Elementaranalyse	ber. C 49,44; H 2,52; gef. C 49,29; H 2,56

4.4.4 Darstellung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{OPCp}^*\text{H}_2$ (**4**)

420 mg (1,77 mmol) Cp^*PCl_2 werden in 10 ml Diethylether gelöst, und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ langsam zu einer Suspension aus 135 mg (3,5 mmol) LiAlH_4 in 40 ml Diethylether getropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut. Anschließend hydrolysiert man das Phosphan bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ mit 120 ml einer 1,4 molaren HCl -Lösung. Die Etherphase wird abgetrennt und über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend wird die Etherlösung filtriert und bis zur Trockene eingeeengt. Bereits während der Synthese des Cp^*PH_2 scheint ein Teil des Phosphans von Luftsauerstoff oxidiert worden zu sein. Ohne weiteres Destillieren des Phosphans wird der Rückstand nun mit 511 mg (0,792 mmol) $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ versetzt. Nach 18 stündiger Reaktion bei Raumtemperatur in Toluol, wird der Ansatz stark eingeeengt und mit *n*-Hexan überschichtet. Bei $4\text{ }^\circ\text{C}$ konnten farblose Kristalle von **4** erhalten werden. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und die Kristalle dreimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen.

Ausbeute: 137,5 mg (23 %)

Analytische Daten von **4**:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 0,89$ (d, $^3J_{\text{P,H}} = 21\text{ Hz}$, PCCH_3 , 3H, Cp^*), $2,35$ (s, 12H, Cp^*), $5,57$ (d, $^1J_{\text{P,H}} = 512\text{ Hz}$, 2H, PH_2)
$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 34,5$ (t, $^1J_{\text{P,H}} = 512\text{ Hz}$, PH_2)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 34,5$ (s, PH_2)
$^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -24,9$ (m, 6F, <i>o</i> -F), $-153,0$ (t, $^3J_{\text{F,F}} = 20\text{ Hz}$, 3F <i>p</i> -F), $-161,2$ (m, 6F, <i>m</i> -F)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 9,0$ (s, CCH_3 , Cp^*), $9,7$ (s, CCH_3 , Cp^*), $55,1$ (d, $^1J_{\text{P,C}} = 54\text{ Hz}$, PC, Cp^*), $113,7$ (t, $^2J_{\text{C,F}} = 46,44\text{ Hz}$, GaC, $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), $130,7$ (s, PCC, Cp^*), $136,1$ (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 256\text{ Hz}$, <i>m</i> -C, $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), $140,5$ (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 254\text{ Hz}$, <i>p</i> -C, $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), $142,7$ (s, PCCC, Cp^*), $147,9$ (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 234\text{ Hz}$, <i>o</i> -C, $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)
MS (FD, Toluol)	$m/z = 754$ (100 %, $[\text{M}]^+$), $1508,5$ (4,8 %, $[2\text{M}]^+$)

IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 2975 (s, CH), 2924 (s, CH), 2872 (s, CH), 2750 (w), 2635 (w), 2575 (w), 2539 (w), 2471 (w), 2420 (m, sh, PH), 2399 (s, PH), 2324 (m), 2223 (w), 2082 (w), 2041 (w), 1917 (w), 1860 (w), 1712 (m), 1640 (vs), 1578 (m), 1510 (vs), 1461 (vs, br), 1379 (s), 1365 (vs), 1271 (vs), 1221 (w), 1149 (vs, PO), 1068 (vs, br), 1011 (vs), 962 (vs), 888 (w), 799 (s), 743 (m), 721 (m), 696 (m), 611 (s), 569 (m), 538 (w), 522 (w), 491 (m), 435 (m)
Elementaranalyse	ber. C 44,54; H 2,27; gef. C 44,35; H 1,94

4.5 Darstellung Lewis-Säure- und Lewis-Base-stabilsierter Phosphanylborane

4.5.1 Darstellung von (C₆F₅)₃B·PPhHBH₂·NMe₃ (**5**)

Zu einer Lösung von 298 mg (0,479 mmol) (C₆F₅)₃B·PPhH₂ in 25 ml Toluol werden langsam bei 0 °C 0,3 ml (0,48 mmol) *n*-BuLi zugetropft. Das so *in situ* dargestellte [(C₆F₅)₃B·PPhHLi] wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und abschließend mit 51 mg (0,475 mmol) ClBH₂·NMe₃ versetzt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und dann über Kieselgur filtriert. Um **5** in Form farbloser Prismen zu erhalten, wird die Lösung auf etwa 3 ml aufkonzentriert und mit der gleichen Menge an *n*-Hexan überschichtet. Die erhaltenen Kristalle werden von dem Lösungsmittel abfiltriert und dreimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen.

Ausbeute: 266 mg (81 %)

Analytische Daten von **5**:

¹H-NMR (C ₆ D ₆)	δ [ppm] = 1,33 (s, 9H, N(CH ₃) ₃), 5,44 (dm, ¹ J _{P,H} = 353 Hz, 1H, PH), 6,8 – 7,0 (m, 5H, Ph)
³¹P-NMR (C ₆ D ₆)	δ [ppm] = -51,5 (d, ¹ J _{P,H} = 353 Hz, PH)
³¹P{¹H}-NMR (C ₆ D ₆)	δ [ppm] = -51,5 (s, PH)
¹¹B-NMR (C ₆ D ₆)	δ [ppm] = -14,7 (s, br, (C ₆ F ₅) ₃ B), -10,8 (s, br, BH ₂)

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$-NMR (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -14,7$ (s, $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$), $-10,8$ (s, BH_2)
^{19}F-NMR (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -128,2$ (s, 6F, <i>o</i> -F), $-158,3$ (t, $^3J_{\text{F,F}} = 20$ Hz, 3F, <i>p</i> -F), $-164,5$ (m, 6F, <i>m</i> -F)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 52,9$ (d, $^3J_{\text{C,P}} = 5$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$), $128,7$ (d, $^3J_{\text{C,P}} = 9$ Hz, <i>m</i> -C, Ph), $130,8$ (d, $^4J_{\text{C,P}} = 3$ Hz, <i>p</i> -C, Ph), $133,5$ (d, $^2J_{\text{C,P}} = 6$ Hz, <i>o</i> -C, Ph), $137,6$ (d, br, $^1J_{\text{C,F}} = 248$ Hz, <i>m</i> -C, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), $140,0$ (d, br, $^1J_{\text{C,F}} = 231$ Hz, <i>p</i> -C, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), $148,7$ (d, br, $^1J_{\text{C,F}} = 242$ Hz, <i>o</i> -C, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)
MS (FD, Toluol)	$m/z = 512$ (100 %, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}]^+$), $361,5$ (26 %, $[\text{M}^+ - 2 \text{C}_6\text{F}_5]$)
IR (KBr) ^[c]	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3079$ (m, br, CH), 3028 (s, CH), 3010 (s, CH), 2954 (s, CH), 2924 (w, b, CH), 2846 (s, CH), 2462 (s, BH), 2419 (s, BH), 1645 (vs), 1602 (w), 1518 (vs), 1469 (vs), 1409 (m), 1382 (s), 1372 (w, sh), 1317 (w), 1284 (s), 1158 (m), 1129 (s), 1094 (vs), 1025 (m), 980 (vs), 849 (s, br), 789 (s), 773 (m), 759 (s), 744 (m), 705 (m), 677 (s), 605 (m), 575 (m), 502 (m), 468 (m), 430 (m), 419 (w)
Elementaranalyse	ber. C 46,79; H 2,47; N 2,02; gef. C 46,96; H 2,52; N 1,98

4.5.2 Darstellung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PPhHBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**6**)

Zu einer Lösung von 327 mg (0,48 mmol) $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PPhH}_2$ in 25 ml Toluol werden bei 0 °C 0,3 ml (0,48 mmol) *n*-BuLi getropft und die Lösung eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 52 mg (0,484 mmol) $\text{ClBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ als Feststoff zugegeben und die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration über Kieselgur wird die Lösung auf etwa 3 ml eingeeengt und anschließend mit der gleichen Menge an *n*-Hexan überschichtet. Auf diese Weise konnten Kristalle von **6** in Form von farblosen Prismen erhalten werden, welche von der Mutterlauge abfiltriert wurden und dreimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen wurden.

Ausbeute: 311 mg (86 %)

^c Im IR-Spektrum wurde das Signal der P–H-Valenzschwingung von den CO_2 -Schwingungsfrequenzen (2361 cm^{-1} , 2342 cm^{-1}) überlagert, wodurch eine exakte Lokalisierung der P–H-Bande nicht möglich war.

Analytische Daten von **6**:

¹H-NMR (C ₆ D ₆)	δ [ppm] = 1,34 (s, N(CH ₃) ₃ , 9H), 4,53 (d, br, ¹ J _{P,H} = 328 Hz, 1H, PH), 6,8 – 6,9 (m, C ₆ H ₅ , 5H)
³¹P-NMR (C ₆ D ₆)	δ [ppm] = –77,9 (d, br, ¹ J _{P,H} = 328 Hz, PH)
³¹P{¹H}-NMR (C ₆ D ₆)	δ [ppm] = –77,9 (s, br, PH)
¹¹B-NMR (C ₆ D ₆)	δ [ppm] = –9,7 (m, br, BH ₂)
¹¹B{¹H}-NMR (C ₆ D ₆)	δ [ppm] = –9,7 (s, br, BH ₂)
¹⁹F-NMR (C ₆ D ₆)	δ [ppm] = –121,9 (m, 6F, <i>o</i> -F), –154,4 (t, ³ J _{F,F} = 20 Hz, 3F, <i>p</i> -F), –161,9 (m, 6F, <i>m</i> -F)
¹³C{¹H}-NMR (C ₆ D ₆)	δ [ppm] = 52,6 (d, ³ J _{C,P} = 5 Hz, N(CH ₃) ₃), 129,0 (d, ³ J _{C,P} = 10 Hz, <i>m</i> -C, C ₆ H ₅), 129,9 (s, <i>p</i> -C, C ₆ H ₅), 132,4 (d, ² J _{C,P} = 8 Hz, <i>o</i> -C, C ₆ H ₅), 137,4 (d, br, ¹ J _{C,F} = 252 Hz, <i>m</i> -C, Ga(C ₆ F ₅) ₃), 141,4 (d, br, ¹ J _{C,F} = 250 Hz, <i>p</i> -C, Ga(C ₆ F ₅) ₃), 149,4 (d, br, ¹ J _{C,F} = 235 Hz, <i>o</i> -C, Ga(C ₆ F ₅) ₃)
MS (FD, Toluol)	m/z = 750 (1 %, [M ⁺ – H]), 570 (100 %, [(C ₆ F ₅) ₃ Ga] ⁺)
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ [cm ^{–1}] = 3065 (w, CH), 3014 (s, br, CH), 2958 (s, br, CH), 2926 (w, CH), 2451 (s, br, BH), 2416 (s, br, BH), 2318 (w, PH), 1639 (vs), 1612 (w), 1556 (w), 1510 (vs), 1484 (m, sh), 1464 (vs), 1446 (s, sh), 1412 (m), 1361 (s), 1328 (w), 1267 (s), 1243 (m), 1155 (m), 1126 (s), 1076 (vs), 1066 (vs), 1016 (m), 959 (vs), 887 (w), 857 (m), 818 (w), 794 (m), 745 (m), 720 (w), 701 (w, sh), 695 (m), 660 (w), 609 (m), 582 (w), 490 (m)
Elementaranalyse	ber. C 43,13; H 2,28; N 1,86; gef. C 42,76; H 2,22; N 1,86

4.5.3 Darstellung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PCp}^*\text{HBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**7**)

Zu einer Lösung von 400 mg (0,54 mmol) $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PCp}^*\text{H}_2$ in 40 ml Toluol werden langsam bei 0 °C 0,34 ml (0,54 mmol) *n*-BuLi getropft und die Lösung eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 58 mg (0,54 mmol) $\text{ClBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ als Feststoff hinzugefügt und die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Entstandenes LiCl wird über Kieselgur abfiltriert. Anschließend wird die Lösung auf etwa 3 ml aufkonzentriert und mit der gleichen Menge an *n*-Hexan überschichtet. Auf diese Weise konnten farblose Kristalle der Verbindung **7** erhalten werden. Die Mutterlauge wurde abdekantiert und die Kristalle dreimal mit je 7-8 ml *n*-Hexan gewaschen.

Ausbeute: 201 mg (44 %)

Analytische Daten von **7**:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 1,26$ (d, $^3J_{\text{P,H}} = 17$ Hz, 3H, Cp*), 1,44 (s, CCH ₃ , 6H, Cp*), 1,49 (s, 9H, NMe ₃), 1,59 (s, CCH ₃ , 6H, Cp*), 4,60 (dd, $^1J_{\text{P,H}} = 320$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, 1H, PH)
$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -78,7$ (d, $^1J_{\text{P,H}} = 323$ Hz, PH)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -78,7$ (s, PH)
$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -12,2$ (m, br, BH ₂)
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -12,2$ (s, br, BH ₂)
$^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -121,0$ (m, <i>o</i> -F, 6F, Ga(C ₆ F ₅) ₃), -155,0 (t, $^3J_{\text{F,F}} = 20$ Hz, 3F, <i>p</i> -F, Ga(C ₆ F ₅) ₃), -162,0 (m, 6F, <i>m</i> -F, Ga(C ₆ F ₅) ₃)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 10,1$ (s, CCH ₃ , Cp*), 10,8 (s, CCH ₃ , Cp*), 21,7 (s, PCCH ₃ , Cp*), 52,9 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 13$ Hz, PC, Cp*), 52,9 (s, NMe ₃), 116,8 (m, GaC, Ga(C ₆ F ₅) ₃), 137,2 (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 254$ Hz, <i>m</i> -C, Ga(C ₆ F ₅) ₃), 138,6 (s, PCC, Cp*), 140,2 (s, PCCC, Cp*), 141,3 (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 251$ Hz, <i>p</i> -C, Ga(C ₆ F ₅) ₃), 149,4 (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 234$ Hz, <i>o</i> -C, Ga(C ₆ F ₅) ₃)
MS (EI, Toluol, 70 eV)	$m/z = 658$ (86 %, [M-Cp*H-CH ₃] ⁺), 403 (25 %, [Ga(C ₆ F ₅) ₂] ⁺), 168 (100 %, [C ₆ F ₅ H] ⁺), 136 (25 %, [Cp*H] ⁺)

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2955 (vs, CH), 2925 (vs, CH), 2861 (s, CH), 2745 (m), 2631 (w), 2575 (w), 2455 (s, BH), 2412 (s, BH), 2321 (m, br, PH), 2222 (w), 2043 (vw), 1917 (w), 1640 (vs), 1684 (m, sh), 1510 (vs), 1464 (vs, br), 1379 (m), 1361 (s), 1269 (s), 1152 (m), 1126 (s), 1076 (vs, br), 1015 (m), 959 (vs), 892 (w), 859 (m), 818 (w), 792 (m), 744 (w, br), 721 (m), 669 (w, br), 614 (m), 582 (m)

4.5.4 Darstellung von (C₆F₅)₃Ga-PPhHBH₂-NHC^{Me} (**8**)

300 mg (0,44 mmol) (C₆F₅)₃Ga-PPhH₂ werden in 5 ml C₆D₆ gelöst und mit 61 mg (0,44 mmol) H₃B·NHC^{Me} versetzt. Nach der Zugabe ist eine Gasentwicklung zu beobachten, und die Lösung färbt sich leicht gelblich. Die Lösung wird 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung aufkonzentriert und mit *n*-Hexan überschichtet. Man erhält **8** in Form farbloser Kuben. Zur Reinigung werden die von der Mutterlauge separierten Kristalle mit dreimal je 3 ml *n*-Hexan gewaschen.

Ausbeute: 194 mg (54 %)

Analytische Daten von **8**:

¹H-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = 1,13 (s, CCH₃, 6H, NHC^{Me}), 2,64 (s, NCH₃, 6H, NHC^{Me}), 4,76 (dt, ¹J_{P,H} = 325 Hz, ³J_{H,H} = 7 Hz, 1H, PH), 6,9 (m, 3H, Ph), 7,4 (m, 2H, Ph)

³¹P-NMR(C₆D₆) δ [ppm] = -71,8 (d, ¹J_{P,H} = 326 Hz, PH)

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = -71,8 (s, PH)

¹¹B-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = -32,8 (s, br, BH₂)

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = -32,8 (s, br, BH₂)

¹⁹F-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = -121,8 (m, 6F, *o*-F, Ga(C₆F₅)₃), -155,0, (t, ³J_{F,F} = 20 Hz, 3F, *p*-F, Ga(C₆F₅)₃), -162,1 (m, 6F, *m*-F, Ga(C₆F₅)₃)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = 7,5 (s, CCH₃, NHC^{Me}), 31,9 (s, NCH₃, NHC^{Me}), 116,3 (m, GaC, Ga(C₆F₅)₃), 125,0 (s, C=C, NHC^{Me}), 128,7 (d, ²J_{C,P} = 9 Hz, *m*-C, Ph), 129,7 (d, ⁴J_{C,P} = 3 Hz, *p*-C, Ph), 132,8 (d, ³J_{C,P} = 8 Hz, *o*-C, Ph), 137,1 (dm, ¹J_{C,F} = 257 Hz, *m*-C, Ga(C₆F₅)₃), 141,1 (dm, ¹J_{C,F} = 249 Hz, *p*-C, Ga(C₆F₅)₃), 149,2 (dm, ¹J_{C,F} = 236 Hz, *o*-C, Ga(C₆F₅)₃)

MS (EI, CH ₂ Cl ₂ , 70 eV)	$m/z = 570$ (14 %, [(C ₆ F ₅) ₃ Ga] ⁺), 403 (34 %, [C ₆ F ₅ BH·NHC ^{Me}] ⁺), 168 (35 %, [C ₆ F ₅ H] ⁺), 137 (100 %, [BH ₂ ·NHC ^{Me}] ⁺)
IR (Lsg, C ₆ D ₆)	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 2958 (s, br, CH), 2928 (m, CH), 2867 (m, CH), 2630 (w), 2572 (w), 2536 (w), 2428 (s, BH), 2398 (s, BH), 2349 (w, sh, PH), 2220 (w), 1638 (s), 1580 (w), 1555 (m), 1509 (vs), 1463 (vs, br), 1360 (m), 1330 (s), 1268 (m), 1158 (w), 1074 (vs, br), 1023 (m, br), 960 (vs), 886 (m), 811 (s), 793 (m), 443 (m), 694 (m), 608 (m), 504 (vs), 491 (vs)
Elementaranalyse	ber. C 45,57; H 2,47; N 3,43; gef. C 44,98; H 2,18; N 3,49.

4.5.5 Darstellung von (C₆F₅)₃Ga·PCp*·HBH₂·NHC^{Me} (**9**)

250 mg (0,34 mmol) (C₆F₅)₃Ga·PH₂Cp* und 47 mg (0,34 mmol) H₃B·NHC^{Me} werden in 30 ml Toluol gelöst und die Lösung 18 Stunden bei 110 °C refluxiert. Es entsteht eine gelbliche Lösung, die auf ca. 1–2 ml eingeeengt und mit 2–3 ml *n*-Hexan überschichtet wird. Man erhält **9** als farblose Plättchen. Diese werden separiert und mit 3 × 5 ml *n*-Hexan gewaschen.

Ausbeute: 213 mg (72 %)

Analytische Daten von **9**:

¹H-NMR (C ₆ D ₆)	δ [ppm] = 1,15 (s, CCH ₃ , 6H, NHC ^{Me}), 1,37 (d, ³ J _{P,H} = 16 Hz, PCCH ₃ , 3,5 H, Cp*), 1,47 (s, CCH ₃ , 3H, Cp*), 1,60 (s, CCH ₃ , 6H, Cp*), 1,90 (s, CCH ₃ , 3H, Cp*), 2,63 (s, NCH ₃ , 6H, NHC ^{Me}), 4,42 (dd, ¹ J _{P,H} = 313 Hz, ³ J _{H,H} = 16 Hz, 1H, PH)
³¹P-NMR (C ₆ D ₆)	δ [ppm] = -72,2 (d, ¹ J _{P,H} = 314 Hz, PH)
³¹P{¹H}-NMR (C ₆ D ₆)	δ [ppm] = -72,2 (s, PH)
¹¹B-NMR (C ₆ D ₆)	δ [ppm] = -35,3 (s, br, BH ₂)
¹¹B{¹H}-NMR (C ₆ D ₆)	δ [ppm] = -35,3 (s, br, BH ₂)
¹⁹F-NMR (C ₆ D ₆)	δ [ppm] = -121,0 (m, <i>o</i> -F, 6F, Ga(C ₆ F ₅) ₃), -155,5 (t, ³ J _{F,F} = 20 Hz, <i>p</i> -F, 3F, Ga(C ₆ F ₅) ₃), -162,0 (m, <i>m</i> -F, 6F, Ga(C ₆ F ₅) ₃)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 7,5$ (s, CCH_3 , NHC^{Me}), $10,9$ (d, $^3J_{\text{C,P}} = 24$ Hz, PCCCH_3 , Cp^*), $10,4$ (d, $^4J_{\text{C,P}} = 14$ Hz, PCCCCCH_3), $20,4$ (s, PCCH_3 , Cp^*), $31,6$ (s, NCH_3 , NHC^{Me}), $52,7$ (d, $^1J_{\text{C,P}} = 14$ Hz, PC , Cp^*), $117,9$ (t, $^2J_{\text{C,F}} = 50$ Hz, GaC , $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), $124,7$ (s, $\text{C}=\text{C}$, NHC^{Me}), $137,05$ (d, $^2J_{\text{C,P}} = 7$ Hz, PCC , Cp^*), $137,1$ (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 259$ Hz, $m\text{-C}$, $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), $138,4$ (s, PCCC , Cp^*), $140,9$ (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 249$ Hz, $p\text{-C}$, $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), $149,2$ (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 234$ Hz, $o\text{-C}$, $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), $159,3$ (m, br, BC , NHC^{Me})
MS (EI, Toluol, 70 eV)	$m/z = 570$ (6 %, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}]^+$), 403 (13 %, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Ga}]^+$), 304 (14 %, $[(\text{C}_6\text{F}_5\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}})^+]$), 137 (100 %, $[\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}]^+$)
IR (KBr)	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2959$ (m, CH), 2924 (s, br, CH), 2861 (m, br, CH), 2426 (m, BH), 2399 (m, BH), 2349 (w, PH), 1639 (s), 1609 (w), 1509 (vs), 1378 (m), 1268 (s), 1232 (m), 1159 (w), 1128 (m), 1076 (s, br), 1024 (m), 960 (vs), 898 (m, br), 856 (w), 790 (s), 721 (m), 665 (w), 610 (m), 489 (m)

4.5.6 Darstellung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}(\mu\text{-H})\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ (**10**)

161 mg (0,25 mmol) $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ und 34 mg (0,25 mmol) $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ werden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach anschließendem Einengen der Lösung auf etwa 2–3 ml, wird die Reaktionslösung bei 4 °C gelagert. Man erhält **10** in Form von farblosen Nadeln. Die Kristalle wurden von der Lösung abfiltriert und mit 3×5 ml n -Hexan gewaschen.

Ausbeute: 131 mg (74 %)

Analytische Daten von **10**:

^1H-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = 2,12$ (s, CCH_3 , 6H, NHC^{Me}), $3,48$ (s, NCH_3 , 6H, NHC^{Me})
^{11}B-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = -28,5$ (q, br, $^1J_{\text{B,H}} = 76$ Hz, BH_3)
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = -28,5$ (s, br, BH_3)
^{19}F-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = -123,6$ (m, $o\text{-F}$, 6F, $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), $-154,6$ (t, $^3J_{\text{F,F}} = 19$ Hz, $p\text{-F}$, 3F, $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), $-162,4$ (m, $m\text{-F}$, 6F, $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 7,4$ (s, CCH_3 , NHC^{Me}), $31,8$ (s, NCH_3 , NHC), $115,4$ (m, br, GaC , $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), $124,8$ (s, $\text{C}=\text{C}$, NHC^{Me}), $137,4$ (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 254$ Hz, <i>m</i> -C, $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), $141,8$ (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 251$ Hz, <i>p</i> -C, $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), $149,2$ (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 230$ Hz, <i>o</i> -C, $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), 156 (m, br, BC, NHC^{Me})
MS (FD, CH_2Cl_2)	$m/z = 709$ (20 %, $[\text{M}]^+$), 570 (46 %, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}]^+$), 125 (100 %, $[\text{NHC}^{\text{Me}} + \text{H}]^+$)
IR (KBr)	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2964$ (s, CH), 2907 (w, CH), 2455 (m, BH), 2427 (m, BH), 2351 (w), 2028 (m, br), 1639 (m), 1509 (s), 1465 (vs), 1447 (sh), 1365 (m), 1262 (vs), 1082 (vs, br), 1023 (vs, br), 961 (vs), 866 (w), 802 (vs), 721 (w), 704 (w), 662 (w), 640 (w), 490 (m)

4.6 Umsetzungen von 2-Boran-1,3,4,5-Tetramethylimidazolin ($\text{H}_3\text{B} \cdot \text{NHC}^{\text{Me}}$) mit $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ -Phosphan-Addukten

4.6.1 Darstellung von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^- [\text{H}_3\text{P} \cdot \text{BH}_2 \cdot \text{NHC}^{\text{Me}}]^+$ (**11**)

480 mg (0,88 mmol) $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B} \cdot \text{PH}_3$ werden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 121 mg (0,88 mmol) $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{NHC}^{\text{Me}}$ versetzt. Die Lösung wird 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, und man erhält **11** als farbloses Öl.

Ausbeute: 427 mg (71 %)

Analytische Daten von **11**:

^1H-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = 2,15$ (s, CCH_3 , 6H, NHC^{Me}), $3,63$ (s, NCH_3 , 6H, NHC^{Me}), $4,6$ (dt, $^1J_{\text{P,H}} = 401$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, PH_3 , 3H)
^{31}P-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = -119,2$ (q, $^1J_{\text{P,H}} = 403$ Hz, PH_3)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = -119,2$ (s, PH_3)
^{11}B-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = -25,6$ (d, $^1J_{\text{B,H}} = 93$ Hz, BH, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$), $-37,6$ (dt, br, $^1J_{\text{B,H}} = 92$ Hz, $^1J_{\text{B,P}} = 37$ Hz, BH_2 , Kation)

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = -25,6$ (s, BH, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$), $-37,7$ (d, br, $^1J_{\text{B,P}} = 45$ Hz, BH_2 , Kation)
^{19}F-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = -133,9$ (m, <i>o</i> -F, 6F, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$), $-164,3$ (t, $^3J_{\text{F,F}} = 20$ Hz, <i>p</i> -F, 3F, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$), $-167,3$ (m, <i>m</i> -F, 6F, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = 8,7$ (s, CCH_3 , NHC^{Me}), $33,3$ (s, NCH_3 , NHC^{Me}), $125,5$ (m, br, BC, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$), $127,8$ (s, $\text{C}=\text{C}$, NHC^{Me}), $136,8$ (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 243$ Hz, <i>m</i> -C, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$), $138,2$ (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 244$ Hz, <i>p</i> -C, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$), $148,5$ (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 241$ Hz, <i>o</i> -C, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$)
MS (ESI, MeCN)	Anion: $m/z = 513$ (100 %, $[\text{A}]^-$) Kation: $m/z = 307$ (100 %, $[\text{PH}_2(\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}})_2]^+$), 261 (4 %, $[\text{BH}_2\cdot(\text{NHC}^{\text{Me}})_2]^+$), 139 (5 %, $[\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}+\text{H}]^+$), 125 (67 %, $[\text{NHC}^{\text{Me}}+\text{H}]^+$)
IR (Lsg, THF)	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2612$ (w, br), 2576 (w, br), 2436 (m, vbr, BH), 2398 (m, vbr, BH), 2349 (w, PH), 2285 (w, PH), 2029 (w), 1640 (s), 1548 (w), 1508 (vs), 1465 (vs), 1376 (m), 1273 (s), 1224 (m), 1103 (s, br), 1016 (m, br), 970 (vs), 807 (m), 765 (m), 735 (m), 661 (w), 646 (w), 601 (w), 567 (m)

4.6.2 Darstellung von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^- [\text{H}_2\text{PhP}\cdot\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}]^+$ (**12**)

614 mg (0,987 mmol) $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{PH}_2\text{Ph}$ werden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 136 mg (0,987 mmol) $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ versetzt. Man lässt die Lösung 5 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Das Lösungsmittel wird danach vollständig unter vermindertem Druck entfernt, und man erhält **12** als farbloses Öl.

Ausbeute: 601 mg (80 %)

Analytische Daten von **12**:

^1H-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = 2,16$ (s, CCH_3 , 6H, NHC^{Me}), $3,6$ (s, NCH_3 , 6H, NHC^{Me}), $5,79$ (dt, $^1J_{\text{P,H}} = 398$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7,5$ Hz, 2H, PH), $7,51 - 7,57$ (m, 2H, Ph), $7,59 - 7,69$ (m, 3H, Ph)
^{31}P-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = -57,9$ (t, $^1J_{\text{P,H}} = 398$ Hz, PH_2)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = -57,9$ (s, PH_2)
^{11}B-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = -25,5$ (d, $^1J_{\text{B,H}} = 92$ Hz, BH, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$), $-35,6$ (s, br, BH_2)
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = -25,5$ (s, BH, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$), $-35,5$ (s, BH_2)
^{19}F-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = -133,7$ (m, <i>o</i> -F, 6F, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$), $-164,3$ (t, $^3J_{\text{F,F}} = 20$ Hz, <i>p</i> -F, 3F, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$), $-167,3$ (m, <i>m</i> -F, 6F, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = 8,6$ (s, CCH_3 , NHC^{Me}), $33,3$ (s, NCH_3 , NHC^{Me}), $115,8$ (d, $^1J_{\text{C,P}} = 64$ Hz, PC, Ph), $125,6$ (s, br, BC, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$), $126,1$ (s, C=C, NHC^{Me}), $127,7$ (s, <i>m</i> -C, Ph), $130,3$ (d, $^3J_{\text{C,P}} = 11$ Hz, <i>p</i> -C, Ph), $133,7$ (d, $^2J_{\text{C,P}} = 10$ Hz, <i>o</i> -C, Ph), $136,9$ (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 250$ Hz, <i>m</i> -C, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$), $138,28$ (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 244$ Hz, <i>p</i> -C, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$), $148,7$ (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 236$ Hz, <i>o</i> -C, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^-$), $153,3$ (s, br, BC, NHC^{Me})
MS (ESI, MeOH, NH_4Ac)	Anion: $m/z = 513$ (100 %, $[\text{A}]^-$) Kation: $m/z = 383$ (100 %, $[\text{PPhH}(\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}})_2+2\text{H}]^+$), 247 (12 %, $[\text{K}]^+$), 137 (51 %, $[\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}]^+$), 125 (13 %, $[\text{NHC}^{\text{Me}}+\text{H}]^+$)
IR (Lsg, THF)	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2446$ (w, vbr, BH, K^+), 2401 (m, vbr, BH, K^+), 2356 (sh, BH, A^-), 2302 (m, PH), 2189 (w, PH), 1639 (m), 1508 (vs), 1470 (s), 1438 (w), 1376 (m), 1261 (s), 1114 (s, br), 1012 (m), 970 (vs), 807 (s, br), 711 (s), 678 (m), 567 (m), 467 (w)

4.6.3 Darstellung von $[(C_6F_5)_3BH]^- [H_2Cp^*P \cdot BH_2 \cdot NHC^{Me}]^+$ (**13**)

300 mg (0,44 mmol) $(C_6F_5)_3B \cdot PH_2Cp^*$ werden in 5 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 61 mg (0,44 mmol) $H_3B \cdot NHC^{Me}$ versetzt. Man lässt die Lösung 4 Stunden bei Raumtemperatur rühren und entfernt danach das Lösungsmittel unter vermindertem Druck. Man erhält **13** als farbloses Öl.

Ausbeute: 284 mg (79 %)

Analytische Daten von **13**:

1H -NMR (CD_2Cl_2)	δ [ppm] = 1,36 (d, $^3J_{P,H} = 17$ Hz, $PCCH_3$, 3H, Cp^*), 1,81 (d, $^5J_{P,H} = 4$ Hz, CCH_3 , 6H, Cp^*), 1,82 (s, CCH_3 , 6H, Cp^*), 2,14 (s, CCH_3 , 6H, NHC^{Me}), 3,5 (s, NCH_3 , 6H, NHC^{Me}), 3,58 (q, br, $^1J_{H,B} = 91$ Hz, 1H, $[(C_6F_5)_3BH]^-$), 4,69 (dt, $^1J_{P,H} = 374$ Hz, $^3J_{H,H} = 7$ Hz, 2H, PH_2)
^{31}P -NMR(CD_2Cl_2)	δ [ppm] = -40,8 (t, $^1J_{P,H} = 374$ Hz, PH_2)
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2)	δ [ppm] = -40,8 (s, PH_2)
^{11}B -NMR (CD_2Cl_2)	δ [ppm] = -25,6 (d, $^1J_{B,H} = 90$ Hz, BH, $[(C_6F_5)_3BH]^-$), -37,8 (td, br, $^1J_{B,P} = 48$ Hz, BH_2 , Kation)
$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2)	δ [ppm] = -25,6 (d, $^1J_{B,P} = 41,5$ Hz, BH, $[(C_6F_5)_3BH]^-$), -37,8 (d, br, $^1J_{B,P} = 48$ Hz, BH_2 , Kation)
^{19}F -NMR (CD_2Cl_2)	δ [ppm] = -133,8 (m, <i>o</i> -F, 6F, $[(C_6F_5)_3BH]^-$), -164,4 (t, $^3J_{F,F} = 20$ Hz, <i>p</i> -F, 3F, $[(C_6F_5)_3BH]^-$), -167,4 (m, <i>m</i> -F, 6F, $[(C_6F_5)_3BH]^-$)
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2)	δ [ppm] = 8,8 (s, CCH_3 , NHC^{Me}), 10,1 (s, CCH_3 , Cp^*), 11,4 (s, CCH_3 , Cp^*), 19,0 (d, $^2J_{C,P} = 5$ Hz, $PCCH_3$, Cp^*), 33,3 (s, NCH_3 , NHC^{Me}), 50,6 (d, $^1J_{C,P} = 25$ Hz, PC, Cp^*), 125 (m, br, BC, $[(C_6F_5)_3BH]^-$), 127,1 (s, C=C, NHC^{Me}), 134,4 (s, PCC, Cp^*), 136,8 (dm, $^1J_{C,P} = 250$ Hz, <i>m</i> -C, $[(C_6F_5)_3BH]^-$), 138,1 (dm, $^1J_{C,P} = 239$ Hz, <i>p</i> -C, $[(C_6F_5)_3BH]^-$), 141,3 (d, $^3J_{C,P} = 7$ Hz, PCCC, Cp^*), 148,5 (dm, $^1J_{C,P} = 233$ Hz, <i>o</i> -C, $[(C_6F_5)_3BH]^-$)
MS (ESI, MeCN)	Anion: $m/z = 513$ (100 %, $[A]^-$) Kation: $m/z = 441$ (10,5 %, $[Cp^*PH(BH_2 \cdot NHC^{Me})_2]^+$), 305 (100 %, $[K]^+$), 125 (15 %, $[NHC^{Me}+H]^+$)

IR (Lsg, THF) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2741 (m, br), 2661 (w), 2612 (w), 2574 (m), 2445 (s, vbr, BH, K⁺), 2380 (s, vbr, BH, K⁺), 2346 (sh, BH, A⁻), 2279 (m, PH), 2171 (w, PH), 2030 (w), 1640 (s), 1603 (w), 1580 (w), 1547 (w), 1509 (vs), 1467 (vs), 1456 (vs), 1376 (m), 1273 (s), 1104 (vs, br), 1030 (m), 969 (vs), 922 (vs, br), 805 (w), 765 (m), 735 (s), 660 (m), 601 (w), 567 (m), 468 (w)

4.6.4 Umsetzung von [(C₆F₅)₃BH]⁻ [H₃P·BH₂·NHC^{Me}]⁺ (11) mit BH₃·NHC^{Me}

310 mg (0,57 mmol) (C₆F₅)₃B·PH₃ und 78 mg (0,57 mmol) H₃B·NHC^{Me} werden 8 ml CH₂Cl₂ gelöst und ½ Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Lösung mit weiteren 78 mg (0,57 mmol) BH₃·NHC^{Me} versetzt und man beobachtet eine einsetzende Gasentwicklung. Nach beendeter Gasentwicklung wird die Reaktionslösung für weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und man erhält **14** als öligen, farblosen Rückstand.

