

Untersuchungen zur Funktionalisierung und Polymerisation monomerer Phosphanylborane

Dissertation
zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
der naturwissenschaftlichen Fakultät für
Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg



vorgelegt von

Andreas Stauber

aus Ösbühl

Regensburg 2014

Die vorliegende Arbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. M. Scheer.

Promotionsgesuch eingereicht am: 01.07.2014

Tag der mündlichen Prüfung: 01.08.2014

Vorsitzender: Prof. Dr. A. Vogler

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. M. Scheer

Prof. Dr. H. Brunner

Prof. Dr. F.-M. Matysik

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 oder indirekt übernommen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet.

Andreas Stauber

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2008 bis Juni 2014 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. Scheer am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg angefertigt.

Teile der Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

- C. Marquardt, C. Thoms, A. Stauber, G. Balázs, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3727-3730.

Meiner Mutter und meinem Vater gewidmet

1	Einleitung	1
1.1	Frustrierte Lewis-Säure/-Base-Paare	2
1.2	Monomere Verbindungen der Elemente der 13. und 15. Gruppe	6
1.2.1	Methoden zur Darstellung monomerer Elementverbindungen der 13. und 15. Gruppe	6
1.2.2	Strukturmotive monomerer 13/15-Verbindungen und deren Bindungsverhältnisse	10
1.3	Aggregierte Elementverbindungen der 13. und 15. Gruppe	14
1.3.1	Synthese und Strukturtypen oligomerer 13/15-Verbindungen	14
1.3.2	Polymere Verbindungen der Elemente der 13. und 15. Gruppe	21
2	Aufgabenstellung	25
3	Ergebnisse und Diskussion	26
3.1	Die thermische Polymerisation der Phosphanylborane $\text{PR}_2\text{BH}_2\cdot\text{LB}$ ($\text{R} = \text{H}$ (1), SiMe_3 (2))	26
3.1.1	Hintergrund und Motivation	26
3.1.2	Untersuchungen zur thermisch Polymerisation von $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$	27
3.1.2.1	Polymerisation von purem $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$	27
3.1.2.2	Thermische Polymerisation von $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ in verdünnter Lösung	35
3.1.2.3	Eigenschaften von $\text{PH}_2(\text{BH}_2\text{PH}_2)_n\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ 3	42
3.1.3	Darstellung von $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2[\text{BH}_2\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_n\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (6) und dessen Reaktionsverhalten gegenüber NHC^{Me}	47
3.2	Darstellung von Lewis-Base-stabilisierten Phosphanylboranen	
	$\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{LB}$ mit verschiedenen Hauptgruppen-Lewis-Basen	52
3.2.1	Umsetzungen von Boran-Lewis-Base-Addukten mit HCl	53
3.2.2	Die Reaktionen von $(\text{BH}_3)_n\cdot\text{LB}$ ($n = 1, 2$; $\text{LB} = \text{Lewis-Base}$) mit elementarem Iod	57
3.2.3	Die Reaktionen von $\text{KP}(\text{SiMe}_3)_2$ mit den Monoiodboran-Lewis-Base-Addukten $\text{IBH}_2\cdot\text{LB}$	68

3.2.3.1	Umsetzung der IBH ₂ -Addukte mit den schwachen Lewis-Basen SMe ₂ und Py mit KP(SiMe ₃) ₂	70
3.2.3.2	Synthese der Phosphanylborane (P(SiMe ₃) ₂ BH ₂) _n ·LB (n = 1: LB = NMe ₃ (2), NHC ^{dipp} (39), BenzNHC ^{DiPr} (40), PEt ₃ (41); n = 2: LB = DABCO (43)).....	73
3.2.3.3	Reaktion von KP(SiMe ₃) ₂ mit den IBH ₂ -Addukten der starken Lewis-Basen NHC ^{Me} , NHC ^{DiMe} und NHC ^{DiPr}	87
3.2.3.4	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	90
3.2.3.5	Darstellung des NHC ^{dipp} -stabilisierten Phosphanylborans 5 aus Verbindung 39	92
3.2.3.6	Die Reaktion von Verbindung 41 mit Methanol.....	97
3.2.4	Umsetzungen von IBH ₂ -Addukten mit NaPH ₂	99
3.2.4.1	Reaktion von NaPH ₂ und dem IBH ₂ -Addukt der schwachen Lewis-Base Pyridin.....	100
3.2.4.2	Synthese von PH ₂ BH ₂ ·NHC ^{dipp} (5) ausgehend von Natriumphosphanid.....	102
3.2.4.3	Umsetzung von NaPH ₂ mit dem IBH ₂ -Addukt der starken Lewis-Base NHC ^{Me}	103
3.2.5	Austausch der Lewis-Base von PH ₂ BH ₂ ·NMe ₃ (1).....	110
3.2.5.1	Umsetzung von PH ₂ BH ₂ ·NMe ₃ (1) mit Cl ₂ NHC ^{dipp}	111
3.2.5.2	Umsetzung von PH ₂ BH ₂ ·NMe ₃ (1) mit NHC ^{dipp}	113
3.2.5.3	Umsetzung von PH ₂ BH ₂ ·NMe ₃ (1) mit BenzNHC ^{DiPr}	122
3.2.5.4	Umsetzung von PH ₂ BH ₂ ·NMe ₃ (1) mit NHC ^{Me}	125
3.2.5.5	Umsetzung von PH ₂ BH ₂ ·NMe ₃ (1) mit PH ₂ ⁻	128
3.3	Darstellung funktionalisierter Phosphanylborane aus PH ₂ BH ₂ ·LB	132
3.3.1	Synthese von alkylsubstituierten Phosphoniumiodiden des Typs [RPH ₂ BH ₂ NMe ₃][I] (R = Me (53), Et (54), ⁿ Pr (55))	133
3.3.2	Darstellung von bis(boranyl)-substituierten Phosphoniumiodiden des Typs [LB·BH ₂ PR ₂ BH ₂ ·LB][I].....	142
3.3.2.1	Synthese von [NMe ₃ ·BH ₂ PH ₂ BH ₂ ·NMe ₃][I] (56)	142

3.3.2.2	Synthese von $[\text{LB}\cdot\text{BH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3][\text{I}]$ (LB = Py (57), PEt_3 (58), NHC^{dipp} (59)).....	146
3.3.2.3	Synthese von $[\text{PEt}_3\cdot\text{BH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{PEt}_3][\text{I}]$ (60).....	156
3.3.2.4	Synthese von $[\text{NHC}^{\text{dipp}}\cdot\text{BH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}}][\text{I}]$ (61).....	158
3.3.3	Das methylsubstituierte Phosphanylboran $\text{P}(\text{H})\text{MeBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (62).....	161
3.3.3.1	Synthese von $\text{P}(\text{H})\text{MeBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (62)	161
3.3.3.2	Umsetzung von $\text{P}(\text{H})\text{MeBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (62) mit Mel	166
3.3.3.3	Die thermische Polymerisation von 62 in Lösung	171
4	Experimentelles	184
4.1	Allgemeines	184
4.1.1	Arbeitstechnik	184
4.1.2	Charakterisierungsmethoden.....	184
4.2	Ausgangssubstanzen	185
4.3	Synthese von Boran-Lewis-Base-Addukten	185
4.3.1	Darstellung von $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{DiMe}}$ (13).....	185
4.3.2	Darstellung von $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ (14).....	186
4.3.3	Darstellung von $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{DiPr}}$ (15).....	187
4.3.4	Darstellung von $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}}$ (16)	187
4.3.5	Darstellung von $\text{BH}_3\cdot\text{BenzNHC}^{\text{DiPr}}$ (18).....	188
4.3.6	Darstellung von $\text{BH}_3\cdot\text{PEt}_3$ (19).....	188
4.4	Synthese von Monoiodboran-Lewis-Base-Addukten	189
4.4.1	Darstellung von $\text{IBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (23)	189
4.4.2	Darstellung von $\text{IBH}_2\cdot\text{Py}$ (25)	189
4.4.3	Darstellung von $\text{IBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ (27)	190
4.4.4	Darstellung von $\text{IBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}}$ (29).....	191
4.4.5	Darstellung von $\text{IBH}_2\cdot\text{BenzNHC}^{\text{DiPr}}$ (31).....	191
4.4.6	Darstellung von $\text{IBH}_2\cdot\text{PEt}_3$ (32)	192
4.4.7	Darstellung von $(\text{IBH}_2)_2\cdot\text{DABCO}$ (33).....	192

4.5	Darstellung von $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}}$ (39)	193
4.6	Darstellung von $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}}$ (5).....	194
4.7	Darstellung von $[\text{HP}(\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}})_3][\text{I}]$ (49).....	195
4.8	Darstellung von $[\text{PH}_2(\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}})_2]\text{-}[\text{B}_3\text{P}_3\text{H}_{11}(\text{BH}_2\text{PH}_2)_2]$ (51)	196
4.9	Darstellung von $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ (4).....	197
4.10	Darstellung von $[\text{MePH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3][\text{I}]$ (53)	198
4.11	Darstellung von $[\text{EtPH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3][\text{I}]$ (54).....	199
4.12	Darstellung von $[\text{}^n\text{PrPH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3][\text{I}]$ (55)	200
4.13	Darstellung von $[\text{NMe}_3\cdot\text{BH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3][\text{I}]$ (56)	200
4.14	Darstellung von $[\text{PEt}_3\cdot\text{BH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3][\text{I}]$ (60).....	201
4.15	Darstellung von $[\text{NHC}^{\text{dipp}}\cdot\text{BH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3][\text{I}]$ (59).....	202
4.16	Darstellung von $\text{P}(\text{H})\text{MeBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (62).....	203
4.17	Darstellung von $[\text{Me}_3\text{PBH}_2\text{NMe}_3][\text{I}]$ (63).....	204
4.18	Synthese von Polyphosphinoboranen	206
4.18.1	Darstellung von $[\text{PH}_2\text{BH}_2]_n$ (3).....	206
4.18.2	Darstellung von $[\text{P}(\text{H})\text{MeBH}_2]_n$ (64).....	206
5	Kristallstrukturuntersuchungen.....	209
5.1	Allgemeines	209
5.2	Kristallographische Daten	209
5.2.1	$\text{ClBH}_2\cdot\text{quin}$ (9).....	209
5.2.2	$\text{BisNHC}^{\text{Hex}}\cdot 2\text{HBr}$	210
5.2.3	$\text{BenzNHC}^{\text{DiPr}}$	211
5.2.4	$\text{BH}_3\cdot\text{BenzNHC}^{\text{DiPr}}$ (18).....	212
5.2.5	$\text{BH}_3\cdot\text{PEt}_3$ (19).....	212
5.2.6	$\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}}$ (39)	213
5.2.7	$\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\text{BH}_2\cdot\text{BenzNHC}^{\text{DiPr}}$ (40).....	214
5.2.8	$\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}}$ (5)	215
5.2.9	$[\text{PH}(\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}})_3][\text{I}]$ (49)	216

5.2.10	$[\text{PH}_2(\text{BH}_2 \cdot \text{NHC}^{\text{dipp}})_2][\text{B}_3\text{P}_3\text{H}_{11}(\text{BH}_2\text{PH}_2)_2]$ (51)	217
5.2.11	$\text{PH}_2\text{BH}_2 \cdot \text{NHC}^{\text{Me}}$ (4)	217
5.2.12	$[\text{MePH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3][\text{I}]$ (53)	218
5.2.13	$[\text{EtPH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3][\text{I}]$ (54)	219
5.2.14	$[\text{NMe}_3 \cdot \text{BH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2 \cdot \text{NMe}_3][\text{I}]$ (56)	220
5.2.15	$[\text{Py} \cdot \text{BH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2 \cdot \text{NMe}_3][\text{I}]$ (57)	221
5.2.16	$[\text{PEt}_3 \cdot \text{BH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2 \cdot \text{NMe}_3][\text{I}]$ (58)	222
5.2.17	$[\text{NHC}^{\text{dipp}} \cdot \text{BH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2 \cdot \text{NMe}_3][\text{I}]$ (59)	223
5.2.18	$[\text{Me}_3\text{PBH}_2\text{NMe}_3][\text{I}]$ (63)	224
6	Zusammenfassung	225
6.1	Variation der Lewis-Base in $\text{PH}_2\text{BH}_2 \cdot \text{LB}$	225
6.2	Ionische Phosphanylborane des Typs $[\text{R}_n\text{PH}_{3-n}\text{BH}_2 \cdot \text{LB}][\text{A}]$	229
6.3	$\text{P}(\text{H})\text{MeBH}_2 \cdot \text{NMe}_3$ (62): Darstellung und thermisch induzierte Polymerisation	231
7	Anhang	233
7.1	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	233
7.2	Indizierung von NMR-Spektren	235
7.3	Indizierung von IR-Spektren	235
7.4	Liste der nummerierten Verbindungen	235
7.5	Literaturverzeichnis	238

1 Einleitung

Über viele Jahre hinweg wurden Verbindungen der Elemente der 13. und 15. Gruppe, im Folgenden auch 13/15-Verbindungen genannt, wegen ihrer isoelektronischen Struktur zu Kohlenwasserstoffverbindungen untersucht.^[1] Dabei stand vor allem die Frage nach dem Charakter der chemischen Bindungen zwischen den Elementen der 13. und 15. Gruppe im Mittelpunkt.^[2] Weiterhin sind diese von großem wirtschaftlichem Interesse, da sie zur Darstellung von hochfesten und temperaturbeständigen Materialien,^[3] sowie in der Halbleitertechnologie Anwendung finden.^[4-7]

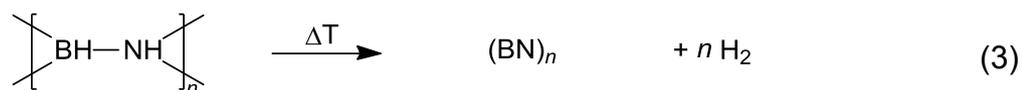
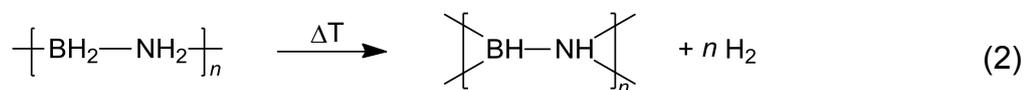
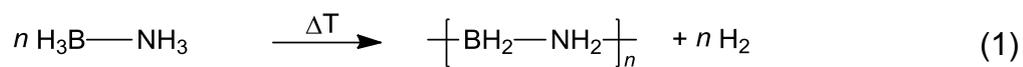
Heutzutage ist die Forschung auf dem Gebiet der Chemie von Verbindungen der Elemente der 13. und 15. Gruppe vor allem bezüglich ihrer potenziellen Verwendung in Wasserstoffspeichermaterialien von Interesse.

Dies begründet sich in der Tatsache, dass mit abnehmender Verfügbarkeit und damit zunehmender Kosten für fossile Brennstoffe alternative Energieträger enorm an Bedeutung gewinnen. Dabei ist insbesondere der Wasserstoff H_2 als Energielieferant in den Fokus des Interesses gerückt, da dieser im Vergleich zu fossilen Brennstoffen signifikante Vorteile besitzt. Neben der höchsten gravimetrischen Energiedichte (33.3 kWh/kg) aller chemischen Brennstoffe ermöglicht die Verwendung von Diwasserstoff eine klimaneutrale Energiebilanz, da zu dessen Erzeugung, durch Elektrolyse von Wasser, regenerative Energiequellen wie Solar-, Wind- und Wasserkraft eingesetzt werden können.^[8] Ferner entsteht bei der Verbrennung in einer Brennstoffzelle mit Luftsauerstoff als einziges Oxidationsprodukt Wasser, wodurch der Ausstoß jeglicher Treibhausgase (CO_2 , NO_x), Schwefeloxide und Ruß vermieden wird.^[9]

Ein großes Problem bei der Nutzung von H_2 ist dessen Speicherung, da dieser im gasförmigen Zustand eine Dichte von lediglich 90 g/m^3 und flüssiger Wasserstoff mit -252.8 °C einen sehr niedrigen Siedepunkt aufweist. Ansätze zum stationären Einsatz bzw. im Bereich des Nahverkehrs bieten die Lagerung in Drucktanks oder die Einlagerung in Metallen oder Legierungen. Zur mobilen Verwendung (Reichweiten $>500 \text{ km}$) sind diese Möglichkeiten auf Grund der geringen Kapazität pro Volumeneinheit bzw. der schwierigen Regeneration ungeeignet, weshalb hier die

Adsorption in hochporösen Materialien oder der Einsatz von chemisch gebundenem Wasserstoff aussichtsreiche Ansätze sind.

Elementverbindungen der 13. und 15. Gruppe der allgemeinen Formel $H_3E'-EH_3$ (E' = Element der Gruppe 15; E = Element der Gruppe 13) bieten hier interessante Möglichkeiten. Der bekannteste Vertreter ist der Ammoniak-Boran-Komplex $BH_3 \cdot NH_3$, der einen Wasserstoffanteil von 19.6 Gew.-% aufweist. Weiterhin ist dieser bei Raumtemperatur ein nicht entflammbarer/explosiver Feststoff, der beim Erwärmen Wasserstoff freisetzt (Gleichungen (1)-(3)).

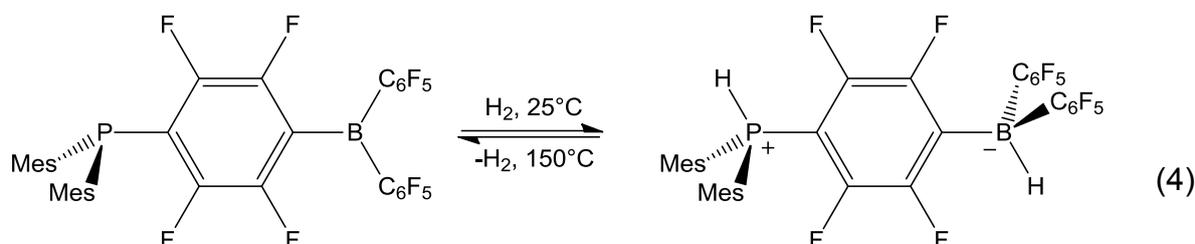


Während der Reaktion können neben Wasserstoff jedoch auch die ebenfalls flüchtigen Verbindungen Ammoniak und Borazin auftreten, die die Aktivität des Katalysators in der Brennstoffzelle herabsetzen und damit als Katalysatorgift wirken. Problematisch ist auch die Inhomogenität und thermodynamische Stabilität der gebildeten Produkte (vgl. Gleichung (3)), da eine Rückführung zum Ammoniak-Boran-Komplex zum Teil nur unter erheblichem Energieaufwand möglich ist.^[9]

1.1 Frustrierte Lewis-Säure/-Base-Paare

Auch die „frustrierten Lewis-Paare“ (FLPs) sind ein wichtiger und stetig wachsender Bereich in der Chemie der Elemente der 13. und 15. Gruppe. FLPs werden erhalten, wenn Lewis-Säuren und Lewis-Basen miteinander kombiniert werden, die sterisch so überfrachtet sind, dass die Bildung eines klassischen Donor-Akzeptor-Addukts nicht möglich ist. 1942 beschrieben *Brown et al.* das durch die Kombination der Lewis-Base 2,6-Lutidin mit der Lewis-Säure BMe_3 kein stabiles Addukt erhalten wird.^[10] Dabei verhindert die Repulsion zwischen den Methylgruppen des Borans und des Lutidins die Ausbildung einer Bindung zwischen den Bor- und Stickstoffatomen.

Daraufhin wurde zwar immer wieder über ungewöhnliche Reaktivitäten bei der Verwendung sterisch anspruchsvoller Amine, Phosphane und Borane berichtet,^[11-13] jedoch etablierte erst *D. W. Stephan* 2006 die Chemie und den Begriff der FLPs durch die reversible Aktivierung von H₂ an einem intramolekularen Phosphinoboran (Gleichung (4)).^[14]



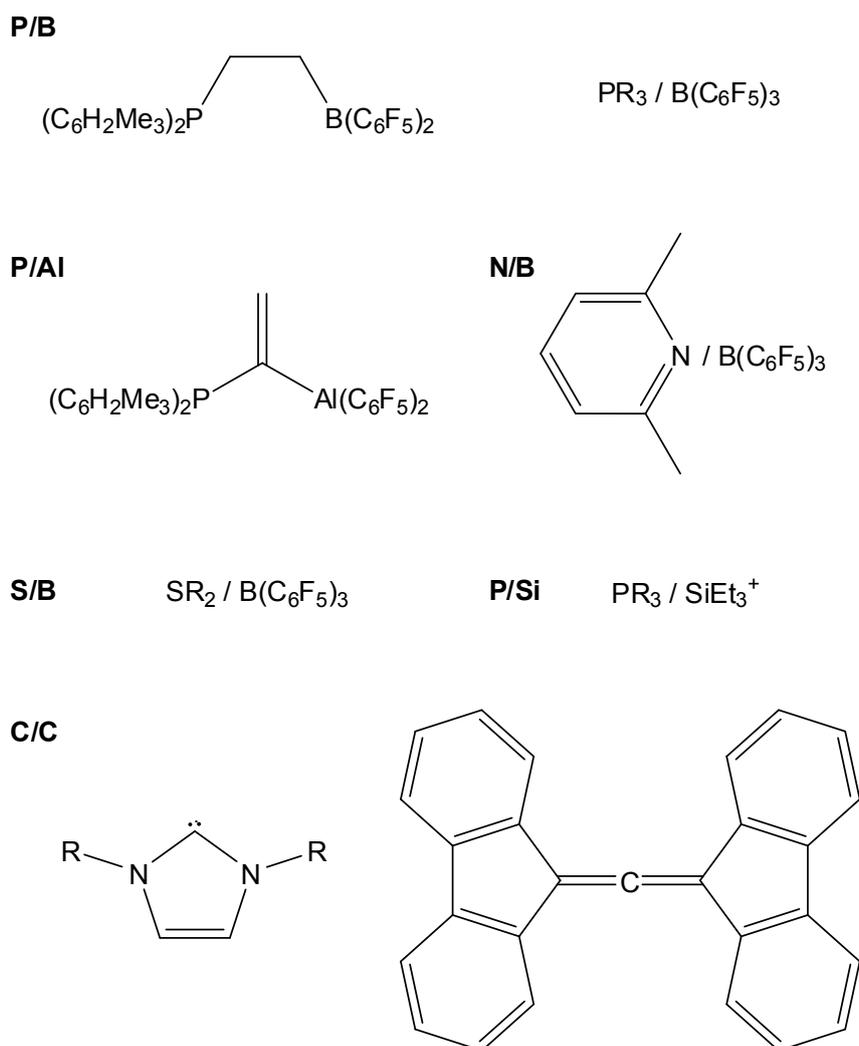
Mes: 2,4,6-trimethylphenyl

Seitdem wurde eine große Anzahl verschiedenster FLPs hergestellt und untersucht. Als Lewis-Basen kommen dabei bislang neben Carbenen,^[15] Thioethern^[16] und einem Metall-Hydrid^[17] vor allem Pentel-Verbindungen wie Amine und Phosphane zum Einsatz.^[14,18]

Die am häufigsten benutzten Lewis-Säuren in der Chemie der FLPs sind Verbindungen der Gruppe 13. So werden derzeit typischerweise Borane^[18,19] und zunehmend auch Alane als sehr starke Lewis-Säuren verwendet.^[18,19] Daneben lassen sich FLPs mit Kohlenstoff-,^[15] Silicium-,^[20] Phosphor(V)-^[21] und Zirconocen-basierten^[22] Lewis-Säuren verwirklichen.

Diese Elektronenpaar-Donatoren und -Akzeptoren lassen sich unter Berücksichtigung einiger Punkte fast beliebig zu FLPs kombinieren (Schema 1). Dabei werden 2 Gruppen von FLPs unterschieden, die inter- und die intramolekularen frustrierten Lewis-Paare. Vorteil der intermolekularen FLPs ist deren meist sehr einfache Darstellung, da nur geeignete Lewis-Säuren und -Basen, die zum Teil kommerziell erhältlich sind, kombiniert werden müssen. Die intramolekularen FLPs, deren Synthesen meist aufwendiger sind, bieten die Möglichkeit „Taschen“ zu gestalten, in denen die aktiven Zentren definierte Positionen zueinander einnehmen, wodurch die Selektivität erhöht wird. Entscheidend für die Aktivität gegenüber bestimmten Verbindungen sind die Lewis-Acidität und -Basizität, beziehungsweise deren Unterschied. Bei der Kombination

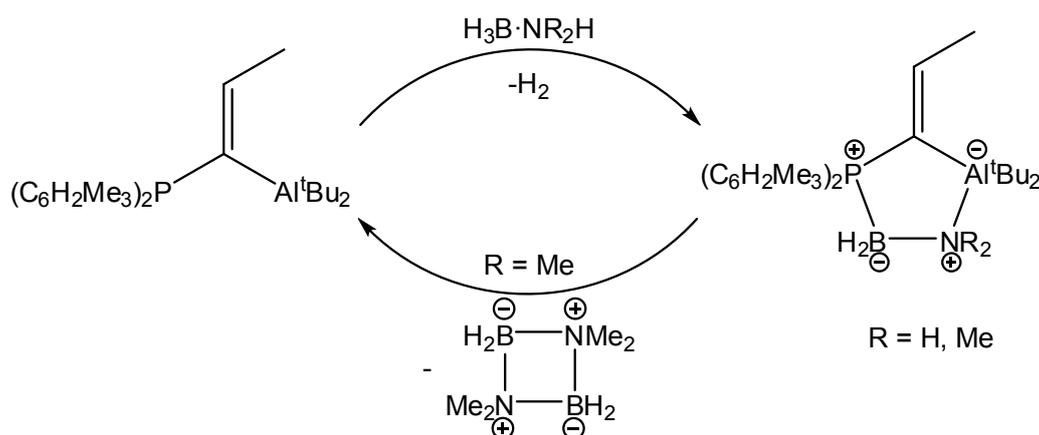
einer schwachen Lewis-Säure mit einer schwachen Lewis-Base kann ein Substrat nicht stark genug gebunden und somit aktiviert werden. Andererseits ist bei der Verwendung einer starken Säure und einer starken Base zwar die Reaktivität sehr hoch, jedoch ist dadurch die Bildung eines Additionsprodukts bevorzugt, welches kaum noch Folgereaktionen eingeht.



Schema 1: Beispiele für Lewis-Säuren/-Basen-Kombinationen die in FLPs verwendet werden.

Die Moleküle die von den unterschiedlichen FLPs bisher aktiviert werden können, sind neben dem bereits gezeigten Diwasserstoff (Gleichung (4))^[18] ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Alkene^[23] und Alkine,^[18] die Treibhausgase CO_2 ,^[21] NO ^[24] und N_2O ,^[25] sowie schwefelhaltige Verbindungen wie Disulfide,^[26] SO_2 ^[27] und Thionylchlorid.^[28] Auch die für die Synthese wichtige CH-Aktivierung gelingt in

einigen Fällen mit FLPs.^[29,30] Die Anwendung der FLPs in katalytischen Prozessen beschränkt sich bislang vor allem auf die Übertragung von H_2 ,^[31] Silanen^[32] und Metallhydriden.^[33] FLPs beschleunigen, wie alle Katalysatoren, die Hin- und Rückreaktion durch die Senkung der Aktivierungsbarriere. So gelang den Gruppen um *Uhl* und *Lammertsma* mit einem P/Al-basierten frustrierten Lewis-Paar die katalytische Dehydrokopplung von Dimethylaminboran (Schema 2).^[33]



Schema 2: Freisetzung von Wasserstoff aus Aminboran-Addukten durch ein FLP.

Rechnungen zeigen, dass dabei im ersten Schritt die Bildung des Phosphonium-Aluminats durch die heterolytische Spaltung einer N–H-Bindung begünstigt ist, während Übergangsmetall-katalysierte Dehydrierungsreaktionen von Aminboran-Addukten über eine B–H-Aktivierung verlaufen. Anschließend wird das Proton vom P-Atom auf ein hydridisches Wasserstoffatom des Borans übertragen, wodurch H_2 freigesetzt wird. Der Ringschluss erfolgt schließlich durch die Ausbildung einer Bindung zwischen Phosphor und Bor. Dieser Cyclus ist im Falle der dimethylsubstituierten Verbindung thermisch labil und regeneriert das FLP durch Dimerisierung des Aminoborans zu Cyclodiborazan.

Hier zeigt sich auch, dass Verbindungen der Elemente der 13. und 15. Gruppe trotz ihres isoelektronischen Aufbaus zu Kohlenwasserstoffen und daraus resultierenden strukturellen Gemeinsamkeiten, ein deutlich unterschiedliches Reaktionsverhalten aufweisen.

1.2 Monomere Verbindungen der Elemente der 13. und 15. Gruppe

1.2.1 Methoden zur Darstellung monomerer Elementverbindungen der 13. und 15. Gruppe

Die Lewis-Säure/-Base-Addukte der allgemeinen Formel $R'_3E'-ER_3$ (E' = Element der Gruppe 15; E = Element der Gruppe 13) sind die einfachsten monomeren 13/15-Verbindungen. Die Trielverbindungen ER_3 besitzen lediglich ein Elektronensextett. Durch die Koordination des freien Elektronenpaares des Pentelatoms in das unbesetzte p-Orbital kann die Edelgaskonfiguration erreicht werden, wodurch die Formung von Addukten durch das Ausbilden einer π -Bindung begünstigt wird.

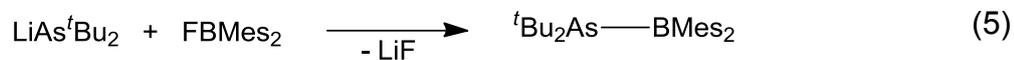
Die Pentelyltriellane $R'_2E'-ER_2$ besitzen hingegen σ -Bindungen, die abhängig von den Elementen E und E' und den verwendeten Resten durch verschiedene Synthesestrategien geknüpft werden können. Tabelle 1 zeigt eine aktuelle Übersicht möglicher Elementkombinationen in Verbindungen des Typs $R'_2E'-ER_2$.

Tabelle 1: Bislang bekannte (\checkmark) und nicht realisierbare (\otimes) Elementkombinationen in monomeren Pentelyltriellanen.

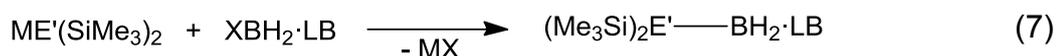
	N	P	As	Sb	Bi
B	\checkmark ^[34]	\checkmark ^[35]	\checkmark ^[36]	\checkmark ^[37]	\checkmark ^[37]
Al	\checkmark ^[38]	\checkmark ^[39]	\checkmark ^[40]	\checkmark ^[41]	\checkmark ^[42]
Ga	\checkmark ^[43]	\checkmark ^[39]	\checkmark ^[44]	\checkmark ^[45]	\otimes
In	\checkmark ^[46]	\checkmark ^[47]	\checkmark ^[48]	\otimes	\otimes
Tl	\checkmark ^[49]	\otimes	\otimes	\otimes	\otimes

Die am häufigsten angewendete Methode zur $E'-E$ -Bindungsknüpfung ist die Salzmetathese, bei der eine metallierte Gruppe 15-Verbindung mit einer halogenierten Gruppe 13-Verbindung zur Reaktion gebracht wird. Auf diese Weise wurden Verbindungen mit sterisch anspruchsvollen Resten, wie ${}^t\text{Bu}_2\text{As}-\text{BMes}_2$

(Gleichung (5))^[36] von *Cowley* und *Jones* oder $(\text{SiMe}_3)_2\text{N-In}^t\text{Bu}_2$ (Gleichung (6)),^[46] synthetisiert.



Durch Salzmetathese-Reaktionen können aber auch Monomere erzeugt werden, die durch elektronische Absättigung stabilisiert werden, wie die am eigenen Arbeitskreis dargestellten nur durch eine Lewis-Base-stabilisierten Pentelylboran-Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{E}'\text{-BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ ($\text{E}' = \text{P}, \text{As},^{[50]} \text{Sb}, \text{Bi}^{[37]}$) (Gleichung (7)). Durch die Verwendung von NMe_3 kann auf die sterische Abschirmung der reaktiven Zentren weitestgehend verzichtet werden, da das leere p-Orbital am Boratom durch die Koordination des Amins blockiert wird.



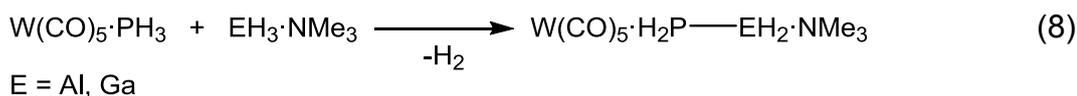
M: Li, K;

E': P, As, Sb, Bi;

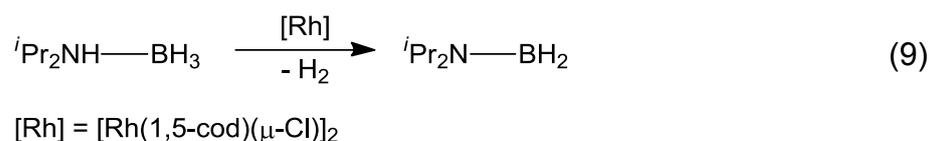
X: Cl, I;

LB: NMe_3 , NHC^{Me}

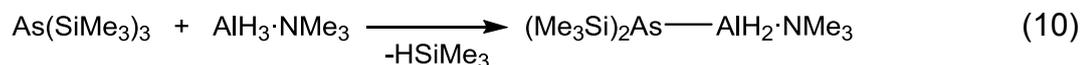
Mit steigender Ordnungszahl der Elemente der 13. Gruppe nimmt die Polarität der E–H-Bindung zu. Dies begünstigt die Wasserstoffeliminierung zwischen Gruppe 13-Hydriden und E'H-Verbindungen, die protische Wasserstoffatome besitzen. Durch die Umsetzung von $\text{W}(\text{CO})_5\cdot\text{PH}_3$ mit $\text{EH}_3\cdot\text{NMe}_3$ ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}$) konnten am eigenen Arbeitskreis die LS/LB-stabilisierten Stammverbindungen $\text{W}(\text{CO})_5\cdot\text{PH}_2\text{-EH}_2\cdot\text{NMe}_3$ ($\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}$) dargestellt werden (Gleichung (8)).^[39]



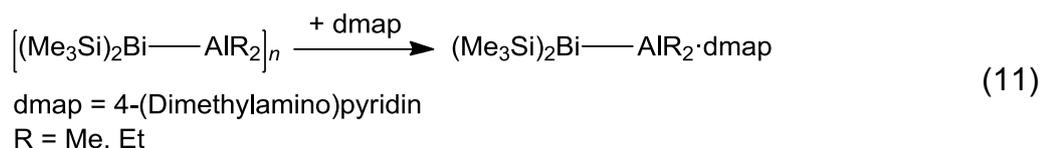
Die Gruppe um *Manners* konnte zeigen, dass es mit Hilfe von ÜM-Katalysatoren auch möglich ist eine Bindung zwischen Boranen und Aminen durch Dehydrokopplung bei milden Reaktionsbedingungen zu knüpfen (Gleichung (9)).^[34]



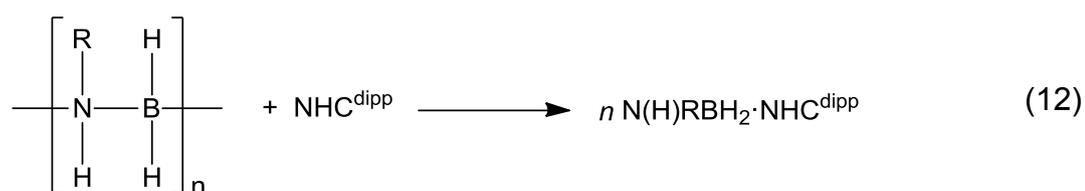
Wells et al. erhielten durch die Reaktion von $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$ mit $\text{AlH}_3\cdot\text{NMe}_3$ das durch ein Amin abgesättigte Arsanylalan $(\text{SiMe}_3)_2\text{As}-\text{AlH}_2\cdot\text{NMe}_3$ und zeigten so, dass auch die Abspaltung von Silanen zur Synthese monomerer 13/15-Verbindungen verwendet werden kann (Gleichung (10)).^[40]



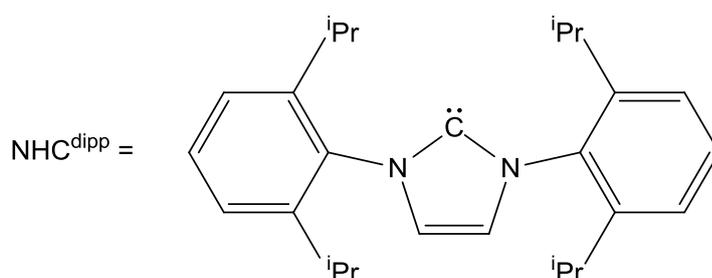
Eine letzte Möglichkeit zur Darstellung monomerer Elementverbindungen der 13. und 15. Gruppe ist die Spaltung von Oligomeren und Polymeren des Typs $[\text{E}'\text{R}'_2-\text{ER}_2]_n$ mit starken Lewis-Basen. Dabei wird je Wiederholungseinheit eine Bindung zwischen den Elementen der Gruppe 13 und 15 aufgebrochen und das entstehende Monomer durch die Koordination der Lewis-Base in das Akzeptororbital des Triels stabilisiert. Auf diese Weise wurden von *Schulz et al.* cyclische Oligomere des Typs $[\text{R}'_2\text{E}'-\text{ER}_2]_n$ mit schwereren Gruppe 15-Elemente gespalten (Gleichung (11)).^[42]



Das sich durch diese Methode prinzipiell alle denkbaren Kombinationen an aggregierten Elementverbindungen der 13. und 15. Gruppe spalten lassen und sie damit sehr vielseitig anwendbar ist, zeigen die von *Manners et al.* durchgeführten Reaktionen der Polyaminoborane $[\text{N}(\text{H})\text{R}-\text{BH}_2]_n$ (R = H, Me) mit dem N-heterocyclischen Carben 1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-imidazol-2-ylidene (NHC^{dipp}) (Gleichung (12)).^[51] Wie die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, werden Lewis-Base-stabilisierten Aminoborane dabei nahezu quantitativ gebildet, können jedoch nicht isoliert werden, da sich diese dabei Zersetzen.



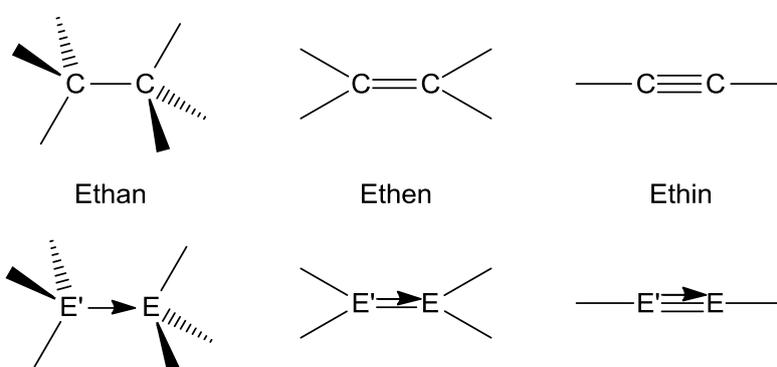
R = H, Me



Es sei an dieser Stelle jedoch angemerkt, dass bei der Methode der Depolymerisation zunächst geeignete Oligomere oder Polymere zur Verfügung stehen bzw. synthetisiert werden müssen (siehe Abschnitt 1.3).

1.2.2 Strukturformale monomerer 13/15-Verbindungen und deren Bindungsverhältnisse

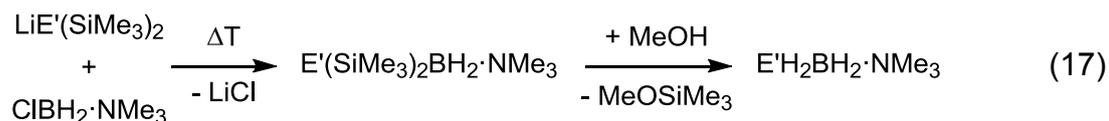
Wie bereits im Abschnitt 1.1 erwähnt, besitzen monomere Elementverbindungen der 13. und 15. Gruppe und deren Kohlenwasserstoff-Analoga einen isovalenz-elektronischen Aufbau (Schema 3). Wird ein Kohlenstoffatom in einer C_2 -Einheit durch ein Erdmetallatom E mit lediglich 3 Valenzelektronen substituiert, muss das andere C-Atom gegen ein Element E' der 5. Hauptgruppe, das ein zusätzliches Elektron besitzt, ersetzt werden, um eine isovalenzelektronische Einheit zu erhalten.



Schema 3: Bindungsmotive zwischen Kohlenstoffatomen und isoelektronische Analoga $R'_nE'-ER_n$ ($n = 1-3$; E': Element der 15. Gruppe; E: Element der 13. Gruppe).

Daraus wird ersichtlich, dass in den Elementverbindungen eine kovalente Bindung der isoelektronischen Kohlenwasserstoff-Verbindungen durch eine dative Bindungen ersetzt wird. Diese wird durch die Donation des freien Elektronenpaars am Pentelatom in das unbesetzte p-Orbital des Triels gebildet. Wie theoretische Arbeiten zeigen, kommt es dabei zu einer Übertragung von maximal ca. 0.2 Elektronen,^[52] wodurch deutlich wird, dass die Bindung im Vergleich zu der kovalenten C-C-Bindung, bedeutend schwächer ist. Ferner liegen im Unterschied zu Kohlenwasserstoffen in den 13/15-Verbindungen keine homoatomaren Bindungen vor. Auf Grund der verschiedenen Elektronegativitäten der Elemente E und E' (vgl. $\Delta EN(B, N) = 1.0$) kommt es zu einer Polarisierung der Bindung und damit zu deutlichen Reaktivitätsunterschieden.

Durch den Einsatz räumlich anspruchsvoller Reste und der damit verbundenen Unterdrückung der Aggregation kommt es zunehmend zu einer Planarisierung des Moleküls und zur Verkürzung der E–E'-Bindung. Grund dafür ist die Zunahme der Bindungsordnung durch intramolekulare Wechselwirkung des Elektronenpaares mit dem leeren p-Orbital. Eine Vielzahl von Vertretern dieses Typs konnte dargestellt und charakterisiert werden, wie z.B. die bereits vorgestellten Verbindungen ${}^t\text{Bu}_2\text{As–BMes}_2$ (Gleichung (5))^[36] und $(\text{SiMe}_3)_2\text{N–In}^i\text{Pr}_2$ (Gleichung (6))^[46] oder die ebenfalls durch eine Salzmetathese synthetisierbaren Monomere $\text{Mes}_2\text{N–Al}^t\text{Bu}_2$ ^[38] und $\text{Ph}_2\text{P–BMes}_2$.^[35] Die Änderung der Geometrie hin zur Planarität wird mit steigender Ordnungszahl des Pentelatoms erschwert, da die Inversionsbarriere innerhalb der Gruppe zunimmt. Daraus resultiert eine zunehmende Tendenz zur Bildung von oligomeren Strukturen (siehe Abschnitt 1.3.1). Die unsubstituierten Verbindungen $\text{H}_2\text{E}'\text{–EH}_2$ sind nur unter außergewöhnlichen Bedingungen nachweisbar. So konnten bislang lediglich die Aminotriellane $\text{H}_2\text{N–EH}_2$ (E = Al, Ga, In) stabilisiert in einer Argon-Matrix spektroskopisch nachgewiesen werden.^[56] Verbindungen mit Substituenten mit ungenügendem sterischen Anspruch können durch elektronische Absättigung der reaktiven Zentren stabilisiert werden (Schema 4, III). Dabei wird das e^- -Paar an E' durch eine Lewis-Säure und das leere p-Orbital an E durch die Koordination einer Lewis-Base blockiert. Eine Reihe von Verbindungen dieses Typs, die ausschließlich Wasserstoffsubstituenten tragen, konnten erstmals am eigenen Arbeitskreis charakterisiert werden. Das Phosphanylalan und -gallan sind aus den Lewis-Säure/-Base-Addukten $\text{W}(\text{CO})_5\cdot\text{PH}_3$ und $\text{EH}_3\cdot\text{NMe}_3$ (E = Al, Ga) darstellbar (Gleichung (14)),^[39] während Phosphanyl- und Arsanylboran mittels einer Salzmetathese zugänglich sind (Gleichung (15)).^[57]



E' = P, As

Dadurch ist es möglich, die NMe₃-stabilisierten Pentelylborane E'H₂BH₂·NMe₃ (E' = P, As) im Gramm-Maßstab und hoher Reinheit darzustellen.

1.3 Aggregierte Elementverbindungen der 13. und 15. Gruppe

1.3.1 Synthese und Strukturtypen oligomerer 13/15-Verbindungen

Die Methoden zur Darstellung oligomerer Verbindungen des Typs [E'R'₂-ER₂]_n der 13. und 15. Gruppe entsprechen überwiegend denen der Monomeren. Aus Tabelle 2 geht hervor, dass hier hauptsächlich die Salzmetathese (Methode A), die Abspaltung von Alkanen (Methode B), Wasserstoff (Methode C), Halogensilanen (Methode D) und Silanen (Methode E) zur Knüpfung von E'-E-Bindungen verwendet werden.

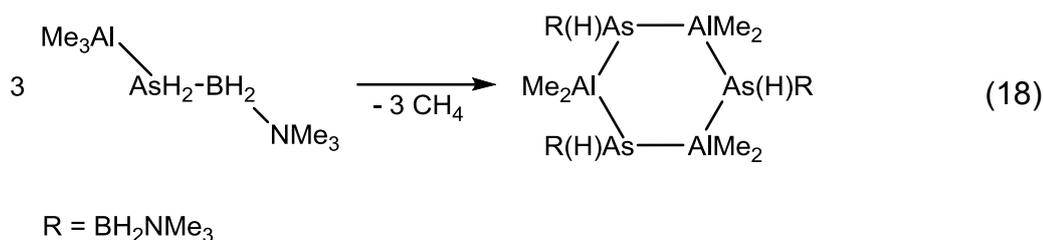
Tabelle 2: Mögliche E'/E-Kombinationen in oligomeren Verbindungen des Typs $[E'R'_2-ER_2]_n$, deren Assoziationsgrad n (c = cyclisch, lin = linear), verwendete Synthesemethoden (A: Salzmetathese, B: Alkaneliminierung, C: Dehydrogenierung, D: Halogensilanabspaltung, E: Silaneliminierung, F: andere) und Beispiele.

E'/E-Kombination	n	Methode/Lit.	Beispiel
N/B	c 2	A, C ^[34]	$[Me_2N-BH_2]_2$
	c 3	C ^[59]	$[MeNH-BH_2]_3$
	c 4,5	F ^[60]	$[H_2N-BH_2]_{4/5}$
	lin 2	A ^[34]	$Me_2NH-BH_2-NMe_2-BH_3$
N/Al	c 2	A, ^[61] B, ^[61] C, ^[3] E ^[61]	$[^iPrNH-AlMe_2]_2$
	c 3	B ^[61]	$[H_2N-AlMe_2]_3$
N/Ga	c 2	A, B, C, D, F ^[62]	$[Et_2N-GaH_2]_2$
	c 3	A, B, C ^[62]	$[H_2N-GaH_2]_3$
N/In	c 2	A, B, F ^[62]	$[Et_2N-InMe_2]_2$
P/B	c 2	A ^[63] , D ^[64]	$[Ph_2P-B(C_6F_5)_2]_2$
	c 3	C, ^[65] E ^[64]	$[(p-CF_3C_6H_4)_2P-BH_2]_3$
	c 4	C, ^[65]	$[(p-CF_3C_6H_4)_2P-BH_2]_4$
	lin 2	C, ^[65] F ^[66]	$Ph_2PH-BH_2-PPh_2-BH_3$
	lin 3,4	F ^[66]	$Me_3P-[BH_2-PPh_2]_{2/3}-BH_3$
P/Al	c 2	A, ^[67] B, ^[68] C, E ^[69]	$[(Me_3Si)_2P-AlEt_2]_2$
	c 3	E ^[69]	$[Et_2P-AlCl_2]_3$
P/Ga	c 2	A, B, F ^[70]	$[^iBu_2P-GaMe_2]_2$
	c 3	B ^[70]	$[Et_2P-GaEt_2]_3$
P/In	c 2	A, B ^[70]	$[Ph_2P-InMe_2]_2$
	c 3	B ^[70]	$[Me_2P-InMe_2]_3$
As/B	c 2	A ^[71]	$[^iBu_2As-B(Cl)Ph]_2$
	c 3	D, ^[72] F ^[73]	$[Me_2As-BH_2]_3$
	c 4	F ^[73]	$[Me_2As-BH_2]_4$
As/Al	c 2	A, ^[74] B, ^[68] D, ^[74] E ^[69]	$[(Me_3Si)_2As-AlEt_2]_2$
	c 3	B ^[75]	$[Ph_2As-AlMe_2]_3 \cdot (C_7H_8)_2$

As/Ga	c 2	A, B, D, F ^[70]	[Ph ₂ As–GaMe ₂] ₂
	c 3	B, D ^[70]	[^t Pr ₂ As–GaMe ₂] ₃
As/In	c 2	B ^[70]	[Ph ₂ As–InMe ₂] ₂
	c 3	B ^[70]	[Me ₂ As–InMe ₂] ₃
Sb/Al	c 2	E ^[69]	[(Me ₃ Si) ₂ Sb–AlEt ₂] ₂
	c 3	E ^[69]	[(Me ₃ Si) ₂ Sb–AlMe ₂] ₃
Sb/Ga	c 2	D ^[69]	[(Me ₃ Si) ₂ Sb–GaEt ₂] ₂
	c 3	A, ^[69] D ^[70]	[^t Bu ₂ Sb–GaMe ₂] ₃
Sb/In	c 2	D ^[69]	[(Me ₃ Si) ₂ Sb–In ^t Bu ₂] ₂
	c 3	A, ^[76] D ^[69]	[^t Bu ₂ Sb–InMe ₂] ₃
Bi/Al	c 3	E ^[69]	[(Me ₃ Si) ₂ Bi–AlMe ₂] ₃
Bi/Ga	c 3	E ^[69]	[(Me ₃ Si) ₂ Bi–GaMe ₂] ₃

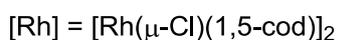
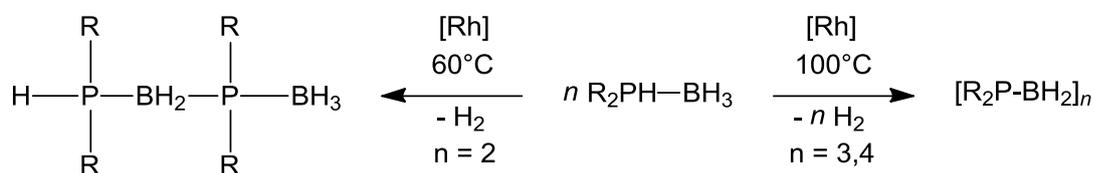
Wie aus Tabelle 2 ersichtlich wird, können durch Salzmetathesereaktionen (Methode A) Oligomere mit fast allen E'/E-Kombinationen dargestellt werden. So gelang *Chang et al.* die Darstellung verschiedener dimerer Aminoalane, wie beispielsweise [^tPr₂N–AlEt₂]₂, aus den entsprechenden Aluminiumhalogeniden und Magnesiumdialkylamiden.^[61] Von *Cowley et al.* konnten auf ähnliche Weise auch die Trimere [^tBu₂Sb–EMe₂]₃ (E = Ga, In) aus LiSb^tBu₂ und ClEMe₂ in moderaten Ausbeuten synthetisiert werden.^[76]

Die Abspaltung von Alkanen (Tabelle 2 Methode B) ist ein weiteres sehr vielseitig nutzbares Verfahren zur Darstellung oligomerer 13/15-Verbindungen. Mit ihrer Hilfe sind nahezu alle Elementkombinationen mit E' = N, P, As mit Ausnahme der Borane in den verschiedenen Ringgrößen zugänglich. Für einige Verbindungstypen bietet sie bislang als einzige Methode einen synthetischen Zugang. Als Beispiele seien hier die von *Coates et al.* dargestellten Arsinoindane [R'₂As–InMe₂]_n (R' = Ph: n = 2; R' = Me: n = 3) genannt.^[77,78] Während meiner Diplomarbeit (2008) konnte ich die Verbindung *cyclo*-[Me₂Al–AsH(BH₂·NMe₃)₃] isolieren, die durch Eliminierung von Methan aus dem Addukt Me₃Al·AsH₂BH₂·NMe₃ darstellbar ist (Gleichung (18)).^[79]



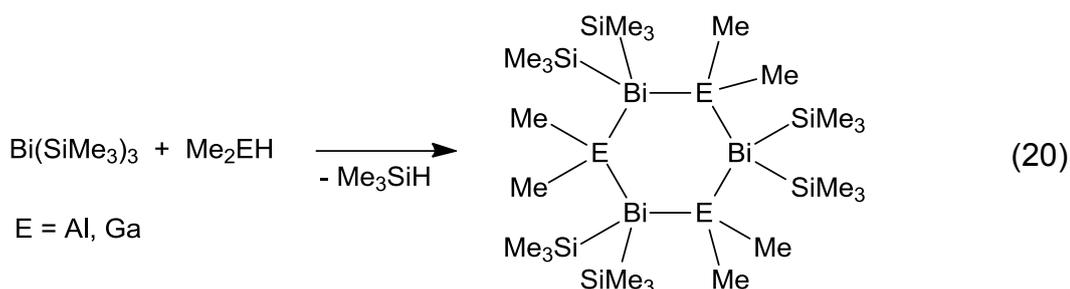
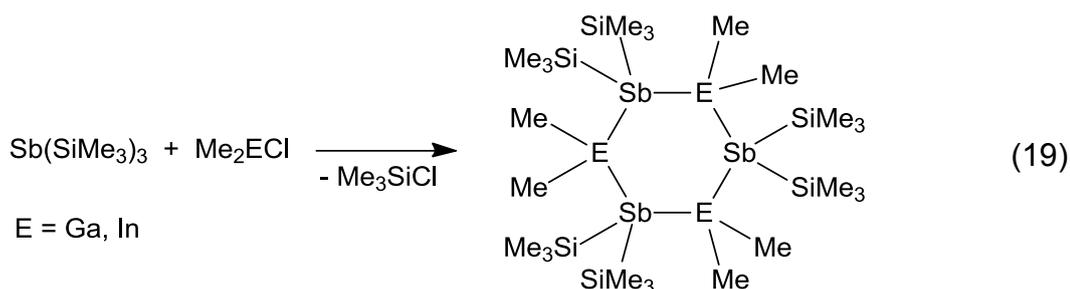
Im Gegensatz zur Salzmetathese und Alkaneliminierung beschränkt sich die Synthese über Dehydrokopplungsreaktionen (Tabelle 2 Methode C) auf die Kombination der leichteren Elemente. *Wiberg et al.* konnten mit Hilfe der Dehydrogenierung von BH₃ und Me₂NH bei 180-200 °C und Abkühlen auf Raumtemperatur [Me₂N-BH₂]₂ darstellen.^[80]

Durch das große Interesse Boran-Amin-Addukte als Wasserstoffspeicher einzusetzen (vgl. Abschnitt 1), wurde in den letzten Jahren eine Vielzahl von Katalysatoren entwickelt, um die Abspaltung von Wasserstoff bei milden Bedingungen durchführen zu können. Dabei zeigten sich bislang vor allem Übergangsmetallkomplexe der 4. und 6. Gruppe, sowie verschiedene Re- und Rh-Komplexe als sehr effektiv.^[81] Wie die Gruppe um *Manners et al.* zeigen konnte, sind zur Darstellung von bor- und phosphorhaltigen Oligomeren trotz des Einsatzes von Katalysatoren erhöhte Temperaturen nötig (Schema 5).^[65] Durch Variation der Reaktionstemperatur resultiert die Bildung eines linearen Dimers oder der 6- bzw. 8-gliedrigen Heterocyclen.

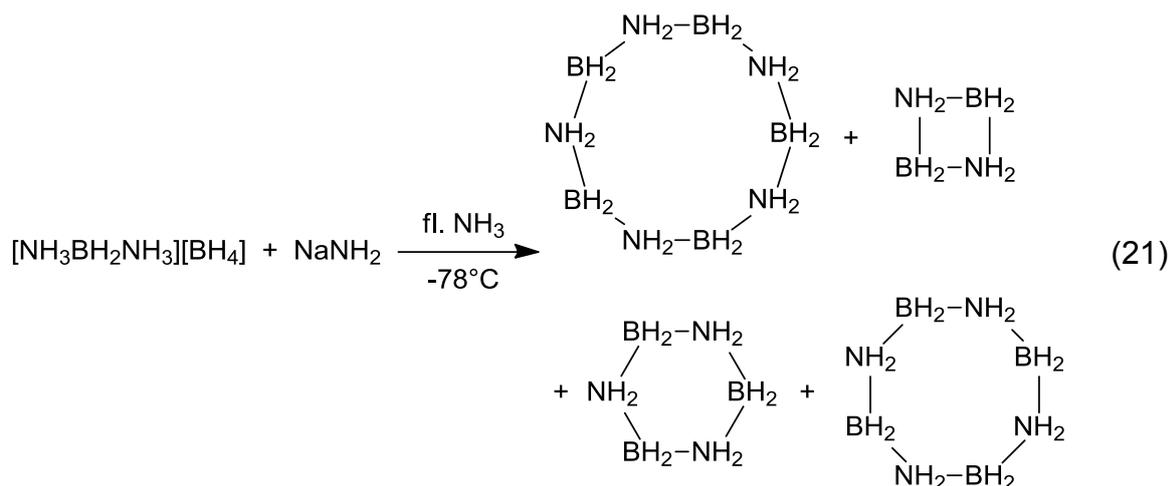


Schema 5: Darstellung verschiedener P/B-Oligomere mit einem Rh(I)-Katalysator abhängig von den Reaktionsbedingungen.

Bei den schweren Homologen der 15. Gruppe ist die Abspaltung von Halogensilanen (Tabelle 2 Methode D) und Silanen (Tabelle 2 Methode E) eine sehr vielseitig einsetzbare Methode zur Darstellung von Oligomeren. So sind alle bekannten Elementkombinationen und Ringgrößen von Sb- und Bi-haltigen Oligomeren des Typs $[R'_2E'-ER_2]_n$ unter Freisetzung von R_3SiX ($X = H, \text{Halogen}$) zugänglich (Gleichung (19) und (20)).^[69]

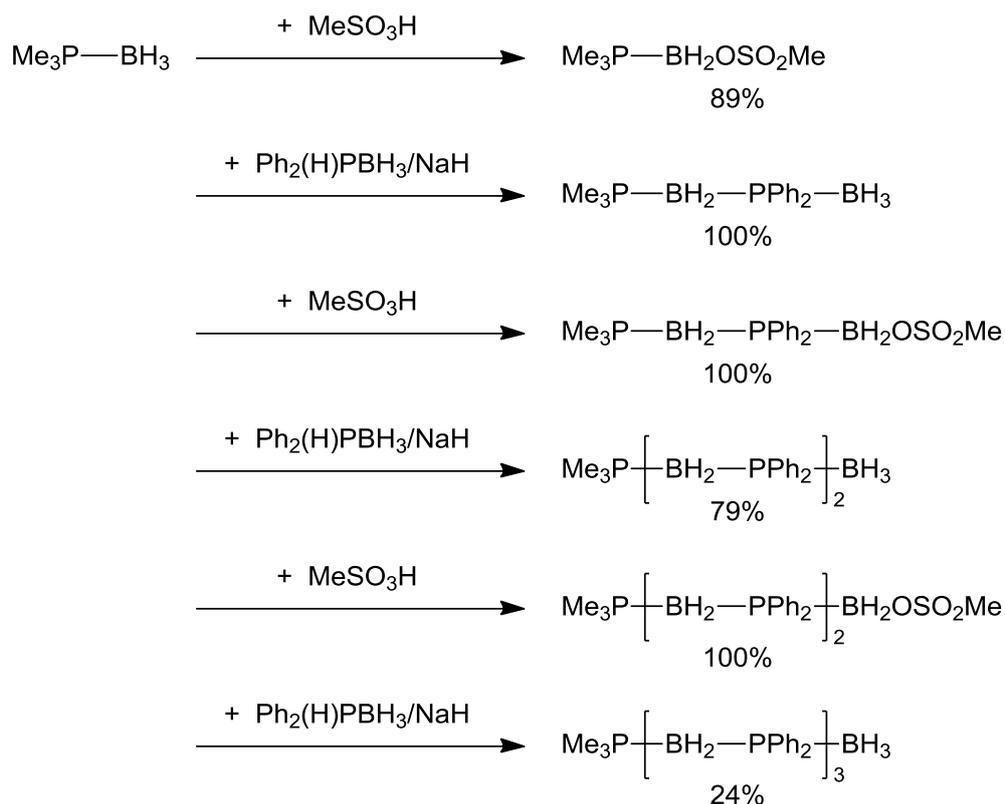


Neben diesen 5 in gewissen Grenzen allgemein anwendbaren Vorgehensweisen (Methoden A-E) können für die Synthesen bestimmter Verbindungen oder kleiner Gruppen spezieller Derivate auch andere Methoden genutzt werden. Bereits 1966 konnten *Shore et al.* zeigen, dass bei der Deprotonierung des „Diammoniakats des Diborans“ $[\text{NH}_3\text{BH}_2\text{NH}_3][\text{BH}_4]$ mit NaNH_2 in flüssigem Ammoniak verschiedene cyclische Aminoborane isoliert werden können (Gleichung (21)).^[60]



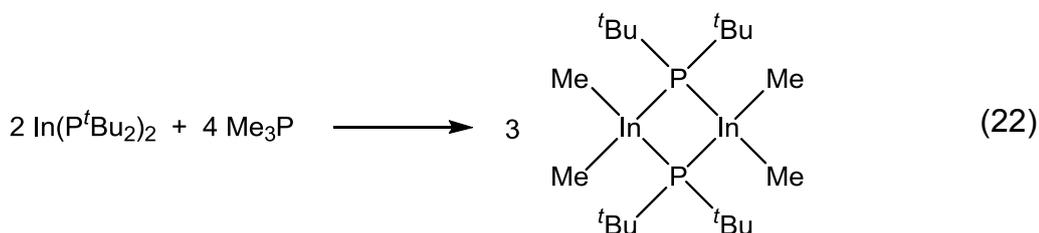
Das Hauptprodukt dieser Reaktion ist das cyclische Pentamer, während die kleineren Cyclen lediglich in sehr geringen Ausbeuten entstehen. Wie sich zeigte, bildet sich aus dem 10-Ring das Dimere, das sich langsam zum thermodynamisch stabileren Trimer umlagert, während das Tetramer lediglich in Spuren isolierbar ist.

Im Gegensatz dazu gelang es der Gruppe um *Imamoto* durch schrittweisen Aufbau gezielt lineare Ketten mit P/B-Rückgrat zu synthetisieren.^[66] Die Ausbeuten der Methansulfonsäureester sind dabei quantitativ, während die der P/B-Knüpfungsreaktionen mit steigender Kettenlänge deutlich abnehmen (Schema 6). Dabei werden im ersten Schritt die LB-Boran-Addukte mit Methansulfonsäure unter H₂-Eliminierung zu den jeweiligen Methansulfonylen umgesetzt, die im nächsten Schritt mit in situ generiertem Natriumdiphenylphosphanid-Boran-Addukt zur Reaktion gebracht werden.



Schema 6: Schrittweiser Aufbau von linearen Verbindungen mit P-B-Rückgrat.

Neben diesen sehr speziellen Syntheseverfahren gibt es auch Ansätze, die auf die Darstellung mehrerer Derivate übertragbar sind, wie die von *Jones et al.* und *Cowley et al.* präsentierten Komproportionierungsreaktionen (Gleichung (22)).^[70]



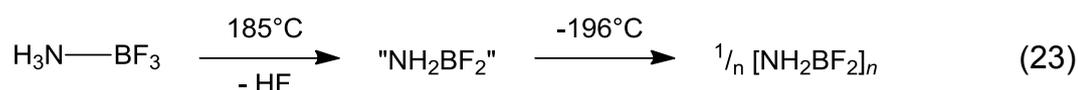
Auf diese Weise lassen sich neben dem gezeigten Phosphanlylindan-Dimer auch die analoge P/Ga- und zwei As/Ga-Spezies isolieren. Prinzipiell ist dieses Verfahren auch auf weitere Substrate übertragbar.

Wie aus diesen Ausführungen und Tabelle 2 hervorgeht, beschränken sich die Strukturen der Oligomeren des Typs $[\text{R}'_2\text{E}'-\text{ER}_2]_n$ meist auf cyclische Di- und

Trimere. In einigen Fällen können aber auch größere Cyclen oder Ketten erhalten werden. Auf oligomere Käfig-Verbindungen des Typs $[R'E'-ER]_n$ in denen zusätzliche E'-E-Bindungen vorliegen, wird im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter eingegangen.

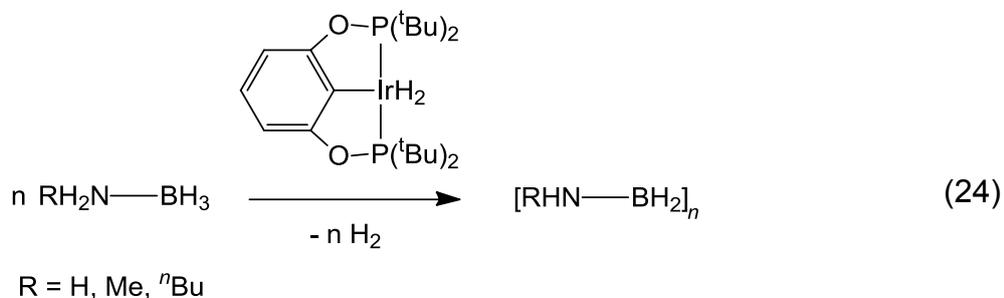
1.3.2 Polymere Verbindungen der Elemente der 13. und 15. Gruppe

Polymere Elementverbindungen der 13. und 15. Gruppe entstehen, wie die Oligomeren, durch mangelnde sterische Abschirmung der reaktiven Zentren in Verbindungen des Typs $R'_2E'-ER_2$ (siehe Abschnitt 1.2.2). Die Gruppe um *Burg* und *Schlesinger* berichtete bereits 1938 von einer unlöslichen Verbindung der Formel $[BH_4N]_x$, die neben B_2H_6 bei der thermischen Zersetzung von $BH_3 \cdot NH_2BH_2$ entsteht, stellte aber diesbezüglich keine weiteren Untersuchungen an.^[82] Auch *Schaeffer et al.* erhielten durch die Reaktion von Diboran mit Lithiumamid neben $LiBH_4$ einen in Ether unlöslichen Feststoff mit der empirischen Formel NH_2BH_2 .^[83] Auf Grund des Löslichkeitsverhaltens wurde auch hier auf einen polymeren Aufbau geschlossen. Die kryoskopische Bestimmung der molaren Masse deutet jedoch lediglich auf Spezies bis maximal 5 Wiederholungseinheiten hin. Hier liegt die begrenzte Aggregation in der rasch abnehmenden Löslichkeit der gebildeten Produkte. Erst 1977 gelang der Gruppe um *Pusatcioglu* die Darstellung eines löslichen Bor-Stickstoff-Polymers.^[84] Zur Synthese wurde $BF_3 \cdot NH_3$ bei $185^\circ C$ thermolysiert und das so gebildete Monomer bei $-196^\circ C$ kondensiert (Gleichung (23)). Die molare Masse des so gebildeten Polymers konnte durch Lichtstreuung bestimmt werden und beträgt ca. 23000 g/mol. Dies entspricht etwa 350 Wiederholungseinheiten.



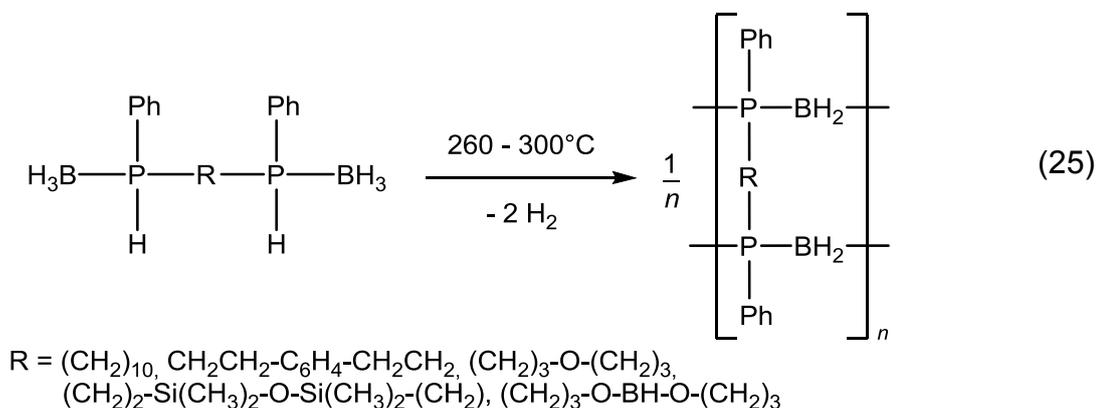
Erst mit dem steigendem Interesse an Boran-Amin-Addukten im Rahmen ihrer potentiellen Nutzung als Energieträger und der damit verbundenen Entwicklung effektiver Katalysatoren zu deren Dehydrierung konnten Polyaminoborane mit organischen Substituenten synthetisiert werden. Maßgeblichen Einfluss darauf hat

die Gruppe um *Manners*, die durch den Einsatz eines Iridium-Komplexes als Katalysator verschiedene Polymere und Copolymere darstellen konnten (Gleichung (24)).^[85]



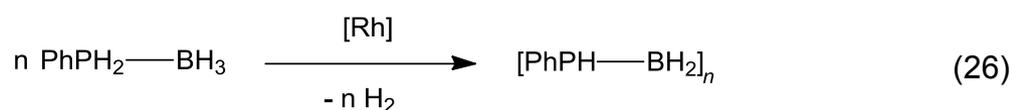
Von den erhaltenen Polyaminoboranen mit organischen Resten konnten sowohl ^1H -, ^{11}B -NMR- als auch IR-Spektren aufgenommen werden. Die Molmassenbestimmung erfolgte mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) und dynamischer Lichtstreuung (DLS) und lieferte Werte von bis zu 405 000 g/mol oder entsprechend über 4500 Wiederholungseinheiten. Auch hier konnte das ausschließlich H-substituierte Polymer lediglich als unlöslicher teilkristalliner Feststoff erhalten werden und somit kein Assoziationsgrad bestimmt werden.

Korshak et al. berichteten 1969 erstmals von der Darstellung von Polyphosphinoboranen. Die Synthese erfolgte dabei unter Wasserstoffeliminierung aus den Lewis-Säure-/Base-Addukten verschiedener Bisphosphane und BH_3 bei hohen Temperaturen (Gleichung (25)).^[86]



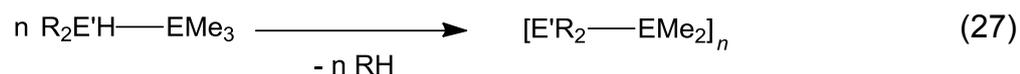
Der Großteil der so gebildeten Polymere weist jedoch eine so geringe Löslichkeit auf, dass auch hier eine Charakterisierung weitgehend unmöglich ist. Lediglich einige oligomere Fragmente des Silylether-Derivates konnten nach Hydrolyse in alkalischer Lösung nachgewiesen werden. Bessere Ergebnisse wurden nach hydrolytischer Spaltung des Polymers mit der Boronsäureester-Brücke erhalten. Die dabei gebildeten Fragmente sind ohne weiteres in organischen Solventien löslich und bestehen aus Ketten von bis zu 15 monomeren Einheiten.

Die ersten hochmolekularen Phosphor-Bor-Polymere wurden von der Gruppe um *Manners* 1999 charakterisiert. Wie bei den Polyaminoboranen wurden auch hier Übergangsmetall-Komplexe eingesetzt, die die Wasserstofffreisetzung aus klassischen Phosphan-Boran-Addukten katalysieren (Gleichung (26)).^[87]



Die auf diese Weise hergestellten Polymere weisen eine mittlere molare Masse von bis zu 31 000 g/mol auf, was etwa 250 Wiederholungseinheiten entspricht.

Beachley und *Coates* berichteten 1965 von der Darstellung verschiedener Phosphor- und Arsen-haltiger Polymere mit den Gruppe-13-Elementen Al, Ga und In. Die Bindungsknüpfung erfolgt dabei durch Alkaneliminierung bei erhöhten Temperaturen (Gleichung (27)).^[78]



E = Al, Ga, In;

E' = P, As;

R = Me, (Et)

Die erhaltenen Verbindungen werden als polymere Gläser beschrieben, die sich bei reduziertem Druck sublimieren lassen. Dabei tritt jedoch eine Umlagerung zu den cyclischen Trimeren auf. Da diese Reorganisation auch in Lösung zu beobachten ist, ist eine Bestimmung des Polymerisationsgrades nicht möglich.

2 Aufgabenstellung

Am eigenen Arbeitskreis konnte erstmals die ausschließlich durch eine Lewis-Base stabilisierte Stammverbindung des Phosphanylborans $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**1**) isoliert und charakterisiert werden. Die Reaktivität sowohl gegenüber Hauptgruppen-Lewis-Säuren^[88-90] als auch Übergangsmetall-Komplexen^[91] wurden bereits in einigen Arbeiten untersucht. Dabei konnten kürzlich durch Dehydrokopplungsreaktionen an koordinativ ungesättigten ÜM-Komplexfragmenten oligomere Verbindungen erhalten und charakterisiert werden.^[92]

Im Rahmen dieser Arbeit sollten monomere Phosphanylborane des Typs $\text{P(H)RBH}_2\cdot\text{LB}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{ Alkyl}; \text{ LB} = \text{Lewis-Base}$) dargestellt werden, die als Ausgangssubstanzen für die Synthese höher aggregierte Verbindungen eingesetzt werden können.

Dazu wurden folgende Ansätze verfolgt:

- Untersuchung der thermischen Polymerisation von $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ unter verschiedenen Reaktionsbedingungen.
- Funktionalisierung der Verbindung **1** durch Einführung organischer Reste am Phosphoratom.
- Einsatz von funktionalisierten Phosphanylboranen $\text{P(H)RBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ als Ausgangsverbindungen für die Polymerisation durch thermisch induzierte Aggregation.
- Gezielter Aufbau von molekularen bzw. ionischen Verbindungen mit alternierenden Phosphor- und Boratomen ausgehend von $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{LB}$.

Auf diese Weise sollten Verbindungen zugänglich gemacht werden, die nicht nur isoelektronische Analoga von cyclischen oder polymeren Kohlenwasserstoffen sind, sondern auch in Bezug auf mögliche Applikationen von Verbindungen der Elemente der 13. und 15. Gruppe von großem Interesse sind.

3.1.2 Untersuchungen zur thermisch Polymerisation von $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$

Zu Beginn der Dissertation stellte sich die Frage nach geeigneten Möglichkeiten zur genaueren Analyse der gebildeten Aggregate. Dazu wurde zunächst die Menge an eingesetztem $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$, im Folgenden auch als Phosphanylboran oder Monomer bezeichnet, von ca. 100 mg auf 800 bis 2000 mg erhöht, wodurch die Auftrennung und Analyse der polymeren Produkte erleichtert werden sollte. Jedoch ist die Bildung der Aggregate von einer Vielzahl von Faktoren abhängig, so dass eine exakte Reproduktion kaum möglich ist.

3.1.2.1 Polymerisation von purem $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$

Den Polymerisationsversuchen bei erhöhter Temperatur wurden zunächst einige Untersuchungen mit dem Phosphanylboran (Smp. 12 °C) bei Raumtemperatur vorangestellt. Um das freiwerdende Trimethylamin aus der Reaktionsmischung zu entfernen, wurden diese Reaktionen bei reduziertem Druck durchgeführt. Auf diese Weise konnte zwar eine Dissoziation der NMe_3 -Gruppe und damit eine langsame Polymerisation von **1** belegt werden, jedoch liegt der Umsatz nach 8 Tagen lediglich bei etwa 10%.

Durch thermische Behandlung des Monomers als Reinsubstanz bei 70 °C für 8 h bei reduziertem Druck wird **3** als helles, öliges Material erhalten. Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung dieses Polymerengemisches mit Aluminiumoxid als stationäre Phase und Dioxan als Laufmittel bleibt der Hauptteil in Form eines hellgelben Feststoffs auf der Säule zurück. Das FT-IR-Spektrum des getrockneten unlöslichen Produktanteils zeigt die B–H- und P–H-Valenzschwingungen als breite Bande im Bereich von 2509 bis 2216 cm^{-1} mit einem Maximum bei 2382 cm^{-1} und einer Schulter bei 2424 cm^{-1} , sowie die charakteristischen Banden von im Produkt enthaltenem Dioxan. Hier ist zu erwähnen, dass nach 3 Tagen an feuchter Luft zwar Banden von Oxidationsprodukten detektiert werden, sich aber dennoch ein beträchtlicher Anteil an P–H- und B–H-Funktionen nachweisen lässt. Dies steht im Gegensatz zu den von *Denis et al.* publizierten Verbindungen $\text{BH}_3(\text{PH}_2\text{BH}_2)_n\text{PH}_3$, die den hier dargestellten

Aggregaten sehr ähnlich sind, aber aufgrund ihrer sehr raschen Hydrolyse IR-spektroskopisch nicht untersucht werden konnten.^[93]

Zusätzlich wurde von dieser auf der Säule zurückbleibenden Substanz in Zusammenarbeit mit *I. Manners* eine thermogravimetrische Analyse (TGA) durchgeführt, bei der eine definierte Menge des von der stationären Phase abgetrennten Rückstands in einen Tiegel überführt und im mit Stickstoff gespülten Probenraum auf bis zu 600 °C erhitzt wurde (Abbildung 1). Dabei wurde die keramische Ausbeute an BP-Rückstand in Form eines dunkelrotbraunen Pulvers zu 58.94% bestimmt.

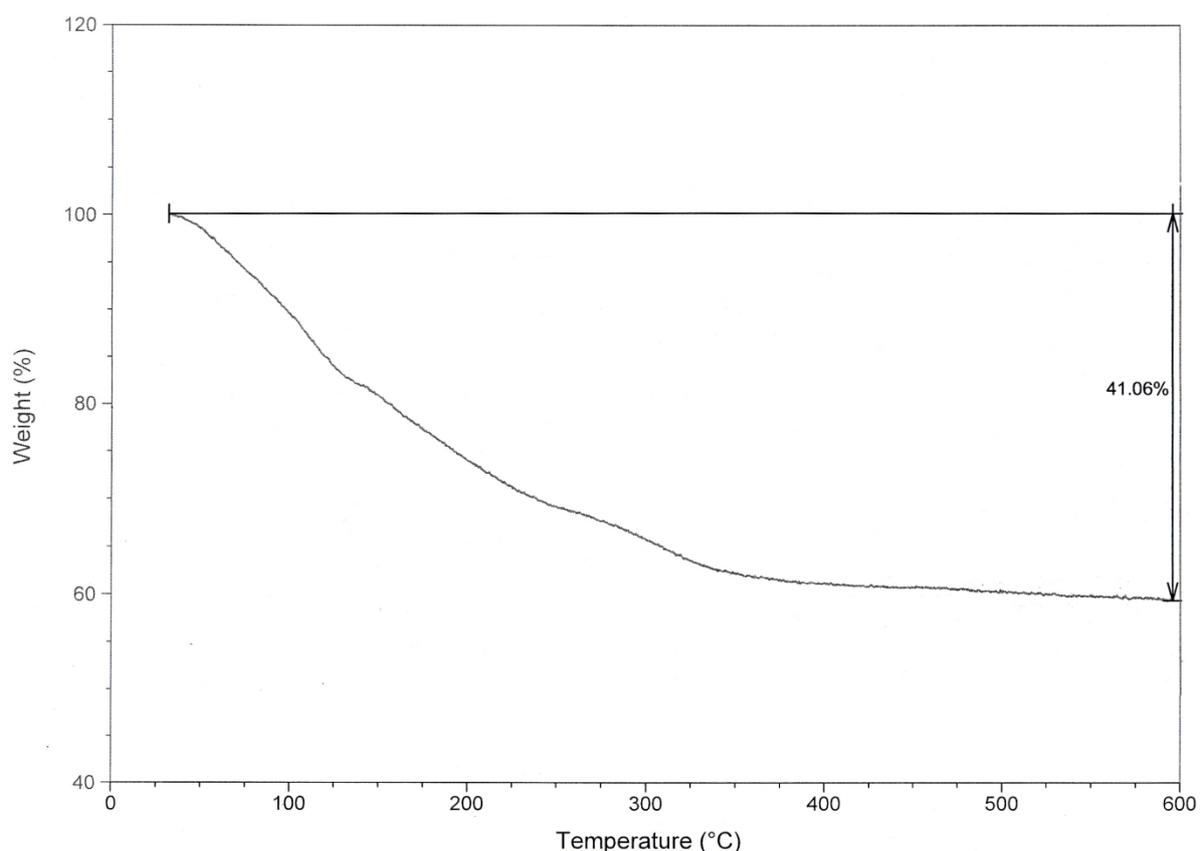


Abbildung 1: Thermogravimetrische Analyse des bei der Polymerisation von purem Phosphanylboran erhaltenen unlöslichen Rückstands.

Aus der Auftragung der Masse gegen die Temperatur kann entnommen werden, dass bereits ab Raumtemperatur ein kontinuierlicher Masseverlust auftritt, der bis ca. 350 °C anhält. Von 350 bis 600 °C kann nur noch eine geringe Gewichtsabnahme von etwa 2,7% verzeichnet werden. Diese kontinuierliche Verringerung der Masse

lässt darauf schließen, dass im erhaltenen unlöslichen Feststoff nicht ausschließlich lineare, sondern auch verzweigte Polymere vorliegen.

Anhand der bestimmten Gewichtsabnahme lässt sich theoretisch die mittlere Kettenlänge der enthaltenen Aggregate berechnen. Der Gewichtsanteil von Wasserstoff in unendlich langen PH_2BH_2 -Ketten beträgt lediglich 8.8%. Daraus kann gefolgert werden, dass auch andere flüchtige Bestandteile abgespalten werden. Zur weiteren Betrachtung wird deswegen vorausgesetzt, dass lediglich endliche durch NMe_3 abgesättigte Ketten mit durchschnittlich n Wiederholungseinheiten vorliegen. Ferner wird angenommen, dass beim Aufheizen der Probe sämtlicher Wasserstoff und alle Amin-Endgruppen quantitativ in die Gasphase übergehen, während keinerlei unter den gegebenen Bedingungen flüchtige Verbindungen entstehen, die Phosphor oder Bor enthalten. Die nach der TGA verbleibende Masse entspricht damit allen der anfangs in der Probe enthaltenen Phosphor- und Boratomen. Mit einem gemessenen Massenanteil von 59% an Rückstand ergibt sich ein durchschnittlicher Aggregationsgrad von $n = 2.4$. In der realen Probe muss angenommen werden, dass während des Aufheizvorgangs gebildete Aggregate und abgespaltene Fragmente aus der Probe entweichen. Daraus resultiert zwar ein größerer Wert für n , trotzdem kann nicht angenommen werden, dass Oligomere mit deutlich mehr als durchschnittlich 10 Wiederholungseinheiten vorliegen.