Ausbeute: 322 mg (69 %)

Analytische Daten von **14**:

¹H-NMR (CD₂Cl₂) δ [ppm] = 2,14 (s, CCH₃, 12H, NHC^{Me}), 3,58 (s, NCH₃, 12H, NHC), 3,24 (dq, br, ¹J_{P,H} = 328 Hz, ³J_{H,H} = 8 Hz, 2H, PH₂)

³¹P-NMR(CD₂Cl₂) δ [ppm] = -119,7 (t, br, ¹J_{P,H} = 328 Hz, PH₂)

³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂) δ [ppm] = -119,7 (s, PH₂)

¹¹B-NMR (d₈-THF) δ [ppm] = -24,9 (d, ¹J_{B,H} = 92 Hz, (C₆F₅)₃BH⁻), -35,9 (m, br, BH₂)

¹¹B{¹H}-NMR (d₈-THF) δ [ppm] = -24,9 (s, (C₆F₅)₃BH⁻), -35,9 (d, br, ¹J_{B,P} = 49 Hz)

¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂) δ [ppm] = -133,9 (m, *o*-F, 6F, [(C₆F₅)₃BH]⁻), -164,5 (t, ³J_{F,F} = 20 Hz, *p*-F, 3F, [(C₆F₅)₃BH]⁻), -167,5 (m, *m*-F, 6F, [(C₆F₅)₃BH]⁻)

MS (ESI, MeCN) Anion: *m/z* = 513 (100 %, [A]⁻)

Kation: *m/z* = 307 (100 %, [K]⁺)

IR (Lsg, THF) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2734 (m, br), 2706 (m), 2662 (m), 2573 (m, br), 2425 (m, vbr, BH, K⁺), 2399 (s, vbr, BH, K⁺), 2360 (m, sh, BH, A⁻), 2272 (m, br, PH), 2217 (m, br, PH), 2030 (w), 1932 (w), 1872 (w), 1639 (s), 1510 (s), 1401 (s), 1378 (s), 1347 (m), 1323 (m), 1274 (s), 1228 (w), 1143 (s), 993 (m, br), 974 (m, br), 793 (m), 765 (m), 793 (m), 765 (m), 711 (m), 601 (m)

4.6.5 Umsetzung von [(C₆F₅)₃BH]⁻ [H₂Cp*P·BH₂·NHC^{Me}]⁺ (**13**) mit BH₃·NHC^{Me}

297 mg (0,44 mmol) (C₆F₅)₃B·PH₂Cp* und 60 mg (0,44 mmol) H₃B·NHC^{Me} werden in 5 ml CH₂Cl₂ gelöst und ½ Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Lösung mit weiteren 60 mg (0,44 mmol) BH₃·NHC^{Me} versetzt und man beobachtet eine einsetzende Gasentwicklung. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird die Reaktionslösung weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und man erhält **15** als öligen, farblosen Rückstand.

Ausbeute: 275 mg (72 %)

Analytische Daten von **15**:

¹H-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = 1,0 (d, ³J_{P,H} = 8 Hz, PCCH₃, 3H, Cp*), 1,42 (CCH₃, 12H, NHC^{Me}), 1,74 (d, ⁴J_{P,H} = 9 Hz, CCH₃, 6H, Cp*), 1,8 (s, CCH₃, 6H, Cp*), 3,01 (NCH₃, 12H, NHC^{Me}), 3,78 (dt, ¹J_{P,H} = 319 Hz, ³J_{H,H} = 7 Hz, 1H, PH)

³¹P-NMR(C₆D₆) δ [ppm] = -47,1 (d, ¹J_{P,H} = 319 Hz, PH)

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = -47,1 (s, PH)

¹¹B-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = -24,2 (d, ¹J_{B,H} = 88 Hz, BH, (C₆F₅)₃BH]⁻), -34,0 (m, br, BH₂)

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = -24,2 (s, BH, (C₆F₅)₃BH]⁻), -34,4 (s, br, BH₂)

¹⁹F-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = -135,6 (m, *o*-F, 6F, (C₆F₅)₃BH]⁻), -162,0 (t, ³J_{F,F} = 20 Hz, *p*-F, 3F, (C₆F₅)₃BH]⁻), -165,6 (m, *m*-F, 6F, (C₆F₅)₃BH]⁻)

MS (ES, THF/MeCN)	Anion: $m/z = 513$ (100 %, $[A]^-$) Kation: $m/z = 441$ (100 %, $[K]^+$)
IR (Lsg, THF)	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2737 (w), 2707 (w), 2663 (w), 2612 (w), 2364 (m, sh, BH, A^-), 2345 (m, br, BH, K^+), 2275 (m, br, BH, K^+), 2219 (w, PH), 2030 (w), 1870 (w), 1639 (s), 1578 (m), 1548 (m), 1509 (s), 1434 (w), 1399 (m), 1379 (m), 1345 (w, br), 1326 (w), 1273 (s), 1232 (w), 1126 (s), 971 (vs), 802 (w), 765 (m), 711 (m), 624 (w), 567 (m)

4.6.6 Darstellung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{PPhHBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ (**16**)

0,304 g (0,44 mmol) $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{PPhHBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**5**) werden in 10 ml Toluol gelöst und mit 55 mg (0,44 mmol) $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ versetzt, wobei ein Druckausgleich gewährleistet ist. Nach anfänglicher Rotfärbung zeigt die Lösung nach 18 stündigem Rühren bei Raumtemperatur eine gelbliche Färbung. Die Reaktionsmischung wird stark aufkonzentriert und anschließend mit *n*-Hexan überschichtet. **16** kristallisiert nach 3 Wochen bei 4 ° in Form von farblosen Prismen. Von diesen wurde die Mutterlauge abdekantiert und die Kristalle zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen.

Ausbeute: 123 mg (37 %)

Analytische Daten von **16**:

^1H-NMR (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 1,08$ (s, CCH_3 , 6H, NHC^{Me}), 2,62 (s, NCH_3 , 6H, NHC^{Me}), 5,66 (d, $^1J_{\text{P,H}} = 351$ Hz, 1H, PH), 6,8 – 7,4 (m, Ph)
^{31}P-NMR (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -43,8$ (d, $^1J_{\text{P,H}} = 351$ Hz, PH)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -43,8$ (s, PH)
^{11}B-NMR (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -14,4$ (s, br, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), -33,2 (s, br, BH_2)
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$-NMR (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -14,4$ (s, br, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), -33,2 (s, br, BH_2)
^{19}F-NMR (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -128,1$ (s, <i>o</i> -F, 6F, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), -158,8 (t, $^3J_{\text{F,F}} = 21$ Hz, <i>p</i> -F, 3F, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), -164,6 (m, <i>m</i> -F, 6F, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 7,6$ (s, CCH_3 , NHC^{Me}), $31,9$ (s, NCH_3 , NHC^{Me}), $119,4$ (m, BC, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), $124,9$ (s, $\text{C}=\text{C}$, NHC^{Me}), $128,5$ (s, <i>m</i> -C, Ph), $130,2$ (s, <i>p</i> -C, Ph), $133,3$ (d, $^2J_{\text{C,P}} = 6$ Hz, <i>o</i> -C, Ph), $137,4$ (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 244$ Hz, <i>m</i> -C, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), $139,8$ (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 231$ Hz, <i>p</i> -C, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), $148,7$ (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 232$ Hz, <i>o</i> -C, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)
MS (ESI, EE/MeOH/ NH_4Ac)	Kation: $m/z = 776$ (100 %, $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$), 383 (17 %, $[\text{PPhH}(\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}})_2+2\text{H}]^+$), 247 (28 %, $[\text{PPhH}_2(\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}})]^+$) Anion: $m/z = 757$ (100 %, $[\text{M}-\text{H}]^-$), 529 (31 %, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\cdot\text{NH}_3]^-$),
IR (KBr)	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2957$ (m, CH), 2925 (s CH), 2859 (m, br, CH), 2460 (m, br, BH), 2419 (m, br, BH), 2316 (w, br, PH), 1644 (m), 1558 (w), 1516 (vs), 1464 (vs, br), 1375 (w), 1279 (m), 1090 (s, br), 1028 (w), 980 (s, br), 857 (w), 804 (w, br), 788 (m), 771 (w), 745 (w), 696 (w), 670 (m), 574 (m)

4.7 Darstellung von Lewis-Base-stabilisierten Phosphanyl- und Arsanylboranen

4.7.1 Darstellung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{DMAP}$ (**17**)

300 mg (0,465 mmol) $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ und 57 mg (0,467 mmol) DMAP werden in 15 ml Toluol gelöst und 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung auf etwa 2–3 ml eingeeengt und bei 4 °C gelagert. Nach einem Tag erhält man **17** in Form von farblosen Prismen. Die Kristalle werden von der Lösung abfiltriert und dreimal mit je 7–8 ml *n*-Hexan gewaschen.

Ausbeute: 302 mg (94 %)

Analytische Daten von **17**:

$^1\text{H}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = 3,12$ (s, 6H, NMe_2), $6,64$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, 2H, H-C(2)), $7,97$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 2H, H-C(3))
$^{19}\text{F}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = -123,3$ (m, <i>o</i> -F, 6F, $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), $-154,5$ (t, $^3J_{\text{F,F}} = 19$ Hz, <i>p</i> -F, 3F, $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), $-162,2$ (m, <i>m</i> -F, 6F, $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)

MS (ESI, MeCN) m/z = 692 (11 %, $[M]^+$), 570 (8 %, $[(C_6F_5)_3Ga]^+$), 525 (17 %, $[M-C_6F_5]^+$), 403 (24 %, $[Ga(C_6F_5)_2]^+$), 168 (35 %, $[C_6F_5H]^+$), 122 (100 %, $[DMAP]^+$)

4.7.2 Umsetzung von $(C_6F_5)_3GaPPhHBH_2NMe_3$ (**6**) mit DMAP

300 mg (0,4 mmol) $(C_6F_5)_3Ga \cdot PPhHBH_2 \cdot NMe_3$ (**6**) werden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 49 mg (0,4 mmol) DMAP versetzt. Die Lösung wird 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Man erhält neben $PPhHBH_2NMe_3$ (**18**) sowie $(C_6F_5)_3Ga \cdot DMAP$ (**17**) zu gleichen Anteilen. Versuche die Verbindungen **17** und **18** durch Sublimation (50 °C, 10^{-3} mbar) vollständig voneinander zu trennen, blieben erfolglos, es konnte nur eine Anreicherung von **18** erreicht werden.

Analytische Daten von **17** und **18**:

1H -NMR (CD_2Cl_2) δ [ppm] = 2,21 (q, br, $^1J_{B,H} = 107$ Hz, 2H, BH, **18**), 2,60 (s, 9H, NMe_3 , **18**), 2,99 (s, NMe_2 , **17**), 3,24 (dt, $^1J_{P,H} = 212$ Hz, $^3J_{H,H} = 6,4$ Hz, 1H, PH, **18**), 6,51 (d, $^3J_{H,H} = 7$ Hz, H-C3, **17**), 7,05 (t, $^3J_{H,H} = 7$ Hz, *p*-H, 1H, Ph, **18**), 7,14 (t, $^3J_{H,H} = 7$ Hz, *m*-H, 2H, Ph, **18**), 7,42 (m, *o*-H, 2H, Ph, **18**), 8,16 (d, $^3J_{H,H} = 7$ Hz, H-C2, **17**)

^{31}P -NMR(CD_2Cl_2) δ [ppm] = -99,7 (d, $^1J_{P,H} = 212$ Hz, PH, **18**)

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2) δ [ppm] = -99,7 (s, PH, **18**)

^{11}B -NMR (CD_2Cl_2) δ [ppm] = -4,7 (td, $^1J_{B,H} = 107$ Hz, $^1J_{B,P} = 32$ Hz, BH_2 , **18**)

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR(CD_2Cl_2) δ [ppm] = -4,7 (d, $^1J_{B,P} = 32$ Hz, BH_2 , **18**)

^{19}F -NMR (CD_2Cl_2) δ [ppm] = -123,3 (m, *o*-F, 6F, **17**), -154,6 (t, $^3J_{F,F} = 19$ Hz, *p*-F, 3F, **17**), -162,2 (m, *m*-F, 6F, **17**)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2) δ [ppm] = 39,6 (s, NMe_2 , **17**), 53,3 (d, $^2J_{C,P} = 6$ Hz, NMe_3 , **18**), 107,5 (s, C3+C5, DMAP, **17**), 115,1 (m, br, Ga-C, **17**), 125,3 (s, *m*-C, Ph, **18**), 128,2 (d, $^3J_{C,P} = 5$ Hz, *p*-C, Ph, **18**), 132,8 (d, $^2J_{C,P} = 12,5$ Hz, *o*-C, Ph, **18**), 137,3 (dm, $^1J_{C,F} = 250$ Hz, *m*-C, $Ga(C_6F_5)_3$, **17**), 141,7 (dm, $^1J_{C,F} = 248,69$ Hz, *p*-C, $Ga(C_6F_5)_3$, **17**), 147,3 (s, C2+C6, DMAP, **17**), 149,4 (dm, $^1J_{C,F} = 235$ Hz, *o*-C, $Ga(C_6F_5)_3$, **17**), 156,1 (s, C4, DMAP, **17**)

MS (EI, 70 eV, Toluol) m/z = 181 (4 %, $[M]^+$ **18**), 121 (82 %, $[DMAP-H]^+$), 94 (9 %, $[DMAP-C_2H_4]^+$), 78 (10 %, $[DMAP-NMe_2+H]^+$)

4.7.3 Darstellung von $PHPhBH_2 \cdot NHC^{Me}$ (**19**)

200 mg (1,6 mmol) $[-PHPhBH_2-]$ -Polymer werden in 10 ml THF gelöst und mit 203 mg (1,6 mmol) 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (NHC^{Me}) versetzt. Die Lösung wird 1,5 Stunden bei 65 °C am Rückfluß erhitzt. Danach wird die Lösung bis zur Zähflüssigkeit unter vermindertem Druck aufkonzentriert. Zur Reinigung fällt man nicht abreagiertes Polymer aus, indem man die filtrierte viskose Flüssigkeit langsam in schnell rührendes *n*-Hexan tropft, **19** aus heißem *n*-Hexan extrahiert und von ausfallendem Polymer heiß abfiltriert. Beim Erkalten der *n*-Hexan-Lösung kristallisiert **19** in Form von verwachsenen Federn aus.

Ausbeute: 83 mg (21 %)

Analytische Daten von **19**:

1H-NMR (C_6D_6)	δ [ppm] = 1,12 (s, CCH_3 , 6H, NHC^{Me}), 2,77 (s, NCH_3 , 6H, NHC^{Me}), 3,52 (dt, $^1J_{P,H}$ = 187 Hz, $^3J_{H,H}$ = 7 Hz, 1H, PH), 6,9 – 7,0 (m, 3H, Ph), 7,4 – 7,5 (m, 2H, Ph)
^{31}P-NMR (C_6D_6)	δ [ppm] = –87,8 (d, $^1J_{P,H}$ = 187 Hz, PH)
$^{31}P\{^1H\}$-NMR (C_6D_6)	δ [ppm] = –87,8 (s, PH)
^{11}B-NMR (C_6D_6)	δ [ppm] = –29,3 (t, $^1J_{B,H}$ = 98 Hz, BH_2)
$^{11}B\{^1H\}$-NMR (C_6D_6)	δ [ppm] = –29,3 (s, BH_2)
$^{13}C\{^1H\}$-NMR (C_6D_6)	δ [ppm] = 8,8 (s, CCH_3 , NHC^{Me}), 35,0 (NCH_3 , NHC^{Me}), 122,8 (s, $C=C$, NHC^{Me}), 124,8 (s, <i>m</i> -C, Ph), 127,5 (d, $^3J_{C,P}$ = 6 Hz, <i>p</i> -C, Ph), 133,7 (d, $^2J_{C,P}$ = 14 Hz, <i>o</i> -C, Ph), 167,3 (s, br, BC, NHC^{Me})
MS (EI, 70 eV, Toluol)	m/z = 246 (7 %, $[M]^+$), 137 (100 %, $[BH_2 \cdot NHC^{Me}]^+$)
IR (Lsg, C_6D_6)	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2395 (m, BH), 2371 (m, br, BH), 2303 (m, br), 2279 (s, PH), 2249 (m, br), 1942 (w, br), 1739 (m), 1677 (vs), 1576 (m), 1458 (s), 1440 (s), 1421 (s), 1397 (s), 1365 (vs), 1309 (w), 1261 (vs), 813 (s, br), 740 (m), 697 (m), 603 (w), 624 (m), 567 (w), 536 (m)

4.7.4 Darstellung von (Me₃Si)₂PBH₂·NMe₃ (20)

5,91 g (55 mmol) ClBH₂·NMe₃ und 17,14 g (54 mmol) LiP(SiMe₃)₂·2 THF werden in 150 ml *n*-Hexan gelöst und anschließend 18 Stunden bei 69 °C refluxiert. Anschließend wird die Suspension heiß von ausgefallenem LiCl über Kieselgur abfiltriert. Das Filtrat wird auf etwa 50 ml *n*-Hexan eingeeengt, und bei –25 °C gelagert. **20** kristallisiert in Form von farblosen, Nadeln, die bei Raumtemperatur eine wachswartige Konsistenz aufweisen. Die Nadeln werden abfiltriert und dreimal mit 20-25 ml kaltem (0 °C) *n*-Hexan gewaschen.

Ausbeute: 11,2g (83 %)

Analytische Daten von **20**:

¹ H-NMR (C ₆ D ₆)	δ[ppm] = 0,46 (d, ³ J _{H,P} = 4 Hz, 18H, SiMe ₃), 1,9 (s, 9H, NMe ₃)
³¹ P-NMR(C ₆ D ₆)	δ[ppm] = –251,4 (m, br, P(SiMe ₃) ₂)
³¹ P{ ¹ H}-NMR (C ₆ D ₆)	δ[ppm] = –251,4 (m, br, P(SiMe ₃) ₂)
¹¹ B-NMR (C ₆ D ₆)	δ[ppm] = –6,1 (td, ¹ J _{B,P} = 39 Hz, ¹ J _{B,H} = 106 Hz, BH ₂)
¹¹ B{ ¹ H}-NMR (C ₆ D ₆)	δ[ppm] = –6,1 (d, ¹ J _{B,P} = 39 Hz, BH ₂)
IR (Lsg., THF)	$\tilde{\nu}$ [cm ^{–1}] = 2740 (w), 2703 (w), 2663 (m), 2625 (w), 2416 (m, br, BH), 2362 (m, br, BH), 2265 (w), 1617 (w), 1562 (w), 1487 (m), 1404 (m), 1348 (w), 1302 (w), 1261 (vs), 1133 (m), 1103 (s), 1036 (m), 1014 (s), 952 (m), 837 (vs, br), 822 (vs, br), 808 (vs, br), 752 (w), 688 (m), 626 (m), 460 (m)
MS (EI, 70 eV, Toluol)	<i>m/z</i> = 251 (2 %, [P(SiMe ₃) ₃] ⁺), 177 (8 %, [P(SiMe ₃) ₂] ⁺), 75 (100 %, [SiMe ₃ +2H] ⁺), 72 (27 %, [BH ₂ ·NMe ₃ +H] ⁺)

4.7.5 Darstellung von (Me₃Si)₂AsBH₂·NMe₃ (**21**)

Eine Lösung von 391 mg (3,64 mmol) ClBH₂·NMe₃ und 1,33 g (3,65 mmol) LiAs(SiMe₃)₂·2 THF in 25 ml *n*-Hexan wird 18 Stunden bei 65 °C refluxiert. Anschließend wird die Suspension heiß von ausgefallenem LiCl über Kieselgur abfiltriert. Das Filtrat wird auf ein Volumen von etwa 5 ml eingeeengt und bei –25 °C gelagert. Die Verbindung **21** kristallisiert in Form von farblosen Nadeln. Zur Reinigung von **21** wird die Lösung abdekantiert und die Kristalle dreimal mit je 10 ml kaltem (0 °C) *n*-Hexan gewaschen.

Ausbeute: 795 mg (77 %)

Analytische Daten von **21**:

¹ H-NMR (C ₆ D ₆)	δ[ppm] = 0,54 (s, 18H, SiMe ₃), 1,94 (s, 9H, NMe ₃), 2,63 (q, br, ¹ J _{B,H} = 108 Hz, BH ₂)
¹¹ B-NMR (C ₆ D ₆)	δ[ppm] = –5,9 (t, ¹ J _{B,H} = 110 Hz, BH ₂)
¹¹ B{ ¹ H}-NMR (C ₆ D ₆)	δ[ppm] = –5,9 (s, BH ₂)
¹³ C{ ¹ H}-NMR (C ₆ D ₆)	δ[ppm] = 3,6 (s, SiMe ₃), 52,0 (s, NMe ₃)
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ [cm ^{–1}] = 3004 (m, CH), 2963 (vs, CH), 2946 (vs, CH), 2889 (s, CH), 2829 (w, CH), 2777 (w, CH), 2377 (vs, BH), 2361 (vs, BH), 2295 (vs), 2167 (w), 2103 (w), 1920 (w), 1860 (br), 1484 (vs), 1464 (vs), 1446 (m), 1402 (s), 1304 (w), 1233 (vs), 1156 (s), 1116 (vs), 1096 (w), 1055 (vs), 1011 (m), 979 (m), 949 (w), 837 (vs, br), 745 (s), 687 (vs), 623 (vs), 577 (w)
MS (EI, 70 eV, Toluol)	<i>m/z</i> = 280 (30 %, [As ₄] ⁺), 225 (4 %, [As ₃] ⁺), 75 (57 %, [SiMe ₃ +2H] ⁺), 73 (32 %, [BH ₂ ·NMe ₃ +H])

4.7.6 Darstellung von $\text{AsH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**22**)

Eine Lösung von 3,83 g (35,7 mmol) $\text{ClBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ und 13,0 g (35,7 mmol) $\text{LiAs}(\text{SiMe}_3)_2\cdot 2\text{ THF}$ in 150 ml *n*-Hexan wird 18 Stunden bei 65 °C refluxiert. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird die mit einem Überschuss an Methanol (7 ml, 0,28 mol) versetzt und anschließend 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Komponenten werden im statischen Vakuum ($1\cdot 10^{-3}$ mbar) fraktioniert in eine Stickstoff-gekühlte Vorlage kondensiert. **22** destilliert bei ca. 45–50 °C im statischen Vakuum. Die bei Raumtemperatur flüssige Verbindung **22** wird mit wenig *n*-Hexan (1 ml) versetzt, wobei sich innerhalb kurzer Zeit ein Zweiphasensystem ausbildet. Bei –25 °C kristallisiert **22** als weißer Feststoff. Die überstehende *n*-Hexanlösung wird unter Eiskühlung schnell von der festen Phase abdekantiert. Dieser Vorgang wird je nach Grad der Verunreinigung von **22** mehrfach wiederholt. Verbindung **22** kristallisiert aus *n*-Hexan, aber auch aus Toluol bei –25 °C in Form farbloser Kuben.

Ausbeute: 7,8 g (77 %)

Analytische Daten von **22**:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 0,78$ (t, br, $^3J_{\text{H,H}} = 6$ Hz, AsH_2), $1,88$ (s, 9H, NMe_3), $2,78$ (q, $^1J_{\text{B,H}} = 110$ Hz, 2H, BH_2)
$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -6,5$ (t, $^1J_{\text{B,H}} = 110$ Hz, BH_2),
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -6,5$ (s, BH_2)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 52,3$ (s, NMe_3)
IR (film)	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2383$ (BH, vs, vbr), 2302 (BH, m, br), 2169 (AsH, w), 2073 (AsH, vs, vbr), 1483 (s), 1461 (s), 1404 (m), 1252 (m), 1159 (m), 1119 (vs), 1072 (s), 1056 (s), 1011 (m), 981 (m), 957 (m), 845 (vs), 690 (w), 660 (m), 528 (w)
MS (EI, 70 eV, Toluol)	$m/z = 149$ (10 %, $[\text{M}]^+$), 72 (100 %, $[\text{BH}_2\text{NMe}_3]^+$)

4.8 Umsetzungen mit Lewis-Base-stabilisierten Phosphanyl- und Arsanylboranen

4.8.1 Darstellung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PH}_3$ (**23**)

Durch eine Lösung von 5,29 g (8,20 mmol) $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ in 60 ml Toluol wird über einen Zeitraum von 2 Stunden 20 min gasförmiges PH_3 geleitet. Nicht abreagiertes PH_3 wird durch einen Kolben mit 59,45 g NaOBr (500 mmol) in H_2O dest. als Waschflüssigkeit geleitet, indem es zu H_3PO_4 abreagiert. Zur Untersuchung der Reaktionslösung wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der weiße Rückstand spektroskopisch untersucht. Die Abtrennung von nicht abreagiertem $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ war nicht möglich.

Analytische Daten von **23**:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 2,62 \text{ ppm (d, } ^1J_{\text{P,H}}=365 \text{ Hz)}$
$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -160,2 \text{ ppm (q, } ^1J_{\text{P,H}} = 365 \text{ Hz, PH}_3\text{)}$
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -160,2 \text{ ppm (s, PH}_3\text{)}$

4.8.2 Darstellung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**24**)

0,058 mg (0,552 mmol) $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ werden in 25 ml Toluol gelöst und mit 356 mg (0,552 mmol) $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ versetzt. Man rührt die Lösung für 18 Stunden bei Raumtemperatur. Danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, und der entstandene weiße Feststoff mit ca. 10 ml *n*-Hexan gewaschen. Farblose Kristalle von **24** konnten nach einem Tag aus einer konzentrierten Toluollösung erhalten werden, die mit *n*-Hexan überschichtet wurde.

Ausbeute: 401 mg (97 %)

Analytische Daten von **24**:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 1,48$ (s, 9 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$), 2,85 (d, br, $^1J_{\text{P,H}} = 318$ Hz, 2 H, PH_2)
$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -161,1$ (t, br, $^1J_{\text{P,H}} = 321$ Hz, PH_2)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -161,1$ (s, PH_2)
$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -10,8$ (s, br, BH_2)
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$-NMR (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -10,8$ (s, br, BH_2)
$^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -122,7$ (m, 6 F, <i>o</i> -F), $-154,4$ (t, $^3J_{\text{F,F}} = 20$ Hz, 3 F, <i>p</i> -F), $-161,9$ (m, 6 F, <i>m</i> -F)
MS (EI, 70 eV)	$m/z = 570$ ($[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}]^+$, 21 %), 403 ($[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Ga}]^+$, 43 %), 168 ($[\text{C}_6\text{F}_5\text{H}]^+$, 100 %), 105 ($[\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3]^+$, 12 %)
IR (KBr)	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3026$ (s, CH), 2961 (s, CH), 2925 (m, CH), 2853 (m, br, CH), 2454 (s, BH), 2424 (s, BH), 2374 (m, br, PH), 2318 (m, PH), 1643 (vs), 1613 (w), 1556 (w, sh), 1511 (vs), 1467 (vs), 1445 (m, sh), 1411 (m), 1363 (s), 1268 (s), 1243 (m), 1160 (s), 1126 (s), 1066 (vs), 1015 (m), 960 (vs), 863 (s), 798 (m), 756 (m), 740 (w), 720 (w), 700 (m), 608 (m), 490 (m)
Elementaranalyse	ber. C 37,32; H 1,94; N 2,07; gef. C 37,21; H 2,01; N 2,02

4.8.3 Darstellung von $\text{Me}_3\text{Al}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**25**)

Zu einer Lösung von 103 mg (0,98 mmol) $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ in 20 ml Toluol werden bei 0 °C 0,49 ml (0,98 mmol) einer AlMe_3 -Lösung (2 mol/l) in Toluol getropft. Die Lösung wird 30 min bei 0 °C und anschließend für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach anschließender Filtration der Reaktionslösung wird diese aufkonzentriert (2-3 ml) und bei 4 °C gelagert. Verbindung **25** kristallisiert in Form farbloser Prismen, die sehr Oxidations- und Hydrolyseempfindlich sind.

Ausbeute: 104 mg (62 %)

Analytische Daten von **25**:

¹H-NMR (C ₆ D ₆)	$\delta[\text{ppm}] = -0,11$ (s, 9H, AlMe ₃), 1,6 (s, 9H, NMe ₃), 2,19 (dm, $^1J_{\text{P,H}} = 278$ Hz, 2H, PH ₂), 2,23 (q, $^1J_{\text{B,H}} = 108$ Hz, BH ₂)
³¹P-NMR (C ₆ D ₆)	$\delta[\text{ppm}] = -176,2$ (t, $^1J_{\text{P,H}} = 278$ Hz, PH ₂)
³¹P{¹H}-NMR (C ₆ D ₆)	$\delta[\text{ppm}] = -176,2$ (s, PH ₂)
¹¹B-NMR (C ₆ D ₆)	$\delta[\text{ppm}] = -10,0$ (td, $^1J_{\text{B,H}} = 110$ Hz, $^1J_{\text{B,P}} = 48$ Hz, BH ₂)
¹¹B{¹H}-NMR (C ₆ D ₆)	$\delta[\text{ppm}] = -10,0$ (d, $^1J_{\text{B,P}} = 48$ Hz, BH ₂)
¹³C{¹H}-NMR (C ₆ D ₆)	$\delta[\text{ppm}] = -6,6$ (m, br, AlMe ₃), 52,3 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 5$ Hz, NMe ₃)
²⁷Al-NMR (C ₆ D ₆)	$\delta[\text{ppm}] = 168,3$ (s, br, AlMe ₃)
MS (EI, 70 eV)	$m/z = 105$ (24 %, [PH ₂ BH ₂ ·NMe ₃] ⁺), 72 (100 %, [BH ₂ ·NMe ₃] ⁺), 58 (56 %, [NMe ₃ -H] ⁺)
IR (Lsg, THF)	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2378$ (s, br, BH), 2279 (s, br, BH), 2179 (w, PH), 2143 (w, PH), 1485 (s), 1404 (m), 1448 (w), 1319 (w), 1253 (m), 1184 (m), 1153 (m), 1124 (s), 1015 (s), 984 (m), 843 (s), 785 (w), 709 (vs), 620 (m), 577 (m), 521 (m)

4.8.4 Darstellung von (C₆F₅)₃Ga·AsH₂BH₂·NMe₃ (**26**)

117 mg (0,785 mmol) AsH₂BH₂·NMe₃ werden in 40 ml Toluol gelöst und mit 506 mg (0,785 mmol) (C₆F₅)₃Ga·Et₂O versetzt. Die Lösung wird für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Reaktionslösung eingeeengt und bei -25 °C gelagert. Verbindung **26** kristallisiert nach einem Tag in Form farbloser Nadeln.

Ausbeute: 247 mg (44 %)

Analytische Daten von **26**:

¹H-NMR (C ₆ D ₆)	$\delta[\text{ppm}] = 1,39$ (s, 9H, NMe ₃), 2,03 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6$ Hz, 2H, AsH ₂), 2,35 (br, 2H, BH ₂)
¹¹B-NMR (C ₆ D ₆)	$\delta[\text{ppm}] = -8,8$ (s, br, $^1J_{\text{B,H}} \approx 110$ Hz, BH ₂)
¹¹B{¹H}-NMR (C ₆ D ₆)	$\delta[\text{ppm}] = -8,8$ (s, BH ₂)
¹⁹F-NMR (C ₆ D ₆)	$\delta[\text{ppm}] = -122,7$ (m, <i>o</i> -F, 6F, Ga(C ₆ F ₅) ₃), -153,7 (t, $^3J_{\text{F,F}} = 20$ Hz, <i>p</i> -F, 3F, Ga(C ₆ F ₅) ₃), -161,5 (m, <i>m</i> -F, 6F, Ga(C ₆ F ₅) ₃)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 52,2$ (s, NMe_3), 115,6 (t, br, $^2J_{\text{C,F}} = 46$ Hz, GaC , $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), 137,4 (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 255$ Hz, <i>m</i> -C, $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), 141,6 (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 251$ Hz, <i>p</i> -C, $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), 149,3 (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 230$ Hz, <i>o</i> -C, $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)
MS (EI, 70 eV, Toluol)	$m/z = 629$ (1 %, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{NMe}_3]^+$), 570 (1 %, $[\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^+$), 462 (4 %, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Ga}\cdot\text{NMe}_3]^+$), 168 (100 %, $[\text{C}_6\text{F}_5\text{H}]^+$)
IR (KBr)	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3019$ (CH, m), 2955 (CH, m), 2923 (w), 2872(w), 2465 (BH, s, br), 2432 (BH, s, br), 2195 (AsH, sh), 2185 (AsH, s, br), 1643 (vs), 1511 (vs), 1471 (vs, br), 1456 (vs, br), 1412 (w), 1363 (vs), 1270 (vs), 1242 (m), 1164 (m), 1119 (s), 1071 (vs, br), 1010 (s), 958 (vs, br), 861 (vs), 798 (s), 742 (w), 720 (m), 650 (s), 608 (s), 490 (m).
Elementaranalyse	ber. C 35,04; H 1,82; N 1,95; gef. C 35,09; H 1,70; N 1,89

4.8.5 Darstellung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{AsH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**27**)

Zu einer Lösung von 234 mg (1,57 mmol) $\text{AsH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ in 2 ml CH_2Cl_2 wird langsam bei Raumtemperatur eine Lösung von 804 mg (1,57 mmol) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in 8 ml CH_2Cl_2 getropft. **27** fällt als weißer Niederschlag aus. Die Lösung wird für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Man erhält **27** als weißen Rückstand. Kristalle in Form von farblosen länglichen Prismen von **27** konnten aus einer filtrierten Reaktionslösung in Toluol erhalten werden, welche über Nacht bei -25°C gelagert wurde.

Ausbeute: 874 mg (84,2 %)

Analytische Daten von **27**:

^1H-NMR (d_8 -THF)	$\delta[\text{ppm}] = 2,20$ (d, br $^1J_{\text{B,H}} = 111$ Hz, 2H, BH_2), 2,76 (s, 9H, NMe_3), 3,28 (m, 2H, AsH_2)
^{11}B-NMR (d_8 -THF)	$\delta[\text{ppm}] = -8,3$ (s, br, BH_2), $-15,5$ (s, br, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$-NMR (d_8 -THF)	$\delta[\text{ppm}] = -8,3$ (s, br, BH_2), $-15,5$ (s, br, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)
^{19}F-NMR (d_8 -THF)	$\delta[\text{ppm}] = -128,3$ (m, <i>o</i> -F, 6F, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), $-157,4$ (t, $^3J_{\text{F,F}} = 20$ Hz, <i>p</i> -F, 3F, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), $-163,3$ (m, <i>m</i> -F, 6F, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR (d_8 -THF)	$\delta[\text{ppm}] = 52,8$ (s, NMe_3), $119,0$ (s, br, BC), $136,8$ (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 248$ Hz, p -C, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), $139,6$ (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 249$ Hz, m -C, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), $148,1$ (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 241$ Hz, o -C, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)
MS (EI, 70 eV, CH_2Cl_2)	$m/z = 512$ (32 %, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}]^+$), 227 (70 %, $[\text{C}_6\text{F}_5+\text{NMe}_3]^+$), 148 (57 %, $[\text{M}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3-\text{H}]^+$)
IR (KBr)	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3027$ (CH, m), 2963 (CH, m), 2924 (w), 2427 (BH, s), 2436 (BH, s), 2209 (AsH, sh), 2198 (AsH, m, br), 1647 (s), 1519 (vs), 1464 (vs, br), 1377 (m), 1285 (m), 1263 (m), 1121 (s, sh), 1102 (vs, br), 1012 (w), 977 (vs, br), 862 (m), 789 (w), 772 (m), 743 (w), 735 (w), 700 (w), 687 (w), 659 (s), 615 (w), 590 (w), 569 (m).
Elementaranalyse	ber. C 38,17; H 1,98; N 2,12; gef. C 38,67; H 1,97; N 2,09

5 Kristallstrukturuntersuchungen

5.1 Allgemeines

Alle angefertigten Röntgenstrukturanalysen wurden entweder von Herrn Prof. Dr. M. Scheer oder der Kristallographischen Abteilung der Universität Regensburg (Dr. M. Zabel) angefertigt.

Die Messungen zu den Kristallstrukturanalysen der vorliegenden Arbeit wurden auf einem STOE IPDS- oder einem OXFORD Diffraction Gemini R Ultra CCD-Diffraktometer durchgeführt. Als Strahlungsquelle diente eine Röntgenröhre mit Mo-Anode oder Cu-Anode und nachgeschaltetem Graphitmonochromator (Mo- K_{α} : $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, Ag- K_{α} : $\lambda = 0,56087 \text{ \AA}$, Cu- K_{α} : $\lambda = 1,54180 \text{ \AA}$).

Die Kristallstrukturuntersuchungen gliedern sich in folgende Punkte:

1. Bestimmung der Gitterkonstanten mit Hilfe der Orientierungsparameter von bis zu 600 Reflexen aus mehreren Aufnahmen mit dem Flächendetektor STOE IPDS oder OXFORD Diffraction Gemini R Ultra CCD.
2. Bestimmung der Reflexintensitäten durch Setzen einer dem Reflexprofil entsprechenden Integrationsbox.
3. Strukturbestimmung mit den Programmsystemen SIR-97,^[144] SHELXS-97,^[145] SHELXL-97^[146] an einem SGI System. Die Atomformfaktoren wurden, soweit sie nicht Bestandteil der zitierten Programme sind, von *Cromer* und *Mann* übernommen^[147].
 - a) Datenreduktion:
Skalierung der aus den Rohdaten berechneten F -Werte anhand der Referenzreflexe. Die Reflexintensitäten wurden durch Anwendung einer Lorentz- und Polarisationskorrektur umgerechnet. In einigen Fällen erfolgte eine zusätzliche numerische Absorptionskorrektur. Über symmetrieäquivalente Reflexe wurde gemittelt.
 - b) Lösung der Kristallstruktur mit Hilfe von Patterson- oder direkten Methoden und anschließenden Fouriersynthesen.

- c) Optimierung der Atomparameter gegen F_o^2 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit gleichzeitiger Verfeinerung aller Parameter. Dabei wird folgende Gewichtungsfunktion verwendet.

$$\frac{1}{w} = \sigma^2 F_o^2 + (aP)^2 + bP \quad \text{mit} \quad P = \frac{\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2}{3}$$

Die Werte für die Parameter a und b werden bei Anwendung des Programms SHELXL-99 automatisch ermittelt und angepasst.

Für die ermittelten Gütewerte gilt:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|} \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

Nach der von *Debye*^[148] und *Waller*^[149] abgeleiteten Theorie wird der Atomformfaktor f_o , der sich auf ruhende Atome bezieht, mit einem temperaturabhängigen Faktor korrigiert:

$$f = f_o \exp\left(-8\pi^2 U \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

Der Temperaturfaktor U lässt sich durch folgende Beziehung mit der Auslenkung u des Atoms senkrecht zur reflektierenden Netzebene in Verbindung setzen:

$$U = \langle u^2 \rangle$$

Realistischer ist es, für die Atome im Kristall anisotrope Schwingungen zuzulassen. Dargestellt wird die anisotrope Schwingung eines Atoms durch ein Schwingungsellipsoid. Letzteres wird durch sechs Komponenten (U_{ij}) eines Tensors in seiner räumlichen Lage beschrieben.

Der Koeffizient U_{eq} ist als Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors definiert:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left(\sum_{i=1}^3 \left\{ \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j \right\} \right)$$

a_i, a_j : Gitterkonstanten

Die Abbildungen der Molekülstrukturen wurden mit Hilfe des Programms SCHAKAL 99 angefertigt.^[150] In den folgenden Tabellen sind die U_{iso} -, U_{ij} - und U_{eq} - Werte in [\AA^2] angegeben.

5.2 (C₆F₅)₃Ga-PPhH₂ (1)

Verbindung **1** kristallisiert in Form farbloser Prismen aus *n*-Hexan bei –25 °C. Die Lagen der Ga-, P-, F-, und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die phosphorgebundenen Wasserstoffatome wurden lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Koordinaten der übrigen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	C ₂₄ H ₇ F ₁₅ GaP
Molekulargewicht [g/mol]	680,99
Kristalldimensionen [mm]	0,5 × 0,46 × 0,34
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Triklin
Diffraktometer	STOE-IPDS
Strahlungsart	Mo K _α
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimensionen	<i>a</i> = 7,6898(7) Å <i>b</i> = 10,9916(10) Å <i>c</i> = 14,1418(12) Å <i>α</i> = 84,309(11) ° <i>β</i> = 89,773(11) ° <i>γ</i> = 77,249(11) ° <i>V</i> = 1159,89(19) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [mg/m ³]	1,950
<i>μ</i> (Mo-K _α) [mm ^{–1}]	1,390
Messbereich 2 θ [°]	4,56 – 53,7
Gemessene Reflexe	12608
Unabhängige Reflexe	4609 [<i>R</i> _{int} = 0,0283]
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	4192
Parameter	378
GOF on <i>F</i> ²	1,078
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (beobachtete Reflexe)	0,0247 / 0,0644
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0,0274 / 0,0653
min. / max. Restelektronendichte [e [–] Å ^{–3}]	–0,233; 0,415
CCDC-Nummer	630847
Code-Nummer.	e180

5.3 (C₆F₅)₃Ga-PCp*H₂ (2)

Verbindung **2** kristallisiert in Form farbloser Blöcke aus *n*-Hexan bei –25 °C. Die Lagen der Ga-, P-, F-, und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die phosphorgebundenen Wasserstoffatome wurden lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Koordinaten der übrigen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	C ₂₈ H ₁₇ F ₁₅ GaP
Molekulargewicht [g/mol]	739,11
Kristalldimensionen [mm]	0,20 × 0,15 × 0,08
Messtemperatur [K]	173(1)
Kristallsystem	Monoklin
Diffraktometer	STOE-IPDS
Strahlungsart	Mo-K _α
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 10,127(2) Å <i>b</i> = 15,930(3) Å <i>c</i> = 18,515(4) Å <i>β</i> = 105,15(3) ° <i>V</i> = 2883,0(10) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [mg/m ³]	1,703
<i>μ</i> (Mo-K _α) [mm ^{–1}]	1,126
Messbereich 2 θ [°]	3,42 – 51,9
Gemessene Reflexe	19826
Unabhängige Reflexe	5477 [<i>R</i> _{int} = 0,0855]
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	4793
Parameter	419
GOF on <i>F</i> ²	1,025
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (beobachtete Reflexe)	0,0418 / 0,1137
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0,0456 / 0,1177
min. / max. Restelektronendichte [e [–] Å ^{–3}]	–0,989; 0,908
Code-Nummer	AG

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} (\AA^2) in **2**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Ga	0.58454(2)	0.358861(14)	0.823200(13)	0.02185(11)
P	0.51593(6)	0.30722(4)	0.69461(3)	0.02714(15)
C1	0.6053(2)	0.34259(16)	0.62437(14)	0.0302(5)
C2	0.7526(2)	0.31255(15)	0.64959(14)	0.0302(5)
C3	0.8346(2)	0.38038(15)	0.66532(13)	0.0285(5)
C4	0.7513(2)	0.45772(15)	0.65364(13)	0.0299(5)
C5	0.6180(2)	0.43790(15)	0.63020(14)	0.0307(5)
C6	0.5294(3)	0.3126(2)	0.54529(16)	0.0506(8)
C7	0.7911(4)	0.22126(17)	0.6499(2)	0.0525(8)
C8	0.9885(3)	0.3823(2)	0.68978(17)	0.0409(6)
C9	0.8139(3)	0.54418(16)	0.66522(18)	0.0456(7)
C10	0.4963(3)	0.4960(2)	0.60919(19)	0.0488(7)
C11	0.7869(2)	0.38088(14)	0.84608(12)	0.0240(4)
C12	0.8797(2)	0.31540(14)	0.85922(13)	0.0269(5)
C13	1.0194(2)	0.32693(17)	0.88399(15)	0.0356(6)
C14	1.0712(2)	0.40718(19)	0.89681(14)	0.0366(6)
C15	0.9837(3)	0.47432(16)	0.88293(15)	0.0362(6)
C16	0.8439(2)	0.46052(14)	0.85677(13)	0.0276(5)
C17	0.4745(2)	0.46022(13)	0.83542(12)	0.0235(4)
C18	0.5213(2)	0.51033(14)	0.89831(12)	0.0251(4)
C19	0.4553(2)	0.58189(14)	0.91297(13)	0.0268(5)
C20	0.3323(2)	0.60450(14)	0.86367(14)	0.0282(5)
C21	0.2784(2)	0.55482(15)	0.80180(13)	0.0275(5)
C22	0.3498(2)	0.48504(14)	0.78823(13)	0.0245(4)
C23	0.5305(2)	0.26187(13)	0.87949(12)	0.0238(4)
C24	0.6117(2)	0.23214(14)	0.94757(13)	0.0256(5)
C25	0.5727(2)	0.16821(15)	0.98771(14)	0.0304(5)
C26	0.4450(3)	0.13103(14)	0.96047(15)	0.0310(5)
C27	0.3604(2)	0.15827(15)	0.89356(15)	0.0303(5)
C28	0.4046(2)	0.22302(14)	0.85512(13)	0.0268(5)
F1	0.83383(16)	0.23511(8)	0.84741(10)	0.0418(4)
F2	1.10560(16)	0.26083(12)	0.89508(11)	0.0567(5)
F3	1.20725(15)	0.41913(14)	0.92065(10)	0.0583(5)
F4	1.03284(19)	0.55415(11)	0.89294(12)	0.0566(5)
F5	0.76335(16)	0.52946(8)	0.84102(10)	0.0417(4)
F6	0.63844(13)	0.48825(9)	0.94986(8)	0.0318(3)
F7	0.50814(16)	0.62994(9)	0.97342(9)	0.0374(3)
F8	0.26507(16)	0.67348(9)	0.87659(9)	0.0393(4)
F9	0.15467(14)	0.57435(9)	0.75578(8)	0.0358(3)
F10	0.29272(13)	0.43904(9)	0.72607(8)	0.0329(3)
F11	0.31693(13)	0.24899(9)	0.78987(8)	0.0347(3)
F12	0.23804(15)	0.12113(10)	0.86687(9)	0.0400(4)
F13	0.40425(17)	0.06861(9)	0.99928(9)	0.0430(4)
F14	0.65645(17)	0.14121(10)	1.05282(9)	0.0435(4)
F15	0.73558(13)	0.26780(9)	0.97705(8)	0.0337(3)
H1	0.520(3)	0.2281(19)	0.6900(17)	0.043(8)
H2	0.385(3)	0.3186(17)	0.6607(15)	0.029(6)

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in 2

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ga	0.01925(16)	0.02175(16)	0.02510(17)	−0.00188(8)	0.00676(11)	−0.00133(8)
P	0.0261(3)	0.0301(3)	0.0270(3)	−0.0066(2)	0.0103(2)	−0.0076(2)
C1	0.0301(12)	0.0379(12)	0.0256(12)	−0.0053(10)	0.0124(10)	−0.0061(10)
C2	0.0325(12)	0.0296(11)	0.0336(13)	−0.0034(9)	0.0178(10)	0.0012(9)
C3	0.0272(11)	0.0340(11)	0.0276(12)	0.0002(9)	0.0129(9)	0.0001(9)
C4	0.0374(12)	0.0285(11)	0.0286(12)	0.0020(9)	0.0171(10)	−0.0012(10)
C5	0.0333(12)	0.0343(12)	0.0280(12)	0.0053(9)	0.0140(9)	0.0043(10)
C6	0.0494(16)	0.076(2)	0.0283(14)	−0.0180(13)	0.0134(12)	−0.0205(15)
C7	0.0621(18)	0.0312(13)	0.077(2)	−0.0068(14)	0.0401(17)	0.0041(13)
C8	0.0279(12)	0.0564(16)	0.0403(15)	0.0033(13)	0.0123(11)	−0.0036(12)
C9	0.0566(17)	0.0307(12)	0.0574(18)	0.0025(12)	0.0292(15)	−0.0071(12)
C10	0.0409(14)	0.0553(17)	0.0566(19)	0.0228(15)	0.0243(13)	0.0179(13)
C11	0.0234(10)	0.0262(10)	0.0235(11)	0.0000(8)	0.0081(8)	−0.0010(9)
C12	0.0263(11)	0.0260(11)	0.0312(12)	0.0025(9)	0.0125(9)	−0.0013(8)
C13	0.0254(11)	0.0493(15)	0.0350(13)	0.0166(11)	0.0133(10)	0.0102(10)
C14	0.0182(10)	0.0648(17)	0.0262(12)	0.0031(11)	0.0049(9)	−0.0101(11)
C15	0.0360(13)	0.0430(14)	0.0331(13)	−0.0093(11)	0.0154(10)	−0.0172(11)
C16	0.0289(11)	0.0265(11)	0.0310(12)	−0.0026(9)	0.0143(9)	−0.0026(9)
C17	0.0236(10)	0.0248(10)	0.0239(11)	0.0006(8)	0.0094(8)	0.0002(8)
C18	0.0227(10)	0.0296(11)	0.0230(11)	0.0019(9)	0.0062(8)	0.0027(8)
C19	0.0321(11)	0.0266(10)	0.0232(11)	−0.0027(9)	0.0099(9)	−0.0012(9)
C20	0.0310(11)	0.0239(10)	0.0335(12)	0.0029(9)	0.0153(10)	0.0064(9)
C21	0.0221(10)	0.0333(11)	0.0279(12)	0.0062(9)	0.0078(9)	0.0037(9)
C22	0.0242(10)	0.0272(10)	0.0233(11)	−0.0008(8)	0.0082(9)	−0.0012(8)
C23	0.0239(10)	0.0243(10)	0.0260(11)	−0.0014(8)	0.0116(9)	−0.0012(8)
C24	0.0250(10)	0.0255(10)	0.0284(11)	−0.0059(8)	0.0107(9)	−0.0008(8)
C25	0.0325(12)	0.0348(12)	0.0255(12)	0.0000(9)	0.0105(10)	0.0039(10)
C26	0.0388(13)	0.0265(10)	0.0335(13)	0.0011(9)	0.0199(11)	−0.0033(9)
C27	0.0278(11)	0.0303(11)	0.0366(14)	−0.0062(10)	0.0154(10)	−0.0070(9)
C28	0.0264(10)	0.0276(10)	0.0275(11)	−0.0020(9)	0.0091(9)	−0.0013(9)
F1	0.0425(8)	0.0227(7)	0.0685(11)	0.0013(7)	0.0295(8)	0.0020(6)
F2	0.0362(8)	0.0664(11)	0.0757(13)	0.0371(10)	0.0293(8)	0.0257(8)
F3	0.0219(7)	0.1014(14)	0.0485(10)	0.0063(10)	0.0035(7)	−0.0148(8)
F4	0.0542(10)	0.0502(9)	0.0721(12)	−0.0228(9)	0.0286(9)	−0.0335(8)
F5	0.0430(8)	0.0225(7)	0.0675(11)	0.0027(7)	0.0286(8)	0.0006(6)
F6	0.0279(6)	0.0386(7)	0.0256(7)	−0.0024(5)	0.0013(5)	0.0060(6)
F7	0.0408(8)	0.0378(7)	0.0330(8)	−0.0119(6)	0.0084(6)	0.0029(6)
F8	0.0421(8)	0.0332(7)	0.0442(9)	−0.0019(6)	0.0143(7)	0.0138(6)
F9	0.0252(6)	0.0425(8)	0.0367(8)	0.0041(6)	0.0030(6)	0.0097(6)
F10	0.0246(6)	0.0410(7)	0.0303(7)	−0.0093(6)	0.0021(5)	0.0002(6)
F11	0.0243(6)	0.0424(8)	0.0354(8)	0.0048(6)	0.0042(6)	−0.0056(6)
F12	0.0321(8)	0.0425(8)	0.0483(9)	−0.0029(7)	0.0159(7)	−0.0149(6)
F13	0.0527(9)	0.0374(8)	0.0455(9)	0.0088(7)	0.0249(7)	−0.0072(7)
F14	0.0456(9)	0.0520(9)	0.0317(8)	0.0121(6)	0.0080(7)	0.0008(7)
F15	0.0267(7)	0.0429(8)	0.0296(7)	0.0000(6)	0.0037(6)	−0.0054(6)

5.4 (C₆F₅)₃B·PCp*H₂ (3)

Verbindung **3** kristallisiert in Form farbloser Plättchen aus *n*-Hexan bei –25°C. Die Lagen der B-, P-, F-, und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die phosphorgebundenen Wasserstoffatome wurden lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Koordinaten der übrigen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	C ₂₈ H ₁₇ F ₁₅ BP
Molekulargewicht [g/mol]	680,2
Kristalldimensionen [mm]	0,30 × 0,25 × 0,12
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Monoklin
Diffraktometer	STOE-IPDS
Strahlungsart	Mo-K _α
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 8,8220(18) Å <i>b</i> = 19,650(4) Å <i>c</i> = 16,408(3) Å <i>β</i> = 105,31(3) ° <i>V</i> = 2743,4(10) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [mg/m ³]	1,647
<i>μ</i> (Mo-K _α) [mm ^{–1}]	0,222
Messbereich 2 θ [°]	5,22 – 51,74
Gemessene Reflexe	14639
Unabhängige Reflexe	4976 [<i>R</i> _{int} = 0,0558]
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	4362
Parameter	419
GOF on <i>F</i> ²	1,041
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (beobachtete Reflexe)	0,0375 / 0,1035
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0,0420 / 0,1075
min. / max. Restelektronendichte [e [–] Å ^{–3}]	–0,281; 0,366
Code-Nummer	AB

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} (\AA^2) in **3**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
P	-0.14648(4)	0.110093(18)	0.16008(2)	0.02181(12)
H1	-0.137(2)	0.0993(9)	0.0854(12)	0.024(4)
H2	-0.272(2)	0.1476(10)	0.1468(13)	0.032(5)
B	0.05961(19)	0.15388(8)	0.22528(11)	0.0210(3)
C1	-0.21705(18)	0.02541(7)	0.18714(10)	0.0228(3)
C2	-0.20099(19)	0.01686(8)	0.28120(10)	0.0263(3)
C3	-0.11607(19)	-0.04075(8)	0.30816(11)	0.0279(3)
C4	-0.06787(18)	-0.07224(7)	0.23692(11)	0.0262(3)
C5	-0.12138(18)	-0.03420(7)	0.16640(10)	0.0241(3)
C6	-0.39044(19)	0.01909(8)	0.13437(11)	0.0294(3)
C7	-0.2761(2)	0.06363(9)	0.33203(12)	0.0364(4)
C8	-0.0779(3)	-0.07140(9)	0.39525(12)	0.0410(4)
C9	0.0210(2)	-0.13903(8)	0.24570(12)	0.0335(4)
C10	-0.1147(2)	-0.04978(8)	0.07761(11)	0.0299(4)
C11	0.16579(17)	0.08721(7)	0.26652(10)	0.0233(3)
C12	0.20404(19)	0.06957(8)	0.35182(11)	0.0273(3)
C13	0.2945(2)	0.01239(9)	0.38514(12)	0.0346(4)
C14	0.3456(2)	-0.03117(8)	0.33150(13)	0.0366(4)
C15	0.30491(19)	-0.01788(8)	0.24599(13)	0.0325(4)
C16	0.21793(18)	0.04032(8)	0.21549(11)	0.0265(3)
C17	0.04291(18)	0.21210(7)	0.29469(10)	0.0229(3)
C18	0.18183(19)	0.24385(7)	0.34035(10)	0.0243(3)
C19	0.1888(2)	0.29579(7)	0.39873(10)	0.0273(3)
C20	0.0505(2)	0.31854(7)	0.41502(10)	0.0284(3)
C21	-0.0897(2)	0.28915(8)	0.37202(11)	0.0281(3)
C22	-0.09164(19)	0.23795(7)	0.31278(10)	0.0257(3)
C23	0.12253(18)	0.19650(7)	0.15343(10)	0.0224(3)
C24	0.27578(19)	0.19656(7)	0.14427(10)	0.0249(3)
C25	0.3241(2)	0.23781(8)	0.08696(11)	0.0295(4)
C26	0.2187(2)	0.28231(8)	0.03529(11)	0.0314(4)
C27	0.0663(2)	0.28516(7)	0.04211(11)	0.0295(4)
C28	0.02353(19)	0.24328(7)	0.10066(10)	0.0253(3)
F1	0.15267(13)	0.10718(5)	0.40810(6)	0.0343(2)
F2	0.32750(14)	-0.00162(6)	0.46832(8)	0.0479(3)
F3	0.43038(14)	-0.08736(6)	0.36205(9)	0.0536(3)
F4	0.34423(13)	-0.06278(5)	0.19238(8)	0.0435(3)
F5	0.18004(12)	0.05026(5)	0.13084(6)	0.0312(2)
F6	0.32048(11)	0.22365(5)	0.32773(6)	0.0293(2)
F7	0.32693(12)	0.32451(5)	0.43961(6)	0.0342(2)
F8	0.05455(13)	0.36901(5)	0.47152(6)	0.0373(3)
F9	-0.22444(12)	0.31000(5)	0.38849(7)	0.0372(2)
F10	-0.23613(11)	0.21370(5)	0.27236(7)	0.0336(2)
F11	0.38877(11)	0.15624(5)	0.19304(6)	0.0293(2)
F12	0.47460(13)	0.23575(5)	0.08225(7)	0.0388(3)
F13	0.26507(15)	0.32259(5)	-0.02015(7)	0.0444(3)
F14	-0.03833(13)	0.32818(5)	-0.00686(7)	0.0391(3)
F15	-0.12796(11)	0.24951(4)	0.10556(6)	0.0309(2)

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in **3**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P	0.0228(2)	0.01990(19)	0.0212(2)	0.00024(13)	0.00303(16)	-0.00053(13)
B	0.0203(7)	0.0214(7)	0.0200(9)	0.0006(6)	0.0030(6)	-0.0008(6)
C1	0.0244(7)	0.0216(7)	0.0228(8)	-0.0013(5)	0.0071(6)	-0.0023(5)
C2	0.0309(8)	0.0272(7)	0.0226(9)	-0.0004(6)	0.0102(7)	-0.0041(6)
C3	0.0301(8)	0.0278(7)	0.0252(9)	0.0018(6)	0.0063(7)	-0.0047(6)
C4	0.0249(7)	0.0237(7)	0.0302(9)	0.0024(6)	0.0075(7)	-0.0025(6)
C5	0.0249(7)	0.0200(7)	0.0284(9)	-0.0015(5)	0.0086(6)	-0.0025(6)
C6	0.0254(8)	0.0280(7)	0.0338(10)	-0.0007(6)	0.0057(7)	-0.0036(6)
C7	0.0482(10)	0.0344(8)	0.0320(10)	-0.0031(7)	0.0200(8)	0.0012(7)
C8	0.0530(11)	0.0409(9)	0.0282(10)	0.0079(7)	0.0095(9)	-0.0007(8)
C9	0.0326(8)	0.0256(7)	0.0413(11)	0.0043(7)	0.0082(8)	0.0029(6)
C10	0.0383(9)	0.0251(7)	0.0297(9)	-0.0034(6)	0.0152(7)	-0.0015(6)
C11	0.0199(7)	0.0223(7)	0.0266(9)	0.0024(6)	0.0043(6)	-0.0019(5)
C12	0.0234(7)	0.0284(7)	0.0289(9)	0.0034(6)	0.0047(7)	-0.0027(6)
C13	0.0273(8)	0.0374(9)	0.0361(10)	0.0163(7)	0.0030(7)	-0.0009(7)
C14	0.0258(8)	0.0267(8)	0.0567(12)	0.0164(7)	0.0100(8)	0.0047(6)
C15	0.0263(8)	0.0219(7)	0.0527(12)	0.0014(7)	0.0163(8)	-0.0004(6)
C16	0.0246(7)	0.0238(7)	0.0317(9)	0.0024(6)	0.0085(7)	-0.0025(6)
C17	0.0268(7)	0.0206(7)	0.0205(8)	0.0021(5)	0.0045(6)	-0.0003(5)
C18	0.0258(7)	0.0249(7)	0.0221(8)	0.0020(6)	0.0058(6)	-0.0003(6)
C19	0.0322(8)	0.0246(7)	0.0227(9)	0.0008(6)	0.0030(7)	-0.0058(6)
C20	0.0421(9)	0.0208(7)	0.0215(8)	-0.0009(5)	0.0070(7)	0.0008(6)
C21	0.0328(8)	0.0254(7)	0.0266(9)	0.0008(6)	0.0087(7)	0.0073(6)
C22	0.0264(8)	0.0235(7)	0.0258(9)	0.0000(6)	0.0045(7)	0.0005(6)
C23	0.0268(7)	0.0190(6)	0.0209(8)	-0.0020(5)	0.0057(6)	-0.0017(5)
C24	0.0301(8)	0.0214(7)	0.0226(8)	-0.0015(5)	0.0059(7)	-0.0001(6)
C25	0.0340(8)	0.0284(7)	0.0296(9)	-0.0042(6)	0.0149(7)	-0.0065(6)
C26	0.0484(10)	0.0241(7)	0.0232(9)	0.0013(6)	0.0121(8)	-0.0073(7)
C27	0.0416(9)	0.0217(7)	0.0211(9)	0.0007(6)	0.0009(7)	-0.0021(6)
C28	0.0285(8)	0.0234(7)	0.0225(8)	-0.0027(6)	0.0040(7)	-0.0016(6)
F1	0.0406(6)	0.0382(5)	0.0239(5)	0.0039(4)	0.0084(4)	0.0018(4)
F2	0.0442(6)	0.0564(7)	0.0385(7)	0.0251(5)	0.0027(5)	0.0056(5)
F3	0.0419(6)	0.0377(6)	0.0807(10)	0.0277(6)	0.0154(6)	0.0166(5)
F4	0.0431(6)	0.0251(5)	0.0716(8)	-0.0021(5)	0.0314(6)	0.0037(4)
F5	0.0374(5)	0.0283(4)	0.0299(6)	-0.0036(4)	0.0125(4)	-0.0003(4)
F6	0.0242(5)	0.0351(5)	0.0283(5)	-0.0027(4)	0.0064(4)	-0.0029(4)
F7	0.0370(5)	0.0342(5)	0.0276(6)	-0.0048(4)	0.0019(4)	-0.0111(4)
F8	0.0537(6)	0.0274(5)	0.0285(6)	-0.0084(4)	0.0068(5)	0.0033(4)
F9	0.0363(5)	0.0377(5)	0.0388(6)	-0.0050(4)	0.0119(5)	0.0125(4)
F10	0.0238(5)	0.0364(5)	0.0390(6)	-0.0101(4)	0.0055(4)	0.0005(4)
F11	0.0250(4)	0.0293(5)	0.0340(6)	0.0039(4)	0.0087(4)	0.0029(4)
F12	0.0392(6)	0.0398(5)	0.0444(7)	0.0000(4)	0.0236(5)	-0.0061(4)
F13	0.0650(7)	0.0384(6)	0.0340(6)	0.0093(4)	0.0202(6)	-0.0106(5)
F14	0.0515(6)	0.0291(5)	0.0293(6)	0.0087(4)	-0.0024(5)	0.0016(4)
F15	0.0279(5)	0.0286(5)	0.0337(6)	0.0042(4)	0.0037(4)	0.0039(4)

5.5 (C₆F₅)₃GaOPCp*H₂ (4)

Verbindung **4** kristallisiert in Form farbloser Blöcke aus Toluol/*n*-Hexan. Die Lagen der Ga-, P-, O-, F-, und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die phosphorgebundenen Wasserstoffatome wurden lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Koordinaten der übrigen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	C ₂₈ H ₁₇ F ₁₅ GaOP
Molekulargewicht [g/mol]	755,11
Kristalldimensionen [mm]	0,30 × 0,30 × 0,10
Messtemperatur [K]	203(2)
Kristallsystem	Triklin
Diffraktometer	STOE-IPDS
Strahlungsart	Mo-K _α
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimensionen	<i>a</i> = 10,392(2) Å <i>b</i> = 10,463(2) Å <i>c</i> = 14,033(3) Å <i>α</i> = 97,94(3) ° <i>β</i> = 102,25 ° <i>γ</i> = 97,23(3) ° <i>V</i> = 1457(5) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [mg/m ³]	1,720
<i>μ</i> (Mo-K _α) [mm ⁻¹]	0,118
Messbereich 2 θ [°]	3,98 – 48,04
Gemessene Reflexe	9314
Unabhängige Reflexe	4272 [<i>R</i> _{int} = 0,1297]
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	3138
Parameter	428
GOF on <i>F</i> ²	1,141
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (beobachtete Reflexe)	0,0718 / 0,1799
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0,0964 / 0,1977
min. / max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	–0,549; 0,379
Code-Nummer	U207

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} (\AA^2) in **4**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Ga	0.62203(7)	0.65266(6)	0.85130(5)	0.0418(3)
P	0.74725(17)	0.85527(15)	0.72340(12)	0.0439(4)
H1	0.810(6)	0.931(6)	0.794(5)	0.049(18)
H2	0.640(6)	0.930(6)	0.706(4)	0.039(16)
O	0.6943(5)	0.7332(4)	0.7570(3)	0.0553(12)
C1	0.8101(6)	0.8206(6)	0.6142(5)	0.0447(15)
C2	0.8601(7)	0.9587(6)	0.5996(5)	0.0497(17)
C3	0.7712(7)	0.9864(6)	0.5215(5)	0.0510(16)
C4	0.6646(7)	0.8722(7)	0.4793(5)	0.0500(16)
C5	0.6872(7)	0.7768(6)	0.5296(5)	0.0482(16)
C6	0.9111(8)	0.7262(8)	0.6281(6)	0.066(2)
C7	0.9879(8)	1.0387(8)	0.6582(6)	0.069(2)
C8	0.7765(11)	1.1139(8)	0.4843(7)	0.082(3)
C9	0.5558(10)	0.8756(10)	0.3915(6)	0.087(3)
C10	0.6078(8)	0.6415(7)	0.5136(6)	0.063(2)
C12	0.4380(7)	0.5697(6)	0.7767(4)	0.0439(14)
C13	0.3607(7)	0.6160(6)	0.7007(5)	0.0455(15)
C14	0.2351(7)	0.5552(8)	0.6490(5)	0.0562(18)
C15	0.1838(8)	0.4395(8)	0.6734(5)	0.0593(19)
C16	0.2587(8)	0.3889(7)	0.7464(5)	0.0563(18)
C17	0.3809(7)	0.4558(7)	0.7972(5)	0.0546(17)
F1	0.4080(4)	0.7283(4)	0.6735(3)	0.0621(11)
F2	0.1646(5)	0.6024(5)	0.5743(4)	0.0838(15)
F3	0.0625(5)	0.3780(5)	0.6228(4)	0.0851(15)
F4	0.2093(5)	0.2742(4)	0.7690(4)	0.0839(15)
F5	0.4491(5)	0.4016(5)	0.8706(3)	0.0788(14)
C18	0.6342(7)	0.7950(6)	0.9644(4)	0.0445(15)
C19	0.7518(7)	0.8808(7)	1.0052(5)	0.0525(17)
C20	0.7689(9)	0.9754(8)	1.0847(5)	0.065(2)
C21	0.6653(11)	0.9902(7)	1.1277(5)	0.072(3)
C22	0.5456(9)	0.9091(8)	1.0914(5)	0.062(2)
C23	0.5327(7)	0.8138(7)	1.0107(5)	0.0514(16)
F6	0.8580(4)	0.8685(5)	0.9640(3)	0.0728(13)
F7	0.8869(6)	1.0583(5)	1.1213(4)	0.0979(19)
F8	0.6772(8)	1.0830(5)	1.2075(4)	0.115(2)
F9	0.4414(7)	0.9212(6)	1.1329(4)	0.0988(18)
F10	0.4127(5)	0.7347(5)	0.9751(3)	0.0686(12)
C24	0.7349(7)	0.5154(7)	0.8766(5)	0.0507(16)
C25	0.7359(7)	0.4195(7)	0.7973(6)	0.0617(19)
C26	0.7922(10)	0.3069(9)	0.8103(8)	0.084(3)
C27	0.8492(9)	0.2909(8)	0.9029(9)	0.085(3)
C28	0.8567(8)	0.3826(9)	0.9812(8)	0.075(2)
C29	0.7968(7)	0.4941(7)	0.9663(5)	0.0548(17)
F11	0.6736(6)	0.4298(5)	0.7046(3)	0.0864(15)
F12	0.7822(8)	0.2137(6)	0.7322(5)	0.134(3)
F13	0.9031(7)	0.1807(6)	0.9146(7)	0.132(3)
F14	0.9147(6)	0.3676(6)	1.0735(5)	0.1038(19)
F15	0.8054(5)	0.5829(5)	1.0478(3)	0.0753(13)