Das IR-Spektrum des Rückstandes nach der TGA zeigt keine sichtbaren Banden für die P–H- oder B–H-Schwingungen, stattdessen enthält es eine breite sehr starke Bande bei 918 cm^{-1} mit einer Schulter bei 876 cm^{-1} . Ein Vergleich mit dem von *Jia et al.* in der Literatur angegebenen IR-Spektrums legt nahe, dass es sich bei dem erhaltenen Feststoff um Borphosphid handelt.^[94] Weiterhin deuten auch hier die Banden bei 1630 , 1655 cm^{-1} und bei 1191 , 1294 und 1373 cm^{-1} auf das Vorhandsein von P–O- und B–O-Bindungen hin, die durch die Reaktion mit Luftsauerstoff gebildet werden.

Die in Zusammenarbeit mit *A.Y. Timoshkin* durchgeführten Dampfdruckmessungen an der reinen Verbindung **1** zeigen, dass bereits bei Temperaturen unter 25 °C neben NMe_3 auch Wasserstoff in der Gasphase vorliegt. Dies stützt die Annahme, dass bei der thermischen Polymerisation immer eine gewisse Quervernetzung der gebildeten Aggregate auftritt.

Neben der in Dioxan unlöslichen Fraktion wird bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung eine Lösung erhalten, die ebenfalls einen Teil der gebildeten Aggregate

enthält. Durch Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum wird ein weißer Feststoff erhalten, dessen NMR-spektroskopische Daten vergleichbar mit den von *Denis et al.* dargestellten Verbindungen $\text{BH}_3(\text{PH}_2\text{BH}_2)_n\text{PH}_3$ sind (Tabelle 3).^[93]

Tabelle 3: Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten von der von *Denis et al.* dargestellten Verbindung $\text{PH}_3(\text{BH}_2\text{PH}_2)_n\text{BH}_3$ und der in der Dioxan-Lösung enthaltenen Aggregate $\text{PH}_2(\text{BH}_2\text{PH}_2)_n\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (T = 295 K; CDCl_3) aus der thermisch induzierten Polymerisation von purem **1** bei 70 °C anhand ihrer chemischen Verschiebung δ .

	$\text{BH}_3(\text{PH}_2\text{BH}_2)_n\text{PH}_3$ ^[93]	$\text{PH}_2(\text{BH}_2\text{PH}_2)_n\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$
^1H	keine Daten verfügbar	0.6 bis 2.0 ppm (BH_2) 2.70 ppm (NMe_3) 3.58 ppm (PH_2)
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$	ca. -32, -35 ppm	-7.4 ppm (Endgruppen) -10.9 ppm (verzweigte Aggregate) -36 bis -42 ppm (Kette)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	ca. -104, -109, -115 ppm	-110.4, -116.9, -122.9, -133.0 ppm (Kette) -200.1, -203.3, -217.8 ppm (Endgruppen)

Im ^1H -NMR-Spektrum können bei einer chemischen Verschiebung von 0.6 bis 2.0 ppm die an den Boratomen gebundenen Wasserstoff-Substituenten lediglich in Form sehr breiter, sich überlagernder Signale detektiert werden (Abbildung 2). Daneben zeigt das Spektrum für die PH_2 -Gruppen ein stark verbreitertes Dublett bei 3.58 ppm mit einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung von ca. 345 Hz und das Signal der NMe_3 -Gruppen an den Kettenenden als Singulett bei 2.70 ppm.

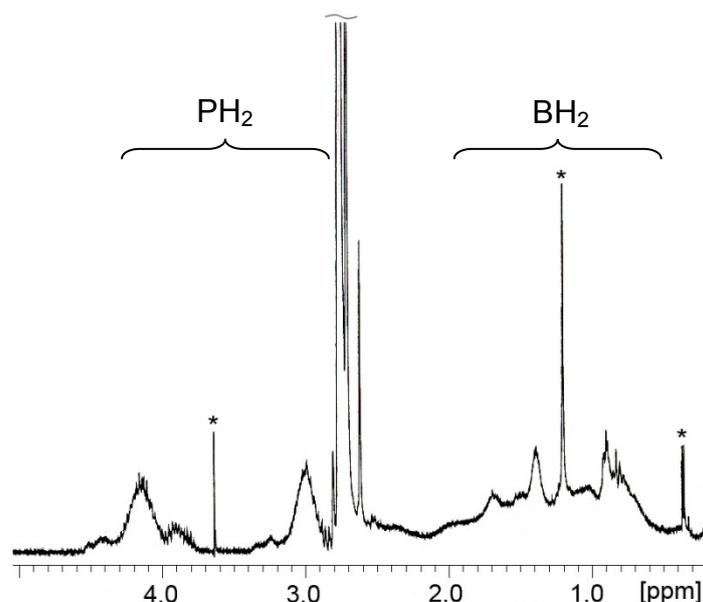


Abbildung 2: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **3** ($T = 295\text{ K}$; CDCl_3). Die Resonanz des Lösungsmittels Dioxan wird bei 2.76 ppm detektiert. Verunreinigungen sind mit * gekennzeichnet.

Das protonenkoppelte $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieser löslichen Polymerfraktion zeigt das Hauptsignal mit einer Halbwertsbreite von 420 Hz und einem Anteil von ca. 88% am gesamten Integral bei -39.2 ppm und liegt damit bei der erwarteten chemischen Verschiebung für eine Polymerkette mit alternierenden PH_2 - und BH_2 -Gruppen. Das Signal weist durch die Kopplung mit mindestens 2 Phosphoratomen und Überlagerung eine sehr komplexe Aufspaltung auf, die auf das Vorhandensein mehrerer, nicht äquivalenter Boranylgruppen hindeutet. Die $\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ -Gruppen werden bei einer chemischen Verschiebung um -7.4 ppm detektiert, tragen jedoch nur mit ca. 2% zum Integral bei. Der verbleibende Anteil am Gesamtintegral von 10% entfällt auf ein Signal bei -10.9 ppm , dessen starke Verbreiterung auf mindestens zwei direkt gebundene P-Atome schließen lässt.

Auch im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind mehrere Signale zu beobachten, die sich in zwei Gruppen unterschiedlich substituierter Phosphoratome einteilen lassen (Tabelle 4). Gruppe A besteht aus 4 Signalen, die aufgrund ihrer Form und des Betrags ihrer Halbwertsbreiten (HWB) eine Kopplung zu wenigstens zwei Boratomen aufweisen.

Tabelle 4: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten der in Dioxan löslichen Oligomere und Polymere $\text{PH}_2(\text{BH}_2\text{PH}_2)_n\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$.

	Chem. Verschiebung	HWB	Integral
Gruppe A	-110.4 ppm	429 Hz	63%
	-116.9 ppm	ca. 325 Hz	5%
	-122.9 ppm	486 Hz	25%
	-133.0 ppm	328 Hz	5%
Gruppe B	-200.1 ppm	ca. 90 Hz	2%
	-203.2 ppm	ca. 90 Hz	
	-217.6 ppm	ca. 90 Hz	

Gruppe B besteht aus 3 Signalen, die wie die Ausgangsverbindung $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ Halbwertsbreiten von ca. 90 Hz aufweisen. Im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum ist eine genaue Bestimmung der $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten wegen der großen HWB (Gruppe A) bzw. dem schlechten Signal-Rausch-Verhältnis (Gruppe B) nicht möglich, jedoch ist das Aufspaltungsmuster in den meisten Fällen erkennbar. Die drei Signale in Gruppe B spalten in Triplets mit $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten um 190 Hz auf (Abbildung 3).

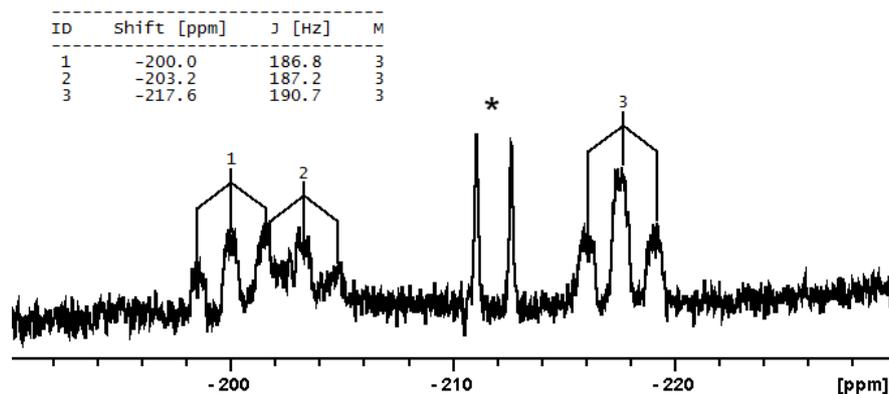


Abbildung 3: Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum von **3** ($T = 295\text{ K}$; CDCl_3), der die Resonanzen der PH_2 -Endgruppen (Gruppe B) enthält. Angegeben sind die chemischen Verschiebungen, Aufspaltungsmuster und $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten. * kennzeichnet eine Verunreinigung.

Zusammen mit den Halbwertsbreiten aus dem entkoppelten $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann daraus abgeleitet werden, dass es sich hier um PH_2 -Endgruppen handelt. Die beiden Signale bei -110.4 und -122.9 ppm zeigen durch die Kopplung mit je zwei Wasserstoffatomen die Aufspaltung in Triplets, die wegen der starken Verbreiterung jedoch nicht vollständig aufgelöst werden können. Ebenso verhält es sich mit dem Signal bei -133.0 ppm, das in Form eines Dubletts detektiert werden kann (Abbildung 4).

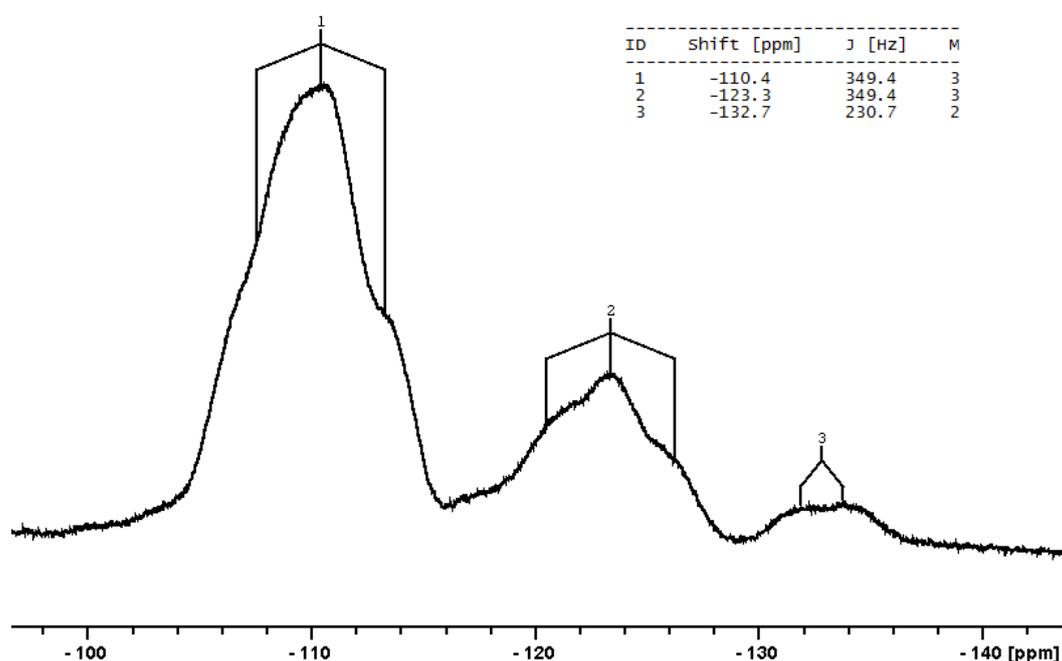


Abbildung 4: Resonanzen der PH_x -Gruppen innerhalb der Ketten (Gruppe A) im ^{31}P -NMR-Spektrum von **3** ($T = 295$ K; CDCl_3) mit Angabe der chemischen Verschiebung, Aufspaltungsmuster und $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten.

Eine Bestimmung des Aufspaltungsmusters für das Signal bei -116.9 ppm ist nicht möglich, da es aufgrund von Überlagerung nicht mehr als solches beobachtet wird. Mit Werten von ca. 350 Hz für die beiden Triplets bzw. 230 Hz für das Dublett liegen die $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten für die Signale der Gruppe A deutlich über denen der Gruppe B. In Verbindung mit den beobachteten chemischen Verschiebungen kann daraus geschlossen werden, dass Gruppe A die Signale für PH_x -Gruppen innerhalb der Ketten von linearen Polyphosphinoboranen und cyclischen Oligomeren sowie eventuell vorhandener verzweigter Aggregate enthält, während die Resonanzen der

PH₂-Gruppen an den Kettenenden die Gruppe B bilden. Das Auftreten mehrerer Resonanzen in den verschiedenen Gruppen legt nahe, dass das Gemisch aus Verbindungen besteht, die sich spektroskopisch unterscheiden lassen. Ein Rückschluss oder eine Zuordnung der Signale zu entsprechenden cyclischen Oligomeren, linearer oder verzweigter Polymere ist jedoch nicht möglich. Auch das Vorliegen oder die Abwesenheit einer der Verbindungstypen lässt sich nicht eindeutig belegen.

Wie schon vom erhaltenen unlöslichen Rückstand wurde auch von der löslichen Fraktion eine thermogravimetrische Analyse durchgeführt (Abbildung 5).

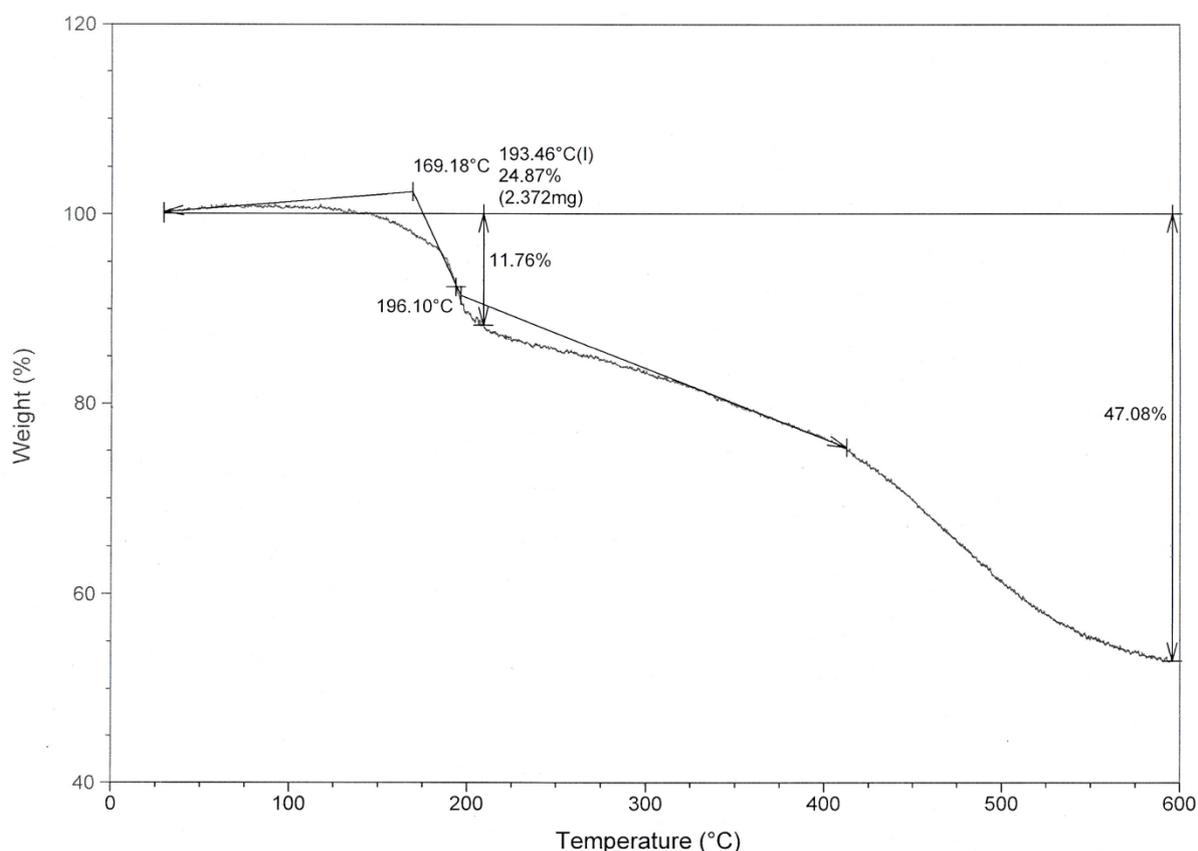


Abbildung 5: Thermogravimetrische Analyse des bei der Polymerisation von purem Phosphanylboran erhaltenen löslichen Anteils.

Wie aus der Auftragung der Temperatur gegen die Masse entnommen werden kann, unterscheidet sich das thermische Verhalten der löslichen Fraktion deutlich von dem des unlöslichen Rückstands (vgl. Abbildung 1). So ist hier erst ab einer Temperatur

von ca. 120 °C eine Abnahme der Masse zu verzeichnen. Auch zeigt sich in diesem Fall kein nahezu linearer Abfall, sondern eher ein stufenweiser Verlauf. Die erste Stufe um 180 °C ist auch die markanteste. Hier ist in einem Temperaturbereich von ca. 40 °C ein Gewichtsverlust von fast 12% zu verzeichnen. Im nächsten Abschnitt bis ca. 420 °C ist die Kurve mit einer Abnahme von 13% über 220 °C relativ flach. Ein Großteil der verbliebenen 22% entfällt auf eine 2., weniger ausgeprägte Stufe im Bereich von 420 bis knapp 550 °C. Eine Zuordnung von Wasserstoff- oder NMe₃-Eliminierung zu den einzelnen Abschnitten anhand der Massendifferenzen ist nicht möglich. Wird vorausgesetzt, dass nur lineare Aggregate in der Probe vorliegen und sich nach Ende der Bestimmung alle Phosphor- und Bor-Atome im Rückstand der TGA befinden, während der Wasserstoff und das Amin vollständig in die Gasphase übergehen, kann mathematisch ein mittlerer Aggregationsgrad von $n = 1.8$ bestimmt werden. Wiederum ist dieser in der realen Probe größer als der berechnete, da flüchtige Oligomere und Bruchstücke auch hier nicht in die Berechnung miteinbezogen wurden. Die keramische Ausbeute ist mit 52.92% etwas geringer als bei der oben beschriebenen unlöslichen Fraktion. Beides, eine Abnahme der Kettenlänge und der Masse nach der TGA ist auch zu erwarten, da angenommen werden muss, dass kürzere Ketten besser löslich, aber leichter flüchtig sind und der Anteil an enthaltenem Trimethylamin im Gegensatz zu langen Oligomeren größer ist. Um eine Aussage über die molare Masse der gebildeten Aggregate treffen zu können, wurde eine Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) oder Größenausschluss-Chromatographie zur Bestimmung des hydrodynamischen Volumens durchgeführt. Aufgrund der Kalibrierung des verwendeten Gerätes für hochpolymere Verbindungen war eine exakte Bestimmung jedoch nicht möglich. Trotz alledem konnte die oligomere Natur der dargestellten Produkte mit Hilfe der GPC nachgewiesen werden.

3.1.2.2 Thermische Polymerisation von PH₂BH₂·NMe₃ in verdünnter Lösung

Weiterhin wurden Polymerisationsversuche in verdünnter Lösung durchgeführt. Hierbei sollte durch die niedrigere Konzentration an Phosphanylboran und die rasch sinkende Löslichkeit der Aggregate **3** ein einheitlicheres Produkt erhalten werden

können. Die Bildung der Produkte bzw. Abnahme an Monomer wurden dabei mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie verfolgt. Durch die Behandlung einer Lösung des Phosphanylborans in Benzol kann bei einer Reaktionstemperatur von 40 bzw. 60 °C zwar die Bildung eines oligomeren Produkts nachgewiesen werden, jedoch liegt der Umsatz nach 18 h bei maximal 5%. Die zunächst gebildete aggregierte Verbindung kann im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als Triplett bei einer chemischen Verschiebung von -40.8 ppm mit einer $^1J_{\text{PB}}$ -Kopplungskonstante von 66 Hz detektiert werden. Allerdings wird auch hier bereits das Auftreten eines Nebenprodukts in Form eines stark verbreiterten Signals bei -12.0 ppm beobachtet. Ein Vergleich mit dem Signal bei -10.9 ppm im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums der Polymer-Lösung in Dioxan (vgl. Abschnitt 3.1.2.1, Tabelle 3) legt nahe, dass es sich hierbei möglicherweise ebenfalls um quervernetzte Aggregate handelt, da beide Signale in Form und chemischer Verschiebung nahezu identisch sind. Im protonengekoppelten ^{11}B -NMR-Spektrum ist eine Bestimmung der Anzahl der an diesem Boratom gebundenen H-Atome wegen der geringen Menge und der Verbreiterung nicht möglich. Das BH_2 -Signal des Polymers bei -40.8 ppm kann als Triplett von Triplets mit einer $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungskonstante von 108 Hz detektiert werden.

Um handhabbare Mengen an Verbindung **3** zu erhalten, wurden 1.06 g $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ in 15 mL Benzol für 4 Tage am Rückfluss erhitzt. Bereits während der Aufheizphase ist eine Gasentwicklung deutlich wahrnehmbar und eine zügige Gelbfärbung der Reaktionslösung zu beobachten. Nach einer Reaktionsdauer von 16 h zeigt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieser Lösung das Signal für die PH_2 -Endgruppen der gebildeten Aggregate und des Edukts bei ca. -214 ppm. Die Resonanzen der 4-fach koordinierten P-Atome in den Ketten werden bei -109 , -114 und -133 ppm detektiert. Die Summe ihrer Integrale steht in einem Verhältnis von 1 zu 3 mit den Endgruppen, was einem Umsatz von lediglich 25% entspricht. Das Signal bei -133 ppm trägt dabei nicht nennenswert zum Gesamtintegral bei, so dass die entsprechende Verbindung lediglich in Spuren in der Lösung enthalten ist.

Auch im aufgenommenen $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren liegt das gleiche Verhältnis zwischen den in den Ketten enthaltenen zu den durch Trimethylamin abgesättigten BH_2 -Gruppen von etwa 1 zu 3 vor. Eine Dublettaufspaltung des Signals der Endgruppen bei -7.8 ppm durch die Kopplung mit einem P-Atom ist nicht zu beobachten. Der Grund dafür könnte in einer Überlagerung der Signale des Monomers und der Kettenenden liegen. Wie bereits beschrieben, liegt der Bereich in dem die B-Atome

innerhalb des Polymerstrangs detektiert werden in der Region von -36.0 bis -41.5 ppm und besteht aus mindestens 2 Resonanzen, die aufgrund ihrer Verbreiterung so überlappen, dass ein Aufspaltungsmuster nicht erkennbar ist. Daneben zeigt sich hier die Bildung von Nebenprodukten in Form zweier Singulettts bei 17.2 bzw. -1.2 ppm, die etwa $\frac{1}{3}$ des Gesamtintegrals in sich vereinigen. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt für die Verbindung **3** lediglich ein strukturloses Signal bei -39.4 ppm mit einer HWB von ca. 440 Hz, während die $\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ -Gruppen als Triplet mit einer $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungskonstante von 105 Hz detektiert werden (Abbildung 6).

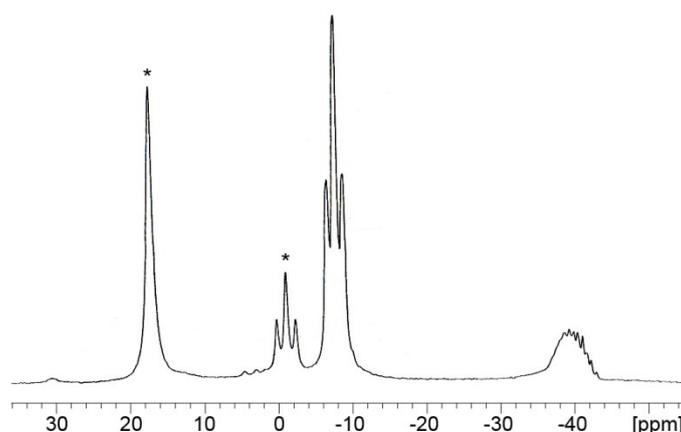


Abbildung 6: Ausschnitt aus dem ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung der thermisch induzierten Polymerisation nach einer Reaktionsdauer von 16 h. Die Nebenprodukte sind mit * gekennzeichnet.

Auch die Resonanz der Verunreinigung bei -1.2 ppm zeigt die Aufspaltung in ein Triplet mit einer Kopplung von 121 Hz, wohingegen für das bei 17.2 ppm detektierte Nebenprodukt keine Kopplung beobachtet werden kann.

Nach einer Reaktionsdauer von weiteren 24 h liegt im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Quotient der Integrale von $\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ - zu denen in den Ketten enthaltenen Gruppen bei 3 zu 4 (Abbildung 7). Trotz des deutlich größeren Anteils an gebildetem Polymer ist den hochfeldverschobenen Signalen auch hier ein Aufspaltungsmuster nicht eindeutig zuzuordnen.

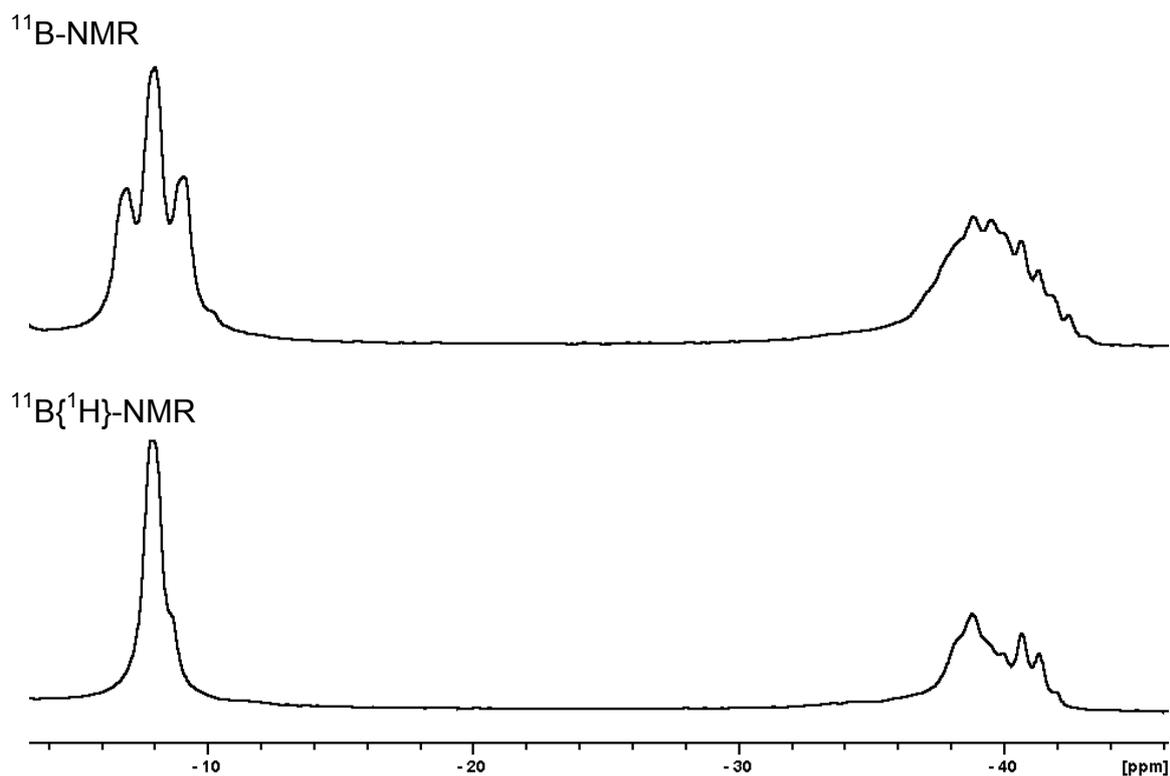


Abbildung 7: Ausschnitte aus dem $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Polymerisation von **1** in Lösung nach einer Reaktionsdauer von insgesamt 40 h.

Ein nahezu identisches Verhältnis zwischen Endgruppen und den kettenaufbauenden Phosphoratomen liegt auch im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum vor. Hier ist jedoch eine deutliche Zunahme des Integrals für das Signal bei -133 ppm zu erkennen, während die Resonanz bei -114 ppm kaum noch sichtbar ist. Im ^{31}P -NMR-Spektrum kann für die Signale bei -109 ppm die Aufspaltung in ein Triplett mit einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von ca. 340 Hz und bei -133 ppm in ein Dublett mit einer Kopplung von ca. 240 Hz beobachtet werden. Diese Werte entsprechen damit überwiegend denen der entsprechenden Signale bei der Polymerisation von purem $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (vgl. 3.1.2.1, Tabelle 4).

Bei der Beendigung der Reaktion nach insgesamt 4 Tagen liegt eine klare, gelbe Lösung vor. Durch fraktionierte Destillation bei Normaldruck kann bis zu einem Siedepunkt von 80 °C eine Fraktion abgetrennt werden, die neben dem Lösungsmittel Benzol lediglich die Verunreinigung, die im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von 17.1 ppm detektiert wird, enthält. Das

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt keinerlei Signale, weshalb an dieser Fraktion keine weiteren Untersuchungen durchgeführt wurden.

Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Fraktion 2, eine ölige weiße Substanz, die durch Destillation bis 106 °C erhalten wurde, zeigt die Resonanz für die $\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ -Endgruppen als Dublett bei einer chemischen Verschiebung von -7.62 ppm mit einer $^1J_{\text{BP}}$ -Kopplungskonstante von 73 Hz (Abbildung 8). Des Weiteren können bei -37.99 , -40.10 und -40.86 ppm die Signale der aggregierten Spezies **3** detektiert werden. Bei diesen ist die Kopplung mit jeweils 2 Phosphoratomen durch die Aufspaltung in Triplets mit $^1J_{\text{BP}}$ -Kopplungskonstanten von 64, 69 und 68 Hz deutlich erkennbar. Das Verhältnis der Integrale von diesen zu den Endgruppen beträgt etwa 7 zu 1. Allerdings ist in dieser Fraktion zusätzlich zu den Phosphanylboran-oligomeren eine bislang nicht identifizierbare Verunreinigung enthalten, die bei -0.7 ppm detektiert wird und mit 17% zum Integral beiträgt.

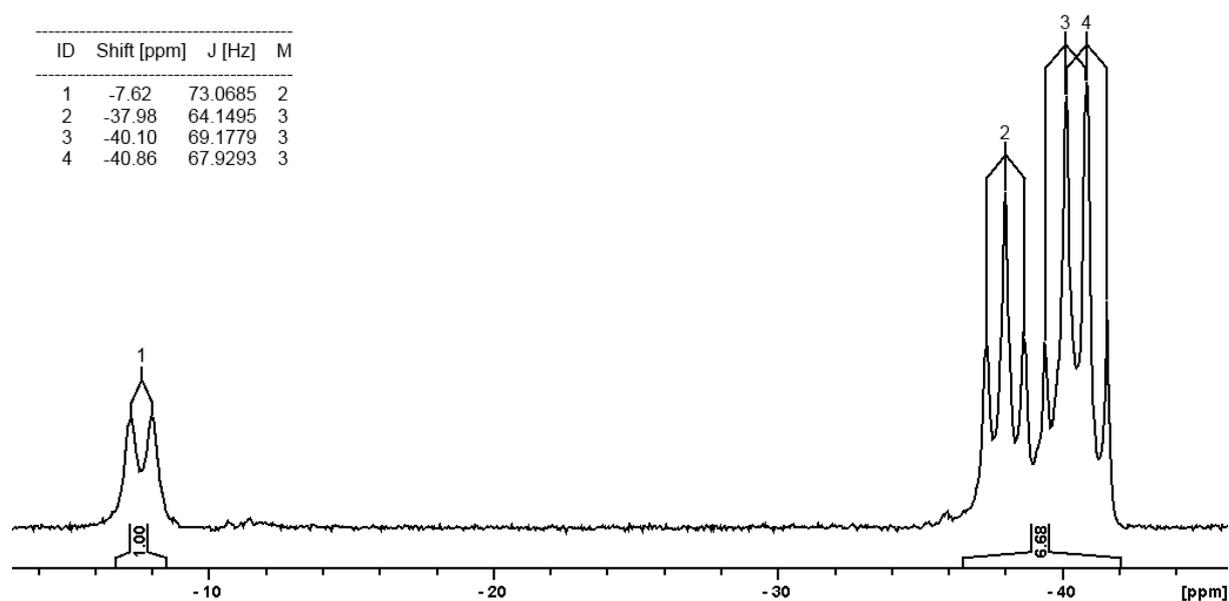


Abbildung 8: Ausschnitt aus dem $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit den Signalen der in Fraktion 2 enthaltenen Oligomeren mit Angabe der chemischen Verschiebung, Aufspaltungsmuster und $^1J_{\text{BP}}$ -Kopplungskonstanten ($T = 300$ K; C_6D_6).

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Fraktion 2 werden die in den Ketten enthaltenen P-Atome als breite teilweise überlagerte Resonanzen bei -109.8 , -113.2 , -115.5 und -132.6 ppm beobachtet. Eine Bestimmung der Aufspaltungsmuster und Integration

ist aufgrund der Überlappung und eines schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses nicht möglich. Signale für etwaige Endgruppen können hier nicht beobachtet werden. Im ^1H -NMR-Spektrum sind die Phosphor- und Bor-gebundenen H-Atome im Bereich von 0.8 bis 4.6 ppm detektierbar. Infolge der in einem Oligomer vorliegenden sehr ähnlichen PH_2 - bzw. BH_2 -Gruppen und den Kopplungen zwischen diesen werden für jene mehr als 10 verschiedene Linien beobachtet, die aufgrund der Verbreiterung und Überlagerung nicht weiter zugeordnet werden können. Durch die Aufnahme von $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ - und $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren kann der Bereich in dem die verschiedenen Gruppen liegen eingegrenzt werden (Abbildung 9). So kann aus dem ^{11}B -entkoppelten $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum entnommen werden, dass der Großteil der borgebundenen Wasserstoffe im Bereich von 1.5 bis 1.8 ppm detektiert wird. Daneben werden aber auch 2 sich nicht überlagernde Signale bei 2.46 bzw. 2.98 ppm beobachtet. Wie aus dem $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum ersichtlich ist, sind die an die P-Atome gebundenen Protonen relativ zu den BH_2 -Gruppen erwartungsgemäß zu tieferem Feld verschoben. Jedoch können diese neben einem breiten Signal bei 3.85 ppm lediglich als ein Set überlagerter Resonanzen im Bereich von 3.1 bis 3.5 ppm detektiert werden.

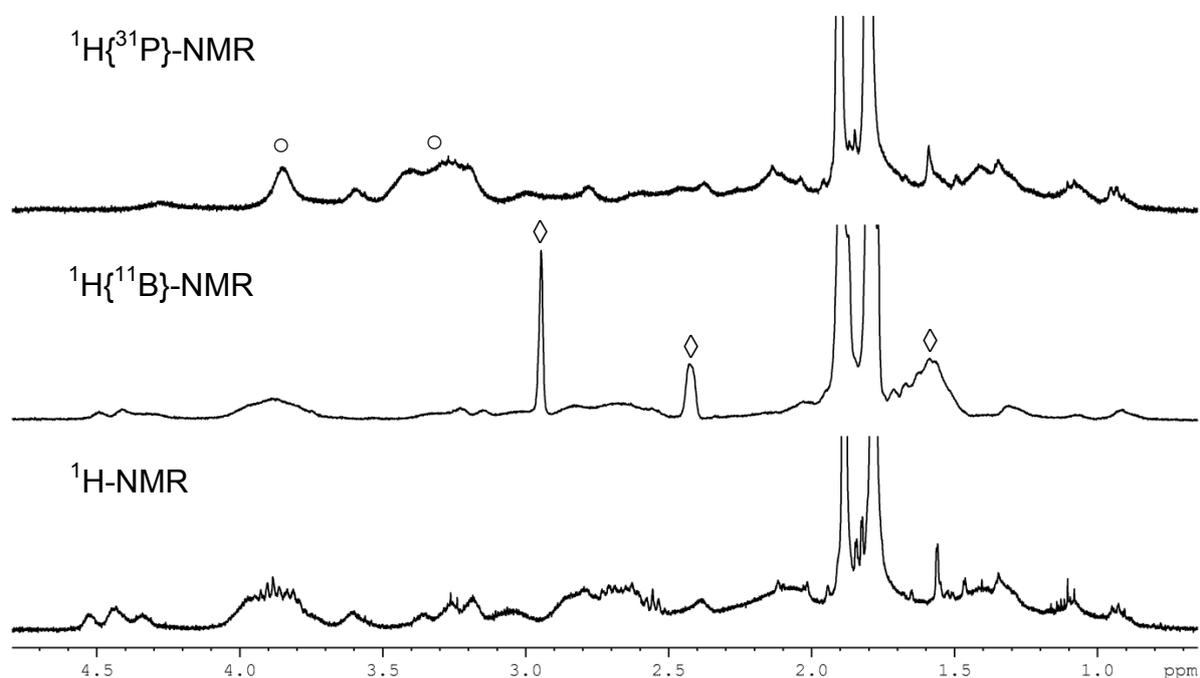


Abbildung 9: Ausschnitt aus den ^1H -, $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ - und $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren. Gekennzeichnet sind die eindeutig einer Entkopplung unterliegenden Signale (T = 300 K; C_6D_6).

Mögliche Gründe für die immer noch übermäßige Verbreiterung könnten in einer unzureichenden Entkopplung, resultierend aus einer zu geringen Leistung des NMR-Gerätes, oder dem Vorliegen anderer Effekte, wie beispielsweise Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffsubstituenten verschiedener Gruppen, liegen.

Im Zuge der Untersuchungen von Fraktion 2 wurden auch ESI-Massenspektren (Elektrospray-Ionisation) aufgenommen. Hier wird im Negativ-Modus ein Peak bei 632 Da detektiert bei dem die sukzessive Abspaltung von insgesamt 5 Fragmenten mit einer Masse von 46 Da beobachtet werden kann. Dieser Unterschied entspricht dabei exakt der molaren Masse einer PH_2BH_2 -Einheit. Unter der Annahme, dass unter den gegebenen Bedingungen ein lineares Aggregat gebildet wurde, resultiert damit das Vorliegen eines oligomeren Phosphanylborans mit ca. 10 Wiederholungseinheiten. Aus den anhand der m/z -Verhältnisse und den Isotopenmustern der Signale ermittelten Summenformeln $\text{P}_7\text{B}_5\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_{32}$ bis $\text{P}_{12}\text{B}_{10}\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_{52}$ kann jedoch keine Aussage über die Struktur der Moleküle bzw. die Gruppen an den Enden der Ketten getroffen werden.

Der nach der fraktionierten Destillation im Reaktionsgefäß verbleibende Rückstand besteht wie die abgetrennte Fraktion 2 aus einem weißen öligen Feststoff. Die durchgeführte NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt, dass die Zusammensetzung nahezu identisch mit der der 2. Fraktion ist. So sind im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die BH_2 -Gruppen in den Ketten der aggregierten Verbindungen ebenfalls in Form 3er hochfeldverschobener Triplets bei -38.00 , -40.10 und -40.83 ppm detektierbar. Daneben wird die Resonanz der Endgruppe bei -7.59 ppm wiederum als Dublett mit einer $^1J_{\text{PB}}$ -Kopplungskonstante von 73 Hz und einer Verunreinigung bei -0.67 ppm beobachtet. Die Integrationsverhältnisse stimmen dabei interessanterweise ebenfalls mit denen der Fraktion 2 überein. Zugleich entsprechen sich die im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektierten Signale bezüglich Anzahl, Form und chemischer Verschiebung. Wegen eines schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses ist auch hier keine Resonanz einer PH_2 -Endgruppe beobachtbar. Diese Übereinstimmung findet sich ebenfalls in den ge- und entkoppelten ^1H -NMR-Spektren wieder, was auf das Vorliegen eines azeotropen Stoffgemisches hindeutet.

Die gewonnenen analytischen Daten von **3** aus der Polymerisation in Lösung bestätigen die Bildung von Verbindungen, in denen bis zu 10 miteinander verknüpfte

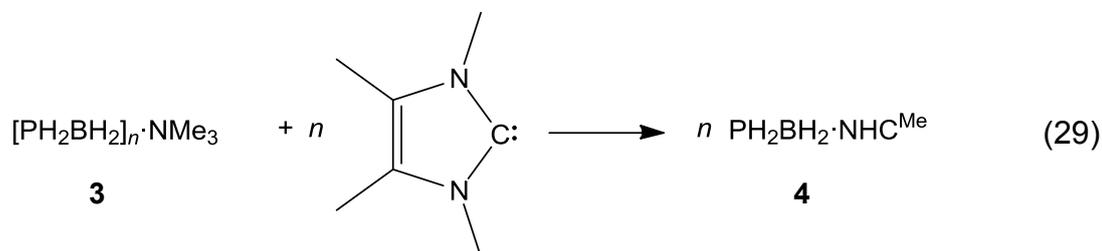
PH₂BH₂-Einheiten enthalten sind, und stehen im Einklang mit der Annahme, dass es sich dabei vorwiegend um lineare Aggregate handelt. Daneben werden im Gegensatz zu den Polymerisationsversuchen von purem **1** bei den NMR-spektroskopischen Untersuchungen keine Hinweise auf quervernetzte Derivate gefunden. Demgegenüber steht die Bildung zweier borhaltiger Nebenprodukte, die nach einer fraktionierten Destillation noch teilweise im Produkt enthalten sind. Die in verdünnter Lösung gebildeten Oligomere können bei Temperaturen von ca. 100 °C zumindest teilweise abkondensiert werden. Die Isolation einzelner Verbindungen ist auf diese Weise jedoch nicht möglich, obwohl eine Zersetzung der Aggregate dabei nicht beobachtet werden kann.

3.1.2.3 Eigenschaften von PH₂(BH₂PH₂)_nBH₂·NMe₃ **3**

Die durch thermisch induzierte Polymerisation aus PH₂BH₂·NMe₃ dargestellten Verbindungen zeigen unabhängig von den Bedingungen bei der Aggregation trotz variierender Zusammensetzung sehr ähnliche Eigenschaften. So ist der Großteil der gebildeten Aggregate, sowohl aus der Polymerisation von reinem Monomer als auch in verdünnten Lösungen, in gängigen Lösungsmitteln wie Hexan, Toluol, THF und Dioxan so gut wie unlöslich, wodurch eine lückenlose analytische Charakterisierung nicht möglich ist. Auch die Löslichkeit der durch säulenchromatographische Aufarbeitung und Destillation erhaltenen Produkte ist wie erwartet niedrig, was eine vollständige Charakterisierung verhindert. Ferner ist die Beschaffenheit aller erhaltenen Fraktionen von PH₂(BH₂PH₂)_nBH₂·NMe₃ nahezu identisch. Diese besteht nach dem Trocknen am Vakuum immer aus einer farblosen bis hellgelben Masse, die eine wachsähnliche Konsistenz aufweist. Verbindung **3** wird an Luft zwar langsam oxidiert, steht aber dennoch im Kontrast zu den von *Denis et al.* beschriebenen äußerst luftempfindlichen Aggregaten PH₃(BH₂PH₂)_nBH₃.^[93]

Zur weiteren Untersuchung der Reaktivität wurde in Anlehnung an die Spaltung des phenylsubstituierten Polymers [P(H)Ph–BH₂]_n (siehe Abschnitt 1.2.1, Gleichung (12)) versucht aus den dargestellten Aggregaten ebenfalls monomere Einheiten zu synthetisieren (Gleichung (29)). Dazu wurde das N-heterocyclische Carben 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden (NHC^{Me}) verwendet, da dies eine sehr starke Lewis-

Base ist und bei der oben genannten Depolymerisation deutlich leistungsfähiger ist als Aminbasen wie z.B. *N,N*-Dimethylpyridin-4-amin (dmap).



Wie aus den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen hervorgeht, führen die Umsetzungen von Verbindung **3** mit NHC^{Me} in Toluol oder THF unabhängig von der Polarität des verwendeten Lösungsmittels und der Reaktionstemperatur (25 bis 110 °C) lediglich mit einem Umsatz von weniger als 5% zum gewünschten Carbenstabilisierten Phosphanlyboran $\text{PH}_2\text{BH}_2 \cdot \text{NHC}^{\text{Me}}$ (**4**), während der Großteil weiterhin in Form polymerer Verbindungen vorliegt. Auch die Verwendung eines Überschuss an Lewis-Base führt zu keiner Erhöhung des Umsatzes. Die maximale Reaktionsdauer wird durch die Tatsache beschränkt, dass sich das freie Carben bei Temperaturen über 60 °C innerhalb eines Tages vollständig zersetzt. Ein identisches Verhalten ist bei der Umsetzung bei Raumtemperatur im Ultraschallbad zu beobachten

Bei Verwendung des deutlich stabileren N-heterocyclischen Carbens NHC^{dipp} als Reagenz zur Polymerspaltung (Gleichung (30)) muss zwischen der Behandlung mit Ultraschall und der Umsetzung bei erhöhten Temperaturen unterschieden werden.

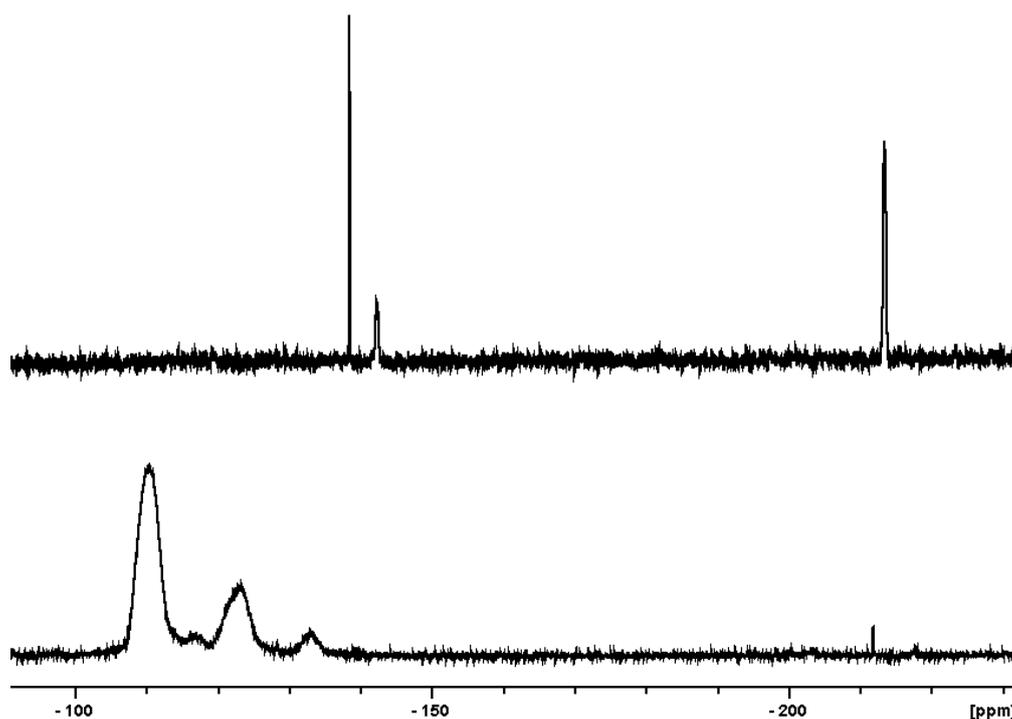


Abbildung 10: Ausschnitte aus den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindung **3** vor (unten; $T = 300\text{ K}$; CDCl_3) und nach der Umsetzung mit NHC^{dipp} in siedendem Toluol (oben; $T = 300\text{ K}$; CDCl_3).

Neben der Resonanz von $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}}$ liegt das einzige weitere durch die Kopplung mit einem Boratom verbreiterte Signal bei einer chemischen Verschiebung von -142.4 ppm und muss deswegen der im ^{11}B -NMR-Spektrum bei -29.2 ppm detektierten unbekanntem Verbindung zugeordnet werden. Diese steht in einem Integralverhältnis von zwei zu eins mit einem scharfen Singulett bei -138.5 ppm , das im ^{31}P -NMR-Spektrum weiter in ein Dublett mit einer $^1J_{\text{P-H}}$ -Kopplungskonstante von 166 Hz aufspaltet.

Eine Identifizierung der Nebenprodukte anhand des ^1H -NMR-Spektrums ist nicht möglich, da dies das freie Carben als Hauptprodukt enthält. Es werden 2 Sets an Signalen für die CH_3 -Gruppen der Isopropylreste beobachtet. Von diesen entfallen die beiden Dubletts bei 1.129 und 1.187 ppm auf das freie NHC^{dipp} und die zwei Dubletts bei 1.136 und 1.286 ppm auf $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}}$. Die Resonanzen für die CH -Gruppen der ^iPr -Substituenten beider Spezies werden bei 2.72 ppm und die der Protonen an den sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen im Bereich von 7.16 bis 7.52 ppm in Form sich überlagernder Multipletts detektiert. Werden die Integrale in

Relation zu einander gesetzt, ergibt sich ein Verhältnis von freiem Carben zu NHC-stabilisiertem Phosphanylboran von etwa 9:1.

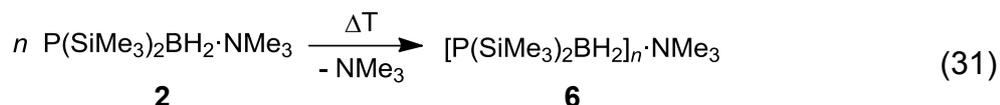
Die große Menge an freiem Carben nach der Reaktion deutet darauf hin, dass der Großteil der Aggregate unverändert vorliegt. Ferner kann ein Teil des erhaltenen Feststoffes auch in polaren Lösungsmitteln wie CH_3CN nicht gelöst werden, was ebenfalls auf polymere Verbindungen hindeutet (vgl. Abschnitt 3.1.2.3).

Nach der Behandlung einer Mischung aus Verbindung **3** und NHC^{dipp} in THF für 96 h mit Ultraschall, wird durch Entfernen des Lösungsmittels ebenfalls ein hellgelber Feststoff erhalten. Das ^1H -NMR-Spektrum von diesem zeigt aber lediglich die Resonanzen des freien N-heterocyclischen Carbens. In den ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Spektren werden weder die Signale des Monomers $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}}$ noch von anderen Produkten detektiert. Auch hier bleibt ein in Acetonitril unlöslicher Feststoff zurück. Zusammen mit der Abwesenheit von Signalen für die Verbindung **3** in Lösung zeigt dies, dass bei diesen Bedingungen zwar eine Reaktion zwischen den Aggregaten und Carben stattfindet, dabei aber nur unlösliche Verbindungen gebildet werden, oder die Kettenlänge der Polymere so weit zunimmt, bis diese als Feststoff ausfallen.

Bei den Versuchen aus dem Polyphosphinoboran **3** durch Spaltung mit den N-heterocyclischen Carbenen NHC^{Me} oder NHC^{dipp} monomere Einheiten zu generieren, wird im Gegensatz zur analogen Reaktion des phenylsubstituierten Polymers $[\text{P}(\text{H})\text{Ph}-\text{BH}_2]_n$ (siehe Abschnitt 1.2.1, Gleichung (12)) ein Umsatz von lediglich 5 bis 10% beobachtet. Damit ist die Darstellung von Monomeren des Typs $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{LB}$ durch Depolymerisation in diesem Fall nicht für präperative Zwecke geeignet. Es ist anzunehmen, dass der wesentliche Grund für die geringe Reaktivität gegenüber der Spaltung mit starken Lewis-Basen von Verbindung **3** in ihrer schlechten Löslichkeit liegt.

3.1.3 Darstellung von $P(\text{SiMe}_3)_2[\text{BH}_2\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_n\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**6**) und dessen Reaktionsverhalten gegenüber NHC^{Me}

Das Polymer $P(\text{SiMe}_3)_2[\text{BH}_2\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_n\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**6**) wird analog der H-substituierten Verbindung **3** über eine thermisch induzierte Abstraktion der Lewis-Base aus dem Amin-stabilisierten Monomer $P(\text{SiMe}_3)_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**2**) synthetisiert (Gleichung (31)).



Die Ausgangsverbindung **2** wird mittels einer Salzmetathese-Reaktion dargestellt, bei der ein metalliertes Phosphan $\text{MP}(\text{SiMe}_3)_2\cdot x\text{THF}$ ($\text{M} = \text{Li}: x \approx 0.9\text{-}2.2$; $\text{K}: x = 0$) mit einem monohalogenierten Trimethylamin-Addukt $\text{XBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) umgesetzt wird (vgl. Gleichung (7)). Im Gegensatz zu $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ ist das SiMe_3 -substituierte Derivat **2** als Reinsubstanz bei Raumtemperatur aufgrund der besseren sterischen Abschirmung über Monate hinweg stabil. Aus dem Vorhandensein von P–Si-Bindungen ergibt sich jedoch eine extreme Hydrolyse-Empfindlichkeit. Durch den Ausschluss jeglicher Feuchtigkeit ist die Bildung von $P(\text{SiMe}_3)_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ nahezu quantitativ.^[50]

Wegen der größeren thermischen Stabilität muss die Polymerisation bei erhöhter Temperatur und vermindertem Druck durchgeführt werden. Die Thermolyse von **2** ohne Lösungsmittel bei 65 °C und bei ca. 10^{-1} mbar über 8 h führt zur Bildung eines hellgelben, zähflüssigen Materials. Während der Reaktion werden kleine Mengen sowohl einer farblosen Flüssigkeit abdestilliert als auch eines weißen Sublimats gebildet. Aus der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchung geht hervor, dass es sich beim Destillat um $P(\text{SiMe}_3)_3$ handelt, das im Edukt lediglich in Spuren enthalten ist und somit wohl auch das Produkt einer Nebenreaktion ist. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des sublimierten Feststoffs zeigt die Resonanz des Hauptbestandteils $P(\text{SiMe}_3)_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ als verbreitertes Multiplett bei –250.8 ppm und die Signale mehrerer Nebenprodukte bei –236.2, –239.3, –245.5, –247.7 und –251.6 ppm. Bei –251.6 und –236.2 ppm wird $P(\text{SiMe}_3)_3$ und dessen einfach hydrolysiertes Derivat $\text{HP}(\text{SiMe}_3)_2$ jeweils als Singulett detektiert, während das

verbreiterte Dublett bei -247.7 ppm und die Singulettts bei -239.3 und -245.5 ppm keiner Verbindung zugeordnet werden können.

Der hellgelbe Rückstand ist äußerst empfindlich und kann sich beim Kontakt mit Luft selbstentzünden. Das ^1H -NMR-Spektrum von **6** enthält ein ganzes Set an Resonanzen für verschiedene SiMe_3 -Gruppen, die durch die Kopplung mit einem Phosphoratom eine Dublettaufspaltung zeigen. Die Anzahl beläuft sich auf mehr als 10 Signale, die im Bereich von 0.2 bis 0.7 ppm detektiert werden und sich dabei teilweise überlagern. Überraschenderweise findet sich lediglich eine Resonanz für ein das Kettenende absättigendes NMe_3 bei 1.93 ppm. Die an den Boratomen gebundenen Wasserstoff-Substituenten können lediglich im weiten Bereich von ca. 1 bis 3 ppm in Gestalt eines strukturlosen Signals beobachtet werden. Werden die Integrale der Trimethylsilyl- und Amin-Gruppen in Relation zueinander gesetzt, ergibt sich unter der Annahme, dass ein lineares Oligomer gebildet wird, ein durchschnittlicher Aggregationsgrad von ca. 7 Wiederholungseinheiten. Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt neben einem breiten Singulett bei -6.22 ppm ebenfalls durch Überlagerung nicht weiter interpretierbare Resonanzen für die in $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2[\text{BH}_2\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_n\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ vorliegenden BH_2 -Gruppen (Abbildung 12 unten). Diese werden im Bereich von -28.5 bis -42.1 ppm mit Maxima bei -34.2 , -35.6 und -39.9 ppm detektiert. Auch hier resultiert aus den Integrationsverhältnissen eine fast identische durchschnittliche Kettenlänge n der Aggregate von etwa 7 . Im ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt das Signal der $\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ -Endgruppe aufgrund der Linienbreite die Aufspaltung in ein nicht vollständig aufgelöstes Triplett mit einer $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungskonstante von ca. 101 Hz.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden neben dem Signal von unverbrauchtem Edukt **2** bei -250.2 ppm geringe Mengen an $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ bei -251.5 ppm, dessen Hydrolyseprodukt bei -236.1 ppm und ein breites Signal bei -251.9 ppm detektiert (Abbildung 11). Letzteres könnte das Signal der $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe am Kettenende sein und wird von der Resonanz von $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ überlagert, wodurch ein Aufspaltungsmuster nicht mehr erkennbar ist. Ferner finden sich in den Bereichen -115 bis -146 ppm und -174 bis -205 ppm mehrere strukturlose Multipletts, wobei die markantesten Signale bei -142.2 , -186.6 , -198.4 und -202.9 ppm liegen.

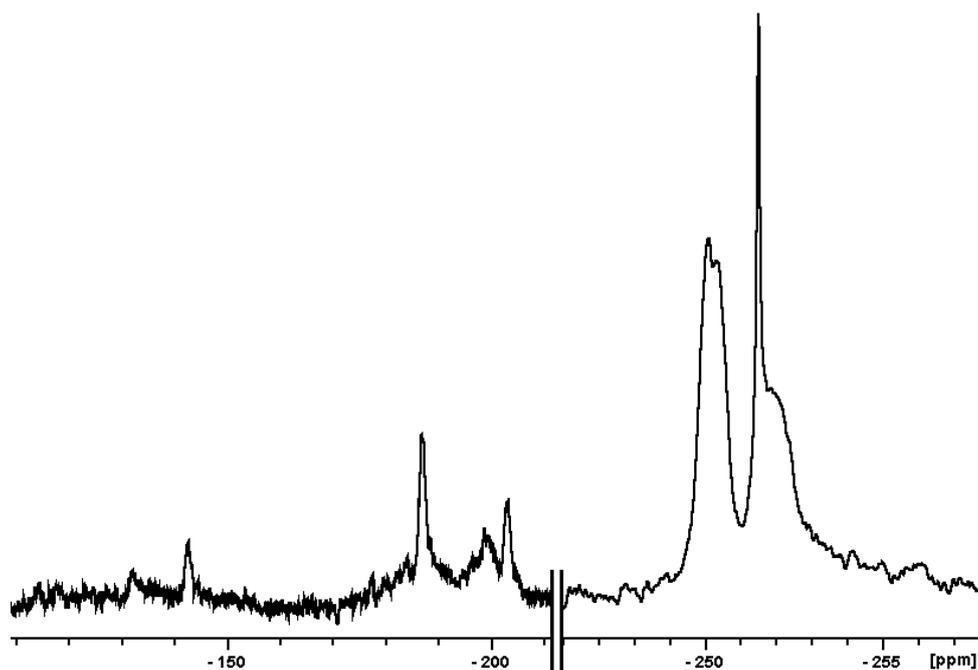
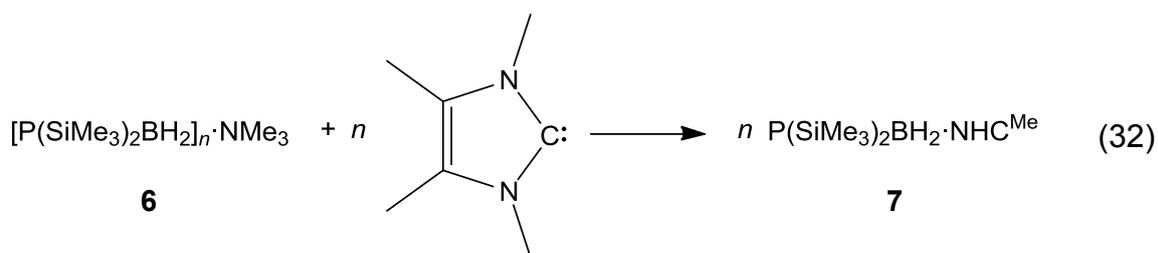


Abbildung 11: Ausschnitte aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Rückstands nach der Thermolyse von Verbindung **2** ($T = 300\text{ K}$; C_6D_6). Die relativen Intensitäten der Signale in den einzelnen Bereichen entsprechen den tatsächlich gemessenen.

Die Integration der Signale ergibt wiederum, dass im Durchschnitt Aggregate mit etwa 7 Wiederholungseinheiten vorliegen. Die zu tieferem Feld verschobenen Resonanzen liegen im selben Bereich wie die der Verbindung **3** und deuten damit eine teilweise Hydrolyse der P–Si-Bindungen an. Die Polymere $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2[\text{BH}_2\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_n\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ zeigen damit wie die Ausgangsverbindung selbst eine extreme Empfindlichkeit gegenüber Spuren von Feuchtigkeit, was sich auch in der Bildung eines weißen unlöslichen Niederschlags äußert (vgl. Abschnitt 3.1.2.3). Diese Sensibilität verhindert auch eine akkurate analytische Bestimmung, da die Aufnahme etwa von Massenspektren nicht möglich ist.

Ein weiterer Unterschied zu den H-substituierten Aggregaten **3** liegt in den Lösungseigenschaften der silylierten Derivate, die selbst in aromatischen Lösungsmitteln wie Benzol oder Toluol eine gewisse Löslichkeit besitzen.

Durch Spaltung mit dem N-Heterocyclischen NHC^{Me} wurde wie schon beim ausschließlich mit Wasserstoff substituierten Polymer **3** versucht, das lediglich durch eine Lewis-Base stabilisierte Monomer $\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ (**7**) darzustellen (Gleichung (32)).



Auf ein Erwärmen der Reaktions-Lösung von **6** mit dem Carben in Toluol kann dabei verzichtet werden. Das nach 18-stündigem Rühren bei Raumtemperatur aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum zeigt die Signale der Methylgruppen des N-heterocyclischen Carbens bei 1.68 und 3.45 ppm in Form von Singulets und im Bereich von 0.2 bis 0.7 ppm mehrere Dubletts verschiedener SiMe_3 -Gruppen, wobei das intensivste bei einer chemischen Verschiebung von 0.51 ppm detektiert wird. Ein Signal für die an ein Boratom gebundenen Wasserstoffatome wird in diesem Fall nicht beobachtet. Aus dem $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird deutlich, dass fast keine $\text{BH}_2 \cdot \text{NMe}_3$ -Gruppen mehr vorliegen, stattdessen wird eine breite Resonanz bei -33.1 ppm detektiert. Daneben finden sich Signale bei -29.9 , -34.2 , -35.8 und -37.9 ppm, die zumindest teilweise bereits in den Spektren der Polymere enthalten sind. Eine Zuordnung der Signale wird erschwert, da die Resonanzen der BH_2 -Gruppen in den Polymerketten und im NHC^{Me} -stabilisierten Monomer im selben Bereich liegen und sich aufgrund ihrer Verbreiterung zusätzlich überlagern. Im ^{11}B -NMR-Spektrum kann ein Aufspaltungsmuster lediglich für das Signal bei -33.1 ppm bestimmt werden, das als Triplett mit einer $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungskonstante von 98 Hz detektiert wird. Der Vergleich der $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren vor und nach der Reaktion mit dem N-Heterocyclischen Carben verdeutlicht das beinahe vollständige Verschwinden der $\text{BH}_2 \cdot \text{NMe}_3$ -Endgruppen verbunden mit einer signifikanten Verringerung des Polymeranteils und der Bildung eines NHC -stabilisierten Monomers (Abbildung 12).

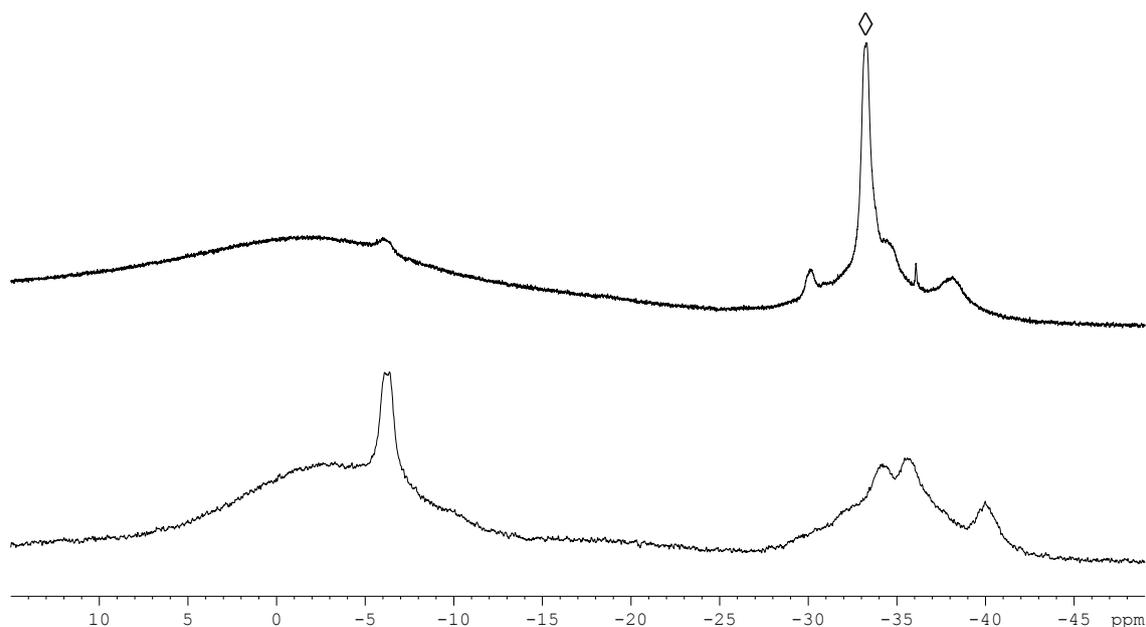
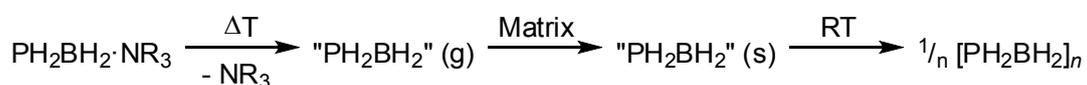


Abbildung 12: Ausschnitt aus den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Polymerengemisches vor (unten) und nach der Spaltung durch das N-heterocyclische Carben NHC^{Me} in C_6D_6 bei 300 K (oben). Markiert ist die Resonanz des Monomers $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$

Auch das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt verschiedene Signale, die zum Teil in der Region von ca. -170 bis -200 ppm und damit im selben Bereich wie die des polymeren Edukts liegen. Das Hauptprodukt der Reaktion wird bei -256.3 ppm als breites Multiplett mit einem Anteil von knapp 50% am Gesamtintegral detektiert und liegt damit bei der erwarteten chemischen Verschiebung des monomeren Phosphanylborans $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$. Neben dem erwünschten Spaltungsprodukt werden hier noch weitere Signale detektiert, die jedoch keiner Verbindung zugeordnet werden können. Durch die Behandlung einer Polymerlösung mit Carben für 2.5 h mit Ultraschall kann der Gehalt an gebildetem NHC^{Me} -stabilisiertem Monomer auf über 60% gesteigert werden, während kein Signal für eine durch NMe_3 abgesättigte BH_2 -Gruppe beobachtet werden kann.

3.2 Darstellung von Lewis-Base-stabilisierten Phosphanylboranen $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{LB}$ mit verschiedenen Hauptgruppen-Lewis-Basen

Wie die Polymerisationsversuche des Trimethylamin-stabilisierten Phosphanylborans als Reinsubstanz und in verdünnter Lösung zeigen, kommt es bei dessen thermischer Behandlung immer zur Bildung eines Gemisches aus verschiedenen linearen, cyclischen bzw. verzweigten Aggregaten. Eine Auftrennung der Produkte ist dabei aufgrund der schlechten Löslichkeit in allen verwendeten Lösungsmitteln nicht möglich. Zur Vermeidung dieses Umstandes wurden andere, nicht flüchtige Lewis-Basen zur Stabilisation der monomeren Stammverbindung eingeführt. Dadurch sollte erreicht werden, dass durch eine thermisch induzierte Abstraktion der Lewis-Base diese in der kondensierten Phase zurückbleibt, während die freigesetzte Stammverbindung PH_2BH_2 in die Gasphase übergeht. Durch die sehr geringe Konzentration in der Gasphase ist eine Aggregation der PH_2BH_2 -Moleküle unwahrscheinlich und es eröffnet sich erstmals die Möglichkeit verschiedene spektroskopische Untersuchungen an der freien Stammverbindung in der Gasphase oder in Matrixisoliations-Experimenten durchzuführen. Wird das so erzeugte PH_2BH_2 aus der Gasphase in ein inertes Lösungsmittel eingeleitet oder durch Abkühlen abgeschieden, sollte es zur Bildung von Oligomeren und Polymeren kommen, die lediglich aus PH_2BH_2 -Einheiten aufgebaut sind, wodurch reinere und einheitlichere Produkte erhalten werden können (Schema 7).

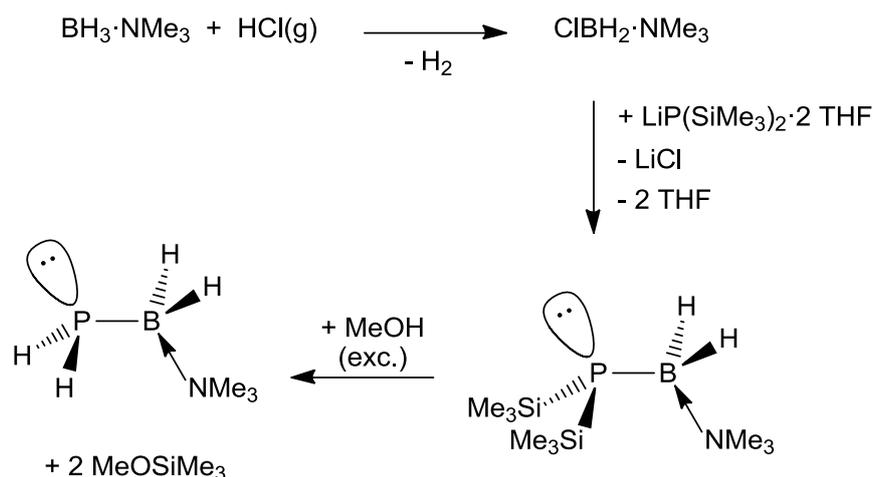


Schema 7: Freisetzung von PH_2BH_2 aus Amin-stabilisierten Derivaten, deren Eintrag in eine Inertgas-Matrix und anschließende Aggregation bei Raumtemperatur.

3.2.1 Umsetzungen von Boran-Lewis-Base-Addukten mit HCl

Darstellung von ClBH₂·quin (**9**) und dessen Gebrauch als Synthesebaustein

Die Darstellung des mit Trimethylamin abgesättigten Phosphanylborans erfolgt ausgehend von BH₃·NMe₃ (**8**), das im ersten Schritt mit HCl-Gas unter Wasserstoff-freisetzung chloriert wird. Bei der Umsetzung des erhaltenen monohalogenierten Boran-Amin-Addukts mit LiP(SiMe₃)₂·2 THF kommt es durch die Abspaltung von LiCl zur Ausbildung einer P–B-Bindung. Die Hydrolyse von P(SiMe₃)₂BH₂·NMe₃ mit einem Überschuss an absolutiertem Methanol führt zur Substitution der Trimethylsilyl-Gruppen am Phosphor und das gebildete PH₂BH₂·NMe₃ kann nach Destillation am Vakuum durch Kristallisation analysenrein isoliert werden (Schema 8).^[50]



Schema 8: Darstellung des NMe₃-stabilisierten Phosphanylborans PH₂BH₂·NMe₃ ausgehend von BH₃·NMe₃.

Bereits während meiner Diplomarbeit gelang es mir, dieses Konzept der Darstellung auf das analoge System mit 1-Azabicyclo[2.2.2]octan (Quinuclidin (quin)) als Lewis-Base zu übertragen.^[88] Im ersten Schritt wird dabei in einer Verdrängungsreaktion BH₃·quin aus dem Boran-THF-Komplex erhalten. Auch hier wird eine einfache Chlorierung durch das Einleiten von gasförmigen HCl in eine auf 0 °C gekühlte Toluol-Lösung erreicht. Das gebildete ClBH₂·quin (**9**) kann in der Kälte durch die Zugabe von *n*-Hexan gefällt werden. Reste von nicht umgesetzten Boran-

Quinuclidin-Addukt werden durch Waschen des weißen Rückstandes mit etwas kaltem *n*-Hexan entfernt.

Das aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum von $\text{ClBH}_2\cdot\text{quin}$ zeigt die an das Boratom gebundenen Wasserstoffatome bei einer chemischen Verschiebung von 2.40 ppm als breites Quartett mit einer $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungskonstante von 121 Hz. Die CH_2 -Gruppen des Quinuclidins werden in Form zweier Multipletts bei 3.06 und 1.78 ppm detektiert, während für die CH-Gruppe in γ -Position zum Stickstoff ein Septett bei 2.05 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz) beobachtet wird. Die Integration der Signale steht im Einklang mit der angegebenen Zusammensetzung von **9**.

Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird eine Resonanz bei 0.6 ppm detektiert, die keine Aufspaltung zeigt. Durch die Kopplung mit zwei Wasserstoffsubstituenten wird für $\text{ClBH}_2\cdot\text{quin}$ im ^{11}B -NMR-Spektrum ein Triplett mit einer $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungskonstante von 121 Hz beobachtet.

Die Knüpfung der P–B-Bindung erfolgt anschließend analog des Trimethylamin-Derivats durch eine Salzmetathese zwischen dem Chlorboran-Quinuclidin-Addukt **9** und $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2\cdot 2\text{THF}$ (vgl. Schema 8). Das erhaltene $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\text{BH}_2\cdot\text{quin}$ kann durch Filtration vom entstandenen LiCl abgetrennt werden. Eine analysenreine Darstellung wird jedoch aufgrund des Auftretens von Nebenprodukten aufgrund der teilweisen Hydrolyse der Silylgruppen verhindert. Nach vollständiger Abspaltung der Silylgruppen mit absolutiertem *n*-Hexanol kann das durch die Lewis-Base Quinuclidin stabilisierte Phosphanylboran $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{quin}$ erhalten werden.^[88]

Die Molekülstruktur von **9**

Bei der Lagerung einer gesättigten Lösung in *n*-Hexan bei -28 °C kristallisiert $\text{ClBH}_2\cdot\text{quin}$ in Form von farblosen Plättchen in der Raumgruppe $P2_1/c$ des monoklinen Kristallsystems mit 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält folglich 2 unabhängige Moleküle. Abbildung 13 zeigt die Molekülstruktur von **9** im Festkörper, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5 aufgeführt.

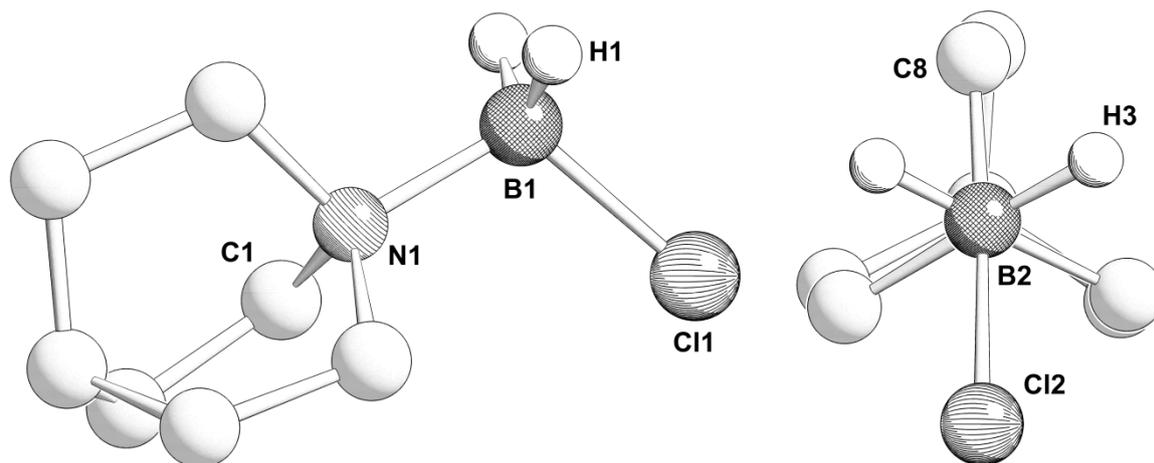


Abbildung 13: Molekülstruktur von **9** im Festkörper (links) und Darstellung der gestaffelten Konformation mit Blick entlang der B–N-Achse (rechts). Kohlenstoffgebundene H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **9**.

B1–N1	1.594(3)	N1–B1–C1	110.03(15)
B1–Cl1	1.893(3)	Cl1–B1–N1–C3	172.14(14)

Sowohl das Bor- als auch das Stickstoffatom von **9** befindet sich in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung. Die Substituenten um das Bor- und Stickstoffatom sind wie in der vergleichbaren Verbindung $\text{ClBH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ gestaffelt angeordnet (Abbildung 13, rechts). Die Bor-Stickstoff-Bindungslängen sind mit 1.594(3) bzw. 1.603(3) Å nahezu identisch und nur unwesentlich kürzer als in $\text{ClBH}_2\text{NEt}_3$ (1.622 Å).^[95] Die B–Cl-Abstände von **9** betragen 1.893(3) bzw. 1.885(3) Å und liegen wiederum im selben Bereich wie im Triethylamin-Chlorboran-Addukt (1.882 Å).

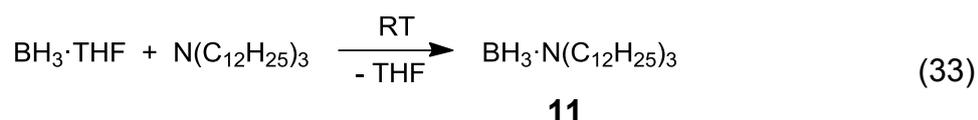
Umsetzung anderer Boran-Amin-Addukte mit HCl

Die Einführung von Quinuclidin in das Lewis-Base-stabilisierte Phosphanylboran $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{quin}$ zeigt, dass die einfache Chlorierung von BH_3 -Amin-Addukten und die anschließende Umsetzung mit Metallphosphaniden eine prinzipiell anwendbare

Methode zur Darstellung von Verbindungen des Typs $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{LB}$ ist. Da Quinuclidin bereits bei Raumtemperatur einen gewissen Dampfdruck besitzt, wurde versucht diese Vorgehensweise auf weitere, schwerer flüchtige Amin-Basen zu übertragen.

Dazu wurde zunächst Tribenzylamin (NBz_3) verwendet. Dies verdrängt zwar das koordinierende THF vollständig aus seinem Boran-Komplex, jedoch ist das so gebildete Addukt $\text{BH}_3\cdot\text{NBz}_3$ (**10**) selbst in THF so wenig löslich, dass keine Halogenierung mit HCl-Gas belegt werden konnte. Das einzige nachweisbare Produkt dieser Reaktion sind geringe Mengen des Ammoniumsalzes $[\text{HNBz}_3]\text{Cl}$.

Bei der Verwendung von Tridodecylamin $\text{N}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3$ wird das Lewis-Paar **11** durch eine Verdrängungsreaktion aus $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ in fast quantitativen Ausbeuten erhalten (Gleichung (33)).



Verbindung **11** besitzt im Gegensatz zu $\text{BH}_3\cdot\text{NBz}_3$ auch in wenig polaren Lösungsmitteln wie Toluol oder Benzol eine gute Löslichkeit.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt für die CH_2 -Gruppen des Tridodecylamins mehrere Signale in Form von Multipletts bei 2.60, 1.66, 1.30 und 1.26 ppm, die teilweise stark überlagert sind. Die CH_3 -Reste werden bei einer chemischen Verschiebung von 0.91 ppm detektiert. Für die an das Bor gebundenen Wasserstoffatome kann keine Resonanz beobachtet werden.

Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{BH}_3\cdot\text{N}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3$ (**11**) wird lediglich ein Signal bei -11.3 ppm mit einer Halbwertsbreite von 412 Hz detektiert. Diese starke Verbreiterung könnte ein Hinweis darauf sein, dass die Dodecyl-Reste die BH_3 -Einheit weitgehend umschließen und durch diese Einkapselung variierende magnetische Umgebungen auftreten. Die Kopplung zu den H-Atomen kann im ^{11}B -NMR-Spektrum auf Grund der Signalbreite nicht aufgelöst werden.

Wie schon beim Boran-Tribenzylamin-Addukt **10** kommt es auch bei der Chlorierung von **11** zur Bildung des Ammoniumsalzes $[\text{HN}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3]\text{Cl}$. Hier ist diese jedoch sowohl bei der Verwendung von HCl-Gas als auch einer HCl-Maßlösung quantitativ.

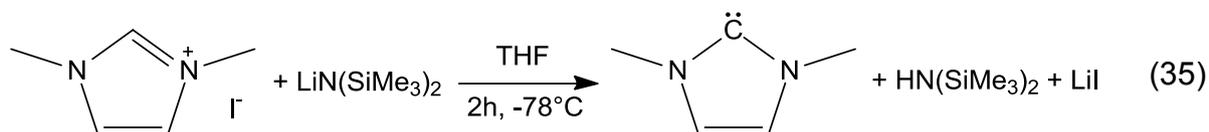
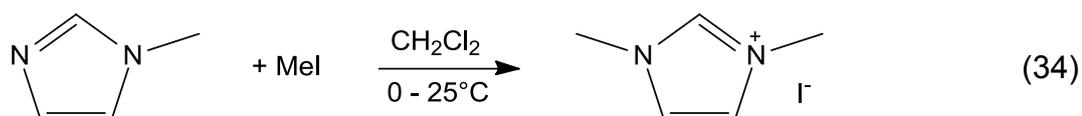
Dies zeigt, dass die Verdrängung von THF aus seinem Boran-Komplex mit Aminen und eine anschließende Halogenierung mit HCl generell einen Zugang zu monohalogenierten BH_3 -Amin-Addukten darstellen, die Durchführbarkeit jedoch stark von der eingesetzten Lewis-Base abhängig ist.

3.2.2 Die Reaktionen von $(\text{BH}_3)_n \cdot \text{LB}$ ($n = 1, 2$; LB = Lewis-Base) mit elementarem Iod

Die Möglichkeiten monohalogenierte Derivate durch Chlorierung der Boran-Lewis-Base-Addukte mit HCl zu erhalten sind, wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt, bislang auf einige Amine beschränkt. Aus diesem Grund wurden andere, allgemeiner anwendbare Konzepte zu deren Darstellung gesucht.

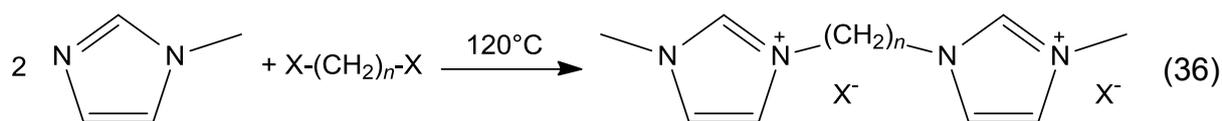
Bereits 1985 berichteten *Schmidbaur* und *Müller* über die Reaktion des Trimethylphosphan-Boran-Addukts mit elementarem Iod zu $\text{IBH}_2 \cdot \text{PMe}_3$, jedoch ohne Angaben über Reaktionsbedingungen, Ausbeuten, etc.^[96] Durch die Reaktion mit I_2 als Halogenierungsmittel sind selbst IBH_2 -Addukte mit sehr schwachen Lewis-Basen wie SMe_2 in guten Ausbeuten >80% zugänglich.^[97] Daher wurde im Weiteren versucht, dieses Konzept auch auf andere Boran-Lewis-Base-Addukte anzuwenden (Schema 9).

Die Darstellung der in **Schema 9** aufgeführten Carbene und deren Vorstufen, zumeist Imidazolium-Salze (Imd), erfolgte größtenteils nach den in der Literatur angegebenen Methoden.^[98-100] Angepasst wurden bei der Synthese von NHC^{DiMe} die Reaktionsbedingungen bei der Darstellung des 1,3-Dimethylimidazoliumiodids Imd^{DiMe} (Gleichung (34)) und bei der Deprotonierungsreaktion zum 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden (Gleichung (35)).^[101]



Nach der in Gleichung (34) angegebenen Prozedur kann die Reaktionsdauer von 18 h auf 1 h verkürzt und Imd^{DiMe} durch Filtration und Entfernen des Lösungsmittels als weißer mikrokristalliner Feststoff isoliert werden. Eine anschließende Abstraktion des Protons zur Darstellung des Imidazol-2-ylidens kann mit Lithium-Bis(trimethylsilyl)amid in THF erreicht werden. Die Synthese von NHC^{DiMe} erfolgte dabei lediglich in situ, da es so vollständig der anschließenden Umsetzung mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ zugeführt werden kann. Eine Beeinträchtigung durch die gebildeten Nebenprodukte Hexamethyldisilazan und Lithiumiodid ist dabei nicht zu beobachten.

Diimidazolium-Salze mit unverzweigten Alkylbrücken lassen sich aus 1-Methylimidazol und verschiedenen *n*-Alkanen, die zwei Halogensubstituenten tragen, darstellen (Gleichung (36)).



X = Cl: n = 1

X = Br: n = 3, 4, 6

Die Zugabe eines Lösungsmittels ist bei den in Gleichung (36) gezeigten Reaktionen nicht notwendig, da alle verwendeten Edukte sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 120 °C selbst Flüssigkeiten sind. Im Falle der Reaktion mit dem niedrigsiedenden Dichlormethan (Sdp.: 39.6 °C) kann diese in einem Fischer-Porter-Schlenk durchgeführt werden. Durch Waschen mit Diethylether und Trocknen am Vakuum können die Produkte als farblose bis hellgelbe Feststoffe isoliert werden.

Mit Ausnahme des Boran-Trimethylamin-Addukts **8**, das in reiner Form erhältlich ist, wurden alle anderen BH₃-Komplexe durch Verdrängung der Lewis-Base aus BH₃·THF oder BH₃·SMe₂ dargestellt (vgl. Kapitel 3.2.1 und Gleichung (37)).



wLB = THF, SMe₂

n = 1: sLB = N(C₁₂H₂₅)₃ (**11**), Py (**12**), NHC^{DiMe} (**13**), NHC^{Me} (**14**), NHC^{DiPr} (**15**),
NHC^{dipp} (**16**), Cl₂NHC^{dipp} (**17**), BenzNHC^{DiPr} (**18**), PEt₃ (**19**)

n = 2: sLB = DABCO (**20**), BisNHC^{Pr} (**21**), BisNHC^{Hex} (**22**)

Die Wahl von BH₃·wLB hat dabei keinen merklichen Einfluss auf den Verlauf der Reaktion oder die Ausbeuten der dargestellten Addukte. Auf eine Erhöhung der Reaktionstemperatur über 25 °C kann selbst bei der relativ schwachen Lewis-Base PEt₃ verzichtet werden, die sowohl THF als auch SMe₂ schnell und vollständig aus seinem BH₃-Komplex verdrängt.

Die Darstellung der zweizähligen Carbene BisNHC^{Pr} und BisNHC^{Hex} erfolgte dabei wie beim 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden lediglich in situ, um eine etwaige Dimerisierung zu verhindern. Bei deren durch Umsetzung mit BH₃·THF erhaltenen Addukten **21** und **22** wird jedoch eine langsame Zersetzung beobachtet. So werden

nach der Reaktion neben den Resonanzen der gewünschten Produkte bei -36.3 ppm für $(\text{BH}_3)_2\cdot\text{BisNHC}^{\text{Pr}}$ (**21**) und -37.1 ppm für das *n*-Hexyl-verbrückte Derivat **22** bereits die Signale des Tetrahydridoboranat-Anions (BH_4^-) bei -41.4 ppm und einer Verbindung mit zwei an das Boratom gebundenen Wasserstoffsubstituenten im Bereich von -19.0 bis -19.5 ppm detektiert (Abbildung 14).

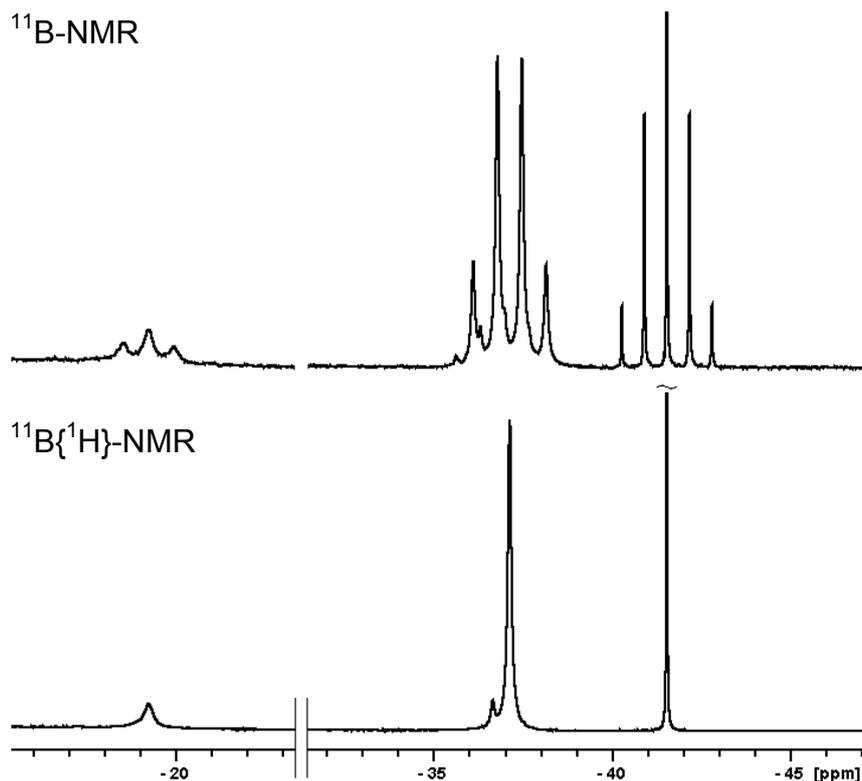
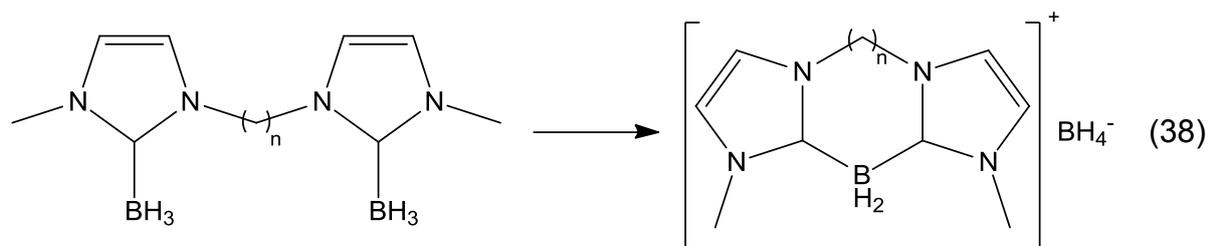


Abbildung 14: Ausschnitte aus den ^{11}B -NMR-Spektren der Reaktionslösung nach der Umsetzung von $\text{BisNHC}^{\text{Hex}}$ mit $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$.

Die detektierten chemischen Verschiebungen und das Verhältnis der Integrale der Signale des BH_4^- -Ions und der BH_2 -Spezies von etwa eins zu eins stehen im Einklang mit einer möglichen Hydridübertragungsreaktion (Gleichung (38)).



Der anhand der NMR-Spektren bestimmte Gehalt der BH_3 -Addukte liegt bei **22** zunächst bei ca. 80% und sinkt innerhalb der nächsten 5 bis 8 Stunden auf etwa 60%. Der nach der Reaktion vorliegende Anteil an **21** ist mit unter 50% deutlich niedriger, kann durch Waschen des Rückstands, der durch Entfernen des Lösungsmittels THF erhalten wird, mit Toluol und Diethylether aber ebenfalls auf 80% erhöht werden, wobei die Ausbeute jedoch deutlich sinkt, da das Boran-Addukt in Et_2O eine gewisse Löslichkeit besitzt.

Tabelle 6: NMR-spektroskopische Daten der BH₃-Gruppen in den Lewis-Base-Addukten (BH₃)_n·LB (*: keine Daten verfügbar; **: auf Grund von Überlagerung nicht genauer bestimmbar).

LB	δ der BH ₃ -Gruppe in ppm		NMR-Lösungs- mittel
	¹ H	¹¹ B	
NMe ₃	1.50	-8.74	CDCl ₃
Py	*	-11.48	THF
N(C ₁₂ H ₂₅) ₃	nicht beobachtet	-11.3	C ₆ D ₆
NHC ^{DiMe}	0.97	-37.62	CDCl ₃
NHC ^{Me}	2.02	-35.88	C ₆ D ₆
NHC ^{DiPr}	2.02	-36.27	C ₆ D ₆
NHC ^{dipp}	≈1.4**	-35.64	C ₆ D ₆
Cl ₂ NHC ^{dipp}	*	-34.67	Toluol
BenzNHC ^{DiPr}	2.25	-35.40	C ₆ D ₆
PEt ₃	1.05	-41.67	C ₆ D ₆
DABCO	1.47	-9.77	CD ₃ CN
BisNHC ^{Pr}	0.86	-36.26	CD ₃ CN
BisNHC ^{Hex}	*	-37.08	THF

Da die meisten Umsetzungen nahezu quantitativ ablaufen, sind viel der gebildeten BH₃-Addukte hinreichend rein um synthetischen Ansprüchen zu genügen, womit auf eine Isolation der Produkte weitestgehend verzichtet werden kann. Die Ausnahmen sind die Reaktionen zur Darstellung der Addukte mit den zweizähligen Carbenen (**21**, **22**), die infolge ihrer Zersetzung nicht als Reinsubstanz erhalten werden können, der Amin-Base DABCO (**20**), das einen nicht ohne weiteres zu entfernenden Anteil einer B(OR)₃-Spezies enthält, und BenzNHC^{DiPr} (**18**), das jedoch als kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 24% isoliert werden kann. Daneben wurden die BH₃-Addukte mit N(C₁₂H₂₅)₃ (**11**),^[88] NHC^{Me} (**14**), NHC^{dipp} (**16**), BenzNHC^{DiPr} (**18**) und PEt₃ (**19**) als Reinsubstanz isoliert.

Bei der Umsetzung der Boran-Lewis-Base-Addukte (BH₃)_n·LB **8**, **11-20** und **22** mit elementarem Iod entsteht formal neben der entsprechenden IBH₂-Verbindung als einziges weiteres Produkt H₂ (Gleichung (39)).



$n = 1$: LB = NMe_3 (**23**), $\text{N}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3$ (**24**), Py (**25**), NHC^{DiMe} (**26**), NHC^{Me} (**27**),
 NHC^{DiPr} (**28**), NHC^{dipp} (**29**), $\text{Cl}_2\text{NHC}^{\text{dipp}}$ (**30**), $\text{BenzNHC}^{\text{DiPr}}$ (**31**),
 PEt_3 (**32**)

$n = 2$: LB = DABCO (**33**), $\text{BisNHC}^{\text{Hex}}$ (**34**)

In Tabelle 7 sind die verwendeten Lösungsmittel und die Temperatur bzw. der Temperaturverlauf bei der Reaktion der verschiedenen Boran-Lewis-Basen-Addukte mit elementarem Iod aufgeführt. Weiterhin sind die Ausbeuten und die chemische Verschiebung der gebildeten IBH_2 -Verbindungen im ^{11}B -NMR-Spektrum soweit möglich angegeben.

Tabelle 7: Verwendete Lewis-Basen LB deren BH_3 -Komplexe mit I_2 umgesetzt wurden mit Angabe des verwendeten Lösungsmittels, der Temperatur, der Ausbeute an IBH_2 -Addukt und dessen chemische Verschiebung im ^{11}B -NMR-Spektrum. (*: entspricht dem NMR-spektroskopisch bestimmten Gehalt).

LB	Lösungsmittel	T in °C	Ausbeute in %	$\delta (^{11}\text{B})$ in ppm
NMe_3	Et_2O	0 bis 25	98	-9.57
Py	Et_2O	-60 bis 25	76	-13.04
$\text{N}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3$	Toluol	0 bis 25	<40*	-11.2 (br)
NHC^{DiMe}	Benzol	25	92	-23.83
NHC^{Me}	Benzol	10 bis 25	97*	-30.50
NHC^{DiPr}	Benzol	25	89*	-31.75
NHC^{dipp}	Benzol	25	88	-32.7 (br)
$\text{Cl}_2\text{NHC}^{\text{dipp}}$	Benzol	25	<45*	-33.5 (br)
$\text{BenzNHC}^{\text{DiPr}}$	Et_2O	-70 bis 25	84	-23.1 (br)
PEt_3	Et_2O	-50 bis 25	79	-36.48
DABCO	Benzol	25	56	-11.7 (br)
$\text{BisNHC}^{\text{Hex}}$	Et_2O	-70 bis 25	-	-

Wie aus Tabelle 7 ersichtlich ist, sind die Umsetzungen von BH_3 -Addukten mit Iod eine vielfältig anwendbare Methode zur Darstellung verschiedener monohalogenierter Borane. Die Ausbeuten der isolierten Produkte liegen im Allgemeinen über 80%, wobei aus den NMR-spektroskopischen Untersuchungen hervorgeht, dass bei vielen der Reaktionen der Umsatz bei deutlich über 90% liegt. Damit fallen die IBH_2 -Addukte mit NMe_3 (**23**), NHC^{DiMe} (**26**), NHC^{Me} (**27**), NHC^{dipp} (**29**) und PEt_3 (**32**) ohne weitere Säuberungsschritte hinreichend rein an, um den meisten synthetischen Ansprüchen zu genügen.

Die Reaktion von Iod mit $\text{BH}_3\cdot\text{NMe}_3$ zeigt, dass selbst bei einer Ansatzgröße von 400 mmol die Bildung der entsprechenden halogenierten Verbindung $\text{IBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ innerhalb von 2 Stunden quantitativ abläuft. In Abbildung 15 sind die NMR-Spektren von **23** wiedergegeben, die nach dem Entfernen des Lösungsmittels von der Reaktionslösung aufgenommenen wurden.

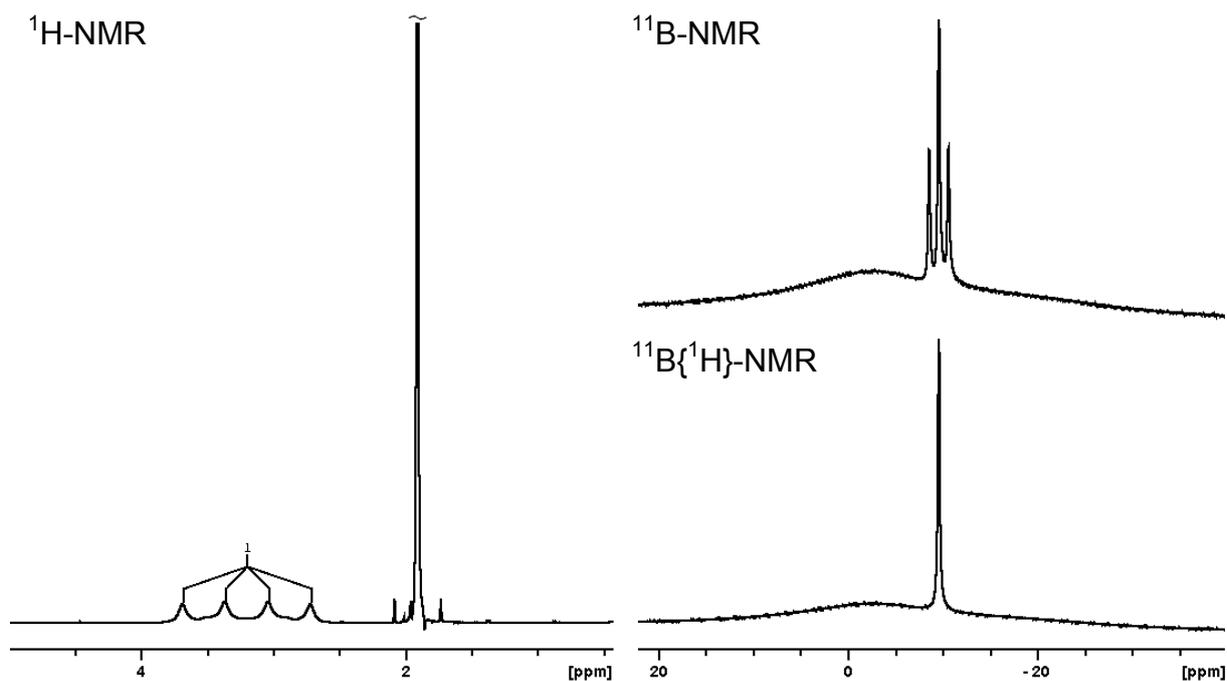


Abbildung 15: Ausschnitte aus dem ^1H - (links), $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - (rechts unten) und ^{11}B -NMR-Spektrum (rechts oben) von **23** ($T = 300\text{K}$; C_6D_6).

Dagegen wird nach der Umsetzung von $(\text{BH}_3)\cdot\text{BisNHC}^{\text{Hex}}$ (**22**) mit stöchiometrischen Mengen an elementarem Iod in den aufgenommenen ^{11}B -NMR-Spektren mit einem Anteil von ca. 30% am Gesamtintegral nicht umgesetztes Boran **22** detektiert. Daneben werden mehr als 5 weitere Signale beobachtet, die fast alle verbreitert sind und sich gegenseitig überlagern. Bei -21.2 und -22.0 ppm werden im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum Singulett detektiert, die durch die Kopplung mit 2 H-Atomen im ^{11}B -NMR-Spektrum jeweils eine Triplettaufspaltung mit Kopplungskonstanten von 93 bzw. 95 Hz zeigen. Aufgrund ihrer chemischen Verschiebung und des Aufspaltungsmusters könnte es sich dabei um die Verbindungen $(\text{IBH}_2)_2\cdot\text{BisNHC}^{\text{Hex}}$ (**34**) und $\text{IBH}_2\cdot\text{BisNHC}^{\text{Hex}}\cdot\text{BH}_3$ handeln. Ein Nachweis oder eine Auftrennung dieser Verbindungen ist wegen der vielen und in erheblichen Mengen vorliegenden

Verunreinigungen nicht möglich, weshalb ein anderer Zugang zu Verbindungen dieses Typs gefunden werden muss.

Die Umsetzung von $\text{BH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3$ (**11**) mit HCl liefert wie in Kapitel 3.2.1 erläutert einzig das Ammoniumsalz als Produkt. Bei der Reaktion von **11** mit elementarem Iod wird die monohalogenierte Spezies $\text{IBH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3$ (**24**) hingegen gebildet. Verbindung **24** wird im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als breites Singulett bei einer chemischen Verschiebung von -11.2 ppm mit einer HWB von ca. 410 Hz detektiert. Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt jedoch auch hier die Bildung von Nebenprodukten in Form zweier Resonanzen ohne sichtbare Aufspaltung bei 27.3 und 18.0 ppm mit HWB von 105 bzw. 170 Hz. Im ^{11}B -NMR-Spektrum ist lediglich für das Signal bei 27.3 ppm die Aufspaltung in ein Dublett mit einer $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungskonstante von 163 Hz sichtbar. Die Resonanz bei 18.0 ppm zeigt keine Änderung, während die Linienbreite des IBH_2 -Addukt-Signals ohne sichtbares Aufspaltungsmuster weiter zunimmt. Der Anteil an gebildetem **24** liegt dabei jedoch unter 40%, da neben den beschriebenen Verunreinigungen auch die Resonanz eines Ammoniumions im ^1H -NMR-Spektrum detektiert wird.

Da bei Versuchen eine monohalogenierte Spezies durch eine Substitutionsreaktion zwischen $\text{BrBH}_2 \cdot \text{SMe}_2$ und Tridodecylamin darzustellen lediglich Zersetzungsprodukte beobachtet werden können, wurden bezüglich der Verwendung von $\text{N}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3$ als Lewis-Base in Phosphanylboranen keine weiteren Untersuchungen angestellt.

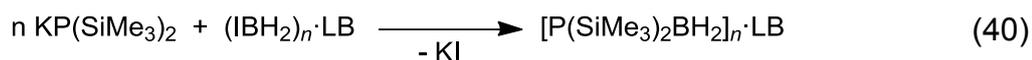
Ein ähnliches Verhalten wie bei der Reaktion von **11** mit Iod ist auch bei der entsprechenden Umsetzung von $\text{BH}_3 \cdot \text{Cl}_2\text{NHC}^{\text{dipp}}$ (**17**) zu beobachten. Auch hier kommt es bei stöchiometrischem Einsatz der Reaktanten zu keiner quantitativen Bildung der Verbindung $\text{IBH}_2 \cdot \text{Cl}_2\text{NHC}^{\text{dipp}}$ (**30**). Stattdessen zeigt die NMR-spektroskopische Untersuchung, dass nur zwei Drittel des eingesetzten BH_3 -Addukts während der Reaktion verbraucht werden und sich zusätzlich ein Nebenprodukt bildet, dass in den ^{11}B -NMR-Spektren bei einer chemischen Verschiebung von 18.1 ppm als Singulett detektiert wird. Ferner ist im ^1H -NMR-Spektrum auch hier das Signal der protonierten Lewis-Base zu beobachten, womit der Anteil an **30** unter 45% liegt.

Eine mehrfache Halogenierung hingegen kann vor allem bei den schwächeren Lewis-Basen wie SMe_2 oder PEt_3 beobachtet werden, weswegen hier Iod in einem geringen Überschuss eingesetzt werden sollte. Am Beispiel des Triethylphosphans lässt sich auch verdeutlichen, dass das bei diesen Umsetzungen typischerweise benutzte Lösungsmittel Benzol gegenüber Et_2O einige Nachteile aufweist. Zum einen liegt der Schmelzpunkt von Benzol bei ca. $6\text{ }^\circ\text{C}$, wodurch sich die Reaktionslösung nicht ausreichend abkühlen lässt, um die Bildung von Nebenprodukten zu unterdrücken. Der Siedepunkt von C_6H_6 ist mit $80\text{ }^\circ\text{C}$ dagegen so hoch, dass beim Entfernen des Lösungsmittels ein Teil des gebildeten $\text{IBH}_2\cdot\text{PEt}_3$ (**32**) verloren geht. Die Ausbeute der isolierten Verbindung **32** liegt hier bei ca. 60%. Wie Benzol ist auch Diethylether hinreichend stabil, um nicht selber mit einer der eingesetzten oder gebildeten Verbindungen zu reagieren. Sein Schmelz- und Siedepunkt liegt bei -116 beziehungsweise $35\text{ }^\circ\text{C}$, womit eine Durchführung der Reaktion und das Entfernen des Lösungsmittels bei deutlich tieferen Temperaturen möglich ist. Die Ausbeute an isoliertem IBH_2 -Addukt **32** erhöht sich hier um etwa 20% auf insgesamt 80%. Ferner sind viele der verwendeten Edukte besser in etherischen als aromatischen Solvenzien löslich, was sich positiv auf die Reaktionsdauer auswirken kann.

Von den beschriebenen Verbindungen gelang im Rahmen dieser Arbeit eine strukturelle Charakterisierung mittels Einkristallröntgenstrukturanalysen im Falle der Diimidazolium-Vorstufe von $\text{BisNHC}^{\text{Hex}}$ (s. Abschnitt 5.2.2), des N-heterocyclischen Carbens $\text{BenzNHC}^{\text{DiPr}}$ (s. Abschnitt 5.2.3), dessen BH_3 -Addukts **18** (s. Abschnitt 5.2.4) und des Lewis-Paars $\text{BH}_3\cdot\text{PEt}_3$ (**19**; s. Abschnitt 5.2.5).

3.2.3 Die Reaktionen von $\text{KP}(\text{SiMe}_3)_2$ mit den Monoiodboran-Lewis-Base-Addukten $\text{IBH}_2\cdot\text{LB}$

Die Monoiodboran-Addukte **23**, **25-29** und **31-33** sowie $\text{IBH}_2\cdot\text{SMe}_2$ **35** sind, wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, durch Umsetzung der entsprechenden Borane mit elementarem Iod zugänglich, so dass diese in Salzmetathese-Reaktionen zur Darstellung von Phosphanylboranen eingesetzt werden können (Gleichung (40)).



n = 1: LB = NMe₃ (**2**), Py (**36**), NHC^{LiMe} (**37**), NHC^{Me} (**7**),
NHC^{DiPr} (**38**), NHC^{dipp} (**39**), BenzNHC^{DiPr} (**40**),
PEt₃ (**41**), S(CH₃)₂ (**42**)

n = 2: LB = DABCO (**43**)

In den in Gleichung (40) beschriebenen Reaktionen wurde KP(SiMe₃)₂ (**44**) anstatt der analogen Lithium-Verbindung (vgl. Schema 8) verwendet, da letztere bedingt durch die Darstellung in THF immer einen veränderlichen Anteil an Solvens bindet. Die P–B-Bindungsknüpfung zwischen **44** und den IBH₂-Lewis-Base-Addukten erfolgte dabei in Toluol als Lösungsmittel, in dem sowohl die eingesetzten Edukte als auch die entstehenden Phosphanylboran-Derivate hinreichend löslich sind, damit diese an der Reaktion teilnehmen bzw. vom ebenfalls anfallenden Kaliumiodid abgetrennt werden können. Tabelle 8 zeigt eine Übersicht über die verwendeten Bedingungen der Reaktionen mit den verschiedenen Lewis-Basen. Die aufgeführten Ausbeuten entsprechen den NMR-spektroskopisch bestimmten Gehalten der Phosphanylborane. Sie stellen damit lediglich Näherungswerte dar und beziehen sich dabei auf die Summe der P(SiMe₃)₂-, P(H)(SiMe₃)- und PH₂-Derivate, da bereits bei der Synthese teilweise Hydrolyse zu beobachten ist.

Tabelle 8: Verwendete Lewis-Basen LB deren IBH₂-Addukte mit KP(SiMe₃)₂ umgesetzt wurden. Angegeben sind die Reaktionsdauer und die Temperatur sowie die NMR-spektroskopisch bestimmte Ausbeute der Phosphanylborane.

LB	Temperatur in °C	Reaktionsdauer	Ausbeute in %
NMe ₃	110	1 h	>95
Py	60	18 h	<20
NHC ^{DiMe}	110	3 h	55
NHC ^{Me}	110	3 d	25
NHC ^{DiPr}	110	18 h	30
NHC ^{dipp}	60	18 h	>95
BenzNHC ^{DiPr}	60	18 h	90
PEt ₃	80	10 min	80
SMe ₂	25	18 h	<15
DABCO	25	18 h	60

3.2.3.1 Umsetzung der IBH₂-Addukte mit den schwachen Lewis-Basen SMe₂ und Py mit KP(SiMe₃)₂

Die Salzmetathese-Reaktion des IBH₂-Dimethylsulfid-Addukts **35** mit **44** in Toluol führt, wie die ¹¹B- und ³¹P-NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, zur fast quantitativen Bildung des Polyphosphinoborans **6** (Abbildung 16). Die einzige weitere Verbindung die nach der Umsetzung nachweisbar ist, ist Tris(trimethylsilyl)phosphan, dessen Signal im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von –251.48 ppm detektiert wird und mit weniger als 5% zur Summe der Integrale beiträgt.

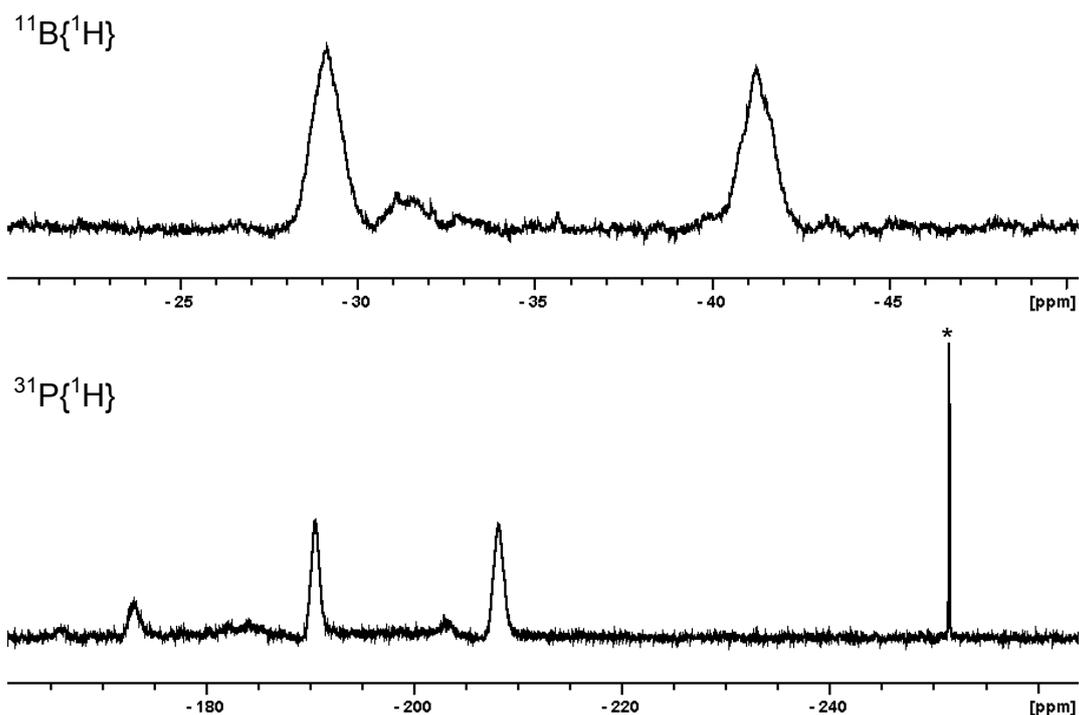
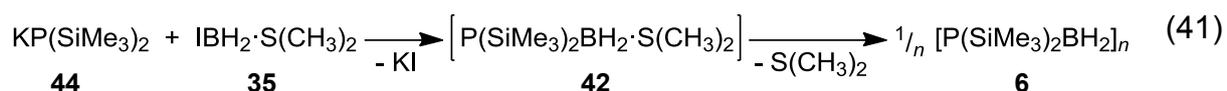


Abbildung 16: Ausschnitte aus den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - (oben) und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (unten) der Reaktionslösung der Salzmetathese-Reaktion zwischen $\text{KP}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{IBH}_2\cdot\text{SMe}_2$. Das Signal für $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ ist mit * markiert.

Zu erwähnen ist, dass hier im Gegensatz zu der in Kapitel 3.1.3 beschriebenen Darstellung von **6** aus dem Phosphanylboran **2** keine Resonanzen für eventuelle Endgruppen beobachtet werden können, was auf die hauptsächlichliche Bildung cyclischer Aggregate oder hochmolekularer Polymere hindeutet.

Die vornehmliche Bildung der aggregierten Verbindung **6** weist darauf hin, dass das Phosphanylboran **42** wohl das intermediäre Produkt der Reaktion ist, jedoch infolge einer zu geringen Lewis-Basizität von $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ dissoziiert und es damit zur Polymerisation kommt (Gleichung (41)).



Auch nach der Umsetzung von $\text{KP}(\text{SiMe}_3)_2$ mit dem IBH_2 -Addukt des Pyridins **25** werden im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Signale des Polyphosphinborans **6**

detektiert, die mit etwa 35% zum Gesamtintegral beitragen. Daneben finden sich mit einem ungewöhnlich hohen Anteil von 30% die Resonanzen der Phosphane $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{HP}(\text{SiMe}_3)_2$ bei -251.6 und -236.2 ppm. Dies könnte ein Hinweis auf eine mögliche Autometallierungsreaktion sein, da keine dieser Verbindungen im Edukt enthalten ist. Weitere 20% an der Summe der Integrale entfallen auf ein durch die Kopplung mit einem Boratom verbreitertes Signal bei -230.0 ppm, das im ^{31}P -NMR-Spektrum keine weitere Aufspaltung zeigt. Im Bereich von -258.6 bis -261.6 ppm finden sich 3 weitere Resonanzen, die jeweils mit ca. 5% zum Gesamtintegral beitragen und aufgrund eines am Phosphor gebundenen B-Atoms ebenfalls verbreitert sind, wodurch sie sich gegenseitig überlagern. Wie das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt, sind auch hier keine H-Substituenten direkt am Phosphor gebunden. Damit kann $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\text{BH}_2\cdot\text{Py}$ (**36**) prinzipiell jedem der verbreiterten Signale zugeordnet werden. Da die chemischen Verschiebungen der analogen Amin-stabilisierten Phosphanylborane **2** und $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\text{BH}_2\cdot\text{quin}$ bei -251.4 bzw. -257.6 ppm liegen,^[50,88] ist es wahrscheinlicher, dass eine der zu höherem Feld verschobenen Resonanzen zu Verbindung **36** gehört: Eine endgültige Zuordnung ist jedoch nicht möglich.

Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden im Bereich von ca. -30.5 bis -42.2 ppm die zum Polymers **6** gehörenden Signale detektiert. Daneben findet sich lediglich eine verbreiterte Resonanz bei -8.36 ppm, die keinerlei Aufspaltung zeigt und damit wohl aus mehreren überlagerten Signalen besteht. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird für letzteres die Aufspaltung in ein Triplett beobachtet. Eine exakte Bestimmung der $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungskonstante ist jedoch aufgrund der zunehmenden Verbreiterung nicht möglich. Mit einem Wert von etwa 110 Hz liegt sie aber im erwarteten Bereich für Verbindung **36**.

Die Bildung eines signifikanten Anteils an **6** zeigt, dass auch Pyridin möglicherweise eine zu geringe Lewis-Basizität aufweist, um die monomere Verbindung **36** bei den gegebenen Bedingungen ausreichend zu stabilisieren, wodurch es zur Bildung aggregierter Verbindungen kommt (vgl. Gleichung (41) und Abschnitt 3.1.3).

3.2.3.2 Synthese der Phosphanylborane $(\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\text{BH}_2)_n\cdot\text{LB}$ ($n = 1$: $\text{LB} = \text{NMe}_3$ (**2**), NHC^{dipp} (**39**), $\text{BenzNHC}^{\text{DiPr}}$ (**40**), PEt_3 (**41**); $n = 2$: $\text{LB} = \text{DABCO}$ (**43**))

Darstellung von $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**2**)

Wie aus Tabelle 8 (Abschnitt 3.2.3) ersichtlich ist, führt die Reaktion von $\text{IBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**23**) mit $\text{KP}(\text{SiMe}_3)_2$ (**44**) ebenso wie die von $\text{ClBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ mit $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_3\cdot 2\text{THF}$ (Schema 8) in nahezu quantitativen Ausbeuten zum gewünschten Phosphanylboran **2** (Gleichung (40)).^[50] Die Vorteile der hier vorgestellten Reaktion liegen in der einfacheren und schnelleren Synthese großer Mengen des Halogenboran-Amin-Addukts **23**, der Verwendung des metallierten Phosphans **44**, das keinen veränderlichen Gehalt an Lösungsmittel enthält, und einer Verkürzung der Reaktionsdauer von 18 auf lediglich 1 h, während die Aufarbeitung analog durchgeführt werden kann. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung wird die durch die Kopplung mit einem B-Atom verbreiterte Resonanz für **2** bei einer chemischen Verschiebung von -251.1 ppm detektiert (Abbildung 17).

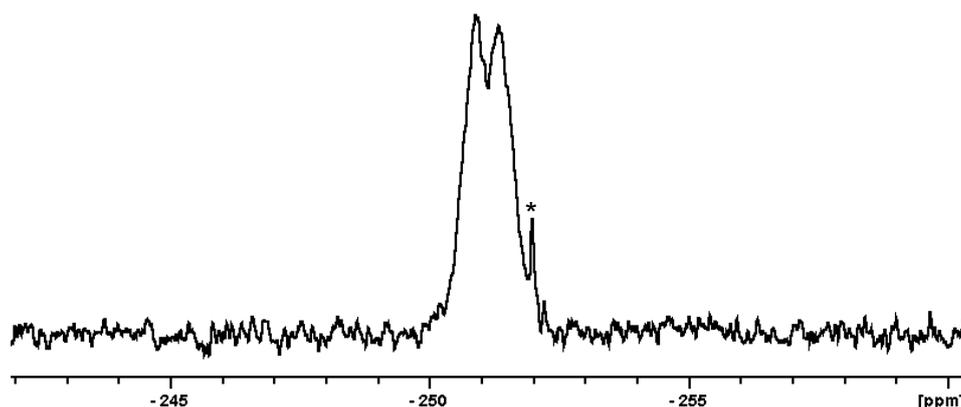


Abbildung 17: Ausschnitt aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach der Umsetzung des IBH_2 -Addukts **23** mit $\text{KP}(\text{SiMe}_3)_2$. * markiert das Signal von Tris(trimethylsilyl)phosphan.

$\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ ist das einzig weitere nachweisbare phosphorhaltige Produkt, wird aber lediglich in Spuren gebildet. Das entsprechende Signal wird bei -252.0 ppm detektiert.

Darstellung von $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}}$ (**39**)

Eine nahezu quantitative Bildung wird auch im Falle der schwächsten Lewis-Base aus der Klasse der verwendeten N-heterocyclischen Carbene NHC^{dipp} beobachtet. Nach der Umsetzung des IBH_2 -Addukts **29** mit dem Metallphosphanid **44** wird durch Filtration über Kieselgur zunächst das gebildete Kaliumiodid abgetrennt. Aus der gelben Lösung wird durch Entfernen der flüchtigen Bestandteile am Vakuum ein Rückstand erhalten. Durch Extraktion mit *n*-Hexan und Lagerung der Lösung bei -30 °C kann das Phosphanylboran **39** als hellgelber, kristalliner Feststoff mit Ausbeuten von mehr als 80% isoliert werden.

Im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 18) von Verbindung **39** werden die Signale der Methylgruppen am Silizium bei 0.17 ppm als Dublett mit einer $^3J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von 4 Hz detektiert. Für die Isopropyl-Reste werden drei Resonanzen in Form zweier Dubletts bei 1.00 und 1.47 ppm für die CH_3 - und eines Septetts für die CH-Gruppe bei 2.79 ppm beobachtet, wobei die $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten mit 7 Hz identisch sind. Ferner zeigt das ^1H -NMR-Spektrum für die Wasserstoffatome an C4 und C5 des Imidazol-Cyclus ein Signal bei 6.31 ppm ohne erkennbare Aufspaltung. Für die Protonen an den Phenylresten werden Multipletts bei 7.12 und 7.24 ppm beobachtet, während die H-Atome der Boranylgruppe nicht lokalisierbar sind. Neben den beschriebenen Signalen wird ein weiterer Satz an Resonanzen beobachtet, der der einfach hydrolysierten Verbindung $\text{P}(\text{H})\text{SiMe}_3\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}}$ (**45**) zugeordnet werden kann und die Empfindlichkeit von **39** gegenüber Spuren von Feuchtigkeit zeigt.

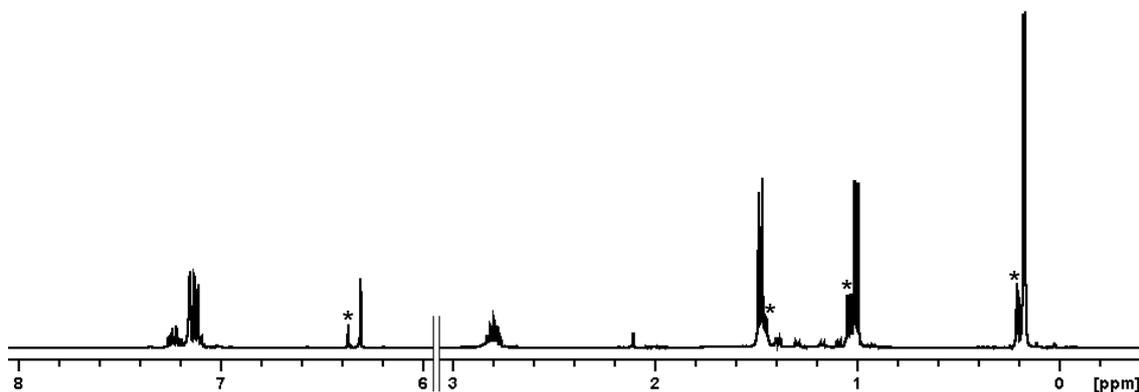


Abbildung 18: Ausschnitte aus dem ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **39** ($T = 300\text{K}$; C_6D_6); die mit * markierten Signale gehören zur einfach silylierten Spezies **45**.

Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt die Verbindung **39** eine breite Resonanz bei -33.2 ppm , die auch im protonengekoppelten ^{11}B -NMR-Spektrum keine sichtbare Aufspaltung zeigt, jedoch einer zusätzlichen Verbreiterung unterliegt. Das Signal von $\text{P}(\text{H})\text{SiMe}_3\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}}$ (**45**) wird bei -35.7 ppm detektiert.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird für **39** ein durch die Kopplung mit einem Boratom verbreitertes Singulett bei -264.9 ppm beobachtet. Für das Hydrolyseprodukt **45** wird ein Signal bei -233.5 ppm detektiert, das im ^{31}P -NMR-Spektrum erwartungsgemäß die Aufspaltung in ein Dublett aufweist, während die Resonanz von Verbindung **39** lediglich eine geringe Signalverbreiterung zeigt.

Die Molekülstruktur von **39**

Kristalle von **39**, die sich für die Einkristallröntgenstrukturanalyse eignen, können durch Lagerung einer Pentanlösung bei -28 °C in Form farbloser Blöcke erhalten werden. Verbindung **39** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ des monoklinen Kristallsystems mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Abbildung 19 zeigt die Molekülstruktur im Festkörper, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 9 aufgeführt.

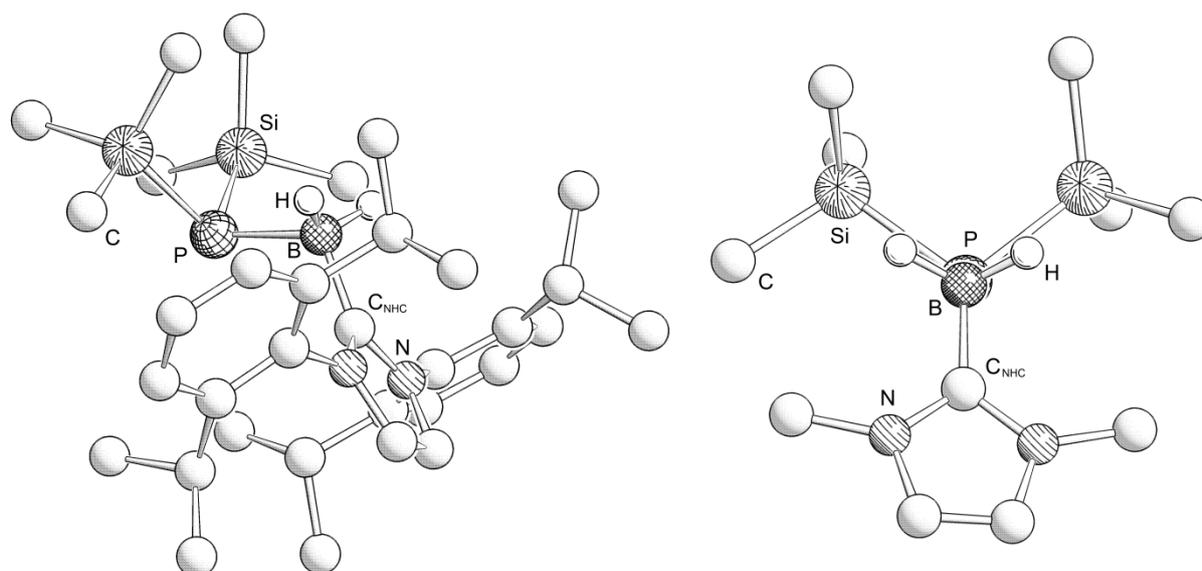


Abbildung 19: Molekülstruktur von **39** im Festkörper (links) und Darstellung der ekliptischen Konformation mit Blick entlang der B–P-Bindung (rechts). Kohlenstoffgebundene H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **39**.

P–Si 2.2311(6) bzw. 2.2429(6)	Si–P–Si 101.52(2)
P–B 2.0121(19)	Si–P–B 101.83(6) bzw. 106.68(6)
B–C _{NHC} 1.613(2)	P–B–C _{NHC} 113.82(11)

In der zentralen P–B-Einheit ist das Phosphoratom trigonal pyramidal koordiniert, während sich das Boratom in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung befindet. In **39** stehen die am Phosphor gebundenen SiMe₃-Gruppen und die Wasserstoffsubstituenten der Boranyleinheit wie im NMe₃-stabilisierten Derivat **2** oder dessen arsenanaloger Verbindung As(SiMe₃)₂BH₂·NMe₃ synperiplanar.^[50,102] Wie bei diesen sind auch hier die Winkel um das P-Atom wegen dem sterischen Anspruch der Substituenten aufgeweitet (**39**: 101.52(2) bis 106.68(6)°, vgl. PH₃: 93.5°).

Mit einer Länge von 2.0121(19) Å liegt die P–B-Bindung im selben Bereich wie in der analogen NMe₃-stabilisierten Verbindung **2** (1.997(4) Å)^[50] und ist damit etwas länger als eine typische P–B-Einfachbindung (1.90–2.00 Å).^[1]

Die P–Si-Bindungslängen entsprechen mit durchschnittlich 2.237 Å denen in der von *Schulz et al.* publizierten Verbindung $P(\text{SiMe}_3)_2\text{Al}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{dmap}$ (2.237(1) Å) und damit normalen Einfachbindungen.^[45]

Die B–C_{NHC}-Bindung hat eine Länge von 1.613(2) Å und ist verglichen mit NHC^{Me}-stabilisierten Phosphanylboranen, wie beispielsweise $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ga} \cdot \text{PPhHBH}_2 \cdot \text{NHC}^{\text{Me}}$ (1.588(7) Å), geringfügig länger.^[103] Nahezu identische Bindungslängen werden in den von *Rivard et al.* dargestellten Verbindungen $\text{BH}_3 \cdot \text{N}(\text{H})\text{RBH}_2 \cdot \text{NHC}^{\text{dipp}}$ (R = Me: 1.6128(18) Å; ^tBu: 1.6088(16) Å) gefunden.^[104]

Im planaren 5-Ring von NHC^{dipp} liegt eine C–C-Doppelbindung mit 1.347(2) Å und zwei C–N-Einfachbindungen mit 1.380(2) bzw. 1.384(2) Å zwischen den Methingruppen und den N-Atomen vor. Die C_{NHC}–N-Abstände sind mit 1.357(2) Å und 1.364(2) etwas kürzer und spiegeln die π -Wechselwirkung der Elektronenpaare am Stickstoff mit dem p^π -Orbital an C_{NHC} wieder (Abbildung 20).

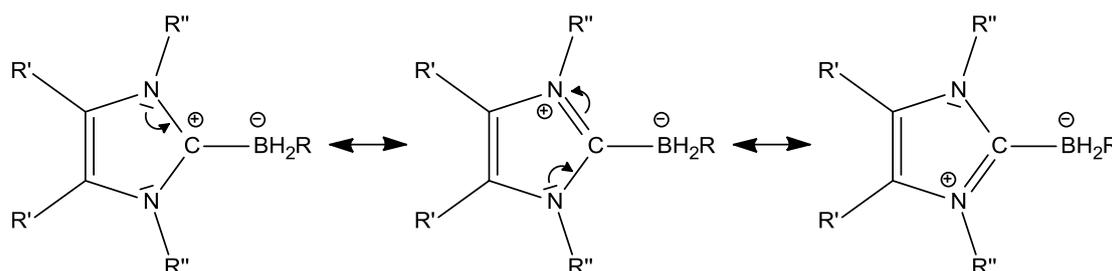
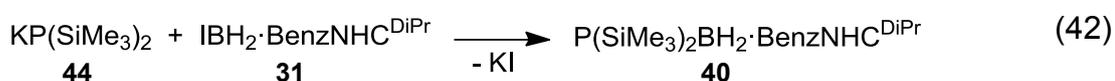


Abbildung 20: Veranschaulichung des π -Bindungsanteils in NHC-Boran-Addukten durch mesomere Grenzstrukturen.

Darstellung von $P(\text{SiMe}_3)_2\text{BH}_2 \cdot \text{BenzNHC}^{\text{DiPr}}$ (40)

Verbindung **40** wurde analog der NMe_3 und NHC^{dipp}-stabilisierten Verbindungen **2** bzw. **39** aus dem entsprechenden Iodboran-Carben-Addukt **31** und $\text{KP}(\text{SiMe}_3)_2$ (**44**) dargestellt (Gleichung (42)).



Wird zur weißen Suspension von **44** in Toluol die IBH_2 -Spezies **31** gegeben und die Lösung anschließend auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, kommt es während der ersten 30 min zu einer deutlichen Grünfärbung der Reaktionsmischung. Bei Beendigung der Reaktion nach insgesamt 18 h liegt eine fahlgrüne Lösung vor, von der das ausgefallene Kaliumiodid durch Filtration über Kieselgur abgetrennt wird.

In der nunmehr gelben Reaktionslösung können neben dem Phosphanylboran **40** verschiedene Nebenprodukte nachgewiesen werden. Dazu zählen $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$, dessen Hydrolyseprodukt $\text{HP}(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{BH}_3\cdot\text{BenzNHC}^{\text{DiPr}}$ und die entsprechenden Phosphanylborane mit einem bzw. zwei H-Substituenten. Die NMR-spektroskopisch bestimmten Anteile sind mit maximal 6% aber relativ gering, so dass der Gehalt an **40** nach der Reaktion bei über 80% liegt. Durch Entfernen der flüchtigen Bestandteile am Vakuum wird zunächst ein gelb-oranges Öl erhalten, aus dem **40** nach und nach auskristallisiert. Eine Abtrennung von der anhaftenden viskosen Flüssigkeit durch Filtration und Waschen des Feststoffs bzw. Umkristallisation konnte aufgrund des sehr ähnlichen Lösungsverhaltens nicht erreicht werden, so dass das Phosphanylboran $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\text{BH}_2\cdot\text{BenzNHC}^{\text{DiPr}}$ (**40**) im Rahmen dieser Arbeit nicht als Reinstoff isoliert werden konnte.

Das ^1H -NMR-Spektrum der erhaltenen gelb-orangen Masse zeigt die Resonanz der siliziumgebundenen Methylgruppen von **40** als Dublett mit einer $^3J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von 4 Hz bei 0.52 ppm. Die Signale der Isopropylreste können bei 1.29 ppm als Dublett für die CH_3 - und 5.93 ppm im Falle der CH-Gruppen beobachtet werden. Letztere zeigen die Aufspaltung in ein Dublett von Septetts mit einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 7 Hz und einer $^5J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von 3 Hz. Die H-Substituenten der Boranylgruppe können bei 2.48 ppm detektiert werden. Das Signal zeigt infolge der Kopplung zum Boratom die Aufspaltung in ein breites Quartett mit einer $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungskonstante von 93 Hz. Die CH-Gruppen des anellierten Benzolringes zeigen eine Multiplettaufspaltung und liegen im aromatischen Bereich bei 6.86 und 7.14 ppm.

Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden neben dem Signal von Verbindung **40** bei -32.87 ppm mehrere weitere Signale beobachtet, von denen allerdings nur das Singulett bei -35.39 ppm dem BH_3 -Addukt mit $\text{BenzNHC}^{\text{DiPr}}$ **18** zugeordnet werden kann, da es im ^{11}B -NMR-Spektrum die Aufspaltung in ein Quartett zeigt. Die Resonanz von **40** zeigt durch die Kopplung mit den beiden an das Boratom

gebundenen H-Substituenten eine Triplettaufspaltung mit einer $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungskonstante von 93 Hz.

Neben den scharfen Signalen der Phosphane $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{HP}(\text{SiMe}_3)_2$ bei -251.61 bzw. -236.18 ppm wird im aufgenommenen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Verbindung **40** als breites Singulett bei -248.95 ppm detektiert. Ferner werden bei -223.43 und 200.25 ppm ebenfalls durch die Kopplung mit einem B-Atom verbreiterte Singuletts beobachtet. Deren Aufspaltung im ^{31}P -NMR-Spektrum in ein Dublett bzw. Triplett legt nahe, dass es sich dabei um die Phosphanylborane $\text{P}(\text{H})\text{SiMe}_3\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{DiPr}}$ und $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{BenzNHC}^{\text{DiP}}$ handelt. Die $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten liegen mit ca. 180 Hz im erwarteten Bereich der postulierten Verbindungen, sind infolge der Verbreiterung verbunden mit der geringen enthaltenen Menge aber nicht genau bestimmbar. Die verglichen mit $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ ($\delta = -215.5$ ppm)^[58] Verschiebung zu tieferem Feld fällt relativ deutlich aus, könnte aber ein Resultat der stark unterschiedlichen elektronischen Strukturen der Lewis-Basen sein.

Die Molekülstruktur von **40**

Durch Entfernen der flüchtigen Bestandteile von der Reaktionslösung wird ein gelbe-oranges Öl erhalten, in dem sich bei Raumtemperatur farblose Blöcke von **40** ausbilden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ des monoklinen Kristallsystems mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Ergebnis der Einkristallröntgenstrukturanalyse ist in Abbildung 21 dargestellt, Tabelle 10 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

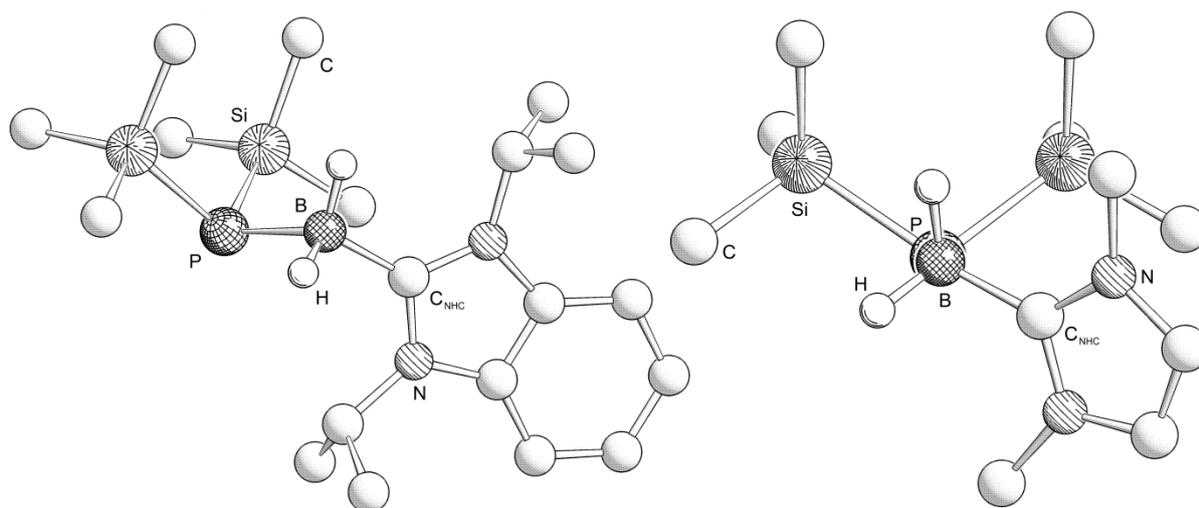


Abbildung 21: Molekülstruktur von **40** im Festkörper (links) und Darstellung der gestaffelten Konformation mit Blick entlang der B–P-Bindung (rechts). Kohlenstoffgebundene H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **40**.

P–Si 2.2258(5) bzw. 2.2345(5)	Si–P–Si 105.19(2)
P–B 2.0230(16)	Si–P–B 98.50(5) bzw. 106.70(6)
B–C _{NHC} 1.609(2)	P–B–C _{NHC} 110.8(1)

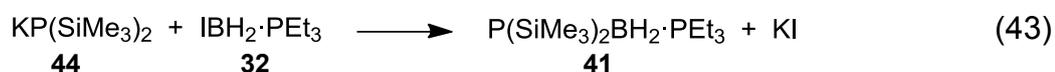
Wird das Elektronenpaar am P-Atom als Pseudosubstituent betrachtet, ergibt sich für das Bor- und Phosphoratom wie schon in **39** eine verzerrt tetraedrische Anordnung. Im Gegensatz zu den analogen Verbindungen P(SiMe₃)₂BH₂·NMe₃ und **39** stehen die Substituenten um die zentrale P–B-Einheit hier nicht in einer ekliptischen sondern erstmals in einer gestaffelten Konformation.^[50] Die Wasserstoffatome der Boranylgruppe und die Silylsubstituenten am Phosphoratom stehen dabei aufgrund der Sterik synklinal zueinander.^[102]

Mit 2.0230(16) Å ist die P–B-Einfachbindung in **40** etwa 0.01 Å länger als in **39**. Dagegen sind die P–Si-Abstände mit 2.2258(5) und 2.2345(5) Å minimal kürzer, ebenso wie die B–C_{NHC}-Bindung, die hier eine Länge von 1.609(2) Å aufweist (vgl. Tabelle 9).

Die kondensierten Cyclen der Lewis-Base BenzNHC^{DiPr} sind beide planar und nicht gegeneinander verkippt. Die Bindungslängen zwischen den Brückenkopf-C- und den Stickstoffatomen sind durchschnittlich 1.3937 Å lang, während die C_{NHC}-N-Abstände mit 1.3602(18) und 1.3553(19) Å gegenüber einer Einfachbindung signifikant verkürzt sind. Auch hier gibt diese die Erhöhung der Bindungsordnung durch die Donation der stickstoffgebundenen Elektronenpaare in das p^π-Orbital an C_{NHC} wieder (vgl. Abbildung 20). Die C–C-Bindungen des Aromaten liegen mit Werten von 1.382(2) bis 1.396(2) Å im erwarteten Bereich.

Darstellung von P(SiMe₃)₂BH₂·PEt₃ (**41**)

Positive Ergebnisse werden auch beim System mit der Lewis-Base Triethylphosphan erzielt. Hier wird bei der entsprechenden Umsetzung der IBH₂-Verbindung **32** mit dem Alkalimetallphosphanid **44** die annähernd quantitative Bildung des silylierten Phosphanylboran **41** beobachtet (Gleichung (43)).



Das ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt das Signal der BH₂-Gruppe von **41** bei einer chemischen Verschiebung von –36.90 ppm. Durch die Kopplung mit zwei Phosphoratomen mit unterschiedlicher magnetischer Umgebung zeigt es die Aufspaltung in ein Dublett von Dubletts mit ¹J_{BP}-Kopplungskonstanten von 32 bzw. 66 Hz (Abbildung 22, unten). Aufgrund der zwei Wasserstoffsubstituenten kommt es im ¹¹B-NMR weiterhin zu einer Tripletttaufspaltung mit einer ¹J_{BH}-Kopplungskonstante von 102 Hz (Abbildung 22, oben).

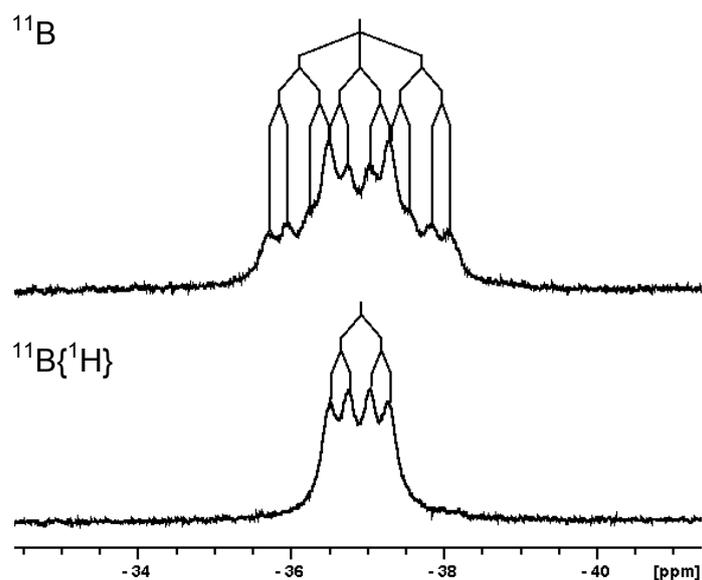


Abbildung 22: Ausschnitte aus dem $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - (unten) und ^{11}B -NMR-Spektrum von Verbindung **41** in der Reaktionslösung (oben).

Im entsprechenden $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden für die Verbindung **41** zwei Resonanzen beobachtet (Abbildung 23). Das Signal der Lewis-Base Triethylphosphan (P^1) wird bei 15.90 ppm, das der $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe (P^2) bei -279.60 ppm detektiert. Beide zeigen formal die Aufspaltung in ein Dublett von Quartetts aufgrund der Kopplung der P-Atome untereinander und zu dem Boratom der Boranylgruppe zwischen P^1 und P^2 . Die $^2J_{\text{P}^1\text{P}^2}$ -Kopplungskonstante beträgt 96 Hz und ist damit größer als in $\text{ClBH}_2\text{-PPh}_2\text{-BH}_2\text{-PPh}_2\text{Cl}$ ($^2J_{\text{PP}} \approx 80$ Hz), der einzigen bislang publizierten Verbindung, bei der über eine Kopplung zweier geminaler Phosphoratome über ein sp^3 -hybridisiertes B-Atom hinweg berichtet wurde.^[105] Die Werte der $^1J_{\text{PB}}$ -Kopplungskonstanten von **41** betragen 66 Hz für P^1 und etwa 32 Hz für P^2 .

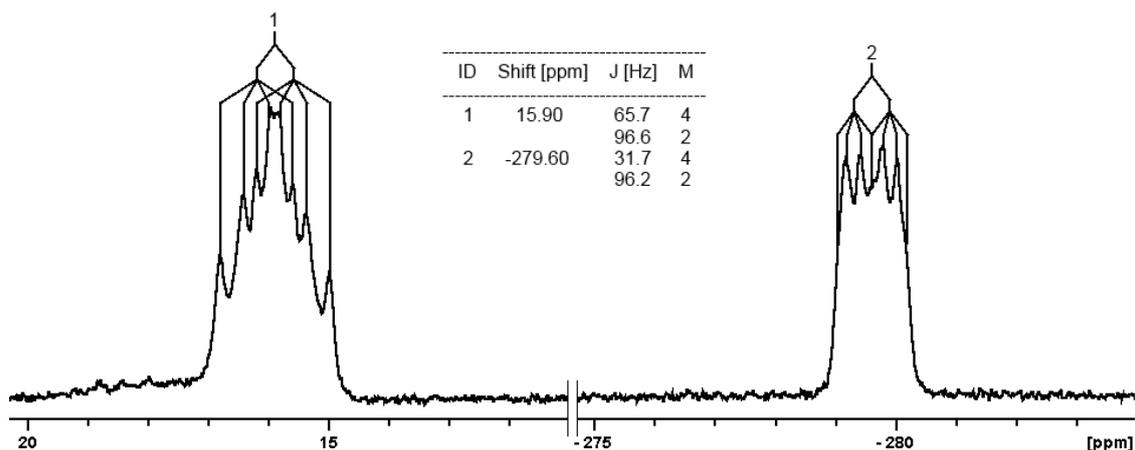


Abbildung 23: Ausschnitte aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **41** mit den Aufspaltungsmustern, den chemischen Verschiebungen und den Werten für die skalaren Kopplungen zwischen P^1 , P^2 und der BH_2 -Gruppe in der Reaktionslösung.

Wird das Lösungsmittel bei reduziertem Druck entfernt, wird ein trübes, dünnflüssiges Öl erhalten. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass dies neben dem Phosphanylboran **41** weitere bislang nicht spezifizierbare Verbindungen enthält. Im ^1H -NMR-Spektrum werden für P-gebundene Ethyl- und Trimethylsilylgruppen jeweils mindestens drei Sätze an Signalen detektiert, die im Bereich von 0.0 bis 2.0 ppm liegen, wodurch die Resonanzen von Boranylgruppen nicht beobachtet werden können. Auch den ^{11}B -NMR-Spektren können keine Informationen entnommen werden, die bei der Identifikation der vorliegenden Verbindungen hilfreich sind, da sich die detektierten Signale gegenseitig stark überlagern (Abbildung 24, unten). In den ^{31}P -NMR-Spektren werden neben den Signalen von freiem PEt_3 bei -19.1 ppm bzw. $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ bei -251.7 ppm und dessen Hydrolyseprodukt $\text{HP}(\text{SiMe}_3)_2$ bei -236.2 ppm, die keine Kopplung zu einem ^{11}B -Kern zeigen und mit maximal 1% zur Summe der Integrale beitragen, mehrere verbreiterte Resonanzen beobachten (Abbildung 24, oben). Mehr als 65% am Gesamtintegral entfallen dabei auf die überlagerten Signale verschiedener PEt_3 -Gruppen, die im Bereich von etwa 10 bis 25 ppm liegen. Die Resonanz der $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppen von **41** bei -279.5 ppm trägt mit einem Anteil von weniger als 15% in etwa genauso viel zur Summe der Integrale bei wie die der Zersetzungsprodukte, die bei -3.5 , -144.9 , -156.2 , -228.7 und -247.2 ppm detektiert werden.

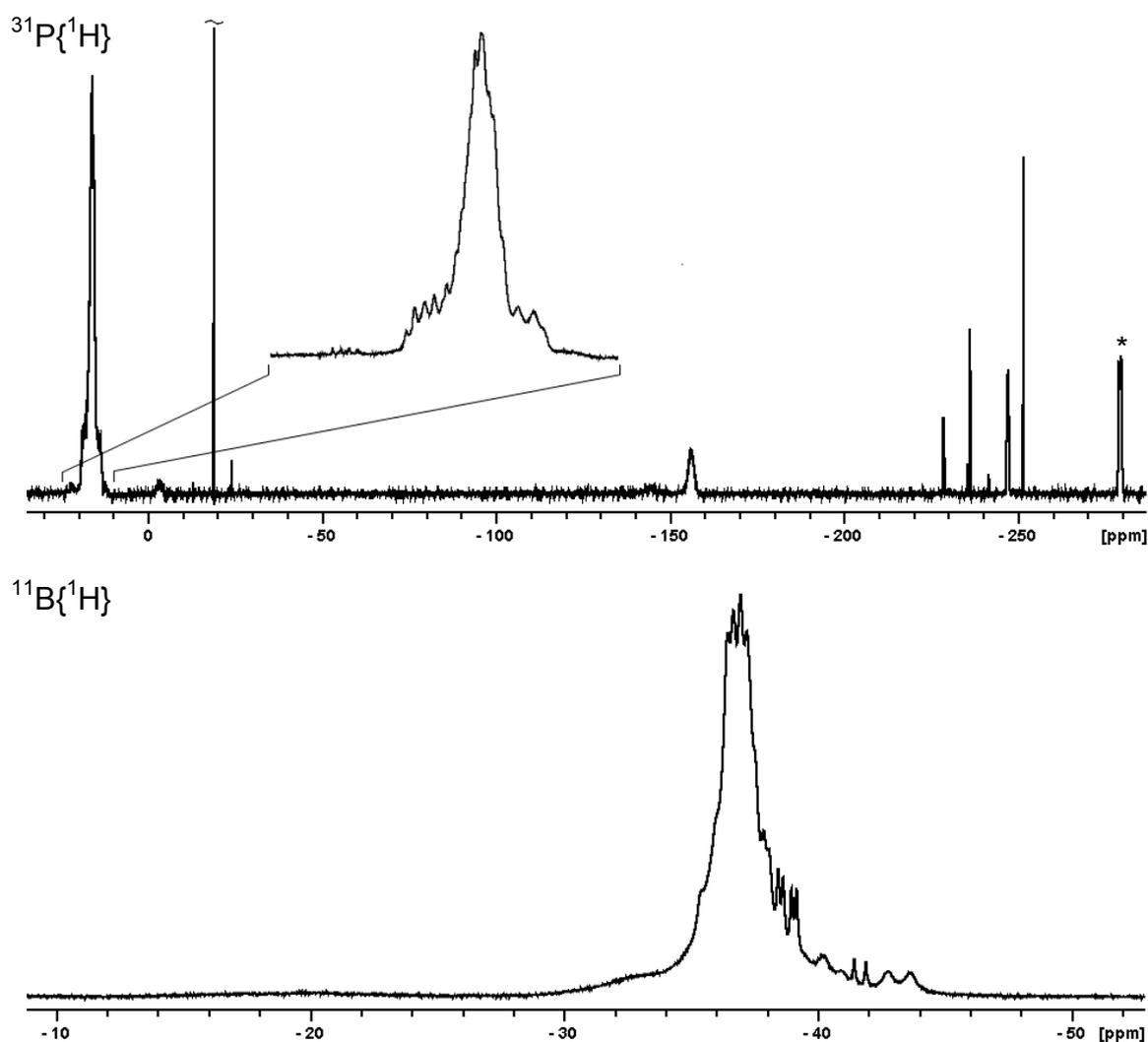


Abbildung 24: Ausschnitte aus dem $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - (unten) und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach dem Entfernen des Lösungsmittels von der Reaktionslösung am Vakuum ($T = 300\text{K}$; C_6D_6). Die Resonanz der $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe von **41** ist mit * markiert.

Nach der Abtrennung des farblosen Öls vom gebildeten unlöslichen Feststoff kommt es sofort zur erneuten Trübung der Flüssigkeit, so dass angenommen werden muss, dass das Phosphanylboran **41** als Reinstoff bei Raumtemperatur nicht stabil ist. Da **41** auch durch Lagerung der Reaktionslösung bei -30 bzw. -80 °C nicht als Feststoff von der Reaktionslösung abgetrennt werden kann, war die Isolation im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

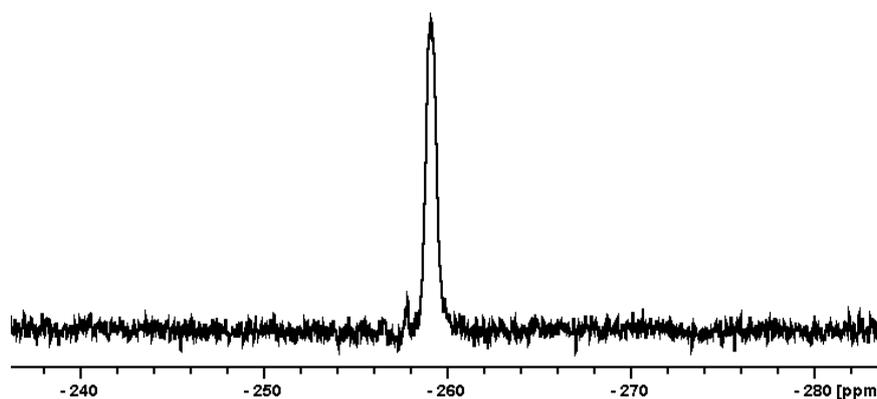


Abbildung 25: Ausschnitt aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Bisphosphanylboran-Addukts **43** ($T = 300\text{K}$; C_6D_6).

Das Signal der $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe von **43** wird in den ^{31}P -NMR-Spektren in Form eines verbreiterten Multipletts mit einer HWB von 103 Hz detektiert. Mit dieser chemische Verschiebung ordnet sich **43** in der Reihe der bislang charakterisierten $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\text{BH}_2$ -Spezies **2**, **39**, **40** und **41** zwischen der des NMe_3 - (**2**: -251.1 ppm)^[50] und des NHC^{dipp} -Derivats (**39**: -264.9 ppm) ein.

Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt die Boranylgruppe von **43** als breite Resonanz bei -7.84 ppm mit einer HWB von 130 Hz und einem Anteil von ca. 90% an der Summe der Integrale (Abbildung 26).

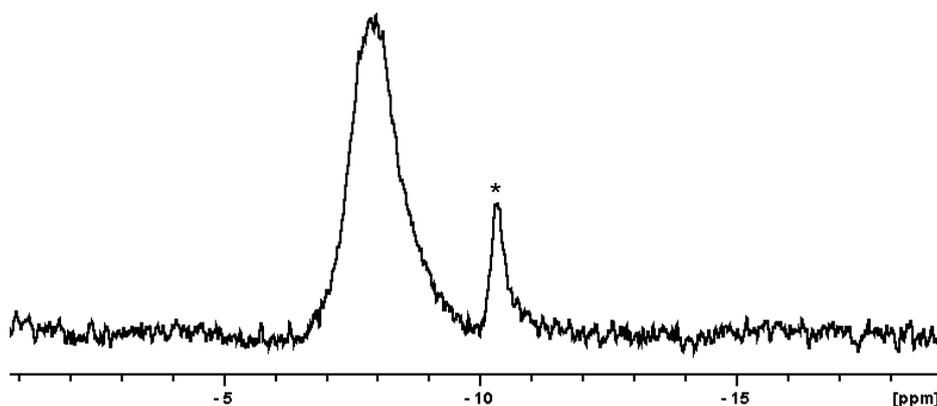


Abbildung 26: Ausschnitt aus dem $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach der Reaktion zwischen **33** und **44** ($T = 300\text{K}$; C_6D_6). Das Signal von $(\text{BH}_3)_2\text{-DABCO}$ ist mit * markiert.

Das einzige weitere Signal, das im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektiert wird, liegt bei einer chemischen Verschiebung von -10.33 ppm und kann anhand des Aufspaltungsmusters im ^{11}B -NMR-Spektrum dem BH_3 -Addukt **20** zugeordnet werden. Die BH_2 -Gruppe von **43** zeigt aufgrund der zunehmenden Signalverbreiterung (HWB = 237 Hz) lediglich die andeutungsweise Aufspaltung in ein Triplett mit einer $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungskonstante von ca. 115 Hz.

3.2.3.3 Reaktion von $\text{KP}(\text{SiMe}_3)_2$ mit den IBH_2 -Addukten der starken Lewis-Basen NHC^{Me} , NHC^{DiMe} und NHC^{DiPr}

Eine nahezu quantitative Bildung wird, wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, bei der Reaktion zwischen **44** und den IBH_2 -Addukten des 2,6-Diisopropylphenyl-substituierten N-heterocyclischen Carbens **29** bzw. **31** mit anelliertem Benzolring beobachtet, während der Gehalt der analogen NHC^{Me} -stabilisierten Spezies in der Reaktionslösung mit ca. 25% eher gering ist (vgl. Tabelle 8). Daneben wird, wie das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt, eine ganze Reihe an Nebenprodukten gebildet (Abbildung 27). Das Hauptprodukt der Reaktion wird als Resonanz mit einer HWB von 103 Hz bei -199.0 ppm detektiert, wobei die Kontur des Signals auf zwei gebundene Boratome hinweist. Durch die Kopplung mit einem Proton wird für diese bislang nicht identifizierte Verbindung im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Dublett mit einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von 156 Hz beobachtet.

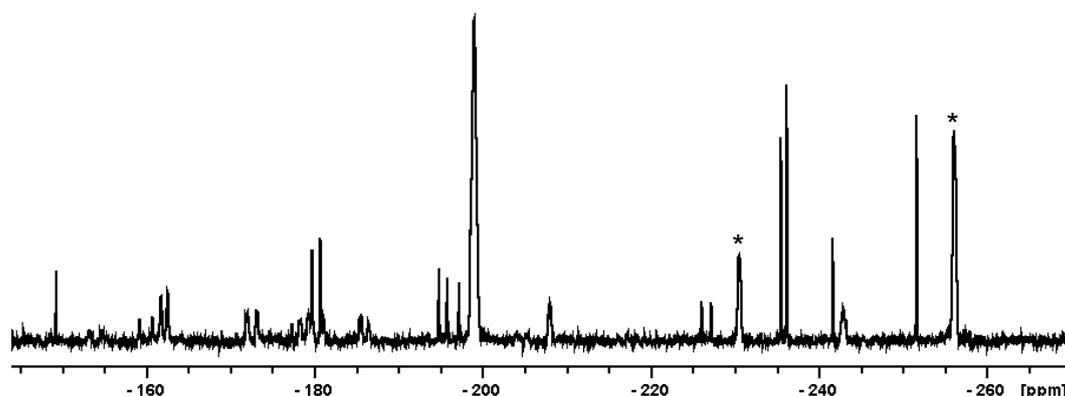


Abbildung 27: Ausschnitt aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von **27** mit **44** ($T = 300\text{K}$; C_6D_6). Die Signale der $\text{P}(\text{R})\text{SiMe}_3\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ -Spezies ($\text{R} = \text{H}, \text{SiMe}_3$) sind mit * markiert.

Das zu dieser unbekanntem Substanz gehörige Signal im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird bei einer chemischen Verschiebung von -30.37 ppm als Dublett mit einer $^1J_{\text{PB}}$ -Kopplungskonstante von 26 Hz beobachtet, das im ^{11}B -NMR-Spektrum weiter in ein Triplett ($^1J_{\text{BH}}$: 93 Hz) aufspaltet. Daneben finden sich Resonanzen für das BH_3 -Addukt **8** und des Phosphanylborans **7**, sowie weitere Signale, die alle verbreitert sind und infolge von Überlagerung keiner Verbindung zugeordnet werden können.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt für SiMe_3 -, die N- und die C-gebundenen CH_3 -Gruppen jeweils mehr als drei Signale die sich teilweise überlagern, womit eine Auswertung nicht möglich ist.

Anhand der gewonnenen NMR-spektroskopischen Daten ist das Hauptprodukt der Reaktion von **27** mit **44** eine Verbindung, die vermutlich aus einer mit NHC^{Me} -abgesättigten $\text{BH}_2\text{-PH-BH}_2$ -Einheit aufgebaut ist.

Zu der bei diesen Reaktionen immer beobachten Hydrolyse tragen möglicherweise Spuren von Feuchtigkeit auf den Oberflächen der benutzten Glasgeräte und in den Lösungsmitteln bei. Jedoch werden beispielsweise nach der Umsetzung des NHC^{DiMe} -Addukts **26** mit **44** in den aufgenommenen ^{31}P -NMR-Spektren neben $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ bei einer chemischen Verschiebung von -251.6 ppm und drei weiterer, nicht an ein B-Atom gebundene Phosphane (δ [ppm] = -137.83 , -152.88 , -175.30) ausschließlich die Hydrolyseprodukte $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{DiMe}}$ (**46**) und $\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{HBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{DiMe}}$ (**47**) bei -209.96 bzw. -231.84 ppm detektiert. Die Verbindungen **46** und **47** entstehen dabei vermutlich durch Abspaltung eines Großteils der Trimethylsilyl-Gruppen von der zunächst gebildeten Verbindung **37** aufgrund von Nebenreaktionen, in denen auch die drei nicht identifizierbaren Phosphane gebildet werden.

Ein vergleichbares Bild zeigt sich in den ^{11}B -NMR-Spektren (Abbildung 28). Hier wird neben den Verbindungen **46** und **47** bei -34.80 ppm bzw. -34.14 ppm das Boran-Carben-Addukt **13** mit einem Anteil von mehr als 40% am Gesamtintegral detektiert ($\delta = -36.56$ ppm), so dass auch hier Nebenreaktionen stattfinden, bei denen es zu einer Wasserstoffübertragung kommen muss. Die beiden Signale der Phosphanylborane **46** und **47** zeigen im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Aufspaltung in Dubletts mit $^1J_{\text{BP}}$ -Kopplungskonstanten von 22 und 25 Hz. Durch die Kopplung mit den H-Atomen wird im protonengekoppelten ^{11}B -NMR-Spektrum für **46** ein Dublett von Triplets mit einer $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungskonstante von 96 Hz detektiert, während die

Resonanz der einfach hydrolysierten Spezies **47** aufgrund der Signalverbreiterung und der relativ geringen enthaltenen Menge nicht mehr beobachtet werden kann.

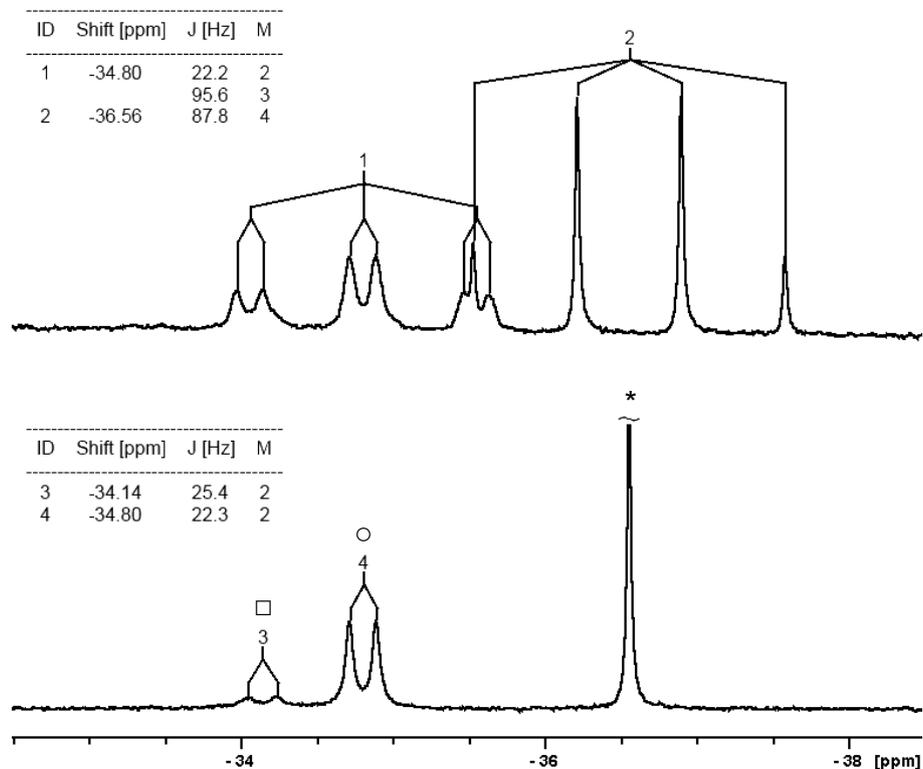


Abbildung 28: Ausschnitt aus dem $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - (unten) und ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktion von **26** mit **44** (oben) mit den chemischen Verschiebungen, Kopplungskonstanten und Aufspaltungsmustern ($T = 300\text{K}$; C_6D_6). Die Signale der Phosphanylborane **46** und **47** sind mit \circ bzw. \square , das von $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{DiMe}}$ mit $*$ markiert.