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in 4

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ga	0.0491(4)	0.0354(4)	0.0383(4)	0.0081(3)	0.0081(3)	-0.0013(3)
P	0.0536(10)	0.0368(9)	0.0392(8)	0.0047(7)	0.0125(7)	-0.0015(7)
O	0.070(3)	0.046(3)	0.048(2)	0.010(2)	0.019(2)	-0.008(2)
C1	0.044(4)	0.037(3)	0.051(4)	0.007(3)	0.014(3)	-0.001(3)
C2	0.053(4)	0.036(3)	0.063(4)	0.011(3)	0.025(3)	-0.006(3)
C3	0.065(4)	0.041(4)	0.052(4)	0.017(3)	0.020(3)	0.003(3)
C4	0.054(4)	0.053(4)	0.041(3)	0.007(3)	0.011(3)	0.002(3)
C5	0.055(4)	0.044(4)	0.039(3)	0.001(3)	0.011(3)	-0.008(3)
C6	0.063(5)	0.062(5)	0.080(5)	0.014(4)	0.027(4)	0.023(4)
C7	0.065(5)	0.056(4)	0.080(5)	0.015(4)	0.014(4)	-0.008(4)
C8	0.125(8)	0.062(5)	0.073(5)	0.037(5)	0.034(5)	0.017(5)
C9	0.098(7)	0.092(7)	0.056(5)	0.026(5)	-0.013(5)	0.005(5)
C10	0.072(5)	0.052(4)	0.054(4)	-0.011(3)	0.019(4)	-0.018(4)
C12	0.059(4)	0.036(3)	0.036(3)	0.012(3)	0.006(3)	0.007(3)
C13	0.057(4)	0.030(3)	0.050(4)	0.003(3)	0.020(3)	0.002(3)
C14	0.049(4)	0.067(5)	0.054(4)	0.010(4)	0.012(3)	0.014(4)
C15	0.058(4)	0.065(5)	0.045(4)	0.002(4)	0.005(3)	-0.006(4)
C16	0.064(4)	0.046(4)	0.048(4)	0.009(3)	0.001(3)	-0.016(3)
C17	0.057(4)	0.056(4)	0.048(4)	0.021(3)	0.003(3)	-0.001(3)
F1	0.062(2)	0.047(2)	0.083(3)	0.029(2)	0.016(2)	0.0123(19)
F2	0.065(3)	0.102(4)	0.089(3)	0.048(3)	0.001(2)	0.027(3)
F3	0.062(3)	0.099(4)	0.073(3)	0.005(3)	-0.006(2)	-0.020(3)
F4	0.084(3)	0.061(3)	0.088(3)	0.025(3)	-0.001(3)	-0.035(2)
F5	0.073(3)	0.076(3)	0.076(3)	0.047(3)	-0.009(2)	-0.023(2)
C18	0.060(4)	0.038(3)	0.033(3)	0.011(3)	0.008(3)	-0.001(3)
C19	0.063(4)	0.048(4)	0.040(3)	0.016(3)	0.001(3)	-0.003(3)
C20	0.092(6)	0.056(4)	0.034(3)	0.005(3)	-0.002(4)	-0.001(4)
C21	0.133(8)	0.036(4)	0.041(4)	0.006(3)	0.004(5)	0.018(5)
C22	0.098(6)	0.058(4)	0.043(4)	0.015(4)	0.029(4)	0.032(4)
C23	0.060(4)	0.053(4)	0.042(3)	0.015(3)	0.007(3)	0.010(3)
F6	0.058(3)	0.091(3)	0.058(2)	0.010(2)	0.007(2)	-0.015(2)
F7	0.118(4)	0.081(3)	0.062(3)	-0.001(3)	-0.012(3)	-0.034(3)
F8	0.215(7)	0.075(3)	0.048(3)	-0.012(3)	0.025(3)	0.039(4)
F9	0.140(5)	0.107(4)	0.077(3)	0.020(3)	0.059(3)	0.060(4)
F10	0.067(3)	0.076(3)	0.069(3)	0.019(2)	0.026(2)	0.012(2)
C24	0.048(4)	0.044(4)	0.055(4)	0.005(3)	0.010(3)	-0.005(3)
C25	0.051(4)	0.053(4)	0.073(5)	0.004(4)	0.000(4)	0.010(3)
C26	0.072(6)	0.059(5)	0.109(7)	-0.003(5)	0.002(5)	0.018(4)
C27	0.064(5)	0.050(5)	0.135(9)	0.013(6)	0.003(6)	0.021(4)
C28	0.052(5)	0.066(5)	0.103(7)	0.036(6)	0.000(4)	0.003(4)
C29	0.057(4)	0.047(4)	0.057(4)	0.010(4)	0.008(3)	0.001(3)
F11	0.105(4)	0.080(3)	0.061(3)	-0.013(3)	-0.003(3)	0.031(3)
F12	0.143(6)	0.086(4)	0.142(6)	-0.051(4)	-0.012(4)	0.057(4)
F13	0.109(5)	0.074(4)	0.194(7)	0.019(4)	-0.020(5)	0.044(3)
F14	0.090(4)	0.111(4)	0.110(4)	0.059(4)	-0.005(3)	0.023(3)
F15	0.084(3)	0.088(3)	0.052(2)	0.017(2)	0.005(2)	0.020(3)

5.6 (C₆F₅)₃B·PPhHBH₂·NMe₃ (5)

Verbindung **5** kristallisiert in Form farbloser Prismen aus Toluol/*n*-Hexan. Die Lagen der B-, P-, N-, F-, und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die phosphor- und borgebundenen Wasserstoffatome wurden lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Koordinaten der übrigen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	C ₂₇ H ₁₇ F ₁₅ B ₂ PN
Molekulargewicht [g/mol]	693,01
Kristalldimensionen [mm]	0,26 × 0,16 × 0,12
Messtemperatur [K]	173(1)
Kristallsystem	Monoklin
Diffraktometer	STOE-IPDS
Strahlungsart	Mo-K _α
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 9,0723(8) Å <i>b</i> = 14,5892(9) Å <i>c</i> = 21,3383 Å <i>β</i> = 93,773(11) ° <i>V</i> = 2818,2 Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [mg/m ³]	1,633
<i>μ</i> (Mo-K _α) [mm ⁻¹]	0,218
Messbereich 2 θ [°]	3,38 – 51,64
Gemessene Reflexe	21292
Unabhängige Reflexe	5374 [<i>R</i> _{int} = 0,0462]
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	3426
Parameter	439
GOF on <i>F</i> ²	0,844
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (beobachtete Reflexe)	0,0366 / 0,0821
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0,0671 / 0,0893
min. / max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	–0,203; 0,313
CCDC-Nummer	630850
Code-Nummer	d190

5.7 (C₆F₅)₃Ga·PPhHBH₂·NMe₃ (6)

Verbindung **6** kristallisiert in Form farbloser Prismen aus Toluol/*n*-Hexan. Die Lagen der Ga-, B-, P-, N-, F-, und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die phosphor- und borgebundenen Wasserstoffatome wurden lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Koordinaten der übrigen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	C ₂₇ H ₁₇ F ₁₅ GaPBN
Molekulargewicht [g/mol]	751,92
Kristalldimensionen [mm]	0,48 × 0,40 × 0,12
Messtemperatur [K]	173(1)
Kristallsystem	Monoklin
Diffraktometer	STOE-IPDS
Strahlungsart	Mo-K _α
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 14,0153(14) Å <i>b</i> = 12,6649(8) Å <i>c</i> = 17,2272(15) Å <i>β</i> = 95,067(11) ° <i>V</i> = 3045,9(5) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [mg/m ³]	1,640
<i>μ</i> (Mo-K _α) [mm ⁻¹]	1,068
Messbereich 2 θ [°]	3,60 – 51,72
Gemessene Reflexe	29999
Unabhängige Reflexe	5850 [<i>R</i> _{int} = 0,0430]
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	4436
Parameter	427
GOF on <i>F</i> ²	0,942
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (beobachtete Reflexe)	0,0324 / 0,0793
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0,0459 / 0,0838
min. / max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	–0,293; 0,454
CCDC-Nummer	630848
Code-Nummer	d168

5.8 (C₆F₅)₃Ga·PCp*HBH₂·NMe₃ (7)

Verbindung **7** kristallisiert in Form farbloser Quader aus Toluol/*n*-Hexan. Die Lagen der Ga-, B-, P-, N-, F-, und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die phosphor- und borgebundenen Wasserstoffatome wurden lokalisiert und isotrop verfeinert.

Summenformel	C ₃₁ H ₂₇ F ₁₅ GaPBN
Molekulargewicht [g/mol]	810,04
Kristalldimensionen [mm]	0,25 × 0,25 × 0,2
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Triklin
Diffraktometer	Oxford Gemini Ultra
Strahlungsart	Cu-K _α
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimensionen	<i>a</i> = 9,030(5) Å <i>b</i> = 11,328(5) Å <i>c</i> = 17,689(5) Å <i>α</i> = 77,978(5) ° <i>β</i> = 75,590(5) ° <i>γ</i> = 77,951(5) ° <i>V</i> = 1690,4(13) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,592
<i>μ</i> (Cu-K _α) [mm ⁻¹]	0,968
Messbereich 2 θ [°]	5,22– 102,21
Gemessene Reflexe	4146
Unabhängige Reflexe	2584 [<i>R</i> _{int} = 0,0307]
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	1877
Parameter	466
GOF on <i>F</i> ²	0,997
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (beobachtete Reflexe)	0,0745 / 0,1463
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0,0551 / 0,1548
min. / max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	–0,655; 0,695
Code-Nummer	U233

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} (\AA^2) in **7**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Ga	0.31474(10)	0.18577(10)	0.23151(6)	0.0424(5)
P	0.3390(2)	0.3795(2)	0.25758(13)	0.0287(9)
F1	0.0250(5)	0.2697(5)	0.3745(3)	0.046(2)
F2	-0.1874(5)	0.1429(5)	0.4703(3)	0.058(2)
F3	-0.1696(6)	-0.0968(5)	0.4653(3)	0.065(3)
F4	0.0647(5)	-0.2083(5)	0.3600(3)	0.063(3)
F5	0.2695(5)	-0.0800(4)	0.2585(3)	0.051(2)
F6	0.4761(6)	-0.0394(4)	0.3442(3)	0.050(2)
F7	0.7632(6)	-0.1635(6)	0.3234(4)	0.077(3)
F8	0.9762(6)	-0.1060(5)	0.1889(4)	0.092(3)
F9	0.8940(6)	0.0780(5)	0.0747(4)	0.080(3)
F10	0.6057(5)	0.2052(6)	0.0955(3)	0.054(2)
F11	0.0450(5)	0.3844(5)	0.1826(3)	0.052(2)
F12	-0.0937(6)	0.4270(6)	0.0601(3)	0.071(3)
F13	0.0231(7)	0.2979(7)	-0.0609(3)	0.088(3)
F14	0.2708(6)	0.1166(6)	-0.0530(3)	0.083(3)
F15	0.3957(5)	0.0626(5)	0.0736(3)	0.060(2)
N	0.3997(7)	0.6213(7)	0.1477(4)	0.037(3)
C1	0.4210(9)	0.3667(8)	0.3484(5)	0.031(3)
C2	0.3467(9)	0.4770(8)	0.3884(5)	0.029(3)
C3	0.4565(9)	0.5388(8)	0.3902(5)	0.033(3)
C4	0.6097(9)	0.4789(8)	0.3493(5)	0.035(3)
C5	0.5908(9)	0.3807(8)	0.3243(5)	0.033(3)
C6	0.3936(9)	0.2483(8)	0.4043(5)	0.041(2)
C7	0.1781(9)	0.4993(8)	0.4280(5)	0.049(4)
C8	0.4375(10)	0.6512(8)	0.4256(5)	0.049(4)
C9	0.7575(9)	0.5245(8)	0.3408(6)	0.056(4)
C10	0.7099(8)	0.2906(8)	0.2811(5)	0.045(4)
C11	0.4308(12)	0.6703(10)	0.0623(6)	0.072(5)
C12	0.2411(10)	0.6756(9)	0.1842(7)	0.070(5)
C13	0.5089(10)	0.6608(9)	0.1848(5)	0.054(4)
C14	0.1583(8)	0.1011(8)	0.3126(5)	0.032(4)
C15	0.0392(10)	0.1499(9)	0.3682(5)	0.037(4)
C16	-0.0716(9)	0.0872(10)	0.4183(6)	0.040(4)
C17	-0.0631(10)	-0.0317(10)	0.4151(6)	0.045(5)
C18	0.0542(11)	-0.0860(9)	0.3617(6)	0.041(4)
C19	0.1593(10)	-0.0202(10)	0.3119(6)	0.041(4)
C20	0.5268(10)	0.0872(9)	0.2195(6)	0.035(4)
C21	0.5736(10)	-0.0055(10)	0.2751(7)	0.042(4)
C22	0.7222(13)	-0.0732(10)	0.2667(8)	0.052(5)
C23	0.8307(12)	-0.0438(12)	0.1993(9)	0.059(6)
C24	0.7916(11)	0.0498(12)	0.1413(8)	0.058(5)
C25	0.6407(11)	0.1129(10)	0.1526(7)	0.046(5)
C26	0.2275(9)	0.2225(8)	0.1328(5)	0.034(4)
C27	0.1009(10)	0.3151(9)	0.1244(5)	0.040(4)
C28	0.0315(11)	0.3399(10)	0.0616(6)	0.053(5)
C29	0.0887(12)	0.2727(11)	0.0018(6)	0.056(5)
C30	0.2144(12)	0.1833(10)	0.0060(6)	0.053(4)
C31	0.2759(10)	0.1587(9)	0.0717(6)	0.046(4)
B	0.4205(13)	0.4751(10)	0.1564(6)	0.041(5)
H1B	0.343(8)	0.452(7)	0.114(5)	0.06(2)
H1P	0.219(7)	0.412(6)	0.285(4)	0.03(2)
H2B	0.546(8)	0.437(7)	0.143(4)	0.05(2)
H6A	0.44747	0.18005	0.37850	0.0609
H6B	0.28457	0.24510	0.41870	0.0609
H6C	0.43140	0.24488	0.45095	0.0609
H7A	0.15979	0.56254	0.45950	0.0738

H7B	0.15002	0.42539	0.46131	0.0738
H7C	0.11659	0.52435	0.38849	0.0738
H8A	0.33161	0.67133	0.45263	0.0734
H8B	0.46474	0.71798	0.38443	0.0734
H8C	0.50395	0.63667	0.46248	0.0734
H9A	0.84353	0.46513	0.32119	0.0831
H9B	0.76584	0.53744	0.39144	0.0831
H9C	0.75816	0.60026	0.30441	0.0831
H10A	0.70475	0.30709	0.22622	0.0679
H10B	0.69013	0.20917	0.30354	0.0679
H10C	0.81125	0.29777	0.28570	0.0679
H12A	0.22689	0.76278	0.16802	0.1043
H12B	0.22638	0.65659	0.24076	0.1043
H12C	0.16706	0.64268	0.16749	0.1043
H13A	0.50294	0.74797	0.17144	0.0809
H13B	0.61280	0.62176	0.16555	0.0809
H13C	0.48122	0.63791	0.24124	0.0809
H14A	0.35881	0.64755	0.03831	0.1082
H14B	0.53465	0.63746	0.03823	0.1082
H14C	0.41900	0.75792	0.05477	0.1082

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in **7**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ga	0.0408(7)	0.0485(9)	0.0416(8)	-0.0126(7)	-0.0107(5)	-0.0084(5)
P	0.0261(13)	0.0350(17)	0.0258(16)	-0.0051(14)	-0.0075(10)	-0.0047(10)
F1	0.039(3)	0.055(4)	0.045(4)	-0.019(3)	-0.004(2)	-0.005(2)
F2	0.046(3)	0.081(5)	0.046(4)	-0.017(4)	0.005(3)	-0.017(3)
F3	0.071(4)	0.080(5)	0.045(4)	0.005(4)	-0.005(3)	-0.041(3)
F4	0.060(3)	0.055(5)	0.078(5)	-0.005(4)	-0.022(3)	-0.019(3)
F5	0.044(3)	0.048(4)	0.065(4)	-0.025(3)	-0.008(3)	-0.008(2)
F6	0.056(3)	0.045(4)	0.056(4)	-0.003(3)	-0.023(3)	-0.013(3)
F7	0.067(4)	0.060(5)	0.117(6)	-0.019(5)	-0.055(4)	0.004(3)
F8	0.037(3)	0.093(5)	0.162(7)	-0.068(5)	-0.031(3)	0.014(3)
F9	0.045(3)	0.100(6)	0.100(5)	-0.056(5)	0.020(4)	-0.025(3)
F10	0.050(3)	0.069(5)	0.044(4)	-0.019(4)	-0.001(3)	-0.017(3)
F11	0.036(3)	0.061(4)	0.058(4)	-0.018(3)	-0.009(2)	-0.002(2)
F12	0.051(4)	0.090(5)	0.074(4)	0.009(4)	-0.040(3)	-0.008(3)
F13	0.106(5)	0.124(6)	0.060(4)	-0.003(4)	-0.055(4)	-0.043(4)
F14	0.100(5)	0.118(6)	0.055(4)	-0.044(4)	-0.019(3)	-0.036(4)
F15	0.059(4)	0.073(4)	0.063(4)	-0.046(4)	-0.012(3)	-0.008(3)
N	0.047(5)	0.033(5)	0.030(5)	-0.001(5)	-0.007(4)	-0.011(4)
C1	0.047(5)	0.034(7)	0.015(6)	-0.001(5)	-0.008(4)	-0.018(4)
C2	0.038(5)	0.029(6)	0.019(6)	0.000(5)	-0.006(4)	-0.006(4)
C3	0.049(6)	0.028(6)	0.026(6)	-0.001(5)	-0.017(4)	-0.006(5)
C4	0.038(5)	0.040(7)	0.034(6)	-0.010(6)	-0.018(4)	-0.005(4)
C5	0.039(5)	0.033(6)	0.029(6)	-0.006(6)	-0.010(4)	-0.007(4)
C7	0.070(7)	0.035(7)	0.036(7)	-0.010(6)	0.004(5)	-0.009(5)
C8	0.067(6)	0.051(7)	0.033(6)	-0.008(6)	-0.012(5)	-0.016(5)
C9	0.040(6)	0.058(8)	0.080(8)	-0.032(7)	-0.013(5)	-0.013(5)
C10	0.037(5)	0.054(7)	0.051(7)	-0.016(6)	-0.015(5)	-0.007(5)
C11	0.115(9)	0.066(9)	0.044(9)	0.002(7)	-0.022(7)	-0.040(7)
C12	0.061(7)	0.041(7)	0.105(10)	-0.014(7)	-0.019(6)	-0.001(5)
C13	0.067(7)	0.048(7)	0.060(8)	0.001(6)	-0.036(6)	-0.019(5)
C14	0.031(5)	0.032(7)	0.039(7)	-0.003(6)	-0.023(5)	-0.003(4)
C15	0.046(6)	0.034(7)	0.039(7)	-0.017(6)	-0.020(5)	-0.001(5)
C16	0.031(6)	0.055(9)	0.036(7)	-0.006(7)	-0.004(5)	-0.014(5)
C17	0.057(7)	0.051(9)	0.030(8)	0.016(7)	-0.016(6)	-0.031(6)
C18	0.049(7)	0.037(8)	0.045(8)	-0.011(7)	-0.030(6)	0.002(6)

C19	0.028(6)	0.056(9)	0.043(7)	-0.013(7)	-0.007(5)	-0.010(5)
C20	0.037(6)	0.043(8)	0.036(7)	-0.012(6)	-0.020(6)	-0.012(5)
C21	0.026(6)	0.063(9)	0.050(8)	-0.033(7)	-0.011(6)	-0.009(6)
C22	0.070(9)	0.038(8)	0.065(9)	-0.008(8)	-0.047(7)	-0.006(6)
C23	0.038(7)	0.065(10)	0.088(12)	-0.047(10)	-0.023(8)	0.004(7)
C24	0.028(7)	0.072(10)	0.081(11)	-0.047(9)	0.005(7)	-0.012(6)
C25	0.051(7)	0.049(9)	0.051(9)	-0.029(8)	-0.019(7)	-0.010(6)
C26	0.046(6)	0.035(7)	0.024(6)	-0.007(6)	0.001(4)	-0.024(5)
C27	0.042(6)	0.042(7)	0.028(7)	-0.005(6)	0.005(5)	-0.007(5)
C28	0.052(7)	0.066(9)	0.050(8)	0.004(7)	-0.031(6)	-0.021(6)
C29	0.057(7)	0.088(10)	0.038(8)	-0.004(7)	-0.026(6)	-0.030(6)
C30	0.059(7)	0.080(9)	0.033(7)	-0.017(7)	-0.008(6)	-0.035(6)
C31	0.033(6)	0.064(8)	0.045(8)	-0.024(7)	-0.005(5)	-0.009(5)
B	0.059(8)	0.030(8)	0.036(8)	-0.006(7)	-0.013(6)	-0.009(6)

5.9 BH₃·NHC^{Me}

Die Verbindung kristallisiert aus *n*-Hexan in Form farbloser Quader. Die Lagen der B-, N-, und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die borgebundenen Wasserstoffatome wurden lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Koordinaten der übrigen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	C ₇ H ₁₅ N ₂ B
Molekulargewicht [g/mol]	138,02
Kristalldimensionen [mm]	0,09 × 0,11 × 0,21
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Monoklin
Diffraktometer	Oxford Gemini Ultra
Strahlungsart	Cu-K _α
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 9,832(5) Å <i>b</i> = 16,912(5) Å <i>c</i> = 10,313(5) Å <i>β</i> = 90,411(5) ° <i>V</i> = 1714,8(13) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,069
<i>μ</i> (Cu-K _α) [mm ⁻¹]	0,479
Messbereich 2 θ [°]	8,58 – 102,65
Gemessene Reflexe	9110
Unabhängige Reflexe	1823 [<i>R</i> _{int} = 0,087]
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	1238
Parameter	213
GOF on <i>F</i> ²	0,921
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (beobachtete Reflexe)	0,0460 / 0,1179
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0,0598 / 0,1215
min. / max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	-0,27 / 0,22
Code-Nummer	U358_p21

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} (\AA^2) in $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
N1	1.05704(14)	0.76013(9)	0.32913(13)	0.0242(6)
N2	0.90297(14)	0.75543(9)	0.18174(13)	0.0237(6)
C1	0.97831(17)	0.80707(13)	0.25245(15)	0.0253(8)
C2	1.03111(17)	0.68009(11)	0.30747(16)	0.0219(7)
C3	0.93323(17)	0.67732(10)	0.21356(16)	0.0208(7)
C4	1.15732(17)	0.78954(11)	0.42322(17)	0.0326(8)
C5	1.10017(17)	0.61577(11)	0.38070(15)	0.0292(7)
C6	0.86728(17)	0.60873(11)	0.14905(16)	0.0268(7)
C7	0.80087(17)	0.77724(11)	0.08391(17)	0.0303(7)
B1	0.9792(2)	0.90086(16)	0.2491(2)	0.0313(10)
N3	0.57133(13)	0.49088(9)	−0.18787(12)	0.0238(6)
N4	0.41653(13)	0.49744(9)	−0.33452(13)	0.0237(6)
C8	0.49247(15)	0.44494(13)	−0.26623(15)	0.0248(8)
C9	0.54526(17)	0.57107(11)	−0.20660(16)	0.0220(7)
C10	0.44675(17)	0.57521(11)	−0.30003(16)	0.0211(7)
C11	0.67257(17)	0.46064(11)	−0.09565(16)	0.0328(7)
C12	0.61531(16)	0.63422(11)	−0.13210(15)	0.0282(7)
C13	0.38088(16)	0.64472(11)	−0.36224(16)	0.0276(7)
C14	0.31513(17)	0.47657(11)	−0.43353(16)	0.0291(7)
B2	0.4922(2)	0.35107(16)	−0.2709(2)	0.0302(10)
H11B	1.0795(18)	0.9216(10)	0.2123(16)	0.060(6)
H12B	0.9586(17)	0.9240(10)	0.3514(17)	0.061(6)
H13B	0.8963(19)	0.9239(10)	0.1820(17)	0.072(6)
H11B	0.64610	0.47500	−0.00730	0.0490
H12B	0.71350	0.63080	−0.14650	0.0420
H13B	0.28220	0.64150	−0.35090	0.0410
H21B	0.5974(17)	0.3308(9)	−0.3078(16)	0.056(5)
H22B	0.4742(18)	0.3275(10)	−0.1709(18)	0.061(6)
H23B	0.4089(18)	0.3293(9)	−0.3396(16)	0.058(6)

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N1	0.0232(9)	0.0243(11)	0.0250(9)	−0.0018(8)	−0.0012(8)	−0.0019(8)
N2	0.0239(9)	0.0213(11)	0.0260(10)	0.0027(8)	−0.0004(8)	0.0008(8)
C1	0.0222(11)	0.0265(16)	0.0272(13)	0.0009(9)	0.0050(10)	−0.0006(9)
C2	0.0239(11)	0.0173(14)	0.0245(11)	−0.0004(9)	0.0031(9)	−0.0006(9)
C3	0.0214(11)	0.0175(14)	0.0234(11)	0.0005(9)	0.0026(9)	−0.0004(9)
C4	0.0314(12)	0.0323(14)	0.0341(13)	−0.0085(10)	−0.0038(11)	−0.0076(10)
C5	0.0284(11)	0.0274(13)	0.0317(12)	0.0039(10)	−0.0045(10)	0.0017(9)
C6	0.0277(11)	0.0239(14)	0.0288(11)	0.0012(9)	−0.0020(9)	−0.0013(9)
C7	0.0316(12)	0.0251(13)	0.0340(12)	0.0069(10)	−0.0074(10)	0.0015(10)
B1	0.0314(15)	0.025(2)	0.0374(17)	0.0011(11)	0.0042(13)	−0.0011(11)
N3	0.0236(9)	0.0220(11)	0.0257(10)	0.0019(8)	−0.0025(8)	−0.0003(8)
N4	0.0237(9)	0.0219(11)	0.0256(10)	−0.0014(7)	−0.0013(8)	−0.0016(8)
C8	0.0220(12)	0.0258(16)	0.0266(12)	−0.0002(9)	0.0038(10)	−0.0011(9)
C9	0.0235(11)	0.0182(14)	0.0243(11)	0.0004(9)	0.0024(9)	−0.0016(9)
C10	0.0235(11)	0.0150(13)	0.0249(11)	−0.0002(9)	0.0015(9)	0.0008(9)
C11	0.0313(12)	0.0317(14)	0.0353(12)	0.0097(10)	−0.0052(10)	0.0044(10)
C12	0.0281(12)	0.0259(14)	0.0305(12)	−0.0028(10)	−0.0032(10)	−0.0050(10)
C13	0.0284(12)	0.0253(14)	0.0290(12)	−0.0008(10)	−0.0014(10)	−0.0008(9)
C14	0.0316(12)	0.0248(13)	0.0309(12)	−0.0026(10)	−0.0077(10)	−0.0022(10)
B2	0.0311(16)	0.0241(19)	0.0354(16)	0.0006(12)	0.0023(13)	−0.0014(11)

5.10 (C₆F₅)₃Ga·PPhHBH₂·NHC^{Me} (8)

Verbindung **8** kristallisiert in Form farbloser Blöcke aus Toluol/*n*-Hexan. Die Lagen der Ga-, B-, P-, N-, F-, und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die phosphor- und borgebundenen Wasserstoffatome wurden lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Koordinaten der übrigen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	C ₃₁ H ₂₀ F ₁₅ N ₂ GaPB
Molekulargewicht [g/mol]	816,99
Kristalldimensionen [mm]	0,24 × 0,06 × 0,05
Messtemperatur [K]	123(2)
Kristallsystem	Monoklin
Diffraktometer	Oxford Gemini Ultra
Strahlungsart	Cu-K _α
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 13,5347(3) Å <i>b</i> = 10,0972(2) Å <i>c</i> = 23,9708(5) Å <i>β</i> = 92,223(2) ° <i>V</i> = 3273,45(12) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [mg/m ³]	1,658
<i>μ</i> (Cu-K _α) [mm ⁻¹]	2,655
Messbereich 2 θ [°]	4,99 – 124,21
Gemessene Reflexe	8813
Unabhängige Reflexe	3543 [<i>R</i> _{int} = 0,0416]
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	1875
Parameter	473
GOF on <i>F</i> ²	0,784
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (beobachtete Reflexe)	0,0352 / 0,0536
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0,0813 / 0,0582
min. / max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	–0,252; 0,334
Code-Nummer	U414

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} (\AA^2) in **8**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Ga1	0.32157(4)	0.85383(6)	0.93196(2)	0.0337(2)
P1	0.19075(9)	0.74313(13)	0.87963(5)	0.0356(4)
H1	0.219(2)	0.611(3)	0.8812(12)	0.030
B1	0.1573(4)	0.7862(7)	0.8004(3)	0.0388(18)
H2	0.227(2)	0.762(3)	0.7775(12)	0.030
H3	0.143(2)	0.891(3)	0.8005(14)	0.030
C1	0.0635(4)	0.6966(6)	0.78557(18)	0.0294(14)
C2	-0.0338(5)	0.5168(5)	0.77130(19)	0.0397(15)
C3	-0.0930(4)	0.6178(6)	0.78457(19)	0.0375(15)
C4	0.1507(3)	0.4895(4)	0.75972(17)	0.0495(15)
C5	-0.0559(3)	0.3745(4)	0.75824(18)	0.0590(16)
C6	-0.2015(3)	0.6215(5)	0.79332(17)	0.0603(17)
C7	-0.0707(3)	0.8596(4)	0.80411(17)	0.0488(15)
N1	-0.0321(3)	0.7275(4)	0.79188(15)	0.0356(11)
N3	0.0621(3)	0.5672(5)	0.77248(15)	0.0331(11)
C11	0.0758(3)	0.7325(6)	0.91694(18)	0.0308(14)
C12	0.0269(4)	0.6123(5)	0.92159(18)	0.0415(15)
C13	-0.0630(4)	0.6055(5)	0.9474(2)	0.0483(16)
C14	-0.1032(4)	0.7180(6)	0.9693(2)	0.0509(17)
C15	-0.0549(4)	0.8369(6)	0.96561(19)	0.0449(15)
C16	0.0349(4)	0.8448(5)	0.93928(18)	0.0396(14)
C111	0.3441(4)	1.0306(4)	0.89736(18)	0.0300(14)
F112	0.18077(19)	1.0932(2)	0.91694(10)	0.0511(8)
C112	0.2702(4)	1.1256(6)	0.8970(2)	0.0368(14)
F113	0.2052(2)	1.3403(3)	0.88007(11)	0.0608(9)
C113	0.2804(4)	1.2527(6)	0.8778(2)	0.0431(16)
F114	0.38122(19)	1.4162(3)	0.83927(10)	0.0566(9)
C114	0.3694(5)	1.2918(6)	0.8572(2)	0.0355(15)
F115	0.53475(19)	1.2422(2)	0.83938(10)	0.0529(8)
C115	0.4458(4)	1.2028(6)	0.8579(2)	0.0339(15)
F116	0.51069(18)	0.9937(3)	0.87558(10)	0.0470(8)
C116	0.4319(4)	1.0769(6)	0.8770(2)	0.0361(15)
C121	0.4370(3)	0.7310(4)	0.9265(2)	0.0287(14)
F122	0.47959(17)	0.7318(2)	1.02333(11)	0.0483(8)
C122	0.4980(4)	0.6932(5)	0.9705(2)	0.0348(15)
F123	0.63837(18)	0.5799(2)	1.00937(11)	0.0530(9)
C123	0.5813(4)	0.6137(5)	0.9647(3)	0.0364(15)
F124	0.68350(19)	0.4948(3)	0.90542(10)	0.0520(8)
C124	0.6029(4)	0.5713(5)	0.9122(3)	0.0370(15)
F125	0.56748(17)	0.5661(2)	0.81543(11)	0.0479(8)
C125	0.5446(4)	0.6070(5)	0.8669(2)	0.0327(15)
F126	0.40718(18)	0.7202(2)	0.82886(10)	0.0419(8)
C126	0.4631(4)	0.6857(5)	0.8753(2)	0.0309(14)
C131	0.2786(3)	0.8722(6)	1.01051(18)	0.0252(13)
F132	0.34009(17)	1.0916(3)	1.02112(10)	0.0457(8)
C132	0.2942(3)	0.9827(6)	1.0424(2)	0.0338(15)
F133	0.28556(18)	1.1080(3)	1.12703(10)	0.0527(9)
C133	0.2670(3)	0.9972(6)	1.0974(2)	0.0320(14)
F134	0.19183(19)	0.8990(3)	1.17427(11)	0.0596(9)
C134	0.2200(4)	0.8906(7)	1.1211(2)	0.0397(16)
F135	0.15575(18)	0.6753(3)	1.11530(10)	0.0503(8)
C135	0.2021(4)	0.7773(6)	1.0910(3)	0.0357(15)
F136	0.21684(17)	0.6541(3)	1.00951(10)	0.0378(7)
C136	0.2332(3)	0.7693(5)	1.0367(2)	0.0318(14)

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensenoren in **8**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ga	0.0277(4)	0.0332(4)	0.0403(4)	−0.0001(4)	0.0031(3)	−0.0010(4)
P	0.0276(9)	0.0367(10)	0.0426(9)	−0.0010(9)	0.0024(7)	−0.0003(8)
B	0.024(4)	0.045(5)	0.047(4)	0.005(4)	0.007(3)	−0.001(4)
C1	0.028(4)	0.037(4)	0.023(3)	0.002(3)	0.004(3)	0.011(4)
C2	0.039(5)	0.040(4)	0.040(4)	0.003(4)	0.001(3)	−0.010(4)
C3	0.029(4)	0.042(4)	0.041(4)	−0.006(3)	−0.001(3)	−0.002(4)
C4	0.046(4)	0.053(4)	0.050(4)	0.007(3)	0.012(3)	0.009(3)
C5	0.065(4)	0.054(4)	0.059(4)	−0.011(4)	0.013(3)	−0.023(4)
C6	0.027(4)	0.084(5)	0.070(4)	−0.020(4)	0.006(3)	−0.011(4)
C7	0.040(4)	0.049(4)	0.057(4)	−0.004(4)	−0.005(3)	0.011(3)
N1	0.027(3)	0.037(3)	0.043(3)	−0.006(3)	0.003(2)	0.001(3)
N3	0.022(3)	0.038(3)	0.040(3)	−0.005(3)	0.002(2)	0.009(3)
C11	0.020(3)	0.034(4)	0.037(4)	0.003(3)	−0.001(3)	−0.003(3)
C12	0.034(4)	0.042(4)	0.049(4)	0.001(3)	0.008(3)	−0.005(3)
C13	0.039(4)	0.044(4)	0.062(4)	0.004(4)	0.012(3)	−0.020(3)
C14	0.029(4)	0.072(5)	0.053(4)	−0.005(4)	0.009(3)	−0.014(4)
C15	0.028(4)	0.058(5)	0.048(4)	−0.012(4)	−0.002(3)	−0.001(4)
C16	0.024(4)	0.044(4)	0.051(4)	−0.004(4)	0.005(3)	−0.002(3)
C111	0.025(3)	0.033(4)	0.032(3)	0.001(3)	0.002(3)	−0.003(4)
F112	0.0371(19)	0.0409(19)	0.076(2)	0.0131(16)	0.0175(16)	0.0050(16)
C112	0.027(4)	0.039(4)	0.045(4)	−0.002(4)	0.012(3)	−0.010(4)
F113	0.060(2)	0.042(2)	0.081(2)	0.0164(19)	0.0131(18)	0.0166(19)
C113	0.038(4)	0.040(5)	0.053(4)	0.007(4)	0.013(3)	0.007(4)
F114	0.073(2)	0.0331(19)	0.064(2)	0.0129(18)	0.0017(17)	−0.0094(18)
C114	0.045(5)	0.025(4)	0.035(4)	−0.003(3)	−0.007(4)	−0.001(4)
F115	0.044(2)	0.058(2)	0.056(2)	0.0080(17)	0.0069(16)	−0.0228(18)
C115	0.031(4)	0.036(4)	0.035(4)	0.005(3)	0.001(3)	−0.015(4)
F116	0.0317(18)	0.047(2)	0.063(2)	0.0042(17)	0.0084(16)	−0.0029(17)
C116	0.022(4)	0.047(5)	0.039(4)	−0.006(4)	0.002(3)	0.004(4)
C121	0.032(4)	0.030(4)	0.024(3)	−0.006(3)	0.009(3)	−0.008(3)
F122	0.0471(19)	0.057(2)	0.0399(18)	−0.0043(18)	−0.0078(16)	0.0097(16)
C122	0.039(4)	0.038(4)	0.027(4)	−0.012(3)	−0.004(4)	−0.017(3)
F123	0.044(2)	0.065(2)	0.050(2)	0.0042(18)	−0.0094(16)	0.0144(18)
C123	0.032(4)	0.032(4)	0.044(5)	0.015(4)	−0.006(4)	0.003(3)
F124	0.0384(19)	0.058(2)	0.060(2)	0.0078(17)	0.0091(16)	0.0182(17)
C124	0.026(4)	0.034(4)	0.052(5)	0.003(4)	0.009(4)	0.004(3)
F125	0.0411(19)	0.061(2)	0.0421(19)	−0.0036(17)	0.0088(16)	0.0061(16)
C125	0.028(4)	0.040(4)	0.030(4)	0.005(4)	−0.005(4)	−0.002(3)
F126	0.0339(18)	0.052(2)	0.0400(18)	0.0031(16)	0.0035(15)	0.0103(16)
C126	0.020(4)	0.030(4)	0.042(5)	0.010(3)	−0.008(3)	−0.004(3)
C131	0.024(3)	0.016(3)	0.035(3)	−0.005(4)	0.002(3)	0.002(3)
F132	0.0466(19)	0.040(2)	0.0507(19)	−0.0090(17)	0.0057(15)	−0.0097(16)
C132	0.026(3)	0.035(4)	0.041(4)	0.012(4)	0.012(3)	−0.003(3)
F133	0.053(2)	0.052(2)	0.053(2)	−0.0188(18)	0.0028(16)	0.0022(18)
C133	0.023(4)	0.034(4)	0.039(4)	−0.005(4)	−0.001(3)	0.009(3)
F134	0.075(2)	0.061(2)	0.0428(19)	0.0019(18)	0.0151(17)	0.0113(17)
C134	0.035(4)	0.051(5)	0.034(4)	0.003(4)	0.011(3)	0.018(4)
F135	0.062(2)	0.042(2)	0.0479(19)	0.0103(17)	0.0208(16)	−0.0002(17)
C135	0.041(4)	0.024(4)	0.042(4)	0.011(4)	0.001(3)	0.006(3)
F136	0.0444(19)	0.0289(18)	0.0402(18)	0.0025(17)	0.0032(14)	−0.0025(17)
C136	0.028(4)	0.031(4)	0.036(4)	−0.002(4)	−0.003(3)	0.002(3)

5.11 (C₆F₅)₃Ga·PCp*HBH₂·NHC^{Me} (9)

Verbindung **9** kristallisiert in Form farbloser dünner Plättchen aus Toluol/*n*-Hexan. Die Lagen der Ga-, B-, P-, N-, F-, und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die phosphorgebundenen Wasserstoffatome wurden lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Koordinaten der übrigen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Bei der Strukturlösung war es nicht möglich, das in der Elementarzelle enthaltene, fehlgeordnete Lösungsmittel eindeutig in das Strukturmodell aufzunehmen. Auf Grund der räumlichen Anordnung der gefundenen Elektronenmaxima lässt sich vermuten, dass neben zwei *n*-Hexanmolekülen zwei weitere Toluolmoleküle in der Elementarzelle enthalten sind. Die Elektronendichte wurde herausgerechnet (SQUEEZE),^[91] und in einer Lücke des Volumens von 2296.0 Å³ wurden 217,5 Elektronen gefunden. Das entspricht in etwa 4 Molekülen mit je 50 Elektronen, aufzuteilen auf je zwei Moleküle *n*-Hexan und Toluol.