Auch bei der Reaktion von $\text{IBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{DiPr}}$ (**28**) mit dem Kaliumphosphanid **44** kommt es, wie aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu entnehmen ist (Abbildung 29), zur Bildung einer ganzen Reihe an verschiedenen Produkten.

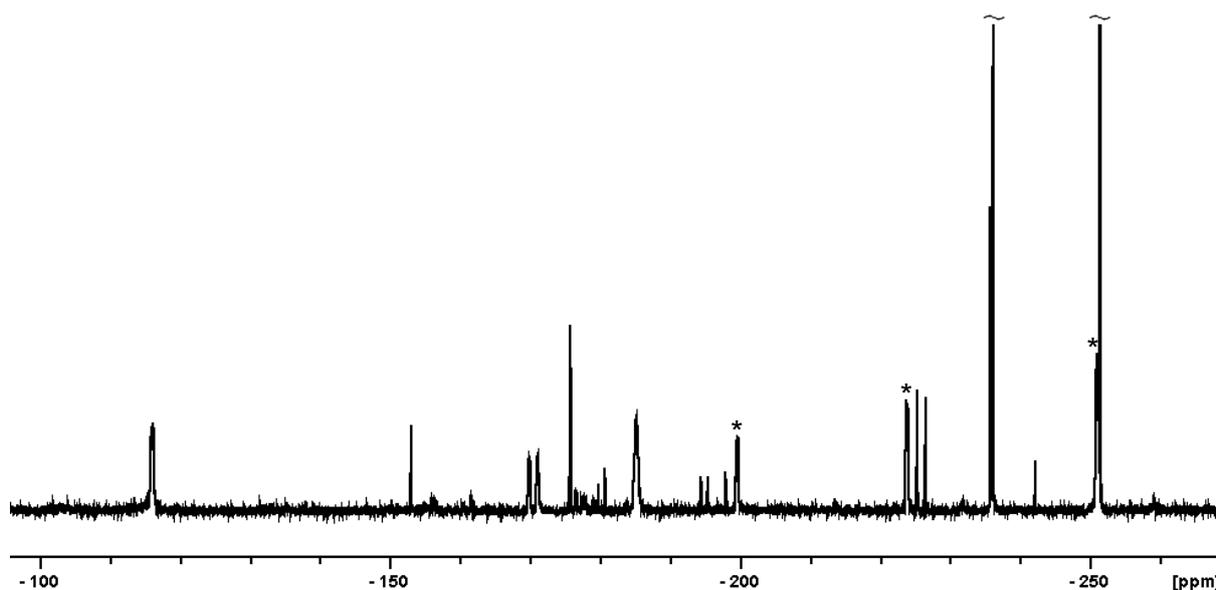


Abbildung 29: Ausschnitt aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion des IBH_2 -Addukts **28** mit **44** ($T = 300\text{K}$; C_6D_6). Die Signale der NHC^{DiPr} -stabilisierten Phosphanborane sind mit * markiert.

Die Resonanz von $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ bei -251.4 ppm vereinigt etwa $1/4$ des Gesamtintegrals in sich und ist damit das Hauptprodukt der Umsetzung. Die Menge der NHC^{DiPr} -stabilisierten, H-substituierten Phosphanborane, deren Signale bei -223.8 bzw. -199.6 ppm beobachtet werden können, ist auch hier größer als die der gewünschte Verbindung **38**, die bei -251.0 ppm mit einem Anteil von weniger als 15% an der Summe der Integrale detektiert wird. Wie beim System mit NHC^{Me} ist auch hier eine Resonanz ($\delta = -185.12$ ppm) zu finden, die auf eine Verbindung mit einer $\text{BH}_2\text{-PH-BH}_2$ -Einheit hindeutet.

In den ^{11}B -NMR-Spektren kann lediglich das BH_3 -Addukt **15** als solches identifiziert werden, da sich die anderen Resonanzen infolge ihrer chemischen Verschiebung und Signalbreite überlagern, wodurch eine Interpretation verhindert wird.

3.2.3.4 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Worin die Ursache für die teilweise in beträchtlichen Mengen gebildeten Hydrolyseprodukte liegt, kann bislang nicht belegt werden. Ein möglicher Grund könnte in der Lewis-Basizität liegen. Infolge der verschiedenen elektronischen Strukturen der

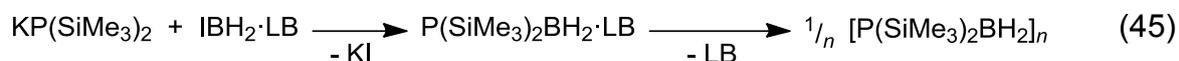
verwendeten Lewis-Basen kommt es zu einem beträchtlichen Unterschied in deren Fähigkeit ihr freies Elektronenpaar für die Ausbildung einer Bindung zur Verfügung zu stellen. Wird angenommen, dass die Basizität und die Nucleophilie einer Lewis-Base LB in einem direkten Verhältnis zueinander stehen, kann zu deren Abschätzung ihre entsprechende Basenkonstante oder der pK_s -Wert der konjugierten Säure $[HLB]^+$ herangezogen werden. In Tabelle 11 sind die verwendeten Lewis-Basen sortiert nach den pK_s -Werten ihrer konjugierten Säuren in Dimethylsulfoxid (DMSO) aufgeführt.^[106-108] Ferner ist die Summe der NMR-spektroskopisch bestimmten Gehalte aller entsprechender Phosphanylborane und die bei den Salzmetathese-Reaktionen gebildeten Hauptprodukte angegeben.

Tabelle 11: Verwendete Lewis-Basen LB sortiert nach den pK_s -Werten der konjugierten Säuren mit den Ausbeuten der Phosphanylborane und den Hauptprodukten der Salzmetathese-Reaktion (*: keine Werte in DMSO verfügbar; ** geschätzter Wert, entspricht in etwa dem des entsprechenden 2,6-Xylo-substituierten NHCs).

LB	pK_s (in DMSO)	Ausbeute (PB)	Hauptprodukt
$S(CH_3)_2$	*	<15%	Polymer 6
Py	3.4	<20%	Polymer 6
PEt_3	*	80%	$P(SiMe_3)_2BH_2 \cdot PEt_3$ (41)
NMe_3	8.4	>95%	$P(SiMe_3)_2BH_2 \cdot NMe_3$ (2)
DABCO	3.0 bzw. 8.9	60%	$(P(SiMe_3)_2BH_2)_2 \cdot DABCO$ (43)
NHC^{dipp}	~17**	>95%	$P(SiMe_3)_2BH_2 \cdot NHC^{dipp}$ (39)
$BenzNHC^{DiPr}$	18.5	90%	$P(SiMe_3)_2BH_2 \cdot BenzNHC^{DiPr}$ (40)
NHC^{DiMe}	21.1	55%	$PH_2BH_2 \cdot NHC^{DiMe}$ (46)
NHC^{DiPr}	22.0	30%	$P(SiMe_3)_3$
NHC^{Me}	23.7	25%	$BH_2-PH-BH_2$ -Spezies

Der Vergleich der pK_s -Werte mit den Resultaten der Reaktionen der IBH_2 -Addukte mit **44** zeigt, dass Dimethylsulfid und Pyridin zu schwache Lewis-Basen sind, um das $P(SiMe_3)_2BH_2$ -Fragment ausreichend zu stabilisieren. Daraus folgt eine rasche Dissoziation der zunächst gebildeten Verbindungen **36** und **42**, wodurch

überwiegend das Polyphosphinoboran **6** vorliegt (Gleichung (45); vgl. auch Abschnitt 3.1.3 und 3.2.3.1).



Das zeigt, dass es bei der Salzmetathese-Reaktion zwischen $\text{KP}(\text{SiMe}_3)_2$ und IBH_2 -LB-Addukten bei der Verwendung von schwachen Lewis-Basen ($\text{pK}_s(\text{DMSO}) < 3.5$) wohl zunächst zur Bildung monomerer Phosphanylborane kommt, diese jedoch unter den bei der Darstellung herrschenden Bedingungen rasch aggregieren.

Aus den Resultaten mit dem Phosphan PET_3 , den Amin-Basen NMe_3 und DABCO bzw. den schwächeren der N-heterocyclischen Carbene NHC^{dipp} und $\text{BenzNHC}^{\text{DiPr}}$ ergibt sich, dass für pK_s -Werte in einem weiten Bereich von etwa 8 bis knapp 20 die $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\text{BH}_2$ -Spezies in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten zugänglich sind.

Dagegen kommt es bei der Verwendung der Lewis-Basen NHC^{DiMe} , NHC^{DiPr} und NHC^{Me} , für die die pK_s -Werte deutlich über 20 liegen, zunehmend zu Neben- bzw. Folgereaktionen, womit ein anderer Zugang zu solchen Phosphanylboranen angestrebt werden sollte.

3.2.3.5 Darstellung des NHC^{dipp} -stabilisierten Phosphanylborans **5** aus Verbindung **39**

Wie in Kapitel 3.2.1 bereits beschrieben, kommt es bei der Methanolyse des Phosphanylborans **2** zur Substitution der SiMe_3 -Gruppen und die Trimethylamin-stabilisierte Stammverbindung **1** wird gebildet (Schema 8).^[50]

Wird eine Suspension des NHC^{dipp} -Derivats **39** in Toluol analog der für **2** beschriebenen Methode bei Raumtemperatur vorsichtig mit einem Überschuss an absolutem Methanol umgesetzt, kommt es auch hier zur Bildung der ausschließlich wasserstoffsubstituierten Spezies **5** (Gleichung (46)).

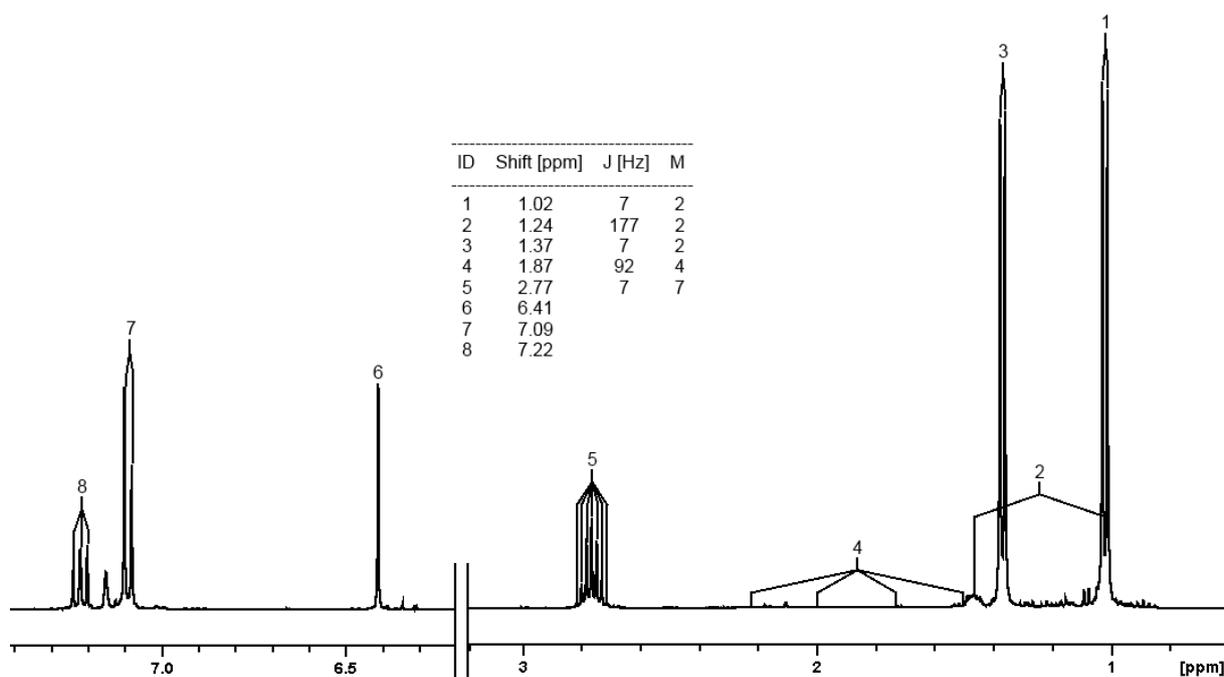


Abbildung 30: Ausschnitte aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **5** ($T = 300\text{K}$; C_6D_6). Angegeben sind die chemischen Verschiebungen und soweit bestimmbar die Kopplungskonstanten mit der entsprechenden Multiplizität.

Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt für die BH_2 -Gruppe von **5** ein breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von -34.1 ppm, das im ^{11}B -NMR-Spektrum weiter in ein Triplett mit einer $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungskonstante von 92 Hz aufspaltet (Abbildung 31, links). Damit ist es im Vergleich zu den Amin-stabilisierten Derivaten $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**1**: $\delta = -6.7$ ppm)^[58] und $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{quin}$ ($\delta = -8.6$ ppm)^[88] zu deutlich höherem Feld verschoben, liegt aber erwartungsgemäß im selben Bereich wie die der Ausgangsverbindung **39** ($\delta = -33.2$ ppm).

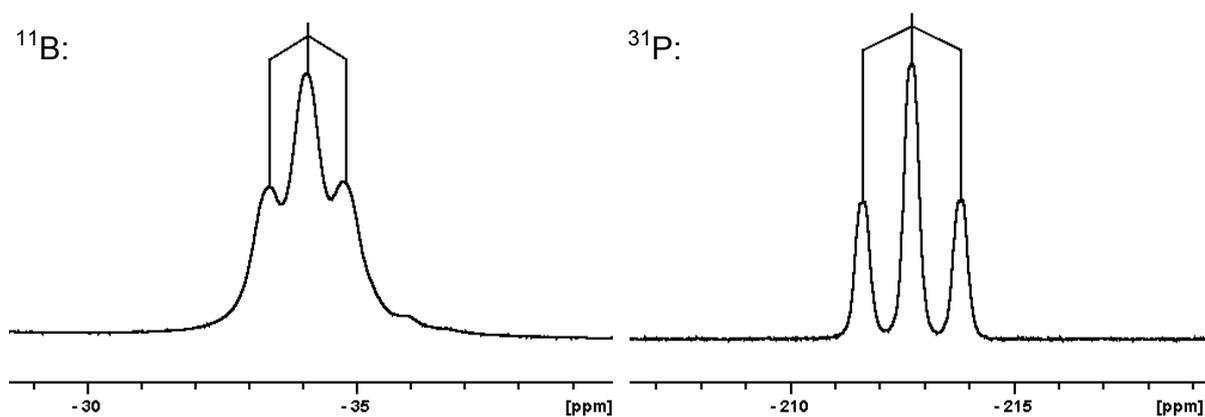


Abbildung 31: Ausschnitte aus dem ^{11}B und ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung **5** ($T = 300\text{K}$; C_6D_6).

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann der Verbindung **5** ein Signal bei -212.7 ppm zugeordnet werden, bei dem die Quartettaufspaltung infolge der Kopplung zu einem ^{11}B -Kern aufgrund der Linienbreite nicht aufgelöst wird. Durch die Kopplung zu den Protonen wird im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Triplett ($^1J_{\text{PH}} = 177$ Hz) beobachtet (Abbildung 31, rechts). Diese Werte lassen sich gut mit den Daten für die entsprechenden Phosphanylborane mit NMe_3 (**1**: $\delta = -215.5$ ppm, $^1J_{\text{PH}} = 189$ Hz)^[58] und Quinuclidin ($\delta = -219.9$ ppm, $^1J_{\text{PH}} = 193$ Hz)^[88] als Lewis-Base vergleichen.

Die Molekülstruktur von **5**

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristall von **5** können durch Lagerung einer konzentrierten Toluol-Lösung bei 4 °C erhalten werden. Verbindung **5** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ des monoklinen Kristallsystems mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Abbildung 32 zeigt die Struktur im Festkörper, ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 12 aufgeführt.

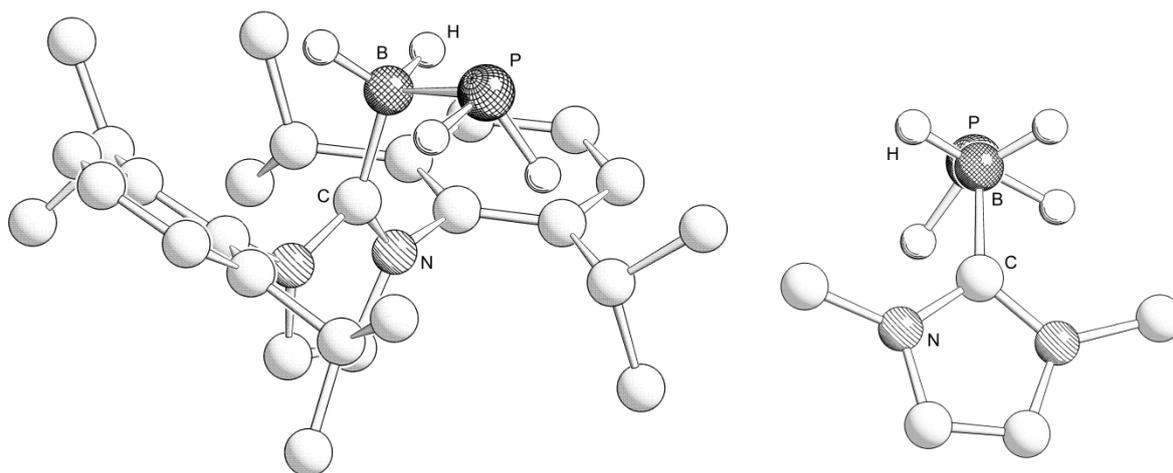


Abbildung 32: Molekülstruktur von **5** im Festkörper (links) und Darstellung der Konformation mit Blick entlang der B–P-Bindung (rechts). Kohlenstoffgebundene H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **5**.

P–B	1.990(2)	H–P–H	93.4
B–C _{NHC}	1.593(2)	H–P–B	100.13 bzw. 104.20
P–B–C _{NHC}	111.94(2)	H–B–H	111.374

Das Bor- und Phosphoratom von **5** sind wie in der Ausgangsverbindung **39** verzerrt tetraedrisch bzw. trigonal pyramidal umgeben, wobei die Substituenten hier keine ekliptische sondern eher eine gestaffelte Anordnung zueinander einnehmen (Abbildung 32, rechts). Ferner kommt es durch die Abspaltung der SiMe₃-Gruppen zu einer Verkürzung der P–B-Einfachbindung auf 1.990(2) Å (**39**: 2.0121(19) Å), während die Winkel am P-Atom aufgrund des geringeren Platzbedarfs der H-Atome zum Teil deutlich abnehmen (**5**: H–P–H = 93.4°; **39**: Si–P–Si = 101.52°). Dieses Verhalten steht im Einklang mit den bei den Pentelylboranen E'R₂BH₂·NMe₃ (E' = P, As; R = H, SiMe₃) gemachten Beobachtungen.^[50,58]

Die Bindung zwischen der Boranylgruppe und dem Carbenkohlenstoffatom ist mit 1.593(2) Å im Vergleich zur Ausgangsverbindung **39** (1.613(2) Å) ebenfalls etwas verkürzt, wohingegen der Austausch der Substituenten am Phosphoratom mit Unterschieden von weniger als 0.01 Å fast keine Auswirkungen auf die C–C- und C–N-Bindungslängen der Lewis-Base hat.

Anders als beim NMe_3 -stabilisierte Phosphanylboran **1** und dessen Arsen-Analogen weist **5** im Festkörper keine Spiegelebene auf, die vom Element der Gruppe 15, dem Boratom und dem borgebundenen Atom der jeweiligen Lewis-Base aufgespannt wird (Abbildung 33). Diese Reduktion der Symmetrie ist auf eine Verdrehung sowohl der PH_2 -Gruppe als auch des Carbens zurückzuführen.

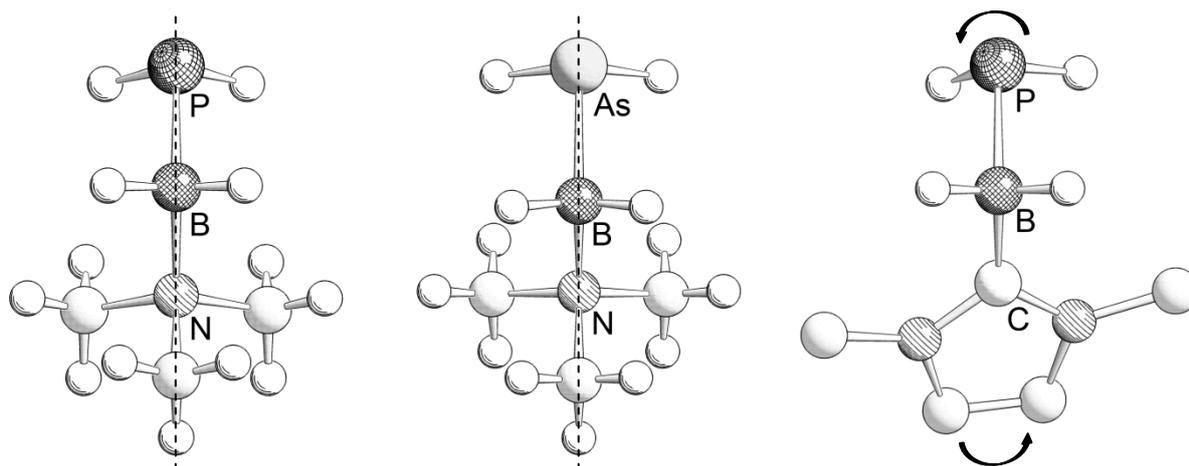


Abbildung 33: Gegenüberstellung der bislang strukturell charakterisierten Pentelborane des Typs $\text{E}'\text{H}_2\text{BH}_2\cdot\text{LB}$ ($\text{E}' = \text{P}, \text{As}$).

3.2.3.6 Die Reaktion von Verbindung **41** mit Methanol

Mit der zur Darstellung der Phosphanylborane **1** und **5** aus den silylierten Derivaten verwendete Methode, die Reaktion mit einem Überschuss an Methanol, kann im Falle des $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\text{BH}_2$ -Derivats mit der Lewis-Base Triethylphosphan die entsprechenden Stammverbindung $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{PEt}_3$ (**48**) nicht isoliert werden. Stattdessen kommt es bei der Methanolyse in Toluol selbst bei $-95\text{ }^\circ\text{C}$ rasch zur Bildung eines weißen Niederschlags, der auch in polaren Solventien wie THF nur schlecht löslich ist.

In den ^{11}B -NMR-Spektren der Reaktionslösung werden neben dem Signal kleineren Mengen an $\text{BH}_3\cdot\text{PEt}_3$ bei -41.76 ppm mindestens zwei Signale im Bereich von -35.8 bis -38.6 ppm beobachtet, deren Aufspaltungsmuster und damit die zugehörigen Verbindungen aufgrund von Überlagerung nicht bestimmbar sind.

Die zugehörigen ^{31}P -NMR-Spektren enthalten die Resonanzen des Edukts **41** ($\delta = 15.9$ und -279.3 ppm), seines $\text{P}(\text{H})\text{SiMe}_3\text{BH}_2$ -Derivats ($\delta = 18.38$ und

–247.1 ppm), PH_3 ($\delta = -242.2$ ppm), PEt_3 ($\delta = -19.1$ ppm) und $\text{BH}_3\cdot\text{PEt}_3$ ($\delta = 21.9$ ppm). Die Gehalte liegen für die einfachen Phosphane bei je knapp 10% und das BH_3 -Addukt bei ca. 5%, womit die Phosphanylborane den Hauptbestandteil bilden. Da ein Überschuss an Methanol eingesetzt wurde, jedoch noch P-gebundene Silylgruppen vorliegen, muss bei der Entstehung der Nebenprodukte ebenfalls Methanol verbraucht werden.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum des entstandenen weißen Feststoffs zeigt für das Hauptprodukt ein Signal bei 3.5 ppm ohne erkennbare Aufspaltung. Eine Aufklärung, worum es sich bei dieser Verbindung handelt, ist anhand der NMR-spektroskopischen Untersuchungen nicht möglich. Daneben finden sich im Bereich von etwa –33 bis –44 ppm mehrere sich überlagernde Signale, deren Multiplizität nicht bestimmbar ist. Anhand der chemischen Verschiebung könnte es sich um PEt_3 -Boran-Addukte handeln, jedoch legt die schlechte Löslichkeit nahe, dass es sich möglicherweise auch um aggregierte P–B-Spezies handelt (vgl. Kapitel 3.1)

Diese Vermutung wird durch das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gestützt (Abbildung 34), in dem ein Ansteigen der Grundlinie in den Bereichen von etwa –60 bis –150 ppm und –180 bis –215 ppm mit Maxima bei –110 bzw. 200 ppm beobachtet wird, was auf das Vorliegen von Polyphosphinoboranen schließen lässt. Ferner finden sich die Signale für freies Triethylphosphan bei –16.7 ppm, eines $\text{P}(\text{H})\text{SiMe}_3\text{BH}_2$ -Derivats bei –246.2 ppm und mehrerer PEt_3 -Spezies in der Region um 20 ppm. Den Resonanzen bei –177.8 und –228.9 ppm kann keine Verbindung zugeordnet werden, jedoch zeigen beide sowohl die Kopplung zu einem B-Kern als auch zu zwei Protonen. Es könnte sich damit um eine Verbindung des Typs $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{LB}$ und dessen an eine Lewis-Säure koordinierende Spezies handeln. Eine Isolation der Produkte ist wegen der geringen enthaltenen Mengen von weniger als 5% nicht möglich.

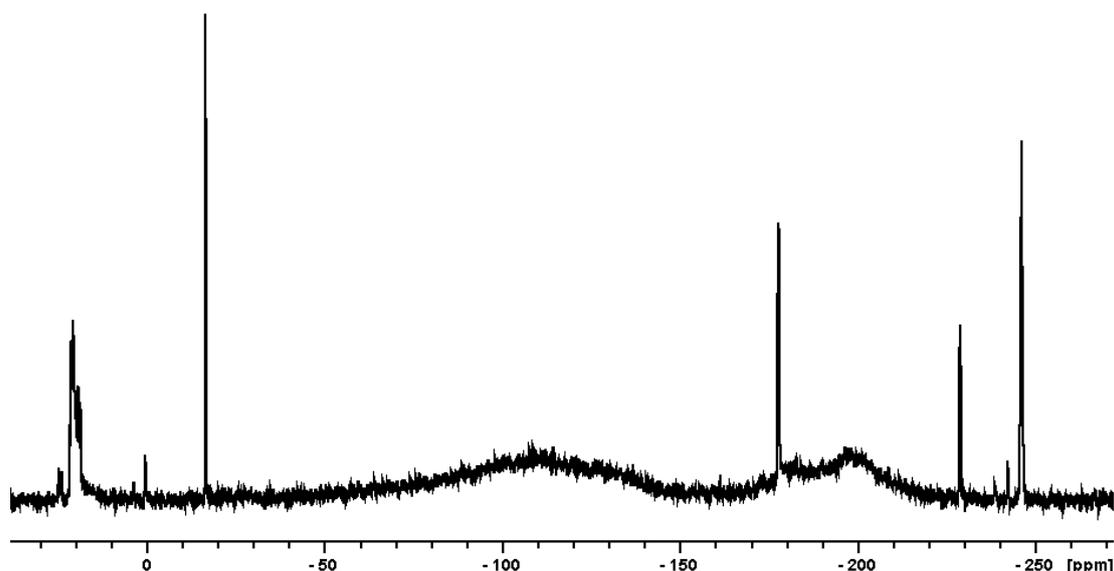
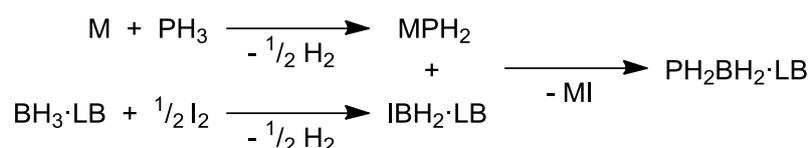


Abbildung 34: Ausschnitt aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des bei der Methanolyse von **41** erhaltenen Niederschlags (T = 300K; d_8 -THF).

3.2.4 Umsetzungen von IBH_2 -Addukten mit NaPH_2

Die bislang zur Synthese von Phosphanylboranen genutzten Alkalimetallphosphanide $\text{MP}(\text{SiMe}_3)_2$ (M = Li, K) werden aus Tris(trimethylsilyl)phosphan mittels eines geeigneten Metallierungsreagenz gewonnen.^[109] Zur Vermeidung der langwierigen Darstellung von $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$, dessen Metallierung und der Tatsache, dass die Silylgruppen nach erfolgter Salzeliminierung abgespalten werden, würde sich die Verwendung eines einfachen Phosphanids des Typs MPH_2 (M = Alkalimetall) anbieten. Diese können innerhalb weniger Stunden durch die Umsetzung des entsprechenden Alkalimetalls in Ammoniak mit PH_3 -Gas in quantitativen Ausbeuten synthetisiert werden.^[110] Die Darstellung von Phosphanylboranen lässt sich damit formal auf Schema 10 reduzieren.

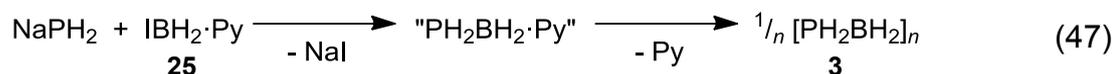


Schema 10: Reaktionssequenz der Synthese von Lewis-Base-stabilisierten Phosphanylboranen ausgehend von PH_3 und $\text{BH}_3 \cdot \text{LB}$.

Die Nützlichkeit dieser Methode zur Synthese monomerer Phosphanylborane wurde anhand der Umsetzungen von NaPH_2 mit verschiedenen IBH_2 -Addukten exemplarisch geprüft. Um zu klären ob und welchen Einfluss die Stärke der Lewis-Base hier auf den Verlauf und die Produkte der Reaktionen hat, wurden die schwache Lewis-Base Pyridin und die N-heterocyclischen Carbene NHC^{dipp} und NHC^{Me} , die deutlich unterschiedlich starke Nukleophile darstellen, verwendet (vgl. Abschnitt 3.2.3.4).

3.2.4.1 Reaktion von NaPH_2 und dem IBH_2 -Addukt der schwachen Lewis-Base Pyridin

Bei den Versuchen $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\text{BH}_2\cdot\text{Py}$ (**36**) aus **25** und dem silylierten Kaliumphosphanid **44** darzustellen, war das silylsubstituierte Polyphosphinoboran **6** das Hauptprodukt der Reaktion (vgl. Kapitel 3.2.3.1). Bei der Umsetzung von NaPH_2 mit der IBH_2 -Spezies **25** sollte daher das ausschließlich H-substituierte Polymer **3** die vornehmlich gebildete Verbindung sein (Gleichung (47)).



Um dies zu prüfen wurde zu einer auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von **25** in THF Natriumphosphanid gegeben und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Überraschenderweise werden in den aufgenommenen NMR-Spektren keine Hinweise auf die aggregierte Verbindung **3** gefunden. Stattdessen zeigt das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Resonanz des BH_3 -Pyridin-Addukts **12** bei -11.44 ppm mit einem Anteil von knapp 65% an der Summe der Integrale (Abbildung 35, links). Daneben finden sich die Signale einer weiteren, nicht weiter charakterisierbaren BH_3 -Spezies bei -14.5 ppm und bei -9.5 ppm für eine Substanz, die eine $\text{P}-\text{BH}_2$ -Funktion besitzt. Die $^1J_{\text{BH}^-}$ bzw. $^1J_{\text{PB}}$ -Kopplungskonstanten für letztere liegen bei 108 bzw. 26 Hz. Sowohl diese als auch die BH_3 -Verbindung tragen mit jeweils etwa 15% zur Summe der Integrale bei, womit die bei 3.7, 3.0 und 40.4 ppm detektierten Verbindungen nur in Mengen kleiner 5% enthalten sind und deswegen nicht weiter untersucht wurden.

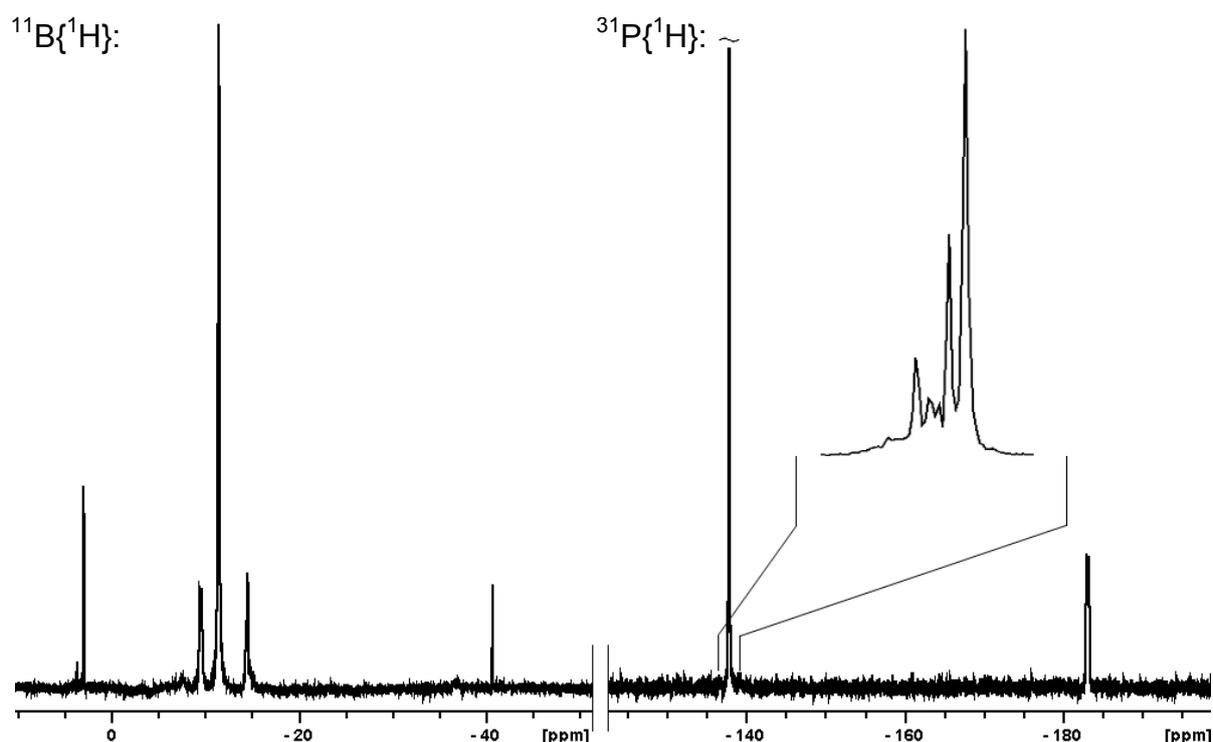


Abbildung 35: Ausschnitte aus dem $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - (links) und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von NaPH_2 mit $\text{IBH}_2\cdot\text{Py}$ (**25**) in CD_3CN bei 300 K (rechts).

In Abbildung 35 rechts ist das entsprechende $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum abgebildet. Es zeigt im Bereich von -137.7 bis -138.1 ppm mindestens 5 sich überlagernde Signale, die keine sichtbare Kopplung zu einem Boratom aufweisen und zusammen mit ca. 75% zur Summe der Integrale beitragen. Das verbleibende Viertel entfällt auf eine Resonanz bei -183.1 ppm, deren Verbreiterung auf eine P–B-Bindung schließen lässt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird für die zu tieferem Feld verschobenen Signale nur noch ein verbreitertes Triplett mit einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von 192 Hz beobachtet. Auch die Verbindung, die bei -183.1 ppm detektiert wird, zeigt die Aufspaltung in ein Triplett ($^1J_{\text{PH}} = 186$ Hz). Zusammen mit den Daten des entsprechenden Signals, das in den ^{11}B -NMR-Spektren bei -9.5 ppm detektiert wird, kann für die zugehörige Verbindung geschlossen werden, dass es sich bei dieser um eine PH_2BH_2 -Spezies mit Py als Lewis-Base handeln könnte.

3.2.4.2 Synthese von $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}}$ (**5**) ausgehend von Natriumphosphanid

Anders als beim System mit Pyridin als Lewis-Base sind die Phosphanylborane **5** und **39** mit dem N-heterocyclischen Carben NHC^{dipp} bei Raumtemperatur stabil und aus $\text{KP}(\text{SiMe}_3)_2$ (**44**) und **29** in guten Ausbeuten zugänglich (s. Abschnitt 3.2.3.2). Damit sollte die entsprechende Umsetzung mit Natriumphosphanid ebenfalls zum Monomeren **5** führen (Gleichung (48)).



Die Durchführung verlangt im Gegensatz zu der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Umsetzung mit der Aminbase Py drastischere Bedingungen, da nach Zugabe des Phosphanids zu einer auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten THF-Lösung des IBH_2 -Addukts **29** und erwärmen auf Raumtemperatur keine Reaktion beobachtet wird. Wird diese Lösung anschließend jedoch für 2 h mit Ultraschall behandelt, kann die Bildung eines feinen weißen Feststoffs beobachtet werden. Die anschließend durchgeführten Untersuchungen zeigen eine nahezu quantitative Bildung der Verbindung **5** (detaillierte Informationen zur Molekülstruktur im Festkörper und NMR-spektroskopischer Daten sind im Abschnitt 3.2.3.2 angegeben).

Die Salzmetathesereaktion zwischen Alkalimetallphosphaniden und IBH_2 -Addukten ist damit eine prinzipiell anwendbare Methode zur direkten Synthese der Lewis-Base-stabilisierten Stammverbindungen $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{LB}$, die auf diese Weise schneller und einfacher als mit der bislang verwendeten Darstellung über deren silylierten Derivate isoliert werden können.

3.2.4.3 Umsetzung von NaPH_2 mit dem IBH_2 -Addukt der starken Lewis-Base NHC^{Me}

Da weder die Spaltung des Polymers **3** (Kapitel 3.1.2.3) noch die Methanolyse von **7** (Kapitel 3.2.3.3) zur Darstellung der PH_2BH_2 -Spezies **4** geeignet sind und bei der Reaktion zwischen NaPH_2 und $\text{IBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}}$ (**29**) ausgezeichnete Ergebnisse erzielt wurden, wurde versucht die NHC^{Me} -stabilisierte Stammverbindung **4** ebenfalls auf diesem Wege zu synthetisieren. Bei der Reaktion von equimolaren Mengen an NaPH_2 und dem NHC^{Me} -Addukt **27** kommt es jedoch zur Bildung des Phosphoniumiodids **49** (Gleichung (49)).



Dazu wurde eine THF-Lösung des Iodborans **27** bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ mit Natriumphosphanid versetzt, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend für 2 h mit Ultraschall behandelt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt für die PH-Gruppe des Hauptprodukt (**49**) eine Resonanz mit einer HWB von 247 Hz bei -121.7 ppm , das einen Anteil von etwa $\frac{2}{3}$ am Gesamtintegral besitzt (Abbildung 36).

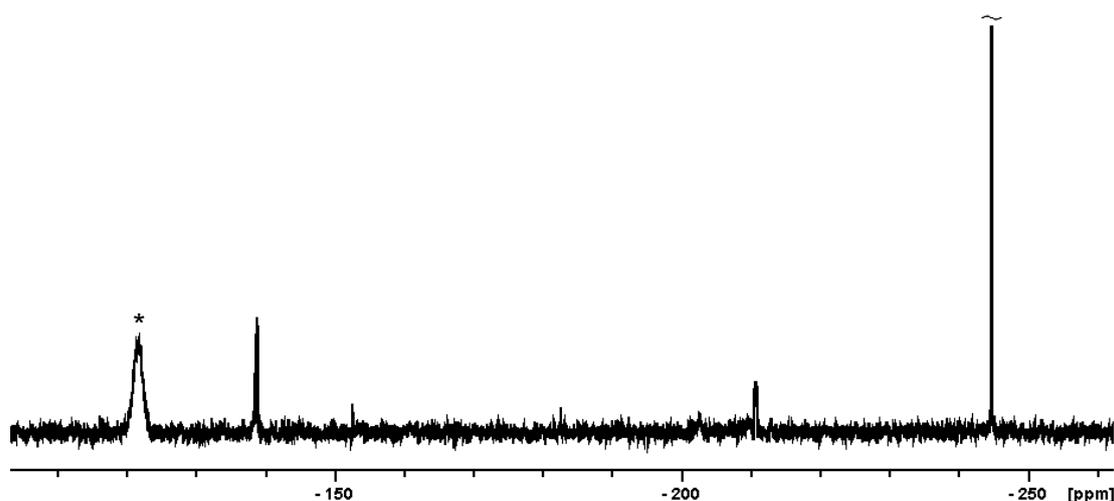


Abbildung 36: Ausschnitt aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach der Umsetzung von NaPH_2 mit Verbindung **27**. Die Resonanz von $[\text{PH}(\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}})_3][\text{I}]$ ist mit * markiert.

Die Resonanz von PH_3 bei -244.7 ppm trägt mit knapp 20%, das der NHC^{Me} -stabilisierten PH_2BH_2 -Verbindung **4** bei -210.7 ppm mit weniger als 10% zur Summe der Integrale bei. Der restliche Anteil entfällt auf mehrere sich überlagernde Signale um -139 ppm, die im ^{31}P -NMR-Spektrum lediglich in Form eines verbreiterten Triplets mit einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von etwa 180 Hz beobachtet werden.

Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum enthält neben dem Signal des BH_3 -Addukts **14** nur eine formlose Überlagerung mehrerer Resonanzen bei -33.3 ppm, wodurch keine genaueren Daten erhalten werden können.

Durch Abdekantieren der Reaktionslösung vom ausgefallenen NaI , Einengen und Lagerung bei Raumtemperatur kann Verbindung **49** in Form eines weißen kristallinen Feststoffs erhalten werden. Die Ausbeute ist mit ca. 20% allerdings nur mäßig.

Das von **49** aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum zeigt bei einer chemischen Verschiebung von 1.37 ppm ein Signal, das durch die Kopplung mit einem ^{11}B -Kern als ein breites 1:1:1:1 Quartett mit einer $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungskonstante von 92 Hz detektiert wird. Ferner wird eine Resonanz für das phosphorgebundene Proton bei 2.23 ppm beobachtet, das die Aufspaltung in ein Dublett von Septetts zeigt ($^1J_{\text{PH}} = 277$ Hz; $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz). Bei 2.10 und 3.47 ppm werden dazu Signale für die an die C- bzw. N-Atome gebundenen CH_3 -Gruppen von NHC^{Me} detektiert. Dabei liegen die Integrale der Wasserstoffatome, die borgebunden sind, zu den P-gebundenen zu denen der Methylgruppen des Carbens im für **49** erwarteten Verhältnis von 6:1:(2x18) vor.

Im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 37) wird für das Signal der Boranylgruppe bei 1.37 ppm durch die Entkopplung vom ^{11}B -Kern ein Dublett von Dubletts beobachtet ($^2J_{\text{PH}} = 12$ Hz; $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz).

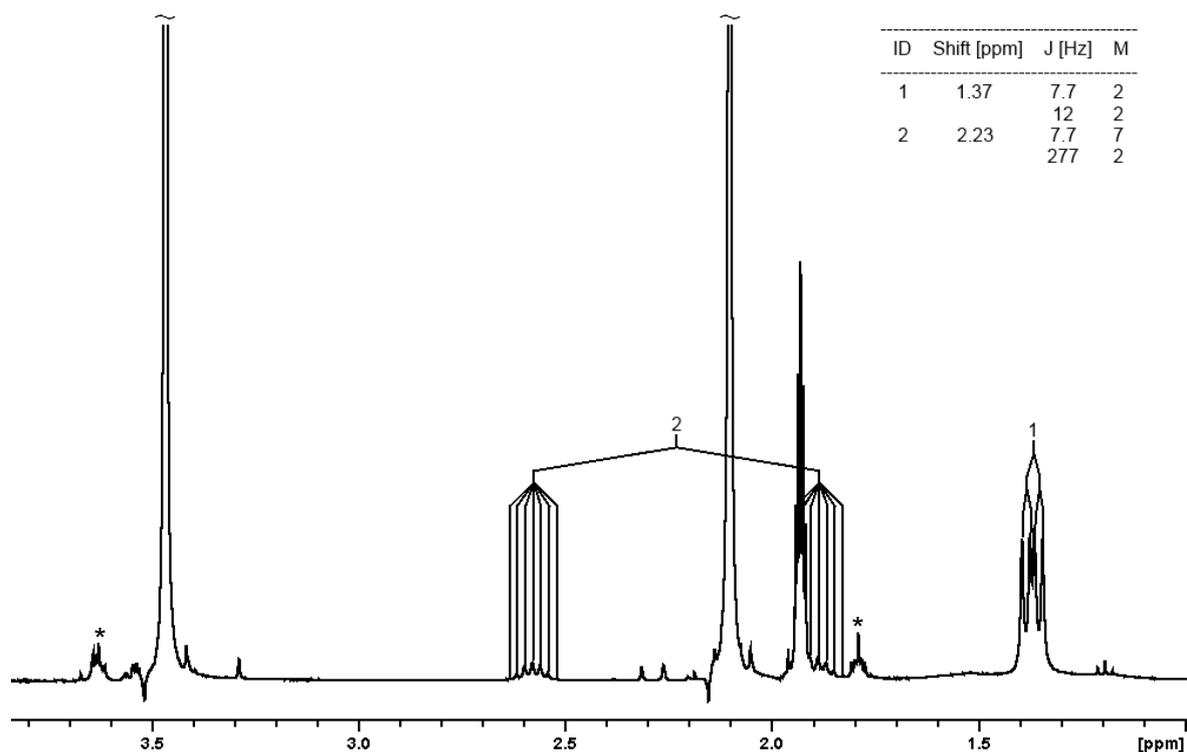


Abbildung 37: Ausschnitt aus dem $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **49** ($T = 300\text{ K}$; CD_3CN). Reste des Lösungsmittels THF sind mit * markiert.

Auch im $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum kommt es nur bei der Resonanz des P-gebundenen H-Atoms zu einer signifikanten Entkopplung, so dass diese nur noch die Aufspaltung in ein Septett mit einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 7.7 Hz zeigt.

Für die Boranylgruppe von Verbindung **49** wird im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei -32.8 ppm ein Dublett mit einer $^1J_{\text{PB}}$ -Kopplungskonstante von 61 Hz detektiert, das durch die Kopplung mit zwei H-Atomen im ^{11}B -NMR-Spektrum weiter in ein Triplett aufspaltet (Abbildung 38, links). Die Kopplung zwischen den ^1H - und ^{11}B -Kernen hat dabei einen Wert von 92 Hz.

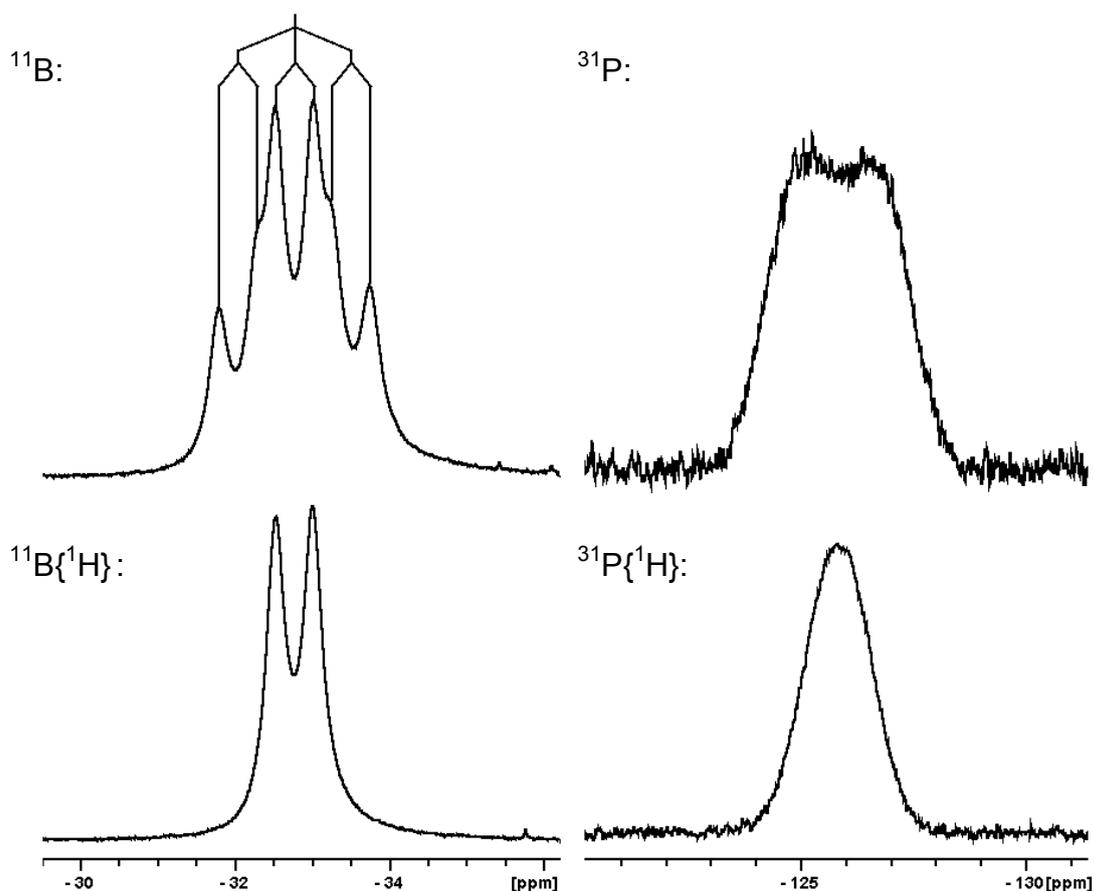


Abbildung 38: Ausschnitte aus den ^{11}B - (links) und ^{31}P -NMR-Spektren von Verbindung **49** in CD_3CN bei 300 K (rechts).

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt für **49** eine Resonanz bei -125.86 ppm mit einer Halbwertsbreite von 277 Hz (Abbildung 38, rechts unten). Infolge der Kopplung mit drei ^{11}B -Kernen und der daraus resultierenden Verbreiterung des Signals kann die formale Aufspaltung in ein Dezett nicht beobachtet werden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist die Aufspaltung in ein Dublett zwar erkennbar ist, eine exakte Bestimmung der Kopplungen ist aber infolge der Zunahme der Signalbreite (HWB = 543 Hz) nicht möglich. Die $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante ist größer 250 Hz und liegt damit deutlich über den typischen Werten für Phosphane mit dreiwertigen Phosphoratomen (vgl. $^1J_{\text{PH}}$ [Hz]: PH_3 : 182; MePH_2 : 188, Me_2PH : 191, **1**: 189, **5**: 177).^[58,111]

Zu **49** ähnliche $^1J_{\text{PH}}$ - und $^1J_{\text{PB}}$ -Kopplungskonstanten von 282 bzw. 53 Hz werden jedoch beispielsweise bei den am eigenen Arbeitskreis dargestellten $[\text{Cu}_n\text{I}_n(\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3)_3]$ -Clustern ($n = 2, 3$) beobachtet, in denen die P-Atome vierfach koordiniert werden.^[112]

Die Molekülstruktur von 49

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **49** können durch Lagerung einer konzentrierten THF-Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe *Pbca* des orthorhombischen Kristallsystems. In Abbildung 39 ist das Phosphoniumkation wiedergegeben, ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 13 angeführt.

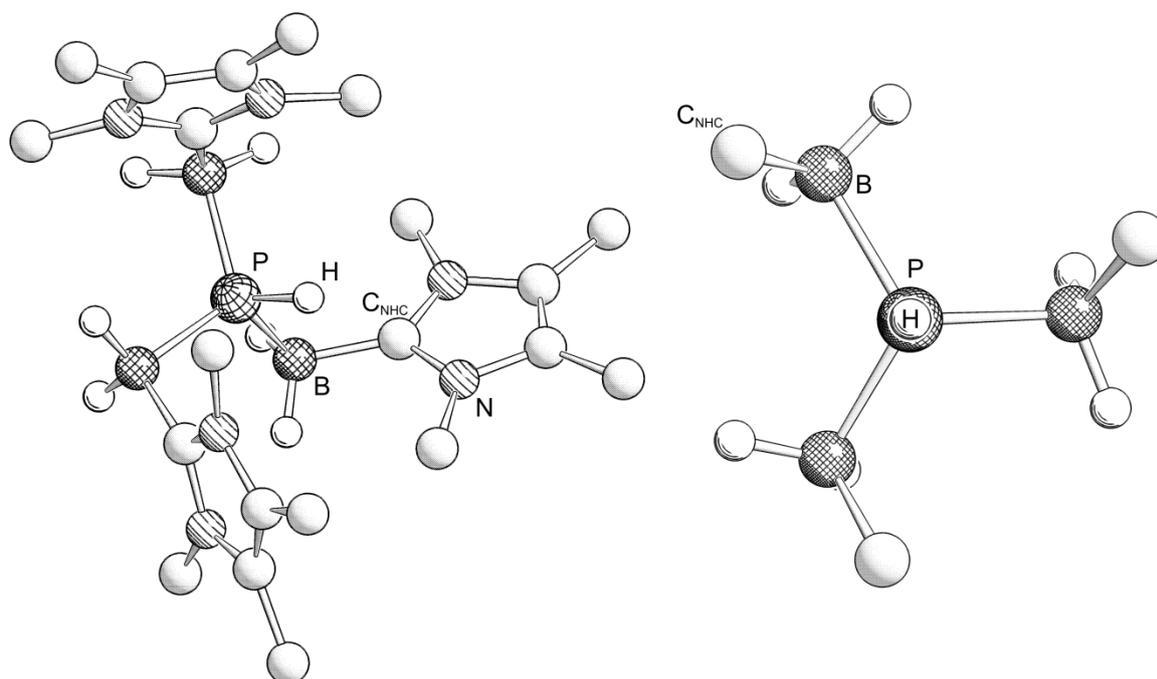


Abbildung 39: Molekülstruktur des Kations $[\text{HP}(\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}})_3]^+$ **49** im Kristall (links) und Darstellung des zentralen Strukturmotivs mit Blick entlang der H–P-Bindung (rechts). Kohlenstoffgebundene H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **49**.

P–B	1.962(8) bis 1.993(8)	B–P–B	113.3(3) bis 113.9(3)
B–C _{NHC}	1.585(10) bis 1.599(9)	H–P–B	100.414 bis 107.219
P–B–C _{NHC}	104.8(5) bis 107.6(4)	P–H–I	175.365

Es handelt sich bei der Verbindung **49** um das erste Phosphoniumsalz dieser Art und ferner neben dem Arsanylalan *cyclo*-[AlMe₂-As(BH₂·NMe₃)H]₃,^[50] das ich während meiner Diplomarbeit isolieren konnte, um die einzige Verbindung, die drei Bindungen von Elementen der 13. Gruppe zu einer E'H-Gruppe (E' = P, As, Sb, Bi) aufweist, die bislang strukturell charakterisiert werden konnte.

Die Bindungen des zentralen P-Atoms zu den Boranyl-Gruppen von **49** liegen mit Werten zwischen 1.962(8) und 1.993(8) Å im selben Bereich wie die der Phosphanylborane **1**, **5**, **7** oder **39** (1.976(2) bis 2.0121(19) Å)^[58] und entsprechen damit P–B-Einfachbindungen.

Die Bindungen zwischen den Bor- und Kohlenstoffatomen der NHC^{Me}-Substituenten sind mit 1.585(10) bis 1.599(9) Å etwa 0.02 Å kürzer als die der carbenstabilisierten Verbindungen P(SiMe₃)₂BH₂·LB (LB = NHC^{dipp}: 1.613(2) Å; BenzNHC^{DiPr}: 1.609(2) Å), stimmen aber gut mit den für **5** oder BH₃·NHC^{Me} bestimmten Werten von 1.587(4) und 1.593(2) Å überein.^[90]

Die planaren 5-Ringe der Lewis-Basen enthalten je eine C–C-Doppelbindung mit einer Länge von durchschnittlich 1.358 Å und zwei C–N-Einfachbindungen mit einer mittleren Bindungslänge von 1.384 Å, während für den gemittelten C_{NHC}–N-Abstand mit 1.350 Å wiederum eine Verkürzung infolge einer π-Wechselwirkung festgestellt wird.

Die B–P–B-Winkel sind mit 113.3, 113.7 und 113.9° nahezu identisch und liegen etwas über dem Tetraederwinkel von 109.47°, was den erhöhten sterischen Anspruch der BH₂·NHC^{Me}-Gruppen gegenüber dem phosphorgebundenen H-Atom zeigt. Darauf deuten auch die H–P–B-Winkel mit Werten zwischen 100.41 und 107.22° hin.

Die P–B–C_{NHC}-Winkel liegen bei 104.8(5), 105.6(4) und 107.6(4) Å und damit zwischen den beim Lewis-Säure/Base-stabilisierten Phosphanylboran (C₆F₅)₃Ga·PPhHBH₂·NHC^{Me} und Verbindung **5** beobachteten Werten von 104.0(4) und 111.94(2)°.^[103]

Vorgeschlagener Bildungsweg von **49**

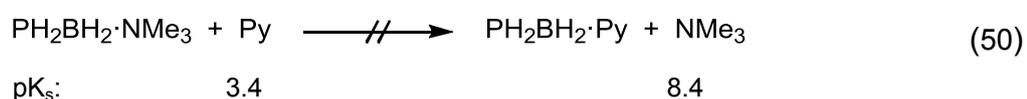
Ein nachvollziehbarer Reaktionsweg für die Bildung von Verbindung **49** aus dem iodierten Boran-NHC^{Me}-Addukt **27** und NaPH₂ ist in Schema 11 wiedergegeben.

ionischen Verbindung **49** macht jedoch deutlich, dass auch hier das Ergebnis der Salzmetathese von der verwendeten Lewis-Base abhängig ist. Ob die Bildung der verschiedenen Produkte, wie bei den in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Reaktionen, möglicherweise mit der Stärke der Lewis-Basen zusammenhängt oder vielleicht auch vom sterischen Anspruch der Substituten beeinflusst wird, muss durch weiterführende Untersuchungen geklärt werden.

3.2.5 Austausch der Lewis-Base von $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**1**)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ferner geprüft, ob die Verdrängung des Trimethylamins aus dem in großen Mengen rein darstellbaren $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**1**) ein probates Mittel zur Synthese monomerer Phosphanylborane ist, da die Salzmetathesereaktionen zwischen Iodboran-Addukten und Metallphosphaniden (Kapitel 3.2.3 und 3.2.4) keine allgemein anwendbare Methoden zu deren Darstellung sind und die Ergebnisse beim Austausch der Lewis-Basen zur Darstellung der verschiedenen BH_3 -Addukte durchwegs positiv waren (Kapitel 3.2.1 und 3.2.2).

Die Verdrängung von NMe_3 aus **1** ist generell nur durch eine Lewis-Base möglich, die gegenüber PH_2BH_2 ein besseres Nukleophil darstellt. Werden zur Abschätzung der Nukleophilie wiederum die pK_s -Werte der protonierten Lewis-Basen herangezogen (Kapitel 3.2.3.4: Tabelle 11), sollte bei der Umsetzung von **1** mit Py keine Reaktion beobachtet werden (Gleichung (50)).



Beim Versuch die Lewis-Basen auf diese Weise auszutauschen, werden dementsprechend keinerlei Hinweise auf die Bildung von $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{Py}$ gefunden.

Aus diesem Grund wurden in den weiteren Untersuchungen zur Verdrängung von NMe_3 aus **1** nur Lewis-Basen aus der Gruppe der N-heterocyclischen Carbene verwendet. In Tabelle 14 sind diese nach den pK_s -Werten ihrer konjugierten Säuren $[\text{HLB}]^+$ in DMSO aufgelistet.^[108]

Tabelle 14: NHCs, die mit Verbindung **1** umgesetzt wurden, sortiert nach den pK_s -Werten der konjugierten Säuren (für * sind keine Werte verfügbar und entsprechen damit Näherungswerten).^[108]

	$\text{Cl}_2\text{NHC}^{\text{dipp}}$	NHC^{dipp}	$\text{BenzNHC}^{\text{DiPr}}$	NHC^{Me}
pK_s (DMSO)	12 – 15*	17*	18.5	23.7

3.2.5.1 Umsetzung von $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**1**) mit $\text{Cl}_2\text{NHC}^{\text{dipp}}$

Die Protonen am C4- und C5-Kohlenstoffatom des N-heterocyclische Carbens NHC^{dipp} können in einer einfachen Reaktion von NHC^{dipp} mit Tetrachlorkohlenstoff durch Cl-Atome substituiert werden.^[99] Der starke –I-Effekt der Chlorsubstituenten resultiert in einer Abnahme der Lewis-Basizität des Carben-Kohlenstoffatoms, womit es mit einem bedeutend kleinerem pK_s -Wert als NHC^{dipp} die schwächste Lewis-Base in der Gruppe der in dieser Arbeit verwendeten Carbene ist. Da es aber dennoch ein deutlich besseres Nukleophil als das zu verdrängende Trimethylamin darstellt, sollte eine Substitution prinzipiell möglich sein (Gleichung (51)).



Werden die Toluol-Lösungen des Phosphanylborans **1** und $\text{Cl}_2\text{NHC}^{\text{dipp}}$ vereinigt und bei Raumtemperatur gerührt, so können im nach 18 h aufgenommenen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum keine Hinweise auf einen Austausch der Lewis-Base und damit Bildung von $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{Cl}_2\text{NHC}^{\text{dipp}}$ (**50**) gefunden werden (Abbildung 40, unten).

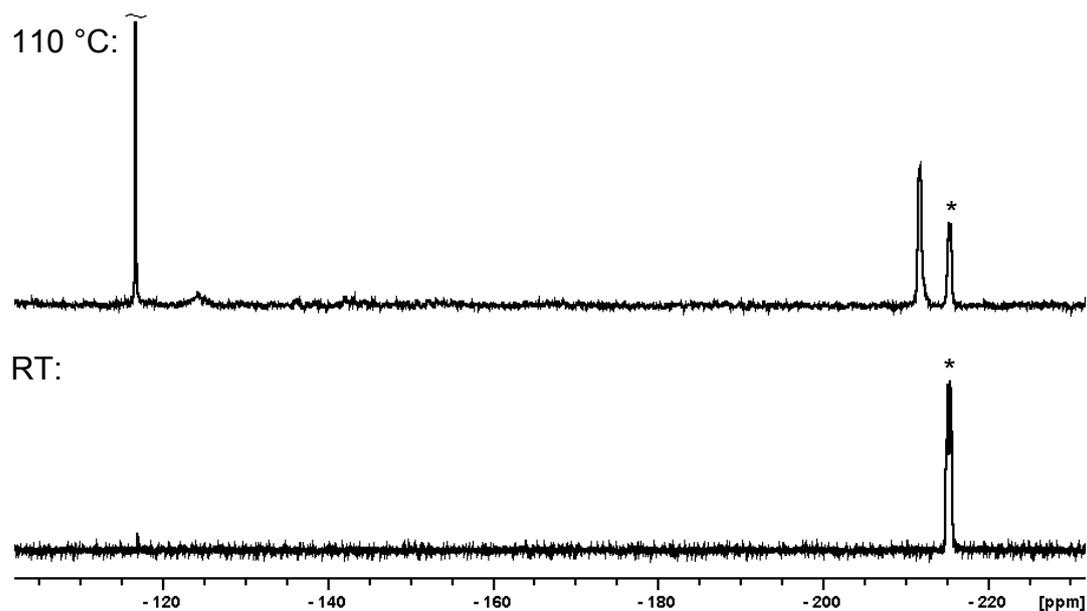


Abbildung 40: Ausschnitte aus den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen der Umsetzung von **1** mit $\text{Cl}_2\text{NHC}^{\text{dipp}}$ bei Raumtemperatur (unten) und $110\text{ }^\circ\text{C}$ (oben). Das Signal von Verbindung **1** ist mit * markiert.

Wird die Reaktionslösung auf $110\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, so ist bereits während der Aufheizphase die Bildung eines weißen Feststoffs zu erkennen, der selbst in polaren Lösungsmitteln wie THF oder Acetonitril nicht löslich ist. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur und Abdekantieren enthält das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung zusätzlich zu unverbrauchtem $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ zwei weitere Signale (Abbildung 40, oben). Die zu höherem Feld verschobene Resonanz liegt bei -211.7 ppm und ist aufgrund der Kopplung zu einem Boratom verbreitert. Diese kann dem Phosphanylboran **50** zugeordnet werden, das mit einem Anteil von knapp 50% zur Summe der Integrale beiträgt und damit das Hauptprodukt der Reaktion ist. Ferner wird ein nicht genauer bestimmbares Nebenprodukt gebildet, das als scharfes Singulett bei -116.9 ppm detektiert wird und folglich keine P–B-Einheit besitzt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird für letzteres die Aufspaltung in ein Dublett beobachtet ($^1J_{\text{PH}} = 166\text{ Hz}$), während die Resonanz von **50** als Triplet mit einer $^1J_{\text{PH}}$ -Konstante von 182 Hz detektiert wird.

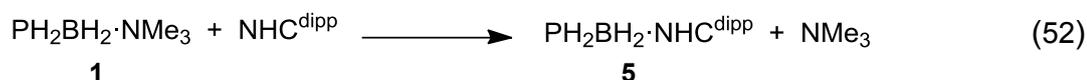
Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt neben dem Dublett für Verbindung **1** bei -6.7 ppm eine breite Resonanz bei -32.9 ppm , die dem $\text{Cl}_2\text{NHC}^{\text{dipp}}$ -stabilisierten Phosphanylboran **50** zugeordnet werden kann. Auch hier wird das Singulett eines Nebenprodukts bei 0.0 ppm detektiert. Für alle drei Signale wird im ^{11}B -NMR-

Spektrum eine Triplettaufspaltung beobachtet. Die $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungskonstante beträgt für die Resonanz von **50** 100 Hz und für die der unbekannt Substanz 122 Hz. Anhand des Aufspaltungsmusters kann abgeleitet werden, dass es sich bei diesem Nebenprodukt vermutlich um $\text{ClBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ handelt (Lit.^[113] $\delta = -0.5$ ppm (t , $^1J_{\text{BH}} = 121$ Hz)).

Eine Isolation von **50** wird erschwert, da nach dem Abtrennen des Feststoffs immer eine langsame Trübung der Lösung zu beobachten ist. Bei den NMR-spektroskopischen Untersuchungen des Niederschlags werden neben den Signalen kleiner Mengen des Phosphanylborans **1** bzw. **50** und den bereits erwähnten Nebenprodukten mehrere nicht weiter zuzuordnende Resonanzen beobachtet. Dies legt den Schluss nahe, dass die Chlorsubstituenten am Carben Folgereaktionen begünstigen, die eine langsame Zersetzung von Verbindung **50** mit sich bringen.

3.2.5.2 Umsetzung von $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**1**) mit NHC^{dipp}

Versuche das Amin aus **1** durch die Zugabe eines Äquivalents NHC^{dipp} zu verdrängen und damit zu zeigen, dass die Substitution der Lewis-Base als präoperativen Zugang zu Lewis-Base-stabilisierten Phosphanylboranen genutzt werden kann (Gleichung (52)), werden durch die durchwegs positiven Ergebnisse bei der Darstellung von $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}}$ (**5**) mittels Salzmetathesereaktionen motiviert (vgl. Kapitel 3.2.3.5 und 3.2.4.2).



Durch die im Vergleich zu $\text{Cl}_2\text{NHC}^{\text{dipp}}$ erhöhte Basizität von NHC^{dipp} kann hier bereits bei Raumtemperatur ein Austausch der Lewis-Basen und damit die Bildung von **5** beobachtet werden. Der Umsatz lässt sich im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum anhand der Integralverhältnisse der Signale von **1** bei -215.4 ppm und **5** bei -212.5 ppm in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer verfolgen (Abbildung 41).

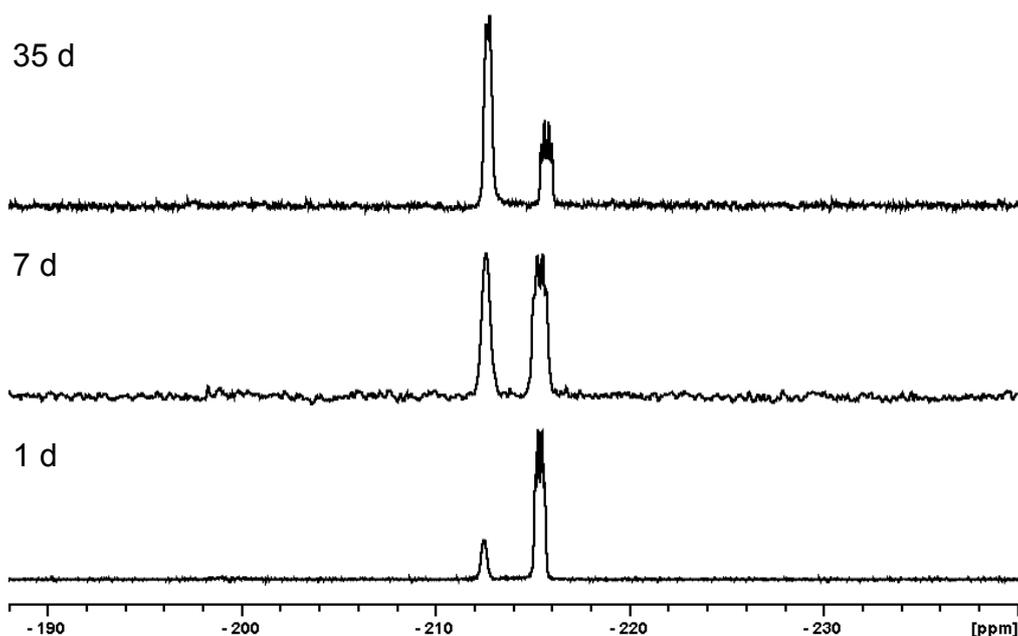


Abbildung 41: Ausschnitte aus den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Umsetzung von **1** mit NHC^{dipp} nach einem (unten), 7 (Mitte) und 35 Tagen in C_6D_6 bei 300 K (oben).

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Substitution ist dabei allerdings nur mäßig, so dass der Umsatz nach 5 Wochen erst bei etwa 70% liegt. Diese kann durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 110 °C soweit gesteigert werden, dass nach 2 h Verbindung **1** vollständig verbraucht ist. Neben dem monomeren Phosphanylboran **5** werden in den aufgenommenen ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Spektren jedoch weitere Signale beobachtet, die keinem der Edukte zugeordnet werden können. Die bestimmten chemischen Verschiebungen in den ^{11}B -NMR-Spektren liegen im Bereich von etwa -30 bis -40 ppm und den ^{31}P -NMR-Spektren von -105 bis -125 ppm mit einer zusätzlichen Resonanz bei ca. -200 ppm. Damit ähneln diese denen des Polyphosphinoborans **3**, was auch hier die Bildung von Aggregaten vermuten lässt. Gestützt wird diese Vermutung durch die Verbreiterung der Signale. Tatsächlich konnte durch Überschichten der Reaktionslösung mit *n*-Pentan eine ionische Verbindung mit der Zusammensetzung $[\text{PH}_2(\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}})_2]^+[\text{B}_3\text{P}_3\text{H}_{11}(\text{BH}_2\text{PH}_2)_2]^-$ (**51**) isoliert werden.

Die Molekülstruktur von **51**

Durch Überschichtung einer konzentrierten Toluollösung mit *n*-Pentan und Lagerung bei Raumtemperatur konnten für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **51** erhalten werden. Verbindung **51** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ des triklinen Kristallsystems mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Abbildung 42 zeigt die Molekülstruktur von **51** im Festkörper, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 15 aufgeführt.

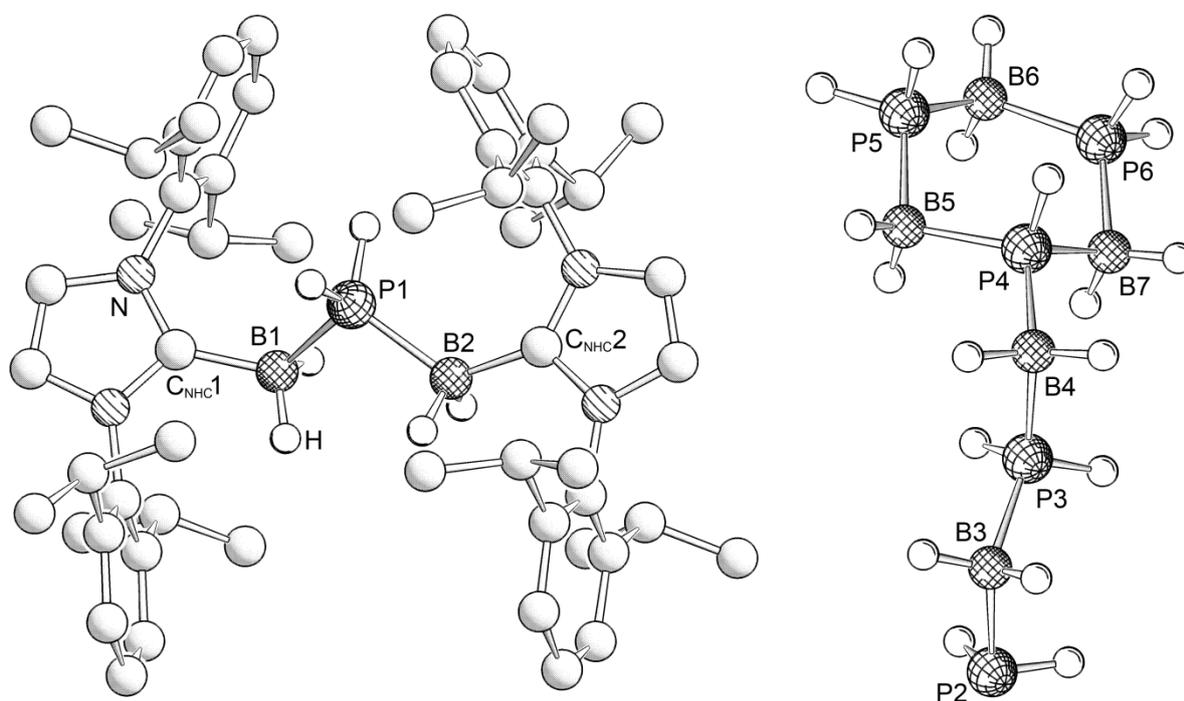


Abbildung 42: Molekülstruktur des Kations (links) und Anions von **51** (rechts). Kohlenstoffgebundene H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **51**.

Kation	Anion
P–B 1.929(2), 1.948(2)	P–B 1.928(3) bis 1.965(3)
B–C _{NHC} 1.592(3)	P–B–P 106.75(12) bis 114.60(13)
B–P–B 103.9(1)	B–P–B 111.31(14) bis 119.01(12)
P–B–C _{NHC} 118.27(13), 124.55(15)	

Das einfach positiv geladene Kation von **51** kann formal als das Lewis-Säure/Base-Addukt des Phosphanlyborans **5** und einem $[\text{BH}_2\text{-NHC}^{\text{dipp}}]^+$ -Fragment betrachtet werden, wobei beachtet werden muss, dass beide P–B-Bindungslängen mit 1.929(2) und 1.948(2) Å kürzer als in der unkoordinierten Verbindung **5** (1.990(2) Å) sind. Damit ist die beobachtete Verkürzung deutlich größer als beispielsweise bei der Koordination von BH_3 an **1**, bei der eine Änderung von lediglich 0.014 Å festgestellt werden kann (**1**: 1.976(2) Å; $\text{BH}_3\cdot\mathbf{1}$: 1.962(2) Å).^[58]

Der B–C_{NHC}-Abstand beträgt für beide Substituenten 1.592(3) Å und ist damit im Rahmen der Fehlergrenzen identisch zu der des freien Phosphanlyborans $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{-NHC}^{\text{dipp}}$ (**5**: 1.593(2) Å). Auch die C–N- (1.348(2) bis 1.385(2) Å) und C–C-Bindungslängen (1.345(3) bzw. 1.348(3) Å) der planaren 5-Ringe der Lewis-Basen unterscheiden sich kaum von den Abständen, die in den NHC^{dipp} -stabilisierten Phosphanlyboranen **5** und **39** gefundenen werden (C–N: 1.354(2) bis 1.387(2) Å; C–C: 1.347(2) Å).

Der B–P–B-Winkel ist mit nur 103.9(1)° im Vergleich zu Lewis-Säure/Base-stabilisierten Phosphanlyboranen klein, während die P–B–C_{NHC}-Winkel mit 118.27(13) und 124.55(15)° deutlich aufgeweitet sind.

Das einwertige Anion von **51** besteht aus einem 6-Ring in Sesselkonformation mit alternierenden Bor- und Phosphoratomen und einer P-gebundenen $\text{BH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2\text{PH}_2$ -Kette, womit es isoelektronisch zum 4-Cyclohexylbutyl-Anion ist. Es handelt sich dabei um das erste strukturell charakterisierte Oligomer mit alternierenden Bor- und Phosphoratomen, das ausschließlich Wasserstoffsubstituenten trägt. Auch ist es die erste ionische Verbindung in der recht überschaubaren Gruppe von cyclischen Phosphanlyboran-Derivaten, die bislang strukturell charakterisiert werden konnten.

Im Anion von Verbindung **51** unterscheidet sich das Atom P2 von allen anderen B- bzw. P-Atomen, da es lediglich drei Substituenten trägt. Damit befinden sich mit

Ausnahme des Phosphoratoms P2, das trigonal pyramidal koordiniert ist, alle Nichtwasserstoffatome in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung.

Die B3–P2-Bindungslänge beträgt 1.965(3) Å und ist damit im Vergleich zu den anderen Bor–Phosphor-Abständen, die durchschnittlich 1.939 Å betragen, etwas verlängert. Vergleichbare Werte von 1.948 bzw. 1.939 Å werden auch für die B–P-Einfachbindungen in den [PPh₂BH₂]_n-Cyclen (n = 3, 4) gefunden.^[114,115]

Der gemittelte P–B–P-Winkel ist mit 108.98° etwas kleiner als der im 6-Ring von *cyclo*-[PPh₂BH₂]₃ gefundene Wert von 112.6°, während sich die B–P–B-Winkel beider Verbindungen nur um ca. 1° unterscheiden (**51**: 115.59°).^[114] Der H–P2–H-Winkel entspricht mit 92.03° fast dem des freien Monophosphans PH₃ (93.5°) oder der Verbindung **1** (92.8°), wohingegen die übrigen H–P–H-Winkel infolge der zunehmenden Hybridisierung auf durchschnittlich 100.22° aufgeweitet sind.

Spektroskopische Daten von **51**

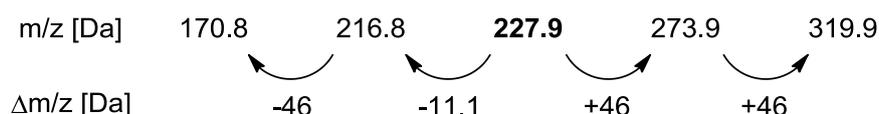
Aufgrund der geringen gebildeten Menge war die NMR-spektroskopische Untersuchung der isolierten Verbindung **51** nicht möglich. Das ¹H-NMR-Spektrum des durch Entfernen des Lösungsmittels von der Mutterlauge der Kristallisation erhaltenen Rückstands zeigt für die B– bzw. P–gebundenen H-Atome mehrere breite Resonanzen im Bereich von 1.74 bis 4.58 ppm, die teilweise von Signalen der Isopropylgruppen überlagert werden. Da die Lösung neben **51** auch das Phosphanlyboran **5** und möglicherweise andere NHC^{dipp}-haltige Substanzen enthält, werden wenigstens zwei Sätze an Signalen für die Lewis-Base erhalten, die sich so überlagern, dass eine Zuordnung nicht getroffen werden kann.

Auch die aufgenommenen ¹¹B-NMR-Spektren sind bei einer Aufklärung der vorliegenden Verhältnisse nicht hilfreich, da die chemischen Verschiebungen der verschiedenen P–BH₂–NHC^{dipp}- bzw. P–BH₂–P-Gruppen im selben Bereich von etwa -30 bis -40 ppm liegen, wodurch eine Auswertung auch hier nicht möglich ist.

Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum wird bei -212.9 ppm das Signal des NHC^{dipp}-stabilisierten Phosphanlyborans **5** detektiert, das mit knapp 30% zur Summe der Integrale beiträgt. Die breiten Resonanzen bei -105.3, -109.9, -124.7 und -200.1 ppm liegen in einem Verhältnis von 1:2:2:1 vor und könnten aufgrund ihrer chemischen Verschiebung bzw. der Aufspaltungsmuster der ionischen Verbindung **51** zugeordnet werden. Diese tragen mit mehr als 60% zum Gesamtintegral bei, so dass die Verbindung, die

bei -86.8 ppm detektiert wird, mit einem Anteil von weniger als 10% nur ein Nebenprodukt ist.

Das ESI-Massen-Spektrum zeigt im positiven Modus einen Peak bei 835.6 Da, der dem $[\text{PH}_2(\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}})_2]$ -Monokation zugeordnet werden kann. Im negativen Modus wird der Molekülionenpeak des Anions von **51** bei 227.9 Da beobachtet, daneben werden aber auch Signale von anderen Anionen detektiert (Schema 12).



Schema 12: Im ESI-MS detektierte Anionen und deren Unterschiede.

Die beiden schwereren Ionen mit den m/z-Verhältnissen 273.9 Da ($[\text{B}_6\text{P}_6\text{H}_{23}]^-$) und 319.9 Da ($[\text{B}_7\text{P}_7\text{H}_{27}]^-$) entsprechen formal dem cyclischen Pentamer mit einer bzw. zwei zusätzlichen PH_2BH_2 -Einheiten, während die leichteren dem Produkt der sukzessiven Abspaltung eines BH_2 - und eines PH_2BH_2 -Fragments vom Anion der Verbindung **51** entsprechen. Der erste Schritt kann dabei z.B. durch die Öffnung des 6-Rings und Entfernen einer BH_2 -Einheit bei gleichzeitiger Anlagerung eines H-Atoms an die PH-Gruppe erreicht werden. Damit lassen sich diese Ionen durch die linearen Moleküle $[(\text{PH}_2\text{BH}_2)_n\text{PH}_2]^-$ ($n = 3, 4$) beschreiben.

Ursache für die Bildung von **51**

Um aufzuklären, wie es zur Bildung von **51** kommt, wurden von *A. Y. Timoshkin* quantenchemische Rechnungen angestellt. Dafür wurde zunächst vorausgesetzt, dass ein rascher Austausch der Lewis-Base NMe_3 gegen NHC^{dipp} stattfindet und das gebildete Phosphanylboran **5** sich anschließend zersetzt (Gleichung (53)). Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 16 aufgeführt.