Summenformel	C ₃₅ H ₃₀ F ₁₅ N ₂ GaPB × 0,25 C ₇ H ₇ × 0,25 C ₆ H ₁₄
Molekulargewicht [g/mol]	875,11
Kristalldimensionen [mm]	0,30 × 0,24 × 0,13
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Monoklin
Diffraktometer	STOE-IPDS
Strahlungsart	Mo-K _α
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 23,493(2) Å <i>b</i> = 16,7946(12) Å <i>c</i> = 25,162(2) Å <i>β</i> = 114,338(10) ° <i>V</i> = 9045,5(14) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte [mg/m ³]	1,285
<i>μ</i> (Mo-K _α) [mm ⁻¹]	0,730
Messbereich 2 θ [°]	3,8 – 51,76
Gemessene Reflexe	83936
Unabhängige Reflexe	17250 [<i>R</i> _{int} = 0,1040]
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	10401
Parameter	999
GOF on <i>F</i> ²	0,824
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (beobachtete Reflexe)	0,0437 / 0,0966
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0,0727 / 0,1026
min. / max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	–0,306 / 0,823
Code-Nummer	E274

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} (\AA^2) in **9**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Ga1	0.02485(1)	0.74200(2)	0.76003(1)	0.0274(1)
P1	−0.07097(4)	0.77785(4)	0.76580(4)	0.0268(3)
F1	0.11890(9)	0.70136(11)	0.70675(9)	0.0455(7)
F2	0.11465(10)	0.60509(12)	0.61992(10)	0.0543(8)
F3	0.00988(10)	0.51641(12)	0.55973(9)	0.0524(7)
F4	−0.09016(10)	0.52698(12)	0.58762(10)	0.0528(8)
F5	−0.08613(9)	0.62207(11)	0.67529(9)	0.0425(7)
F6	−0.02484(8)	0.60385(10)	0.81312(8)	0.0381(6)
F7	0.02672(9)	0.51426(11)	0.90850(9)	0.0481(7)
F8	0.14843(10)	0.53587(13)	0.98391(10)	0.0572(8)
F9	0.21788(9)	0.64996(12)	0.96155(10)	0.0572(8)
F10	0.16931(8)	0.73430(11)	0.86185(9)	0.0473(7)
F11	0.03813(9)	0.83475(11)	0.65354(8)	0.0413(6)
F12	0.10712(10)	0.96193(12)	0.65266(9)	0.0507(7)
F13	0.17472(10)	1.04152(11)	0.75372(10)	0.0543(8)
F14	0.17399(9)	0.99101(11)	0.85644(9)	0.0469(7)
F15	0.10298(9)	0.86577(11)	0.85772(8)	0.0408(6)
N1	−0.07340(12)	0.70407(15)	0.89865(12)	0.0332(9)
N2	0.01197(12)	0.77012(15)	0.94112(12)	0.0329(9)
C1	0.01580(15)	0.66805(17)	0.69316(14)	0.0310(10)
C2	0.06531(15)	0.65953(18)	0.67779(15)	0.0346(10)
C3	0.06440(16)	0.6097(2)	0.63310(16)	0.0400(11)
C4	0.01214(17)	0.56510(19)	0.60339(15)	0.0397(11)
C5	−0.03856(16)	0.57028(18)	0.61738(15)	0.0371(11)
C6	−0.03530(15)	0.62091(17)	0.66251(14)	0.0339(10)
C7	0.06901(14)	0.67770(17)	0.83479(14)	0.0298(10)
C8	0.03548(14)	0.61898(17)	0.84902(14)	0.0311(10)
C9	0.06103(15)	0.57170(18)	0.89822(15)	0.0350(11)
C10	0.12221(16)	0.58171(19)	0.93574(15)	0.0386(11)
C11	0.15756(15)	0.63882(19)	0.92389(16)	0.0398(10)
C12	0.13051(14)	0.68396(17)	0.87277(15)	0.0332(10)
C13	0.06992(14)	0.84262(17)	0.75640(14)	0.0304(10)
C14	0.07181(14)	0.87199(17)	0.70548(14)	0.0324(10)
C15	0.10636(15)	0.93708(19)	0.70406(15)	0.0366(11)
C16	0.14031(15)	0.97748(18)	0.75424(17)	0.0391(10)
C17	0.13972(15)	0.95231(18)	0.80654(16)	0.0365(10)
C18	0.10385(14)	0.88684(17)	0.80563(14)	0.0317(10)
C19	−0.04160(15)	0.76830(17)	0.89227(14)	0.0312(10)
C20	0.01434(17)	0.7071(2)	0.97795(14)	0.0387(11)
C21	−0.03894(16)	0.66572(19)	0.95147(15)	0.0376(11)
C22	0.06036(16)	0.8317(2)	0.95587(16)	0.0426(12)
C23	0.06854(18)	0.6949(2)	1.03524(16)	0.0519(12)
C24	−0.0628(2)	0.5935(2)	0.97097(18)	0.0527(15)
C25	−0.13603(15)	0.6802(2)	0.85713(16)	0.0418(12)
C26	−0.12950(14)	0.83233(17)	0.70101(14)	0.0308(10)
C27	−0.19407(14)	0.81128(18)	0.69708(14)	0.0321(10)
C28	−0.22086(14)	0.87735(19)	0.70738(14)	0.0336(10)
C29	−0.17720(15)	0.94517(18)	0.71782(14)	0.0344(11)
C30	−0.12394(15)	0.92078(17)	0.71515(14)	0.0317(10)
C31	−0.12142(16)	0.81265(19)	0.64470(15)	0.0378(11)
C32	−0.22140(15)	0.72866(19)	0.68354(16)	0.0387(11)
C33	−0.28392(16)	0.8850(2)	0.70809(17)	0.0456(12)
C34	−0.19280(18)	1.0275(2)	0.73130(18)	0.0488(14)
C35	−0.06651(16)	0.9673(2)	0.72453(16)	0.0417(11)
B1	−0.06688(17)	0.8294(2)	0.83815(16)	0.0320(11)
Ga2	0.66508(2)	0.69535(2)	0.89644(2)	0.0346(1)
P2	0.62188(4)	0.73430(5)	0.96424(4)	0.0348(3)

F16	0.68868(9)	0.69452(12)	0.78454(9)	0.0460(7)
F17	0.61370(10)	0.71282(13)	0.66985(9)	0.0540(8)
F18	0.48921(10)	0.73873(16)	0.63485(10)	0.0653(9)
F19	0.43955(10)	0.74516(18)	0.71514(11)	0.0755(9)
F20	0.51275(9)	0.72572(16)	0.82955(9)	0.0623(9)
F21	0.58134(9)	0.56175(13)	0.91284(11)	0.0584(8)
F22	0.58940(12)	0.40197(14)	0.91702(13)	0.0744(10)
F23	0.68937(12)	0.32793(13)	0.90929(12)	0.0704(10)
F24	0.78069(10)	0.41610(13)	0.89798(11)	0.0622(9)
F25	0.77326(9)	0.57562(12)	0.89409(10)	0.0486(7)
F26	0.70042(9)	0.85019(11)	0.84027(9)	0.0470(7)
F27	0.80658(10)	0.93347(11)	0.87326(10)	0.0555(8)
F28	0.91000(10)	0.88876(13)	0.96998(10)	0.0558(8)
F29	0.90460(9)	0.75928(13)	1.03267(9)	0.0492(7)
F30	0.79868(8)	0.67317(11)	0.99845(8)	0.0425(7)
N3	0.67521(12)	0.53993(16)	1.05781(12)	0.0364(9)
N4	0.59112(12)	0.58723(17)	1.06062(13)	0.0400(10)
C36	0.60466(15)	0.7120(2)	0.81244(15)	0.0404(11)
C37	0.62679(15)	0.7081(2)	0.76887(15)	0.0387(11)
C38	0.58967(17)	0.7165(2)	0.71021(16)	0.0444(12)
C39	0.52678(17)	0.7297(2)	0.69200(16)	0.0472(12)
C40	0.50100(17)	0.7325(3)	0.73305(17)	0.0539(15)
C41	0.54030(16)	0.7233(2)	0.79101(16)	0.0461(11)
C42	0.67745(14)	0.5759(2)	0.90465(15)	0.0371(11)
C43	0.63240(16)	0.5279(2)	0.90966(16)	0.0429(11)
C44	0.63499(17)	0.4456(2)	0.91151(18)	0.0517(14)
C45	0.68542(17)	0.4078(2)	0.90789(18)	0.0500(14)
C46	0.73240(16)	0.4533(2)	0.90246(17)	0.0451(11)
C47	0.72686(15)	0.5350(2)	0.90047(15)	0.0389(11)
C48	0.74488(15)	0.75722(19)	0.91774(14)	0.0356(11)
C49	0.75042(15)	0.82447(19)	0.88758(15)	0.0376(11)
C50	0.80471(17)	0.8691(2)	0.90413(17)	0.0421(13)
C51	0.85669(16)	0.8467(2)	0.95274(16)	0.0422(12)
C52	0.85412(15)	0.7808(2)	0.98487(15)	0.0397(11)
C53	0.79877(15)	0.73782(19)	0.96606(14)	0.0355(11)
C54	0.64293(15)	0.6086(2)	1.05357(14)	0.0366(11)
C55	0.64306(16)	0.4759(2)	1.06790(16)	0.0425(12)
C56	0.59046(16)	0.5058(2)	1.07000(16)	0.0440(12)
C57	0.73638(15)	0.5341(2)	1.05659(16)	0.0413(11)
C58	0.6671(2)	0.3925(2)	1.0742(2)	0.0576(16)
C59	0.53952(18)	0.4654(3)	1.08080(19)	0.0598(16)
C60	0.54324(17)	0.6424(2)	1.06116(18)	0.0530(16)
C61	0.60631(16)	0.8436(2)	0.96522(17)	0.0444(11)
C62	0.65845(16)	0.88220(19)	1.01626(16)	0.0405(11)
C63	0.63546(16)	0.9120(2)	1.05345(16)	0.0426(11)
C64	0.56789(17)	0.8946(2)	1.03005(17)	0.0440(11)
C65	0.54978(16)	0.8554(2)	0.97975(17)	0.0448(12)
C66	0.59603(19)	0.8836(2)	0.90651(18)	0.0545(14)
C67	0.72497(17)	0.8843(2)	1.02310(18)	0.0505(14)
C68	0.67051(19)	0.9535(2)	1.11072(19)	0.0551(14)
C69	0.52709(18)	0.9222(2)	1.06025(18)	0.0526(14)
C70	0.48473(17)	0.8299(3)	0.93915(19)	0.0595(16)
B2	0.66330(18)	0.6970(2)	1.04591(18)	0.0383(12)
H1P	−0.0952(13)	0.7097(18)	0.7617(14)	0.0320
H2P	0.5642(14)	0.7099(19)	0.9404(15)	0.0420

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in **9**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ga1	0.0383(2)	0.0227(2)	0.0258(2)	0.0007(1)	0.0179(2)	-0.0014(1)
P1	0.0366(4)	0.0233(4)	0.0234(5)	0.0015(3)	0.0153(3)	0.0003(3)
F1	0.0463(11)	0.0430(11)	0.0545(14)	-0.0077(10)	0.0281(10)	-0.0021(9)
F2	0.0655(13)	0.0574(13)	0.0572(15)	-0.0040(11)	0.0425(12)	0.0097(10)
F3	0.0819(14)	0.0451(11)	0.0370(13)	-0.0092(9)	0.0315(11)	0.0095(10)
F4	0.0675(13)	0.0458(12)	0.0488(14)	-0.0198(10)	0.0276(11)	-0.0112(10)
F5	0.0537(11)	0.0371(10)	0.0468(13)	-0.0114(9)	0.0308(10)	-0.0102(8)
F6	0.0395(10)	0.0304(9)	0.0423(12)	0.0087(8)	0.0147(9)	-0.0015(7)
F7	0.0576(12)	0.0423(11)	0.0514(14)	0.0206(10)	0.0295(10)	-0.0011(9)
F8	0.0607(13)	0.0606(14)	0.0417(14)	0.0243(11)	0.0124(10)	0.0066(10)
F9	0.0454(11)	0.0513(13)	0.0574(15)	0.0098(11)	0.0036(10)	0.0009(9)
F10	0.0402(10)	0.0411(11)	0.0610(15)	0.0094(10)	0.0212(10)	-0.0033(8)
F11	0.0590(11)	0.0379(10)	0.0316(12)	0.0020(8)	0.0232(9)	-0.0064(9)
F12	0.0692(13)	0.0439(11)	0.0494(14)	0.0144(10)	0.0348(11)	-0.0067(10)
F13	0.0637(13)	0.0360(11)	0.0685(16)	0.0056(10)	0.0326(12)	-0.0161(9)
F14	0.0524(11)	0.0367(10)	0.0510(14)	-0.0095(9)	0.0207(10)	-0.0089(9)
F15	0.0571(11)	0.0379(10)	0.0326(12)	-0.0027(8)	0.0238(9)	-0.0080(8)
N1	0.0458(15)	0.0318(14)	0.0296(16)	0.0011(11)	0.0232(13)	-0.0024(12)
N2	0.0450(15)	0.0329(14)	0.0263(16)	0.0003(11)	0.0201(13)	0.0036(11)
C1	0.0485(18)	0.0236(15)	0.0257(19)	0.0048(12)	0.0201(15)	0.0032(13)
C2	0.0413(17)	0.0336(17)	0.032(2)	0.0019(14)	0.0181(15)	0.0029(14)
C3	0.050(2)	0.0403(19)	0.039(2)	0.0037(15)	0.0277(17)	0.0099(15)
C4	0.062(2)	0.0321(17)	0.029(2)	-0.0010(14)	0.0227(17)	0.0081(15)
C5	0.0483(19)	0.0289(16)	0.036(2)	-0.0046(14)	0.0192(16)	-0.0013(14)
C6	0.0498(19)	0.0239(15)	0.034(2)	0.0010(13)	0.0234(16)	-0.0007(13)
C7	0.0439(17)	0.0247(15)	0.0246(18)	-0.0034(12)	0.0181(14)	0.0001(13)
C8	0.0399(17)	0.0263(15)	0.032(2)	0.0031(13)	0.0199(15)	0.0040(13)
C9	0.0473(19)	0.0258(16)	0.039(2)	0.0046(14)	0.0250(17)	0.0009(13)
C10	0.050(2)	0.0353(17)	0.031(2)	0.0098(14)	0.0173(16)	0.0094(15)
C11	0.0363(17)	0.0363(17)	0.040(2)	0.0003(15)	0.0090(16)	0.0084(14)
C12	0.0400(17)	0.0266(16)	0.037(2)	0.0022(13)	0.0200(16)	0.0021(13)
C13	0.0372(16)	0.0259(15)	0.035(2)	0.0017(13)	0.0218(15)	0.0001(12)
C14	0.0433(17)	0.0265(15)	0.031(2)	0.0008(13)	0.0190(15)	-0.0006(13)
C15	0.0483(19)	0.0326(17)	0.036(2)	0.0096(14)	0.0244(17)	-0.0008(14)
C16	0.0413(18)	0.0256(16)	0.055(2)	0.0055(15)	0.0245(17)	-0.0023(14)
C17	0.0406(18)	0.0288(16)	0.041(2)	-0.0029(15)	0.0176(16)	-0.0001(14)
C18	0.0414(17)	0.0278(16)	0.032(2)	0.0001(13)	0.0214(15)	0.0001(13)
C19	0.0432(17)	0.0306(16)	0.0273(19)	-0.0016(13)	0.0220(15)	0.0025(13)
C20	0.060(2)	0.0397(18)	0.025(2)	0.0085(14)	0.0263(17)	0.0129(16)
C21	0.058(2)	0.0337(17)	0.032(2)	0.0056(14)	0.0296(17)	0.0060(15)
C22	0.050(2)	0.049(2)	0.031(2)	-0.0006(15)	0.0188(17)	-0.0041(16)
C23	0.069(2)	0.057(2)	0.032(2)	0.0087(18)	0.0230(19)	0.0139(19)
C24	0.087(3)	0.0362(19)	0.052(3)	0.0108(17)	0.046(2)	0.0063(18)
C25	0.051(2)	0.045(2)	0.041(2)	-0.0033(16)	0.0306(18)	-0.0081(16)
C26	0.0423(17)	0.0283(15)	0.0209(18)	0.0002(12)	0.0122(14)	-0.0021(13)
C27	0.0411(17)	0.0312(16)	0.0230(18)	0.0017(13)	0.0122(14)	-0.0002(13)
C28	0.0393(17)	0.0360(17)	0.0245(19)	0.0038(13)	0.0123(14)	0.0030(13)
C29	0.0439(18)	0.0323(17)	0.028(2)	0.0026(13)	0.0159(15)	0.0063(14)
C30	0.0456(18)	0.0251(15)	0.0241(19)	0.0062(12)	0.0142(15)	0.0023(13)
C31	0.0497(19)	0.0354(18)	0.031(2)	0.0022(14)	0.0194(16)	0.0069(15)
C32	0.0388(17)	0.0370(18)	0.035(2)	0.0029(15)	0.0100(15)	-0.0029(14)
C33	0.047(2)	0.051(2)	0.041(2)	0.0016(17)	0.0203(18)	0.0047(16)
C34	0.061(2)	0.0347(19)	0.048(3)	-0.0007(16)	0.0198(19)	0.0074(16)
C35	0.051(2)	0.0328(18)	0.042(2)	0.0090(15)	0.0199(17)	-0.0009(15)
B1	0.044(2)	0.0279(17)	0.030(2)	-0.0007(15)	0.0212(17)	0.0011(15)
Ga2	0.0359(2)	0.0408(2)	0.0297(2)	-0.0036(2)	0.0160(2)	-0.0061(2)
P2	0.0363(4)	0.0404(5)	0.0296(5)	-0.0043(4)	0.0155(4)	-0.0044(4)

F16	0.0464(11)	0.0592(12)	0.0371(12)	-0.0041(10)	0.0220(9)	-0.0008(9)
F17	0.0617(13)	0.0728(15)	0.0339(13)	-0.0084(10)	0.0261(10)	-0.0131(11)
F18	0.0600(13)	0.0944(18)	0.0329(14)	-0.0012(12)	0.0104(11)	-0.0064(12)
F19	0.0397(12)	0.130(2)	0.0487(16)	-0.0059(15)	0.0100(11)	0.0033(13)
F20	0.0421(11)	0.1103(19)	0.0390(14)	-0.0109(12)	0.0212(10)	-0.0054(11)
F21	0.0495(12)	0.0560(13)	0.0818(18)	-0.0140(12)	0.0394(12)	-0.0169(10)
F22	0.0800(16)	0.0545(14)	0.106(2)	-0.0148(14)	0.0559(16)	-0.0338(12)
F23	0.0903(17)	0.0362(12)	0.083(2)	-0.0050(12)	0.0341(15)	-0.0086(11)
F24	0.0576(13)	0.0543(13)	0.0738(18)	-0.0084(12)	0.0261(12)	0.0078(10)
F25	0.0447(11)	0.0486(12)	0.0635(15)	-0.0081(10)	0.0334(11)	-0.0085(9)
F26	0.0542(12)	0.0431(11)	0.0458(14)	0.0060(9)	0.0227(10)	-0.0025(9)
F27	0.0805(15)	0.0381(11)	0.0658(16)	-0.0018(10)	0.0482(13)	-0.0129(10)
F28	0.0586(12)	0.0606(13)	0.0600(15)	-0.0226(11)	0.0362(12)	-0.0304(10)
F29	0.0410(10)	0.0687(14)	0.0379(13)	-0.0122(10)	0.0164(9)	-0.0122(10)
F30	0.0435(10)	0.0533(12)	0.0313(12)	0.0020(9)	0.0159(9)	-0.0081(9)
N3	0.0427(15)	0.0387(15)	0.0317(17)	-0.0023(12)	0.0194(13)	-0.0061(12)
N4	0.0390(15)	0.0514(18)	0.0346(18)	-0.0077(13)	0.0202(13)	-0.0093(13)
C36	0.0437(19)	0.0449(19)	0.035(2)	-0.0049(15)	0.0187(16)	-0.0060(15)
C37	0.0400(18)	0.0409(19)	0.034(2)	-0.0033(15)	0.0141(16)	-0.0056(14)
C38	0.055(2)	0.050(2)	0.032(2)	-0.0073(16)	0.0217(18)	-0.0135(16)
C39	0.047(2)	0.060(2)	0.027(2)	-0.0045(17)	0.0077(16)	-0.0063(17)
C40	0.0402(19)	0.079(3)	0.039(3)	-0.006(2)	0.0129(18)	-0.0003(19)
C41	0.0431(19)	0.066(2)	0.030(2)	-0.0077(17)	0.0159(17)	-0.0082(17)
C42	0.0327(17)	0.0462(19)	0.031(2)	-0.0064(15)	0.0117(15)	-0.0100(14)
C43	0.0432(19)	0.044(2)	0.045(2)	-0.0088(16)	0.0217(17)	-0.0084(15)
C44	0.052(2)	0.052(2)	0.054(3)	-0.0084(19)	0.0248(19)	-0.0197(18)
C45	0.056(2)	0.039(2)	0.051(3)	-0.0020(17)	0.0181(19)	-0.0062(17)
C46	0.0429(19)	0.046(2)	0.042(2)	-0.0032(17)	0.0131(17)	-0.0008(16)
C47	0.0354(17)	0.047(2)	0.035(2)	-0.0076(15)	0.0152(15)	-0.0105(15)
C48	0.0409(17)	0.0398(18)	0.031(2)	-0.0074(14)	0.0198(15)	-0.0051(14)
C49	0.0452(19)	0.0387(18)	0.037(2)	-0.0048(15)	0.0250(17)	-0.0047(15)
C50	0.056(2)	0.0347(18)	0.053(3)	-0.0109(16)	0.040(2)	-0.0085(16)
C51	0.046(2)	0.048(2)	0.043(2)	-0.0208(17)	0.0287(18)	-0.0180(16)
C52	0.0360(17)	0.055(2)	0.030(2)	-0.0125(16)	0.0156(16)	-0.0077(15)
C53	0.0409(17)	0.0420(18)	0.030(2)	-0.0064(15)	0.0212(15)	-0.0074(14)
C54	0.0382(17)	0.050(2)	0.0231(19)	-0.0060(14)	0.0143(15)	-0.0063(15)
C55	0.049(2)	0.045(2)	0.036(2)	-0.0020(16)	0.0200(17)	-0.0133(16)
C56	0.048(2)	0.056(2)	0.032(2)	-0.0061(16)	0.0205(17)	-0.0147(17)
C57	0.0437(19)	0.0414(19)	0.043(2)	0.0017(16)	0.0222(17)	-0.0008(15)
C58	0.070(3)	0.048(2)	0.064(3)	0.002(2)	0.037(2)	-0.0147(19)
C59	0.054(2)	0.079(3)	0.054(3)	-0.002(2)	0.030(2)	-0.019(2)
C60	0.050(2)	0.069(3)	0.047(3)	-0.011(2)	0.0270(19)	-0.0062(19)
C61	0.051(2)	0.0429(19)	0.044(2)	-0.0026(16)	0.0243(18)	0.0029(16)
C62	0.050(2)	0.0330(17)	0.041(2)	-0.0028(15)	0.0214(17)	-0.0034(15)
C63	0.054(2)	0.0339(18)	0.043(2)	-0.0016(15)	0.0230(18)	0.0002(15)
C64	0.053(2)	0.0408(19)	0.043(2)	0.0040(16)	0.0247(18)	0.0095(16)
C65	0.049(2)	0.042(2)	0.047(2)	-0.0006(17)	0.0235(18)	0.0058(16)
C66	0.067(2)	0.051(2)	0.047(3)	0.0061(18)	0.025(2)	0.0053(19)
C67	0.060(2)	0.047(2)	0.053(3)	-0.0122(18)	0.032(2)	-0.0155(17)
C68	0.064(2)	0.047(2)	0.058(3)	-0.0138(19)	0.029(2)	-0.0041(18)
C69	0.056(2)	0.054(2)	0.055(3)	0.0007(19)	0.030(2)	0.0098(18)
C70	0.045(2)	0.075(3)	0.055(3)	-0.003(2)	0.017(2)	0.0086(19)
B2	0.046(2)	0.037(2)	0.035(2)	-0.0047(17)	0.0197(18)	-0.0039(17)

5.12 (C₆F₅)₃Ga(μ -H)BH₂NHC^{Me} (10)

Verbindung **10** kristallisiert in Form farbloser Nadeln aus CH₂Cl₂ bei 4 °C. Die Lagen der Ga-, B-, N-, F-, und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die borgebundenen Wasserstoffatome wurden lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Koordinaten der übrigen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	C ₂₅ H ₁₅ F ₁₅ N ₂ GaB
Molekulargewicht [g/mol]	708,92
Kristalldimensionen [mm]	0,45 × 0,27 × 0,24
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Monoklin
Diffraktometer	STOE-IPDS
Strahlungsart	Mo-K α
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 7,5434(7) Å <i>b</i> = 17,5193(12) Å <i>c</i> = 20,584(2) Å β = 101,997(12) ° <i>V</i> = 2660,9(4) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [mg/m ³]	1,770
μ (Mo-K α) [mm ⁻¹]	1,160
Messbereich 2 θ [°]	4,66 – 53,82
Gemessene Reflexe	31584
Unabhängige Reflexe	5569 [<i>R</i> _{int} = 0,0302]
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	4596
Parameter	406
GOF on <i>F</i> ²	0,961
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (beobachtete Reflexe)	0,0295 / 0,0733
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0,0365 / 0,0751
min. / max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	–0,227 / 0,645
Code-Nummer	f019

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} (\AA^2) in **10**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Ga1	0.94135(3)	0.02787(1)	0.69526(1)	0.0211(1)
F1	1.30645(16)	−0.00626(9)	0.79607(6)	0.0440(4)
F2	1.4038(2)	0.01072(10)	0.92946(7)	0.0584(5)
F3	1.1548(2)	0.05919(8)	0.99975(6)	0.0569(5)
F4	0.8041(2)	0.08471(8)	0.93599(7)	0.0555(5)
F5	0.70590(18)	0.06601(8)	0.80312(7)	0.0460(4)
F6	1.10560(16)	0.01160(6)	0.56301(5)	0.0296(3)
F7	1.19586(17)	−0.11475(7)	0.50131(6)	0.0391(4)
F8	1.16895(18)	−0.25551(7)	0.55491(7)	0.0462(4)
F9	1.07313(19)	−0.26879(7)	0.67588(7)	0.0468(4)
F10	0.99193(17)	−0.14290(6)	0.73932(6)	0.0339(4)
F11	1.26103(15)	0.11904(6)	0.65576(6)	0.0348(3)
F12	1.28600(18)	0.26420(7)	0.61355(7)	0.0438(4)
F13	0.9954(2)	0.36014(7)	0.60091(7)	0.0459(4)
F14	0.67893(17)	0.30950(7)	0.63043(7)	0.0419(4)
F15	0.64997(15)	0.16377(6)	0.66969(6)	0.0361(4)
C1	1.0026(3)	0.02904(10)	0.79469(9)	0.0254(5)
C2	1.1784(3)	0.01516(11)	0.82953(10)	0.0312(6)
C3	1.2310(3)	0.02384(12)	0.89840(10)	0.0386(6)
C4	1.1051(4)	0.04784(11)	0.93354(10)	0.0408(7)
C5	0.9277(3)	0.06152(11)	0.90135(10)	0.0381(7)
C6	0.8807(3)	0.05144(11)	0.83293(10)	0.0323(6)
C7	1.0448(2)	−0.06026(10)	0.65353(8)	0.0222(5)
C8	1.0989(2)	−0.05675(10)	0.59323(9)	0.0235(5)
C9	1.1444(2)	−0.12077(11)	0.56006(9)	0.0284(5)
C10	1.1332(3)	−0.19262(11)	0.58779(10)	0.0326(6)
C11	1.0836(3)	−0.19918(10)	0.64839(10)	0.0318(6)
C12	1.0422(2)	−0.13340(10)	0.68007(9)	0.0257(5)
C13	0.9523(2)	0.13434(9)	0.66144(8)	0.0220(5)
C14	1.1110(2)	0.16386(10)	0.64740(9)	0.0249(5)
C15	1.1280(3)	0.23843(11)	0.62627(9)	0.0290(5)
C16	0.9805(3)	0.28721(10)	0.61977(9)	0.0305(6)
C17	0.8200(3)	0.26142(10)	0.63450(9)	0.0285(5)
C18	0.8092(2)	0.18592(10)	0.65473(9)	0.0246(5)
N1	0.6175(2)	−0.14658(8)	0.57147(7)	0.0238(4)
N2	0.5862(2)	−0.15320(9)	0.67309(7)	0.0250(4)
C19	0.6093(2)	−0.10327(10)	0.62537(9)	0.0241(5)
C20	0.5819(3)	−0.22808(10)	0.64954(9)	0.0276(5)
C21	0.5997(3)	−0.22386(10)	0.58543(9)	0.0269(5)
C22	0.6388(3)	−0.11761(12)	0.50619(9)	0.0312(6)
C23	0.5653(3)	−0.13089(12)	0.73998(9)	0.0334(6)
C24	0.5641(3)	−0.29639(12)	0.69186(11)	0.0405(7)
C25	0.6007(3)	−0.28530(12)	0.53460(11)	0.0392(7)
B1	0.6202(3)	−0.01211(12)	0.63190(12)	0.0289(6)
H1B	0.722(3)	0.0018(14)	0.6885(11)	0.0350
H1A	0.489(3)	0.0118(13)	0.6352(11)	0.0350
H1C	0.682(3)	0.0146(13)	0.5942(12)	0.0350

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in **10**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ga1	0.0218(1)	0.0202(1)	0.0219(1)	0.0004(1)	0.0058(1)	0.0017(1)
F1	0.0279(6)	0.0705(9)	0.0330(6)	−0.0041(6)	0.0053(5)	0.0042(6)
F2	0.0514(8)	0.0813(11)	0.0341(7)	0.0019(7)	−0.0104(6)	−0.0071(8)
F3	0.1026(13)	0.0484(8)	0.0204(6)	−0.0043(5)	0.0147(7)	−0.0214(8)
F4	0.0915(12)	0.0410(7)	0.0479(8)	−0.0015(6)	0.0467(8)	0.0089(7)
F5	0.0439(7)	0.0503(8)	0.0492(7)	0.0026(6)	0.0221(6)	0.0187(6)
F6	0.0360(6)	0.0302(6)	0.0232(5)	0.0021(4)	0.0078(5)	−0.0024(4)
F7	0.0395(7)	0.0526(7)	0.0271(6)	−0.0080(5)	0.0112(5)	0.0084(5)
F8	0.0475(8)	0.0351(7)	0.0533(8)	−0.0178(6)	0.0044(6)	0.0118(5)
F9	0.0586(8)	0.0213(6)	0.0599(8)	0.0064(5)	0.0108(7)	0.0061(5)
F10	0.0407(7)	0.0312(6)	0.0317(6)	0.0096(4)	0.0116(5)	0.0034(5)
F11	0.0229(5)	0.0318(6)	0.0503(7)	−0.0083(5)	0.0089(5)	0.0014(4)
F12	0.0449(7)	0.0367(7)	0.0583(8)	−0.0078(6)	0.0302(6)	−0.0144(5)
F13	0.0662(9)	0.0242(6)	0.0514(7)	0.0074(5)	0.0215(7)	−0.0040(6)
F14	0.0383(7)	0.0283(6)	0.0574(8)	0.0039(5)	0.0063(6)	0.0112(5)
F15	0.0257(6)	0.0303(6)	0.0557(7)	0.0003(5)	0.0160(5)	0.0010(4)
C1	0.0343(9)	0.0213(8)	0.0221(8)	0.0009(6)	0.0096(7)	−0.0002(7)
C2	0.0357(11)	0.0339(10)	0.0250(9)	−0.0011(7)	0.0089(8)	−0.0041(8)
C3	0.0459(12)	0.0386(11)	0.0276(10)	0.0018(8)	−0.0007(9)	−0.0097(9)
C4	0.0754(17)	0.0278(9)	0.0210(9)	−0.0013(7)	0.0141(10)	−0.0145(10)
C5	0.0665(16)	0.0228(9)	0.0328(10)	−0.0003(8)	0.0280(11)	−0.0002(9)
C6	0.0440(12)	0.0219(8)	0.0347(10)	0.0028(7)	0.0166(9)	0.0046(8)
C7	0.0181(8)	0.0244(8)	0.0231(8)	−0.0016(6)	0.0022(7)	0.0021(6)
C8	0.0197(8)	0.0258(8)	0.0236(8)	0.0003(6)	0.0011(7)	−0.0001(6)
C9	0.0223(9)	0.0380(10)	0.0247(9)	−0.0052(7)	0.0042(7)	0.0038(7)
C10	0.0279(10)	0.0283(9)	0.0386(10)	−0.0102(8)	0.0002(8)	0.0070(7)
C11	0.0297(10)	0.0218(9)	0.0414(11)	0.0013(7)	0.0015(9)	0.0036(7)
C12	0.0222(9)	0.0266(9)	0.0281(9)	0.0022(7)	0.0047(7)	0.0015(7)
C13	0.0251(9)	0.0215(8)	0.0193(8)	−0.0011(6)	0.0043(7)	0.0000(6)
C14	0.0249(9)	0.0249(8)	0.0247(8)	−0.0062(7)	0.0050(7)	0.0006(7)
C15	0.0321(10)	0.0302(9)	0.0280(9)	−0.0057(7)	0.0138(8)	−0.0089(7)
C16	0.0449(12)	0.0211(8)	0.0258(9)	0.0004(7)	0.0084(8)	−0.0033(8)
C17	0.0327(10)	0.0236(8)	0.0277(9)	−0.0016(7)	0.0030(8)	0.0056(7)
C18	0.0237(9)	0.0260(8)	0.0249(8)	−0.0014(7)	0.0066(7)	−0.0013(7)
N1	0.0232(7)	0.0249(7)	0.0228(7)	0.0039(5)	0.0038(6)	0.0006(6)
N2	0.0238(7)	0.0267(7)	0.0244(7)	0.0014(6)	0.0047(6)	−0.0013(6)
C19	0.0180(8)	0.0271(9)	0.0266(9)	0.0038(7)	0.0030(7)	0.0016(6)
C20	0.0277(9)	0.0248(9)	0.0293(9)	0.0022(7)	0.0039(8)	−0.0023(7)
C21	0.0269(9)	0.0234(8)	0.0286(9)	0.0019(7)	0.0019(8)	0.0005(7)
C22	0.0330(10)	0.0364(10)	0.0247(9)	0.0083(7)	0.0070(8)	0.0023(8)
C23	0.0347(10)	0.0406(11)	0.0268(9)	−0.0005(8)	0.0110(8)	−0.0025(8)
C24	0.0527(13)	0.0319(10)	0.0378(11)	0.0100(8)	0.0114(10)	−0.0055(9)
C25	0.0504(13)	0.0305(10)	0.0362(11)	−0.0042(8)	0.0078(10)	0.0013(9)
B1	0.0230(10)	0.0244(10)	0.0378(12)	0.0018(8)	0.0032(9)	0.0012(7)

5.13 (C₆F₅)₃B·PPhBH₂·NHC^{Me} (16)

Verbindung **16** kristallisiert in Form farbloser Prismen aus Toluol/*n*-Hexan, mit einem halben Molekül Toluol. Die Lagen der B-, P-, N-, F-, und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die phosphor- und borgebundenen Wasserstoffatome wurden lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Koordinaten der übrigen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	C ₃₁ H ₂₀ F ₁₅ B ₂ N ₂ P × 0,5 C ₇ H ₈
Molekulargewicht [g/mol]	800,11
Kristalldimensionen [mm]	0,48 × 0,28 × 0,20
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Monoklin
Diffraktometer	STOE-IPDS
Strahlungsart	Mo-K _α
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 30,027(3) Å <i>b</i> = 14,3337(12) Å <i>c</i> = 16,9845(14) Å <i>β</i> = 109,829(10) ° <i>V</i> = 6876,7(11) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte [mg/m ³]	1,546
<i>μ</i> (Mo-K _α) [mm ⁻¹]	0,191
Messbereich 2 θ [°]	4,38 – 51,82
Gemessene Reflexe	35140
Unabhängige Reflexe	6654 [<i>R</i> _{int} = 0,0359]
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	5607
Parameter	523
GOF on <i>F</i> ²	1,081
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (beobachtete Reflexe)	0,0422 / 0,1212
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0,0486 / 0,1246
min. / max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	-0,324 / 0,569
Code-Nummer	e236

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} (\AA^2) in **16**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
P1	0.17340(1)	0.54593(3)	0.71089(3)	0.0218(1)
F2	0.21149(3)	0.30328(7)	0.66281(7)	0.0303(3)
F3	0.06068(3)	0.45164(7)	0.57481(6)	0.0283(3)
F4	0.17650(4)	0.34170(8)	0.48451(7)	0.0376(3)
F5	0.16384(4)	0.69061(7)	0.58697(7)	0.0360(3)
F6	0.25555(4)	0.59698(8)	0.65329(8)	0.0386(4)
F7	0.08737(4)	0.42044(9)	0.43968(7)	0.0404(4)
F8	0.02406(4)	0.30236(8)	0.62087(8)	0.0367(3)
F9	0.07805(5)	0.14863(8)	0.68196(10)	0.0492(4)
F12	0.32904(4)	0.56914(9)	0.60466(9)	0.0469(4)
F13	0.17217(4)	0.15084(7)	0.69904(8)	0.0429(4)
F14	0.32849(4)	0.42972(10)	0.49428(8)	0.0464(4)
F15	0.25044(4)	0.31905(9)	0.43387(8)	0.0462(4)
F21	0.03759(5)	0.52822(13)	0.31433(8)	0.0628(5)
F27	0.05184(5)	0.71749(13)	0.31828(9)	0.0670(6)
F28	0.11459(5)	0.79662(10)	0.45879(10)	0.0565(5)
N1	0.06364(5)	0.71330(10)	0.62763(10)	0.0273(4)
N2	0.12451(5)	0.77432(10)	0.71994(10)	0.0299(4)
C1	0.21168(6)	0.46885(12)	0.57430(10)	0.0243(5)
C2	0.21355(6)	0.40035(13)	0.51712(11)	0.0288(5)
C3	0.25159(7)	0.38643(14)	0.48966(11)	0.0329(5)
C4	0.29099(7)	0.44258(14)	0.51980(12)	0.0336(6)
C5	0.29124(6)	0.51229(14)	0.57562(12)	0.0327(5)
C6	0.25216(6)	0.52465(12)	0.60071(11)	0.0280(5)
C7	0.13850(6)	0.38665(11)	0.61429(10)	0.0232(5)
C8	0.16426(6)	0.30610(12)	0.64719(11)	0.0255(5)
C9	0.14498(7)	0.22588(12)	0.66847(12)	0.0315(5)
C10	0.09749(7)	0.22439(12)	0.65996(13)	0.0341(6)
C11	0.07032(6)	0.30216(12)	0.62923(12)	0.0299(5)
C12	0.09066(6)	0.37993(12)	0.60636(10)	0.0254(5)
C13	0.12825(6)	0.54935(13)	0.52152(11)	0.0266(5)
C14	0.09540(6)	0.51332(15)	0.44840(11)	0.0330(5)
C15	0.06915(7)	0.56824(19)	0.38129(12)	0.0442(7)
C16	0.07563(7)	0.66396(18)	0.38378(13)	0.0462(7)
C17	0.10739(7)	0.70330(15)	0.45433(14)	0.0407(7)
C18	0.13265(6)	0.64625(13)	0.52039(12)	0.0317(5)
C19	0.20427(6)	0.46167(11)	0.79121(10)	0.0243(4)
C20	0.25373(6)	0.45705(12)	0.82069(11)	0.0294(5)
C21	0.27679(7)	0.38826(14)	0.87790(12)	0.0345(5)
C22	0.25123(7)	0.32387(14)	0.90563(11)	0.0344(6)
C23	0.20211(7)	0.32868(14)	0.87778(12)	0.0360(6)
C24	0.17872(6)	0.39775(13)	0.82111(11)	0.0304(5)
C25	0.10190(6)	0.69222(12)	0.69506(11)	0.0263(5)
C26	0.06251(7)	0.80867(12)	0.60995(12)	0.0321(5)
C27	0.10075(7)	0.84680(12)	0.66830(13)	0.0329(5)
C28	0.02667(6)	0.64766(13)	0.58128(13)	0.0336(5)
C29	0.16820(7)	0.78602(15)	0.79154(14)	0.0422(6)
C30	0.02445(8)	0.85242(14)	0.53888(15)	0.0436(6)
C31	0.11645(8)	0.94639(14)	0.68275(17)	0.0464(7)
B1	0.16298(6)	0.48442(13)	0.59803(11)	0.0222(5)
B2	0.11832(7)	0.59238(14)	0.73822(12)	0.0272(5)
C37	-0.0557(4)	0.8805(9)	0.6621(8)	0.120(5)
C32	0.0214(3)	0.9367(8)	0.7872(6)	0.060(4)
C33	-0.0135(4)	0.7364(13)	0.7298(6)	0.040(4)
C34	-0.0527(5)	0.7920(8)	0.6685(8)	0.078(5)
C35	-0.0288(5)	0.7717(8)	0.7063(7)	0.066(3)
C36	0.00000	0.7715(17)	0.75000	0.033(8)

C38	−0.0355(5)	0.8391(12)	0.6959(9)	0.059(6)
C39	0.00000	0.9275(9)	0.75000	0.062(5)
C40	0.0225(5)	0.8882(17)	0.7817(9)	0.061(6)
C41	0.0195(6)	1.0366(11)	0.7918(10)	0.149(7)
C42	0.00000	0.820(4)	0.75000	0.120(17)
C43	−0.0496(13)	0.982(2)	0.665(2)	0.195(18)
H1P	0.2041(7)	0.6120(13)	0.7244(13)	0.0260
H2A	0.1326(7)	0.5982(14)	0.8064(14)	0.0330
H2B	0.0898(8)	0.5396(14)	0.7211(14)	0.0330

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in **16**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P1	0.0218(2)	0.0223(2)	0.0207(2)	0.0004(2)	0.0064(2)	0.0012(2)
F2	0.0234(5)	0.0329(5)	0.0338(5)	0.0006(4)	0.0088(4)	0.0045(4)
F3	0.0226(5)	0.0289(5)	0.0336(5)	0.0017(4)	0.0097(4)	0.0029(4)
F4	0.0290(5)	0.0507(7)	0.0339(6)	−0.0172(5)	0.0119(4)	−0.0071(5)
F5	0.0319(6)	0.0301(5)	0.0438(6)	0.0088(4)	0.0098(5)	−0.0024(4)
F6	0.0330(6)	0.0374(6)	0.0496(7)	−0.0125(5)	0.0197(5)	−0.0111(5)
F7	0.0302(6)	0.0585(7)	0.0287(6)	−0.0115(5)	0.0051(4)	−0.0031(5)
F8	0.0260(5)	0.0371(6)	0.0502(7)	−0.0001(5)	0.0172(5)	−0.0045(4)
F9	0.0471(7)	0.0278(6)	0.0793(9)	0.0080(6)	0.0301(7)	−0.0051(5)
F12	0.0300(6)	0.0539(7)	0.0622(8)	−0.0045(6)	0.0226(6)	−0.0132(5)
F13	0.0408(7)	0.0259(6)	0.0616(8)	0.0080(5)	0.0168(6)	0.0076(5)
F14	0.0331(6)	0.0646(8)	0.0520(7)	0.0035(6)	0.0282(6)	0.0054(5)
F15	0.0423(7)	0.0617(8)	0.0409(7)	−0.0173(6)	0.0224(6)	0.0017(6)
F21	0.0313(6)	0.1237(13)	0.0247(6)	−0.0036(7)	−0.0018(5)	0.0150(7)
F27	0.0407(7)	0.1169(13)	0.0469(8)	0.0511(8)	0.0193(6)	0.0339(8)
F28	0.0455(7)	0.0522(8)	0.0779(10)	0.0403(7)	0.0289(7)	0.0143(6)
N1	0.0240(7)	0.0247(7)	0.0322(8)	−0.0009(6)	0.0082(6)	0.0024(5)
N2	0.0266(7)	0.0270(7)	0.0351(8)	−0.0060(6)	0.0092(6)	0.0010(6)
C1	0.0214(8)	0.0304(8)	0.0210(8)	0.0035(6)	0.0069(6)	0.0012(6)
C2	0.0242(8)	0.0373(9)	0.0240(8)	−0.0008(7)	0.0069(7)	−0.0004(7)
C3	0.0326(9)	0.0417(10)	0.0264(9)	−0.0012(7)	0.0126(7)	0.0053(8)
C4	0.0267(9)	0.0462(11)	0.0327(9)	0.0084(8)	0.0162(8)	0.0070(8)
C5	0.0241(8)	0.0391(10)	0.0348(10)	0.0060(8)	0.0100(7)	−0.0037(7)
C6	0.0266(8)	0.0307(9)	0.0267(8)	0.0025(7)	0.0091(7)	0.0007(7)
C7	0.0238(8)	0.0253(8)	0.0206(8)	−0.0039(6)	0.0075(6)	−0.0014(6)
C8	0.0224(8)	0.0286(8)	0.0251(8)	−0.0045(7)	0.0076(6)	0.0004(6)
C9	0.0337(9)	0.0237(8)	0.0369(10)	−0.0006(7)	0.0119(8)	0.0045(7)
C10	0.0371(10)	0.0236(8)	0.0437(11)	−0.0007(7)	0.0163(8)	−0.0050(7)
C11	0.0247(8)	0.0313(9)	0.0357(9)	−0.0045(7)	0.0127(7)	−0.0038(7)
C12	0.0255(8)	0.0247(8)	0.0260(8)	−0.0034(6)	0.0086(7)	0.0010(6)
C13	0.0200(8)	0.0382(9)	0.0229(8)	0.0051(7)	0.0088(6)	0.0030(7)
C14	0.0230(8)	0.0513(11)	0.0257(9)	0.0010(8)	0.0095(7)	0.0026(8)
C15	0.0224(9)	0.0886(17)	0.0206(9)	0.0057(10)	0.0059(7)	0.0100(10)
C16	0.0282(10)	0.0774(16)	0.0377(11)	0.0318(11)	0.0173(9)	0.0220(10)
C17	0.0303(10)	0.0511(12)	0.0473(12)	0.0250(10)	0.0217(9)	0.0114(8)
C18	0.0229(8)	0.0407(10)	0.0337(9)	0.0117(8)	0.0126(7)	0.0033(7)
C19	0.0272(8)	0.0258(8)	0.0198(7)	−0.0024(6)	0.0078(6)	0.0028(6)
C20	0.0277(9)	0.0301(8)	0.0284(9)	0.0007(7)	0.0068(7)	0.0003(7)
C21	0.0287(9)	0.0403(10)	0.0315(9)	0.0023(8)	0.0062(7)	0.0070(8)
C22	0.0402(10)	0.0377(10)	0.0267(9)	0.0089(7)	0.0132(8)	0.0151(8)
C23	0.0414(11)	0.0377(10)	0.0361(10)	0.0116(8)	0.0225(9)	0.0085(8)
C24	0.0290(9)	0.0366(9)	0.0286(9)	0.0053(7)	0.0136(7)	0.0063(7)
C25	0.0230(8)	0.0277(8)	0.0294(9)	−0.0029(7)	0.0104(7)	0.0024(6)
C26	0.0326(9)	0.0252(8)	0.0400(10)	0.0010(7)	0.0143(8)	0.0048(7)
C27	0.0334(9)	0.0252(9)	0.0431(10)	−0.0018(7)	0.0168(8)	0.0034(7)
C28	0.0248(9)	0.0294(9)	0.0407(10)	−0.0013(8)	0.0033(8)	0.0025(7)
C29	0.0358(10)	0.0373(10)	0.0439(11)	−0.0117(9)	0.0012(9)	−0.0006(8)

C30	0.0424(11)	0.0324(10)	0.0510(12)	0.0072(9)	0.0094(10)	0.0090(8)
C31	0.0473(12)	0.0269(10)	0.0673(15)	−0.0044(9)	0.0224(11)	−0.0006(8)
B1	0.0208(8)	0.0258(9)	0.0191(8)	−0.0008(7)	0.0056(7)	0.0000(7)
B2	0.0264(9)	0.0293(9)	0.0277(10)	0.0018(8)	0.0116(8)	0.0054(7)

5.14 (C₆F₅)₃Ga·DMAP (17)

Verbindung **17** kristallisiert in Form farbloser Prismen aus Toluol bei 4 °C. Die Kristalle enthalten ein halbes Molekül Toluol pro Formeleinheit. Die Lagen der Ga-, N-, F-, und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	C ₂₅ H ₁₀ F ₁₅ N ₂ Ga × 0,5 C ₇ H ₇
Molekulargewicht [g/mol]	738,63
Kristalldimensionen [mm]	0,12 × 0,08 × 0,06
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Triklin
Diffraktometer	Oxford Gemini Ultra
Strahlungsart	Cu-K _α
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimensionen	<i>a</i> = 11,157(3) Å <i>b</i> = 11,352(2) Å <i>c</i> = 12,914(2) Å α = 88,168((15) ° β = 69,571(18) ° γ = 65,81(2) ° <i>V</i> = 1386,3(6) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [mg/m ³]	1,770
μ (Cu-K _α) [mm ^{−1}]	2,536
Messbereich 2 θ [°]	7,36 – 124,28
Gemessene Reflexe	19827
Unabhängige Reflexe	4319 [<i>R</i> _{int} = 0,0294]
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	3665
Parameter	427
GOF on <i>F</i> ²	1,102
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (beobachtete Reflexe)	0,0335 / 0,0917
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0,0399 / 0,0948
min. / max. Restelektronendichte [e [−] Å ^{−3}]	−0,303 / 0,515
Code-Nummer	U385

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} (\AA^2) in **17**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
Ga1	0.69845(3)	0.29767(3)	0.13798(2)	0.0273(1)
F1	0.98761(16)	0.12654(13)	−0.04288(13)	0.0392(5)
F2	1.18216(17)	0.18369(16)	−0.19956(13)	0.0508(6)
F3	1.13374(19)	0.43600(18)	−0.22351(13)	0.0513(6)
F4	0.88754(18)	0.63167(15)	−0.08852(14)	0.0478(6)
F5	0.69661(16)	0.57641(13)	0.07087(13)	0.0410(5)
F6	0.65751(16)	0.47146(15)	0.32934(13)	0.0431(5)
F7	0.43676(18)	0.67817(16)	0.46793(13)	0.0500(6)
F8	0.18249(17)	0.77117(15)	0.44521(14)	0.0496(5)
F9	0.14982(16)	0.65278(16)	0.28323(14)	0.0483(5)
F10	0.36755(16)	0.44349(15)	0.14742(13)	0.0411(5)
F11	0.55977(15)	0.15379(16)	0.30856(13)	0.0420(5)
F12	0.64448(18)	−0.00771(17)	0.45099(13)	0.0487(6)
F13	0.90348(18)	−0.07168(17)	0.45917(14)	0.0511(6)
F14	1.07802(16)	0.02587(19)	0.32145(14)	0.0545(6)
F15	0.99385(16)	0.18740(16)	0.17901(13)	0.0439(5)
N1	0.6585(2)	0.19582(19)	0.04174(17)	0.0273(6)
N2	0.6248(2)	−0.0207(2)	−0.19313(17)	0.0313(7)
C1	0.8349(3)	0.3492(2)	0.0212(2)	0.0279(8)
C2	0.9596(3)	0.2541(2)	−0.0515(2)	0.0303(8)
C3	1.0601(3)	0.2803(3)	−0.1330(2)	0.0355(9)
C4	1.0351(3)	0.4083(3)	−0.1457(2)	0.0358(9)
C5	0.9121(3)	0.5066(3)	−0.0774(2)	0.0348(9)
C6	0.8151(3)	0.4750(2)	0.0045(2)	0.0300(8)
C7	0.5214(3)	0.4483(2)	0.2332(2)	0.0285(8)
C8	0.5323(3)	0.5129(2)	0.3167(2)	0.0323(8)
C9	0.4200(3)	0.6193(3)	0.3885(2)	0.0355(9)
C10	0.2913(3)	0.6660(2)	0.3778(2)	0.0347(8)
C11	0.2754(3)	0.6055(2)	0.2956(2)	0.0327(8)
C12	0.3893(3)	0.4988(2)	0.2274(2)	0.0303(8)
C13	0.7747(3)	0.1742(2)	0.2365(2)	0.0274(8)
C14	0.6911(3)	0.1222(2)	0.3090(2)	0.0295(8)
C15	0.7311(3)	0.0400(3)	0.3828(2)	0.0331(8)
C16	0.8622(3)	0.0072(3)	0.3868(2)	0.0357(9)
C17	0.9503(3)	0.0568(3)	0.3168(2)	0.0358(8)
C18	0.9048(3)	0.1387(2)	0.2440(2)	0.0304(8)
C19	0.6107(3)	0.2511(2)	−0.0386(2)	0.0301(8)
C20	0.5969(3)	0.1844(2)	−0.1165(2)	0.0295(8)
C21	0.6349(2)	0.0491(2)	−0.1167(2)	0.0279(8)
C22	0.6851(3)	−0.0083(2)	−0.0325(2)	0.0288(8)
C23	0.6953(3)	0.0661(2)	0.0420(2)	0.0278(8)
C24	0.5838(3)	0.0400(3)	−0.2842(2)	0.0403(10)
C25	0.6720(3)	−0.1615(3)	−0.1939(2)	0.0369(9)
C30	0.8798(6)	0.5880(7)	0.4946(4)	0.105(3)
C31	0.9291(9)	0.4546(8)	0.4481(5)	0.117(3)
C32	1.0438(9)	0.3769(8)	0.4577(4)	0.108(3)
C33	0.7653(10)	0.6568(10)	0.4886(6)	0.078(3)

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in **17**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ga1	0.0261(2)	0.0269(2)	0.0263(2)	0.0016(1)	-0.0076(1)	-0.0104(1)
F1	0.0383(8)	0.0247(8)	0.0424(9)	0.0000(6)	-0.0045(7)	-0.0102(7)
F2	0.0414(10)	0.0507(10)	0.0391(10)	-0.0073(7)	0.0062(8)	-0.0164(8)
F3	0.0562(10)	0.0689(11)	0.0360(9)	0.0139(8)	-0.0069(8)	-0.0422(9)
F4	0.0598(11)	0.0371(9)	0.0588(11)	0.0214(8)	-0.0277(9)	-0.0284(8)
F5	0.0354(8)	0.0254(8)	0.0517(10)	0.0020(7)	-0.0118(8)	-0.0063(7)
F6	0.0339(8)	0.0479(9)	0.0460(10)	-0.0072(7)	-0.0162(7)	-0.0139(7)
F7	0.0508(10)	0.0503(10)	0.0418(10)	-0.0166(8)	-0.0132(8)	-0.0164(8)
F8	0.0428(9)	0.0400(9)	0.0435(10)	-0.0133(7)	-0.0068(8)	-0.0028(8)
F9	0.0303(8)	0.0523(10)	0.0459(10)	-0.0056(8)	-0.0143(8)	-0.0012(7)
F10	0.0371(8)	0.0433(9)	0.0394(9)	-0.0053(7)	-0.0184(7)	-0.0095(7)
F11	0.0335(8)	0.0597(10)	0.0427(9)	0.0155(8)	-0.0163(7)	-0.0279(8)
F12	0.0529(10)	0.0646(11)	0.0400(10)	0.0232(8)	-0.0157(8)	-0.0379(9)
F13	0.0501(10)	0.0585(11)	0.0391(10)	0.0215(8)	-0.0203(8)	-0.0157(8)
F14	0.0302(9)	0.0858(13)	0.0461(10)	0.0208(9)	-0.0189(8)	-0.0203(9)
F15	0.0337(8)	0.0606(10)	0.0438(10)	0.0187(8)	-0.0139(7)	-0.0272(8)
N1	0.0271(11)	0.0258(11)	0.0250(11)	0.0023(8)	-0.0067(9)	-0.0099(9)
N2	0.0311(11)	0.0342(12)	0.0275(12)	-0.0018(9)	-0.0081(9)	-0.0146(10)
C1	0.0294(13)	0.0280(13)	0.0269(14)	0.0033(10)	-0.0112(11)	-0.0121(11)
C2	0.0322(14)	0.0293(14)	0.0283(14)	0.0010(10)	-0.0098(12)	-0.0129(11)
C3	0.0320(14)	0.0412(16)	0.0283(15)	-0.0028(12)	-0.0052(12)	-0.0153(13)
C4	0.0418(16)	0.0475(17)	0.0270(14)	0.0102(12)	-0.0128(13)	-0.0276(14)
C5	0.0435(16)	0.0344(15)	0.0378(16)	0.0130(12)	-0.0219(14)	-0.0220(13)
C6	0.0297(14)	0.0294(14)	0.0345(15)	0.0055(11)	-0.0160(12)	-0.0126(12)
C7	0.0317(13)	0.0285(13)	0.0239(13)	0.0051(10)	-0.0070(11)	-0.0143(11)
C8	0.0312(14)	0.0351(14)	0.0303(14)	0.0027(11)	-0.0102(12)	-0.0148(12)
C9	0.0417(16)	0.0357(15)	0.0275(15)	-0.0018(11)	-0.0093(12)	-0.0173(13)
C10	0.0329(14)	0.0261(13)	0.0286(14)	-0.0025(11)	-0.0013(12)	-0.0051(12)
C11	0.0275(14)	0.0342(15)	0.0289(15)	0.0030(11)	-0.0079(12)	-0.0082(12)
C12	0.0362(14)	0.0337(14)	0.0236(13)	0.0039(11)	-0.0116(12)	-0.0168(12)
C13	0.0285(13)	0.0274(13)	0.0247(13)	-0.0002(10)	-0.0082(11)	-0.0115(11)
C14	0.0281(13)	0.0340(14)	0.0253(14)	-0.0007(10)	-0.0080(11)	-0.0135(11)
C15	0.0384(15)	0.0371(14)	0.0226(14)	0.0017(11)	-0.0042(12)	-0.0206(12)
C16	0.0399(16)	0.0356(15)	0.0261(14)	0.0049(11)	-0.0136(13)	-0.0099(12)
C17	0.0254(13)	0.0464(16)	0.0309(15)	0.0027(12)	-0.0104(12)	-0.0108(12)
C18	0.0284(13)	0.0366(14)	0.0246(14)	0.0008(11)	-0.0064(11)	-0.0148(12)
C19	0.0319(14)	0.0256(13)	0.0270(14)	0.0030(10)	-0.0074(11)	-0.0097(11)
C20	0.0285(13)	0.0325(14)	0.0225(13)	0.0036(10)	-0.0068(11)	-0.0106(11)
C21	0.0218(12)	0.0323(14)	0.0243(13)	-0.0011(10)	-0.0019(10)	-0.0118(11)
C22	0.0275(13)	0.0245(13)	0.0295(14)	0.0026(10)	-0.0062(11)	-0.0099(11)
C23	0.0282(13)	0.0284(13)	0.0244(13)	0.0032(10)	-0.0086(11)	-0.0108(11)
C24	0.0475(17)	0.0497(17)	0.0312(16)	0.0044(13)	-0.0172(14)	-0.0253(14)
C25	0.0358(15)	0.0359(15)	0.0385(16)	-0.0041(12)	-0.0122(13)	-0.0155(12)
C30	0.096(4)	0.163(6)	0.051(3)	0.039(3)	-0.005(3)	-0.070(4)
C31	0.151(6)	0.150(6)	0.056(3)	0.021(4)	-0.007(4)	-0.096(5)
C32	0.152(6)	0.157(6)	0.045(3)	0.023(3)	-0.018(3)	-0.111(6)
C33	0.076(6)	0.120(7)	0.042(4)	0.007(4)	-0.016(4)	-0.051(6)

5.15 (Me₃Si)₂AsBH₂·NMe₃ (21)

Verbindung **21** kristallisiert in Form farbloser, länglicher Nadeln aus *n*-Hexan bei –25 °C. Die Lagen der Si-, As-, B-, N-, und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die borgebundenen Wasserstoffatome wurden lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Koordinaten der übrigen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	C ₉ H ₂₉ Si ₂ AsBN
Molekulargewicht [g/mol]	293,24
Kristalldimensionen [mm]	0,32 × 0,18 × 0,14
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	orthorhombisch
Diffraktometer	Oxford Gemini Ultra
Strahlungsart	Cu-K _α
Raumgruppe	<i>CmC</i> 2 ₁
Zelldimensionen	<i>a</i> = 14,6911(2) Å <i>b</i> = 10,4136(2) Å <i>c</i> = 10,8328(2) Å <i>V</i> = 1657,28(5) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [mg/m ³]	1,175
μ(Cu-K _α) [mm ⁻¹]	3,928
Messbereich 2θ [°]	10,42 – 124,36
Gemessene Reflexe	3314
Unabhängige Reflexe	974 [R _{int} = 0,0676]
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	947
Parameter	84
GOF on <i>F</i> ²	1,074
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (beobachtete Reflexe)	0,0366 / 0,0908
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0,0372 / 0,0910
min. / max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	–0,413 / 0,363
Code-Nummer	U383

Lageparameter und Schwingungstensoren *U*_{eq} bzw. *U*_{iso} (Å²) in **21**

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> _{eq} bzw. <i>U</i> _{iso}
As	0.00000	0.84794(5)	0.88770(10)	0.0206(2)
Si1	–0.12557(7)	0.91192(12)	0.77155(11)	0.0239(4)
N1	0.00000	0.5676(5)	0.9805(6)	0.0247(18)
C1	–0.2276(3)	0.8721(5)	0.8664(7)	0.038(2)
C2	–0.1254(4)	1.0885(5)	0.7438(6)	0.0383(19)
C3	–0.1382(4)	0.8323(5)	0.6179(6)	0.0380(17)
C4	0.00000	0.4287(7)	0.9459(9)	0.034(3)
C5	0.0832(4)	0.5941(5)	1.0543(6)	0.0400(19)
B	0.00000	0.6490(7)	0.8499(9)	0.028(3)
H1B	–0.061(3)	0.614(5)	0.798(6)	0.0340
H1B	–0.22360	0.91630	0.94610	0.0460
H4A	0.00000	0.381(8)	1.022(11)	0.05(3)
H4B	0.054(3)	0.406(5)	0.914(6)	0.037(15)

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in **21**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
As1	0.0241(3)	0.0193(4)	0.0185(4)	0.0013(4)	0.0000	0.0000
Si1	0.0240(6)	0.0252(6)	0.0226(7)	−0.0002(6)	−0.0001(6)	0.0038(4)
N1	0.022(2)	0.020(3)	0.032(4)	0.003(3)	0.0000	0.0000
C1	0.027(2)	0.054(3)	0.034(5)	−0.004(3)	0.001(3)	0.000(2)
C2	0.043(3)	0.032(3)	0.040(4)	0.004(3)	−0.002(3)	0.011(2)
C3	0.036(3)	0.048(3)	0.030(3)	−0.005(3)	−0.011(3)	0.014(2)
C4	0.028(4)	0.025(4)	0.048(5)	−0.006(4)	0.0000	0.0000
C5	0.052(3)	0.027(3)	0.041(4)	0.005(3)	−0.020(3)	−0.002(2)
B1	0.036(4)	0.020(4)	0.029(6)	−0.007(3)	0.0000	0.0000

5.16 AsH₂BH₂·NMe₃ (22)

Verbindung **22** kristallisiert bei −25 °C in Form farbloser Prismen aus Toluol. Die Lagen der As-, B-, N-, und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome konnten für alle Positionen lokalisiert und isotrop verfeinert werden.