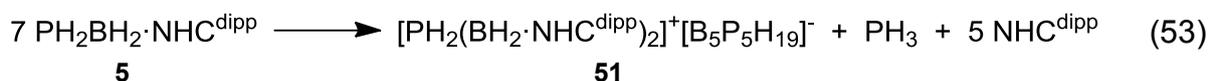
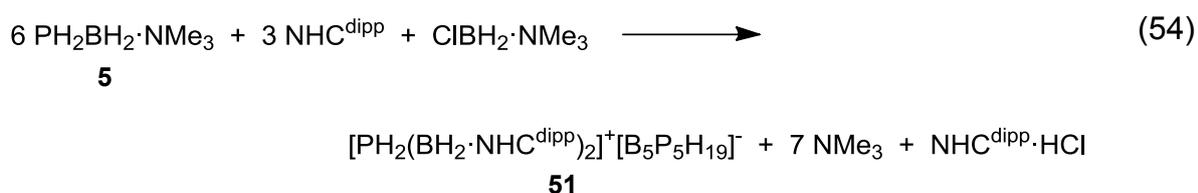


Tabelle 16: Berechnete Reaktionsenergie, Enthalpie, Gibbs-Energie ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und Entropie ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) für die in Gleichung (53) dargestellte Reaktion in der Gasphase bei 298 K. Berechnet auf dem B3LYP/6-31G*-Niveau.

ΔE°_0	ΔH°_{298}	ΔS°_{298}	ΔG°_{298}
429.8	408.3	356.5	302.0

Dies zeigt, dass die Bildung von Verbindung **51** aus **5** energetisch ungünstig ist, womit angenommen werden muss, dass diese das Produkt einer anderen Reaktion ist, die schneller als der Austausch der Lewis-Base ist. Bei Versuchen die Bildung der Verbindung **51** zu reproduzieren oder ähnliche Spezies zu erhalten, konnte das Kation $[\text{PH}_2(\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}})_2]^+$ mehrmals massenspektroskopisch nachgewiesen, aber nicht isoliert werden. Dies lässt vermuten, dass dessen Bildung begünstigt ist und eventuell den maßgeblich Schritt bei der Entstehung von **51** darstellt.

Schließlich konnte gezeigt werden, dass das Kation das Produkt der Reaktion mit einer in $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ enthaltenen Verunreinigung ist. Dabei handelt es sich um das zur Darstellung von **1** eingesetzte $\text{ClBH}_2\cdot\text{NMe}_3$, das wohl auch für den Verbrauch der restlichen Lewis-Base NHC^{dipp} verantwortlich ist. Werden diese Erkenntnisse in die Betrachtung miteinbezogen, ergibt sich für die Bildung von **51** die in Gleichung (54) gezeigte Reaktion.



Wird die Umsetzung nach der in Gleichung (54) angegebener Stöchiometrie durchgeführt, werden in den ESI-Massenspektren sowohl das Kation als auch das Anion von Verbindung **51** beobachtet. Daneben findet sich auch das nach Gleichung (54) ebenfalls entstehende Imidazolium-Ion $[\text{HNHC}^{\text{dipp}}]^+$, dessen Masse 389.3 Da beträgt. Ferner werden mehrere Anionen detektiert, die aus aggregierten Phosphanylboraneinheiten aufgebaut sind und sich in zwei Gruppen aufteilen lassen. Gruppe A beinhaltet 7 zu alkylsubstituierten Cyclohexyl-Derivaten isoelektronische

Ionen, die ausgehend von $[\text{B}_4\text{P}_4\text{H}_{15}]^-$ (170.8 Da) durch Anlagerung von je einer PH_mBH_2 -Gruppe ($m = 1, 2$) über das Anion von Verbindung **51** bis zum Decamer $[\text{B}_{10}\text{P}_{10}\text{H}_{38}]^-$ (456.1 Da) reicht. Gruppe B schließt insgesamt 6 offenkettigen Ionen ein, die ebenfalls aus PH_mBH_2 -Einheiten ($m = 1, 2$) bestehen. In diesem Fall wird ebenfalls eine sukzessive Zunahme der Masse ausgehend vom $[\text{B}_3\text{P}_4\text{H}_{14}]^-$ (170.8 Da) bis zum $[\text{B}_8\text{P}_9\text{H}_{33}]^-$ -Anion (399.0 Da) beobachtet. Auch hier kommt es teilweise zur Ausbildung einer Seitenkette. Dazu muss von einer PH_2 -Gruppe ein Proton entfernt werden, so dass schließlich ein 4-bindiger Phosphor mit drei über Boranylgruppen gebundenen $(\text{PH}_2\text{BH}_2)_n$ -Ketten ($1 \leq n \leq 6$) vorliegt.

Da besonders in den massenspektroskopisch nachgewiesenen Anionen viele sehr ähnliche Gruppen vorliegen, die jedoch in unterschiedlichen magnetischen Umgebungen vorliegen, werden in den aufgenommenen NMR-Spektren erwartungsgemäß mehrere sich zum Teil stark überlagernde Signale detektiert, die eine akkurate Analyse der auftretenden Resonanzen erschwert. So können für die verschiedenen Gruppen im ^1H -NMR-Spektrum nur Bereiche angegeben werden in denen diese detektiert werden. Die chemischen Verschiebungen der CH_3 -Gruppen reichen von 1.04 bis 1.31 ppm und liegen damit wesentlich dichter beisammen als die B- und P-gebundenen Wasserstoffatome, deren breite Resonanzen zwischen 2.85 und 4.40 ppm detektiert werden. Einzig die Protonen der PH_2 -Gruppe von Verbindung **5** können als isoliertes Signal bei 0.52 ppm beobachtet werden.

Das zugehörige $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt mehrere breite Resonanzen (Abbildung 43, oben), deren Aufspaltungsmuster und chemische Verschiebungen ungefähr denen des Rückstands der Mutterlauge von Verbindung **51** entsprechen. Da hier aber zusätzlich bei -92.0 , -134.2 und -203.4 ppm Signale beobachtet werden und es auch zu Überlagerungen kommt, stehen die Integrale in keinem Verhältnis kleiner ganzer Zahlen zueinander. Der Anteil an **5** liegt in diesem Fall bei gut 35% und ist damit nur etwa 5% höher als in der Mutterlauge. Die Resonanz bei -115.4 ppm trägt mit 30% zur Summe der Integrale bei und zeigt andeutungsweise die Aufspaltung in ein Septett, was auf eine Kopplung mit zwei äquivalenten Boratomen hinweist, womit es dem Phosphoniumion $[\text{PH}_2(\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}})_2]^+$ zuzuordnen ist.

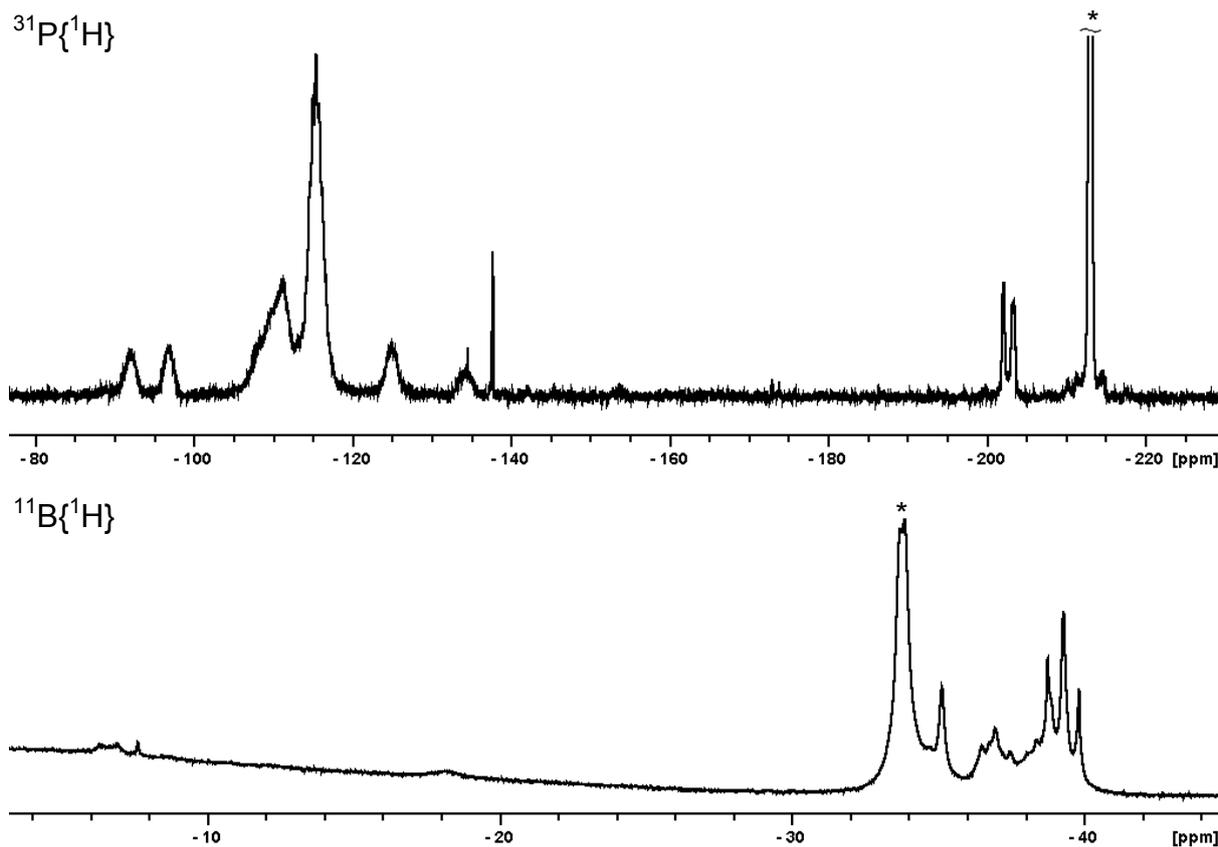


Abbildung 43: Ausschnitte aus dem $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der nach Gleichung (54) durchgeführten Reaktion ($T = 300\text{ K}$; CD_3CN). Die zum Phosphanylboran **5** gehörenden Signale sind mit * gekennzeichnet.

Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt für die ionischen Verbindungen mehrere überlagerte Signale im Bereich von etwa -32 bis etwas über -40 ppm. Zusätzlich wird auch das Signal von **5** bei -33.8 ppm detektiert, wodurch eine Interpretation zusätzlich erschwert wird. Es ist jedoch klar zu sehen, dass das eingesetzte Phosphanylboran **1**, dessen Resonanz bei -6.6 ppm beobachtet wird, innerhalb von 2 Stunden und damit wesentlich schneller als bei der Polymerisation der reinen Verbindung nahezu komplett verbraucht wird (vgl. 3.1.2).

Durch die Aufklärung der Umstände, die zur Bildung von Verbindung **51** führten, gelang auch der Nachweis verschiedener cyclischer und offenkettiger Anionen. Diese sind ausschließlich aus PH_mBH_2 -Einheiten ($m = 1, 2$) aufgebaut und stellen damit isoelektronische Analoga zu einfach negativ geladenen Kohlenwasserstoffen dar.

Darstellung von Verbindung **5** aus **1**

Wird die in Gleichung (52) gezeigten Reaktion in siedendem Toluol durchgeführt und Phosphanylboran **1** verwendet, das frei von jeglichem $\text{ClBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ ist, führt der Austausch der Lewis-Base NMe_3 gegen NHC^{dipp} in guten Ausbeuten zur Bildung des NHC^{dipp} -stabilisierten Phosphanylborans **5**. Der anhand der ^{31}P -NMR-Spektren bestimmte Gehalt **5** in Lösung liegt dabei nach einer Reaktionsdauer von einer Stunde bei etwa 90% (Abbildung 44).

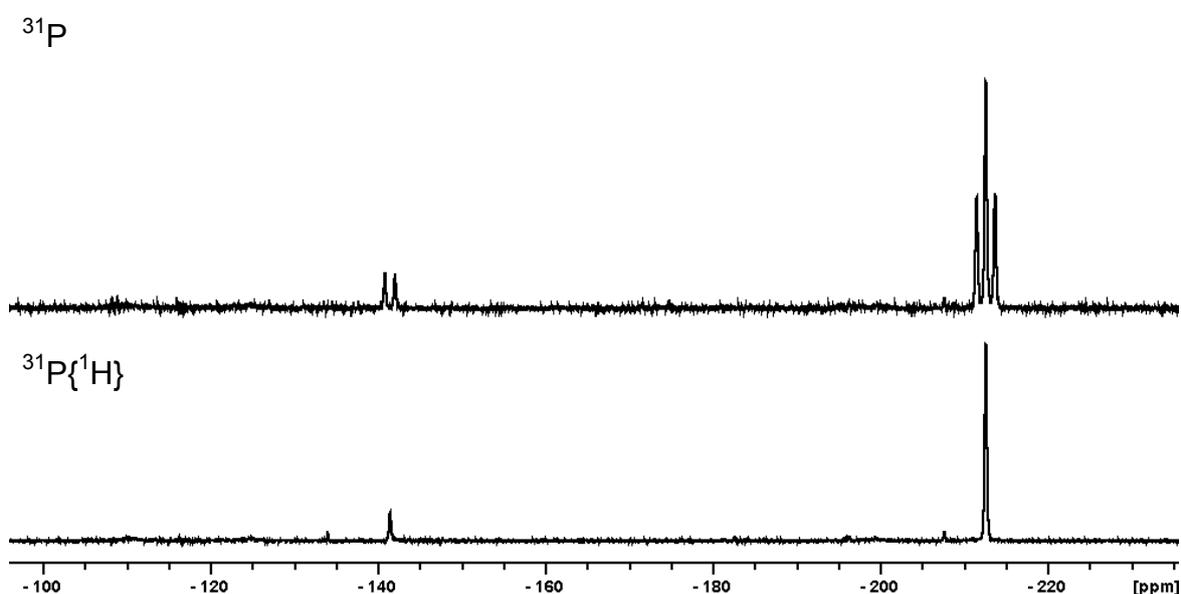


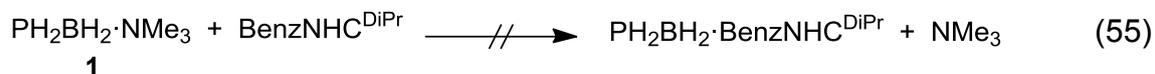
Abbildung 44: Ausschnitte aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (unten) und ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktion von **1** mit NHC^{dipp} nach einer Stunde bei $110\text{ }^\circ\text{C}$ (oben; $T = 300\text{ K}$; CD_3CN).

Dies zeigt, dass bei der Verwendung einer hinreichend starken Lewis-Base auch die Verdrängung von Trimethylamin aus **1** prinzipiell zur Darstellung von monomeren Phosphanylboranen geeignet ist.

3.2.5.3 Umsetzung von $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**1**) mit $\text{BenzNHC}^{\text{DiPr}}$

Mit etwa 17 und 18.5 liegen die pK_s -Werte der zu NHC^{dipp} bzw. $\text{BenzNHC}^{\text{DiPr}}$ konjugierten Säuren relativ nahe beisammen. Dennoch kann bei der analogen

Reaktion des Phosphanylborans **1** mit BenzNHC^{DiPr} kein Austausch der Lewis-Basen beobachtet werden (Gleichung (55)).



Bereits bei der Vereinigung der Toluollösungen von BenzNHC^{DiPr} und **1** kommt es rasch zur Bildung eines weißen bis hellgelben Feststoffs. In den ¹¹B- bzw. ³¹P-NMR-Spektren des Niederschlags konnten keine Signale beobachtet werden, weswegen keine weiteren Untersuchungen durchgeführt wurden.

Das ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum der überstehenden, gelben Lösung zeigt lediglich zwei Dubletts bei -5.9 und -6.7 ppm mit ¹J_{PB}-Kopplungskonstanten von 40 bzw. 33 Hz (Abbildung 45, unten). Beide zeigen im protonengekoppelten ¹¹B-NMR-Spektrum die Aufspaltung in ein Triplett, wodurch sich beide jedoch stark überlagern. Die ¹J_{BH}-Kopplungskonstanten können damit nicht exakt bestimmt werden, liegen aber im Bereich von etwa 105 bis 110 Hz. Die zu höherem Feld verschobene Resonanz hat einen Anteil von etwa 40% am Gesamtintegral und gehört mit großer Wahrscheinlichkeit zu nicht umgesetzten Phosphanylboran **1**.

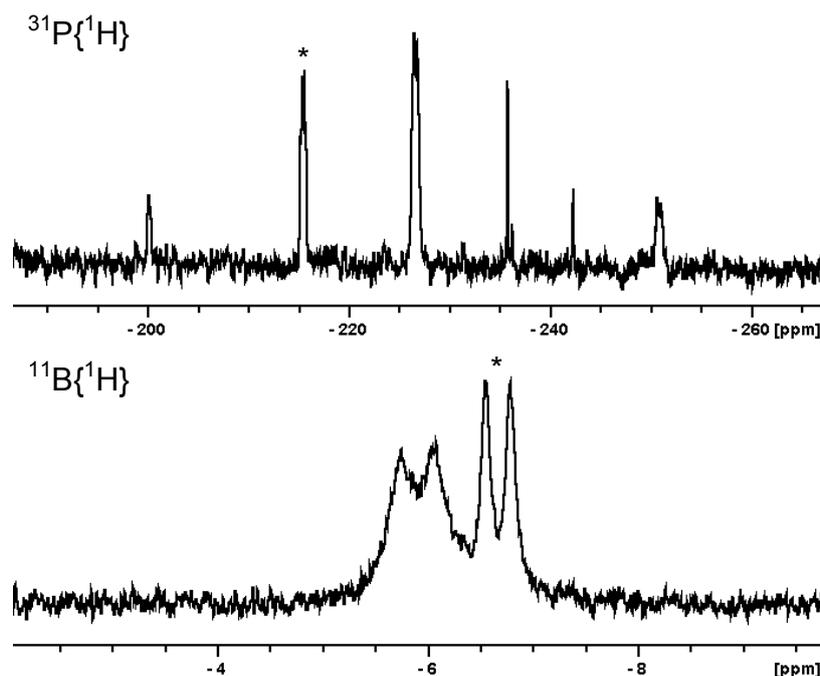


Abbildung 45: Ausschnitte aus dem $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - (unten) und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Überstands nach der Umsetzung von **1** mit $\text{BenzNHC}^{\text{DiPr}}$ (oben). Die Resonanzen von Verbindung **1** sind mit * gekennzeichnet.

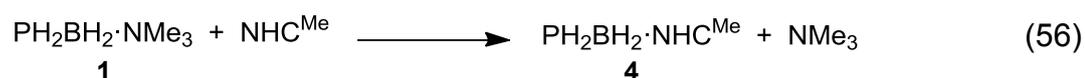
Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird das Signal des borgebundenen P-Atoms von **1** bzw. der unbekanntes Verbindung bei -215.4 und -226.5 ppm mit $^1J_{\text{PB}}$ -Kopplungskonstanten von 35 bzw. 42 Hz detektiert und tragen mit Anteilen von etwa 30 und 45% zur Summe der Integrale bei (Abbildung 45, oben). Zusätzlich werden aber mehrere Resonanzen bei -200.1 , -235.7 , -242.2 , -250.6 und -251.0 ppm beobachtet, die keine Kopplung zu einem B-Atom zeigen, mit maximal 10% zum Gesamtintegral beitragen und deswegen nicht weiter charakterisiert wurden. Die Resonanz des NMe_3 -stabilisierten Phosphanylborans zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum erwartungsgemäß die Aufspaltung in ein Triplett, während die zum Signal bei -226.5 ppm gehörige Verbindung nur ein P-gebundenes Proton aufweist, da für dies ein breites Dublett mit einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten von 187 Hz beobachtet wird.

Obwohl die beiden Lewis-Basen NHC^{dipp} und $\text{BenzNHC}^{\text{DiPr}}$ ähnlich starke Nukleophile darstellen, führt nur bei ersterer der Austausch von NMe_3 aus **1** zum gewünschten NHC^{dipp} -stabilisierten Phosphanylboran **5**. Bei der analogen Reaktion mit $\text{BenzNHC}^{\text{DiPr}}$ ist das Hauptprodukt der in Toluol löslichen Fraktion ein Derivat mit einer RPH-BH_2 -Einheit, wobei aber zusätzlich noch beträchtliche Mengen eines

Feststoffs gebildet werden und unverbrauchtes **1** vorliegt. Somit ist die Darstellung der PH_2BH_2 -Verbindung mit dem N-heterocyclische Carben $\text{BenzNHC}^{\text{DiPr}}$ als Lewis-Base durch Substitution von NMe_3 aus **1** keine geeignete Synthesemethode.

3.2.5.4 Umsetzung von $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**1**) mit NHC^{Me}

Zusätzlich zu den erfolglosen Versuchen $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ (**4**) durch die Spaltung des Polyphosphinoborans **3** oder die Salzmetathesereaktion zwischen $\text{KP}(\text{SiMe}_3)_2$ bzw. NaPH_2 (vgl. Kapitel 3.1.2.3, 3.2.3.3, 3.2.4.3) und $\text{IBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ (**27**) darzustellen, wurde geprüft, ob die Substitution von Trimethylamin aus **1** durch die starke Lewis-Base NHC^{Me} als präparative Methode zur Synthese von **4** geeignet ist (Gleichung (56)).



Wird eine Lösung von **1** und NHC^{Me} bei $110\text{ }^\circ\text{C}$ zur Reaktion gebracht, kann nach einer Reaktionsdauer von 2 h in den ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösung kein Signal für das eingesetzte Phosphanlyboran **1** beobachtet werden. Stattdessen wird das Hauptprodukt **4** mit einem Anteil von über 97% am Gesamtintegral bei einer chemischen Verschiebung von -207.4 ppm detektiert, das infolge der Kopplung zu einem Boratom die Aufspaltung in ein verbreitertes Quartett mit einer $^1J_{\text{PB}}$ -Kopplungskonstante von 23 Hz zeigt. Daneben findet sich nur ein Singulett mit geringer Linienbreite bei -148.5 ppm für ein Nebenprodukt, das durch Zugabe von *n*-Hexan zur Reaktionslösung ausgefällt werden kann, während das Phosphanlyboran **4** in Lösung bleibt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile am Vakuum und Waschen des Rückstands mit *n*-Hexan wird **4** in Form eines farblosen Pulvers erhalten.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **4** zeigt die Resonanzen der CH_3 -Gruppen der Lewis-Base NHC^{Me} als Singuletts bei 2.11 und 3.57 ppm. Ein Dublett von Multipletts wird für die phosphorgebundenen Protonen bei 0.85 ppm ($^1J_{\text{PH}} = 178\text{ Hz}$) detektiert, während die BH_2 -Gruppe als breites Quartett bei 1.56 ppm mit einer $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungskonstante

von 94 Hz beobachtet wird. Die Integration der Signale stimmt dabei mit der Zusammensetzung von Verbindung **4** überein.

Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt für die Boranylgruppe ein Dublett bei -34.9 ppm, das im protonengekoppelten ^{11}B -NMR-Spektrum weiter in ein Triplet aufspaltet (Abbildung 46, links). Die $^1J_{\text{PB}}$ - und $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungskonstanten betragen 23 bzw. 94 Hz und sind damit etwas kleiner als in den aminstabilisierten Phosphanylboranen **1** ($^1J_{\text{PB}} = 31$ Hz, $^1J_{\text{BH}} = 106$ Hz)^[58] und $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{quin}$ ($^1J_{\text{PB}} = 31$ Hz, $^1J_{\text{BH}} = 105$ Hz).^[88] Der Vergleich mit der analogen durch NHC^{dipp} abgesättigten Verbindung **5** ergibt eine nahezu identische Kopplung zwischen den Wasserstoffatomen und dem ^{11}B -Kern von 92 Hz, während die $^1J_{\text{PB}}$ -Kopplungskonstante infolge der Linienbreite nicht bestimmbar ist (vgl. Abschnitt 3.2.3.5).

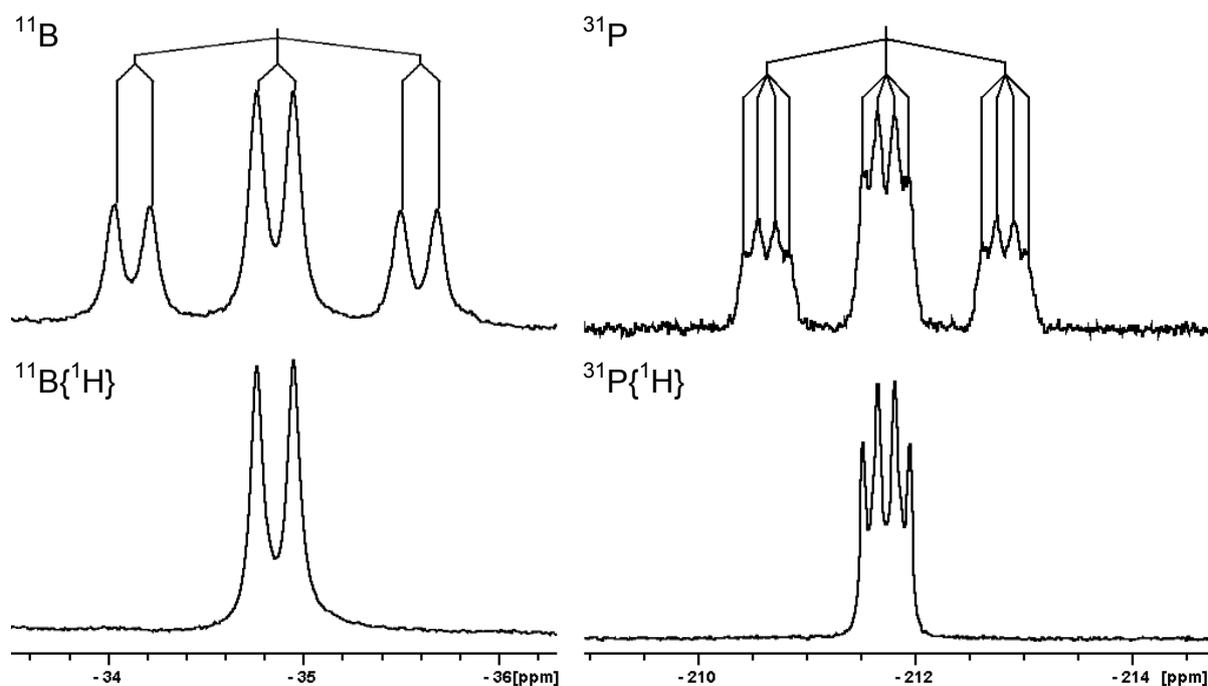


Abbildung 46: Ausschnitte aus den ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Spektren des NHC^{Me} -stabilisierten Phosphanylborans **4** ($T = 300$ K; CD_2Cl_2).

Die PH_2 -Gruppe von **4** wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als Quartett bei einer chemischen Verschiebung von -211.7 ppm detektiert (Abbildung 46, rechts). Die Aufspaltung des Signals wird durch Kopplung des Phosphoratoms mit dem ^{11}B -Kern verursacht und hat einen Wert von 23 Hz. Erwartungsgemäß wird im ^{31}P -NMR-Spektrum durch die zusätzliche Kopplung mit zwei Protonen ein Triplet von

Quartetts beobachtet. Die $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante beträgt hier 178 Hz und ist damit gut mit der des NHC^{dipp} -stabilisierten Phosphanylborans **5** ($^1J_{\text{PH}} = 177$ Hz) vergleichbar, während diese bei den durch NMe_3 bzw. quin abgesättigten Analoga mit 189 und 187 Hz wiederum etwas größere Werte haben.

Die Molekülstruktur von 4

Durch vorsichtiges Einengen einer Toluollösung von **4** können für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle in Form farbloser Nadeln erhalten werden. Verbindung **4** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ des monoklinen Kristallsystems. Abbildung 47 zeigt die Molekülstruktur im Festkörper, ausgewählte Bindungslängen und –winkel können Tabelle 17 entnommen werden.

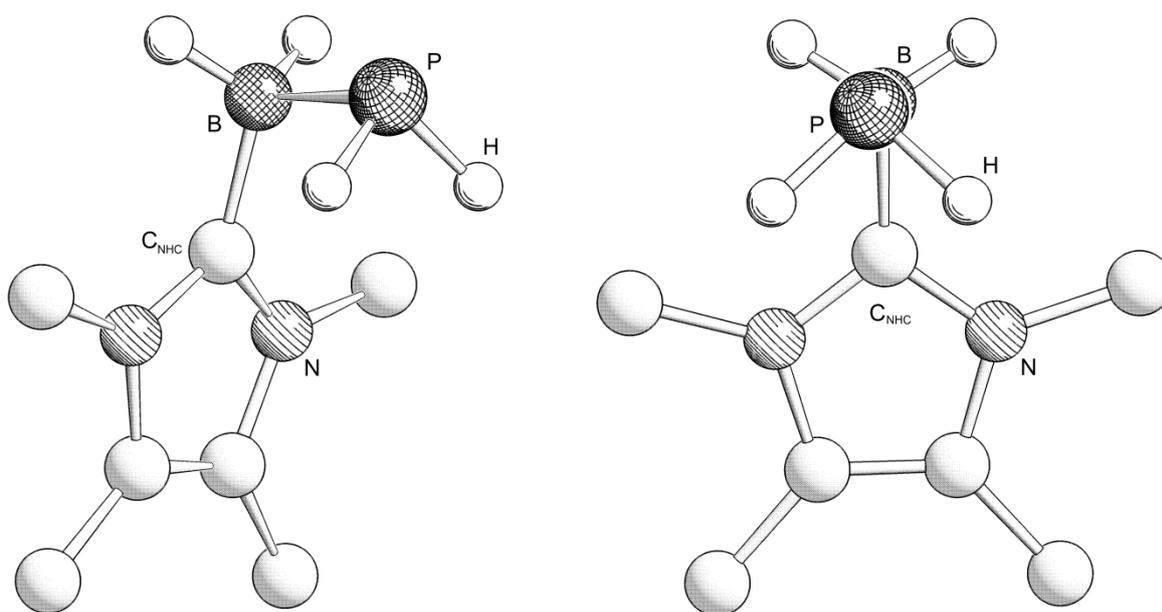


Abbildung 47: Molekülstruktur von **4** im Festkörper (links) und Darstellung der gestaffelten Konformation mit Blick entlang der B–P-Bindung (rechts). Kohlenstoffgebundene H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **4**.

P–B	1.993(2)	H–P–H	92.9
B–C _{NHC}	1.597(3)	H–P–B	99.4(11) bzw. 99.9(12)
P–B–C _{NHC}	109.66(12)	H–B–H	108.3(18)

Sowohl das Bor- als auch das Phosphoratom von **4** befinden sich in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung, wenn das freie Elektronenpaar am Element der Gruppe 15 als Pseudosubstituent betrachtet wird und zeigt entlang der P–B-Bindungsachse eine antiperiplanare Anordnung (Torsionswinkel: 177.8°).^[102] Die P–B-Einfachbindung ist mit 1.993(2) Å in etwa genau so groß wie in PH₂BH₂·NMC^{dipp} (**5**: 1.990(2) Å). Allgemein stimmen die entsprechenden Strukturparameter wie Bindungslängen in **4** (B–C_{NHC}: 1.597(3) Å, C_{NHC}–N: 1.349(2) und 1.353(2) Å) und **5** (B–C_{NHC}: 1.593(2) Å, C_{NHC}–N: 1.354(2) und 1.356(2) Å) sehr gut überein. Sehr ähnlich sind unter anderem auch die P–B–C_{NHC}- (**4**: 109.66(12)°; **5**: 111.94(2)°) und H–P–H-Winkel (**4**: 92.9(17)°; **5**: 93.4(2)°).

Mit der Darstellung von **4** und **5** in nahezu quantitativen Ausbeuten aus der Reaktion von PH₂BH₂·NMe₃ (**1**) mit dem entsprechenden N-heterocyclischen Carben konnte gezeigt werden, dass die Verdrängung einer schwächeren (NMe₃) durch eine hinreichend starke Lewis-Base, wie z.B. NHC^{dipp} oder NHC^{Me}, als Methode zur Synthese monomerer Phosphanylborane des Typs PH₂BH₂·LB geeignet ist.

3.2.5.5 Umsetzung von PH₂BH₂·NMe₃ (**1**) mit PH₂⁻

Um aufzuklären, ob sich die Substitution von NMe₃ aus **1** nur im Falle von starken ungeladenen Lewis-Basen zur Darstellung monomerer Phosphanylborane eignet oder auch ionische Nucleophile zu deren Synthese herangezogen werden können, wurde PH₂BH₂·NMe₃ (**1**) mit Natriumphosphanid umgesetzt (Gleichung (57)). Aufgrund des salzartigen Aufbaus von NaPH₂ kann dies als PH₂⁻-Equivalent betrachtet werden.



Da das Monophosphan PH_3 mit einem pK_s -Wert von ca. 29 eine sehr schwache Säure darstellt,^[3] ist PH_2^- sogar eine noch stärkere Lewis-Base als NHC^{dipp} oder NHC^{Me} (vgl. Tabelle 14) und sollte damit im Stande sein das Trimethylamin aus dem Phosphanylboran **1** zu verdrängen. Wie bei der Reaktion zwischen NaPH_2 und $\text{IBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}}$ (Abschnitt 3.2.4.2) wird hier bei Raumtemperatur keine Reaktion beobachtet, was vermutlich auf die geringe Löslichkeit von Natriumphosphanid zurückzuführen ist. Werden die Edukte in einer THF-Lösung für 2 h mit Ultraschall behandelt, wird eine fast quantitative Bildung der Verbindung **52** beobachtet.

Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile am Vakuum wird im ^1H -NMR-Spektrum für die PH_2 -Gruppen ein Dublett von Multipletts bei einer chemischen Verschiebung von 0.98 ppm detektiert. Die $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante liegt mit 179 Hz in der selben Größenordnung wie die der neutralen Phosphanylborane mit N-heterocyclischen Carbenen als Lewis-Base (**4**: 178 Hz; **5**: 177 Hz). Dieses Signal wird ferner vom breiten Quartett der Boranylgruppe, das bei 0.95 ppm mit einer $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungskonstante von ca. 97 Hz beobachtet wird, überlagert (Abbildung 48, links).

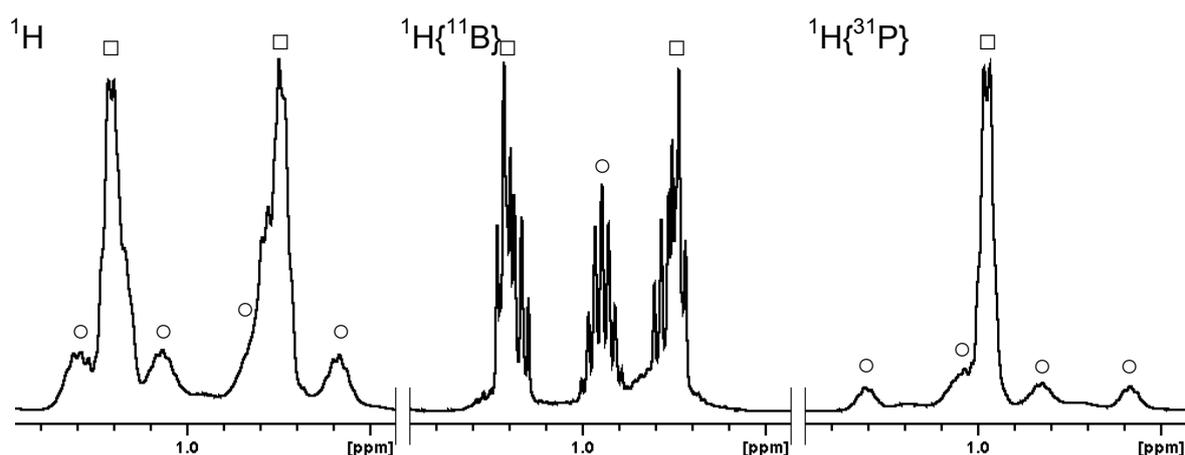


Abbildung 48: Ausschnitte aus dem ^1H - (links), $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ - (Mitte) und $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **52** ($T = 300\text{ K}$; d_8 -THF). Die Signale der BH_2 -Gruppe sind mit \circ , die der PH_2 -Gruppen mit \square markiert.

Durch die Entkopplung vom ^{11}B -Kern zeigt das $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum für die borgebundenen H-Atome ein pseudo-Septett (Tripletts von Quintetts) mit einer Aufspaltung von etwa 7 Hz, das durch die $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung mit zwei magnetisch äquivalenten Phosphoratomen und die $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung mit den 4 Protonen der PH_2 -Gruppen verursacht wird (Abbildung 48, Mitte). Auch die Resonanz der P-gebundenen Protonen wird durch die Entkopplung beeinflusst, allerdings können neben der bereits genannten $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante keine weiteren Informationen gewonnen werden, da weiterhin ein System höherer Ordnung vorliegt. Erst im $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum ist für die PH_2 -Gruppe eine vage Aufspaltung mit ca. 7 Hz erkennbar (Abbildung 48, rechts). Durch die $^2J_{\text{BH}}$ - und $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung mit der Boranylgruppe entspricht die Resonanz formal einem Tripletts von Quartetts, das infolge der Linienbreite jedoch nicht vollständig aufgelöst wird. Da nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile am Vakuum in den ^1H -NMR-Spektren weiterhin die Signale des verwendeten Lösungsmittels THF detektiert werden, kann angenommen werden, dass Verbindung **52** als Solvat-Komplex vorliegt. Werden die Integrale in Relation zueinander gesetzt, ergibt sich eine Zusammensetzung von $\text{Na}[\text{PH}_2\text{BH}_2\text{PH}_2] \cdot x\text{THF}$, wobei x im Bereich von etwa 1.0 bis 2.4 liegt.

Die Resonanz der BH_2 -Gruppe von **52** wird im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei -35.5 ppm detektiert, das durch die Kopplung mit zwei direkt gebundenen Phosphoratomen die Aufspaltung in ein Tripletts mit einer $^1J_{\text{PB}}$ -Kopplungskonstante von 28 Hz zeigt (Abbildung 49, links). Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird durch die zusätzliche Kopplung mit den Wasserstoffatomen erwartungsgemäß ein Tripletts von Tripletts beobachtet. Die $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungskonstante beträgt hier 97 Hz, womit neben der $^1J_{\text{PH}}$ - auch die $^1J_{\text{BE}}$ -Kopplungen (E = H, P) Werte zwischen den NHC- und aminstabilisierten Phosphanylboranen einnehmen (**1**: $^1J_{\text{BH}} = 106$ Hz, $^1J_{\text{PB}} = 31$ Hz; **4**: $^1J_{\text{BH}} = 94$ Hz, $^1J_{\text{PB}} = 23$ Hz).^[58]

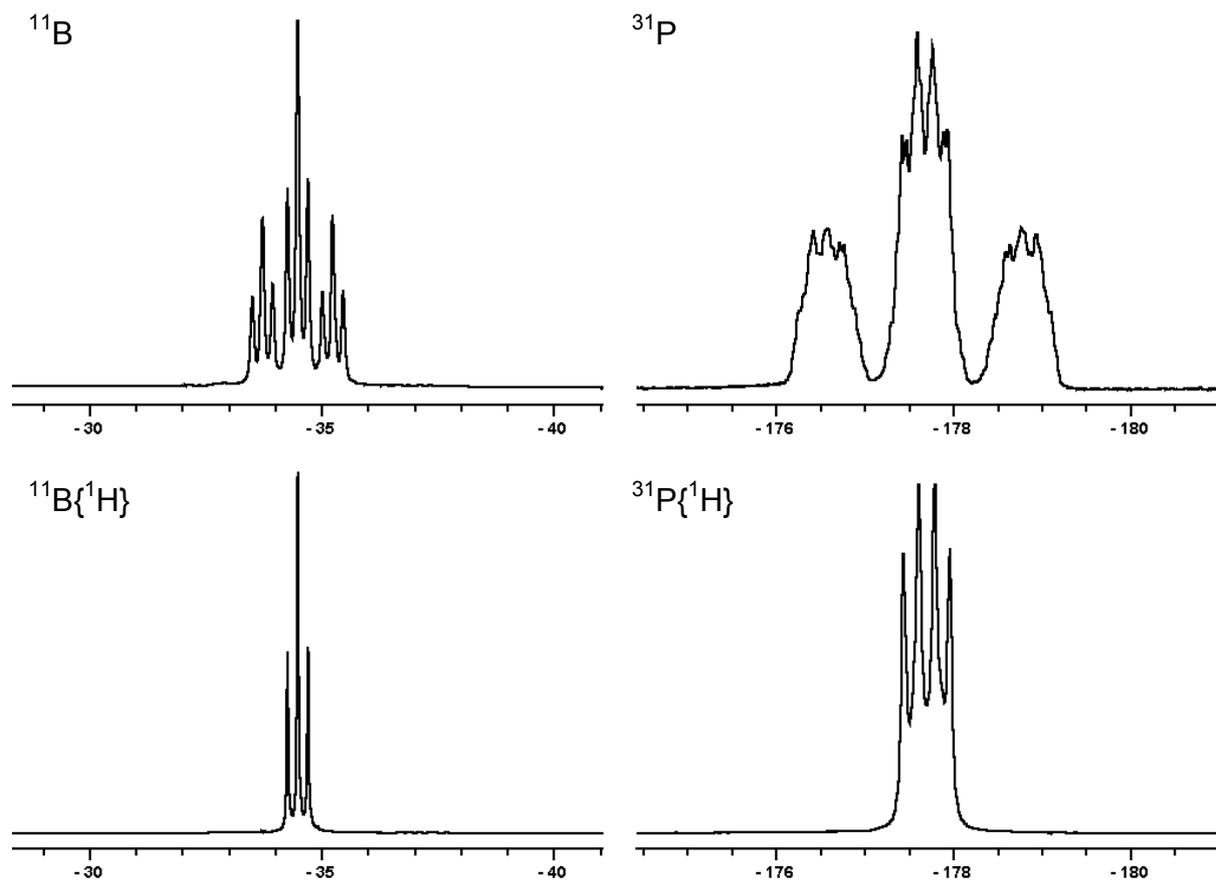


Abbildung 49: Ausschnitte aus den ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Spektren von Verbindung **52** ($T = 300\text{ K}$; d_8 -THF).

Eine identische $^1J_{\text{PB}}$ -Kopplungskonstante von 28 Hz kann auch im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestimmt werden (Abbildung 49, rechts). Hier wird für die PH_2 -Gruppe von **52**, wie bei den meisten anderen Phosphanylboranen des Typs $\text{PH}_2\text{BH}_2\text{-LB}$, die Aufspaltung in ein Quartett infolge der Kopplung zum ^{11}B -Kern beobachtet. Allerdings wird die Resonanz bei -177.7 ppm detektiert und ist damit verglichen mit den chemischen Verschiebungen der bekannten ungeladenen Phosphanylborane, die im Bereich von -211.7 (**4**) bis -219.9 ppm ($\text{PH}_2\text{BH}_2\text{-quin}$)^[88] liegen, deutlich zu tieferem Feld verschoben. Im ^{31}P -NMR-Spektrum resultiert infolge der zusätzlichen $^1J_{\text{PH}}$, $^2J_{\text{HH}}$ - und $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungen ein System höherer Ordnung. Dessen ungeachtet kann die $^1J_{\text{PH}}$ -kopplungskonstante in Übereinstimmung mit dem in den ^1H -NMR-Spektren gefundenen Wert von 179 Hz bestimmt werden.

Das ESI-Massenspektrum zeigt im negativen Modus bei 78.9 Da den Peak des $[\text{PH}_2\text{BH}_2\text{PH}_2]\text{-Anions}$. Wegen des ionischen Aufbaus sind lediglich polare Lösungsmittel wie THF und Acetonitril geeignete Solventien, die jedoch durch die

stark basische Verbindung **52** deprotoniert werden können. Infolge dieser Nebenreaktionen werden im ESI-Massenspektrum weitere Anionen beobachtet, deren genaue Zusammensetzung bislang ungeklärt ist. Viele der Ionen unterscheiden sich um 46 Da, was einer PH_2BH_2 -Einheit entspricht, während die anhand der Isotopenmuster abgeschätzte Anzahl an enthaltenen Boratomen bei bis zu 10 liegt. Dies legt den Schluss nahe, dass es sich bei den Anionen um aggregierte Phosphanylborane handelt, deren Endgruppen sich nicht anhand der massenspektroskopischen Untersuchungen spezifizieren lassen.

Eine Kristallisation oder Isolation von **52** als Reinsubstanz blieb im Rahmen dieser Arbeit aufgrund der erwähnten Zersetzungsreaktionen erfolglos. Dennoch zeigt die Reaktion zwischen dem Phosphanylboran **1** und NaPH_2 , dass die Substitution der Lewis-Base nicht auf starke ungeladene Nukleophile wie N-heterocyclische Carbene beschränkt ist. Vielmehr konnte eine erste Verbindung dieses Typs dargestellt und mit Hilfe verschiedener spektroskopischer Methoden charakterisiert werden.

3.3 Darstellung funktionalisierter Phosphanylborane aus $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{LB}$

Die Untersuchungen am eigenen Arbeitskreis beschränkten sich bislang fast ausschließlich auf die Reaktivität der unsubstituierten Stammverbindung $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**1**) gegenüber Hauptgruppen- und Übergangsmetall-Komplexen. Durch die Einführung von Substituenten besteht jedoch die Möglichkeit, die Eigenschaften und die Reaktivität von Phosphanylboranen zu verändern und so den gewünschten Anforderungen anzupassen. Dabei ist besonders die Funktionalisierung am Phosphoratom von **1** von großem Interesse, da das freie Elektronenpaar maßgeblichen Einfluss auf die Reaktivität nimmt. So wird infolge der elektronischen und sterischen Eigenschaften des P-gebundenen Substituenten unmittelbar die Verfügbarkeit des Elektronenpaares beeinflusst.

3.3.1 Synthese von alkylsubstituierten Phosphoniumiodiden des Typs $[\text{RPH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3][\text{I}]$ (R = Me (**53**), Et (**54**), ^nPr (**55**))

Da für das Phosphanylboran **1** bei erhöhten Temperaturen eine Zersetzung infolge der Abspaltung von NMe_3 zu beobachten ist und eine Metallierung bislang ebenfalls nicht erreicht werden konnte, muss ein anderer Zugang zur Einführung eines Substituenten am Phosphoratom gefunden werden, der bei milden Reaktionsbedingungen durchführbar ist. Im Falle von primären Stibanen kann eine solche Funktionalisierung in einer einstufigen Reaktion erreicht werden (Gleichung (58)).^[116]



Die entsprechende Umsetzung mit **1** führt dagegen nicht zur gewünschten Substitution eines H-Atoms, da die Reaktion zwischen Iodmethan und der anellierten Amidinbase 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) zur quantitativen Bildung des Salzes $[\text{DBU}\cdot\text{Me}][\text{I}]$ führt.

Dagegen werden bei den Reaktionen von **1** mit den Iodalkanen RI (R = Me, Et, ^nPr) die entsprechend substituierten Alkylphosphoniumiodide $[\text{RPH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3][\text{I}]$ (R = Me (**53**), Et (**54**), ^nPr (**55**)) annähernd quantitativ gebildet (Gleichung (59)).



Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile am Vakuum wird im Falle des methyl- und ethylsubstituierten Derivats **53** bzw. **54** ein weißer Feststoff erhalten, während die ^nPr -Spezies **55** bei Raumtemperatur eine farblose Flüssigkeit darstellt. Die Abtrennung eventuell vorhandener Spuren des Phosphanylborans **1** bzw. an

Alkylierungsreagenz ${}^n\text{PrI}$ ist durch Waschen des Öls mit Toluol möglich, wohingegen die Isolation der bei Raumtemperatur festen Verbindungen **53** und **54** etwa durch Lagerung konzentrierter THF/Acetonitril-Lösungen bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht werden kann. Auf diese Weise sind die Phosphoniumiodide **53-55** in ausgezeichneten Ausbeuten von über 80% zugänglich.

Aufgrund des ionischen Charakters der Verbindungen sind diese in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Hexan unlöslich. Auch weisen sie in den etherischen Lösungsmitteln Diethylether und THF nur eine geringe Löslichkeit auf. In Acetonitril, das für **53-55** ein gutes Solvens darstellt, und dessen Mischungen mit THF sind diese gut löslich. Wie erwartet, nimmt die Löslichkeit mit steigender Kettenlänge des Alkylrestes zu, so dass nur die ${}^n\text{Pr}$ -substituierte Verbindung **55** zumindest begrenzt in Toluol löslich ist.

In den ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Phosphonium-Derivate **53-55** werden die PH_2^- , BH_2^- bzw. NMe_3 -Gruppen bei nahezu identischen chemischen Verschiebungen detektiert (**Tabelle 18**), wobei die Resonanzen der Boranylgruppen aller drei Verbindungen in Form breiter Quartetts beobachtet werden. Die Signale der Lewis-Base NMe_3 zeigen nur bei **54** und **55** die Aufspaltung in ein Dublett mit ${}^4J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten von 2 Hz, während im Falle von **53** keine Kopplung erkennbar ist.

Tabelle 18: Gegenüberstellung der NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **53-55** in CD_3CN bei 300 K.

Verbindung	δ [ppm]					Kopplungs- konstanten [Hz]		
	${}^1\text{H}$			${}^{11}\text{B}$	${}^{31}\text{P}$			
	BH_2	NMe_3	PH_2	BH_2	PH_2	${}^1J_{\text{BH}}$	${}^1J_{\text{PH}}$	${}^1J_{\text{PB}}$
53	2.19	2.85	5.24	-10.8	-79.7	112	415	68
54	2.20	2.86	5.28	-11.7	-62.6	111	408	68
55	2.20	2.85	5.26	-11.5	-69.3	110	407	65

Obwohl bei den Resonanzen der PH_2^- -Gruppen neben der chemischen Verschiebung zusätzlich die ${}^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten nahezu identische Werte von etwa 410 Hz aufweisen, werden durch die unterschiedlichen Alkylreste verschiedene Aufspaltungsmuster beobachtet (Abbildung 50). So wird bei der methylsubstituierten

Verbindung **53** ein Dublett von Multipletts detektiert (Abbildung 50, unten), während das Signal des Ethyl-Derivats **54** neben der Kopplung zum ^{31}P -Kern lediglich einer Verbreiterung unterliegt (Abbildung 50, Mitte). Im Gegensatz dazu zeigt die entsprechende Resonanz von **55** die Aufspaltung in ein pseudo-Dublett ($^1J_{\text{PH}} = 407 \text{ Hz}$) von Quintetts (Dublett von Triplets von Triplets; Abbildung 50, oben), da die $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungen mit den Wasserstoffatomen der in α -Position zum P-Atom befindlichen CH_2 - und BH_2 -Gruppe einen identischen Wert von 7 Hz aufweisen.

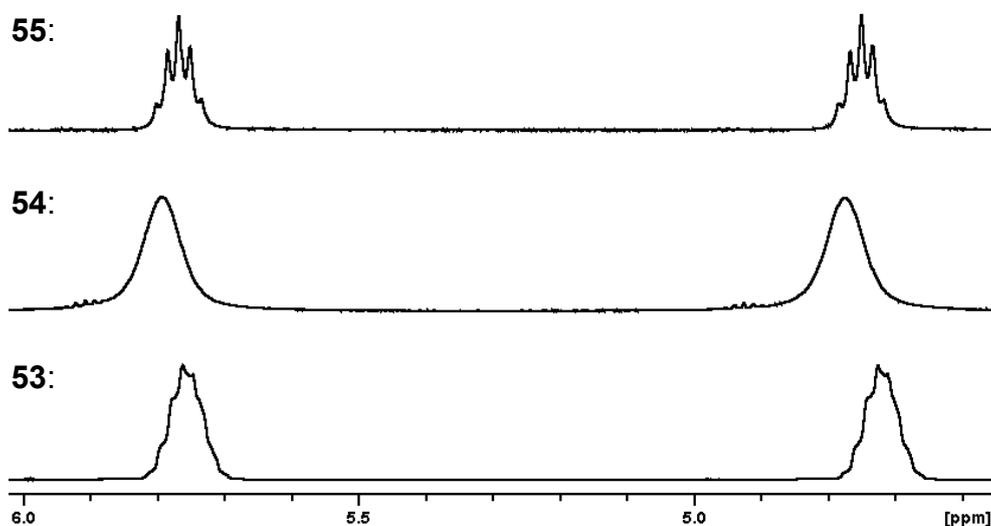


Abbildung 50: Gegenüberstellung der Resonanzen der phosphorgebundenen Wasserstoffatome von **53-55** im ^1H -NMR-Spektrum (T = 300 K; CD_3CN).

Das Signal für die Protonen der phosphorgebundenen Methylgruppe von **53** wird bei einer chemischen Verschiebung von 1.50 ppm detektiert. Durch die Kopplung mit dem P-Atom ($^2J_{\text{PH}} = 14 \text{ Hz}$) und den daran gebundenen Wasserstoffatomen ($^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$) zeigt es die Aufspaltung in ein Dublett von Triplets. Die CH_3 -Gruppe des Ethylsubstituenten von **54** wird ebenfalls in Form eines Dubletts von Triplets bei 1.25 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 8 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PH}} = 19 \text{ Hz}$) detektiert, während die Resonanz der Methylen-Funktion die Aufspaltung in ein Multiplett bei 1.99 ppm zeigt. Die Signale der *n*-Propylgruppe von **55** sind bei 1.01, 1.66 und 1.95 ppm lokalisiert, wobei für die Resonanz der am P-Atom gebundenen CH_2 -Gruppe (1.95 ppm) wegen der Überlagerung mit der des Lösungsmittels CD_3CN kein Aufspaltungsmuster bestimmt werden kann. Für die beiden anderen Signale wird neben den erwarteten $^3J_{\text{HH}}$ -

Kopplungen mit 7 Hz die zusätzliche Aufspaltung in Dubletts infolge der Wechselwirkung mit dem ^{31}P -Kern beobachtet. Mit einem Wert von weniger als 1 Hz für die $^4J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante ist diese im Falle der Methylgruppe klein im Vergleich zur entsprechenden Aufspaltung der β - CH_2 -Gruppe ($^3J_{\text{PH}} = 14$ Hz).

Für das CH_3 -substituierte Derivat **53** wurden zudem $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ - bzw. $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Bei ersterem resultiert aus der Entkopplung vom ^{11}B -Kern für alle Resonanzen eine Abnahme der Linienbreite, wodurch auch kleinere Kopplungen aufgelöst werden (Abbildung 51). Dadurch wird für die P-gebundenen Wasserstoffatome ein pseudo-Dublett von Sextetts (Dublett von Triplets von Quartetts) beobachtet, das durch Kopplungen zum ^{31}P -Kern ($^1J_{\text{HH}} = 415$ Hz) und den C- bzw. B-gebundenen H-Atomen hervorgerufen wird, wobei die $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten mit 7 Hz identisch sind. Durch die geringere Linienbreite wird auch für die Methylgruppen des Amins ein Dublett mit einer $^4J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von 2 Hz detektiert, während der am Phosphoratom gebundene Alkylrest weiterhin ein Dublett von Triplets zeigt. Anstelle des breiten Quartetts wird für die borgebundenen Wasserstoffatome ein pseudo-Quartett (Dublett von Triplets) beobachtet, das durch die annähernd gleich großen Kopplungen zum ^{31}P -Kern ($^2J_{\text{PH}} = 6$ Hz) und den am Phosphoratom gebundenen Protonen ($^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz) hervorgerufen wird.

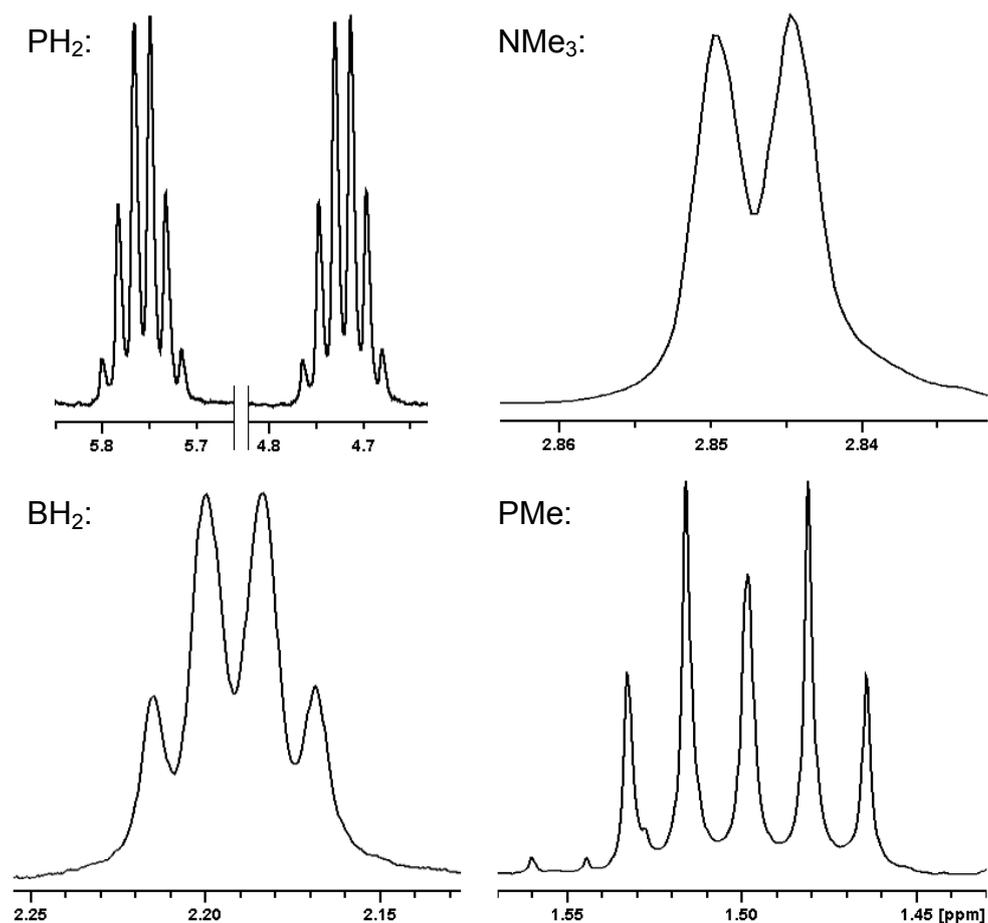


Abbildung 51: Ausschnitte aus dem $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **53** ($T = 300\text{ K}$; CD_3CN). Zur Illustration wurden die relativen Intensitäten der Signale zueinander verändert.

Im $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum von **53** kann für die Signale des Trimethylamins und der Boranylgruppe keine Abweichung von den im ^1H -NMR-Spektrum beobachteten festgestellt werden, so dass diese wiederum als Singulett bzw. breites Quartett detektiert werden. Im Gegensatz dazu reduziert sich für die Resonanzen der am Phosphoratom gebundenen CH_3 -Gruppe und H-Atome die Aufspaltung infolge der Entkopplung vom ^{31}P -Kern. Das Signal der PH_2 -Funktion zeigt die Aufspaltung in ein Triplett von Quartetts, das infolge der identischen $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten von 7 Hz zu den B- bzw. C-gebundenen Wasserstoffatomen als pseudo-Sextett erscheint. Durch die Entkopplung vom ^{31}P -Kern resultiert für die phosphorgebundene Methylgruppe eine Triplettaufspaltung aufgrund der zuletzt genannten $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung mit den Protonen am Element der Gruppe 15.

In den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheinen die Resonanzen der Alkylphosphoniumverbindungen **53-55** durch die Kopplung mit einem Phosphoratom als Dubletts im Bereich von -10.8 (**53**, Abbildung 52, unten) bis -11.7 ppm (**54**; Tabelle 18). Damit sind diese im Vergleich zur Ausgangsverbindung **1** ($\delta = -6.7$ ppm) zu höherem Feld verschoben, wobei auch für die Beträge der $^1J_{\text{PB}}$ -Kopplungskonstanten eine signifikante Zunahme von 31 Hz für **1** auf 65 (**55**) bzw. 68 Hz (**53**, **54**) beobachtet wird.^[58]

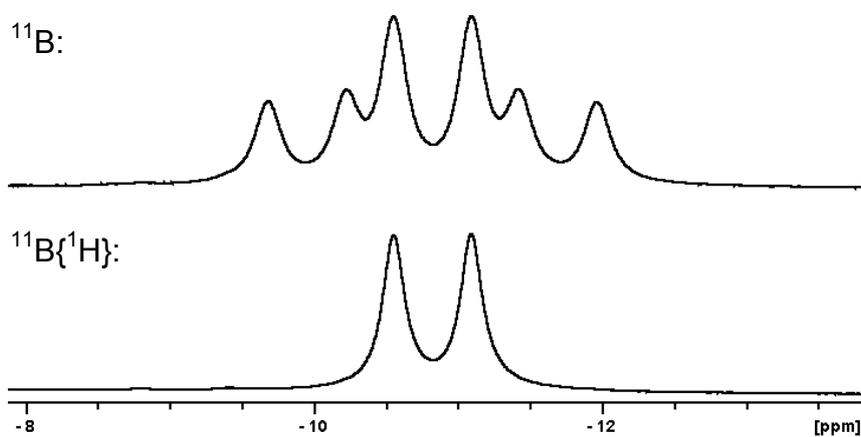


Abbildung 52: Ausschnitte aus dem $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - (unten) und ^{11}B -NMR-Spektrum von Verbindung **53** ($T = 300$ K; CD_3CN).

In den ^{11}B -NMR-Spektren zeigen die Signale der BH_2 -Gruppen erwartungsgemäß die Aufspaltung in Dubletts von Triplets mit $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungskonstanten von 110 (**55**), 111 (**54**) bzw. 112 Hz (**53**, Abbildung 52, oben).

In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **53-55** werden Quartetts detektiert, die sich vor allem in ihrer chemischen Verschiebung unterscheiden, während die Form der Signale infolge sehr ähnlicher $^1J_{\text{PB}}$ -Kopplungskonstanten nahezu identisch ist (Tabelle 18). In den ^{31}P -NMR-Spektren unterscheiden sich die Aufspaltungsmuster hingegen deutlich, obwohl sich die Wechselwirkungen zwischen den ^{31}P -Kernen und den daran gebundenen Wasserstoffatomen bezüglich ihres Betrags kaum unterscheiden (Abbildung 53).

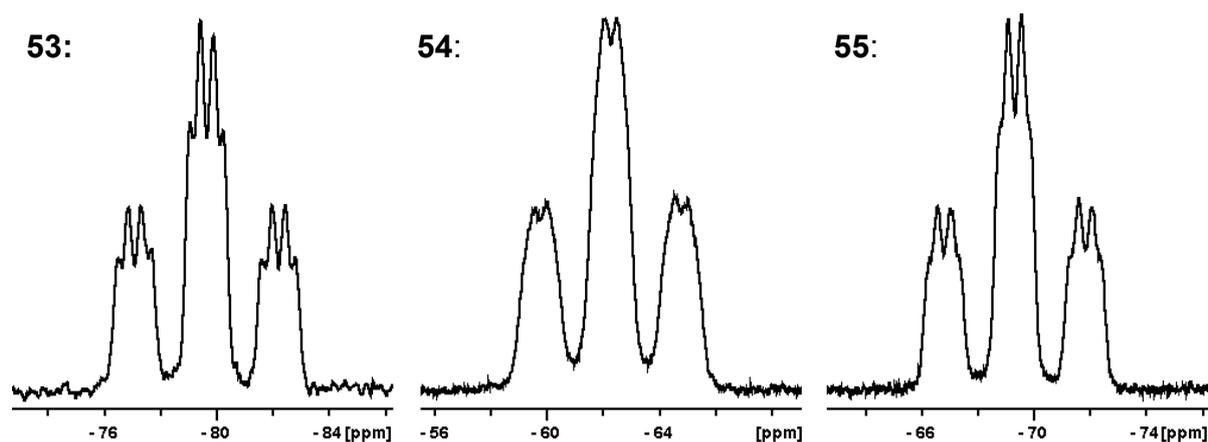


Abbildung 53: Ausschnitte aus den ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindungen **53** (links), **54** (Mitte) und **55** (rechts) in CD_3CN bei 300 K.

Wie bei den ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen bereits ausgeführt wurde, können die Kopplungen der Phosphoratome zu jedem in **53-55** vorhandenen H-Atome beobachtet werden, weshalb für die Resonanzen komplexe Aufspaltungsmuster erwartet werden. Tatsächlich wird für $[\text{MePH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3][\text{I}]$ (**53**) ein Triplet von Quartetts ($^1J_{\text{PH}} = 415 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{PB}} = 67 \text{ Hz}$) beobachtet, da die übrigen P,H-Kopplungen aufgrund ihrer vergleichsweise geringen Beträge ($^2J_{\text{PH}} = 14 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{PB}} = 7 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{PH}} = 2 \text{ Hz}$) und der Linienbreite der Resonanz nicht aufgelöst werden (Abbildung 53, links). Im Gegensatz dazu zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum der ethylsubstituierten Verbindung **54** infolge diverser Kopplungen die Aufspaltung in ein Triplet von Multipletts (Abbildung 53, Mitte). Dadurch lassen sich für die $^1J_{\text{PH}}$ und $^1J_{\text{PB}}$ -Kopplungskonstanten nur Näherungswerte ($^1J_{\text{PH}} \approx 405 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{PB}} \approx 70 \text{ Hz}$) angeben, während die übrigen Kopplungen zu klein sind, um als solche beobachtet zu werden. Auch für **55** wird ein Triplet von Multipletts detektiert, wobei lediglich die $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante ($^1J_{\text{PH}} = 407 \text{ Hz}$) exakt bestimmbar ist (Abbildung 53, rechts). Aufgrund der Verbreiterung des Signals ist die Quartettaufspaltung durch den ^{11}B -Kern noch erkennbar, wird jedoch nicht mehr vollständig aufgelöst, während alle weiteren Kopplungen infolge der Überlagerung nicht mehr beobachtet werden.

In den ESI-Massenspektren werden im positiven Modus die Moleküllionenpeaks der $[\text{RPH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3]$ -Kationen bei 119.9 Da (**53**), 133.9 Da (**54**) und 147.9 Da (**55**) mit den entsprechenden Isotopenmustern detektiert.

Die Molekülstrukturen von 53 und 54

Durch Lagerung konzentrierter Lösungen von **53** bzw. **54** in einem THF/Acetonitril-Gemisch bei -30 °C bilden sich in beiden Fällen farblose Stäbchen, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die methylysubstituierte Verbindung **53** und das Ethyl-Derivat **54** kristallisieren in der Raumgruppe *Pbca* bzw. *Pnma* des orthorhombischen Kristallsystems, wobei die Elementarzelle von **53** 8 Formeleinheiten enthält. Abbildung 54 zeigt die Molekülstrukturen im Festkörper, Tabelle 19 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

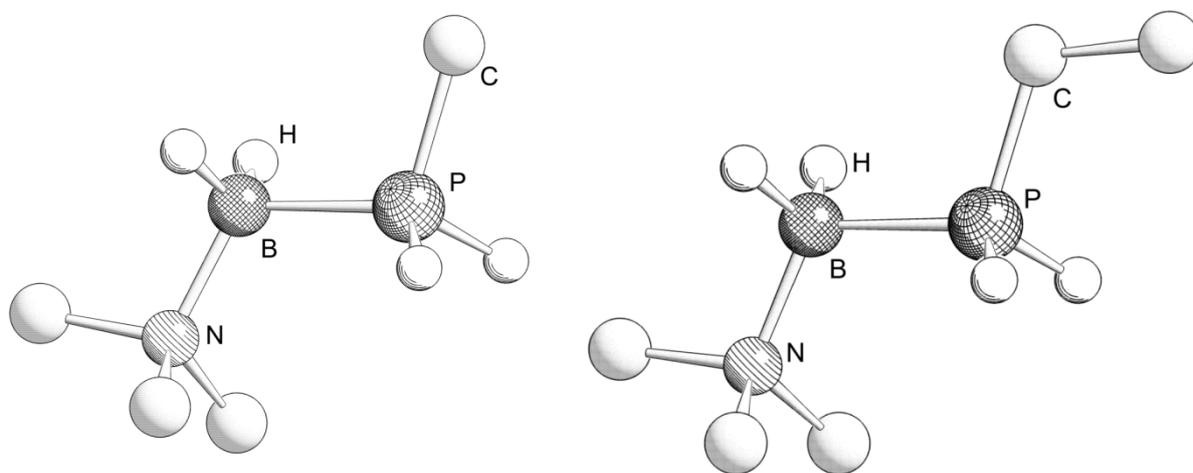


Abbildung 54: Molekülstrukturen der Kationen von Verbindung **53** (links) und **54** im Festkörper (rechts). Kohlenstoffgebundene H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **53** und **54**.

	53	54
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>Pnma</i>
P–B	1.943(4)	1.952(4)
B–N	1.586(4)	1.581(5)
P–C	1.792(4)	1.810(3)
P–B–N	116.7(2)	114.6(3)
C–P–B–N	171.26	180.00 ^[*]

Die Kationen von **53** und **54** können als isoelektronische Analoga zu 2,2-Dimethyl- bzw. 2,2-Dimethylhexan angesehen werden. Alle Nichtwasserstoffatome sind verzerrt tetraedrisch umgeben, während die Alkyl- und Aminosubstituenten entlang der P–B-Bindungsachse eine antiperiplanare Anordnung einnehmen.^[102] Die Torsionswinkel betragen 171.26° in **53** und aufgrund einer in der P–B–N-Ebene liegenden Spiegelebene exakt 180° in **54**.

Der P–B-Bindungsabstand der Ausgangsverbindung **1** (1.976(2) Å) verringert sich auf 1.943(4) Å (**53**) bzw. 1.952(4) Å (**54**). Mit B–N-Bindungslängen von 1.586(4) Å in **53** und 1.581(5) Å in **54** wird im Vergleich zum Phosphanylboran **1** (1.630(2) Å) auch eine geringfügige Verkürzung um knapp 0.05 Å beobachtet.

Im Vergleich zum BH₃ koordinierten Phosphanylboran BH₃·PH₂BH₂·NMe₃, bei der die ursprüngliche P–B- und B–N-Bindungslänge durch die Koordination an BH₃ nur um 0.014 bzw. 0.010 Å abnimmt (BH₃·PH₂BH₂·NMe₃: P–B 1.962(2) Å; B–N 1.620(2) Å), übt die zusätzliche Ladung in den Alkylphosphoniumverbindungen **53** und **54** einen deutlich größeren Einfluss auf das P–B–N-Grundgerüst aus. Die Erhöhung der Koordinationszahl am Phosphoratom von 3 in der Ausgangsverbindung **1** auf 4 in Verbindung **53** bzw. **54** verursacht dagegen nur eine marginale Änderung des P–B–N-Winkels (**1**: 117.29(11)°; **53**: 116.7(2)°; **54**: 114.6(3)°).^[58]

Die P–C-Bindungsabstände stimmen mit 1.792(4) (**53**) und 1.810(3) Å (**54**) gut mit der beispielweise in [MePH₃][I] bestimmten Länge von 1.802(2) Å überein und liegen im Bereich einer Einfachbindung.^[117]

[*] Hervorgerufen von einer durch das Molekül verlaufenden Spiegelebene.

Die Synthese der Verbindungen **53** bis **55** zeigt, dass die Umsetzung des NMe₃-stabilisierten Phosphanylborans **1** mit Iodalkanen als präperative Methode generell zur Einführung von organischen Substituenten am Phosphoratom geeignet ist. Die entsprechenden Phosphonium-Derivate sind auf diese Weise einfach und in ausgezeichneten Ausbeuten darstell- und isolierbar.

3.3.2 Darstellung von bis(boranyl)-substituierten Phosphoniumiodiden des Typs [LB·BH₂PR₂BH₂·LB']⁺[I]⁻

Die einfache Darstellbarkeit der alkylsubstituierten Phosphanylboran-Salze **53** bis **55**, die im vorangegangenen Kapitel diskutiert wurde, führt zu der Frage, ob auf diesem Weg auch die zum [PH₂BH₂PH₂]⁻-Anion von Verbindung **52** „inversen“ Phosphonium-Derivate mit zwei an das P-Atom gebundenen Boranyl-Einheiten zugänglich sind. Dabei ist es aufgrund der elektronischen Struktur zweckmäßig, dass beide BH₂-Gruppen zusätzlich von einer Lewis-Base abgesättigt werden, womit sich für ein solches Kation eine allgemeine Summenformel von [LB·BH₂PH₂BH₂·LB']⁺[I]⁻ ergibt. Ferner konnten aus dem Phosphanylboran PH₂BH₂·NMe₃ (**1**) bislang anionische (vgl. Kapitel 3.2.5.5), neutrale bzw. an Übergangsmetallkomplexe gebundene Ketten erhalten werden,^[58,92] so dass durch die Darstellung solcher bis(boranyl)-substituierter Phosphonium-Derivate auch kettenförmige Kationen und damit der letzte Verbindungstyp oligomerer Verbindungen der 13. und 15. Gruppe zugänglich sind.

3.3.2.1 Synthese von [NMe₃·BH₂PH₂BH₂·NMe₃]⁺[I]⁻ (**56**)

Um zu prüfen, ob die zur Darstellung der Alkylphosphonium-Verbindungen verwendete Methode (Kapitel 3.3.1) auch auf das Bis-(BH₂·NMe₃)-substituierte Derivat [NMe₃·BH₂PH₂BH₂·NMe₃]⁺[I]⁻ (**56**) übertragbar ist, wurde in einer stöchiometrischen Reaktion das Phosphanylboran **1** mit IBH₂·NMe (**23**) umgesetzt (Gleichung (60)).^[118]



Werden die Lösungen von **1** und **23** in Diethylether bei Raumtemperatur vereinigt und für 18 h gerührt, kommt es zu einer Trübung der Reaktionslösung. Durch Entfernen der flüchtigen Bestandteile am Vakuum und Waschen des erhaltenen Rückstands mit wenig Toluol kann Verbindung **56** mit einer Ausbeute von ca. 70% in Form eines weißen Feststoffs isoliert werden.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **56** wird bei einer chemischen Verschiebung von 3.77 ppm ein Dublett von Quintetts ($^1J_{\text{PH}} = 347 \text{ Hz}$; $^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$) beobachtet, das den phosphorgebundenen H-Atomen zugeordnet werden kann, da diese neben der Kopplung zum ^{31}P -Kern auch mit den insgesamt 4 Wasserstoffsubstituenten der beiden Boranylgruppen wechselwirken (Abbildung 55). Letztere werden bei 2.14 ppm als breites 1:1:1:1 Quartett mit einer $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungskonstante von 110 Hz detektiert, während die Methylgruppen der Lewis-Basen bei 2.76 ppm zu finden sind und infolge der $^4J_{\text{PH}}$ -Kopplung mit einem Wert von 1 Hz die Aufspaltung in ein Dublett zeigen. Die Integrale stehen dabei im für die angegebene Summenformel von Verbindung **56** erwarteten Verhältnis.

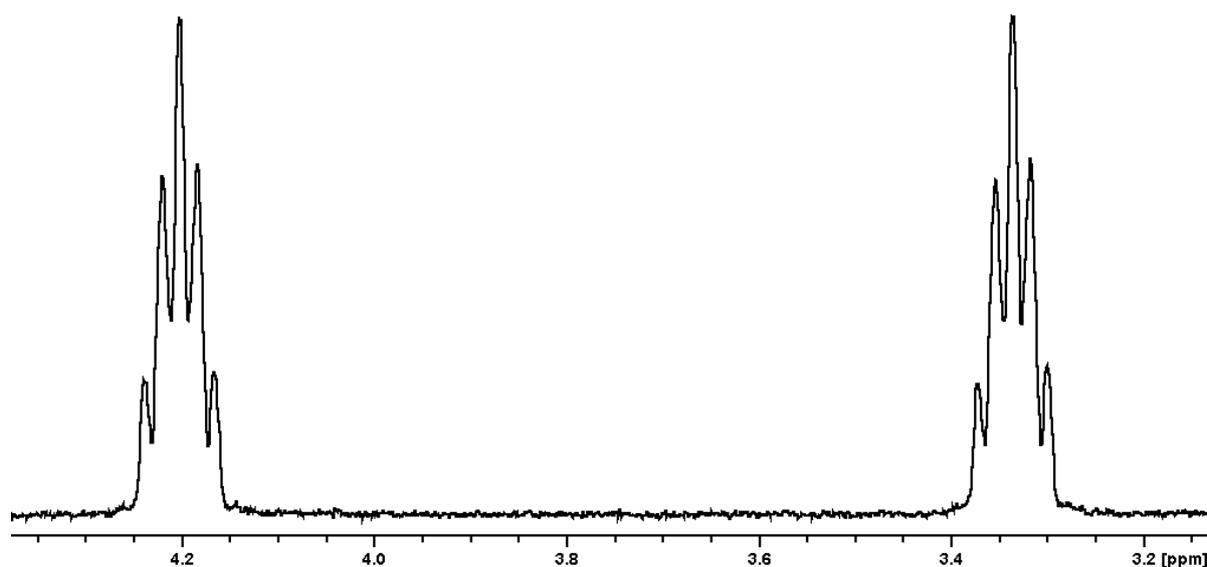


Abbildung 55: Darstellung des PH_2 -Signals aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **56** ($T = 300 \text{ K}$; CD_3CN).

Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt die Resonanz der BH_2 -Gruppen bei -11.0 ppm als Dublett mit einer $^1J_{\text{PB}}$ -Kopplungskonstante von 63 Hz. Diese wird im ^{11}B -NMR-Spektrum durch die Kopplung mit jeweils zwei H-Atomen als Dublett von Triplets detektiert ($^1J_{\text{BH}} = 110$ Hz; Abbildung 56, links).

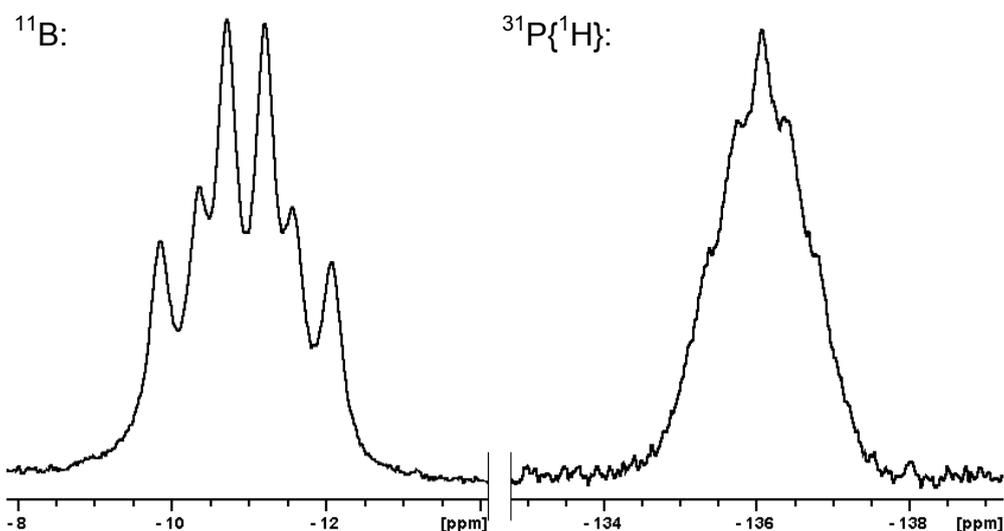


Abbildung 56: Ausschnitte aus dem ^{11}B - (links) und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **56** in CD_3CN bei 300 K (rechts).

Das Signal von **56** im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird bei -136.1 ppm beobachtet und zeigt durch die Kopplung mit den beiden gebundenen ^{11}B -Kernen andeutungsweise die Aufspaltung in ein Septett, das aber aufgrund der Verbreiterung nicht vollständig aufgelöst wird (Abbildung 56, rechts). Im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum wird lediglich ein breites Triplett mit zusätzlicher Multiplett-Aufspaltung detektiert. Die $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von 347 Hz ist dabei identisch mit dem im ^1H -NMR-Spektrum bestimmten Wert.

Auch im ESI-Massenspektrum kann das Kation von Verbindung **56** nachgewiesen werden. Der Molekülionenpeak wird bei einem m/z -Verhältnis von 177.0 Da detektiert.

Die Molekülstruktur von 56

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können durch Überschichten einer konzentrierten Lösung von Verbindung **56** in einem 3:1 Gemisch aus THF/Acetonitril mit *n*-Hexan in Form farbloser Blöcke erhalten werden. **56** kristallisiert dabei in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Abbildung 57 zeigt die Molekülstruktur des Kations im Festkörper und Tabelle 20 ausgewählte Bindungslängen und –winkel.

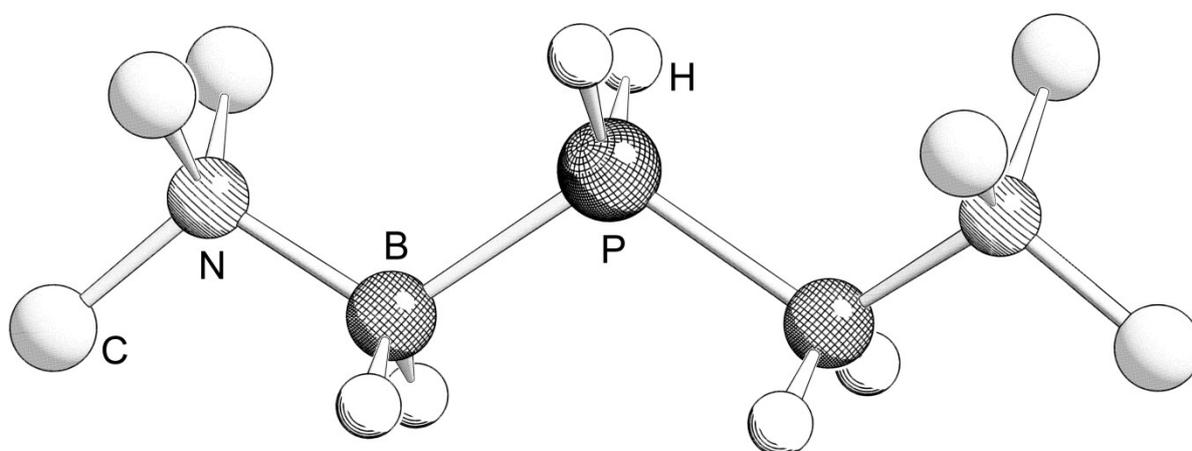


Abbildung 57: Molekülstruktur des Kations von Verbindung **56** im Festkörper. Kohlenstoffgebundene H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Tabelle 20: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **56**.