Summenformel	C ₃ H ₁₃ AsBN
Molekulargewicht [g/mol]	148,87
Kristalldimensionen [mm]	0,40 × 0,25 × 0,08
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	orthorhombisch
Diffraktometer	Oxford Gemini Ultra
Strahlungsart	Cu-K α
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
Zelldimensionen	$a = 10,4675(2) \text{ \AA}$ $b = 8,8877(2) \text{ \AA}$ $c = 7,6791(2) \text{ \AA}$ $V = 714,4 \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [mg/m ³]	1,384
$\mu(\text{Cu-K}\alpha)$ [mm ^{−1}]	5,477
Messbereich 2θ [°]	8,42– 102,70
Gemessene Reflexe	8435
Unabhängige Reflexe	419 [$R_{\text{int}} = 0,0531$]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	378
Parameter	61
GOF on F^2	1,061
R_1 / wR_2 (beobachtete Reflexe)	0,0211 / 0,0565
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0,0237 / 0,0580
min. / max. Restelektronendichte [e [−] Å ^{−3}]	−0,196 / 0,265
Code-Nummer	U383_2

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} (\AA^2) in **22**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
As	0.49960(4)	0.25000	0.21626(6)	0.0352(3)
N	0.3435(3)	0.25000	−0.1358(3)	0.0234(10)
C1	0.3595(6)	0.25000	−0.3289(6)	0.0423(19)
C2	0.2697(3)	0.1146(4)	−0.0860(5)	0.0333(11)
B	0.4864(4)	0.25000	−0.0535(6)	0.0237(17)
H1	0.426(3)	0.347(3)	0.252(4)	0.058(8)
H1A	0.283(4)	0.25000	−0.378(5)	0.025(11)
H1B	0.404(3)	0.339(3)	−0.359(3)	0.037(8)
H2	0.316(2)	0.029(3)	−0.113(3)	0.028(7)
H2B	0.253(2)	0.118(3)	0.038(4)	0.029(7)
H2C	0.189(3)	0.114(3)	−0.145(4)	0.043(8)
H3	0.532(2)	0.355(3)	−0.105(3)	0.021(6)

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in **22**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
As1	0.0424(5)	0.0396(4)	0.0237(5)	0.0000	−0.0059(2)	0.0000
N1	0.0227(17)	0.0240(17)	0.0236(18)	0.0000	0.0008(14)	0.0000
C1	0.036(3)	0.062(4)	0.029(3)	0.0000	−0.006(2)	0.0000
C2	0.0289(19)	0.0270(19)	0.044(2)	−0.0034(15)	0.0002(16)	−0.0025(14)
B1	0.027(3)	0.026(3)	0.018(3)	0.0000	0.0021(18)	0.0000

5.17 (C₆F₅)₃Ga·PH₂BH₂·NMe₃ (24)

Verbindung **24** kristallisiert in Form farbloser, flacher Prismen einer Mischung aus Toluol/*n*-Hexan. Die Lagen der Ga-, P-, B-, N-, F-, und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die phosphor- und borgebundenen Wasserstoffatome wurden lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Koordinaten der übrigen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	C ₂₁ H ₁₃ F ₁₅ GaPBN
Molekulargewicht [g/mol]	675,82
Kristalldimensionen [mm]	0,20 × 0,14 × 0,21
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	Triklin
Diffraktometer	Oxford Gemini-CCD
Strahlungsart	Mo-K _α
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimensionen	<i>a</i> = 9,8314(5) Å <i>b</i> = 11,6007(6) Å <i>c</i> = 11,9837(16) Å <i>α</i> = 70,792(7) ° <i>β</i> = 75,442(7) ° <i>γ</i> = 77,731(4) ° <i>V</i> = 1236,6(2) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [mg/m ³]	1,815
<i>μ</i> (Cu-K _α) [mm ⁻¹]	1,303
Messbereich 2 θ [°]	6,20 – 58,04
Gemessene Reflexe	14488
Unabhängige Reflexe	5537 [R _{int} = 0,0210]
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	4435
Parameter	376
GOF on <i>F</i> ²	1,094
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (beobachtete Reflexe)	0,0293 / 0,0775
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0,0397 / 0,0797
min. / max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	–0,459 / 0,515
CCD-Nummer	630849
Code-Nummer	RS1

5.18 Me₃Al·PH₂BH₂·NMe₃ (25)

Verbindung **25** kristallisiert in Form farbloser Prismen bei 4 °C aus Toluol. Die Lagen der Al-, P-, B-, N-, und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die phosphor- und borgebundenen Wasserstoffatome wurden lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Koordinaten der übrigen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	C ₆ H ₂₂ AlPBN
Molekulargewicht [g/mol]	177,01
Kristalldimensionen [mm]	0,20 × 0,30 × 0,30
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	orthorhombisch
Diffraktometer	Oxford Gemini Ultra
Strahlungsart	Cu-K _α
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 11,3399(6) Å <i>b</i> = 10,6099(5) Å <i>c</i> = 10,4269(10) Å <i>V</i> = 1254,52(15) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [mg/m ³]	0,937
μ (Cu-K _α) [mm ⁻¹]	2,190
Messbereich 2 θ [°]	8,31– 103,05
Gemessene Reflexe	2170
Unabhängige Reflexe	631 [R _{int} = 0,023]
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	547
Parameter	75
GOF on <i>F</i> ²	1,052
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (beobachtete Reflexe)	0,0310 / 0,0780
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0,0375 / 0,0830
min. / max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	–0,19 / 0,16
Code-Nummer	U379_b

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} (\AA^2) in **25**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
P	0.43203(7)	0.25000	0.94043(10)	0.0271(4)
Al	0.24522(8)	0.25000	0.81387(12)	0.0279(4)
N	-0.0201(2)	-0.25000	0.7165(3)	0.0235(12)
C1	0.3008(5)	0.25000	0.6356(6)	0.057(2)
C2	0.16734(18)	0.0927(2)	0.8723(3)	0.0345(12)
C3	0.0225(4)	-0.25000	0.8518(5)	0.0350(16)
C4	-0.0940(2)	-0.1363(2)	0.6967(3)	0.0372(12)
B	0.4063(3)	0.25000	1.1247(5)	0.0287(18)
H1A	0.236(6)	0.25000	0.577(7)	0.13(2)
H1B	0.356(2)	0.339(2)	1.144(3)	0.040(7)
H1C	0.343(3)	0.314(4)	0.612(5)	0.132(19)
H1P	0.5030(19)	0.339(2)	0.907(3)	0.045(8)
H3A	-0.044(3)	-0.25000	0.914(4)	0.040(11)
H3B	0.072(2)	-0.179(2)	0.867(3)	0.039(7)

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in **25**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P	0.0227(6)	0.0385(6)	0.0202(8)	0.0000	-0.0007(4)	0.0000
Al	0.0230(6)	0.0400(7)	0.0207(9)	0.0000	-0.0026(5)	0.0000
N	0.0224(15)	0.0281(16)	0.020(3)	0.0000	0.0011(14)	0.0000
C1	0.040(3)	0.109(5)	0.021(4)	0.0000	0.000(2)	0.0000
C2	0.0291(14)	0.0283(14)	0.046(3)	-0.0119(13)	0.0019(14)	0.0011(11)
C3	0.038(2)	0.044(3)	0.023(3)	0.0000	0.003(2)	0.0000
C4	0.0357(14)	0.0399(15)	0.036(3)	0.0040(14)	0.0092(13)	0.0118(12)
B	0.023(2)	0.041(3)	0.022(4)	0.0000	0.000(2)	0.0000

5.19 (C₆F₅)₃Ga·AsH₂BH₂·NMe₃ (26)

Verbindung **26** kristallisiert in Form farbloser Nadeln aus Toluol bei –25 °C. Die Lagen der Ga-, As-, B-, N-, F-, und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Der Kristall weist eine Fehlordnung auf. Die B_{1B}/B_{1A} und C_{3B}/C_{3A} Atome sind über zwei Positionen fehlgeordnet die beide annähernd gleich besetzt sind (B_{1B}/C_{3B}: 53 %, B_{1A}/C_{3A}: 47 %). Aus diesem Grund konnten auch die Wasserstoffe an den Boratomen nicht lokalisiert werden. Die Wasserstoffatome am Arsenatom konnten lokalisiert sind isotrop verfeinert werden. Die Koordinaten der übrigen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	C ₂₁ H ₁₁ F ₁₅ GaAsBN
Molekulargewicht [g/mol]	717,76
Kristalldimensionen [mm]	0,11 × 0,03 × 0,03
Messtemperatur [K]	120(1)
Kristallsystem	Triklin
Diffraktometer	Oxford Gemini Ultra
Strahlungsart	Cu-K _α
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 9,888(4) \text{ \AA}$ $b = 11,386(3) \text{ \AA}$ $c = 12,042(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 71,79(2)^\circ$ $\beta = 75,81(3)^\circ$ $\gamma = 78,91(3)^\circ$ $V = 1238,7(7) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [mg/m ³]	1,924
$\mu(\text{Cu-K}\alpha)$ [mm ⁻¹]	4,208
Messbereich 2θ [°]	7,88 – 102,70
Gemessene Reflexe	6704
Unabhängige Reflexe	2639 [$R_{\text{int}} = 0,0465$]
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1406
Parameter	366
GOF on F^2	0,843
R_1 / wR_2 (beobachtete Reflexe)	0,0372 / 0,0638
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0,0878 / 0,0704
min. / max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	–0,325 / 0,521
Code-Nummer	U411

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} (\AA^2) in **26**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
As1	0.28987(9)	0.53298(9)	0.20849(9)	0.0518(4)
Ga1	0.38392(8)	0.73501(9)	0.11144(8)	0.0358(4)
F12	0.1221(4)	0.7592(4)	0.3185(3)	0.0458(19)
F13	0.0764(4)	0.8707(4)	0.4934(4)	0.0577(19)
F14	0.2783(4)	0.9935(4)	0.5080(4)	0.064(2)
F15	0.5245(4)	1.0040(4)	0.3480(4)	0.055(2)
F16	0.5724(4)	0.8908(3)	0.1760(4)	0.0463(17)
F22	0.6013(4)	0.5568(4)	0.2523(4)	0.0471(19)
F23	0.8851(4)	0.5165(4)	0.2013(4)	0.056(2)
F24	1.0289(4)	0.6303(3)	−0.0163(3)	0.050(2)
F25	0.8855(4)	0.7846(4)	−0.1837(4)	0.0496(17)
F26	0.6043(4)	0.8235(4)	−0.1374(4)	0.0495(17)
F32	0.2052(3)	1.0059(4)	0.0467(4)	0.0414(17)
F33	0.0737(4)	1.1218(4)	−0.1357(3)	0.0431(17)
F34	0.0685(4)	1.0018(4)	−0.2973(4)	0.0458(17)
F35	0.2133(4)	0.7689(4)	−0.2824(4)	0.0487(19)
F36	0.3505(4)	0.6547(4)	−0.1027(3)	0.0419(17)
N1	0.2785(7)	0.3539(8)	0.4578(7)	0.075(4)
C1	0.2307(8)	0.3074(7)	0.5843(7)	0.065(4)
C2	0.4208(8)	0.2867(7)	0.4207(7)	0.088(4)
C3B	0.1660(11)	0.2869(12)	0.4273(12)	0.037(5)
C11	0.3495(9)	0.8188(7)	0.2401(7)	0.030(3)
C12	0.2273(9)	0.8194(7)	0.3219(9)	0.037(4)
C13	0.1980(9)	0.8755(8)	0.4139(8)	0.041(4)
C14	0.3009(11)	0.9374(8)	0.4207(8)	0.042(4)
C15	0.4263(9)	0.9413(7)	0.3406(9)	0.035(4)
C16	0.4465(8)	0.8822(8)	0.2521(8)	0.033(4)
C21	0.5895(7)	0.6912(8)	0.0601(8)	0.031(3)
C22	0.6694(9)	0.6146(8)	0.1397(8)	0.035(4)
C23	0.8133(10)	0.5911(8)	0.1182(8)	0.037(4)
C24	0.8869(9)	0.6493(8)	0.0092(10)	0.037(4)
C25	0.8144(10)	0.7246(8)	−0.0749(8)	0.034(4)
C26	0.6693(9)	0.7455(7)	−0.0486(8)	0.030(4)
C31	0.2841(7)	0.8245(9)	−0.0193(7)	0.030(4)
C32	0.2095(8)	0.9419(9)	−0.0333(8)	0.032(4)
C33	0.1395(8)	1.0060(8)	−0.1248(9)	0.032(4)
C34	0.1401(8)	0.9457(9)	−0.2084(8)	0.032(4)
C35	0.2123(8)	0.8280(9)	−0.2002(8)	0.037(4)
C36	0.2809(7)	0.7705(8)	−0.1068(9)	0.032(3)
B1B	0.2550(19)	0.487(2)	0.4019(18)	0.046(6)
C3A	0.3137(18)	0.4869(15)	0.4734(18)	0.080(8)
B1A	0.188(2)	0.416(3)	0.368(2)	0.076(9)
H1	0.367(5)	0.453(5)	0.147(5)	0.0520
H1B	0.24350	0.21610	0.60740	0.0980
H1#	0.20170	0.19870	0.43560	0.0550
H1A	0.28510	0.33670	0.62610	0.0980
H2#	0.15300	0.32790	0.34530	0.0550
H2A	0.49300	0.32230	0.43850	0.1320
H2B	0.43880	0.29590	0.33480	0.1320
H2C	0.42360	0.19810	0.46440	0.1320
H3#	0.07580	0.29380	0.48260	0.0550
H1C	0.13080	0.33780	0.60570	0.0980
H2	0.178(6)	0.547(5)	0.152(5)	0.0520
H3A	0.40370	0.47130	0.49930	0.1200
H3B	0.23880	0.51490	0.53320	0.1200
H3C	0.31910	0.55140	0.39680	0.1200

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in **26**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
As1	0.0392(7)	0.0448(8)	0.0602(8)	0.0027(6)	-0.0106(6)	-0.0073(5)
Ga1	0.0301(6)	0.0396(8)	0.0374(7)	-0.0098(6)	-0.0062(5)	-0.0060(5)
F12	0.031(3)	0.068(4)	0.044(3)	-0.024(3)	-0.004(2)	-0.010(2)
F13	0.038(3)	0.095(4)	0.041(3)	-0.025(3)	0.003(3)	-0.014(3)
F14	0.060(3)	0.091(4)	0.050(4)	-0.037(3)	-0.002(3)	-0.015(3)
F15	0.052(3)	0.069(4)	0.053(4)	-0.020(3)	-0.007(3)	-0.029(3)
F16	0.039(3)	0.054(3)	0.051(3)	-0.025(3)	0.004(2)	-0.017(2)
F22	0.035(3)	0.068(4)	0.036(3)	-0.010(3)	-0.009(2)	-0.006(2)
F23	0.038(3)	0.071(4)	0.050(4)	0.001(3)	-0.018(3)	-0.004(3)
F24	0.027(3)	0.058(4)	0.064(4)	-0.014(3)	-0.010(2)	-0.006(2)
F25	0.038(3)	0.054(3)	0.051(3)	-0.008(3)	-0.002(3)	-0.012(2)
F26	0.038(3)	0.056(3)	0.045(3)	0.002(3)	-0.010(2)	-0.008(2)
F32	0.047(3)	0.042(3)	0.037(3)	-0.012(3)	-0.013(2)	-0.002(2)
F33	0.045(3)	0.030(3)	0.047(3)	-0.006(3)	-0.011(2)	0.007(2)
F34	0.043(3)	0.054(3)	0.037(3)	-0.008(3)	-0.017(2)	0.006(2)
F35	0.051(3)	0.062(4)	0.040(3)	-0.021(3)	-0.015(2)	-0.004(2)
F36	0.048(3)	0.037(3)	0.042(3)	-0.014(3)	-0.014(2)	0.003(2)
N1	0.058(6)	0.103(8)	0.055(6)	-0.027(6)	-0.021(5)	0.032(5)
C1	0.095(7)	0.055(7)	0.037(7)	0.000(6)	-0.005(6)	-0.023(6)
C2	0.061(7)	0.098(9)	0.062(7)	0.002(6)	-0.006(6)	0.042(6)
C11	0.009(5)	0.039(6)	0.031(6)	0.001(5)	0.000(5)	-0.002(4)
C12	0.027(6)	0.043(6)	0.046(7)	-0.002(5)	-0.019(6)	-0.016(5)
C13	0.023(6)	0.069(8)	0.035(7)	-0.023(6)	-0.005(5)	-0.001(6)
C14	0.054(7)	0.046(7)	0.031(7)	-0.018(6)	-0.008(6)	-0.003(6)
C15	0.034(7)	0.025(6)	0.045(7)	-0.006(5)	-0.009(6)	-0.005(5)
C16	0.023(6)	0.035(6)	0.028(7)	-0.002(5)	0.007(5)	0.003(5)
C21	0.032(6)	0.036(6)	0.031(6)	-0.012(5)	-0.012(6)	-0.007(5)
C22	0.027(6)	0.045(7)	0.031(7)	-0.013(6)	0.010(6)	-0.017(5)
C23	0.042(7)	0.040(7)	0.028(7)	-0.009(6)	-0.011(6)	-0.001(6)
C24	0.016(6)	0.048(7)	0.054(8)	-0.015(6)	-0.018(6)	-0.002(5)
C25	0.031(7)	0.046(7)	0.028(7)	-0.018(6)	0.015(6)	-0.023(5)
C26	0.037(7)	0.023(6)	0.030(7)	-0.003(5)	-0.015(6)	-0.003(5)
C31	0.022(5)	0.035(7)	0.035(7)	-0.013(6)	0.000(4)	-0.010(5)
C32	0.026(5)	0.047(8)	0.033(7)	-0.022(6)	-0.006(5)	-0.007(5)
C33	0.019(5)	0.037(7)	0.041(7)	-0.013(7)	0.001(5)	-0.011(5)
C34	0.023(6)	0.045(8)	0.026(7)	-0.003(6)	-0.006(5)	-0.007(5)
C35	0.028(6)	0.046(8)	0.038(8)	-0.017(6)	0.004(5)	-0.015(5)
C36	0.029(5)	0.020(6)	0.049(7)	-0.009(6)	-0.016(5)	0.005(5)

5.20 (C₆F₅)₃B·AsH₂BH₂·NMe₃ (27)

Verbindung **27** kristallisiert in Form farbloser länglicher Prismen aus Toluol bei –25°C. Die Lagen der B-, As-, N-, F-, und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die arsen- und borgebundenen Wasserstoffatome wurden lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Koordinaten der übrigen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Summenformel	C ₂₁ H ₁₃ F ₁₅ B ₂ AsN
Molekulargewicht [g/mol]	660,86
Kristalldimensionen [mm]	0,13 × 0,04 × 0,03
Messtemperatur [K]	123(2)
Kristallsystem	Triklin
Diffraktometer	Oxford Gemini Ultra
Strahlungsart	Cu-K _α
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimensionen	<i>a</i> = 9,5207(6) Å <i>b</i> = 11,5644(6) Å <i>c</i> = 11,5696(7) Å <i>α</i> = 71,637(5) ° <i>β</i> = 77,340(5) ° <i>γ</i> = 76,310(5) ° <i>V</i> = 1160,08(12) Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [mg/m ³]	1,892
<i>μ</i> (Cu-K _α) [mm ^{–1}]	3,261
Messbereich 2 θ [°]	8,16 – 124,60
Gemessene Reflexe	8960
Unabhängige Reflexe	3590 [<i>R</i> _{int} = 0,0411]
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	2584
Parameter	380
GOF on <i>F</i> ²	0,920
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (beobachtete Reflexe)	0,0363 / 0,0782
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0,0545 / 0,0820
min. / max. Restelektronendichte [e [–] Å ^{–3}]	–0,325 / 0,481
Code-Nummer	U410

Lageparameter und Schwingungstensoren U_{eq} bzw. U_{iso} (\AA^2) in **27**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} bzw. U_{iso}
As	0.30024(5)	0.70935(4)	0.56819(4)	0.02944(15)
H1	0.169(3)	0.666(3)	0.578(3)	0.024(9)
H2	0.387(4)	0.655(3)	0.477(3)	0.039(10)
B1	0.3878(5)	0.6227(4)	0.7371(4)	0.0251(10)
B2	0.2565(6)	0.9029(4)	0.4946(5)	0.0351(11)
H3	0.337(4)	0.941(3)	0.526(3)	0.037(10)
H4	0.136(4)	0.931(3)	0.538(4)	0.049(11)
N	0.2754(3)	0.9419(3)	0.3485(3)	0.0303(7)
C1	0.2334(4)	1.0797(3)	0.3078(4)	0.0433(11)
C2	0.4272(4)	0.9072(4)	0.2891(4)	0.0453(11)
C3	0.1744(5)	0.8890(4)	0.3056(4)	0.0538(12)
C111	0.2982(4)	0.5091(3)	0.8115(3)	0.0235(8)
F112	0.3608(2)	0.42491(18)	0.64127(19)	0.0332(5)
C112	0.2906(4)	0.4197(3)	0.7584(3)	0.0258(8)
F113	0.2156(2)	0.23940(18)	0.7562(2)	0.0377(5)
C113	0.2170(4)	0.3223(3)	0.8155(4)	0.0279(9)
F114	0.0728(2)	0.21646(17)	0.9930(2)	0.0385(6)
C114	0.1471(4)	0.3095(3)	0.9347(3)	0.0285(9)
F115	0.0905(2)	0.37926(17)	1.11207(19)	0.0335(5)
C115	0.1540(4)	0.3937(3)	0.9935(3)	0.0259(8)
F116	0.2271(2)	0.56711(17)	0.99916(18)	0.0322(5)
C116	0.2274(4)	0.4899(3)	0.9318(3)	0.0252(9)
C121	0.3594(4)	0.7303(3)	0.8065(3)	0.0224(8)
F122	0.1174(2)	0.79964(18)	0.76400(19)	0.0326(5)
C122	0.2280(4)	0.8124(3)	0.8128(3)	0.0252(8)
F123	0.0680(2)	0.98353(18)	0.8696(2)	0.0367(5)
C123	0.1970(4)	0.9055(3)	0.8705(3)	0.0270(9)
F124	0.2755(2)	1.00704(17)	0.9859(2)	0.0374(5)
C124	0.3006(4)	0.9177(3)	0.9287(3)	0.0271(9)
F125	0.5347(2)	0.84789(17)	0.98714(19)	0.0350(5)
C125	0.4325(4)	0.8377(3)	0.9287(3)	0.0262(9)
F126	0.5913(2)	0.67200(17)	0.87460(19)	0.0340(5)
C126	0.4591(4)	0.7478(3)	0.8685(3)	0.0264(9)
C131	0.5631(4)	0.5758(3)	0.6975(3)	0.0251(8)
F132	0.5770(2)	0.37539(17)	0.84069(19)	0.0347(5)
C132	0.6441(4)	0.4629(3)	0.7537(3)	0.0267(9)
F133	0.8664(2)	0.32340(18)	0.7922(2)	0.0368(5)
C133	0.7946(4)	0.4331(3)	0.7309(3)	0.0281(9)
F134	1.0198(2)	0.49002(19)	0.6245(2)	0.0382(5)
C134	0.8728(4)	0.5173(3)	0.6465(3)	0.0294(9)
F135	0.8755(2)	0.71387(19)	0.5040(2)	0.0404(6)
C135	0.8000(4)	0.6292(3)	0.5859(3)	0.0298(9)
F136	0.5842(2)	0.77036(18)	0.55176(19)	0.0356(5)
C136	0.6506(4)	0.6554(3)	0.6118(3)	0.0272(9)

Koeffizienten U_{ij} (\AA^2) der Schwingungstensoren in **27**

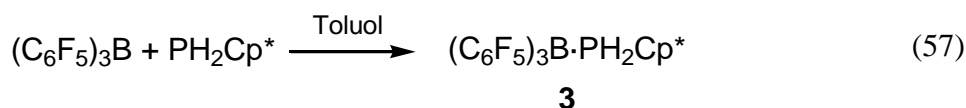
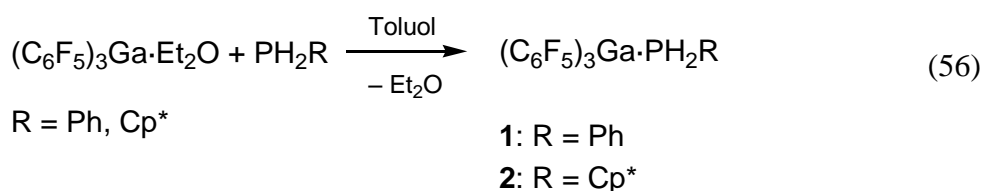
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
As	0.0285(3)	0.0346(2)	0.0268(2)	-0.00812(19)	-0.00689(19)	-0.00676(18)
B1	0.024(2)	0.030(2)	0.023(2)	-0.003(2)	-0.0102(19)	-0.0059(18)
B2	0.040(3)	0.026(2)	0.038(3)	-0.005(2)	-0.011(2)	-0.003(2)
N	0.0270(18)	0.0335(17)	0.0308(18)	-0.0046(15)	-0.0079(15)	-0.0089(14)
C1	0.042(3)	0.038(2)	0.043(3)	-0.002(2)	-0.007(2)	-0.0042(19)
C2	0.045(3)	0.043(2)	0.036(3)	-0.004(2)	0.003(2)	-0.002(2)
C3	0.065(3)	0.061(3)	0.039(3)	-0.004(2)	-0.019(2)	-0.022(2)
C111	0.0145(19)	0.031(2)	0.024(2)	-0.0060(17)	-0.0053(16)	-0.0023(15)
F112	0.0341(13)	0.0387(12)	0.0305(12)	-0.0151(10)	-0.0010(10)	-0.0098(9)
C112	0.021(2)	0.033(2)	0.024(2)	-0.0089(18)	-0.0062(17)	-0.0028(16)
F113	0.0400(14)	0.0372(12)	0.0430(14)	-0.0180(11)	-0.0047(11)	-0.0131(10)
C113	0.023(2)	0.029(2)	0.035(2)	-0.0124(19)	-0.0087(18)	-0.0027(16)
F114	0.0332(13)	0.0318(11)	0.0475(14)	-0.0071(11)	0.0007(11)	-0.0117(10)
C114	0.020(2)	0.025(2)	0.035(2)	0.0007(18)	-0.0062(19)	-0.0056(16)
F115	0.0288(12)	0.0373(12)	0.0293(12)	-0.0059(10)	0.0007(10)	-0.0060(9)
C115	0.021(2)	0.031(2)	0.022(2)	-0.0043(18)	-0.0040(17)	-0.0013(16)
F116	0.0366(13)	0.0373(12)	0.0258(11)	-0.0117(10)	-0.0019(10)	-0.0112(9)
C116	0.019(2)	0.029(2)	0.031(2)	-0.0108(18)	-0.0096(17)	-0.0018(16)
C121	0.019(2)	0.0295(19)	0.0191(19)	-0.0045(16)	-0.0038(16)	-0.0079(16)
F122	0.0200(11)	0.0483(12)	0.0339(12)	-0.0182(10)	-0.0060(10)	-0.0035(9)
C122	0.020(2)	0.033(2)	0.025(2)	-0.0056(18)	-0.0078(17)	-0.0072(16)
F123	0.0269(13)	0.0403(12)	0.0418(14)	-0.0157(11)	-0.0064(11)	0.0029(10)
C123	0.021(2)	0.028(2)	0.030(2)	-0.0070(18)	-0.0016(17)	-0.0038(16)
F124	0.0416(14)	0.0364(12)	0.0400(13)	-0.0196(11)	-0.0071(11)	-0.0053(10)
C124	0.030(2)	0.029(2)	0.023(2)	-0.0083(18)	-0.0001(18)	-0.0075(17)
F125	0.0334(13)	0.0415(12)	0.0386(13)	-0.0152(11)	-0.0163(11)	-0.0074(10)
C125	0.026(2)	0.031(2)	0.026(2)	-0.0068(18)	-0.0073(18)	-0.0119(17)
F126	0.0253(13)	0.0411(12)	0.0417(13)	-0.0175(11)	-0.0170(10)	0.0013(10)
C126	0.020(2)	0.0280(19)	0.028(2)	-0.0057(18)	-0.0022(17)	-0.0017(16)
C131	0.023(2)	0.034(2)	0.024(2)	-0.0145(18)	-0.0040(17)	-0.0065(17)
F132	0.0277(13)	0.0324(11)	0.0383(13)	0.0006(10)	-0.0064(11)	-0.0072(9)
C132	0.026(2)	0.034(2)	0.023(2)	-0.0112(18)	-0.0044(17)	-0.0072(17)
F133	0.0280(13)	0.0381(12)	0.0444(14)	-0.0136(11)	-0.0112(11)	0.0016(10)
C133	0.029(2)	0.028(2)	0.031(2)	-0.0110(18)	-0.0093(19)	-0.0020(17)
F134	0.0188(12)	0.0548(14)	0.0433(14)	-0.0194(12)	-0.0030(10)	-0.0048(10)
C134	0.021(2)	0.044(2)	0.030(2)	-0.019(2)	-0.0053(18)	-0.0051(18)
F135	0.0265(13)	0.0491(13)	0.0420(14)	-0.0066(11)	0.0023(11)	-0.0158(10)
C135	0.024(2)	0.041(2)	0.028(2)	-0.0124(19)	0.0000(19)	-0.0126(18)
F136	0.0284(12)	0.0359(12)	0.0383(13)	-0.0013(11)	-0.0067(11)	-0.0088(10)
C136	0.030(2)	0.030(2)	0.025(2)	-0.0090(18)	-0.0077(18)	-0.0046(17)

6 Zusammenfassung

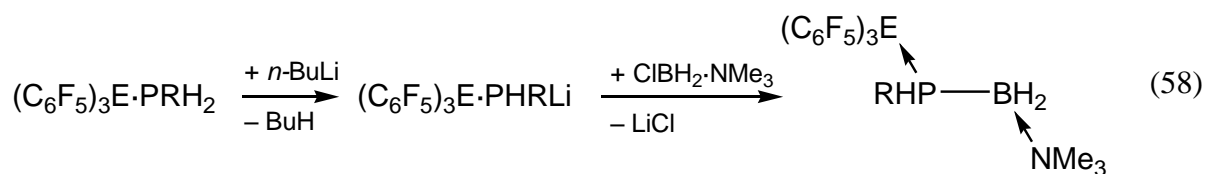
6.1 Darstellung LS/LB-stabilsierter Phosphanylborane mit den Hauptgruppen-Lewis-Säuren $B(C_6F_5)_3$ und $Ga(C_6F_5)_3$

Im Rahmen dieser Arbeit sollten Lewis-Säure- (LS) und Lewis-Base- (LB) stabilisierte Phosphanylborane dargestellt werden, welche durch Hauptgruppen-Lewis-Säuren stabilisiert werden. Diese Verbindungen sollten später als Ausgangsmaterialien zur Darstellung von nur durch eine Lewis-Base-stabilisierte Phosphanylborane mittels Abstraktion der Lewis-Säure dienen.

Zunächst wurden die Ausgangsverbindungen $(C_6F_5)_3Ga \cdot PPhH_2$ (**1**), $(C_6F_5)_3Ga \cdot PCp^*H_2$ (**2**) (Gl. (56), $Cp^* = C_5Me_5$) und $(C_6F_5)_3B \cdot PCp^*H_2$ (**3**) (Gleichung (57)) dargestellt. Die Verbindungen **1** und **2** stellen die ersten bekannten $(C_6F_5)_3Ga$ -Phosphan-Addukte dar.



Die Verbindung $(C_6F_5)_3Ga \cdot PCp^*H_2$ (**2**) zeigt eine hohe Oxidationsempfindlichkeit, so dass das Oxidationsprodukt $(C_6F_5)_3Ga \cdot OPCp^*H_2$ (**4**) isoliert und charakterisiert werden konnte, bei dem das Galliumatom über den Sauerstoff koordiniert wird. Die Verbindungen **1** – **3** lassen sich mit *n*-BuLi deprotonieren und die metallierten Komplexe reagieren mit $ClBH_2 \cdot NMe_3$ unter LiCl-Eliminierung (Gl. (58)) zu den gewünschten LS/LB-stabilisierten Phosphanylboranen **5** – **7**. Die Verbindungen konnten vollständig spektroskopisch und strukturell charakterisiert werden.



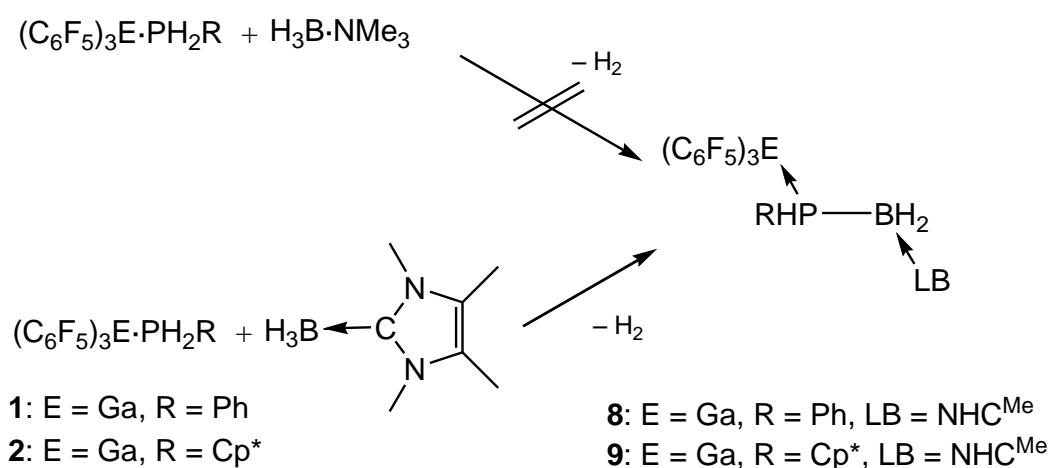
- 1: E = Ga, R = Ph
2: E = Ga, R = Cp^*
3: E = B, R = Cp^*

- 5: E = B, R = Ph
6: E = Ga, R = Ph
7: E = Ga, R = Cp^*

6.2 Verwendung der Lewis-Base 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden zur Synthese LS/LB-stabilsierter Phosphanylborane

Um den Einfluss der Lewis-Base auf die Bildung von LS/LB-stabilisierten Phosphanylboranen zu untersuchen, wurde das Arduengo-Carben 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (NHC^{Me}) als Lewis-Base eingeführt. Als Ausgangsverbindung diente das von *Kuhn* spektroskopisch untersuchte Boran-Carben-Addukt $\text{BH}_3 \cdot \text{NHC}^{\text{Me}}$,^[83] welches im Rahmen dieser Arbeit erstmals mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte.

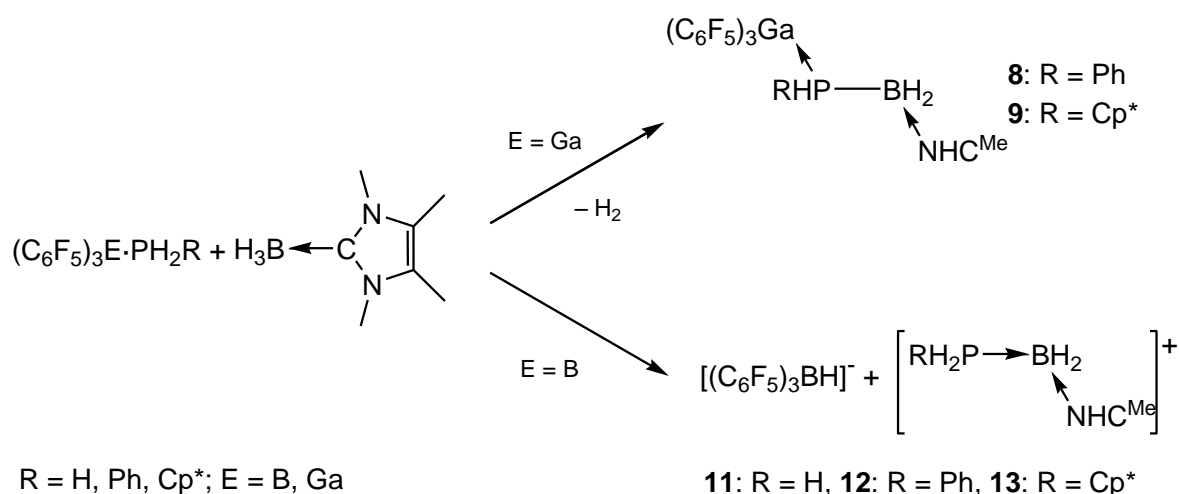
Während eine H_2 -Eliminierung zwischen NMe_3 -Boran- und Lewis-Säure-Phosphan-Addukten bislang nicht beobachtet werden konnte, reagiert $\text{BH}_3 \cdot \text{NHC}^{\text{Me}}$ mit dem $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}$ -Phosphan-Addukt **1** bzw. **2** schnell unter H_2 -Entwicklung zu dem LS/LB-stabilisierten Phosphanylboran **8** bzw. **9** (Schema 8). Durch die Verwendung von NHC^{Me} als der Lewis-Base kann erstmals die H_2 -Eliminierung als Synthesemethode zur Darstellung von Phosphanylboranen genutzt werden.



Schema 8: Umsetzung von LS-Phosphan-Addukten mit LB-Boran-Addukten ($\text{LB} = \text{NMe}_3$, NHC^{Me}).

Diese Reaktion stellt die erste bekannte B–P-Bindungsknüpfung durch H_2 -Eliminierung unter milden Bedingungen dar. Bislang waren meist deutlich erhöhte Temperaturen oder die Verwendung von Katalysatoren notwendig, um P–B-Bindungen über eine H_2 -Eliminierungsreaktion zu knüpfen. Die Verbindungen **8** und **9** sind auf diesem Wege in guten

Ausbeuten darstellbar (Schema 8), sie konnten spektroskopisch und strukturell vollständig charakterisiert werden.

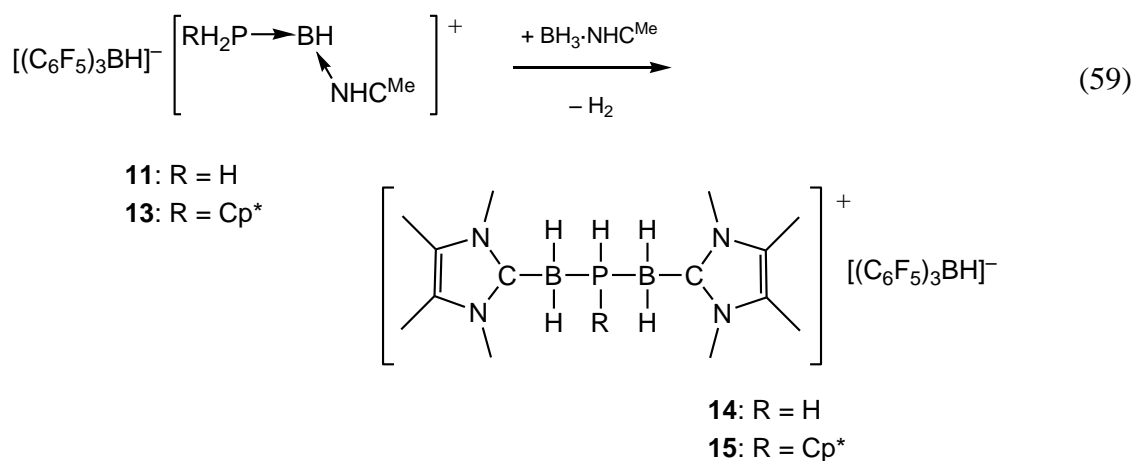


Schema 9: Umsetzungen von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{E}$ -Phosphan-Addukten ($\text{E} = \text{B, Ga}$) mit $\text{BH}_3 \cdot \text{NHC}^{\text{Me}}$.

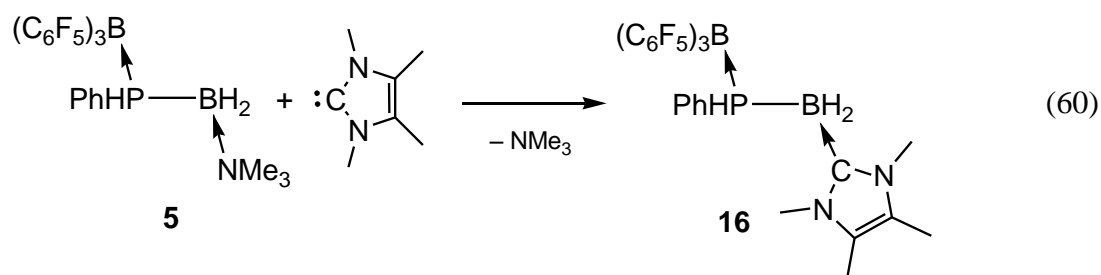
Ein anderes Reaktionsverhalten zeigt die Umsetzung von $\text{BH}_3 \cdot \text{NHC}^{\text{Me}}$ mit den $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ -Phosphan-Addukten $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B} \cdot \text{PH}_2\text{R}$ ($\text{R} = \text{H, Ph}$; **3**: $\text{R} = \text{Cp}^*$ (**3**)), hier kommt es zur Bildung der ionischen, öligen Verbindungen **11 – 13** der Zusammensetzung $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}][\text{RPH}_2\text{BH}_2 \cdot \text{NHC}^{\text{Me}}]$ (siehe Schema 9; **11**: $\text{R} = \text{H}$, **12**: $\text{R} = \text{Ph}$, **13**: $\text{R} = \text{Cp}^*$). **11 – 13** wurden spektroskopisch charakterisiert. Die viskosen, farblosen Flüssigkeiten sind nicht mit Toluol mischbar, aber gut löslich in CH_2Cl_2 und polaren Lösungsmitteln. Hinweise auf einen möglichen Bildungsweg geben quantenchemische Rechnungen.