P–B	1.949(6), 1.962(6)	P–B–N	113.1(4), 114.1(4)
B–N	1.604(8), 1.608(7)	B–P–B–N	1.9(4), 13.3(4)

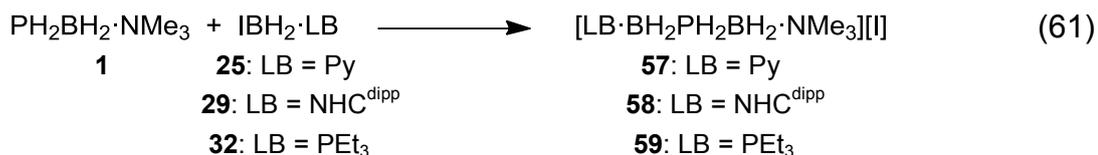
Wie die Kationen der Alkylphosphonium-Verbindungen $[RPH_2BH_2 \cdot NMe_3][I]$ (R = Me (**53**), Et (**54**), ⁿPr (**55**)) besitzt auch das $[NMe_3 \cdot BH_2PH_2BH_2 \cdot NMe_3]$ -Ion eine zum entsprechenden Kohlenwasserstoff isoelektronische Struktur. In der Zickzack-Anordnung des Kations im Festkörper sind alle Nichtwasserstoffatome verzerrt tetraedrisch umgeben und der strukturelle Aufbau ist innerhalb der Fehlergrenzen beinahe symmetrisch. So unterscheiden sich die Längen der P–B-Einfachbindungen

nur um gut 0.01 Å (1.949(6), 1.962(6) Å), während die B–N-Bindungen mit 1.604(8) und 1.608(7) Å nahezu identisch sind. Auch die P–B–N-Winkel variieren mit 113.1(4) und 114.1(4)° kaum. Einzig die Boranyl- und Trimethylamingruppen zeigen mit N–B–P–B-Torsionswinkeln von 1.9(4) bzw. 13.3(4)° leicht unterschiedliche Anordnungen im Festkörper. Auch hier resultiert aus der Erhöhung der Koordinationszahl am P-Atom von 3 in der Ausgangsverbindung **1** auf 4 in **56** eine geringfügige Verringerung sowohl der P–B- (**1**: 1.976(2) Å) und B–N-Bindungen (**1**: 1.630(2) Å), als auch der P–B–N-Winkel (**1**: 117.29(11)°). Der kristallographisch bestimmte Abstand zwischen einem der phosphorgebundenen H-Atome und dem Iodid-Gegenion liegt mit 2.81(6) Å unter der Summe der Van-der-Waals-Radien (3.08 Å) und weist auf eine Wechselwirkung zwischen diesen hin.^[119]

Die einfache Darstellbarkeit der bis(boranyl)-substituierten Verbindung **56** durch die Reaktion des NMe₃-stabilisierten Phosphanylborans **1** mit einem Equivalent IBH₂·NMe₃ (**23**) zeigt, dass das Konzept der Einführung von Substituenten am Phosphoratom von **1** nicht auf Iodalkane beschränkt ist. Die Erweiterung der Methode führt vielmehr in guten Ausbeuten zur ersten Verbindung mit einem kettenartig aufgebauten Kation, dessen Rückgrat ausschließlich aus Elementen der 13. und 15. Gruppen besteht.

3.3.2.2 Synthese von [LB·BH₂PH₂BH₂·NMe₃][I] (LB = Py (**57**), PEt₃ (**58**), NHC^{dipp} (**59**))

Die stöchiometrischen Umsetzungen des Phosphanylborans **1** mit den IBH₂-Addukten der Lewis-Basen Pyridin (**25**), dem N-heterocyclischen Carben NHC^{dipp} (**29**) und Triethylphosphan (**32**) sollen klären, ob auch hier die zu **56** analogen [LB·BH₂PH₂BH₂·NMe₃]-Kationen (LB = Py (**57**), PEt₃ (**58**), NHC^{dipp} (**59**)) gebildet werden und es sich damit um eine generell anwendbare Methode zur Darstellung von aus Elementen der 13. und 15. Gruppe aufgebauten kationischen Ketten handelt (Gleichung (61)).



Die Darstellung der PEt_3 - und NHC^{dipp} -substituierten Verbindungen **58** und **59** erfolgt durch die Zugabe der entsprechenden IBH_2 -Spezies zu einer Lösung von **1** in Diethylether bzw. Toluol bei Raumtemperatur. Dabei wird beim System mit der schwächeren Lewis-Base PEt_3 rasch die Bildung eines weißen flockigen Niederschlags beobachtet, während im Fall mit dem N-heterocyclischen Carben NHC^{dipp} nach der Zugabe der fahlgelben Suspension des IBH_2 -Addukts **29** lediglich eine langsame Aufhellung der Reaktionsmischung festgestellt werden kann. Im Gegensatz dazu wird bei der Zugabe einer Suspension von $\text{IBH}_2\cdot\text{Py}$ (**25**) zu einer Lösung von **1** in Toluol selbst bei $-55\text{ }^\circ\text{C}$ die Entwicklung von weißem Rauch beobachtet. Wird das Reaktionsgemisch anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 16 h gerührt, wird nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum und Waschen des Rückstands mit THF ein hellgelbes Öl erhalten. $[\text{Py}\cdot\text{BH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3][\text{I}]$ (**57**) erstarrt innerhalb eines Tages, wenn die erhaltene Flüssigkeit bei Raumtemperatur gelagert wird, wobei sich ein kristalliner Feststoff bildet. Dieser wird jedoch von einer zähen, nicht abtrennbaren Masse umhüllt, so dass der Gehalt an **57** in diesem Gemenge nur bei etwa 60 bis 70% liegt. Dagegen wird beim System mit Triethylphosphan als Lewis-Base nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile am Vakuum ein fester Rückstand erhalten. Wird dieser in einem 10:1-Gemisch aus THF/Acetonitril aufgenommen und mit *n*-Hexan überschichtet, kann die PEt_3 -Spezies **58** als kristalliner Feststoff isoliert werden. Eine Abtrennung der entsprechenden NHC^{dipp} -Verbindung **59** ist in einem analogen Verfahren möglich. Hier wird von der nach 16-stündigem Rühren erhaltenen weißen Suspension das Lösungsmittel am Vakuum entfernt, der erhaltene Rückstand in THF aufgenommen und anschließend filtriert. Durch Überschichten des farblosen Filtrats mit *n*-Hexan und Lagerung bei Raumtemperatur kann **59** als kristalliner, weißer Feststoff isoliert werden.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren werden die Resonanzen der PH_2 -Gruppen bei 3.83 (**57**), 3.86 (**58**) und 2.85 ppm (**59**) als Dubletts von Multipletts detektiert. Damit variieren die chemischen Verschiebungen der bis(boranyl)-substituierten Verbindungen nicht

nur in Abhängigkeit von der verwendeten Lewis-Base (Tabelle 21), sondern unterliegen verglichen mit denen der alkylierten Derivate **53-55** auch einer deutlich stärkeren Abschirmung (vgl. Abschnitt 3.3.1). Die $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten betragen für **57** 350 Hz, **58** 353 Hz und **59** 341 Hz und sind damit etwa 60 bis 70 Hz geringer als bei den Alkylphosphonium-Verbindungen **53-55**. Neben der Aufspaltung in ein Dublett infolge der Kopplung zu einem ^{31}P -Kern unterliegen die Signale weiteren Wechselwirkungen, die zu einer zusätzlichen nicht genauer bestimmbareren Aufspaltung führen. Dazu tragen wohl hauptsächlich die $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungen mit den H-Substituenten der durch verschiedene Lewis-Basen abgesättigten Boranylgruppen bei.

Tabelle 21: Gegenüberstellung der wichtigsten NMR-spektroskopischen Daten der $[\text{LB}\cdot\text{BH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3]$ -Derivate **57-59** in CD_3CN (* nicht beobachtet; ** infolge der Signalbreite nicht exakt bestimmbar).

	57	58	59
^1H : $\delta(\text{PH}_2)$ [ppm]	3.83	3.86	2.85
^1H : $\delta(\text{BH}_2)$ [ppm]	2.03 (NMe_3) 3.02 (Py)	1.07 (PEt_3) 2.15 (NMe_3)	*
^1H : $\delta(\text{NMe}_3)$ [ppm]	2.74	2.77	2.47
^{11}B : $\delta(\text{BH}_2)$ [ppm]	-13.1 -15.4	-10.1 (NMe_3) -40.1 (PEt_3)	-10.5 (NMe_3) -35.2 (NHC^{dipp})
^{31}P : $\delta(\text{PH}_2)$ [ppm]	-121.9	-132.0 (NMe_3)	-129.6
$^1J_{\text{PH}}$ [Hz]	350	353	341
$^1J_{\text{BH}}$ [Hz]	107 111	100 (PEt_3) 105 (NMe_3)	97 (NHC^{dipp}) ca. 105** (NMe_3)
$^1J_{\text{PB}}$ [Hz]	61 61	62 (NMe_3) 72, 86 (PEt_3)	ca. 50** (NMe_3) 61 (NHC^{dipp})

Die chemische Verschiebung der borgebundenen Wasserstoffatome in den ^1H -NMR-Spektren wird, wie erwartet, von der verwendeten Lewis-Base beeinflusst. Wie beim durch NHC^{dipp} -stabilisierten Phosphanylboran $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}}$ (**39**) können auch für **59** keine Resonanzen für die Boranylgruppen beobachtet werden. Trotz der räumlichen Trennung der Trimethylamin-Gruppen von den unterschiedlichen Lewis-Basen durch die $\text{BH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2$ -Einheit unterliegen die NMe_3 -Resonanzen ebenfalls

einer geringfügigen Änderung. So sind die H-Atome des Aminsubstituenten beim NHC^{dipp}-Derivat **59** ($\delta = 2.47$ ppm) stärker abgeschirmt als bei **57** ($\delta = 2.74$ ppm) und **58** ($\delta = 2.77$ ppm). Dabei wird die Resonanz der PEt_3 -Spezies als Singulett detektiert, während bei Verbindung **57** (${}^4J_{\text{PH}} = 1$ Hz) und **59** (${}^4J_{\text{PH}} = 2$ Hz) die Aufspaltung in Dubletts beobachtet wird. Die Signale des Pyridin-Substituenten in **57** liegen im Bereich von 7.73 bis 9.00 ppm, werden jedoch von Resonanzen der im nicht auftrennbaren Gemisch enthaltenen Nebenprodukte überlagert und sind deswegen nicht genau bestimmbar. Für die phosphorgebundenen Ethyl-Reste in **58** werden ein Dublett von Triplets bei 1.10 ppm (${}^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, ${}^3J_{\text{PH}} = 17$ Hz) und ein Dublett von Quartetts bei 1.86 ppm (${}^2J_{\text{PH}} = 11$ Hz, ${}^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz) detektiert. Die Signale der an die sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffe gebundenen Protonen des Imidazol-Cyclus und des Benzolrings der Lewis-Base NHC^{dipp} von **59** werden bei 7.60 bzw. 7.48 und 7.65 ppm beobachtet. Die CH- bzw. CH_3 -Gruppen der Isopropylsubstituenten werden als Septett bei 2.53 ppm und zwei Dubletts bei 1.27 und 1.96 ppm detektiert. Die ${}^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante hat dabei einen Wert von 7 Hz. Zusätzlich werden die Resonanzen des Lösungsmittels THF bei 1.85 und 3.72 ppm beobachtet. Die Integration der Signale legt nahe, dass die isolierte Verbindung als THF-Monoaddukt vorliegt.

In dem im Falle des pyridinsubstituierten Derivats **57** erhaltenen Gemisches werden die beiden Boranylgruppen von **57** als verbreiterte Dubletts bei -13.1 und -15.4 ppm mit identischen ${}^1J_{\text{PB}}$ -Kopplungskonstanten von 61 Hz detektiert. Daneben werden mehrere Nebenprodukte in den Bereichen von 1.5 bis -1.7 und -5.9 bis -8.7 ppm bzw. bei -12.3 und -42.1 ppm beobachtet, die durch die Kopplung mit einem ${}^{31}\text{P}$ -Kern teilweise die Aufspaltung in ein Dublett zeigen (Abbildung 58). Für beide Resonanzen ist im ${}^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum die zusätzliche Aufspaltung in ein Triplett zu beobachten. Die Kopplungen zu den gebundenen Wasserstoffatomen unterscheiden sich mit Werten von 107 und 111 Hz nur geringfügig, so dass eine Zuordnung zu einer der beiden Gruppen nicht endgültig getroffen werden kann. Darüber hinaus ist bei den Nebenprodukten nur für die bei 0.7 und 8.7 ppm detektierten Signale die Aufspaltung in Triplets erkennbar. Die ${}^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungskonstanten dieser BH_2 -Gruppen betragen dabei 110 bzw. 105 Hz.

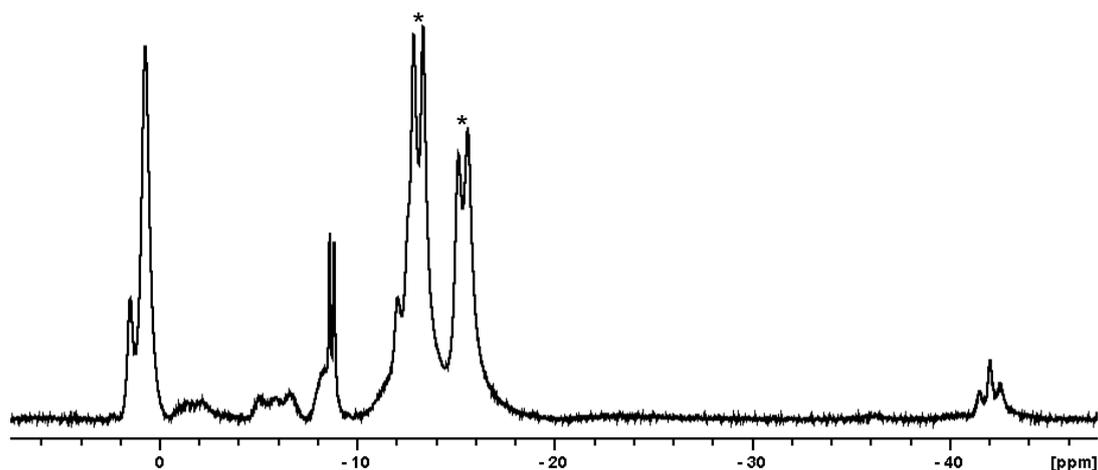


Abbildung 58: Ausschnitt aus dem $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des **57** enthaltenden Gemisches ($T = 300\text{ K}$; CD_3CN). Die Resonanzen der BH_2 -Gruppen von **57** sind mit * gekennzeichnet.

Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{PEt}_3\cdot\text{BH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3][\text{I}]$ (**58**) zeigt für die mit NMe_3 abgesättigte Boranylgruppe durch die Kopplung zu einem ^{31}P -Kern ein Dublett bei -10.1 ppm ($^1J_{\text{PB}} = 62\text{ Hz}$), während das Signal der $\text{BH}_2\cdot\text{PEt}_3$ -Funktion mit zwei unterschiedlichen $^1J_{\text{PB}}$ -Kopplungskonstanten von 72 bzw. 86 Hz als Dublett von Dubletts detektiert wird (Abbildung 59, links unten). Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird für beide die zusätzliche Aufspaltung in ein Triplet beobachtet, wobei die zu höherem Feld verschobene Resonanz aufgrund der Verbreiterung die Aufspaltung in ein pseudo-Triplett von Triplets zeigt (Abbildung 59, links oben).

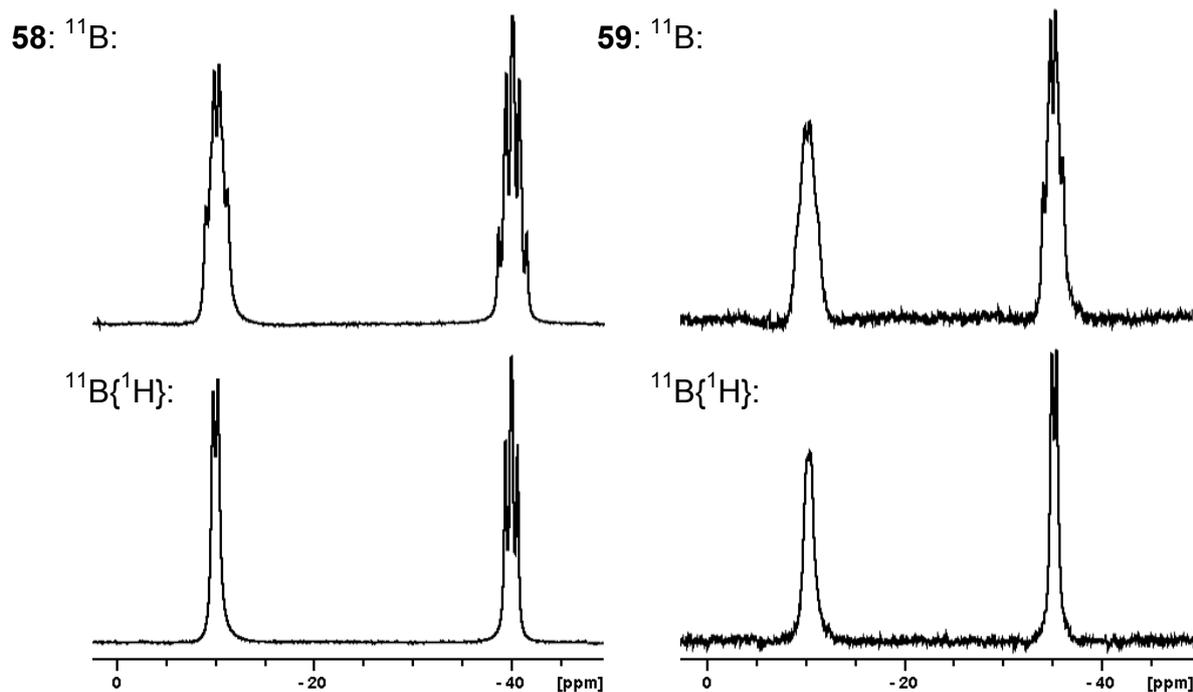


Abbildung 59: Ausschnitte aus den ^{11}B -NMR-Spektren von **58** (links) und **59** in CD_3CN bei 300 K (rechts).

Die durch Trimethylamin abgesättigte Boranylgruppe des Carben-Derivats **59** wird im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als breite Resonanz mit nicht vollständig aufgelöster Dublettaufspaltung bei -10.3 ppm detektiert, wodurch eine exakte Bestimmung der $^1J_{\text{PB}}$ -Kopplungskonstante nicht möglich ist (Abbildung 59, rechts unten). Das bei -35.2 ppm beobachtete Dublett kann dem $\text{BH}_2\text{-NHC}^{\text{dipp}}$ -Motiv zugeordnet werden ($^1J_{\text{PB}} = 61$ Hz) und zeigt im ^{11}B -NMR-Spektrum durch die Kopplung mit den beiden Wasserstoffatomen die zusätzliche Aufspaltung in ein Triplett mit einer $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungskonstante von 97 Hz (Abbildung 59, rechts oben). Aufgrund der Verbreiterung des zu tieferem Feld verschobenen Signals ist für den Betrag der $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplung nur ein Näherungswert von 105 Hz bestimmbar.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des im Falle der Pyridin-Spezies **57** erhaltenen Gemisches zeigt für das Phosphoratom von **57** eine breite Resonanz ohne erkennbare Aufspaltung bei -121.9 ppm. Auch hier finden sich mehrere Signale von Nebenprodukten bei -63.2 , -72.7 , -85.7 , -135.3 , -138.0 und -218.0 ppm, die alle durch die Kopplung zu mindestens einem ^{11}B -Kern verbreitert sind. Mit Ausnahme der zu hohem Feld verschobenen Resonanz, die als Triplett mit einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von 189 Hz wohl dem NMe_3 -stabilisierten Phosphanylboran **1** zugeordnet werden muss, und dem Signal von **57**, das ebenfalls als Triplett

($^1J_{\text{PH}} = 350$ Hz) detektiert wird (Abbildung 60, links), zeigen alle anderen Signale eine Dublett-Aufspaltung.

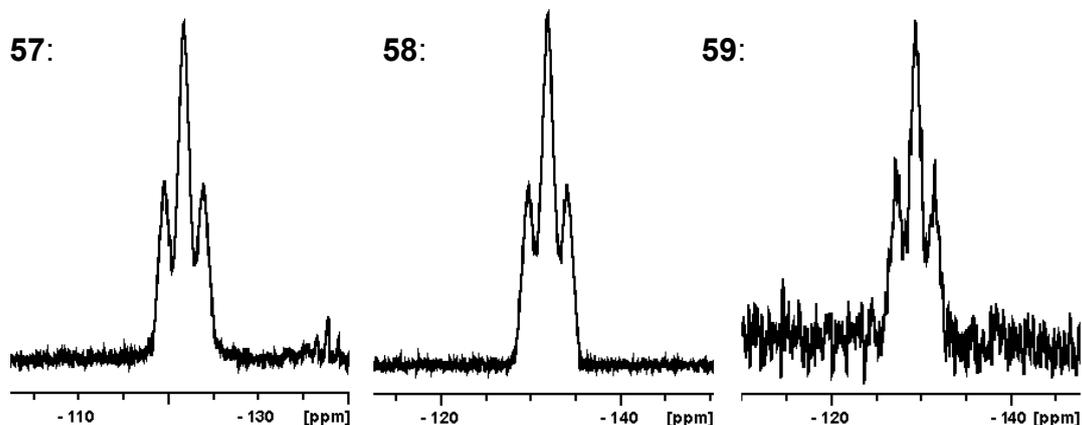


Abbildung 60: Gegenüberstellung der Resonanzen der PH_2 -Gruppen von **57-59** in den aufgenommenen ^{31}P -NMR-Spektren ($T = 300$ K; CD_3CN).

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des PEt_3 -Derivats **58** werden das Signal der PH_2 - bzw. PEt_3 -Gruppe bei -132.0 bzw. 16.0 ppm beobachtet, wobei nur für letzteres die Aufspaltung in ein Quartett ($^1J_{\text{PB}} = 86$ Hz) aufgelöst wird. Die zu hohem Feld verschobene breite Resonanz der PH_2 -Funktion wird im ^{31}P -NMR-Spektrum als Triplet detektiert (Abbildung 60, Mitte), wohingegen für das Signal des P-Atoms der Lewis-Base PEt_3 durch die Zunahme der Signalbreite keine Kopplung mehr bestimmbar ist. Die PH_2 -Gruppe der Carben-substituierten Verbindung **59** wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als breite Resonanz bei -129.6 ppm detektiert, die im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum die Aufspaltung in ein Triplet von Multipletts mit einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von 341 Hz zeigt (Abbildung 60, rechts).

Die Molekülstrukturen von **57**, **58** und **59**

Werden die Verbindungen **57-59** nach den oben ausgeführten Verfahrensweisen isoliert, können von allen farblose bis hellgelbe stäbchenförmige Einkristalle erhalten werden. Für die entsprechenden Kationen sind die Ergebnisse der Einkristall-

röntgenstrukturanalysen in Abbildung 61 dargestellt, Tabelle 22 enthält Informationen zu Raumgruppen, sowie ausgewählte Bindungslängen und –winkel.

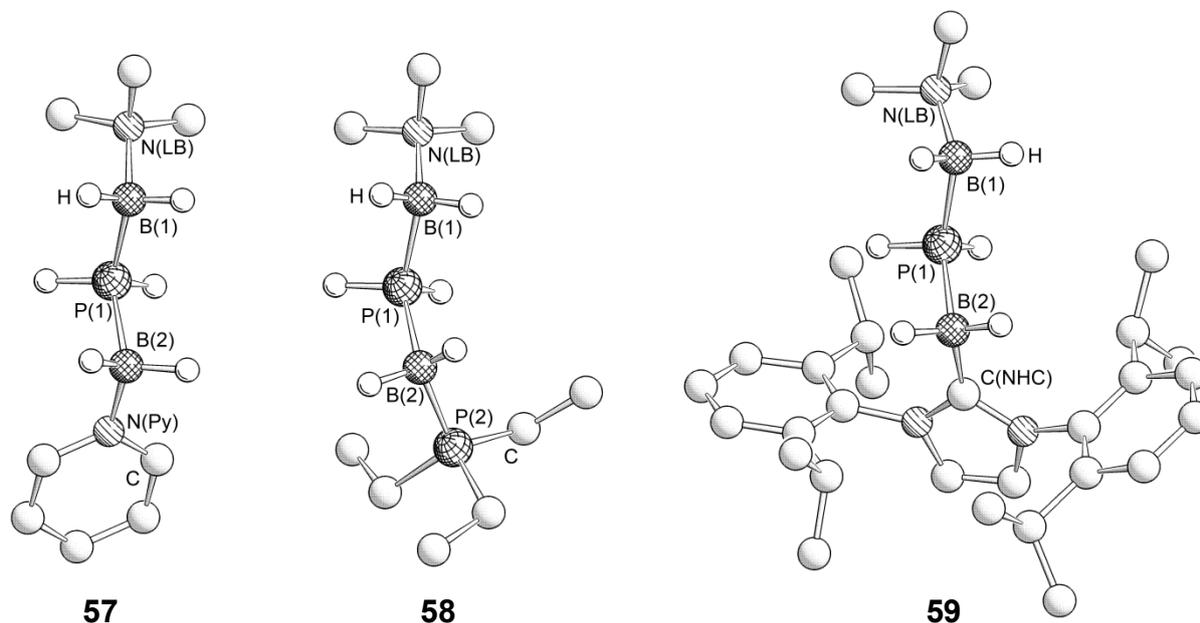


Abbildung 61: Molekülstrukturen der Kationen von **57** (links), **58** (Mitte) und **59** im Festkörper (rechts). Für **58** ist lediglich eines der beiden in der asymmetrischen Einheit enthaltenen Kationen gezeigt. Kohlenstoffgebundene H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Tabelle 22: Gegenüberstellung der Raumgruppen und ausgewählter Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **57-59**.

	57 (D = N _{Py})	58 (D = P ₂)	59 (D = C _{NHC})
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	C _c
P(1)–B(1)	1.950(8)	1.954(7), 1.955(7)	1.950(3)
P(1)–B(2)	1.969(7)	1.952(7), 1.961(7)	1.954(2)
B(1)–N(LB)	1.590(9)	1.597(8), 1.600(8)	1.606(4)
B(2)–D	1.578(8)	1.921(7), 1.923(7)	1.600(3)
B(1)–P(1)–B(2)	109.3(3)	110.4(3), 111.5(3)	115.87(12)
P(1)–B(1)–N(LB)	115.5(4)	114.1(4), 114.3(4)	112.93(17)
P(1)–B(2)–D	108.8(4)	112.9(3), 112.7(3)	108.65(14)
B(2)–P(1)–B(1)–N(LB)	7.1(4)	7.3(4), 8.5(4)	7.96(17)
B(1)–P(1)–B(2)–D	2.5(4)	33.5(3), 31.7(3)	17.25(15)

Die P–B-Bindungen in den Kationen von **57-59** liegen im Bereich einer normalen Einfachbindung (1.90-2.00 Å)^[1] und unterschieden sich mit Längen zwischen 1.950(3) und 1.969(7) Å nur unwesentlich voneinander. Wie aus Tabelle 22 hervorgeht, korrelieren die strukturellen Parameter der PH₂BH₂·NMe₃-Einheiten gut miteinander. So sind die B₁–N(LB)-Bindungen im Rahmen der Fehlergrenzen nahezu identisch (1.590(9)-1.606(4) Å) und sowohl die P(1)–B(1)–N(LB)- als auch die B(2)–P(1)–B(1)–N(LB)-Winkel liegen mit Werten von 112.93(17) bis 115.5(4)° bzw. 7.1(4) und 7.96(17)° in einem sehr schmalen Bereich. Die Bindungen zwischen den Atomen B(2) und den Donoratomen D der von NMe₃ verschiedenen Lewis-Basen sind mit Längen von 1.578(8) Å in **57**, 1.921(7) bzw. 1.923(7) Å in **58** und 1.600(3) Å in Verbindung **59** gut mit in der Literatur angegebenen Werten vergleichbar und entsprechen gewöhnlichen Einfachbindungen.^[120,121] Größere Differenzen sind bei den B(1)–P(1)–B(2), P(1)–B(2)–D- und B(1)–P(1)–B(2)–D-Winkeln zu finden, allerdings ist nicht davon auszugehen, dass diese Abweichungen elektronische Ursachen haben, sondern viel mehr durch den jeweiligen sterischen Anspruch der Lewis-Basen bzw. durch Packungseffekte verursacht werden. Durch die kristallographische Untersuchung kann außerdem bestätigt werden, dass die Verbindung **59** in Einstimmung mit den ¹H-NMR-spektroskopischen Daten als das Solvat-Addukt **59**·THF anfällt.

Mit der Darstellung und Charakterisierung der $[\text{LB}\cdot\text{BH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3]$ -Derivate **56-59** konnte das Konzept der Einführung von Substituenten am P-Atom von einfachen Alkyl- auf Boranylgruppen mit diversen Lewis-Basen übertragen werden. Ergänzend wurden dazu von A. Y. Timoshkin quantenchemische Rechnungen zur Bildung des Me-substituierten Phosphonium-Derivats **53** ausgehend vom Phosphanylboran **1**, der $\text{PEt}_3\cdot\text{BH}_2$ -Spezies **58** und der analogen Verbindung mit der Lewis-Base NHC^{dipp} **59** durchgeführt. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 23 zusammengefasst.

Tabelle 23: Berechnete Reaktionsenergie, Enthalpie, Gibbs-Energie ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und Entropie ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) für die Bildung der Phosphonium-Iodide **53**, **58** und **59** in der Gasphase bei 298 K. Berechnet auf dem B3LYP/def2-SVP-Niveau.

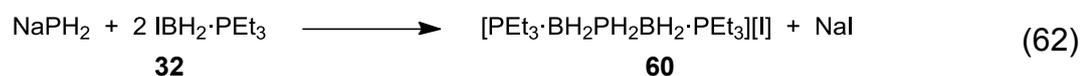
Reaktion	ΔE°_0	ΔH°_{298}	ΔS°_{298}	ΔG°_{298}
$\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3 + \text{MeI} \longrightarrow$ [MePH ₂ BH ₂ ·NMe ₃][I] (53)	-81.2	-71.0	-150.0	-26.3
$\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3 + \text{IBH}_2\cdot\text{PEt}_3 \longrightarrow$ [PEt ₃ ·BH ₂ PH ₂ BH ₂ ·NMe ₃][I] (58)	-64.9	-56.0	-153.5	-10.2
$\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3 + \text{IBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}} \longrightarrow$ [NHC ^{dipp} ·BH ₂ PH ₂ BH ₂ ·NMe ₃][I] (59)	-52.4	-43.8	-160.9	4.2

Die in Tabelle 23 betrachteten Gasphasenreaktionen sind durchwegs exotherm und mit Ausnahme des Systems mit dem N-heterocyclischen Carben bei Raumtemperatur exergon. Die Gibbs-Energie ist hier mit 4.2 kJ/mol allerdings nur gering, so dass diese unter realen Bedingungen in kondensierter Phase wahrscheinlich negative Werte annehmen kann. Der Vergleich der Ergebnisse der beiden bis(boranyl)-substituierten Derivate zeigt, dass wohl auch hier die Stärke der verwendeten Lewis-Basen die Reaktion deutlich beeinflusst. Dabei scheint die Bildung der Produkte mit schwächeren Nucleophilen energetisch günstiger zu sein, was mit den bei den Umsetzungen gemachten Beobachtungen im Einklang steht.

Die Darstellung verschiedener Alkyl- bzw. Boranyl-substituierter Phosphonium-Iodide ausgehend vom Phosphanylboran **1** stützt die Annahme, dass die Reaktion von **1** mit Verbindungen des Typs R-I als generell anwendbare Methode zur Synthese von verschiedenen $[\text{R}-\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3]$ -Spezies geeignet ist.

3.3.2.3 Synthese von $[\text{PEt}_3\cdot\text{BH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{PEt}_3][\text{I}]$ (**60**)

Eine Darstellung des Phosphanlyborans $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{PEt}_3$ (**48**) ist durch die Salzmetathese zwischen dem IBH_2 -Addukt **32** und $\text{KP}(\text{SiMe}_3)_2$ und anschließender Methanolyse der Trimethylsilyl-Gruppen nicht möglich (vgl. Abschnitt 3.2.3.6), womit auch das Phosponium-Derivat **60** nicht aus **48** zugänglich ist. Wie in Kapitel 3.2.4 beschrieben, kann die Reaktion stöchiometrischer Mengen von NaPH_2 mit IBH_2 -Addukten zur direkten Synthese von Lewis-Base-stabilisierten Phosphanlyboranen verwendet werden. Durch die Umsetzung von Natriumphosphanid mit zwei Äquivalenten **32** ist Verbindung **60** also prinzipiell darstellbar (Gleichung (62)).



Um eine Zersetzung des intermediär gebildeten Phosphanlyborans **48** möglichst zu verhindern, wurde das Iodboran **32** im Überschuss verwendet. Durch die Behandlung für 2 h mit Ultraschall wird eine trübe Lösung erhalten. Nach Abdekantieren der Lösung vom gebildeten NaI , Entfernen der flüchtigen Bestandteile am Vakuum und Waschen des Rückstands mit warmen *n*-Hexan um **60** vom überschüssigen IBH_2 -Addukt **32** zu separieren, wird ein weißer Feststoff erhalten. Dieser enthält neben dem Produkt **60** immer noch geringe Mengen an **32**, die sich weder durch Fällung noch Herauslösen einer der beiden Verbindungen abtrennen lässt.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird die PH_2 -Gruppe von **60** in Form eines breiten Dubletts mit einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von 357 Hz bei 3.78 ppm detektiert. Das breite Quartett der BH_2 -Gruppen bei 1.15 ppm wird von den Signalen der Ethylgruppen überlagert, so dass der Betrag der $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplung mit 100 Hz nur ein Näherungswert ist. Die Resonanz der Boranylgruppe des Edukts **32** wird als Dublett von Quartetts bei 0.26 ppm beobachtet ($^1J_{\text{BH}} = 95$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 16$ Hz), während sich die Signale der CH_2 - und CH_3 -Gruppen der PEt_3 -Substituenten beider Verbindungen bei 1.1 bzw. 1.9 ppm gegenseitig überlagern. Daneben finden sich die Resonanzen einer weiteren Triethylphosphan-Spezies bei 1.26 und 1.59 ppm, bei der es sich vermutlich um das in kleineren Mengen entstehenden BH_3 -Addukt **19** handelt.

Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt die Resonanz der BH_2 -Gruppen von **60** in Form eines breiten Dublett von Dubletts ($^1J_{\text{P}_1\text{B}} \approx 83$ Hz; $^1J_{\text{P}_2\text{B}} \approx 74$ Hz). Eine exakte Bestimmung der Kopplungskonstanten wird hier durch die Breite des Signals erschwert, ebenso wie eine Zuordnung der Kopplungen zu den ^{31}P -Kernen der PH_2 - bzw. PEt_3 -Funktionen nicht mit Bestimmtheit getroffen werden kann, da der Unterschied hier relativ gering ist (vgl. Verbindung **41**, Kapitel 3.2.3.2). Daneben finden sich auch hier die Signale des BH_3 - und IBH_2 -Addukts bei -41.1 bzw. -39.7 ppm, die im ^{11}B -NMR-Spektrum aufgrund der Überlagerung mit der Resonanz von **60** die einwandfreie Ermittlung der $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungskonstante der zusätzlichen Triplettaufspaltung von letzterer verhindert. Mit einem Wert von ca. 101 Hz stimmt diese jedoch mit dem im ^1H -NMR-Spektrum gefundenen Ergebnis gut überein.

Die PH_2 -Gruppe von Verbindung **60** wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als breites Signal ohne sichtbare Aufspaltung bei einer chemischen Verschiebung von -128.9 ppm detektiert. Die entsprechende Resonanz des Triethylphosphans wird als Multiplett bei 15.5 ppm beobachtet und steht im Verhältnis von 2:1 mit dem Signal des wasserstoffsubstituierten Phosphoratoms. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist lediglich für das Signal der PH_2 -Gruppe durch die Kopplung mit zwei Protonen eine Aufspaltung in ein Triplet mit einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von 356 Hz zu beobachten (Abbildung 62). Zusammen tragen die beiden zu **60** gehörenden Resonanzen mit mehr als 90% zur Summe der Integrale bei, womit die Anteile der Borane **19** und **32**, die den Signalen bei 21.8 bzw. 10.5 ppm zugeordnet werden können, jeweils unter 5% liegen.

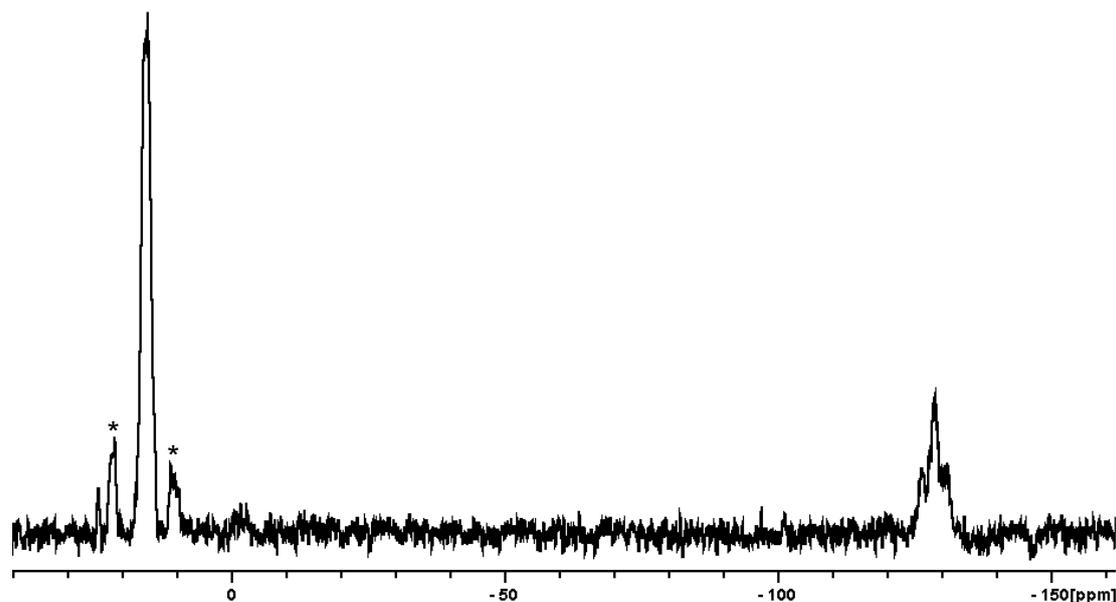
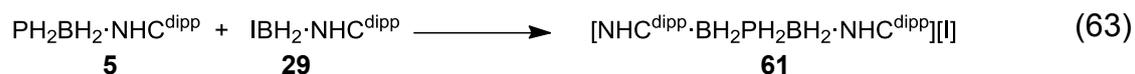


Abbildung 62: Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum von **60** ($T = 300\text{ K}$; CD_3CN).
* markiert die Resonanzen der Borane **19** und **32**.

Wie die direkte Synthese von **60** zeigt, kann die Reaktion von Natriumphosphanid mit zwei Äquivalenten einer geeigneten IBH_2 -Spezies genutzt werden, um Phosphonium-Verbindungen des Typs $[\text{PH}_2(\text{BH}_2\cdot\text{LB})_2][\text{I}]$ darzustellen. Als problematisch könnte sich hier allerdings die Separation von eventuell nicht verbrauchten Edukten oder auch vom gebildeten ebenfalls ionischen Natriumiodid erweisen, wodurch die Anwendbarkeit dieser Synthesemethode begrenzt wird.

3.3.2.4 Synthese von $[\text{NHC}^{\text{dipp}}\cdot\text{BH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}}][\text{I}]$ (**61**)

Die im vorangegangenen Kapitel beschriebene Darstellung von $[\text{PEt}_3\cdot\text{BH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{PEt}_3][\text{I}]$ (**60**) verdeutlicht, dass die direkte Synthese solcher Phosphonium-Derivate aus NaPH_2 und IBH_2 -Addukten Probleme bei der Isolation der Produkte mit sich bringt. Um die entsprechende NHC^{dipp} -Spezies **61** zu erhalten, deren Kation bereits in Verbindung **51** mit dem oligomeren $[\text{B}_3\text{P}_3\text{H}_{11}(\text{BH}_2\text{PH}_2)_2]$ -Anion strukturell charakterisiert werden konnte (Abschnitt 3.2.5.2), wurde das Carbenstabilisierte Phosphanylboran **5** mit einer stöchiometrischen Menge des IBH_2 -Addukts **29** zur Reaktion gebracht (Gleichung (63)).



Wird die angegebene Reaktion bei Raumtemperatur in einer THF-Lösung durchgeführt, kommt es innerhalb von 20 h zur Bildung eines weißen Feststoffs. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile am Vakuum und Extraktion des Rückstandes mit heißem Toluol wird eine Lösung erhalten, die die Phosphonium-Spezies **61** und ein Imidazolium-Salz mit dem $[\text{HNHC}^{\text{dipp}}]$ -Kation enthält. Beide liegen in einem Verhältnis von etwa 1:1 vor und besitzen in den gängigen organischen Lösungsmitteln identische Löslichkeiten, so dass die Abtrennung einer der beiden Verbindungen bislang nicht erreicht werden konnte. Durch welche Prozesse es zur stöchiometrischen Bildung des $[\text{HNHC}^{\text{dipp}}]$ -Derivats kommt und wie die übrigen Anteile der Edukte abreagieren, konnte ebenfalls noch nicht aufgeklärt werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum des Extrakts zeigt für die Isopropylgruppe der NHC^{dipp} -Substituenten von **61** zwei Dubletts für die Methylreste bei 1.03 und 1.09 ppm und ein Septett bei 2.25 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$), das den CH-Gruppen zugeordnet werden kann. Ferner werden bei 7.30, 7.44 und 7.54 ppm die an den sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen von **61** gebundenen Protonen detektiert. Daneben wird für das $[\text{HNHC}^{\text{dipp}}]$ -Kation ein zweites Set entsprechender Signale beobachtet. Diese liegen im Falle der Isopropylgruppen bei 1.20, 1.26 und 2.41 ppm, während die Resonanzen der übrigen Protonen bei 7.47, 7.65, 7.91 und 9.39 ppm detektiert werden. Das Signal der Boranylgruppen von **61** kann hier nicht lokalisiert werden und auch das Dublett von Multipletts der PH_2 -Funktion wird teilweise von der Resonanz eines ^iPr -Restes überlagert.

Durch die Entkopplung vom ^{11}B -Kern kann im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum ein Multiplett für die BH_2 -Gruppe von **61** bei einer chemischen Verschiebung von 0.88 ppm detektiert werden und auch die P-gebundenen Wasserstoffatome zeigen im $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum bei 1.73 ppm ein Signal höherer Ordnung.

Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird ein breites Dublett mit einer $^1J_{\text{PB}}$ -Kopplungskonstante von 57 Hz detektiert (Abbildung 63, links unten). Durch die zusätzliche Kopplung mit den beiden Wasserstoffatomen wird für das Signal der Boranylgruppe im ^{11}B -NMR-Spektrum ein breites pseudo-Quartett beobachtet (Abbildung 63, links oben), da die

formale Aufspaltung in ein Dublett von Triplets infolge einer zunehmenden Verbreiterung nicht mehr aufgelöst wird.

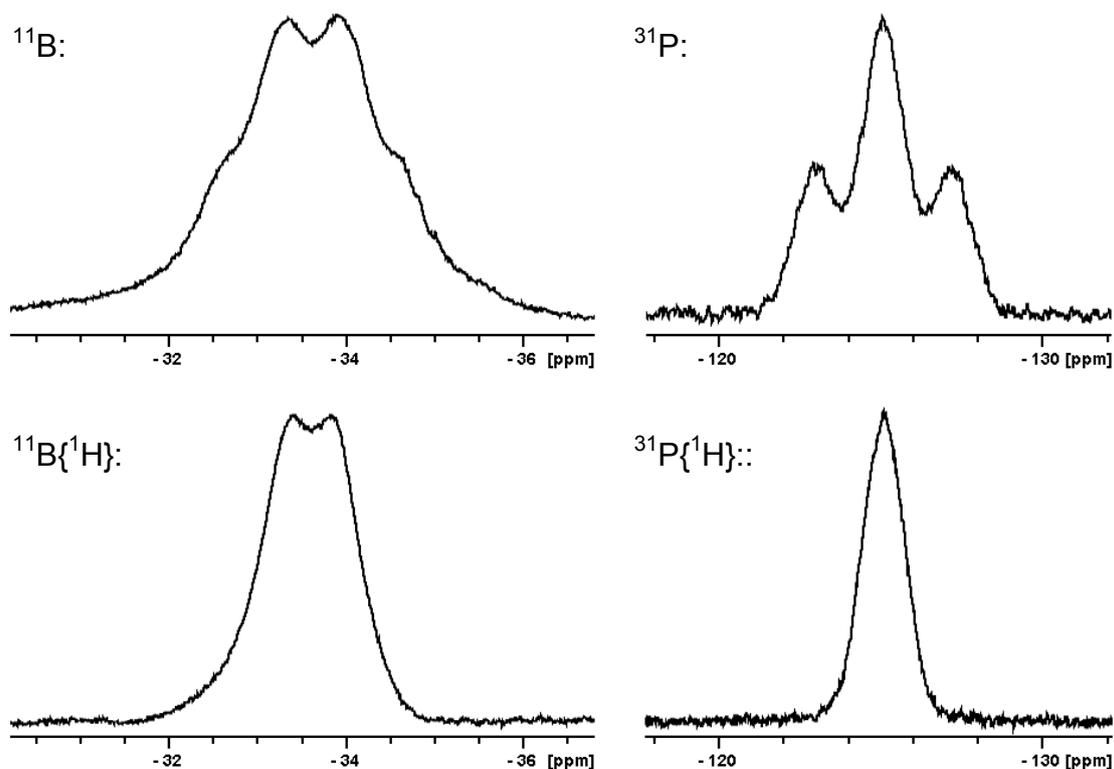


Abbildung 63: Die in den ^{11}B - (links) bzw. ^{31}P -NMR-Spektren detektierten Resonanzen von Verbindung **61** in CD_3CN bei 300 K (rechts).

Die PH_2 -Gruppe von **61** wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von -125.0 ppm detektiert, das trotz der Kopplung mit zwei ^{11}B -Kernen keine erkennbare Aufspaltung zeigt (Abbildung 63, rechts unten). Aufgrund der beiden am Phosphoratom gebundenen Wasserstoffsubstituenten spaltet die Resonanz im ^{31}P -NMR-Spektrum in ein breites Triplett mit einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von 339 Hz auf (Abbildung 63, rechts oben).

Durch die analog zur Darstellung des NMe_3 -substituierten Derivats **56** verwendete Methode bei der das NMe_3 -stabilisierte Phosphanlyboran **1** mit der entsprechenden IBH_2 -Spezies **23** zur Reaktion gebracht wird, kann auch das Phosphoniumiodid $[\text{NHC}^{\text{dipp}}\cdot\text{BH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}}][\text{I}]$ (**61**) dargestellt werden. Im Gegensatz zu **56** oder der durch NMe_3 und NHC^{dipp} abgesättigten Verbindung **59** kommt es hier zur Bildung annähernd stöchiometrischer Mengen eines Imidazolium-Salzes. Daraus folgt, dass

der Austausch der Lewis-Base des eingesetzten PH_2BH_2 -Derivats und der dadurch bewirkten Änderung der elektronischen Situation durchaus Einfluss auf die Reaktivität nimmt. Da die gebildeten Produkte in den gängigen organischen Lösungsmitteln identische Löslichkeiten aufweisen, sind weitere Untersuchungen nötig, um die Ursachen, die zur Bildung des unerwünschten Imidazolium-Salzes führen, zu ermitteln und damit eine Möglichkeit zur Isolation von **61** zu finden. Da auch bei der Synthese der ionischen Verbindung **51**, die ebenfalls das $[\text{NHC}^{\text{dipp}}\cdot\text{BH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}}]$ -Ion enthält, das $[\text{HNHC}^{\text{dipp}}]$ -Kation nachweisbar ist, kann möglicherweise auch ein Rückschluss auf die Bedingungen gezogen werden, durch die es zur Bildung des pentameren $[\text{B}_3\text{P}_3\text{H}_{11}(\text{BH}_2\text{PH}_2)_2]$ -Anions von **51** kommt.

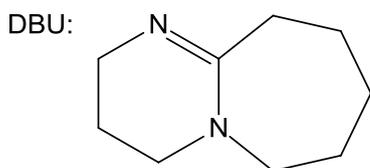
3.3.3 Das methylosubstituierte Phosphanylboran $\text{P}(\text{H})\text{MeBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**62**)

Die in den vorstehenden Kapiteln beschriebene Darstellung verschiedener Phosphonium-Verbindungen des Typs $[\text{RPH}_2\text{BH}_2\cdot\text{LB}][\text{I}]$ (R: Alkyl-, Boranylgruppe) kann zur Einführung eines weiteren Substituenten am Phosphoratom monomerer Phosphanylborane herangezogen werden. Um zu untersuchen, ob und wie die Reaktivität von Lewis-Base-stabilisierten PH_2BH_2 -Verbindungen durch die Substitution eines Wasserstoffatoms beeinflusst wird, ist jedoch die Abstraktion eines der beiden P-gebundenen Protonen nötig. Die generierten $\text{P}(\text{H})\text{RBH}_2\cdot\text{LB}$ -Derivate besitzen ein am Phosphoratom lokalisiertes freies Elektronenpaar, wodurch diese als Synthesebausteine oder Reaktanten in verschiedenen Reaktionen eingesetzt werden können. In den weiterführenden Untersuchungen wurde exemplarisch die Phosphonium-Verbindung $[\text{MePH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3][\text{I}]$ (**53**) betrachtet, da dessen deprotonierte Form **62** der NMe_3 -stabilisierten Stammverbindung **1** am meisten ähnelt.

3.3.3.1 Synthese von $\text{P}(\text{H})\text{MeBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**62**)

Zur Abspaltung eines H^+ -Ions von **53** muss ein Reagenz verwendet werden, das deutlich basischer ist als das entstehende Phosphanylboran **62** und zugleich ein

schlechtes Nukleophil darstellt, damit der Trimethylamin-Substituenten nicht von der Boranylgruppe verdrängt wird (vgl. Kapitel 3.2.5). Die Base 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) erfüllt beide Bedingungen, so dass nach der in Gleichung (64) gezeigten Reaktion **62** aus der ionischen Verbindung **53** gebildet wird.



Nach der tropfenweisen Zugabe einer Maßlösung von DBU in Diethylether (1.0 mol/L) zu einer Lösung von **53** in Acetonitril kann eine zunehmende Trübung beobachtet werden, die durch die Bildung des Salzes DBU·HI bedingt ist. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile am Vakuum kann Verbindung **62** mit Toluol vom erhaltenen Rückstand extrahiert werden. Durch vorsichtiges Trocknen bei reduziertem Druck wird eine klare, farblose Flüssigkeit erhalten, deren Hauptbestandteil das Phosphanylboran **62** ist. Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen können darin die NMe₃-stabilisierte Stammverbindung **1**, die zweifach methylysubstituierte Verbindung PMe₂BH₂·NMe₃ und aus P(H)MeBH₂-Einheiten aufgebaute Aggregate nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu den beiden Phosphanylboranen, die lediglich in Mengen von etwa 1 bis maximal 5% enthalten sind, nimmt der Anteil der oligomeren Spezies bei Raumtemperatur stetig zu. Die Reaktion kann alternativ in einer Suspension mit THF als Lösungsmittel oder mit der Base LiNⁱPr₂ (LDA), die bei –70 °C zugegeben wird, durchgeführt werden. Die Bildung oder die Anteile der gebildeten Verbindungen werden davon jedoch nicht beeinflusst. Die Abtrennung der Nebenprodukte ist durch Waschen der Flüssigkeit mit *n*-Hexan möglich, in dem jedoch auch **62** eine gewisse Löslichkeit aufweist. P(H)MeBH₂·NMe₃ liegt selbst bei –80 °C nicht als Feststoff, sondern als viskose Flüssigkeit vor und ist wie das Phosphanylboran **1** gut in polaren Lösungsmitteln wie Toluol oder Dichlormethan löslich. Die Reaktionslösung von **62** enthält nach der 16-stündigen Umsetzung bereits einen Anteil von mindestens 10% an oligomeren

Aggregaten, die durch die Dissoziation der NMe_3 -Gruppe gebildet werden. Um bei Raumtemperatur eine vergleichbare Menge an Polyphosphinoboran **3** aus **1** zu erzeugen, bedarf es mit geringstenfalls 8 Tagen mehr als der 10-fachen Zeitspanne (Kapitel 3.1.2.1). Das unterschiedliche thermische Verhalten der Phosphanylborane **1** und **62** bei Raumtemperatur ist augenscheinlich ein Resultat der veränderten elektronischen Struktur. Der verglichen mit Wasserstoff erhöhte sterische Anspruch des Methylsubstituenten sollte zu einer Aufweitung der Winkel am Phosphoratom führen. Für das freie Elektronenpaar resultiert daraus eine Zunahme des p-Charakters und damit der Lewis-Basizität. Infolge der besseren Überlappung mit dem Akzeptororbital am Boratom wird die B–N-Bindungsordnung verringert, was schließlich eine Verdrängung des Trimethylamins begünstigt.

Im ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **62** werden die CH_3 -Gruppen des Amin-Substituenten als Singulett und der Phosphan-Funktion als Dublett bei 1.93 bzw. 1.32 ppm ($^2J_{\text{PH}} = 7$ Hz) detektiert (Abbildung 64). Die Resonanz des phosphorgebundenen Protons zeigt bei 2.44 ppm die Aufspaltung in Dublett von Multipletts, während für die diastereotopen Wasserstoffatome am Boratom zwei breite Quartetts bei 2.43 bzw. 2.84 ppm beobachtet werden. Die Kopplungskonstanten betragen für die $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung 206 Hz und die $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungen 105 Hz und liegen damit in der selben Größenordnung wie die für **1** bestimmten Werte von 189 bzw. 106 Hz.^[58] In den $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ - und $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren von **62** kann zwar eine effektive Entkopplung der Resonanzen festgestellt werden, durch die immer noch vorhandene Verbreiterung und Überlagerung der Signale können jedoch keine zusätzlichen Informationen gewonnen werden (Abbildung 64).

Legende:

- ◇ P(CH₃) △ PH * THF
 □ N(CH₃)₃ ○ und ● BH₂

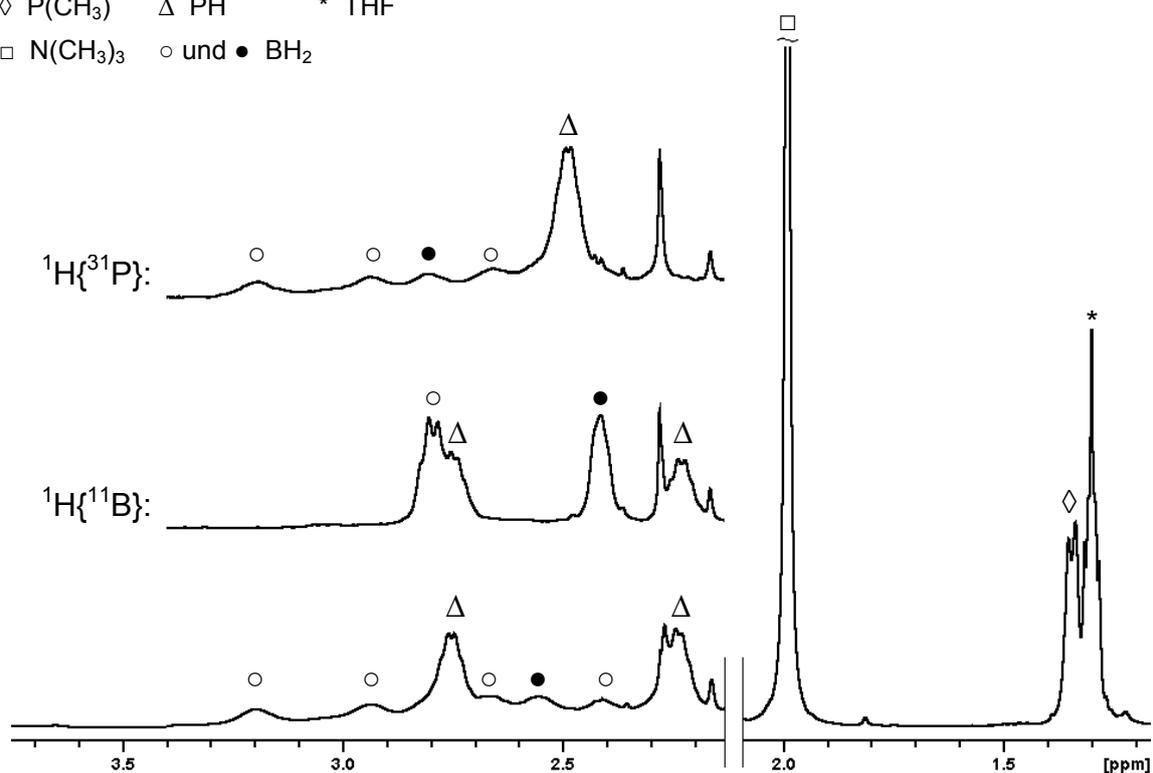


Abbildung 64: Ausschnitte aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **62** ($T = 300\text{ K}$; C_6D_6). Zur Verdeutlichung der sichtbaren Resonanzen der B- bzw. P-gebundenen Wasserstoffatome sind die entsprechenden Regionen des $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ - und $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrums eingefügt.

Die im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektierte Resonanz der Boranylgruppe von Verbindung **62** bei -3.3 ppm zeigt infolge der Kopplung zum ^{31}P -Kern die Aufspaltung in ein Dublett mit einer $^1J_{\text{PB}}$ -Kopplungskonstante von 48 Hz (Abbildung 65, links unten). Damit ist die Wechselwirkung zwischen den Elementen der 13. und 15. Gruppe deutlich größer als in der analogen H-substituierten Verbindung **1** ($^1J_{\text{PB}} = 31\text{ Hz}$) und unterstützt damit die Argumentation bezüglich dem Einfluss der Methylgruppe auf die elektronische Struktur bzw. die thermische Stabilität des Phosphanylborans **62**. Im protonengekoppelten ^{11}B -NMR-Spektrum wird ein Dublett von Triplets beobachtet, wobei die $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungskonstante mit 105 Hz dem ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmten Wert entspricht (Abbildung 65, links oben.)

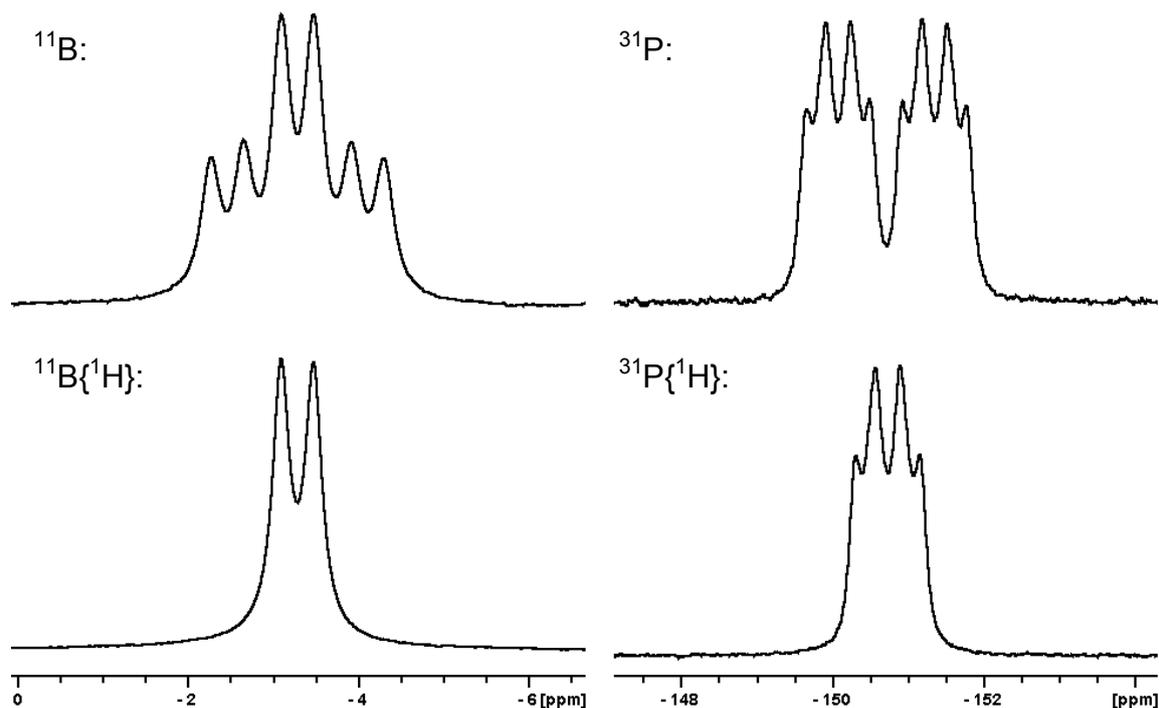


Abbildung 65: Ausschnitte aus den ^{11}B - (links) und ^{31}P -NMR-Spektren von **62** ($T = 300\text{ K}$; C_6D_6).

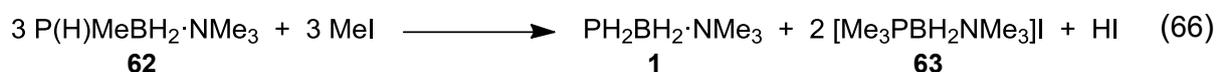
Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt für Verbindung **62** ein Signal bei -150.7 ppm , das durch die Wechselwirkung mit dem ^{11}B -Kern als Quartett ($^1J_{\text{PB}} = 48\text{ Hz}$) detektiert wird (Abbildung 65, rechts unten). Damit ist die Resonanz verglichen mit der der Verbindung **1** ($\delta = -215.5\text{ ppm}$) erwartungsgemäß zu tieferem Feld verschoben. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird für die Resonanz zusätzlich die Aufspaltung in ein Dublett mit einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von 206 Hz beobachtet (Abbildung 65, rechts oben).

Die Synthese des methylsubstituierten Phosphanylborans **62** in einer Säure-Base-Reaktion zwischen der Phosphoniumverbindung **53** und einer nicht nukleophilen Base wie DBU oder LDA bestätigt, dass eine Funktionalisierung der NMe_3 -stabilisierten Stammverbindung **1** möglich ist. Beide dazu benötigten Umsetzungen, die Alkylierung mit Iodalkan und Deprotonierung des ionischen Zwischenprodukts, erfordern keine außergewöhnlichen Bedingungen oder Verfahren und führen in guten bis fast quantitativen Ausbeuten zu den gewünschten Produkten. In Kombination mit der guten Darstellbarkeit von Phosphoniumderivaten des Typs $[\text{RPH}_2\text{BH}_2\cdot\text{LB}][\text{I}]$ (vgl. Kapitel 3.3.1 und 3.3.2) sollten auf diese Weise eine ganze Reihe neuer Phosphanylboran-Spezies zugänglich sein, deren Eigenschaften sich durch die Art

des eingeführten Substituenten variieren lassen. Dabei sollte es möglich sein, die Verfügbarkeit des Elektronenpaares am P-Atom durch sterische Effekte zu beeinflussen und auch die elektronische Struktur des Phosphanylboran-Grundgerüsts zu verändern.

3.3.3.2 Umsetzung von P(H)MeBH₂·NMe₃ (**62**) mit Mel

Motiviert durch die ausgezeichneten Ergebnisse der Umsetzungen von **1** mit diversen Alkyl- und Boranyl-Iodiden wurde versucht, durch die Reaktion des Phosphanylborans **62** mit Mel einen zweiten organischen Substituenten am Phosphoratom einzuführen (Gleichung (65)). Beim Einsatz equimolarer Mengen der Edukte kommt es interessanterweise zur Bildung des Phosphanylborans **1** und [Me₃PBH₂NMe₃][I] (**63**) in einem Verhältnis von 1:2 (Gleichung (66)).



Die nach angegebener Gleichung entstehende Säure HI, die eine Protonierung von **1** bewirken sollte, wird unter Umständen durch Reste der zur Darstellung von **62** verwendeten Base DBU gebunden.

Bei der Vereinigung einer Lösung des Phosphanylborans **62** in Toluol mit einer etherischen Maßlösung von Mel und Rühren bei -50 °C wird zunächst eine Trübung beobachtet. Wird das Gemisch nach 15 min auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 30 min gerührt, bildet sich ein weißer Feststoff. Nach Zentrifugieren und Abdekantieren der Lösung wird dieser in einer 2:1-Mischung aus THF und Acetonitril aufgenommen und mit *n*-Hexan überschichtet. Bei der Lagerung bei Raumtemperatur scheidet sich **63** als kristalliner Feststoff ab. Die Ausbeute der isolierten Verbindung liegt jedoch nur bei etwa 15%.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **63** zeigt die Resonanz der P-gebundenen Methylgruppen bei 1.53 ppm in Form eines Dubletts mit einer $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von 12 Hz. Das Signal der Boranylgruppe wird als breites Quartett bei 2.05 ppm detektiert, das teilweise von der Resonanz des Lösungsmittels CD_3CN überlagert wird. Die $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungskonstante kann jedoch bestimmt werden und liegt mit einem Wert von 107 Hz im erwarteten Bereich. Bei 2.79 ppm wird für das Amin NMe_3 ein Signal ohne erkennbare Aufspaltung beobachtet.

Im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 66) kommt es bei allen drei Resonanzen zumindest zu einer Verringerung der Linienbreite. Dadurch werden auch für die Wasserstoffatome der Lewis-Base NMe_3 ($^4J_{\text{PH}} = 1$ Hz) und der BH_2 -Brücke ($^2J_{\text{PH}} = 6$ Hz) Dubletts detektiert.

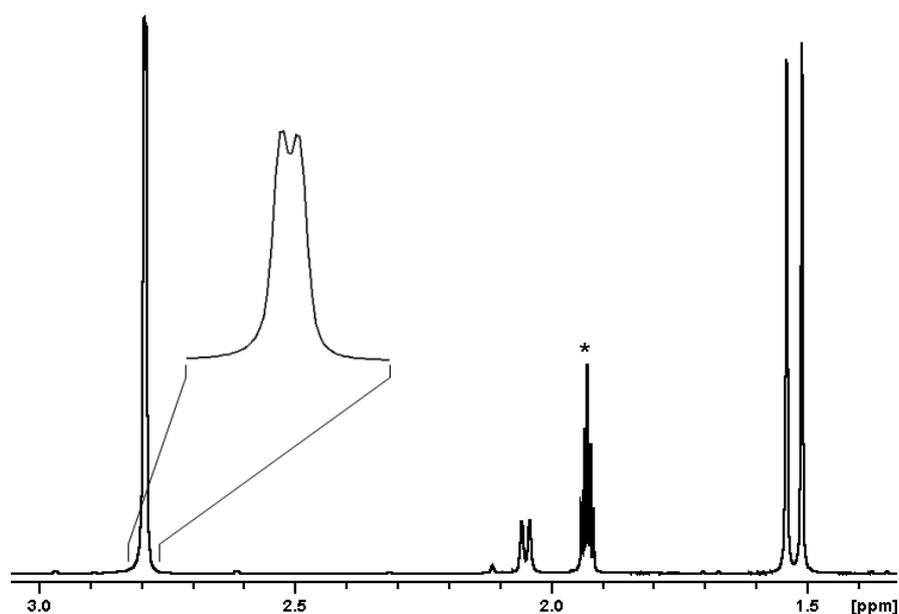


Abbildung 66: Ausschnitt aus dem $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum von **63** ($T = 300$ K; CD_3CN). Die Resonanz des Lösungsmittels CD_3CN ist mit * markiert.

Für Verbindung **63** wird im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Dublett mit einer $^1J_{\text{PB}}$ -Kopplungskonstante von 82 Hz bei einer chemischen Verschiebung von -8.2 ppm beobachtet (Abbildung 67, unten). Durch die Kopplung mit den beiden Wasserstoffsubstituenten wird im ^{11}B -NMR-Spektrum ein Dublett von Triplets detektiert ($^1J_{\text{BH}} = 107$ Hz) (Abbildung 67, oben).

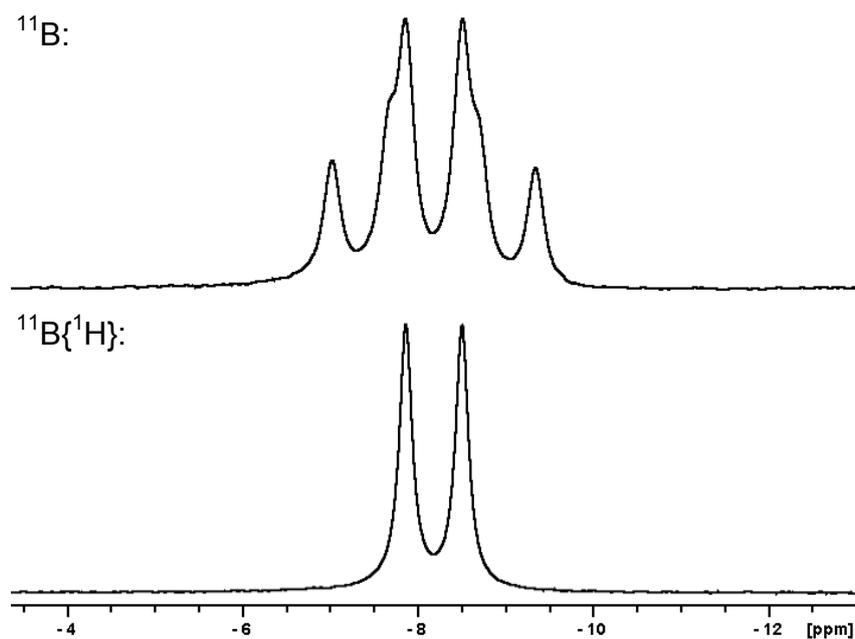


Abbildung 67: Ausschnitte aus dem $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - (unten) und ^{11}B -NMR-Spektrum von **63** ($T = 300\text{ K}$; CD_3CN).

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 68) ist die Resonanz der PMe_3 -Gruppe mit einer chemischen Verschiebung von -15.2 ppm im Vergleich zum analogen, monomethylierten Phosphonium-Derivat **53**, wie erwartet, zu tieferem Feld verschoben, lässt sich jedoch gut mit dem für das Lewis-Paar $\text{PMe}_3\cdot\text{BH}_2\text{Cl}$ bestimmten Wert von -11.1 ppm vergleichen.^[122] Die $^1J_{\text{PB}}$ -Kopplungskonstante entspricht mit 82 Hz dem in den ^{11}B -NMR-Spektren gefundenen Wert.

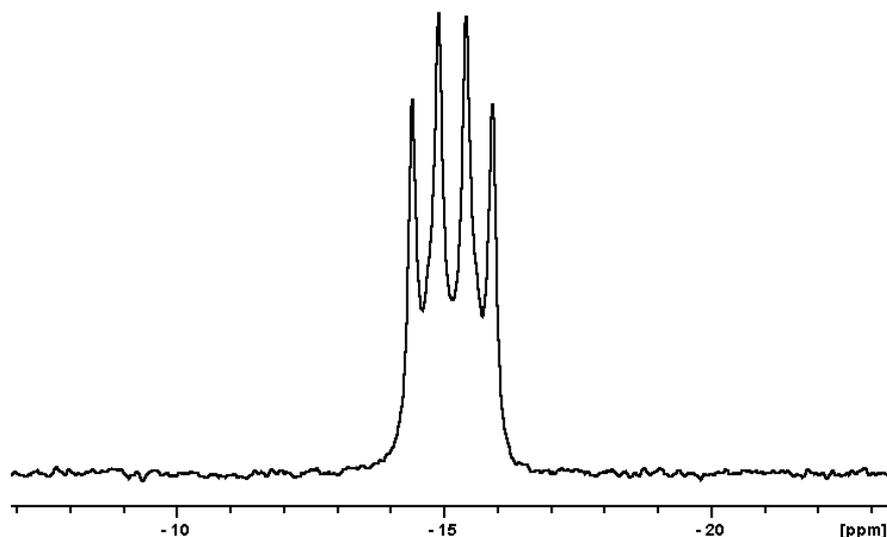


Abbildung 68: Ausschnitt aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **63** ($T = 300\text{ K}$; CD_3CN).

Die Molekülstruktur von 63

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von Verbindung **63** können durch Überschichten einer Lösung in einer 2:1-Mischung von THF und Acetonitril mit der doppelten Menge an *n*-Hexan erhalten werden. **63** kristallisiert dabei in der Raumgruppe $Pna2_1$ des orthorhombischen Kristallsystems mit zwei Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit. Abbildung 69 zeigt die Molekülstruktur des Kations von **63** im Festkörper, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 24 aufgeführt.

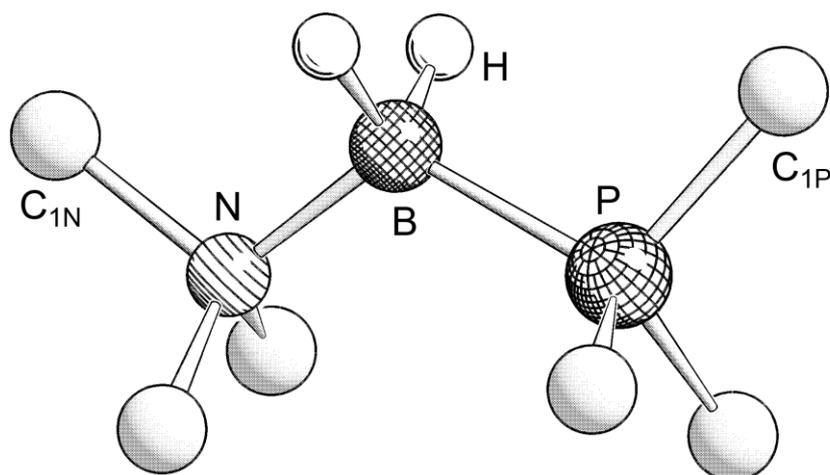


Abbildung 69: Molekülstruktur des Kations von **63** im Festkörper. Gezeigt ist eines der beiden in der asymmetrischen Einheit enthaltenen Kationen. Kohlenstoffgebundene H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Tabelle 24: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **63**.

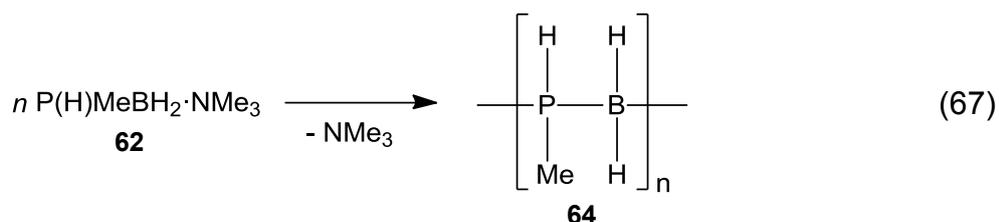
P–B	1.921(4), 1.916(4)	C _{1P} –P–B–N	8.3(2), 4.5(2)
B–N	1.597(4), 1.595(4)	C _{1N} –N–B–P	8.1(2), 6,1(2)
P–B–N	116.32(19), 116.1(2)		

Alle Nichtwasserstoffatome des Kations von Verbindung **63** sind verzerrt tetraedrisch umgeben, wobei die Substituenten eine gestaffelte Konformation zueinander einnehmen, so dass sich für die C_{1N}–N–B–P–C_{1P}-Kette eine Zickzack-Anordnung ergibt. Die P–B- und B–N-Bindungslängen sind mit ca. 1.92 und knapp 1.60 Å gut mit den für das einfach Me-substituierte Phosphonium-Derivat **53** (P–B: 1.943(4) Å; B–N: 1.586(4) Å) vergleichbar. Auch die P–B–N- (116.32(19)°, 116.1(2)°) und Torsionswinkel (4.5(2)–8.3(2)°) von **63** liegen im selben Bereich wie bei **53** (116.7(2)° bzw. 8.7°). Die P–C-Bindungen sind mit 1.745(5) bis 1.792(3) Å im Vergleich zu anderen Einfachbindungen in Alkylphosphonium-Derivaten teilweise etwas verkürzt.^[120] Die N–C-Abstände variieren mit 1.445(4) bis 1.603(4) Å um mehr als 0.15 Å und sind damit zum Teil länger als eine typische σ-Bindung.^[120]

Obwohl eine gewisse Mengen an DBU vermutlich zur Darstellung des Phosphonium-Derivats **63** benötigt wird, zeigt das ebenfalls gebildete Phosphanylboran **1** eindeutig, dass es während der Reaktion sowohl zu einer Übertragung von Protonen als auch von Methylgruppen zwischen den verschiedenen Phosphanylboran- und Phosphonium-Spezies kommen muss. Hier kann auch ein unterschiedliches Reaktionsverhalten der beiden Phosphanylborane **1** und **62** festgestellt werden. In Lösungen die neben **1** das Iodalkan Mel und die Base DBU enthalten, reagieren letztere zum Salz DBU·Mel (Abschnitt 3.3.1) während **1** nicht an der Reaktion beteiligt ist. Im Gegensatz dazu muss das Me-substituierte Phosphanylboran **62** im ersten Schritt mit Mel das Phosphoniumiodid $[P(H)Me_2BH_2NMe_3][I]$ bilden, um schließlich Verbindung **63** zu erhalten. Daraus ergibt sich für **62** eine höhere Reaktivität gegenüber Iodmethan als für dessen ausschließlich H-substituiertes Analogon **1**.

3.3.3.3 Die thermische Polymerisation von **62** in Lösung

Die relativ zu $PH_2BH_2 \cdot NMe_3$ (**1**) erhöhte Tendenz des methylsubstituierten Phosphanylborans **62** zur Abspaltung der Lewis-Base und damit verbundenen Aggregation (Kapitel 3.3.3.1) prädestiniert dessen Verwendung als Ausgangssubstanz zur Herstellung von Polyphosphinoboranen $[P(H)Me-BH_2]_n$ (**64**, Gleichung (67)). Dabei sollte sich durch die organischen Reste am Phosphoratom auch die Löslichkeit der entstehenden Verbindungen im Vergleich zu den ausschließlich wasserstoffsubstituierten Aggregaten (vgl. Abschnitt 3.1.2) deutlich erhöhen. Dadurch sollte eine einfachere Auftrennung der gebildeten Produkte möglich sein, ebenso wie analytische Untersuchungen in Lösung.



Die größere Neigung zur Bildung von aggregierten Verbindungen von **62** gegenüber **1** kann auch in Lösung bei leicht erhöhten Temperaturen festgestellt werden. So liegt der Umsatz nach der Behandlung von **1** bei 60 °C für 18 h bei maximal 5% (Abschnitt 3.1.2.2), während die Bildung des Polyphosphinoborans **64** bei 50 °C nach einer Reaktionsdauer von 20 h nahezu abgeschlossen ist. Bei dieser Reaktion in Toluol ist nach ca. 5 h eine leichte Trübung der Lösung zu beobachten, die während der nächsten 15 h nicht merklich zunimmt.

Im ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung werden die Methylsubstituenten von **64** bei einer chemischen Verschiebung von 1.17 ppm als verbreiterte Resonanz detektiert (Abbildung 70). Die phosphorgebundenen H-Atome zeigen die Aufspaltung in ein breites Dublett mit einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von 338 Hz, das bei 3.97 ppm beobachtet werden kann. Die Signale der BH_2 -Gruppen werden wohl im Bereich von etwa 1.0 bis 2.5 ppm detektiert, wobei eine genauere Auswertung infolge der Verbreiterung und Überlagerung der Resonanzen untereinander und sowohl mit der Methylgruppe von **64** selbst als auch des Lösungsmittels Toluol nicht möglich ist. Um 2.60 ppm werden mindestens zwei Signale detektiert, die sich überlagern und vermutlich verschiedenen mit NMe_3 abgesättigten Verbindungen zuzuordnen sind. Bei diesen handelt es sich primär um lineare Oligomere bzw. Polymere und das monomere Edukt **62**.

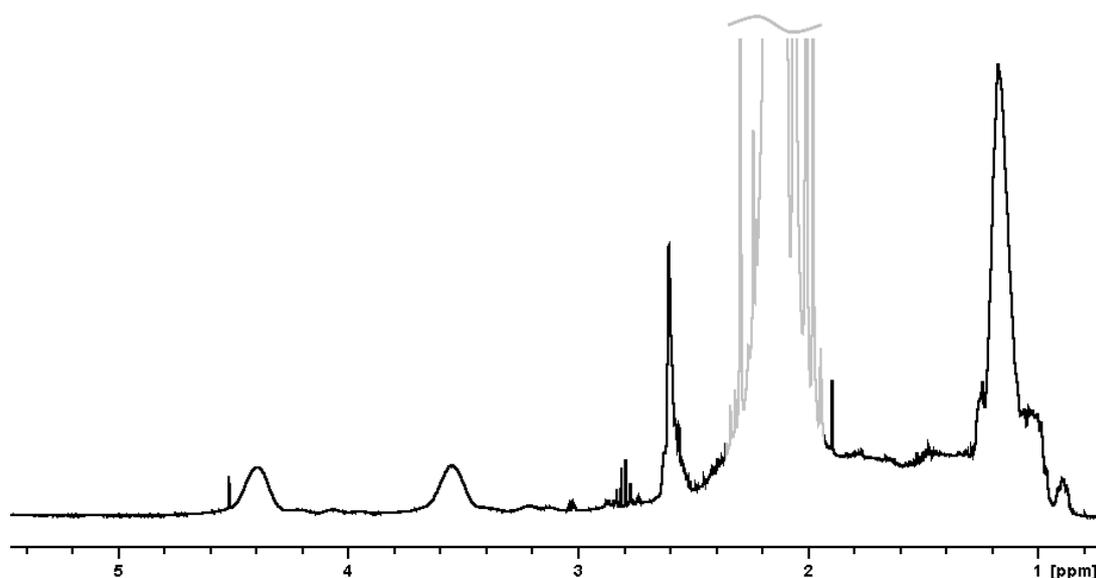


Abbildung 70: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach der Thermolyse des Phosphanylborans **62** für 20 h bei 50 °C. Die Resonanz des Lösungsmittels Toluol ist aufgehellt.

Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt wie erwartet mehrere Signale, wobei die Boranylgruppen in den Ketten der Aggregate **64** im Bereich von ca. -30.0 bis knapp -40.0 ppm detektiert werden (Abbildung 71, unten). Infolge der ausgeprägten Überlagerung können wie schon beim ausschließlich wasserstoffsubstituierten Polymer **3** keine genaueren Daten erhalten werden. Der Anteil an der Summe der Integrale liegt für diese bei etwa 90% und steht damit in einem Verhältnis von ca. 50:1 mit der Resonanz der $\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ -Endgruppen bei -4.2 ppm. Diese werden in Form eines Dubletts beobachtet, wobei die $^1J_{\text{PB}}$ -Kopplungskonstante mit 84 Hz deutlich größer ist als beim Dublett der nicht umgesetzten Reste von **62** ($^1J_{\text{PB}} = 47$ Hz), die bei -2.86 ppm detektiert werden und mit nur 3% zum Gesamtintegral beitragen. Der verbleibende Anteil von etwa 7% entfällt auf mehrere Signale im Bereich von 6.0 bis 10.0 ppm, die keiner Verbindung zugeordnet werden können und sich so überlagern, dass eine Auswertung nicht möglich ist, wobei auch hier zumindest teilweise eine deutliche Verbreiterung der Resonanzen beobachtet wird.

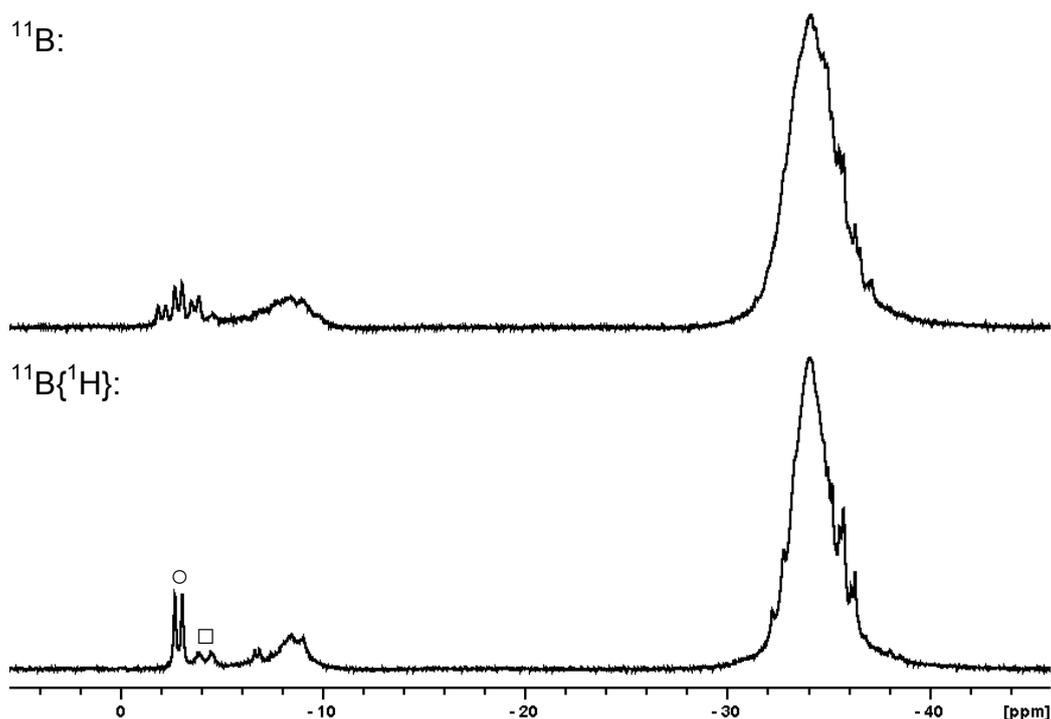


Abbildung 71: Ausschnitte aus dem $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - (unten) und ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Polymerisation von **62** bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ nach 20 h (oben). Die Resonanz der $\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ -Endgruppe von **64** ist mit \square , die des Edukts **62** mit \circ gekennzeichnet.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird das Signal von **62** bei -2.86 ppm als Dublett von Triplett detektiert, während bei den anderen Resonanzen nur eine Zunahme der Linienbreite beobachtet werden kann (Abbildung 71, oben).

Die $\text{P}(\text{H})\text{Me}$ -Gruppen in den Ketten von **64** werden im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei -75.7 ppm und -72.6 ppm in Form breiter Signale ohne erkennbare Aufspaltung detektiert (Abbildung 72, unten). Für die Endgruppen von **64** und Reste des Edukts **62** wird bei -150.9 ppm eine überlagerte Resonanz beobachtet, die eine Quartett-Aufspaltung zeigt ($^1J_{\text{PB}} = 45\text{ Hz}$). Diese steht im Verhältnis von 1:40 zu den Resonanzen der kettenaufbauenden Phosphoratome und hat gemeinsam mit diesen einen Anteil von knapp 90% an der Summe der Integrale. Daneben finden sich bei -54.8 , -67.0 , -109.0 und -116.9 ppm Signale, die mit jeweils etwa 1% nur von in Spuren gebildeten Verbindungen hervorgerufen werden, deren Verbreiterung jedoch auf P-B -Bindungen schließen lässt. Auch die Resonanz bei -86.9 ppm zeigt diese Verbreiterung und trägt mit 6% zum Gesamtintegral bei. Das Signal bei -161.2 ppm weist im Vergleich zu dem übrigen eine sehr geringe Linienbreite auf und ist der

Verbindung MePH_2 zuzuordnen. Die Entstehung von freiem Methylphosphan könnte dabei ein erster Hinweis auf einen Mechanismus sein, durch den die bereits erwähnte Freisetzung von Wasserstoff und damit verbundene Quervernetzung bei der Polymerisation des Phosphanylborans **1** plausibel erklärt werden kann (vgl. Abschnitt 3.1.2)

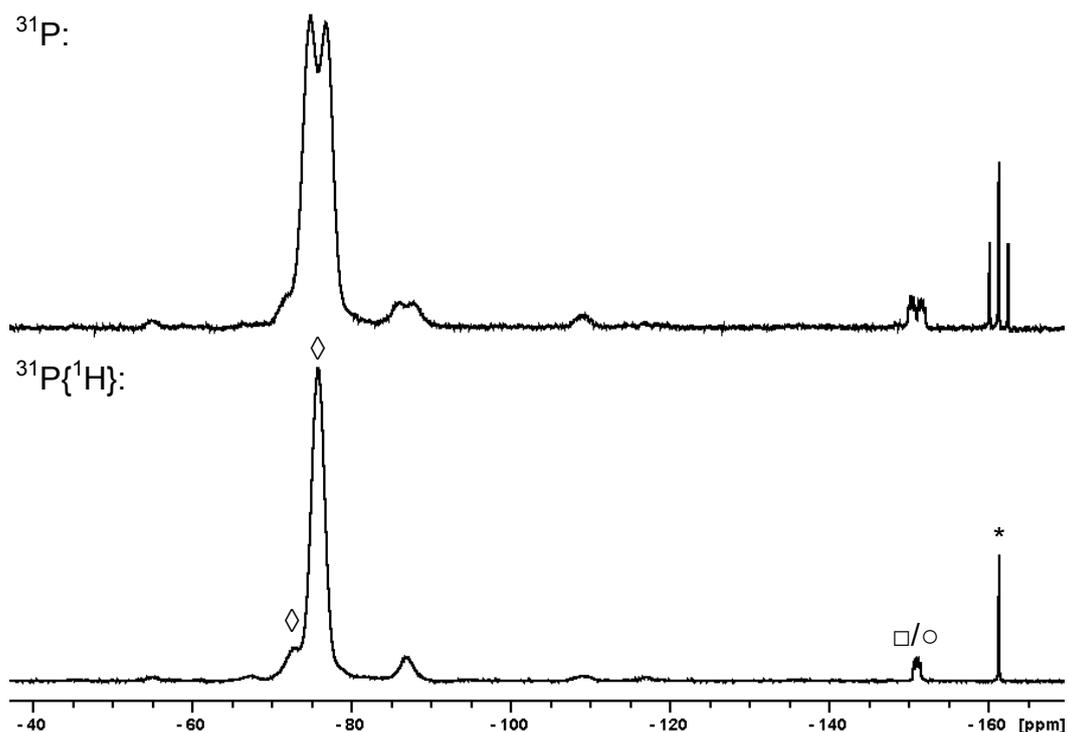


Abbildung 72: Ausschnitte aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (unten) und ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Polymerisation von **62** nach 20 h bei 50 °C. Markiert sind die Resonanzen der P(H)Me-Gruppen in den Ketten (◇) und der Endgruppe von **64** (□), sowie des Edukts **62** (○) bzw. von MePH_2 (*).

Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird für die Signale bei -75.7 und -86.9 die Aufspaltung in Dubletts beobachtet, wobei der Wert der $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten der beiden erstgenannten mit 338 Hz identisch ist. Die Beträge der entsprechenden Kopplungen der zu höherem Feld verschobenen Resonanzen der P(H)Me-Endgruppen und des Methylphosphans sind mit 196 bzw. 190 Hz deutlich kleiner, während für die übrigen Signale keine Kopplungen bestimmbar sind.

Um eine Auftrennung der Verbindungen zu erreichen, wurde zunächst das Lösungsmittel am Vakuum entfernt, wobei ein farbloser, öliges Rückstand erhalten

wird. Dieser wurde mit THF extrahiert und in das 20-fachen Volumen *n*-Hexan gegeben, wobei es zur Ausbildung zweier flüssiger Phasen kommt. Bei der unteren, nicht mit den Lösungsmitteln mischbaren Fraktion handelt es sich um ein farbloses Öl (Fraktion 1), das zunächst klar ist. Bei Raumtemperatur kann jedoch innerhalb weniger Minuten eine Trübung beobachtet werden, was darauf schließen lässt, dass die enthaltenen Verbindungen entweder weiterreagieren oder agglomerieren. Werden von der abdekantierten oberen Phase die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, wird ein dünnflüssiges Öl (Fraktion 2) erhalten, aus dem sich rasch eine farblose, dickflüssige Suspension abscheidet (Fraktion 3). Die NMR- und massenspektroskopischen Untersuchungen der separierten Extrakte zeigen, dass in allen drei aggregierte Verbindungen enthalten sind, die aus P(H)MeBH₂-Einheiten aufgebaut sind. Aufgrund der verschiedenen Anteile an Verunreinigungen in den Fraktionen 2 und 3 und den relativ geringen Mengen anfallenden Materials werden im Folgenden nur die Ergebnisse der Untersuchungen der unlöslichen, öligen Phase (Fraktion 1) vorgestellt, die in Zusammenarbeit mit der Gruppe um *I. Manners* durchgeführt wurden.

Das von Fraktion 1 aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum zeigt für Verbindung **64** drei verbreiterte Resonanzen, wobei die Methylsubstituenten bei 1.14 ppm, die P-gebundenen Wasserstoffe als Dublett bei 3.96 ppm (¹J_{PH} = 339 Hz) und die Boranylgruppen bei etwa 1.5 ppm detektiert werden (Abbildung 73) und mit den im ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung bestimmten Werten gut übereinstimmen.

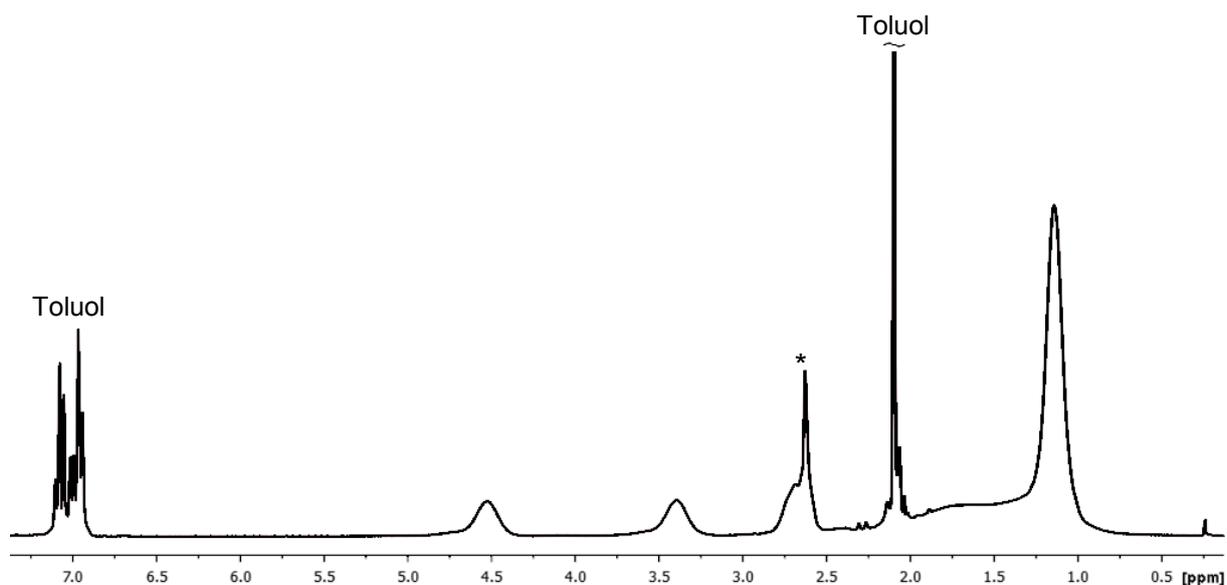


Abbildung 73: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **64** in Fraktion 1 ($T = 295\text{ K}$; d_8 -Toluol). Verunreinigungen sind mit * markiert.

Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden neben den breiten Signalen des Polyphosphinoborans **64** bei -34.7 ppm und ca. -8 ppm , das prinzipiell vorhandenen $\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ -Endgruppen zugeordnet werden kann, keine Resonanzen für nicht umgesetztes Phosphanylboran **62** detektiert (Abbildung 74). Infolge der großen Breite des zu tieferem Feld verschobenen Signals, dessen nicht definierbarer Aufspaltung und der Abwesenheit einer zugehörigen Resonanz in den ^{31}P -NMR-Spektren macht eine eindeutige Zuweisung zu einer Gruppe oder Verbindung jedoch unmöglich. Insgesamt spricht dies für die Bildung von cyclischen Oligomeren bzw. linearen Aggregaten, deren Aggregationsgrad n wohl deutlich über 10 liegt.

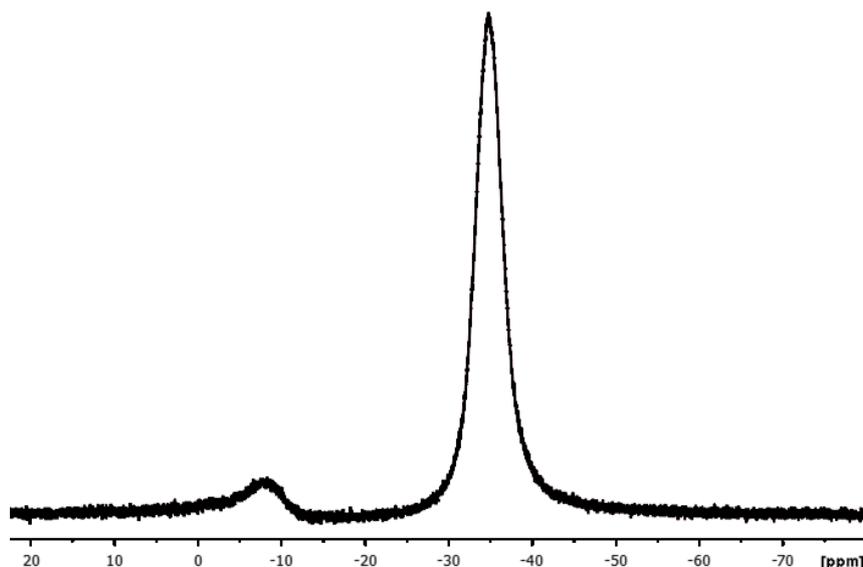


Abbildung 74: Ausschnitt aus dem $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **64** in Fraktion 1 (T = 295 K; d_8 -Toluol).

In den ^{31}P -NMR-Spektren werden keine Resonanzen des Edukts **62** oder von Endgruppen beobachtet (Abbildung 75). Stattdessen werden im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei -76.0 und -87.4 ppm zwei breite Signale detektiert, die im ^{31}P -NMR-Spektrum beide die Aufspaltung in ein Dublett zeigen. Die $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante der zu tieferem Feld verschobenen Resonanz von **62** beträgt 337 Hz, während die des Signals bei -87.4 ppm, das keiner Gruppe oder Verbindung zugeordnet werden kann, infolge der Verbreiterung nicht genau bestimmbar ist, jedoch mit ca. 340 Hz im selben Bereich liegt.

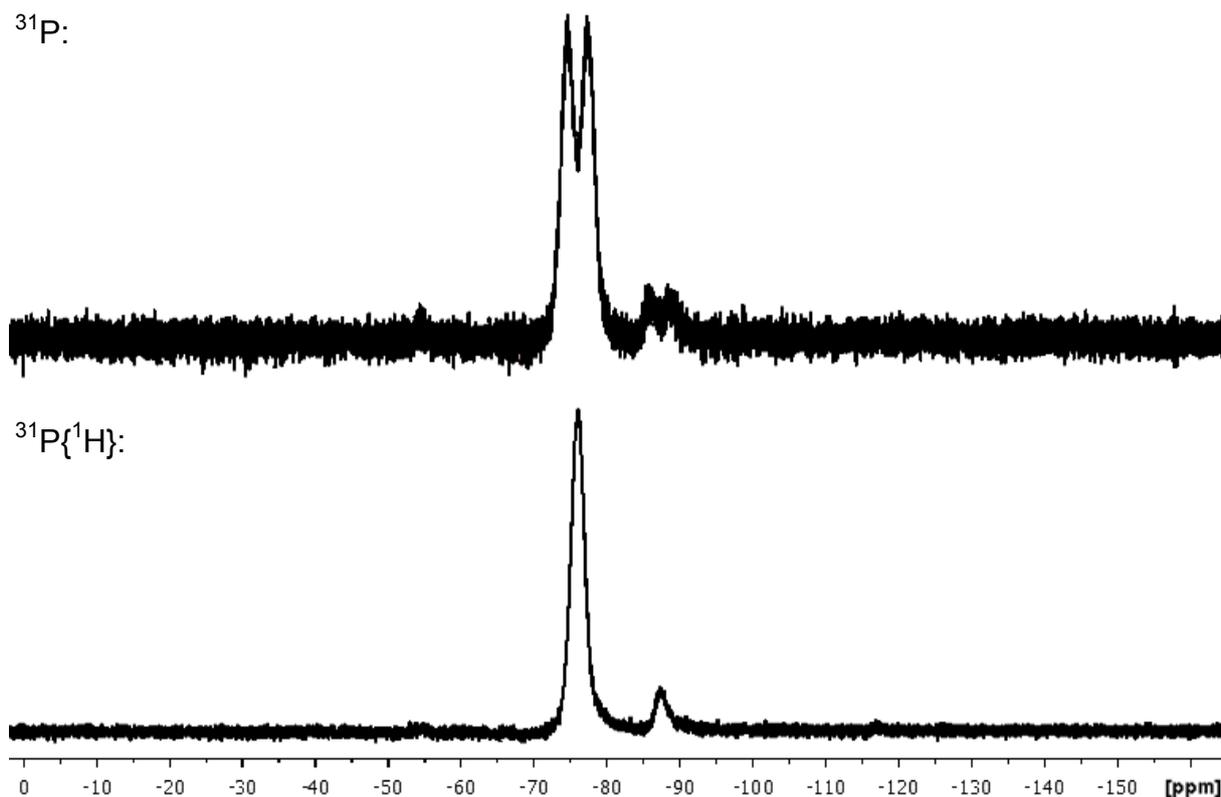


Abbildung 75: Ausschnitte aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (unten) und ^{31}P -NMR-Spektrum von Verbindung **64** in Fraktion 1 ($T = 295\text{ K}$; d_8 -Toluol).

Zur Klärung des Aggregationsgrades n wurden ESI-massenspektroskopische Untersuchungen durchgeführt. In diesen werden im m/z -Bereich von ca. 300 bis 2600 Da ganze Serien an Peaks detektiert, die mit einer Differenz von jeweils 60 Da aus etwa 3 bis 40 P(H)MeBH_2 -Einheit ($m/z = 59.84\text{ Da}$) aufgebaut sind und sich in der Art ihrer Addukte mit der Lewis-Base NMe_3 bzw. dem Lösungsmittel THF unterscheiden (Abbildung 76). Dabei sind die Addukte mit einem Trimethylamin- (\circ), einem Trimethylamin- und einem THF- bzw. nur einem THF- (Δ) und zwei THF-Molekülen (\diamond) nachweisbar. Für die mit \square markierten Peaks können keine aus den vorhandenen Molekülen zusammengesetzte Addukte formuliert werden, so dass diese Serie möglicherweise durch eine Umwandlung einer der anderen Reihen infolge der bei der Messung herrschenden Bedingungen gebildet wird.

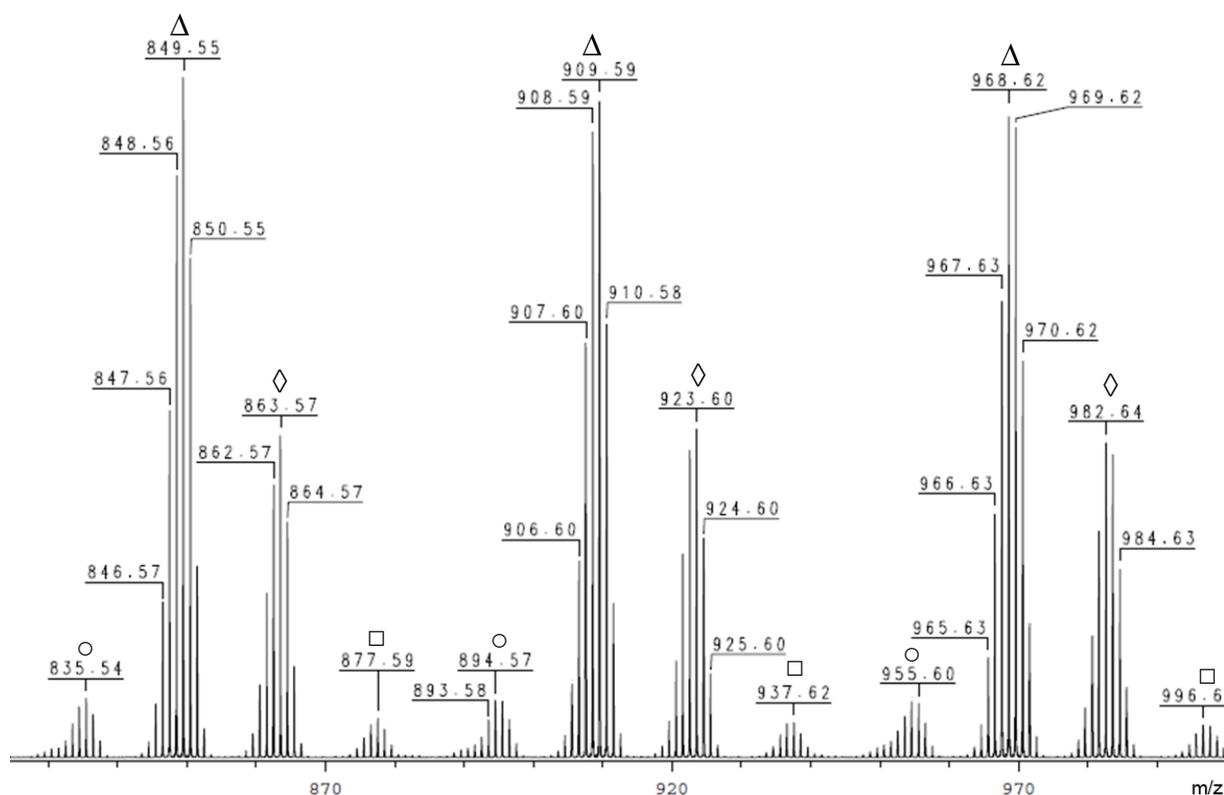


Abbildung 76: Ausschnitt aus dem ESI-MS von Fraktion 1 im positiven Modus. Gleiche Symbole markieren Peaks von Ionen, die sich um jeweils eine $P(H)MeBH_2$ -Einheit unterscheiden.

Damit handelt es sich wie beim Polyphosphinoboran **3** auch hier eher um Oligomere als um Polymere, allerdings konnten durch den Einsatz des methylsubstituierten Phosphanylborans **62** als Ausgangsmaterial Aggregate mit einem Assoziationsgrad n von über 40 nachgewiesen werden (vgl. $n(\mathbf{3}) \leq 10$; Kapitel 3.1.2).

Eine Molmassenbestimmung mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) wurde sowohl in verschiedenen Lösungsmitteln als auch Konzentrationen durchgeführt, infolge der Polydispersität der in den Proben enthaltenen Aggregate blieben diese jedoch ergebnislos. Nach dem Erhitzen einer Toluol-Lösung von **64** mit einer Konzentration von 1 mg/mL für 10 min auf 80 °C und Tempern bei 25 °C für die gleiche Zeitspanne kann ein mittlerer hydrodynamischer Radius von 660 nm ermittelt werden. Dies zeigt, dass in der Lösung zwar Polymerpartikel enthalten sind, das verwendete Toluol jedoch kein hinreichend gutes Solvens darstellt.

Wird das Phosphanylboran **62** in einer DBU-Lösung ($c \approx 3.7$ mol/L) für 3 Tage auf 50 °C erwärmt, wird eine klare, hellgelbe Lösung erhalten. Durch Destillation bei

50 °C am Vakuum wird ein zähflüssiger Rückstand erhalten. Die durchgeführten NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass dieser neben dem Polyphosphinoboran **64** Reste des Solvens sowie weitere Verunreinigungen enthält, weshalb diesbezüglich keine genaueren Untersuchungen angestellt wurden.

Das abgetrennte Destillat besteht zum größten Teil aus dem Lösungsmittel, enthält jedoch auch phosphor- und borhaltige Verbindungen.

Aus dem ^1H -NMR-Spektrum können infolge des hohen Gehalts an DBU kaum Informationen über andere Verbindungen erhalten werden. Allerdings werden bei 0.92 und 1.01 ppm breite Resonanzen beobachtet, die aufgrund ihres Signalmusters und der chemischen Verschiebung phosphorgebundenen Methylgruppen zugeordnet werden können.

Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird neben einer Verunreinigung durch eine nicht identifizierbare Substanz bei -33.8 ppm die Überlagerung zweier Triplets beobachtet (Abbildung 77, links unten). Mit chemischen Verschiebungen von -35.5 bzw. -35.7 ppm liegen diese im Bereich aggregierter Verbindungen, weisen jedoch eine mit dem Polyphosphinoboran **64** verglichen geringe Linienbreite auf. Die $^1J_{\text{PB}}$ -Kopplungskonstanten liegen für beide bei etwa 70 Hz. Eine Bestimmung der Aufspaltungsmuster und der $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungskonstanten im ^{11}B -NMR-Spektrum wird durch die Überlagerung der Resonanzen erschwert (Abbildung 77, links oben). Nur für das zu höherem Feld verschobene Signal ist die zusätzliche Aufspaltung in ein Triplett ($^1J_{\text{BH}} \approx 100$ Hz) sichtbar.

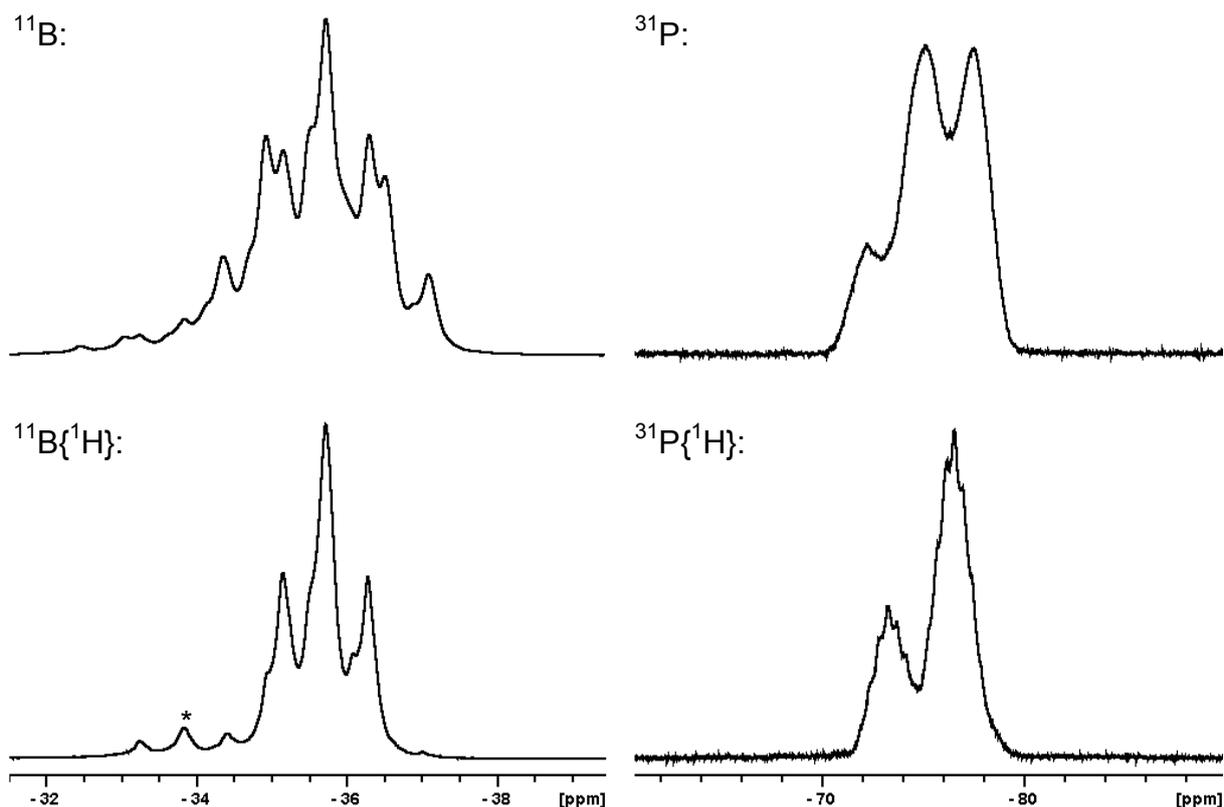


Abbildung 77: Ausschnitte aus den ^{11}B - (links) und ^{31}P -NMR-Spektren der durch Destillation erhaltenen Fraktion in C_6D_6 bei 300 K (rechts).

Die im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei -73.3 ppm und -76.6 ppm beobachteten Resonanzen sind durch die Kopplung mit jeweils zwei ^{11}B -Kernen verbreitert, wobei die Aufspaltung in Septetts noch erkennbar ist (Abbildung 77, rechts unten). Die $^1J_{\text{PB}}$ -Kopplungskonstanten liegen mit ca. 70 Hz im selben Bereich wie die ^{11}B -NMR-spektroskopisch bestimmten Werte. Beide werden im ^{31}P -NMR-Spektrum in Form breiter Dubletts detektiert, die sich gegenseitig überlagern, womit für die $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungen kein genauer Betrag ermittelt werden kann. Da diese über 350 Hz liegen, kann angenommen werden, dass es sich um aggregierte Verbindungen handelt.

Die chemischen Verschiebungen und Kopplungen der in den ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Spektren detektierten Signale lassen vermuten, dass es sich bei den enthaltenen Aggregaten möglicherweise um cyclische Oligomere handelt. Gestützt wird diese Hypothese durch die vergleichsweise geringe Breite der Resonanzen. Darüber hinaus können keine Hinweise auf vorhandene Endgruppen gefunden werden.

Im EI-Massenspektrum dieser Fraktion sind die drei intensivsten Peaks bei den m/z-Verhältnissen 152.2, 177.1 und 236.2 Da lokalisiert, wobei ersterer dem Molekülionenpeak des Lösungsmittels entspricht. Die beiden anderen können dem Trimer *cyclo*-(P(H)MeBH₂)₃ (M⁺ = 179.01 Da) und Tetramer *cyclo*-(P(H)MeBH₂)₄ (M⁺ = 238.12 Da) zugewiesen werden. Die Oligomere spalten bei den während der Messung herrschenden Bedingungen Wasserstoffatome ab, wodurch die Isotopenmuster nicht bestimmbar sind. Die Aufnahme hochaufgelöster HR-EI-Massenspektren weist deutlich auf die Anwesenheit der cyclischen Oligomere hin, obwohl beide äußerst flüchtig sind.

Durch die Verwendung des monomethylierten Phosphanylborans **62** in der thermischen Polymerisation konnte gezeigt werden, dass dieses als Einkomponentenvorstufe geeignet ist. Damit gelangen erstmals die Darstellung und der spektroskopische Nachweis von löslichen Polyphosphinoboranen mit mehr als 40 Wiederholungseinheiten durch thermisch induzierte Abspaltung der Lewis-Base. Ferner konnten im Rahmen der Untersuchungen die Oligomere *cyclo*-(P(H)MeBH₂)_n (n = 3, 4) spektroskopisch charakterisiert werden. Zusammenfassend ist zu sagen, dass die einfach darzustellenden substituierten Phosphonium-Verbindungen des Typs [RPH₂BH₂NMe₃][I] prinzipiell einen Zugang zu monomeren Phosphanylboranen P(H)RBH₂·NMe₃ ermöglichen, die wiederum als Synthesebausteine zur Herstellung von löslichen Oligomeren und Polymeren eingesetzt werden können.

4 Experimentelles

4.1 Allgemeines

4.1.1 Arbeitstechnik

Alle nachfolgend beschriebenen Arbeitsschritte wurden mit Standard-Schlenktechniken an einer Vakuumapparatur unter Argon-Schutzgasatmosphäre oder in einer Handschuhbox unter Argonatmosphäre durchgeführt. Durch Überleiten über einen Kupferkatalysator wurde das Inertgas von Sauerstoffspuren befreit, durch Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure sowie durch Überleiten über ein P₄O₁₀/Bimsstein-Granulat wurden Feuchtigkeitsspuren entfernt. Sämtliche Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und unmittelbar vor der Anwendung destilliert.

4.1.2 Charakterisierungsmethoden

Die Aufnahmen der Kernresonanzspektren erfolgte an den Geräten Avance 300 (¹H: 300.132 MHz; ³¹P: 121.495 MHz; ¹³C: 75.468 MHz) und Avance 400 (¹H: 400.130 MHz; ³¹P: 161.976 MHz; ¹¹B: 128.378 MHz; ¹³C: 100.613 MHz) der Firma Bruker. Die chemischen Verschiebungen δ sind in *parts per million* (ppm), Kopplungskonstanten J ohne Berücksichtigung der absoluten Vorzeichen in Hertz (Hz) angegeben. Als Referenzsubstanzen wurden Tetramethylsilan (¹H, ¹³C), 85%ige H₃PO₄ (³¹P) und BF₃*Et₂O (¹¹B) in Form externer Standards verwendet. Sofern erforderlich erfolgte die Zuordnung der ¹H- und ¹³C-NMR-Signale über COSY-, HSQC- und HMBC-Spektren. Für die Auswertung und grafische Darstellung der NMR-Spektren wurde das Programm *TopSpin 3.1* von Bruker verwendet.

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte in der massenspektrometrischen Abteilung der Universität Regensburg mit den Spektrometern ThermoQuest Finnigan TSQ 7000 (ESI), Finnigan MAT SSQ 710 A (EI) und Finnigan MAT 95 (LIFD).

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem VARIAN FTS-800 FT-IR-Spektrometer. Die Substanzen wurden dabei entweder als KBr-Verreibungen in Form von Presslingen oder Lösungen in NaCl-Küvetten eingesetzt.

Die in Zusammenarbeit mit der Gruppe um *I. Manners* in Bristol aufgenommenen Kernresonanzspektren erfolgten an einem Jeol ECS-300 (^1H : 299.945 MHz; ^{31}P : 121.420 MHz; ^{11}B : 96.234 MHz) und der ESI-Massenspektren mit einem Bruker Daltonics Apex IV FT-ICR. Die thermogravimetrischen Analysen wurden mit einem Q500 V6.7 Build203 der Firma TA-Instruments durchgeführt. Die Aufnahmen der IR-Spektren erfolgten mit einem Perkin-Elmer FT-IR-Spektrometer. Für die Größenausschluss-Chromatographie wurde ein Viskotek VE 2001 GPC genutzt, die Messungen zur dynamischen Lichtstreuung erfolgten auf einem Malven Instruments Zetasizer Nano S mit 5mW He-Ne-Laser (633 nm).

4.2 Ausgangssubstanzen

Die Substanzen Imd^{DiMe} ,^[123] NHC^{Me} ,^[98] NHC^{dipp} , $\text{Cl}_2\text{NHC}^{\text{dipp}}$,^[99] NHC^{DiPr} , $\text{BenzNHC}^{\text{DiPr}}$,^[100] $\text{BH}_3\cdot\text{N}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3$,^[88] $(\text{BH}_3)_2\cdot\text{DABCO}$,^[124] $\text{IBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{DiMe}}$,^[125] NaPH_2 ,^[126] $\text{KP}(\text{SiMe}_3)_2$ ^[127] wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert.

Die Synthesen der Boran-Addukte $\text{BH}_3\cdot\text{LB}$ ($\text{LB} = \text{NHC}^{\text{DiMe}}$,^[128] NHC^{Me} ,^[129] NHC^{DiPr} ,^[130] NHC^{dipp})^[131] und iodierten Borane $\text{IBH}_2\cdot\text{LB}$ ^[132] ($\text{LB} = \text{NMe}_3$, PEt_3 , NHC^{Me} , NHC^{dipp}) erfolgten nach modifizierten Literaturvorschriften; Einzelheiten siehe S.60f.!

Die Verbindungen $\text{BH}_3\cdot\text{NMe}_3$, $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$, $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$, KO^tBu , $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$, LDA , Iod , Imd^{Me} , $\text{N}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3$, DBU , MeI , EtI , ^nPrI , PEt_3 wurden käuflich erworben und, falls nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung verwendet.

4.3 Synthese von Boran-Lewis-Base-Addukten

4.3.1 Darstellung von $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{DiMe}}$ (**13**)

Zu einer auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Suspension von 448 mg Imd^{DiMe} (2.0 mmol) in 40 mL THF wird eine Lösung von 335 mg $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ (2.0 mmol) in 2 mL THF gegeben und für 2 h gerührt. Anschließend wird bei gleicher Temperatur mit 2 mL einer $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ -Lösung in THF (1 mol/L; 2.0 mmol) versetzt und für 18 h gerührt, wobei man die Lösung auf RT erwärmen lässt. Nachdem vom ausgefallenen LiI abfiltriert wurde,

kann **13** durch Entfernen der flüchtigen Bestandteile am Vakuum als weißer Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 196 mg (89%)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] = 0.97 (br q, $^1J_{\text{BH}} = 86$ Hz, 3H; BH_3), 3.71 (s, 6H; CH_3), 6.80 (s, 2H; CH).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] = -37.6 (s; BH_3).

$^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] = -37.6 (q, $^1J_{\text{BH}} = 86$ Hz; BH_3).

Für weitere analytische Daten von **13** siehe Literatur.^[128]

4.3.2 Darstellung von $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ (**14**)

Zu einer Lösung aus 250 mg frisch sublimiertem NHC^{Me} (2.01 mmol) in THF (25 mL) werden bei -40 °C langsam 2.0 mL einer Maßlösung von $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ in THF (1 mol/L; 2.0 mmol) getropft. Nach vollendeter Zugabe wird die Lösung 18 h bei RT gerührt. Verbindung **14** kann nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum als weißes Pulver isoliert werden.

Ausbeute: 272 mg (98%)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm] = 1.20 (s, 6H; C- CH_3), 2.03 (br q, $^1J_{\text{BH}} = 87$ Hz, 3H; BH_3), 3.13 (s, 6H; n- CH_3).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm] = -35.8 (s; BH_3).

$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm] = -35.8 (q, $^1J_{\text{BH}} = 87$ Hz; BH_3).

Für weitere analytischen Daten von **14** siehe Literatur.^[129]

4.3.3 Darstellung von $\text{BH}_3 \cdot \text{NHC}^{\text{DiPr}}$ (**15**)

Einer Lösung von 981 mg NHC^{DiPr} (6.53 mmol) wird bei RT langsam mit 7 mL $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung (1 mol/L; 7.0 mmol) versetzt und für 3 d gerührt. Werden anschließend die flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt, wird **15** als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1026 mg (96%)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm] = 0.95 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12H; CH-CH₃), 2.02 (br q, $^1J_{\text{BH}} = 87$ Hz, 3H; BH₃), 5.23 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2H; N-CH-CH₃), 6.25 (s, 2H; N-CH-CH).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = -36.3 (s; BH₃).

$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm] = -36.3 (q, $^1J_{\text{BH}} = 87$ Hz; BH₃).

Für weitere analytischen Daten von **15** siehe Literatur.^[130]

4.3.4 Darstellung von $\text{BH}_3 \cdot \text{NHC}^{\text{dipp}}$ (**16**)

Zu einer Lösung von 0.25 mL $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ (2.67 mmol) in 70 mL Toluol werden bei Raumtemperatur langsam 971 mg NHC^{dipp} (2.50 mmol) über ein Präparate-Rohr zugegeben und anschließend für 3 h gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile am Vakuum kann **16** als weißes Pulver erhalten werden.

Ausbeute: 972 mg (97%)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm] = 1.11 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 12H; CH-CH₃), 1.41 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 12H; CH-CH₃), 2.73 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 4H; CH-CH₃), 6.34 (s, 2H; N-CH-CH), 7.14 (m, 4H; Ph-*m*-CH), 7.26 (m, 2H; Ph-*p*-CH).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = -35.6 (s; BH₃).

$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm] = -35.6 (q, $^1J_{\text{BH}} = 89$ Hz; BH₃).

Für weitere analytischen Daten von **16** siehe Literatur.^[131]

4.3.5 Darstellung von $\text{BH}_3 \cdot \text{BenzNHC}^{\text{DiPr}}$ (**18**)

Bei der Zugabe von 4 mL einer $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung (1 mol/L in THF, 4 mmol) zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 730 mg $\text{BenzNHC}^{\text{DiPr}}$ (3.61 mmol) wird eine orangefarbene Lösung erhalten, die anschließend langsam auf RT erwärmt und für 2 h bei dieser Temperatur gerührt wird. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile am Vakuum kann **18** aus dem erhaltenen gelben Rückstand mit warmem *n*-Hexan extrahiert werden. Beim Abkühlen der Lösung auf RT scheidet sich das BH_3 -Addukt **18** in Form eines farblosen Feststoffs ab, der durch Filtration und Trocknen am Vakuum isoliert werden kann.

Ausbeute: 153 mg (20%)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm] = 1.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 12H; CH-CH₃), 2.24 (br q, $^1J_{\text{BH}} = 88$ Hz, 3H; BH₃), 5.88 (br m, 2H; N-CH), 6.90 (m, 2H, CH (arom.)), 7.14 (m, 2H, CH (arom.))

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = -35.4 (s; BH₃).

$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm] = -35.4 (q, $^1J_{\text{BH}} = 88$ Hz; BH₃).

4.3.6 Darstellung von $\text{BH}_3 \cdot \text{PEt}_3$ (**19**)

Eine Lösung von 10 mL $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ (1 mol/L in THF, 10.0 mmol) in 40 mL THF wird bei -40 °C mit 1.34 mL Triethylphosphan (10.0 mmol) versetzt und anschließend 2 h gerührt, wobei man auf RT erwärmen lässt. Die flüchtigen Bestandteile werden im dynamischen Vakuum abkondensiert. Verbindung **19** kann bei 50 °C im dynamischen Vakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) abkondensiert und als weißer Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 1.227 g (93%)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	δ [ppm] = 0.79 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 15.0$ Hz, 9H; CH_3), 1.04 (br dq, $^1J_{\text{BH}} = 96$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 15$ Hz, 3H; BH_3), 1.10 (dq, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 10.0$ Hz, 6H; CH_2).
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6)	δ [ppm] = -41.7 (d, $^1J_{\text{BP}} = 59$ Hz; BH_3).
$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6)	δ [ppm] = -41.7 (dq, $^1J_{\text{BP}} = 59$ Hz, $^1J_{\text{BH}} = 96$ Hz; BH_3).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6)	δ [ppm] = 21.8 (q, $^1J_{\text{PB}} = 59$ Hz; PEt_3).
$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6)	δ [ppm] = 21.8 (br; PEt_3).

4.4 Synthese von Monoiodboran-Lewis-Base-Addukten

4.4.1 Darstellung von $\text{IBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**23**)

Zu einer auf 10°C gekühlten Lösung von 29.0 g $\text{BH}_3\cdot\text{NMe}_3$ (397.5 mmol) in ca. 500 mL Benzol werden 48.9 g I_2 (385.3 mmol) portionsweise zugegeben, wobei die Lösung auf Grund der Bildung von Wasserstoff aufschäumt. Nach dem keine weitere Gasentwicklung zu beobachten ist, wird zur Vervollständigung der Reaktion 1 h bei RT gerührt. Durch Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum und Waschen des Rückstandes mit *n*-Hexan kann **23** als weißes Pulver isoliert werden.

Ausbeute: 74.9 g (98%)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	δ [ppm] = 1.96 (s, 9H; N- CH_3), 3.19 (br q, $^1J_{\text{BH}} = 130$ Hz, 2H; BH_2).
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6)	δ [ppm] = -9.6 (s; BH_2).
$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6)	δ [ppm] = -9.6 (t, $^1J_{\text{BH}} = 130$ Hz; BH_2).

4.4.2 Darstellung von $\text{IBH}_2\cdot\text{Py}$ (**25**)

Zu einer auf -40°C gekühlten Lösung aus 3 mL Pyridin (37.2 mmol) in 40 mL THF werden 3 mL $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ (31.6 mmol) getropft. Nach dem langsamen Erwärmen auf

0 °C wird das Lösungsmittel ebenfalls bei 0 °C am Vakuum entfernt. Die erhaltene orange Flüssigkeit wird mit 100 mL Et₂O versetzt und auf –60 °C gekühlt. In der Kälte werden 3.8 g Iod (15.0 mmol) zugegeben und für 1 h kalt gerührt, wobei langsame Gasentwicklung zu beobachten ist. Zur Vervollständigung der Reaktion wird für weitere 30 min bei RT gerührt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand mehrmals mit insgesamt 300 mL Toluol extrahiert. **25** kann durch Trocknen am Vakuum als hellgelber Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 5.00 g (76%)

¹H-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = 4.28 (br q, ¹J_{BH} = 128 Hz, 2H; BH₂), 6.16 (m, 2H; *m*-CH), 6.59 (m, 1H; *p*-CH), 8.06 (m, 2H; *o*-CH).

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = –13.1 (s; BH₂).

¹¹B-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = –13.1 (t, ¹J_{BH} = 128 Hz; BH₂).

4.4.3 Darstellung von IBH₂·NHC^{Me} (**27**)

Zu einer Lösung von 272 mg BH₃·NHC^{Me} (1.97 mmol) in 10 mL Benzol wird bei 10 °C eine Lösung von 243 mg Iod (0.94 mmol) in 50 mL Benzol getropft und anschließend für 16 h bei RT gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile am Vakuum kann **27** als weißes Pulver isoliert werden.

Ausbeute: 511 mg (97%)

¹H-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = 1.11 (s, 6H; C-CH₃), 3.02 (s, 6H; N-CH₃), ca. 3.1 (br m, ω_{1/2} = 295 Hz; BH₂).

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = –30.5 (br s; BH₂).

¹¹B-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = –30.5 (br t, ¹J_{BH} = 102 Hz; BH₂).

4.4.4 Darstellung von $\text{IBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}}$ (**29**)

Zu einer Lösung von 2.33 g $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ (5.99 mmol) in Benzol werden portionsweise 753 mg Iod (2.97 mmol) gegeben und für 2 h bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und der Rückstand mit wenig kaltem Toluol gewaschen. Nach dem Trocknen kann **29** als weißes Pulver isoliert werden.

Ausbeute: 2.75 g (88%)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2) δ [ppm] = 1.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12H; CH- $\underline{\text{CH}}_3$), 1.41 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12H; CH- $\underline{\text{CH}}_3$), 2.65 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 4H; $\underline{\text{CH}}\text{-CH}_3$), 7.23 (s, 2H; N- $\underline{\text{CH}}\text{-CH}$), 7.41 (m, 4H; Ph-*m*- $\underline{\text{CH}}$), 7.60 (m, 2H; Ph-*p*- $\underline{\text{CH}}$).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2) δ [ppm] = -32.5 (br s; $\underline{\text{BH}}_2$).

$^{11}\text{B-NMR}$ (CD_2Cl_2) δ [ppm] = -32.5 (br, $\omega_{1/2} = 358$ Hz, $^1J_{\text{BH}} = 102$ Hz; $\underline{\text{BH}}_2$).

Für weitere analytischen Daten von **29** siehe Literatur.^[132]

4.4.5 Darstellung von $\text{IBH}_2\cdot\text{BenzNHC}^{\text{DiPr}}$ (**31**)

Wird das Reaktionsgemisch nach der Zugabe von 82 mg Iod (0.324 mmol) zu einer auf -80 °C gekühlten Lösung von 140 mg $\text{BH}_3\cdot\text{BenzNHC}^{\text{DiPr}}$ (0.647 mmol) in 50 mL Diethylether innerhalb von 8 h auf 0 °C erwärmt, kann die Bildung eines orangen Feststoffs beobachtet werden. Zur Vervollständigung der Reaktion wird für weitere 3 d bei Raumtemperatur gerührt und anschließend die flüchtigen Bestandteile bei reduziertem Druck entfernt. **31** kann durch Waschen des orangen Rückstands mit kaltem *n*-Hexan und Trocknen am Vakuum isoliert werden.

Ausbeute: 185 mg (84%)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) δ [ppm] = 1.69 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 12H; CH- $\underline{\text{CH}}_3$), 2.76 (br m, 2H; $\underline{\text{BH}}_2$), 5.37 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz), 2H; $\underline{\text{CH}}\text{-CH}_3$), 7.51 (m, 2H; $\underline{\text{CH}}$ (arom.)), 8.00 (m, 2H; $\underline{\text{CH}}$ (arom.)).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	δ [ppm] = 1.69 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 12H; CH-CH_3), 2.76 (s, 2H; BH_2), 5.37 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz), 2H; CH-CH_3), 7.51 (m, 2H; CH (arom.)), 8.00 (m, 2H; CH (arom.)).
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	δ [ppm] = -36.1 (br d, $^1J_{\text{PB}} = 87$ Hz; BH_2).
$^{11}\text{B}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	δ [ppm] = -36.1 (br dt, $^1J_{\text{PB}} = 87$ Hz, $^1J_{\text{BH}} = 116$ Hz ; BH_2).

4.4.6 Darstellung von $\text{IBH}_2\cdot\text{PEt}_3$ (**32**)

Zu einer Lösung von 1.227 g $\text{BH}_3\cdot\text{PEt}_3$ (9.30 mmol) in 40 mL Et_2O werden bei -45 °C 1.180 g Iod (4.65 mmol) zugegeben und 18 h gerührt, wobei man auf RT kommen lässt. Aus dem durch Entfernen der flüchtigen Bestandteile am Vakuum erhaltenen orangen Rückstand kann **32** mit *n*-Hexan extrahiert und durch Trocknen am Vakuum isoliert werden.

Ausbeute: 2541 mg (79%)

$^1\text{H}\text{-NMR}$ (C_6D_6)	δ [ppm] = 0.71 (dt, $^3J_{\text{PH}} = 16$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 9H; CH_3), 1.28 (dq, $^2J_{\text{PH}} = 11$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 6H; CH_2), 2.11 (br q, $^1J_{\text{BH}} = 115$ Hz, 2H; BH_2).
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6)	δ [ppm] = -36.1 (br d, $^1J_{\text{PB}} = 87$ Hz; BH_2).
$^{11}\text{B}\text{-NMR}$ (C_6D_6)	δ [ppm] = -36.1 (br dt, $^1J_{\text{PB}} = 87$ Hz, $^1J_{\text{BH}} = 116$ Hz ; BH_2).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6)	δ [ppm] = 6.7 (br q, $^1J_{\text{PB}} = 86$ Hz; PEt_3).
$^{31}\text{P}\text{-NMR}$ (C_6D_6)	δ [ppm] = 6.7 (br m; PEt_3).

4.4.7 Darstellung von $(\text{IBH}_2)_2\cdot\text{DABCO}$ (**33**)

Werden zu einer Lösung von 337 mg DABCO (3.0 mmol) in 40 mL THF bei RT über einen Zeitraum von 15 min insgesamt 16 mL einer BH_3 -Maßlösung in THF (1 mol/L, 16.0 mmol) gegeben und für 90 min gerührt, wird eine trübe Lösung von

(BH₃)₂·DABCO erhalten. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile bei reduziertem Druck wird der erhaltene weiße Feststoff in 50 mL Benzol aufgenommen und portionsweise mit 755 mg Iod (2.97 mmol) versetzt. Die zunächst dunkelrote Lösung wird für 18 h bei RT gerührt, wobei **33** in Form eines orangen Feststoffs ausfällt. Nach dem Zentrifugieren wird die überstehende Lösung abdekantiert und der Rückstand mit *n*-Hexan gewaschen. Durch Trocknen am Vakuum wird **33** als hell-oranges Pulver erhalten.

Ausbeute: 651 mg (56%)

¹H-NMR (CD₃CN) δ [ppm] = 3.53 (s, 6H; CH₂).

¹¹B{¹H}-NMR (CD₃CN) δ [ppm] = -7.3 (br; BH₂).

¹¹B-NMR (CD₃CN) δ [ppm] = -7.3 (br; BH₂).

4.5 Darstellung von P(SiMe₃)₂BH₂·NHC^{dipp} (**39**)

Eine Lösung von 221 mg KP(SiMe₃)₂ (1.02 mmol) und 496 mg IBH₂·NHC^{dipp} (0.94 mmol) in 100 mL Toluol wird für 18 h bei 60 °C gerührt. Nach Filtration der Lösung und Entfernen der flüchtigen Bestandteile am Vakuum wird ein hellgelber Feststoff erhalten, der neben **39** geringe Anteile an Hydrolyseprodukten enthält. Durch Extraktion mit *n*-Pentan und Lagerung bei -28 °C kristallisiert **39** in Form farbloser Blöcke.

Ausbeute: 446 mg (82%)

¹H-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = 0.17 (d, ³J_{PH} = 3 Hz, 18H; Si-CH₃), 1.00 (d, ³J_{HH} = 7 Hz, 12H; CH-CH₃), 1.47 (d, ³J_{HH} = 7 Hz, 12H; CH-CH₃), 2.79 (sept, ³J_{HH} = 7 Hz, 4H; CH-CH₃), 6.31 (s, 2H; N-CH), 7.12 (m, 4H; Ph-*m*-CH), 7.24 (m, 2H; Ph-*p*-CH).

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = -33.7 (br m; BH₂).

¹¹B-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = -33.7 (br m; BH₂).

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = -264.9 (br m; P(SiMe₃)₂).

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6)	δ [ppm] = -264.9 (br m; $\underline{\text{P}}(\text{SiMe}_3)_2$).
MS (EI, 70 eV)	m/z = 578.3 (6%, $[\text{M}]^+$), 506.3 (3%, $[\text{M-SiMe}_3]^+$), 434.3 (4%, $[\text{M-2SiMe}_3]^+$), 399.3 (100%, $[\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}}\text{-2H}]^+$), 357.3 (65%, $[\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}}\text{-Pr}]^+$), 313.2 (17%, $[\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}}\text{-2Pr}]^+$), 73.1 (17%, $[\text{SiMe}_3]^+$).

4.6 Darstellung von $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}}$ (**5**)

Methode A:

Eine Lösung von 446 mg $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}}$ (0.77 mmol) in 80 mL Toluol wird bei RT mit 2 mL MeOH versetzt und für 3 d gerührt. **5** kann nach Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum als mikrokristalliner Feststoff isoliert werden und kristallisiert aus einer konzentrierten Benzol-Lösung in Form farbloser Blöcke.

Ausbeute: 312 mg (93%)

Methode B:

Zu einer auf -60 °C gekühlten Lösung von 250 mg $\text{IBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}}$ (0.46 mmol) in 30 mL THF werden 26 mg NaPH_2 (0.47 mmol) über ein Präparate-Rohr zugegeben und für 10 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Erwärmen der Reaktionsmischung auf RT wird die Reaktionsmischung für 2 h mit Ultraschall behandelt, wobei eine Trübung durch gebildetes NaI beobachtet wird. Nach Filtration über Kieselgur und Entfernen der flüchtigen Bestandteile vom Filtrat bei reduziertem Druck wird **5** aus dem erhaltenen Rückstand mit Toluol extrahiert. Durch Trocknen der filtrierten Lösung am Vakuum kann **5** als weißer Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 125 mg (62%)

Methode C:

Zu einer auf 0 °C gekühlte Lösung von 118 mg $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (1.12 mmol) in 50 mL Toluol werden 436 mg NHC^{dipp} (1.12 mmol) über ein Präparate-Rohr zugegeben und

anschließen für 1 h auf 110 °C erhitzt. Anschließend wird auf RT abgekühlt und von eventuell gebildetem Feststoff abfiltriert. Durch Entfernen der flüchtigen Bestandteile des Filtrats am Vakuum bei 50 °C wird **5** in Form eines weißen Pulvers erhalten.

Ausbeute: 317 mg (65%)

¹H-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = 1.02 (d, ³J_{HH} = 7 Hz, 12H; CH-CH₃; 12H), 1.24 (br d, ¹J_{PH} = 177 Hz, 2H; PH₂), 1.37 (d, ³J_{HH} = 7 Hz, 12H; CH-CH₃), 1.87 (br q, ¹J_{BH} = 96 Hz, 2H; BH₂), 2.77 (sept, ³J_{HH} = 7 Hz, 4H; CH-CH₃), 6.41 (s, 2H; N-CH), 7.09 (m, 4H; Ph-*m*-CH), 7.22 (m, 2H; Ph-*p*-CH).

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = -34.1 (br s; BH₂).

¹¹B-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = -34.1 (br t, ¹J_{BH} = 92 Hz; BH₂).

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = -212.7 (br s; PH₂).

³¹P-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = -212.7 (br t, ¹J_{PH} = 177 Hz; PH₂).

MS (FD) *m/z* = 434.4 (100%, [M]⁺)

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3154 (w, CH), 3070 (w, CH), 3033 (w, CH), 2946 (vs, CH), 2930 (s, CH), 2870 (s, CH), 2761 (w), 2732 (w), 2381 (m br, BH), 2285 (w br, PH), 1681 (w), 1597 (m), 1535 (m), 1468 (s), 1422 (w), 1387 (w), 1366 (w), 1331 (m) 1302 (w), 1269 (m), 1208 (w), 1182 (w), 1163 (w br), 1163 (m), 1062 (s br), 1023 (w), 983 (w), 953 (w), 937 (w), 805 (s), 757 (s), 686 (m).

4.7 Darstellung von [HP(BH₂·NHC^{Me})₃][I] (**49**)

Nach der Zugabe von 45 mg NaPH₂ (0.80 mmol) zu einer auf -60 °C gekühlten Suspension von 212 mg IBH₂·NHC^{Me} (0.80 mmol) in 40 mL THF wird zunächst 15 min bei dieser Temperatur gerührt und anschließend auf RT erwärmt. Nach der Behandlung für 2 h mit Ultraschall und Abdekantieren der überstehenden Lösung vom fahlgelben Bodensatz bildet sich durch Lagerung der Mutterlauge bei Raumtemperatur innerhalb von 2 Tagen ein kristalliner Feststoff von **49**. Durch

Abfiltrieren der Lösung und Trocknen am Vakuum wird **49** in Form eines farblosen Pulvers erhalten.

Ausbeute: 27 mg (18%)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) δ [ppm] = 1.37 (br q, $^1J_{\text{BH}} = 92$ Hz, 6H; BH_2), 2.10 (s, 18H; C- CH_3), 2.23 (d sept, $^1J_{\text{PH}} = 277$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H; PH), 3.47 (s, 18H; N- CH_3).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (CD_3CN) δ [ppm] = 1.37 (dd, $^2J_{\text{PH}} = 12$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 6H; BH_2), 2.10 (s, 18H; C- CH_3), 2.23 (d sept, $^1J_{\text{PH}} = 277$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H; PH), 3.47 (s, 18H; N- CH_3).

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (CD_3CN) δ [ppm] = 1.37 (br q, $^1J_{\text{BH}} = 92$ Hz, 6H; BH_2), 2.10 (s, 18H; C- CH_3), 2.23 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H; PH), 3.47 (s, 18H; N- CH_3).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN) δ [ppm] = -32.8 (d, $^1J_{\text{PB}} = 61$ Hz; BH_2).

^{11}B -NMR (CD_3CN) δ [ppm] = -32.8 (dt, $^1J_{\text{PB}} = 61$ Hz, $^1J_{\text{BH}} = 92$ Hz; BH_2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN) δ [ppm] = -125.9 (br s; PH).

^{31}P -NMR (CD_3CN) δ [ppm] = -125.9 (br d, $^1J_{\text{PH}} > 250$ Hz; PH).

MS (ESI) Kation: $m/z = 443.2$ (100%, $[\text{M}]^+$).

4.8 Darstellung von $[\text{PH}_2(\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}})_2]\text{-}[\text{B}_3\text{P}_3\text{H}_{11}(\text{BH}_2\text{PH}_2)_2]$ (**51**)

Zu einer Lösung von 400 mg NHC^{dipp} (1.03 mmol) in 10 mL Toluol werden bei RT 105 mg $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (1.00 mmol), das Spuren von $\text{ClBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ enthält, gelöst in 5 mL Toluol getropft und anschließend für 2 h am Rückfluss erhitzt. Nach Lagerung des Reaktionsgemisches für mehrere Wochen bei RT wird die überstehende Lösung abdekantiert und mit *n*-Pentan überschichtet. **51** scheidet sich innerhalb von 2 d an der Grenzschicht in Form kleiner farbloser Nadeln ab. Aufgrund der geringen

Ausbeute konnte lediglich eine massenspektroskopische und röntgenographische Charakterisierung durchgeführt werden.

Ausbeute: ca. 10%

MS (ESI) Kation: $m/z = 835.6$ (100%, $[\text{PH}_2(\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}})_2]^+$).
 Anion: $m/z = 319.9$ (16%, $[\text{B}_7\text{P}_7\text{H}_{27}]^-$), 273.9 (76%, $[\text{B}_6\text{P}_6\text{H}_{23}]^-$), 227.9 (100%, $[\text{B}_3\text{P}_3\text{H}_{11}(\text{BH}_2\text{PH}_2)_2]^-$), 216.8 (22%, $[\text{B}_4\text{P}_5\text{H}_{18}]^-$), 170.8 (82%, $[\text{B}_3\text{P}_4\text{H}_{14}]^-$).

4.9 Darstellung von $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ (**4**)

Zu einer Lösung von 110 mg $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (1.05 mmol) in 20 mL Toluol werden bei 0 °C portionsweise 194 mg NHC^{Me} (1.56 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 2 h bei 110 °C refluxiert und warm über Kieselgur filtriert. Der Überschuss an Carben wird durch Übersichten der Lösung mit *n*-Hexan entfernt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile bei reduziertem Druck, Waschen des Rückstands mit *n*-Hexan und Trocknen am Vakuum wird **4** als farbloses Pulver isoliert.

Ausbeute: 42 mg (25%)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2) δ [ppm] = 0.85 (dm, $^1J_{\text{PH}} = 178$ Hz, 2H; $\underline{\text{PH}}_2$), 1.56 (br q, $^1J_{\text{BH}} = 94$ Hz, 2H; $\underline{\text{BH}}_2$), 2.11 (s, 6H; C- $\underline{\text{CH}}_3$), 3.57 (s, 6H; N- $\underline{\text{CH}}_3$).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2) δ [ppm] = -34.9 (d, $^1J_{\text{PB}} = 24$ Hz; $\underline{\text{BH}}_2$).

$^{11}\text{B-NMR}$ (CD_2Cl_2) δ [ppm] = -34.9 (dt, $^1J_{\text{PB}} = 24$ Hz, $^1J_{\text{BH}} = 94$ Hz; $\underline{\text{BH}}_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2) δ [ppm] = 1.14 (s; C- $\underline{\text{CH}}_3$), 8.84 (s; N- $\underline{\text{CH}}_3$), 32.41 (s; $\underline{\text{C-CH}}_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2) δ [ppm] = -211.7 (q, $^1J_{\text{PB}} = 24$ Hz; $\underline{\text{PH}}_2$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2) δ [ppm] = -211.7 (tq, $^1J_{\text{PB}} = 24$ Hz, $^1J_{\text{PH}} = 178$ Hz; $\underline{\text{PH}}_2$).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2943 (m, CH), 2923 (w, CH), 2863 (w, CH), 2365 (vs, br, 2 sh, BH), 2308 (m, PH), 2274 (s), 2259 (vs), 1659

(m), 1477 (m), 1455 (w), 1438 (m), 1398 (m), 1369 (w), 1261 (w), 1230 (w), 1207 (w), 1167 (m), 1115 (m, br), 1077 (m), 1007 (s, sh), 967 (m), 808 (w, br), 740 (w), 673 (m), 584 (w), 485 (w), 466 (w).

4.10 Darstellung von [MePH₂BH₂NMe₃][I] (**53**)

Zu einer auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von 2.718 g PH₂BH₂NMe₃ (25.91 mmol) in 50 mL Et₂O werden 2.5 mL Mel (40 mmol) getropft und anschließend langsam auf RT erwärmt, wobei sich ein weißer Feststoff bildet. Zur Reaktionslösung wird so viel CH₃CN zugetropft bis der Niederschlag vollständig in Lösung gegangen ist. Verbindung **53** kann durch Unterschichten mit Toluol in Form von farblosen Stäbchen erhalten werden, die mit *n*-Hexan gewaschen und am Vakuum getrocknet werden.

Ausbeute: 5.526 g (86%)

¹ H-NMR (CD ₃ CN)	δ [ppm] = 1.50 (dt, ² J _{PH} = 14 Hz, ³ J _{HH} = 7 Hz, 3H; P-CH ₃), 2.19 (br q, ¹ J _{BH} = 111 Hz, 2H; BH ₂), 2.85 (s, 9H; N-CH ₃), 5.24 (dm, ¹ J _{PH} = 415 Hz, 2H; PH ₂).
¹ H{ ¹¹ B}-NMR (CD ₃ CN)	δ [ppm] = 1.50 (dt, ² J _{PH} = 14 Hz, ³ J _{HH} = 7 Hz, 3H; P-CH ₃), 2.19 (br dt/pseudo q, ² J _{PH} = 6 Hz, ³ J _{HH} = 6 Hz, 2H; BH ₂), 2.85 (s, 9H; N-CH ₃), 5.24 (dtq/d pseudo sext, ¹ J _{PH} = 415 Hz, ³ J _{HH} = 7 Hz, ³ J _{HH} = 7 Hz, 2H; PH ₂).
¹ H{ ³¹ P}-NMR (CD ₃ CN)	δ [ppm] = 1.50 (t, ³ J _{HH} = 7 Hz, 3H; P-CH ₃), 2.19 (br q, ¹ J _{BH} = 111 Hz, 2H; BH ₂), 2.85 (s, 9H; N-CH ₃), 5.24 (tq/pseudo sext, ³ J _{HH} = 7 Hz, ³ J _{HH} = 7 Hz, 2H; PH ₂).
¹¹ B{ ¹ H}-NMR (CD ₃ CN)	δ [ppm] = -10.8 (d, ¹ J _{PB} = 69 Hz; BH ₂).
¹¹ B-NMR (CD ₃ CN)	δ [ppm] = -10.8 (dt, ¹ J _{BH} = 111 Hz, ¹ J _{PB} = 69 Hz; BH ₂).
³¹ P{ ¹ H}-NMR (CD ₃ CN)	δ [ppm] = -79.7 (q, ¹ J _{PB} = 69 Hz; PH ₂).
³¹ P-NMR (CD ₃ CN)	δ [ppm] = -79.7 (tm, ¹ J _{PH} = 415 Hz; PH ₂).
MS (ESI)	Kation: <i>m/z</i> = 119.9 (100%, [MePH ₂ BH ₂ NMe ₃] ⁺).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2953 (w, CH), 2918 (w, CH), 2738 (w), 2445 (m br, BH), 2413 (m br, PH), 1632 (w), 1483 (m), 1474 (s), 1416 (w), 1247 (w), 1157 (m), 1132 (m), 1096 (w), 1014 (w), 980 (s), 968 (m), 880 (m), 798 (m).

4.11 Darstellung von [EtPH₂BH₂NMe₃][I] (**54**)

Zu einer Lösung von 216 mg PH₂BH₂·NMe₃ (2.06 mmol) in 15 mL CH₃CN werden bei RT 0.17 mL EtI (2.13 mmol) zugetropft und für 16 h gerührt, wobei sich ein weißer Feststoff bildet. Die flüchtigen Bestandteile werden am Vakuum entfernt und der erhaltene weiße Feststoff in 30 mL THF suspendiert. Durch Zugabe von 1.5 mL CH₃CN erhält man eine klare, farblose Lösung aus der **54** bei -28 °C in Form von farblosen Stäbchen auskristallisiert.

Ausbeute: 379 mg (71%)

¹H-NMR (CD₃CN) δ [ppm] = 1.25 (dt, ³J_{HH} = 8 Hz, ³J_{PH} = 19 Hz, 3H; P-CH₂-CH₃), 1.99 (br m, 2H; P-CH₂-CH₃), 2.20 (br q, ¹J_{BH} = 111 Hz, 2H; BH₂), 2.86 (d, ⁴J_{PH} = 2 Hz, 9H; N-CH₃), 5.28 (dm, ¹J_{PH} = 408 Hz, 2H; PH₂).

¹¹B{¹H}-NMR (CD₃CN) δ [ppm] = -11.7 (d, ¹J_{PB} = 67 Hz; BH₂).

¹¹B-NMR (CD₃CN) δ [ppm] = -11.7 (dt, ¹J_{BH} = 111 Hz, ¹J_{PB} = 67 Hz; BH₂).

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN) δ [ppm] = -62.3 (q, ¹J_{PB} = 67 Hz; PH₂).

³¹P-NMR (CD₃CN) δ [ppm] = -62.3 (tm, ¹J_{PH} = 408 Hz; PH₂).

MS (ESI) Kation: m/z = 133.9 (100%, [EtPH₂BH₂NMe₃]⁺).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2952 (m, CH), 2918 (m, CH), 2814 (w, CH), 2740 (m), 2446 (s, BH), 2413 (s, PH), 2307 (w br), 1622 (w), 1483 (s), 1474 (s), 1441 (m), 1416 (m), 1293 (m), 1270 (w), 1258 (m), 1247 (m), 1157 (s), 1133 (s), 1097 (m), 1014 (m), 980 (s), 967 (s), 880 (s), 798 (m), 746 (s), 725 (w), 614 (w).

4.12 Darstellung von [$^n\text{PrPH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$][I] (**55**)

0.14 mL ^nPrI (1.44 mmol) werden bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 150 mg $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (1.43 mmol) getropft und für 18 h gerührt. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile am Vakuum und Waschen des flüssigen Rückstands mit 30 mL Toluol wird **55** in Form eines farblosen Öls erhalten.

Ausbeute: 361 mg (91%)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) δ [ppm] = 1.01 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 1$ Hz, 3H; $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.66 (dtq, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 14$ Hz 2H; $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1.95 (m, 2H; $\text{P-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.20 (br q, $^1J_{\text{BH}} = 110$ Hz, 2H; BH_2), 2.85 (d, $^4J_{\text{PH}} = 2$ Hz, 9H; N-CH_3), 5.26 (dt, $^1J_{\text{PH}} = 407$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 2H; PH_2).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN) δ [ppm] = -11.5 (d, $^1J_{\text{PB}} = 65$ Hz, BH_2).

$^{11}\text{B-NMR}$ (CD_3CN) δ [ppm] = -11.5 (dt, $^1J_{\text{BH}} = 110$ Hz, $^1J_{\text{PB}} = 65$ Hz, BH_2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN) δ [ppm] = -69.3 (q, $^1J_{\text{PB}} = 65$ Hz, PH_2).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3CN) δ [ppm] = -69.3 (tm, $^1J_{\text{PH}} = 407$ Hz, PH_2).

MS (ESI) Kation: $m/z = 147.9$ (100%, [$^n\text{PrPH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3$] $^+$).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2999 (s, CH), 2963 (m, CH), 2933 (w, CH), 2873 (w, CH), 2451 (m br, BH), 2415 (m br, PH), 2308 (w br), 1619 (w), 1483 (s), 1417 (s), 1412 (m), 1385 (w), 1243 (m), 1158 (m), 1132 (s), 1082 (m), 1049 (s), 1011 (m), 976 (m), 953 (w), 907 (w), 856 (m), 813 (w), 722 (w).

4.13 Darstellung von [$\text{NMe}_3\cdot\text{BH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$][I] (**56**)

Zu einer Lösung von 252 mg $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (2.40 mmol) in 80 mL Et_2O werden über ein Präparate-Rohr 508 mg $\text{IBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (2.55 mmol) zugegeben und für 16 h bei RT gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile am Vakuum und Waschen mit wenig Toluol kann **56** als weißer Feststoff isoliert werden. Kristalle von **56** können

durch Überschichten einer konzentrierten Lösung in THF/CH₃CN (3:1) mit *n*-Hexan in Form farbloser Blöcke erhalten werden.

Ausbeute: 480 mg (66%)

¹H-NMR (CD₃CN) δ [ppm] = 2.14 (br q, ¹J_{BH} = 110 Hz, 4H, BH₂), 2.76 (d, ⁴J_{PH} = 1 Hz, 18H, N-CH₃), 3.77 (dq, ¹J_{PH} = 347 Hz, ³J_{HH} = 7 Hz, 2H, PH₂).

¹H{³¹P}-NMR (CD₃CN) δ [ppm] = 2.14 (br q, ¹J_{BH} = 110 Hz, 4H, BH₂), 2.76 (s, 18H, N-CH₃), 3.77 (m, 2H, PH₂).

¹¹B{¹H}-NMR (CD₃CN) δ [ppm] = -11.0 (d, ¹J_{PB} = 63 Hz; BH₂).

¹¹B-NMR (CD₃CN) δ [ppm] = -11.0 (dt, ¹J_{PB} = 63 Hz, ¹J_{BH} = 110 Hz; BH₂).

³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN) δ [ppm] = -136.1 (br m; PH₂).

³¹P-NMR (CD₃CN) δ [ppm] = -136.1 (br tm, ¹J_{PH} = 347 Hz; PH₂).

MS (ESI) Kation: *m/z* = 177.0 (100%, [NMe₃·BH₂PH₂BH₂·NMe₃]⁺).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3008 (w, CH), 2992 (w, CH), 2953 (w, CH), 2904 (w, CH), 2804 (w), 2739 (w), 2442 (s, br, BH), 2411 (s, br, BH), 2363 (w, PH), 2312 (w, PH), 2301 (w), 1483 (m, sh), 1473 (s), 1443 (w), 1412 (w), 1252 (w, sh), 1244 (s), 1157 (m), 1129 (s), 1084 (s), 1055 (w), 1011 (s), 973 (m), 946 (w), 874 (w), 809 (vs), 709 (m).

4.14 Darstellung von [PEt₃·BH₂PH₂BH₂·NMe₃][I] (**60**)

Zu einer Lösung von 30 mg PH₂BH₂·NMe₃ (0.29 mmol) in 15 mL Et₂O wird bei RT eine Suspension von 73 mg IBH₂·PEt₃ (0.29 mmol) in 8 mL Et₂O getropft und 1 h gerührt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt und der Rückstand in THF/CH₃CN (5:1) gelöst. Durch Überschichten mit *n*-Hexan kann **60** in Form farbloser Blöcke erhalten werden.

Ausbeute: 59 mg (57%)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN)	δ [ppm] = 1.07 (br q, $^1J_{\text{BH}} = 100$ Hz, 2H; $\text{BH}_2\text{-PEt}_3$), 1.10 (dt, $^3J_{\text{PH}} = 17$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz; 9H; $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.86 (dq, $^2J_{\text{PH}} = 11$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 6H; P-CH_2), 2.15 (br q, $^1J_{\text{BH}} = 105$ Hz, 2H; $\text{BH}_2\text{-NMe}_3$), 2.77 (s, 9H; N-CH_3), 3.86 (dm, $^1J_{\text{PH}} = 353$ Hz, 2H; PH_2).
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	δ [ppm] = -10.1 (d, $^1J_{\text{PB}} = 62$ Hz; $\text{BH}_2\text{-NMe}_3$), -40.1 (dd, $^1J_{\text{PB}} = 72$ Hz, $^1J_{\text{PB}} = 86$ Hz; $\text{BH}_2\text{-PEt}_3$).
$^{11}\text{B-NMR}$ (CD_3CN)	δ [ppm] = -10.1 (br dt, $^1J_{\text{PB}} = 62$ Hz, $^1J_{\text{BH}} = 105$ Hz; $\text{BH}_2\text{-NMe}_3$), -40.1 (ddt, $^1J_{\text{PB}} = 72$ Hz, $^1J_{\text{PB}} = 86$ Hz, $^1J_{\text{BH}} = 100$ Hz; $\text{BH}_2\text{-PEt}_3$).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	δ [ppm] = 16.0 (br q, $^1J_{\text{PB}} = 86$ Hz; PEt_3), -132.0 (br m; PH_2).
$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3CN)	δ [ppm] = 16.0 (br m; PEt_3), -132.0 (br dm, $^1J_{\text{PH}} = 353$ Hz; PH_2).
MS (ESI)	Kation: $m/z = 236.0$ (100%, $[\text{PEt}_3\cdot\text{BH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3]^+$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2970 (m, CH), 2938 (m, CH), 2920 (m, CH), 2901 (m, CH), 2881 (m, CH), 2436 (s br, BH), 2395 (s br, PH), 2309 (w br), 1629 (w), 1473 (m), 1461 (m), 1412 (m), 1384 (w), 1242 (m), 1155 (m), 1133 (m), 1097 (w), 1069 (m), 1057 (m), 1014 (w), 981 (w), 872 (w), 813 (s), 781 (s), 716 (w), 688 (w), 633 (w).

4.15 Darstellung von $[\text{NHC}^{\text{dipp}}\cdot\text{BH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3][\text{I}]$ (**59**)

Zu einer Suspension von 171 mg $\text{IBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (0.32 mmol) in 5 mL Toluol wird eine Lösung von 34 mg $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (0.32 mmol) in 5 mL Toluol getropft und für 18 h bei RT gerührt. Anschließend wird die Lösung vom entstandenen weißen Niederschlag abdekantiert, der Feststoff in 15 mL THF aufgenommen und nach Filtration mit *n*-Hexan überschichtet. Innerhalb von einem Tag bildet sich Verbindung **59** in Form weißer Nadeln. Die Kristalle werden abfiltriert und enthalten nach dem Trocken im Vakuum 0.5 Moleküle THF pro Formeleinheit.

Ausbeute: 150 mg (70%)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN)	δ [ppm] = 1.27 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12H; CH- $\underline{\text{CH}}_3$), 1.36 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12H; CH- $\underline{\text{CH}}_3$), 1.85 (m, 2H; THF), 2.47 (d, $^4J_{\text{PH}} = 2$ Hz, 9H; N- $\underline{\text{CH}}_3$), 2.53 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 4H; $\underline{\text{CH}}-\text{CH}_3$), 2.85 (dm, $^1J_{\text{PH}} = 341$ Hz, 2H; $\underline{\text{PH}}_2$), 3.72 (m, 2H; THF), 7.48 (m, 4H; Ph- <i>m</i> - $\underline{\text{CH}}$), 7.60 (s, 2H; N- $\underline{\text{CH}}$), 7.65 (m, 2H; PH- <i>p</i> - $\underline{\text{CH}}$).
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN)	δ [ppm] = -10.5 (br m; $\underline{\text{BH}}_2\text{-NMe}_3$), -35.2 (d, $^1J_{\text{PB}} = 61$ Hz; $\underline{\text{BH}}_2\text{-NHC}^{\text{dipp}}$).
$^{11}\text{B-NMR}$ (CD_3CN)	δ [ppm] = -10.5 (br m; $\underline{\text{BH}}_2\text{-NMe}_3$), -35.2 (br dt, $^1J_{\text{PB}} = 61$ Hz, $^1J_{\text{BH}} = 97$ Hz; $\underline{\text{BH}}_2\text{-NHC}^{\text{dipp}}$).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN)	δ [ppm] = 23.0 (s; CH- $\underline{\text{CH}}_3$), 25.5 (s; C- $\underline{\text{CH}}_3$), 29.8 (s; $\underline{\text{CH}}-\text{CH}_3$), 54.0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6$ Hz; N- $\underline{\text{CH}}_3$), 125.5 (s; N- $\underline{\text{CH}}$), 125.7 (s; <i>meta</i> - $\underline{\text{CH}}$), 132.2 (s; <i>para</i> - $\underline{\text{CH}}$), 133.8 (s; <i>ipso</i> - $\underline{\text{C}}$), 146.4 (s; <i>ortho</i> - $\underline{\text{CH}}$).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN)	δ [ppm] = -129.6 (br m; $\underline{\text{PH}}_2$).
$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3CN)	δ [ppm] = -129.6 (br tm, $^1J_{\text{PH}} = 341$ Hz; $\underline{\text{PH}}_2$).
MS (ESI)	Kation: $m/z = 506.4$ (100%, $[\text{NHC}^{\text{dipp}}\cdot\text{BH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3]^+$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3159 (w), 3134 (w), 3057 (m, br, CH), 2965 (vs, CH), 2928 (s, CH), 2870 (s, CH), 2434 (s, BH), 2403 (s, BH), 2303 (w, br), 1622 (w), 1594(w), 1557 (w), 1533 (w), 1468 (vs, br, sh), 1365 (m), 1328 (m), 1255 (w, sh), 1212 (w), 1159 (m), 1128 (m), 1069 (s, 2 sh), 1046 (w), 1011 (w), 977 (w), 937 (w), 868 (w), 807 (s), 762 (s), 711 (w).

4.16 Darstellung von $\text{P}(\text{H})\text{MeBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**62**)

Zu einer auf -70 °C gekühlten Suspension von 5.38 g $[\text{MePH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3][\text{I}]$ (21.8 mmol) in 200 mL THF werden insgesamt 2.35 g LiN^iPr_2 (21.9 mmol) portionsweise zugegeben, wobei eine leichte Gelbfärbung zu beobachten ist.

Nachdem die Reaktionslösung langsam auf RT erwärmt wurde, werden die flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt und der Rückstand mit 50 mL Toluol extrahiert. Anschließend wird von den unlöslichen Bestandteilen abfiltriert und das Lösungsmittel bei reduziertem Druck abkondensiert. **62** kann durch Waschen des öligen Rückstands mit *n*-Hexan in Form einer farblosen Flüssigkeit isoliert werden.

Ausbeute: 1.04 g (40%)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm] = 1.32 (d, $^2J_{\text{PH}} = 7$ Hz, 3H; P- CH_3), 1.93 (s, 9H; N- CH_3), 2.43 (br q, $^1J_{\text{BH}} = 105$ Hz, 1H; BH_2^{a}), 2.44 (dm, $^1J_{\text{PH}} = 206$ Hz, 1H; PH), 2.84 (br q, $^1J_{\text{BH}} = 105$ Hz, 1H; BH_2^{b}).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm] = 1.32 (m, 3H; P- CH_3), 1.93 (s, 9H; N- CH_3), 2.43 (br m, 1H; BH_2^{a}), 2.44 (dm, $^1J_{\text{PH}} = 206$ Hz, 1H; PH), 2.84 (br m, 1H; BH_2^{b}).

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm] = 1.32 (m, 3H; P- CH_3), 1.93 (s, 9H; N- CH_3), 2.43 (br q, $^1J_{\text{BH}} = 105$ Hz, 1H; BH_2^{a}), 2.44 (m, 1H; PH), 2.84 (br q, $^1J_{\text{BH}} = 105$ Hz, 1H; BH_2^{b}).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm] = -3.3 (d, $^1J_{\text{PB}} = 48$ Hz; BH_2).