Somit zeigt nicht nur die Lewis-Base sondern auch die Lewis-Säure einen deutlichen Einfluss auf das Reaktionsverhalten.

Die Verbindungen $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}][\text{PH}_2(\text{BH}_2 \cdot \text{NHC}^{\text{Me}})_2]^+$ und $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}][\text{PHCp}^*(\text{BH}_2 \cdot \text{NHC}^{\text{Me}})_2]^+$ konnten gezielt aus **11** oder **13** durch Umsetzung mit $\text{BH}_3 \cdot \text{NHC}^{\text{Me}}$ dargestellt werden (Gl. (59)).



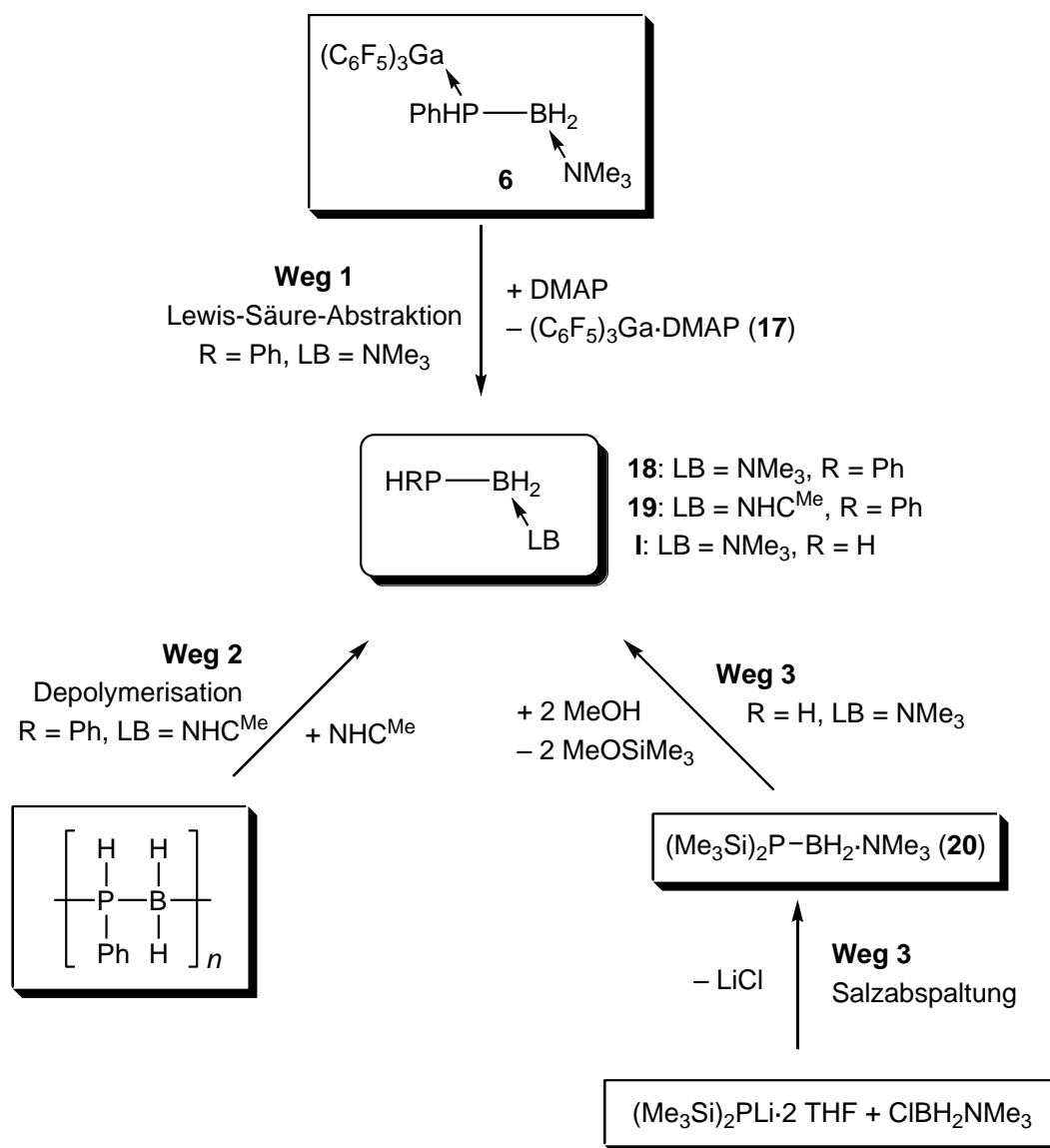
Um trotzdem LS/LB-stabilisierte Phosphanylborane mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ als Lewis-Säure und NHC^{Me} als Lewis-Base darstellen zu können, wurde ein anderer Reaktionsweg gewählt. Die Substitution der NMe_3 -Base aus **5** durch die stöchiometrische Umsetzung mit NHC^{Me} , führte zum LS/LB-stabilisierten Phosphanylboran **16** (Gl. (60)).



16 zeigt im Festkörper eine *gauche*-Konformation in der die Lewis-Säure und Lewis-Base synclinal stehen, während man in der Festkörperstruktur der Verbindung $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PPhHBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ (**8**) eine *anti*-Konformation mit antiperiplanarer Anordnung von Lewis-Säure und -Base findet.

6.3 Darstellung monomerer, Lewis-Base-stabilsierter Pentelylborane

Zur Synthese monomerer, nur durch eine Lewis-Base stabilsierter Phosphanylborane wurden drei unterschiedliche Synthesestrategien untersucht (Schema 10). Der erste Syntheseweg geht von dem LS/LB-stabilisierten Phosphanylboran **6** aus, dessen Lewis-Säure $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ durch Zugabe eines Äquivalentes DMAP (Dimethylaminopyridin) abgespalten wird (**Weg 1**, Schema 10). Die entstandene Verbindung $\text{PPhHBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**18**) wurde spektroskopisch charakterisiert. Das bei der Lewis-Säure-Abstraktion gebildete $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{DMAP}$ -Addukt (**17**) wurde separat synthetisiert, um dessen Bildung während der Reaktion anhand der ^1H -NMR-Spektren nachweisen zu können.



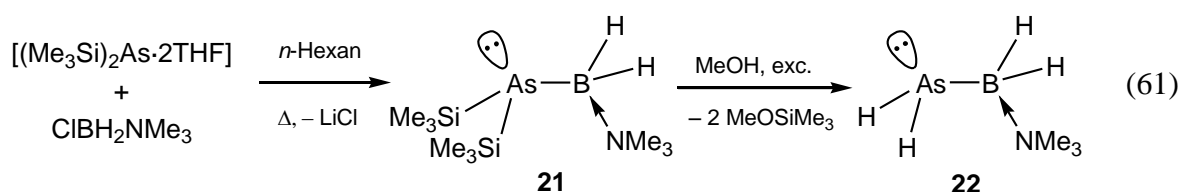
Schema 10: Darstellungswege von Lewis-Base-stabilisierten Phosphanylboranen.

Ein zweiter Syntheseweg geht von dem von *Manners* dargestellten phenylsubstituierten Phosphanylboran-Polymer $[PPhH-BH_2]_n$ aus.^[79] Die Zugabe stöchiometrischer Mengen NHC^{Me} führt in einer Depolymerisationsreaktion in siedendem THF zur Bildung des NHC^{Me} -stabilisierten phenylsubstituierten Phosphanylborans $PPhHBH_2 \cdot NHC^{Me}$ (**19**) (**Weg 2**, Schema 10). **19** wurde spektroskopisch charakterisiert, es konnten bislang aber keine geeigneten Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

Schließlich gelang die Darstellung der Verbindung $PH_2BH_2 \cdot NMe_3$ (**I**) mittels einer Salzmetathesereaktion. Die Reaktion zwischen $[LiP(SiMe_3)_2 \cdot 2 THF]$ und $ClBH_2 \cdot NMe_3$ führt zur Bildung des NMe_3 -stabilisierten, silylierten Phosphanylborans $(Me_3Si)_2PBH_2 \cdot NMe_3$ (**20**), welches in einem weiteren Schritt zu $PH_2BH_2 \cdot NMe_3$ (**I**) methanolysiert wird (**Weg 3**, Schema 10). Bislang war **I** nur durch die Reaktion von $[(CO)_5W \cdot PH_2BH_2 \cdot NMe_3]$ mit

Trimethylphosphit unter photolytischen Bedingungen darstellbar.^[114] Die neu entwickelte Syntheseroute (**Weg 3**) vermeidet die Verwendung der teuren Lewis-Säure $W(CO)_5$ und des giftigen $P(OMe)_3$. Außerdem kann **I** nun erstmals in großen Mengen synthetisiert werden.

Die Salzmetathese konnte auch bei der Darstellung der ersten wasserstoffs substituierten, Lewis-Base-stabilisierten Arsanylboranverbindung $AsH_2BH_2 \cdot NMe_3$ (**22**) erfolgreich verwendet werden. Bei der Reaktion von $[LiAs(SiMe_3)_2 \cdot 2 THF]$ mit $ClBH_2 \cdot NMe_3$ wird eine Arsen-Bor-Bindung geknüpft und man erhält das Arsanylboran $(Me_3Si)_2AsBH_2 \cdot NMe_3$ (**21**) (Gl. (61)).

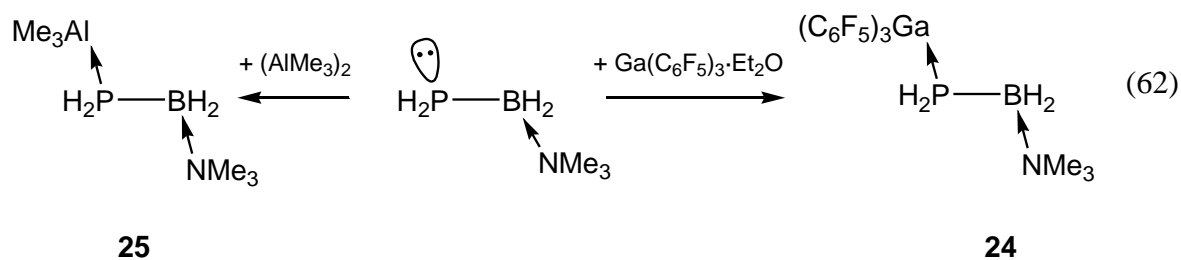


Anschließend gewinnt man durch Methanolyse von Verbindung **21** das wasserstoffs substituierte NMe_3 -stabilisierte Arsanylboran $AsH_2BH_2 \cdot NMe_3$ (**22**) in guten Ausbeuten durch fraktionierte Kondensation aus der Reaktionslösung. Diese Verbindung stellt die erste wasserstoffs substituierte Arsanylboranverbindung dar, die durch eine Lewis-Base stabilisiert wird. **21** und **22** konnten vollständig spektroskopisch und strukturell charakterisiert werden.

6.4 Umsetzungen ausgehend von $E'PH_2BH_2 \cdot NMe_3$ ($E' = P, 22$: $E' = As$)

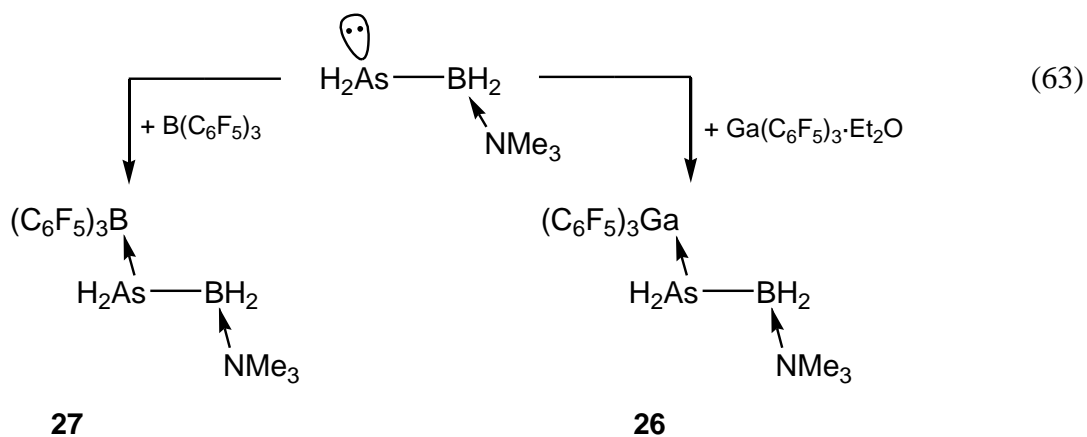
Es konnten neue LS/LB-stabilisierte Pentelborane durch Umsetzung von $E'H_2BH_2 \cdot NMe_3$ ($E' = P, As$) mit Lewis-Säuren der Hauptgruppenelemente synthetisiert werden.

Ausgehend von $PH_2BH_2 \cdot NMe_3$ wurden die Verbindungen **24** und **25** dargestellt, die über den Syntheseweg der Salzeliminierung nicht darstellbar sind (Gl. (62)).



Die Nucleophilie des freien Elektronenpaares am Arsenatom in **22** wurde genutzt, um **22** an die Lewis-Säuren $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ bzw. $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zu koordinieren.

Auf diesem Wege konnten die Verbindungen $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{AsH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**26**) und $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{AsH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**27**) erhalten und vollständig charakterisiert werden. (Gl. (63)).



7 Anhang

7.1 Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen

Die quantenchemischen Berechnungen wurden im Rahmen eines gemeinsamen Projektes von Dr. Alexey Y. Timoshkin (Universität St. Petersburg, 198504 St. Petersburg, Russland) durchgeführt. Die DFT-Rechnung erfolgte gemäß B3LYP/6-31G-Niveau.

7.2 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Soweit nicht gesondert angegeben, haben die im Text verwendeten allgemeinen Abkürzungen folgende Bedeutung:

Δ	Thermische Energie	
Å	Angström [$1 \cdot 10^{-10}$ m]	
Ac	Acetyl	-C(O)Me
<i>i</i> -Bu	<i>iso</i> -Butyl	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl	-C(CH ₃) ₃
Cp	Cyclopentadienyl	-C ₅ H ₅ ⁻
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl	-C ₅ (CH ₃) ₅
Cp'	Tetramethylcyclopentadienyl	-C(CH ₃) ₄ H
Cy	Cyclohexyl	-C ₆ H ₁₁
DMAP	Dimethylaminopyridyl	-NC ₅ H ₄ N(CH ₃) ₂
DME	1,2-Dimethoxyethan	
E	Triel: B, Ga	
E'	Pentel: P, As	
Et	Ethyl	-CH ₂ CH ₃
EE	Essigsäureethylester, Ethylacetat	C ₄ H ₈ O ₂
exc.	Überschuss	
Hz	Hertz	

IR	Infrarot	
LB	Lewis-Base	
LS	Lewis-Säure	
M	Metall	
Me	Methyl	-CH ₃
MeCN	Acetonitril, Ethannitril	C ₂ H ₃ N
Mes	Mesityl	2,4,6-Trimethylphenyl-Gruppe
NHC ^{Me}	<i>N</i> -Methylimidazol	1,3,4,5-Tetramethyl-2-imidazolylden
NMR	Kernmagnetische Resonanz	
Ph	Phenyl	-C ₆ H ₅
pm	Picometer [1·10 ⁻¹² m]	
ppm	parts per million	
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl	-CH(CH ₃) ₂
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl	-C(CH ₃) ₃
R	Organischer Rest	
RT	Raumtemperatur	
Sdp	Siedepunkt	
THF	Tetrahydrofuran	
X	Halogen	

7.3 Indizierung von NMR-Spektren

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
quin	Quintett
m	Multiplett
br	breit

Die obigen Abkürzungen wurden auch in Kombination verwendet, so bedeutet z. B. „dt“ Dublett von Triplets.

7.4 Indizierung von IR- Spektren

w	schwach
m	mittel
s	stark
vs	sehr stark
sh	Schulter

7.5 Verzeichnis der Verbindungen

1	$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PPhH}_2$
2	$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PCp}^*\text{H}_2$
3	$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{PCp}^*\text{H}_2$
4	$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{OPCp}^*\text{H}_2$
5	$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{PPhHBH}_2\cdot\text{NMe}_3$
6	$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PPhHBH}_2\cdot\text{NMe}_3$
7	$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PCp}^*\text{HBH}_2\cdot\text{NMe}_3$
8	$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PPhHBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$
9	$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PCp}^*\text{HBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$
10	$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}(\mu\text{-H})\text{BH}_2\text{NHC}^{\text{Me}}$
11	$[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^- [\text{PH}_3\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}]^+$
12	$[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^- [\text{PH}_2\text{PhBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}]^+$
13	$[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^- [\text{PH}_2\text{Cp}^*\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}]^+$
14	$[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^- [\text{PH}_2(\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}})_2]^+$
15	$[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BH}]^- [\text{PHCp}^*(\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}})_2]^+$
16	$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{PPhHBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$
17	$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{DMAP}$
18	$\text{PPhHBH}_2\cdot\text{NMe}_3$
19	$\text{PPhHBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$
20	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{PBH}_2\cdot\text{NMe}_3$

21	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{AsBH}_2\cdot\text{NMe}_3$
22	$\text{AsH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$
23	$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PH}_3$
24	$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$
25	$\text{Me}_3\text{Al}\cdot\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$
26	$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga}\cdot\text{AsH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$
27	$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{AsH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$

8 Literaturverzeichnis

- [1] M. Felderhoff, C. Weidenthaler, R. v. Helmholt, U. Eberle, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 2643.
- [2] K. M. Thomas, *Catalysis today* **2007**, 120, 389.
- [3] <http://diebrennstoffzelle.de>.
- [4] J. -M. Denis, H. Forintos, H. Szelke, L. Toupet, T. -N. Pham, P. -J. Madec, A. -C. Gaumont, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **2003**, 1, 54
- [5] C. A. Jaska, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9776.
- [6] T. J. Clark, K. Lee, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 8634.
- [7] G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1880.
- [8] G. C. Welch, R. R. SanJuan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2007**, 314, 1124.
- [9] A. C. Jones, P. O'Brien, *CVD of Compound Semiconductors: Precursors Synthesis, Development and Applications*, VHC, Weinheim, Germany, **1996**.
- [10] A. H. Cowley, R. A. Jones, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1235.
- [11] F. Maury, *Adv. Mater.* **1991**, 3, 542.
- [12] R. L. Wells, W. L. Gladfelter, *J. Cluster Sci.* **1997**, 8, 217.
- [13] A. H. Cowley, R. A. Jones, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1235.
- [14] R. T. Paine, H. Nöth, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 343.
- [15] P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3463.
- [16] X. Feng, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4615.
- [17] M. A. Petrie, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1737.
- [18] N. Davidson, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 316.
- [19] A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, J. L. Atwood, S. G. Scott, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 102, 1504.
- [20] M. Driess, S. Kuntz, K. Merz, H. Pritzkow, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1628.
- [21] J. F. Janik, R. L. Wells, P. S. White, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3561.
- [22] E. E. Foos, R. J. Jouet, R. L. Wells, A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 582, 45.
- [23] C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 225.
- [24] C. Üffing, C. v. Hänisch, H.-J. Schnöckel, *ZAAC* **2000**, 626, 1557.
- [25] C. v. Hänisch, C. Üffing, M. A. Junker, A. Ecker, B. O. Kneisel, H.-J. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 3003.
- [26] A. Haaland, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 992.
- [27] A. Y. Timoshkin, A. V. Suvorov, H. F. Bettinger, H. F. SchaeferIII, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5687.
- [28] S. G. Shore, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 8.
- [29] R. W. Rudolph, R. W. Parry, C. F. Farran, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 723.
- [30] F. Baitalow, J. Baumann, G. Wolf, K. Jaenicke-Rößler, G. Leitner, *Thermochim. Acta* **2002**, 391, 159.
- [31] T. L. Allen, A. C. Scheiner, H. F. Schäfer, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1930.
- [32] T. L. Allen, W. H. Fink, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1703.
- [33] D. C. Pestana, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8426.
- [34] M. A. Petrie, M. M. Olmstead, H. Hope, R. A. Bartlett, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3221.

- [35] K. Knabel, I. Krossing, H. Nöth, H. Schwenk-Kirchner, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1095.
- [36] D. Dou, G. L. Wood, E. N. Duesler, R. T. Paine, H. Nöth, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1695.
- [37] D. A. Atwood, L. Contreras, A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, *Organometallics* **1993**, *12*, 17.
- [38] D. A. Atwood, A. H. Cowley, P. R. Harris, R. A. Jones, S. U. Koschmieder, C. M. Nunn, *J. Organomet. Chem* **1993**, *449*, 61.
- [39] R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, X. Feng, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1306.
- [40] C. v. Hänisch, *ZAAC* **2001**, 627, 68.
- [41] M. Driess, S. Kuntz, C. Monsé, K. Merz, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4343.
- [42] H. Hope, D. C. Pestana, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 726.
- [43] R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 791.
- [44] A. Stock, E. Pohland, *Ber. dt. chem. Ges.* **1926**, *59*, 2215.
- [45] K. M. Waggoner, H. Hope, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1699.
- [46] R. H. V. Dias, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1270.
- [47] U. Vogel, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 4409.
- [48] U. Vogel, A. Y. Timoshkin, K.-C. Schwan, M. Bodensteiner, M. Scheer, *J. Organomet. Chem* **2006**, *691*, 4556.
- [49] U. Vogel, P. Hoemensch, K.-C. Schwan, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 515.
- [50] U. Vogel, Dissertation, Universität Karlsruhe **2001**.
- [51] A. Adolf, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, **2003**.
- [52] J. L. W. Pohlmann, F. E. Brinckmann, *Z. Naturforsch. Teil B*, **1965**, *20*, 5.
- [53] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, Z. Dao-Hong, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1991**, 7
- [54] K. Bourumeau, A.-C. Gaumont, J.-M. Denis, *J. Organomet. Chem* **1997**, *529*, 205.
- [55] P. Jutzi, H. Saleske, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 222.
- [56] N. C. Norman, N. L. Pickett, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 27.
- [57] J. C. Carter, G. Jugie, R. Enjalbert, J. Galy, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1248.
- [58] J. L. Atwood, F. R. Bennett, F. M. Elms, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, K. D. Robinson, D. J. Young, *Inorg. Chem. Commun.* **1992**, *31*, 2673.
- [59] J. C. Collings, K. P. Roscoe, R. L. Thomas, A. S. Batsanov, L. M. Stimson, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 1410.
- [60] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885.
- [61] J. H. Williams, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 593.
- [62] P. Jutzi, H. Saleske, D. Nadler, *J. Organomet. Chem* **1976**, *118*, C8.
- [63] C. Aubauer, G. Engelhardt, T. Klapötke, H. Nöth, A. Schulz, M. Warchhold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *10*, 2245.
- [64] M. S. Lube, R. L. Wells, P. S. White, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5007.
- [65] D. L. Black, R. C. Taylor, *Acta Cryst.* **1974**, *B31*, 1116.
- [66] E. W. Wartenberg, J. Goubeau, *ZAAC* **1964**, 329, 269.
- [67] F. Schindler, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 3655.
- [68] K. Ludovici, W. Tyrra, D. Naumann, *J. Organomet. Chem* **1992**, *441*, 363.
- [69] M. A. Beckett, D. S. Brassington, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 530.
- [70] M. A. Beckett, D. S. Brassington, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 1768.
- [71] G. E. Ryschkewitsch, J. W. Wiggins, *Inorg. Synth.*, **1970**, *12*, 116.

- [72] R. A. Fischer, B. Buchnin, Ch. Gemel, T. Cadenbach, R. Schmid, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1091.
- [73] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, *Organometallics* **1992**, *11*, 3920.
- [74] W. Klyne, V. Prelog, *Experientia* **1960**, *16*, 521.
- [75] M. B. Coolidge, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1704.
- [76] H. Dorn, R. A. Singh, J. A. Massey, J. M. Nelson, C. A. Jaska, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6669.
- [77] S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 1804.
- [78] S. Geller, R. E. Hughes, J. L. Hoard, *Acta Cryst.* **1951**, *4*, 380.
- [79] R. A. Singh, H. Dorn, J. A. Massey, J. M. Nelson, C. A. Jaska, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6669.
- [80] R. L. Harlow, A. J. Arduengo III, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [81] W. A. Herrmann, Ch. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256.
- [82] G. Bertrand, D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.
- [83] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, J. Kreutzberg, R. Boese, A. H. Maulitz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2041.
- [84] M. D. Francis, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, C. Jones, N. A. Smithies, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3249.
- [85] C. D. Abernethy, M. L. Cole, C. Jones, *Organometallics* **2000**, *19*, 4852.
- [86] H. V. R. Dias, A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530.
- [87] N. Kuhn, J. Fahl, R. Fawzi, C. Maichle-Mößmer, M. Steinmann, *Z. Naturforsch. Teil B.* **1998**, *53*, 720.
- [88] A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530.
- [89] B. Singaram, T. E. Cole, H. C. Brown, *Organometallics* **1984**, *3*, 774.
- [90] D. O'Hare, J. S. Foord, T. C. M. Page, T. J. Whitaker, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1991**, 1445.
- [91] P. v. d. Sluis, A. L. Spek, *Acta Cryst.* **1990**, *A46*, 194.
- [92] F. Thomas, S. Schulz, M. Nieger, K. Nättinen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1915.
- [93] M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.* **1962**, 452.
- [94] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.
- [95] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 101*, de Gruyter & Co, Berlin, **1995**.
- [96] D. J. Parks, W. E. Piers, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1998**, *17*, 5492.
- [97] A. J. Downs, S. Parsons, C. R. Pulham, P. F. Souter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 890.
- [98] A. J. Downs, T. M. Greene, E. Johnsen, P. T. Brain, C. A. Morrison, S. Parsons, C. R. Pulham, D. W. H. Rankin, K. Aarset, I. M. Mills, E. M. Page, D. A. Rice, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3483.
- [99] S. Konietzny, H. Fleischer, S. Parsons, C. R. Pulham, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, *3*, 304.
- [100] W. E. Piers, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 345.
- [101] D. Naumann, W. Tyrre, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 47.
- [102] H. J. Frohn, S. Jakobs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 625.
- [103] N. Metzler, M. Denk, *Chem. Comm.* **1996**, *23*, 2657.
- [104] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015.
- [105] N. Millot, C. C. Santini, B. Fenet, J. M. Basset, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *12*, 3328.
- [106] K.-C. Schwan, Dissertation, Universität Regensburg, **2006**.
- [107] B. T. Pennington, M. A. Chiusano, D. J. Dye, W. D. Martin, D. R. Martin, *J. Inorg. nucl. Chem.* **1978**, *40*, 389.

- [108] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1375.
- [109] D. C. Bradley, I. S. Harding, A. D. Keefe, M. Motevalli, D. H. Zeng, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3931.
- [110] S. C. Bourke, W. E. Piers, K. D. Conroy, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 5016.
- [111] Y. Yamamoto, T. Koizumi, K. Katagiri, Y. Furuya, H. Danjo, T. Imamoto, K. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 6103.
- [112] Die DTF Berechnungen wurden mit Hilfe des Programms Gaussian 98 durchgeführt (Gaussian 98 (Revision A.1): M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Milliam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomberts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. A. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA 1998). das B3LYP Funftional (A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785) wurde zusammen mit Standard 6-31G* Basissätzen für H-, C-, N-, B-, und P-Atome verwendet. Alle Strukturen wurden voll optimiert mit nachfolgender Frequenzanalyse und entsprechen dem Minimum auf der Fläche der potentiellen Energie.
- [113] W. E. Piers, S. C. Bourke, K. D. Conroy, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 5016.
- [114] K. -C. Schwan, A. Y. Timoshkin, M. Zabel, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4900.
- [115] M. J. G. Lesley, A. Woodward, N. J. Taylor, T. B. Marder, I. Cazenobe, I. Ledoux, J. Zyss, A. Thornton, D. W. Bruce, A. K. Kakkar, *Chem. mater.* **1998**, *10*, 1355.
- [116] F. Thomas, T. Bauer, S. Schulz, M. Nieger, *ZAAC* **2003**, 629, 2018.
- [117] A. R. Cowley, A. J. Downs, H. -J. Himmel, S. Marchant, S. Parsons, J. A. Yeoman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2005**, 1591.
- [118] U. Ohms, H. Guth, *Z. Kristallogr.* **1984**, *166*, 213.
- [119] F. Thomas, S. Schulz, M. Nieger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *1*, 161.
- [120] E. Fluck, H. Bürger, U. Goetze, *Z. Naturforsch. B.* **1967**, *22*, 912.
- [121] F. G. A. Stone, A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 386.
- [122] R. Goetze, H. Nöth, *Z. Naturforsch. B.* **1975**, *30*, 875.
- [123] G. E. Coates, J. G. Livingstone, *J. Chem. Soc.* **1961**, 1000.
- [124] M. A. Mardones, A. H. Cowley, L. Contreras, R. A. Jones, C. J. Carrano, *J. Organomet. Chem* **1993**, 455, C1.
- [125] W. Becker, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1962.
- [126] M. A. Petrie, S. C. Shoner, H. V. R. Dias, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1033.
- [127] M. S. Lube, R. J. Jouet, R. L. Wells, P. S. White, V. G. Young, Jr, *main group chem.* **1997**, *2*, 89.
- [128] W. K. Holley, R. L. Wells, S. Shafieezad, A. T. McPhail, C. G. Pitt, *J. Organomet. Chem* **1990**, *381*, 15.
- [129] M. Sommer, W. Carrillo-Cabrera, K. Peters, H. G. v. Schnering, *ZAAC* **2000**, 626, 897.
- [130] R. D. Baechler, J. P. Casey, R. J. Cook, G. H. Senkler, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2859.
- [131] R. D. Baechler, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4758.
- [132] A. Adolf, M. Zabel, M. Scheer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *15*, 2136.
- [133] B. S. A. Jorge L. Laboy, *J. Mol. Struct.* **1993**, *300*, 351.

- [134] L. K. Krannich, C. L. Watkins, S. J. Schauer, C. H. Lake, *Organometallics* **1996**, *15*, 3980.
- [135] L. Weber, M. H. Scheffer, H.-G. Stammer, A. Stammer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1607.
- [136] D. A. Atwood, A. H. Cowley, R. A. Jones, R. J. Powell, C. M. Nunn, *Organometallics* **1996**, *15*, 2657.
- [137] R. L. Wells, W. K. Holley, S. Shafieezad, A. T. McPhail, C. G. Pitt, *J. Organomet. Chem* **1990**, *381*, 15.
- [138] W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele, G. Brauer, (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Vol. III, 3. Auflage*, 1799ff, Enke Verlag, Stuttgart, **1981**.
- [139] <http://www.shef.ac.uk/chemistry/chemputer/isotopes.html>.
- [140] P. Jutzi, H. Saleske, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 222.
- [141] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561.
- [142] G. Fritz, W. Hölderich, *ZAAC* **1976**, *422*, 104.
- [143] G. Becker, G. Gutekunst, H. J. Wessely, *ZAAC* **1980**, *462*, 113.
- [144] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Cryst.* **1993**, *26*, 343.
- [145] G. Sheldrick, in „*SHELXS-97 - A Program for the Solution of Crystal Structures*“, Göttingen, **1986**.
- [146] G. Sheldrick, in „*SHELXL-97 - A Program for the Refinement of Crystal Structures*“, Göttingen, **1997**.
- [147] D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Cryst.* **1968**, *24A*, 321.
- [148] P. Debye, *Ann. Phys.* **1913**, *43*, 49.
- [149] I. Waller, *Ann. Phys.* **1927**, *81*, 154.
- [150] E. Keller, in „*SCHAKAL99 - A Fortran Program for Graphical Representation of Molecular Graphics*“, Universität Freiburg, (<http://www.krist.uni-freiburg.de/ki/Mitarbeiter/Keller/schakal.html>). **1997**.

Danken möchte ich an dieser Stelle

- Meinem Doktorvater Prof. M. Scheer für die interessante Aufgabenstellung und die umfassende Unterstützung dieser Arbeit.
- Den Mitarbeitern des Lehrstuhls für das angenehme Arbeitsklima und die Hilfsbereitschaft in allen Bereichen.
- Den analytischen Abteilungen in Regensburg und Karlsruhe, insbesondere der NMR-Abteilung der Universität Regensburg (Herr Dr. Burgemeister, Herr Kastner, Frau Schramm und Frau Stühler) sowie Herrn Dr. Manfred Zabel, der in wirklich jedem Zustand für kristallographische Probleme ansprechbar ist. Weiterhin möchte ich der massenspektrometrischen Abteilung der Uni Regensburg danken (Herrn Kiermaier und Herrn Söllner) und Frau Stempfhuber aus der kristallographischen Abteilung.
- Besonderer Dank gilt den Glasbläsern beider Universitäten sowie den Werkstätten.
- Dr. Alexey Y. Timoshkin für die quantenchemischen Rechnungen und die lustigen Abende.
- Den Mitarbeitern Karin Kilgert (ohne dich bricht der Laden zusammen!), Petra Lugauer, Barbara Treitinger, Lissi Ederer, Walter Meier, Manfred Muschiol (a Hundsarbeit), Frau Muschiol, Schotti (die Praktikumsseele) und Herrn Dr. Wachter für die Möglichkeit NMR-Spektren überhaupt erst aufzunehmen.
- Den Doktoren der Gemeinschaftspraxis Dr. Gabor Balázs, Dr. Laurence Gregoriades, Dr. Karl-Christian Schwan und Dr. Ulf Vogel für die klügste und familiärste WG in der ich je wohnte.
- Meinen lieben Labormitbewohnern Ulf, Kalle und Bodi (jedem sollte eine eigene Pumpe zugestehen!).
- Allen (Ex-)Mitgliedern des AK Scheer und AK Wachter für die wirklich geile Zeit und die vielen Grillfeste: Ulf, Gabor, Laurence, Kalle, Conny (Ehrenmitglied im Blondinenklub und extrem freigiebig), Thoms (für die Ziggis), Andrea, Miriam (um die Frauen mal hervorzuheben), Christian (Kuntzi), Hannes (ohne dich bricht auch alles zusammen!), Oime (fürs heimbringen), Welsch, Fabian, Bodi (der lang gebraucht hat, um seinen Spitznamen zu akzeptieren), Shining, Christian Eisenhut, Brian (alt + neu), dem infernalischen Trio Schwarz, „scho“ Biegerl und Pronold, sowie Roger, dem Organisator. Ebenso allen zeitweise (und immer mal wieder) Anwesenden wie: Nicolai, Sergei und Anton. Bessere Kollegen mit mehr sozialer Kompetenz kann man sich nicht wünschen!
- Christian, meinen einzigen Bürokollegen, dafür, dass er immer gut gelaunt ist (man glaubt es kaum) und die schöne „Schreibzeit“.
- Meiner Familie für die Unterstützung während meiner gesamten Studienzeit und ganz besonders meinen beiden Schwestern Alexandra und Anabel.

Besonders bedanke ich mich bei Ulf für die Liebe und Geduld