$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm] = -3.3 (dt, $^1J_{\text{PB}} = 48$ Hz, $^1J_{\text{BH}} = 105$ Hz; BH_2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm] = -150.7 (q, $^1J_{\text{PB}} = 48$ Hz; PH_2).

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm] = -150.7 (q, $^1J_{\text{PB}} = 48$ Hz, $^1J_{\text{PH}} = 206$ Hz; PH_2).

4.17 Darstellung von $[\text{Me}_3\text{PBH}_2\text{NMe}_3][\text{I}]$ (**63**)

Zu einer auf -40 °C gekühlten Lösung von 105 mg $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (1.0 mmol) in 15 mL THF werden 0.9 mL einer Maßlösung von MeI in Et_2O (1.11 mol/L; 1.0 mmol) getropft und 10 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird auf RT erwärmt, wobei eine Trübung der Reaktionsmischung beobachtet wird. Nach weiteren 30 min wird die erhaltene Suspension auf -50 °C abgekühlt und über einen Zeitraum von 10 min 1.0 mL einer Maßlösung von DBU in Et_2O (1.0 mol/L; 1.0 mmol) zugegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion wird für weitere 40 min bei RT

gerührt. Im Anschluss werden die flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt und der Rückstand mit 50 mL Toluol extrahiert. Die erhaltene farblose Lösung wird bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ tropfenweise mit 0.9 mL einer Maßlösung von MeI in Et_2O (1.11 mol/L; 1.0 mmol) versetzt. Nach vollendeter Zugabe wird bei gleicher Temperatur für 15 min gerührt, wobei eine leichte Trübung der Reaktionslösung festgestellt werden kann. Beim Erwärmen auf RT bildet sich ein weißer, voluminöser Niederschlag, der sich zügig absetzt. Bei der Lagerung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 18 h scheidet sich aus der Lösung weiterer Feststoff ab. Durch Abdekantieren der überstehenden, farblosen Lösung bei gleicher Temperatur und Trocknen am Vakuum wird ein weißer Rückstand erhalten, der neben **63** das Phosphanylboran **1** enthält. Wird dieser in 30 mL eines 2:1-Gemisches aus THF und Acetonitril aufgenommen und mit der doppelten Menge an *n*-Hexan überschichtet, kann **63** durch Lagerung bei RT als kristalliner Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 23 mg (13%)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN)	δ [ppm] = 1.53 (d, $^2J_{\text{PH}} = 12\text{ Hz}$, 3H; P- CH_3), 2.05 (br q, $^1J_{\text{BH}} = 107\text{ Hz}$, 2H; BH_2), 2.79 (s, 9H; N- CH_3).
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	δ [ppm] = 1.53 (d, $^2J_{\text{PH}} = 12\text{ Hz}$, 3H; P- CH_3), 2.05 (d, $^2J_{\text{PH}} = 6\text{ Hz}$, 2H; BH_2), 2.79 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1\text{ Hz}$, 9H; N- CH_3).
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	δ [ppm] = -8.2 (d, $^1J_{\text{PB}} = 82\text{ Hz}$; BH_2).
$^{11}\text{B-NMR}$ (CD_3CN)	δ [ppm] = -8.2 (dt, $^1J_{\text{PB}} = 82\text{ Hz}$, $^1J_{\text{BH}} = 107\text{ Hz}$; BH_2).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN)	δ [ppm] = -15.2 (q, $^1J_{\text{PB}} = 82\text{ Hz}$; PH_2).
MS (ESI)	Kation: $m/z = 147.9$ (100%; $[\text{Me}_3\text{PBH}_2\text{NMe}_3]^+$).
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2995 (w, CH), 2952 (s, CH), 2898 (m, CH), 2849 (w, CH), 2813 (w, CH), 2421 (s br, BH), 2387 (s br), 2304 (w), 1632 (w), 1473 (s), 1426 (m), 1300 (m), 1255 (m), 1243 (m), 1158 (m), 1130 (s), 1091 (s), 1011 (m), 982 (s), 971 (s), 875 (s), 806 (w), 765 (m), 697 (m).

4.18 Synthese von Polyphosphinoboranen

4.18.1 Darstellung von $[\text{PH}_2\text{BH}_2]_n$ (**3**)

Werden 6.16 g $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (58.7 mmol) ohne Zusatz eines Lösungsmittels bei 10^{-3} bis 10^{-2} mbar für 8 h auf 70°C erhitzt, wird **3** als farbloses, öliges Material erhalten (**A**). Durch eine säulenchromatographische Aufarbeitung mit Aluminiumoxid als stationäre Phase und Dioxan als Laufmittel wird der lösliche Anteil (**B**) an **3** abgetrennt. Sowohl die lösliche als auch die unlösliche Fraktion (**C**) enthält nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile am Vakuum einen signifikanten Anteil des Lösungsmittels.

Ausbeute: 1.02 g (**A**)

$^1\text{H-NMR}$ (**B**, CDCl_3) δ [ppm] = 1.3 (m; BH_x), 2.70 (s; N-CH_3), 3.58 (br d, $^1J_{\text{PH}} = 345$ Hz; PH_x).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (**B**, CDCl_3) δ [ppm] = -7.4 (m; $\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$), -10.9 (m; BH_x), -39.2 (br m, $\omega_{1/2} = 420$ Hz; BH_x).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (**B**, CDCl_3) δ [ppm] = -110.4 (br, $\omega_{1/2} = 429$ Hz; $\text{B-PH}_2\text{-B}$), -116.9 (br, $\omega_{1/2} = 325$ Hz; $\text{B-PH}_x\text{-B}$), -122.9 (br, $\omega_{1/2} = 486$ Hz; $\text{B-PH}_2\text{-B}$), -133.0 (br, $\omega_{1/2} = 328$ Hz; $\text{B-PH}_2\text{-B}$), -200.1 (br, $\omega_{1/2} \approx 90$ Hz; B-PH_2), -203.2 (br, $\omega_{1/2} \approx 90$ Hz; B-PH_2), -217.6 (br, $\omega_{1/2} \approx 90$ Hz; B-PH_2).

IR (**C**) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2938 (w, CH), 2903 (w, CH), 2864 (w, CH), 2832 (w, CH), 2802 (w, CH), 2424 (m), 2381 (br m), 1678 (w), 1635 (br w), 1482 (w), 1465 (w), 1260 (w), 1057 (br vs), 1011 (s), 842 (m).

4.18.2 Darstellung von $[\text{P(H)MeBH}_2]_n$ (**64**)

Eine Lösung von 700 mg $\text{P(H)MeBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (5.88 mmol) in 8 mL Toluol wird für 20 h bei 50°C gerührt, wobei eine leichte Trübung der Reaktionslösung auftritt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile am Vakuum entfernt und der

farblose, ölige Rückstand in 15 mL THF aufgenommen. Die Lösung wird über Kieselgur filtriert und in 300 mL *n*-Hexan getropft, wodurch es zur Ausbildung zweier flüssiger Phasen kommt. Durch Abtrennen der oberen organischen Phase und Trocknen des Rückstands im Vakuum wird **64** als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 247 g

¹H-NMR (Toluol-*d*₈) δ [ppm] = 1.14 (br; P-CH₃), 1.50 (br m; BH₂), 3.96 (br d, ¹J_{PH} = 339 Hz; PH).

¹¹B{¹H}-NMR (Toluol-*d*₈) δ [ppm] = -8.0 (br; BH), -34.7 (br m; BH₂).

³¹P{¹H}-NMR (Toluol-*d*₈) δ [ppm] = -76.0 (br; PH₂), -87.4 (br, PH₂).

³¹P-NMR (Toluol-*d*₈) δ [ppm] = -76.0 (br d, ¹J_{PH} = 337 Hz; PH₂), -87.4 (br m, PH₂).

MS (ESI) Kation: *m/z* = 430.33 (46%; [(P(H)MeBH₂)₆·THF]⁺),
490.36(65%; [(P(H)MeBH₂)₇·THF]⁺), 550.39 (83%;
[(P(H)MeBH₂)₈·THF]⁺), 610.43 (94%; [(P(H)MeBH₂)₉·THF]⁺),
669.46 (99%; [(P(H)MeBH₂)₁₀·THF]⁺), 729.49 (100%;
[(P(H)MeBH₂)₁₁·THF]⁺), 789.52 (95%; [(P(H)MeBH₂)₁₂·THF]⁺),
835.54 (21%; [(P(H)MeBH₂)₁₃·NMe₃]⁺), 849.55 (87%;
[(P(H)MeBH₂)₁₃·THF]⁺), 863.57 (54%; [(P(H)MeBH₂)₁₂·2THF]⁺),
877.59 (18%;), 894.57 (21%; [(P(H)MeBH₂)₁₄·NMe₃]⁺), 909.59
(84%; [(P(H)MeBH₂)₁₄·THF]⁺), 923.60 (55%;
[(P(H)MeBH₂)₁₃·2THF]⁺), 937.62 (18%), 954.61 (21%;
[(P(H)MeBH₂)₁₅·NMe₃]⁺), 968.62 (82%; [(P(H)MeBH₂)₁₅·THF]⁺),
982.64 (53%; [(P(H)MeBH₂)₁₄·2THF]⁺), 1028.65 (80%;
[(P(H)MeBH₂)₁₆·THF]⁺), 1088.69 (78%;
[(P(H)MeBH₂)₁₇·THF]⁺), 1148.72 (67%; [(P(H)MeBH₂)₁₈·THF]⁺),
1208.75 (52%; [(P(H)MeBH₂)₁₉·THF]⁺), 1267.79 (42%;
[(P(H)MeBH₂)₂₀·THF]⁺), 1327.82 (32%; [(P(H)MeBH₂)₂₁·THF]⁺),
1387.85 (27%; [(P(H)MeBH₂)₂₂·THF]⁺), 1447.88 (18%;
[(P(H)MeBH₂)₂₃·THF]⁺), 1507.88 (15%; [(P(H)MeBH₂)₂₄·THF]⁺),
1566.92 (11%; [(P(H)MeBH₂)₂₅·THF]⁺), 1626.98 (8%;
[(P(H)MeBH₂)₂₆·THF]⁺), 1686.99 (5%; [(P(H)MeBH₂)₂₇·THF]⁺),
1926.13 (2%; [(P(H)MeBH₂)₃₁·THF]⁺), 2045.21 (1%;
[(P(H)MeBH₂)₃₃·THF]⁺).

5 Kristallstrukturuntersuchungen

5.1 Allgemeines

Die Messungen wurden an CCD-Diffraktometern der Firma Agilent Technologies (früher Oxford Diffraction) durchgeführt (Gemini R Ultra, SuperNova), wobei eine sealed-tube oder Mikrofokus Röntgenröhre mit nachgeschaltetem Graphit- oder Spiegelmonochromatoren als Strahlungsquellen diente. Es wurden entweder semiempirische, gaußsche oder analytische Absorptionskorrekturen durchgeführt.^[133] Zur Strukturlösung wurden die Programme SUPERFLIP^[134] und SHELXS-97^[135] eingesetzt und die Strukturmodelle anschließend mit SHELXL-97^[135] nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate von F^2 verfeinert. Die Abbildungen der Molekülstrukturen wurden mit dem Programm Schakal angefertigt.^[136]

5.2 Kristallographische Daten

5.2.1 CIBH₂·quin (**9**)

Verbindung **9** kristallisiert aus *n*-Hexan bei -28 °C in Form farbloser Plättchen.

Summenformel	C ₇ H ₁₅ BCIN	
Molekulargewicht [g/mol]	159.46	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Zelldimensionen	<i>a</i> = 12.9795(9)	<i>β</i> = 91.785(5)
	<i>b</i> = 12.1982(2)	
	<i>c</i> = 10.7490(5)	
	<i>V</i> = 1701.03(14)	
Zahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	8	
Messtemperatur <i>T</i> [K]	123(1)	
Kristalldimensionen [mm]	0.13 x 0.12 x 0.05	
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} [g/cm ³]	1.245	
<i>F</i> (000)	688	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}$ [mm ⁻¹]	3.336	

Transmission T_{\min} / T_{\max}	0.55933 / 1.00000
Absorptionskorrektur	multi-scan
Strahlungsart (λ)	Cu (1.54178 Å)
Gemessene / unabhängige Reflexe (R_{int})	7912 / 2855 (0.0322)
Unabhängige Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	2286
Indizierte hkl	$-13 < h < 15, -14 < k < 13, -12 < l < 11$
Messbereich $\theta_{\min} / \theta_{\max} / \theta_{\text{full}} [^\circ]$	3.41 / 66.68 / 66.68
Completeness (θ_{full})	0.946
Daten / Restraints / Parameter	2855 / 0 / 193
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0567, wR_2 = 0.1181$
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0432, wR_2 = 0.1120$
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.047
Restelektronendichte $\Delta\rho$	-0.272 / 0.373

5.2.2 BisNHC^{Hex}·2HBr

Die Verbindung kristallisiert aus Dichlormethan bei RT in Form farbloser Blöcke.

Summenformel	C ₁₄ H ₂₄ Br ₂ N ₄	
Molekulargewicht [g/mol]	408.17	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Zelldimensionen	$a = 6.7474(1)$	$\beta = 94.183(2)$
	$b = 12.5477(2)$	
	$c = 10.2077(2)$	
	$V = 861.93(3)$	
Zahl der Formeleinheiten Z	2	
Messtemperatur T [K]	123(1)	
Kristalldimensionen [mm]	0.22 x 0.17 x 0.16	
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} [g/cm ³]	1.573	
$F(000)$	412	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}$ [mm ⁻¹]	5.932	
Transmission T_{\min} / T_{\max}	0.441 / 0.574	
Absorptionskorrektur	analytisch	
Strahlungsart (λ)	Cu (1.54178 Å)	
Gemessene / unabhängige Reflexe (R_{int})	6803 / 1695 (0.0194)	
Unabhängige Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	1628	
Indizierte hkl	$-7 < h < 8, -15 < k < 15, -12 < l < 12$	
Messbereich $\theta_{\min} / \theta_{\max} / \theta_{\text{full}} [^\circ]$	5.60 / 73.45 / 67.50	

Completeness (θ_{full})	0.991
Daten / Restraints / Parameter	1695 / 0 / 92
R-Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0195$, $wR_2 = 0.0498$
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0185$, $wR_2 = 0.0491$
Goodness-of-fit für $F^2 S$	0.969
Restelektronendichte $\Delta\rho$	-0.401 / 0.295

5.2.3 BenzNHC^{DiPr}

Die Verbindung kristallisiert beim langsamen Abkühlen aus der Schmelze in Form farbloser Stäbchen.

Summenformel	C ₁₃ H ₁₈ N ₂	
Molekulargewicht [g/mol]	202.29	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Zelldimensionen	$a = 17.2597(4)$	
	$b = 9.0647(2)$	$\beta = 111.108(3)$
	$c = 16.3003(4)$	
	$V = 2379.13(11)$	
Zahl der Formeleinheiten Z	8	
Messtemperatur T [K]	123.0(1)	
Kristalldimensionen [mm]	0.31 x 0.07 x 0.03	
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} [g/cm ³]	1.130	
F(000)	880	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}$ [mm ⁻¹]	0.513	
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.78993 / 1.00000	
Absorptionskorrektur	analytisch	
Strahlungsart (λ)	Cu (1.54178 Å)	
Gemessene / unabhängige Reflexe (R_{int})	20644 / 4705 (0.0450)	
Unabhängige Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	3988	
Indizierte hkl	-21 < h < 21, -11 < k < 11, -19 < l < 19	
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}}$ [°]	5.47 / 73.63 / 66.50	
Completeness (θ_{full})	0.999	
Daten / Restraints / Parameter	4705 / 0 / 271	
R-Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0566$, $wR_2 = 0.1353$	
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0485$, $wR_2 = 0.1269$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.033	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	-0.212 / 0.260	

5.2.4 $\text{BH}_3 \cdot \text{BenzNHC}^{\text{DiPr}}$ (**18**)

Verbindung **18** kristallisiert beim langsamen Abkühlen einer warmgesättigten Lösung aus *n*-Hexan in Form farbloser Stäbchen. Die B-gebundenen H-Atome sind mit 50% auf zwei Positionen fehlgeordnet.

Summenformel	$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{BN}_2$	
Molekulargewicht [g/mol]	216.13	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Zelldimensionen	$a = 9.9151(6)$	
	$b = 23.1980(15)$	$\beta = 90.170(5)$
	$c = 17.2601(9)$	
	$V = 3970.0(4)$	
Zahl der Formeleinheiten Z	12	
Messtemperatur T [K]	123(1)	
Kristalldimensionen [mm]	0.48 x 0.26 x 0.06	
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} [g/cm ³]	1.085	
$F(000)$	1416	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo-K}\alpha}$ [mm ⁻¹]	0.063	
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.87760 / 1.00000	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
Strahlungsart (λ)	Mo (0.71073 Å)	
Gemessene / unabhängige Reflexe (R_{int})	29251 / 7518 (0.0506)	
Unabhängige Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	6145	
Indizierte hkl	$-12 < h < 11, -28 < k < 28, -21 < l < 21$	
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}}$ [°]	2.95 / 26.37 / 25.50	
Completeness (θ_{full})	0.967	
Daten / Restraints / Parameter	7518 / 0 / 446	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0695, wR_2 = 0.1379$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0522, wR_2 = 0.1260$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.027	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	-0.255 / 0.274	

5.2.5 $\text{BH}_3 \cdot \text{PEt}_3$ (**19**)

Verbindung **19** kristallisiert beim langsamen Abkühlen aus der Schmelze in Form farbloser Stäbchen.

Summenformel	C ₆ H ₁₈ BP	
Molekulargewicht [g/mol]	131.98	
Kristallsystem	trigonal	
Raumgruppe	P $\bar{3}$ c1	
Zelldimensionen	$a = 8.9871(1)$	$\gamma = 120$
	$b = 8.9871(1)$	
	$c = 12.8404(3)$	
	$V = 898.15(3)$	
Zahl der Formeleinheiten Z	4	
Messtemperatur T [K]	123(1)	
Kristalldimensionen [mm]	0.51 x 0.19 x 0.16	
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} [g/cm ³]	0.976	
$F(000)$	296	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}$ [mm ⁻¹]	1.992	
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.448 / 0.666	
Absorptionskorrektur	analytisch	
Strahlungsart (λ)	Cu (1.54178 Å)	
Gemessene / unabhängige Reflexe (R_{int})	2010 / 538 (0.0480)	
Unabhängige Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	506	
Indizierte hkl	$-10 < h < 9, -9 < k < 9, -15 < l < 8$	
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}}$ [°]	5.68 / 66.51 / 66.51	
Completeness (θ_{full})	0.996	
Daten / Restraints / Parameter	538 / 0 / 26	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0425, wR_2 = 0.1073$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0410, wR_2 = 0.1055$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.041	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	-0.212 / 0.585	

5.2.6 P(SiMe₃)₂BH₂·NHC^{dipp} (39)

Verbindung **39** kristallisiert aus *n*-Pentan bei -28 °C in Form farbloser Blöcke.

Summenformel	C ₃₃ H ₅₆ BN ₂ PSi ₂	
Molekulargewicht [g/mol]	578.76	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Zelldimensionen	$a = 12.9986(5)$	$\beta = 107.173(4)$
	$b = 13.9757(4)$	
	$c = 21.1506(8)$	

	$V = 3671.0(2)$
Zahl der Formeleinheiten Z	4
Messtemperatur T [K]	123(1)
Kristalldimensionen [mm]	0.37 x 0.23 x 0.14
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} [g/cm ³]	1.047
$F(000)$	1264
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}$ [mm ⁻¹]	1.439
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.689 / 0.853
Absorptionskorrektur	analytisch
Strahlungsart (λ)	Cu (1.54178 Å)
Gemessene / unabhängige Reflexe (R_{int})	14778 / 7170 (0.0332)
Unabhängige Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	6092
Indizierte hkl	$-14 < h < 16, -17 < k < 15, -20 < l < 26$
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}}$ [°]	3.56 / 73.08 / 67.50
Completeness (θ_{full})	0.974
Daten / Restraints / Parameter	7170 / 0 / 374
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0521, wR_2 = 0.1248$
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0434, wR_2 = 0.1157$
Goodness-of-fit für $F^2 S$	0.991
Restelektronendichte $\Delta\rho$	-0.223 / 0.524

5.2.7 P(SiMe₃)₂BH₂·BenzNHC^{DiPr} (**40**)

Verbindung **40** kristallisiert nach dem Entfernen des Lösungsmittels von der Reaktionslösung und Lagerung bei RT in Form farbloser Blöcke.

Summenformel	C ₁₉ H ₃₈ BN ₂ PSi ₂	
Molekulargewicht [g/mol]	392.47	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Zelldimensionen	$a = 9.0890(2)$	$\beta = 92.436(1)$
	$b = 11.4568(2)$	
	$c = 23.3334(4)$	
	$V = 2427.53(8)$	
Zahl der Formeleinheiten Z	4	
Messtemperatur T [K]	123(1)	
Kristalldimensionen [mm]	0.19 x 0.14 x 0.08	
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} [g/cm ³]	1.074	
$F(000)$	856	

Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}$ [mm ⁻¹]	1.968
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.761 / 0.876
Absorptionskorrektur	analytisch
Strahlungsart (λ)	Cu (1.54178 Å)
Gemessene / unabhängige Reflexe (R_{int})	7960 / 4666 (0.0288)
Unabhängige Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	4137
Indizierte hkl	$-10 < h < 10, -14 < k < 12, -25 < l < 29$
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}}$ [°]	3.79 / 73.58 / 67.50
Completeness (θ_{full})	0.989
Daten / Restraints / Parameter	4666 / 0 / 236
R-Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0434, wR_2 = 0.1045$
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0385, wR_2 = 0.0988$
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.053
Restelektronendichte $\Delta\rho$	-0.206 / 0.487

5.2.8 PH₂BH₂·NHC^{dipp} (5)

Verbindung **5** kristallisiert aus Benzol bei RT in Form farbloser Blöcke.

Summenformel	C ₂₇ H ₄₀ BN ₂ P	
Molekulargewicht [g/mol]	434.39	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Zelldimensionen	$a = 11.39804(19)$	
	$b = 13.5524(2)$	$\beta = 92.6737(16)$
	$c = 17.6287(3)$	
	$V = 2720.14(8)$	
Zahl der Formeleinheiten Z	4	
Messtemperatur T [K]	123(1)	
Kristalldimensionen [mm]	0.24 x 0.13 x 0.12	
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} [g/cm ³]	1.061	
$F(000)$	944	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}$ [mm ⁻¹]	0.988	
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.852 / 0.909	
Absorptionskorrektur	Gauss	
Strahlungsart (λ)	Cu (1.54178 Å)	
Gemessene / unabhängige Reflexe (R_{int})	11122 / 5268 (0.0381)	
Unabhängige Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	4378	
Indizierte hkl	$-12 < h < 13, -11 < k < 16, -14 < l < 21$	

Messbereich $\theta_{\min} / \theta_{\max} / \theta_{\text{full}} [^\circ]$	4.116 / 72.816 / 67.500
Completeness (θ_{full})	0.996
Daten / Restraints / Parameter	5268 / 0 / 304
R-Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0647$, $wR_2 = 0.1646$
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0553$, $wR_2 = 0.1530$
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.034
Restelektronendichte $\Delta\rho$	-0.289 / 0.829

5.2.9 [PH(BH₂·NHC^{Me})₃][I] (49)

Verbindung **49** kristallisiert aus THF bei RT in Form farbloser Plättchen.

Summenformel	C ₂₁ H ₄₃ B ₃ IN ₆ P
Molekulargewicht [g/mol]	569.91
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Zelldimensionen	$a = 14.7995(5)$
	$b = 19.4817(10)$
	$c = 20.1631(7)$
	$V = 5813.4(4)$
Zahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	8
Messtemperatur <i>T</i> [K]	123(1)
Kristalldimensionen [mm]	0.25 x 0.13 x 0.05
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} [g/cm ³]	1.302
<i>F</i> (000)	2352
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}$ [mm ⁻¹]	9.311
Transmission T_{\min} / T_{\max}	0.323 / 0.757
Absorptionskorrektur	analytisch
Strahlungsart (λ)	Cu (1.54178 Å)
Gemessene / unabhängige Reflexe (R_{int})	12894 / 4602 (0.0537)
Unabhängige Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	3385
Indizierte <i>hkl</i>	$-16 < h < 12$, $-15 < k < 22$, $-22 < l < 21$
Messbereich $\theta_{\min} / \theta_{\max} / \theta_{\text{full}} [^\circ]$	4.35 / 62.38 / 62.38
Completeness (θ_{full})	0.995
Daten / Restraints / Parameter	4602 / 0 / 329
R-Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0710$, $wR_2 = 0.1343$
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0489$, $wR_2 = 0.1191$
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.049
Restelektronendichte $\Delta\rho$	-1.004 / 1.486

5.2.10 $[\text{PH}_2(\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}})_2][\text{B}_3\text{P}_3\text{H}_{11}(\text{BH}_2\text{PH}_2)_2]$ (**51**)

Verbindung **51** kristallisiert bei RT aus einer mit zwei Teilen *n*-Pentan überschichteten Toluollösung in Form farbloser Stäbchen.

Summenformel	$\text{C}_{54}\text{H}_{97}\text{B}_7\text{N}_4\text{P}_6$	
Molekulargewicht [g/mol]	1063.85	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zelldimensionen	$a = 10.7534(3)$	$\alpha = 81.297(2)$
	$b = 16.4085(4)$	$\beta = 75.959(2)$
	$c = 19.5626(5)$	$\gamma = 89.987(2)$
	$V = 3307.68(15)$	
Zahl der Formeleinheiten Z	2	
Messtemperatur T [K]	123(1)	
Kristalldimensionen [mm]	0.34 x 0.24 x 0.15	
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} [g/cm ³]	1.068	
$F(000)$	1148	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo-K}\alpha}$ [mm ⁻¹]	1.764	
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.696 / 0.817	
Absorptionskorrektur	analytisch	
Strahlungsart (λ)	Mo (0.71073 Å)	
Gemessene / unabhängige Reflexe (R_{int})	24292 / 12254 (0.0279)	
Unabhängige Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	10471	
Indizierte hkl	$-12 < h < 13, -19 < k < 16, -23 < l < 23$	
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}}$ [°]	3.32 / 70.78 / 67.50	
Completeness (θ_{full})	0.988	
Daten / Restraints / Parameter	12254 / 0 / 756	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0563, wR_2 = 0.1375$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0478, wR_2 = 0.1297$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.026	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	-0.448 / 0.918	

5.2.11 $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ (**4**)

Verbindung **4** kristallisiert durch langsames Einengen eines 2:1-Gemisches aus *n*-Hexan/Toluol in Form farbloser Blöcke.

Summenformel	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{BN}_2\text{P}$
--------------	--

Molekulargewicht [g/mol]	170.00
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zelldimensionen	$a = 6.1020(5)$ $b = 16.3278(12)$ $\beta = 103.763(8)$ $c = 10.3769(8)$ $V = 1004.19(14)$
Zahl der Formeleinheiten Z	4
Messtemperatur T [K]	123(1)
Kristalldimensionen [mm]	0.36 x 0.15 x 0.10
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} [g/cm ³]	1.125
$F(000)$	368
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}$ [mm ⁻¹]	1.955
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.63591 / 1.00000
Absorptionskorrektur	multi-scan
Strahlungsart (λ)	Cu (1.54178 Å)
Gemessene / unabhängige Reflexe (R_{int})	3468 / 1772 (0.0350)
Unabhängige Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	1400
Indizierte hkl	$-7 < h < 6, -19 < k < 11, -12 < l < 12$
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}}$ [°]	5.16 / 66.58 / 66.58
Completeness (θ_{full})	0.997
Daten / Restraints / Parameter	1772 / 0 / 164
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0487, wR_2 = 0.0934$
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0372, wR_2 = 0.0895$
Goodness-of-fit für $F^2 S$	0.956
Restelektronendichte $\Delta\rho$	-0.225 / 0.213

5.2.12 [MePH₂BH₂NMe₃][I] (**53**)

Verbindung **53** kristallisiert aus einer THF/Acetonitril-Mischung (20:1) bei -28 °C in Form farbloser Blöcke.

Summenformel	C ₄ H ₁₆ BINP
Molekulargewicht [g/mol]	246.86
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pbca$
Zelldimensionen	$a = 9.6051(1)$

	$b = 12.9164(2)$
	$c = 16.4883(3)$
	$V = 2045.59(5)$
Zahl der Formeleinheiten Z	8
Messtemperatur T [K]	123(1)
Kristalldimensionen [mm]	0.16 x 0.14 x 0.10
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} [g/cm ³]	1.603
$F(000)$	960
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}$ [mm ⁻¹]	25.471
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.088 / 0.244
Absorptionskorrektur	analytisch
Strahlungsart (λ)	Cu (1.54178 Å)
Gemessene / unabhängige Reflexe (R_{int})	10818 / 1792 (0.0390)
Unabhängige Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	1489
Indizierte hkl	$-11 < h < 11, -15 < k < 15, -18 < l < 19$
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}}$ [°]	5.37 / 66.43 / 66.43
Completeness (θ_{full})	0.995
Daten / Restraints / Parameter	1792 / 0 / 89
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0244, wR_2 = 0.0480$
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0197, wR_2 = 0.0471$
Goodness-of-fit für $F^2 S$	0.899
Restelektronendichte $\Delta\rho$	0.486 / 0.390

5.2.13 [EtPH₂BH₂NMe₃][I] (54)

Verbindung **54** kristallisiert aus einer THF/Acetonitril-Mischung (20:1) bei -28 °C in Form farbloser Blöcke.

Summenformel	$\text{C}_{2.5}\text{H}_{4.5}\text{B}_{0.5}\text{I}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{P}_{0.5}$
Molekulargewicht [g/mol]	130.44
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pnma$
	$a = 9.8082(1)$
	$b = 7.7826(1)$
	$c = 15.0940(2)$
	$V = 1152.18(2)$
Zelldimensionen	
Zahl der Formeleinheiten Z	8
Messtemperatur T [K]	123(1)
Kristalldimensionen [mm]	0.24 x 0.23 x 0.14

Röntgenographische Dichte ρ_{calc} [g/cm ³]	1.504
$F(000)$	512
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}$ [mm ⁻¹]	22.655
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.041 / 0.222
Absorptionskorrektur	analytisch
Strahlungsart (λ)	Cu (1.54178 Å)
Gemessene / unabhängige Reflexe (R_{int})	8714 / 1094 (0.0601)
Unabhängige Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	1080
Indizierte hkl	$-11 < h < 11, -9 < k < 9, -17 < l < 17$
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}}$ [°]	5.38 / 66.53 / 66.53
Completeness (θ_{full})	1.000
Daten / Restraints / Parameter	1094 / 0 / 78
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0240, wR_2 = 0.0595$
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0237, wR_2 = 0.0591$
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.069
Restelektronendichte $\Delta\rho$	0.756 / 0.800

5.2.14 [NMe₃·BH₂PH₂BH₂·NMe₃][I] (**56**)

Verbindung **56** kristallisiert bei RT aus einer mit zwei Teilen *n*-Hexan überschichteten THF/Acetonitril-Mischung (8:3) in Form farbloser Blöcke. Für ein phosphorgebundenes H-Atom wurde der DFIX-Befehl verwendet.

Summenformel	C ₄ H ₁₆ B _{1.33} I _{0.67} N _{1.33} P _{0.67}	
Molekulargewicht [g/mol]	303.76	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Zelldimensionen	$a = 9.4299(2)$	$\beta = 92.293(2)$
	$b = 6.8511(2)$	
	$c = 22.3277(4)$	
	$V = 1441.33(6)$	
Zahl der Formeleinheiten Z	4	
Messtemperatur T [K]	123(1)	
Kristalldimensionen [mm]	0.16 x 0.13 x 0.09	
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} [g/cm ³]	1.400	
$F(000)$	608	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}$ [mm ⁻¹]	18.195	
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.186 / 0.372	
Absorptionskorrektur	analytisch	

Strahlungsart (λ)	Cu (1.54178 Å)
Gemessene / unabhängige Reflexe (R_{int})	9427 / 2531 (0.0669)
Unabhängige Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	2151
Indizierte hkl	$-11 < h < 11, -8 < k < 5, -26 < l < 26$
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}}$ [°]	3.96 / 66.50 / 66.50
Completeness (θ_{full})	0.996
Daten / Restraints / Parameter	2531 / 1 / 133
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0478, wR_2 = 0.1119$
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0406, wR_2 = 0.1035$
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.050
Restelektronendichte $\Delta\rho$	-1.072 / 1.123

5.2.15 [Py·BH₂PH₂BH₂·NMe₃][I] (57)

Verbindung **57** kristallisiert durch Lagerung bei Raumtemperatur aus dem mit THF gewaschenen Rückstand, der nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile am Vakuum von der Reaktionslösung erhalten wird, in Form farbloser Stäbchen. Die Struktur wurde als Inversionszwilling verfeinert.

Summenformel	C ₈ H ₂₀ B ₂ IN ₂ P	
Molekulargewicht [g/mol]	323.75	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	Cc	
Zelldimensionen	$a = 6.1306(1)$	
	$b = 18.5032(5)$	$\beta = 100.119(2)$
	$c = 13.1507(3)$	
	$V = 1468.56(6)$	
Zahl der Formeleinheiten Z	4	
Messtemperatur T [K]	123(1)	
Kristalldimensionen [mm]	0.24 x 0.09 x 0.07	
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} [g/cm ³]	1.464	
$F(000)$	640	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}$ [mm ⁻¹]	17.906	
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.068 / 0.422	
Absorptionskorrektur	analytisch	
Strahlungsart (λ)	Cu (1.54178 Å)	
Gemessene / unabhängige Reflexe (R_{int})	3251 / 2016 (0.0261)	
Unabhängige Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	1939	
Indizierte hkl	$-7 < h < 7, -22 < k < 18, -16 < l < 15$	

Messbereich $\theta_{\min} / \theta_{\max} / \theta_{\text{full}} [^\circ]$	4.78 / 73.88 / 67.50
Completeness (θ_{full})	0.988
Daten / Restraints / Parameter	2016 / 2 / 149
R-Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0242$, $wR_2 = 0.0538$
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0228$, $wR_2 = 0.0526$
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.025
Restelektronendichte $\Delta\rho$	-0.439 / 0.423
Flack Parameter	0.383(8)

5.2.16 [PEt₃·BH₂PH₂BH₂·NMe₃][I] (58)

Verbindung **58** kristallisiert bei RT aus einer mit zwei Teilen *n*-Hexan überschichteten THF/Acetonitril-Mischung (10:1) in Form farbloser Blöcke.

Summenformel	C ₉ H ₃₀ B ₂ INP ₂	
Molekulargewicht [g/mol]	362.80	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zelldimensionen	$a = 9.7330(5)$	$\alpha = 91.847(4)$
	$b = 13.6712(6)$	$\beta = 96.084(4)$
	$c = 13.6972(7)$	$\gamma = 91.453(4)$
	$V = 1810.61(15)$	
Zahl der Formeleinheiten Z	4	
Messtemperatur T [K]	123(1)	
Kristalldimensionen [mm]	0.21 x 0.17 x 0.13	
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} [g/cm ³]	1.331	
$F(000)$	736	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}$ [mm ⁻¹]	15.364	
Transmission T_{\min} / T_{\max}	0.127 / 0.334	
Absorptionskorrektur	analytisch	
Strahlungsart (λ)	Cu (1.54178 Å)	
Gemessene / unabhängige Reflexe (R_{int})	14775 / 7036 (0.0365)	
Unabhängige Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	6391	
Indizierte hkl	$-12 < h < 1$, $-17 < k < 13$, $-16 < l < 16$	
Messbereich $\theta_{\min} / \theta_{\max} / \theta_{\text{full}} [^\circ]$	3.24 / 74.50 / 67.50	
Completeness (θ_{full})	0.991	
Daten / Restraints / Parameter	7036 / 0 / 333	
R-Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0439$, $wR_2 = 0.1176$	
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0384$, $wR_2 = 0.1078$	

Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.126
Restelektronendichte $\Delta\rho$	-1.117 / 1.251

5.2.17 [NHC^{dipp}·BH₂PH₂BH₂·NMe₃][I] (**59**)

Verbindung **59** kristallisiert bei RT aus einer mit zwei Teilen *n*-Hexan überschichteten THF-Lösung in Form farbloser Blöcke mit einem THF-Molekül pro Formeleinheit. Für das über zwei Positionen fehlgeordnete THF-Molekül wurde der SAME-Befehl verwendet. Für die Lagebesetzungsfaktoren ergab sich ein Verhältnis von 51 zu 49%.

Summenformel	C ₃₄ H ₅₉ B ₂ IN ₃ OP	
Molekulargewicht [g/mol]	705.33	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Zelldimensionen	$a = 12.1223(4)$	$\beta = 92.529(3)$
	$b = 15.0596(4)$	
	$c = 21.6421(5)$	
	$V = 3947.07(19)$	
Zahl der Formeleinheiten Z	4	
Messtemperatur T [K]	123(1)	
Kristalldimensionen [mm]	0.46 x 0.31 x 0.31	
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} [g/cm ³]	1.187	
$F(000)$	1480	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo-K}\alpha}$ [mm ⁻¹]	0.879	
Transmission $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.763 / 0.829	
Absorptionskorrektur	analytisch	
Strahlungsart (λ)	Mo (0.71073 Å)	
Gemessene / unabhängige Reflexe (R_{int})	30762 / 8659 (0.0347)	
Unabhängige Reflexe mit [$I > 2\sigma(I)$]	7176	
Indizierte hkl	-15 < h < 15, -19 < k < 19, -27 < l < 27	
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}}$ [°]	2.86 / 27.08 / 27.08	
Completeness (θ_{full})	0.995	
Daten / Restraints / Parameter	8659 / 10 / 604	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0448$, $wR_2 = 0.0753$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0327$, $wR_2 = 0.0709$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.038	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	-0.447 / 0.728	

5.2.18 [Me₃PBH₂NMe₃][I] (**63**)

Verbindung **63** kristallisiert bei RT aus einer mit zwei Teilen *n*-Hexan überschichteten THF/Acetonitril-Mischung (2:1) in Form farbloser Plättchen. Die Struktur wurde als Inversionszwilling verfeinert.

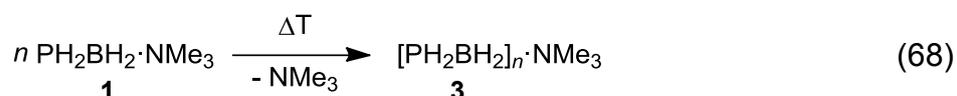
Summenformel	C ₆ H ₂₀ BINP
Molekulargewicht [g/mol]	274.91
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁
Zelldimensionen	<i>a</i> = 24.2235(3)
	<i>b</i> = 6.69230(10)
	<i>c</i> = 14.99630(10)
	<i>V</i> = 2431.06(5)
Zahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	8
Messtemperatur <i>T</i> [K]	123(1)
Kristalldimensionen [mm]	0.42 x 0.24 x 0.24
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} [g/cm ³]	1.502
<i>F</i> (000)	1088
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo-K}\alpha}$ [mm ⁻¹]	2.714
Transmission <i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.795 / 1.736
Absorptionskorrektur	Gauss
Strahlungsart (λ)	Mo (0.71073 Å)
Gemessene / unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int})	145195 / 20486 (0.0500)
Unabhängige Reflexe mit [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	14235
Indizierte <i>hkl</i>	-48 < <i>h</i> < 48, -13 < <i>k</i> < 13, -30 < <i>l</i> < 30
Messbereich θ_{min} / θ_{max} / θ_{full} [°]	3.158 / 45.484 / 25.242
Completeness (θ_{full})	0.999
Daten / Restraints / Parameter	20486 / 1 / 211
<i>R</i> -Werte (alle Reflexe)	<i>R</i> ₁ = 0.0579, <i>wR</i> ₂ = 0.0937
<i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0353, <i>wR</i> ₂ = 0.0870
Goodness-of-fit für <i>F</i> ² <i>S</i>	0.943
Restelektronendichte Δρ	-1.650 / 1.616
Flack Parameter	0.313(18)

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmalig Untersuchungen zur Funktionalisierung von $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ durchgeführt, um einen Zugang zu neuartigen oligomeren und polymeren Verbindungen der Elemente der 13. und 15. Gruppe zu finden.

6.1 Variation der Lewis-Base in $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{LB}$

Der erste Teil der Arbeit zeigt, dass die Darstellung aggregierter Verbindungen durch thermisch induzierte Polymerisation ausgehend von $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**1**) möglich ist (Gleichung (68)), das erhaltene Aggregat **3** ($n \leq 10$) in allen gängigen organischen Lösungsmitteln jedoch nur sehr begrenzt löslich ist.



Neben der schlechten Löslichkeit von **3** wird die Aufarbeitung des Produktgemisches noch zusätzlich durch die bereits bei Raumtemperatur auftretende Abspaltung der Lewis-Base NMe_3 erschwert. Diese führt zu einer fortschreitenden Aggregation und damit zu einer stetigen Veränderung der Zusammensetzung der Produkte.

Um eine bessere Kontrolle über die Polymerisation zu erreichen und dadurch einheitlichere Produkte zu erhalten, wurden verschiedene Darstellungsmethoden genutzt, um andere Lewis-Basen in monomere Phosphanylborane des Typs $\text{PR}_2\text{BH}_2\cdot\text{LB}$ einzuführen (Abbildung 78).

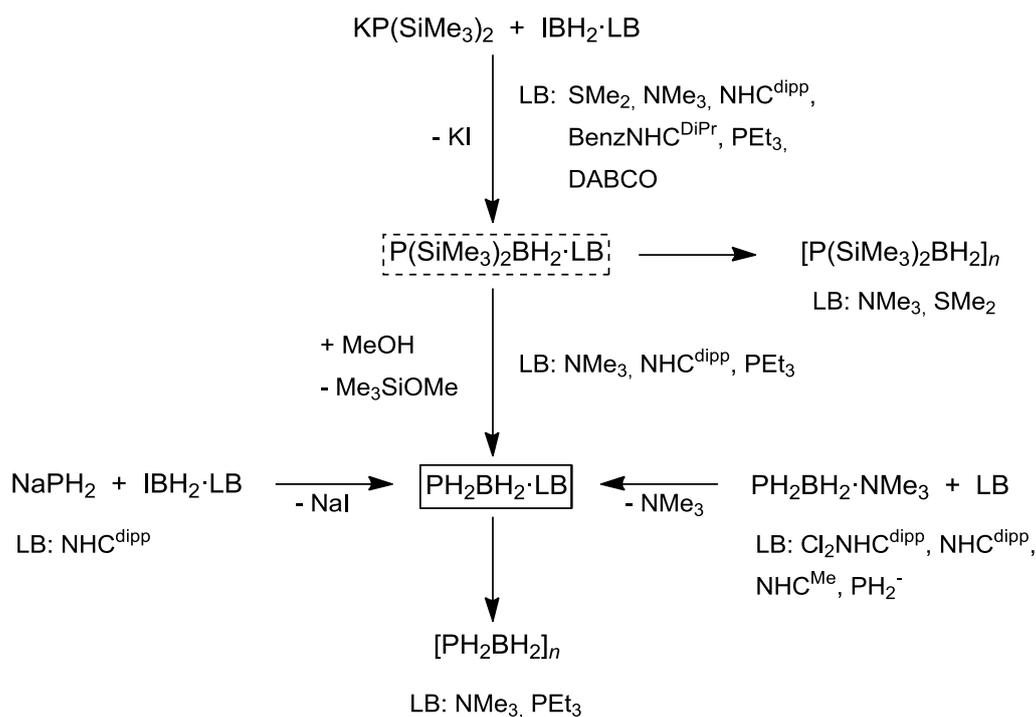
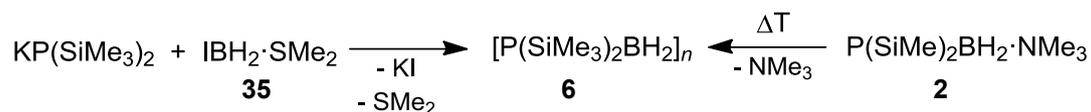


Abbildung 78: Übersicht über die zur Synthese von $\text{PR}_2\text{BH}_2 \cdot \text{LB}$ verwendeten Methoden und deren Verwendung als Vorstufen aggregierter Verbindungen.

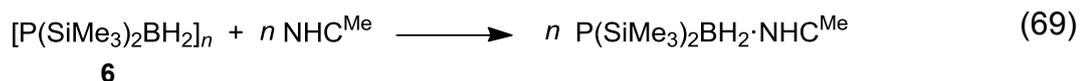
Die für die Salzmetathesereaktionen verwendeten einfach iodierten Borane wurden dabei aus den entsprechenden BH_3 -Derivaten durch die Reaktion mit elementarem Iod einfach und in ausgezeichneten Ausbeuten dargestellt. Die Synthesen der IBH_2 -Addukte mit den mono- und difunktionellen Aminen NMe_3 (**23**) bzw. DABCO (**33**), Pyridin (**25**), dem Phosphan PEt_3 (**32**), dem Sulfid SMe_2 (**35**), sowie den unterschiedlich substituierten N-heterocyclischer Carbenen NHC^{DiMe} (**26**), NHC^{Me} (**27**), NHC^{dipp} (**29**) und $\text{BenzNHC}^{\text{DiPr}}$ (**31**) verdeutlichen die vielseitige Anwendbarkeit dieser Methode.

Die Umsetzungen der Iodborane $\text{IBH}_2 \cdot \text{LB}$ mit $\text{KP}(\text{SiMe}_3)_2$ lieferten in Abhängigkeit von der Stärke der verwendeten Lewis-Base verschiedene Ergebnisse. Bei der Verwendung von Dimethylsulfid kam es bei der entsprechenden Reaktion zur Abspaltung von KI und P–B-Bindungsknüpfung. Da SMe_2 nur ein sehr schwaches Nukleophil darstellt und damit leicht verdrängt wird, war das Hauptprodukt das Polyphosphinoboran **6** ($n \approx 7$), das auch durch Erhitzen der NMe_3 -stabilisierten Verbindung **2** im Vakuum erhalten werden konnte (Schema 13).

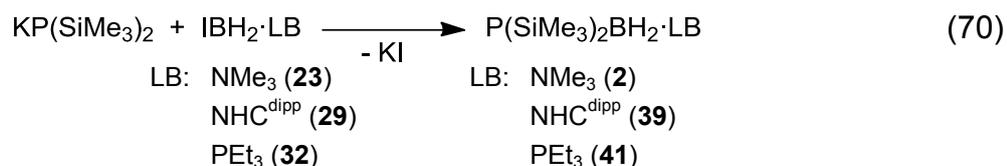


Schema 13: Bildung des Polyphosphinoborans **6** aus **2** bzw. bei der Reaktion zwischen $\text{KP}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{IBH}_2 \cdot \text{SMe}_2$ (**35**).

Die polymere Verbindung **6** wurde als zähflüssige Substanz erhalten, die äußerst empfindlich gegenüber Spuren von Sauerstoff oder Feuchtigkeit ist. Durch die verglichen mit dem ausschließlich H-substituierten Polymer **3** gute Löslichkeit konnte neben der NMR-spektroskopischen Charakterisierung auch die Spaltung mit NHC^{Me} erreicht werden (Gleichung (69)).



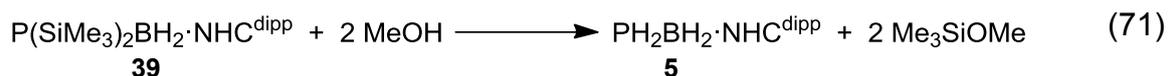
Die Reaktionen von $\text{KP}(\text{SiMe}_3)_2$ mit den IBH_2 -Verbindungen der Lewis-Basen NMe_3 (**23**), NHC^{dipp} (**29**) und PEt_3 (**32**) führten zur nahezu quantitativen Bildung der entsprechenden silylierten Phosphanylborane **2**, **39** und **41** (Gleichung (70)).



Durch die Verwendung von $\text{KP}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{IBH}_2 \cdot \text{NMe}_3$ konnte die Synthese von **2** gegenüber der bekannten Darstellung aus $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot x\text{THF}$ und $\text{ClBH}_2 \cdot \text{NMe}_3$ deutlich verbessert werden.^[50] Zu den Vorteilen zählen vor allem die einfachere und schnellere Darstellung großer Mengen des halogenierten Borans und die Verkürzung der Reaktionsdauer der Salzmetathese von 18 auf lediglich 1 h. Außerdem gelang mit der PEt_3 -stabilisierten Verbindung **41** erstmals die Darstellung eines ausschließlich durch ein Phosphan abgesättigten Phosphanylborans, während die analoge NHC^{dipp} -Spezies **39** als erste durch ein N-heterocyclisches Carben

stabilisierte Verbindung des Typs $\text{PR}_2\text{BH}_2\cdot\text{LB}$ spektroskopisch und strukturell charakterisiert werden konnte.

Durch die Reaktion von **39** mit einem Überschuss an absolutiertem Methanol konnte auch die durch NHC^{dipp} stabilisierte Stammverbindung **5** erhalten werden (Gleichung (71)).

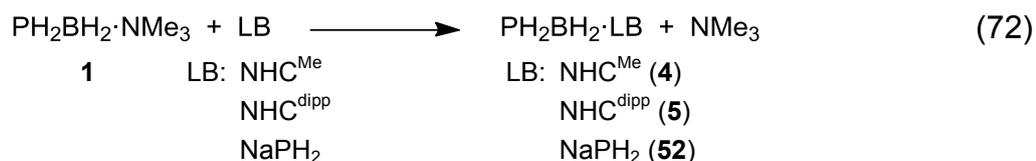


Das Phosphanylboran **5** konnte kristallisiert werden und ist neben $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**1**) die bislang einzige Verbindung dieses Typs, die mit Hilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse strukturell charakterisiert werden konnte. Im Vergleich zum NMe_3 -stabilisierten Phosphanylboran **1** liegt **5** bei Raumtemperatur als Feststoff vor. Außerdem führt die Thermolyse von **5** für mehrere Tage bei 110°C nicht zur Abspaltung der Lewis-Base und somit zur Aggregation des Phosphanylborans.

Bei den Umsetzungen des Metallphosphanids $\text{KP}(\text{SiMe}_3)_2$ mit den IBH_2 -Addukten von NHC^{DiMe} (**26**), NHC^{Me} (**27**) und NHC^{DiPr} (**28**) kam es zunehmend zur Bildung von Hydrolyse- bzw. Nebenprodukten, so dass diese Methode zur Darstellung monomerer Phosphanylborane für sehr starke Lewis-Basen nur von begrenztem präparativen Nutzen ist.

Durch die Behandlung einer Lösung von NaPH_2 und $\text{IBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}}$ (**29**) in THF mit Ultraschall wurde ein alternativer Zugang zu $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}}$ (**5**) gefunden. Der Vorteil gegenüber der oben beschriebenen Synthese aus $\text{KP}(\text{SiMe}_3)_2$ und **29** mit anschließender Methanolyse liegt dabei in der deutlich einfacheren und schnelleren Darstellung des verwendeten Metallphosphanids. Zur Aufarbeitung wird von den festen Bestandteilen abfiltriert und das Lösungsmittel bei reduziertem Druck entfernt. Durch Extraktion des erhaltenen Rückstands mit Toluol und Trocknen am Vakuum kann **5** mit Ausbeuten von ca. 65% isoliert werden.

Monomere Phosphanylborane des Typs $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{LB}$ konnten außerdem ausgehend von **1** durch Substitution des Trimethylamins mit den hinreichend starken Lewis-Basen NHC^{Me} , NHC^{dipp} und NaPH_2 (PH_2^-) dargestellt werden (Gleichung (72)).

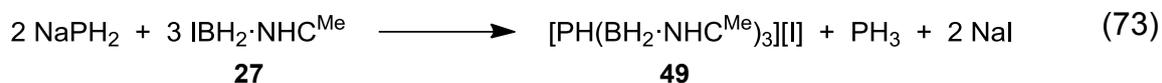


Mit dem NHC^{Me} -Derivat **4** gelang es einen weiteren Vertreter der ausschließlich mit einem Carben stabilisierten Phosphanylborane zu isolieren und sowohl spektroskopisch als auch strukturell zu charakterisieren. Die ionische Spezies **52** wurde durch Reaktion von **1** mit Natriumphosphanid gebildet und ist die erste Verbindung mit einem Bisphosphanylboranid-Ion, die bislang dargestellt und spektroskopisch charakterisiert werden konnte.

6.2 Ionische Phosphanylborane des Typs

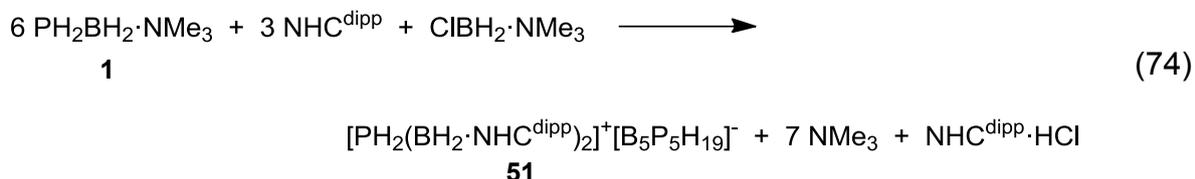


Bei der Reaktion von NaPH_2 und dem IBH_2 -Addukt der starken Lewis-Base NHC^{Me} **27** konnte die ionische Verbindung $[\text{PH}(\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}})_3][\text{I}]$ (**49**) als erster Vertreter dieses neuartigen Typs erhalten und charakterisiert werden (Gleichung (73)).



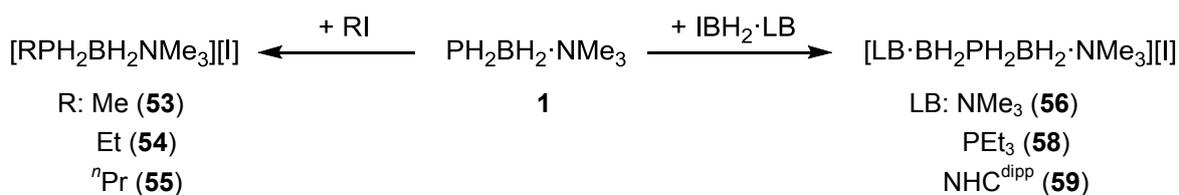
Da bei der analogen Umsetzung von NaPH_2 mit $\text{IBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}}$ (**29**) die $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{LB}$ -Spezies **5** gebildet wurde, bleibt zu klären, ob bei der Umsetzung von Natriumphosphanid mit einem IBH_2 -NHC-Addukt ein Zusammenhang zwischen der Nukleophilie des verwendeten Carbens und der Bildung des entsprechenden Phosphanylborans bzw. eines Phosphoniumderivats besteht oder das Ergebnis der Reaktion vom sterischen Anspruch der Lewis-Base abhängt.

Durch die Umsetzung des Phosphanylborans **1** mit NHC^{dipp} konnte in Anwesenheit von $\text{ClBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ die oligomere Verbindung $[\text{PH}_2(\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}})_2][\text{B}_3\text{P}_3\text{H}_{11}(\text{BH}_2\text{PH}_2)_2]$ (**51**) mit einer Ausbeute von ca. 10% isoliert werden (Gleichung (74)).



Neben dem massenspektroskopischen Nachweis beider Ionen konnte **51** mit Hilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden, womit das Anion bestehend aus einem P–B-Sechsring mit einem $\text{BH}_2\text{--PH}_2\text{--BH}_2\text{--PH}_2$ -Substituenten das bislang einzige strukturell charakterisierte ausschließlich wasserstoffsubstituierte Phosphanylboran-Oligomer darstellt.

Die Einführung von verschiedenen Alkyl- und Boranylsubstituenten am Phosphoratom von **1** wurde durch die Reaktion mit den entsprechenden Iod-Verbindungen erreicht (Schema 14).



Schema 14: Darstellung verschiedener Phosponium-Verbindungen aus **1** durch Reaktion mit Iodalkanen bzw. -boranen.

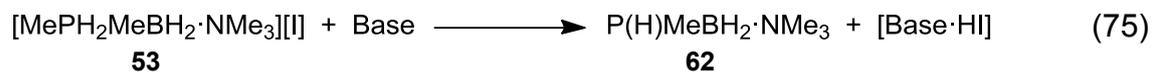
Die alkyl- und boranylsubstituierten Phosponium-Spezies **53-56**, **58** und **59** konnten durch diese simple Methode in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten isoliert und charakterisiert werden.

Eine Aufklärung der Strukturen im Festkörper mit Hilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse war mit Ausnahme des *n*-Propyl-Derivats **55**, das als einzige

der hier vorgestellten Verbindung bei Raumtemperatur als Flüssigkeit vorliegt, für alle dargestellten Phosponium-Spezies möglich.

6.3 P(H)MeBH₂·NMe₃ (**62**): Darstellung und thermisch induzierte Polymerisation

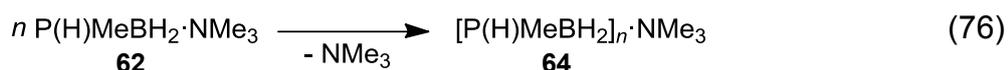
Aus der Reaktion zwischen der Methylphosponium-Verbindung **53** und DBU bzw. LDA, welche nicht stark nukleophile Basen darstellen, konnte das einfach alkylsubstituierte Phosphanylboran **62** erhalten werden (Gleichung (75)).



Base: DBU, LDA

Durch Entfernen eines Protons von **53** wurde Verbindung **62** als erstes ausschließlich durch eine Lewis-Base abgesättigtes Phosphanylboran mit einem Alkylsubstituenten dargestellt und NMR-spektroskopisch charakterisiert. Wie die analoge nur H-substituierte Verbindung **1** liegt **62** bei Raumtemperatur als farblose Flüssigkeit vor, erstarrte jedoch auch durch Abkühlen auf bis zu $-80\text{ }^\circ\text{C}$ nicht.

Ferner konnte festgestellt werden, dass das alkylierte Phosphanylboran **62** verglichen mit **1** eine verringerte thermische Stabilität aufweist, wodurch aggregierte Verbindungen des Typs $[\text{P(H)Me-BH}_2]_n\cdot\text{NMe}_3$ (**64**) deutlich schneller gebildet werden (Gleichung (76)).



Das Polyphosphinoboran **64** wurde als farbloses, trübes Öl erhalten, das trotz des größeren Aggregationsgrades ($n \leq 40$) in organischen Lösungsmitteln eine deutlich höhere Löslichkeit besitzt als das H-substituierte Polymer **3**. Durch verschiedene

spektroskopische Methoden konnten Aggregate nachgewiesen werden, die aus über 40 P(H)MeBH₂-Bausteinen aufgebaut sind.

Die einfache Darstellbarkeit des alkylierten Phosphanylborans **62** aus PH₂BH₂·NMe₃ (**1**) mittels schrittweiser Alkylierung und Deprotonierung sowie dessen Tendenz zur Ausbildung löslicher Aggregate verdeutlicht das Potential dieser allgemein anwendbaren Methode zur Generierung von Bausteinen für oligomere und polymere Verbindungen, die aus Elementen der 13. und 15. Gruppe aufgebaut sind.

7 Anhang

7.1 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

SI-Größen, -Einheiten und -Präfixe sind in folgender Aufstellung nicht gesondert genannt.

[A]	=	Anion	
Å	=	Ångström	
Bz	=	Benzyl	-CH ₂ -C ₆ H ₅
DABCO	=	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan	C ₆ H ₁₂ N ₂
Da	=	atomare Masseneinheit	
DBU	=	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	C ₉ H ₁₆ N ₂
DLS	=	Dynamische Lichtstreuung	
dmap	=	<i>N,N</i> -Dimethylpyridin-4-amin	C ₇ H ₁₀ N ₂
DMSO	=	Dimethylsulfoxid	C ₂ H ₆ OS
EI	=	Elektronenstoß-Ionisation	
EN	=	Elektronegativität	
ESI	=	Elektronenspray-Ionisation	
Et	=	Ethyl	-CH ₂ CH ₃
exc.	=	Überschuss	
FD	=	Felddesorptions-Ionisation	
fl.	=	flüssig	
FLP	=	frustriertes Lewis-Paar	
g	=	gasförmig	
Gew%	=	Massenanteil	
GPC	=	Gel-Permeations-Chromatographie	
°C	=	Grad Celsius	
h	=	Stunde	
HR	=	Hochauflösung (high resolution)	
HWB	=	Halbwertsbreite	

Hz	=	Hertz	
Imd	=	Imidazolium	
ⁱ Pr	=	<i>iso</i> -Propyl	-CH(CH ₃) ₂
IR	=	Infrarot	
K _s	=	Säurekonstante	
LB	=	Lewis-Base	
LDA	=	Lithiumdiisopropylamid	C ₆ H ₁₄ LiN
LS	=	Lewis-Base	
Mbar	=	Millibar	
Min	=	Minute	
Me	=	Methyl	-CH ₃
Mes	=	2,4,6-tri-Methylphenyl	-C ₉ H ₁₁
NHC	=	N-heterocyclisches Carben	
NMR	=	Kernspinresonanz	
ⁿ Pr	=	<i>n</i> -Propyl	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃
$\tilde{\nu}$	=	Wellenzahl	
Ph	=	Phenyl	-C ₆ H ₅
Ppm	=	parts per million	
Py	=	Pyridin	C ₅ H ₅ N
quin	=	1-Azabicyclo[2.2.2]octan	C ₇ H ₁₃ N
RT	=	Raumtemperatur	
Sdp.	=	Siedepunkt	
Smp.	=	Schmelzpunkt	
^t Bu	=	<i>tert</i> -Butyl	-C(CH ₃) ₃
TGA	=	thermogravimetrische Analyse	
THF	=	Tetrahydrofuran	C ₄ H ₈ O
ÜM	=	Übergangsmetall	
W	=	Watt	

7.2 Indizierung von NMR-Spektren

J	Kopplungskonstante
δ	chemische Verschiebung
$\omega_{1/2}$	Halbwertsbreite
br	Breit
s	Singulett
d	Dubett
t	Triplett
q	Quartett
quin	Quintett
sext	Sextett
sept	Septett
m	Multiplett

Die obigen Abkürzungen wurden auch in Kombination verwendet, so bedeutet z.B. „dt“ Dublett von Triplett.

7.3 Indizierung von IR-Spektren

w	schwach
m	mittel
s	stark
vs	sehr stark
sh	Schulter
br	breit

7.4 Liste der nummerierten Verbindungen

1	$\text{PH}_2\text{BH}_2 \cdot \text{NMe}_3$
2	$\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\text{BH}_2 \cdot \text{NMe}_3$
3	$[\text{PH}_2\text{BH}_2]_n \cdot \text{NMe}_3$
4	$\text{PH}_2\text{BH}_2 \cdot \text{NHC}^{\text{Me}}$

- 5 $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}}$
- 6 $[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\text{BH}_2]_n\cdot\text{NMe}_3$
- 7 $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$
- 8 $\text{BH}_3\cdot\text{NMe}_3$
- 9 $\text{ClBH}_2\cdot\text{quin}$
- 10 $\text{BH}_3\cdot\text{NBz}_3$
- 11 $\text{BH}_3\cdot\text{N}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3$
- 12 $\text{BH}_3\cdot\text{Py}$
- 13 $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{DiMe}}$
- 14 $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$
- 15 $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{DiPr}}$
- 16 $\text{BH}_3\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}}$
- 17 $\text{BH}_3\cdot\text{Cl}_2\text{NHC}^{\text{dipp}}$
- 18 $\text{BH}_3\cdot\text{BenzNHC}^{\text{DiPr}}$
- 19 $\text{BH}_3\cdot\text{PEt}_3$
- 20 $(\text{BH}_3)_2\cdot\text{DABCO}$
- 21 $(\text{BH}_3)_2\cdot\text{BisNHC}^{\text{Pr}}$
- 22 $(\text{BH}_3)_2\cdot\text{BisNHC}^{\text{Hex}}$
- 23 $\text{IBH}_2\cdot\text{NMe}_3$
- 24 $\text{IBH}_2\cdot\text{N}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3$
- 25 $\text{IBH}_2\cdot\text{Py}$
- 26 $\text{IBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{DiMe}}$
- 27 $\text{IBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$
- 28 $\text{IBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{DiPr}}$
- 29 $\text{IBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}}$
- 30 $\text{IBH}_2\cdot\text{Cl}_2\text{NHC}^{\text{dipp}}$
- 31 $\text{IBH}_2\cdot\text{BenzNHC}^{\text{DiPr}}$
- 32 $\text{IBH}_2\cdot\text{PEt}_3$
- 33 $(\text{IBH}_2)_2\cdot\text{DABCO}$
- 34 $(\text{IBH}_2)_2\cdot\text{BisNHC}^{\text{Hex}}$
- 35 $\text{IBH}_2\cdot\text{SMe}_2$
- 36 $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\text{BH}_2\cdot\text{Py}$
- 37 $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{DiMe}}$
- 38 $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{DiPr}}$
- 39 $\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{dipp}}$

- 40 $P(\text{SiMe}_3)_2\text{BH}_2 \cdot \text{BenzNHC}^{\text{DiPr}}$
- 41 $P(\text{SiMe}_3)_2\text{BH}_2 \cdot \text{PEt}_3$
- 42 $P(\text{SiMe}_3)_2\text{BH}_2 \cdot \text{SMe}_2$
- 43 $(P(\text{SiMe}_3)_2\text{BH}_2)_2 \cdot \text{DABCO}$
- 44 $\text{KP}(\text{SiMe}_3)_2$
- 45 $P(\text{H})\text{SiMe}_3\text{BH}_2 \cdot \text{NHC}^{\text{dipp}}$
- 46 $\text{PH}_2\text{BH}_2 \cdot \text{NHC}^{\text{DiMe}}$
- 47 $P(\text{H})\text{SiMe}_3\text{BH}_2 \cdot \text{NHC}^{\text{DiMe}}$
- 48 $\text{PH}_2\text{BH}_2 \cdot \text{PEt}_3$
- 49 $[\text{PH}(\text{BH}_2 \cdot \text{NHC}^{\text{Me}})_3][\text{I}]$
- 50 $\text{PH}_2\text{BH}_2 \cdot \text{Cl}_2\text{NHC}^{\text{dipp}}$
- 51 $[\text{PH}_2(\text{BH}_2 \cdot \text{NHC}^{\text{dipp}})_2][\text{B}_3\text{P}_3\text{H}_{11}(\text{BH}_2\text{PH}_2)_2]$
- 52 $\text{Na}[\text{PH}_2\text{BH}_2\text{PH}_2]$
- 53 $[\text{MePH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3][\text{I}]$
- 54 $[\text{EtPH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3][\text{I}]$
- 55 $[\text{}^n\text{PrPH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3][\text{I}]$
- 56 $[\text{NMe}_3 \cdot \text{BH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3][\text{I}]$
- 57 $[\text{Py} \cdot \text{BH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3][\text{I}]$
- 58 $[\text{PEt}_3 \cdot \text{BH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3][\text{I}]$
- 59 $[\text{NHC}^{\text{dipp}} \cdot \text{BH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2\text{NMe}_3][\text{I}]$
- 60 $[\text{PEt}_3 \cdot \text{BH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2 \cdot \text{PEt}_3][\text{I}]$
- 61 $[\text{NHC}^{\text{dipp}} \cdot \text{BH}_2\text{PH}_2\text{BH}_2 \cdot \text{NHC}^{\text{dipp}}][\text{I}]$
- 62 $P(\text{H})\text{MeBH}_2 \cdot \text{NMe}_3$
- 63 $[\text{Me}_3\text{PBH}_2\text{NMe}_3][\text{I}]$
- 64 $[\text{P}(\text{H})\text{MeBH}_2]_n$

7.5 Literaturverzeichnis

- [1] R. T. Paine, H. Noeth, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 343-379.
- [2] P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463-3504.
- [3] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 102*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin-New York, **2007**.
- [4] A. H. Cowley, R. A. Jones, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1235-1243.
- [5] A. C. Jones, P. O'Brien, *CVD of Compound Semiconductors: Precursors Synthesis, Development and Applications*, VHC, Weinheim, Germany, **1996**.
- [6] F. Maury, *Advanced Materials* **1991**, *3*, 542-548.
- [7] R. Wells, W. Gladfelter, *Journal of Cluster Science* **1997**, *8*, 217-238.
- [8] <http://www.hydox.de/>.
- [9] F. H. Stephens, V. Pons, R. Tom Baker, *Dalton Trans.* **2007**, *0*, 2613-2626.
- [10] H. C. Brown, H. I. Schlesinger, S. Z. Cardon, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 325-329.
- [11] S. Döring, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, K. Bergander, *Organometallics* **1998**, *17*, 2183-2187.
- [12] W. Tochtermann, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 355-375.
- [13] G. Wittig, A. Rückert, *Liebigs Ann. Chem.* **1950**, *566*, 101-113.
- [14] G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124-1126.
- [15] B. Inés, S. Holle, R. Goddard, M. Alcarazo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8389-8391.
- [16] M. A. Dureen, C. C. Brown, D. W. Stephan, *Organometallics* **2010**, *29*, 6594-6607.
- [17] Y. Jiang, O. Blacque, T. Fox, H. Berke, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**.
- [18] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 50-81.
- [19] C. Appelt, H. Westenberg, F. Bertini, A. W. Ehlers, J. C. Sloatweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3925-3928.
- [20] A. Schäfer, M. Reißmann, A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12636-12638.
- [21] L. J. Hounjet, C. B. Caputo, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4714-4717.
- [22] A. M. Chapman, M. F. Haddow, D. F. Wass, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18463-18478.
- [23] X. Zhao, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12448-12450.
- [24] M. Sajid, A. Stute, A. J. P. Cardenas, B. J. Culotta, J. A. M. Hepperle, T. H. Warren, B. Schirmer, S. Grimme, A. Studer, C. G. Daniliuc, R. Fröhlich, J. L. Petersen, G. Kehr, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10156-10168.
- [25] R. C. Neu, E. Otten, A. Lough, D. W. Stephan, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 170-176.
- [26] M. A. Dureen, G. C. Welch, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9910-9917.
- [27] M. Sajid, A. Klose, B. Birkmann, L. Liang, B. Schirmer, T. Wiegand, H. Eckert, A. J. Lough, R. Fröhlich, C. G. Daniliuc, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 213-219.
- [28] S. Frömel, R. Fröhlich, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 3774-3779.
- [29] G. Ménard, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4409-4412.
- [30] C. Jiang, O. Blacque, H. Berke, *Organometallics* **2009**, *29*, 125-133.

- [31] L. Greb, P. Oña-Burgos, B. Schirmer, S. Grimme, D. W. Stephan, J. Paradies, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10311-10315.
- [32] A. Berkefeld, W. E. Piers, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10660-10661.
- [33] C. Appelt, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5911-5914.
- [34] C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9424-9434.
- [35] X. Feng, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4615-4616.
- [36] M. A. Mardones, A. H. Cowley, L. Contreras, R. A. Jones, C. J. Carrano, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *455*, C1-C2.
- [37] C. Marquardt, *Anorganisches Kolloquium*, 2013 Hirschegg.
- [38] M. A. Petrie, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1135-1141.
- [39] U. Vogel, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4409-4412.
- [40] J. F. Janik, R. L. Wells, P. S. White, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3561-3566.
- [41] S. Schulz, M. Nieger, *Organometallics* **2000**, *19*, 2640-2642.
- [42] A. Kuczkowski, F. Thomas, S. Schulz, M. Nieger, *Organometallics* **2000**, *19*, 5758-5762.
- [43] K. M. Waggoner, K. Ruhlandt-Senge, R. J. Wehmschulte, X. He, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2557-2561.
- [44] F. Thomas, S. Schulz, M. Nieger, K. Nättinen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1915-1924.
- [45] F. Thomas, S. Schulz, M. Nieger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 161-166.
- [46] K. M. Simpson, R. W. Gedridge Jr, K. T. Higa, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *456*, 31-34.
- [47] B. Werner, B. Neumüller, *Organometallics* **1996**, *15*, 4258-4263.
- [48] Y. Pan, P. Boudjouk, *Main Group Chemistry* **1995**, *1*, 61-67.
- [49] P. Krommes, J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *131*, 415-422.
- [50] C. Marquardt, A. Adolf, A. Stauber, M. Bodensteiner, A. V. Virovets, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11887-11891.
- [51] N. E. Stubbs, T. Jurca, E. M. Leitao, C. H. Woodall, I. Manners, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9098-9100.
- [52] H. Umeyama, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7208-7220.
- [53] J. L. Gay-Lussac, L. J. Thénard, *Mémoires de Physique et de Chimie de la Société d'Arcueil* **1809**, *2*, 317-331.
- [54] S. G. Shore, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 8-12.
- [55] R. W. Rudolph, R. W. Parry, C. F. Farran, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 723-726.
- [56] A. J. Downs, H.-J. Himmel, L. Manceron, *Polyhedron* **2002**, *21*, 473-488.
- [57] U. Vogel, P. Hoemensch, K.-C. Schwan, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 515-519.
- [58] K.-C. Schwan, A. Y. Timoshkin, M. Zabel, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4900-4908.
- [59] O. T. Beachley, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 870-874.
- [60] K. W. Bøddeker, S. G. Shore, R. K. Bunting, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4396-4401.
- [61] C.-C. Chang, M. S. Ameerunisha, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *189*, 199-278.
- [62] C. J. Carmalt, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 217-264.
- [63] S. J. Geier, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2010**, *50*, 336-344.
- [64] H. Nöth, W. Schrägle, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 352-362.

- [65] T. J. Clark, J. M. Rodezno, S. B. Clendenning, S. Aouba, P. M. Brodersen, A. J. Lough, H. E. Ruda, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4526-4534.
- [66] T. Oshiki, T. Imamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 2846-2849.
- [67] R. L. Wells, A. T. McPhail, M. F. Self, J. A. Laske, *Organometallics* **1993**, *12*, 3333-3339.
- [68] G. E. Coates, J. Graham, *J. Chem. Soc.* **1963**, *0*, 233-237.
- [69] S. Schulz, in *Advances in Organometallic Chemistry, Vol. Volume 49*, Academic Press, **2003**, pp. 225-317.
- [70] A. H. Cowley, R. A. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1208-1215.
- [71] M. A. Petrie, M. M. Olmstead, H. Hope, R. A. Bartlett, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3221-3226.
- [72] E. W. Abel, S. M. Illingworth, *J. Chem. Soc. A* **1969**, *0*, 1094-1097.
- [73] R. Goetze, H. Nöth, *Z. Naturforsch. B* **1975**, *30b*, 875-882.
- [74] R. L. Wells, A. T. McPhail, T. M. Speer, *Organometallics* **1992**, *11*, 960-963.
- [75] J. A. Laske Cooke, A. P. Purdy, R. L. Wells, P. S. White, *Organometallics* **1996**, *15*, 84-90.
- [76] A. H. Cowley, R. A. Jones, C. M. Nunn, D. L. Westmoreland, *Chemistry of Materials* **1990**, *2*, 221-222.
- [77] G. E. Coates, J. Graham, *J. Chem. Soc.* **1963**, 233-237.
- [78] O. T. Beachley, G. E. Coates, *J. Chem. Soc.* **1965**, 3241-3247.
- [79] C. Marquardt, A. Adolf, A. Stauber, M. Bodensteiner, A. V. Virovets, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2013**, n/a-n/a.
- [80] E. Wiberg, A. Bolz, P. Buchheit, *Z. Anorg. Chem.* **1948**, *256*, 285-306.
- [81] A. Staubitz, A. P. M. Robertson, M. E. Sloan, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4023-4078.
- [82] H. I. Schlesinger, D. M. Ritter, A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 2297-2300.
- [83] G. W. Schaeffer, L. J. Basile, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 331-332.
- [84] S. Y. Pusatcioglu, H. A. McGee, A. L. Fricke, J. C. Hassler, *Journal of Applied Polymer Science* **1977**, *21*, 1561-1567.
- [85] A. Staubitz, A. Presa Soto, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6212-6215.
- [86] V. V. Korshak, V. A. Zamyatina, A. I. Solomatina, E. I. Fedin, P. V. Petrovskii, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *17*, 201-212.
- [87] H. Dorn, R. A. Singh, J. A. Massey, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3321-3323.
- [88] A. Stauber, *Diplomarbeit*, 2008 Regensburg.
- [89] K.-C. Schwan, *Dissertation*, 2006 Regensburg.
- [90] A. Adolf, *Dissertation*, 2007 Regensburg.
- [91] C. Thoms, *Dissertation*, 2012 Regensburg.
- [92] C. Thoms, C. Marquardt, A. Y. Timoshkin, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5150-5154.
- [93] J.-M. Denis, H. Forintos, H. Szelke, L. Toupet, T.-N. Pham, P.-J. Madec, A.-C. Gaumont, *Chem. Commun.* **2003**, 54-55.
- [94] Z. C. Jia, J. Q. Zhu, C. Z. Jiang, W. X. Shen, J. C. Han, R. R. Chen, *Applied Surface Science* **2011**, *258*, 356-360.
- [95] H. K. Lingam, C. Wang, J. C. Gallucci, X. Chen, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 13430-13436.
- [96] H. Schmidbaur, E. Weiß, G. Müller, *Synth. React. Inorg. Met -Org. Chem* **1985**, *15*, 401-413.

- [97] J. S. Cha, S. J. Min, J. M. Kim, O. O. Kwon, M. K. Jeoung, *Org. Prep. Proc. Int.* **1993**, 25, 466-469.
- [98] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 1993, 561-562.
- [99] A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, 55, 14523-14534.
- [100] O. V. Starikova, G. V. Dolgushin, L. I. Larina, T. N. Komarova, V. A. Lopyrev, *ARKIVOC* **2003**, 13, 119-124.
- [101] T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Organometallics* **2006**, 25, 4196-4206.
- [102] W. Klyne, V. Prelog, *Experientia* **1960**, 16, 521-523.
- [103] A. Adolf, U. Vogel, M. Zabel, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008, 3482-3492.
- [104] K. J. Sabourin, A. C. Malcolm, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 4625-4632.
- [105] N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, W. S. McDonald, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 40-43.
- [106] F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 456-463.
- [107] R. L. Benoit, D. Lefebvre, M. Fréchette, *Canadian Journal of Chemistry* **1987**, 65, 996-1001.
- [108] A. M. Magill, K. J. Cavell, B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8717-8724.
- [109] F. Uhlig, S. Gremler, M. Dargatz, M. Scheer, E. Herrmann, *ZAAC* **1991**, 606, 105-108.
- [110] H. Jacobs, K. M. Hassiepen, *ZAAC* **1985**, 531, 108-118.
- [111] H. Goldwhite, D. Rowsell, L. E. Vertal, M. T. Bowers, M. A. Cooper, S. L. Manatt, *Organic Magnetic Resonance* **1983**, 21, 494-500.
- [112] K.-C. Schwan, A. Adolf, M. Bodensteiner, M. Zabel, M. Scheer, *ZAAC* **2008**, 634, 1383-1387.
- [113] M. L. Denniston, M. Chiusano, J. Brown, D. R. Martin, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1976**, 38, 379-382.
- [114] G. J. Bullen, P. R. Mallinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1295-1300.
- [115] 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, 6669-6678.
- [116] G. Balázs, H. J. Breunig, E. Lork, S. Mason, *Organometallics* **2003**, 22, 576-585.
- [117] E. Fluck, J. Svara, B. Neumüller, H. Riffel, H. Thurn, *ZAAC* **1986**, 536, 129-136.
- [118] C. Marquardt, C. Thoms, A. Stauber, G. Balázs, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 3727-3730.
- [119] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 5806-5812.
- [120] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1987**, S1-S19.
- [121] S. C. Dorman, R. A. O'Brien, A. T. Lewis, E. A. Salter, A. Wierzbicki, P. W. Hixon, R. E. Sykora, A. Mirjafari, J. H. Davis, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 9072-9074.
- [122] H. Schmidbaur, E. Weiß, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 300-302.
- [123] U. Zoller, *Tetrahedron* **1988**, 44, 7413-7426.
- [124] H. C. Brown, L. T. Murray, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2746-2753.
- [125] S.-H. Ueng, L. Fensterbank, E. Lacote, M. Malacria, D. P. Curran, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2011**, 9, 3415-3420.

- [126] R. Klement, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Vol. 1. Band*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1975**.
- [127] K. H. H., F. Bienlein, T. Rupprich, F. Uhlig, E. Herrman, M. Scheer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry, Vol. 3*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**.
- [128] J. C. Walton, M. M. Brahmi, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, Q. Chu, S.-H. Ueng, A. Solovyev, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2350-2358.
- [129] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, J. Kreuzberg, R. Boese, A. H. Maulitz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2041-2045.
- [130] M. M. Brahmi, J. Monot, M. Desage-El Murr, D. P. Curran, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, *The Journal of Organic Chemistry* **2010**, *75*, 6983-6985.
- [131] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412-12413.
- [132] J. Monot, A. Solovyev, H. Bonin-Dubarle, É. Derat, D. P. Curran, M. Robert, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9166-9169.
- [133] CrysAlisPro software system different versions, SCALE3 ABSPACK, 2010-2014 Agilent Technologies UK Ltd, Oxford, UK; R. C. Clark, J. S. Reid, *Acta Cryst.* **1995**, *A51*, 887-897.
- [134] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 786-790.
- [135] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sec. A* **2008**, *64*, 112-122.
- [136] E. Keller, "SCHAKAL 99 - A Fortran Program for Graphical Representation of Molecular Graphics" **1997**, Universität Freiburg.

Danksagung

Besonderer Dank gilt:

- Herrn Prof. Dr. M. Scheer für die Möglichkeit meine Doktorarbeit in seinem Arbeitskreis machen zu können, die hervorragenden Arbeitsbedingungen, die interessante Aufgabenstellung und die jederzeit gute Unterstützung dieser Arbeit.
- Dr. Gábor Balázs für unzählige Diskussionen und das Korrekturlesen dieser Arbeit.
- Herrn Prof. Dr. I. Manners und seiner Gruppe in Bristol für die gute Zusammenarbeit und die schöne Zeit in Bristol.
- Der zentralen Analytik der Universität Regensburg:
Herrn Kiermaier und Herrn Söllner für die Aufnahme der Massenspektren und ihre Flexibilität bzgl. der verwendeten Lösungsmittel.
Herrn Kastner, Frau Schramm und Frau Stühler für die Geduld bei der Aufnahme von vielen, vielen NMR-Spektren und die Einführung entkoppelter ^1H -NMR-Spektren.
Dr. M. Bodensteiner, Dr. M. Zabel und allen Beteiligten bei der Aufnahme und Lösung der Röntgenstrukturanalysen auch wenn die Kristalle kleine, dünne, weiche, farblose und/oder stinkende Nadeln ohne Brechungsindex waren.
- Den Mitarbeitern der Glasbläserei, Elektronik- und Feinmechanik-Werkstätten der Universität Regensburg für die rasche und sorgfältige Bearbeitung aller Aufträge.
- Prof. Dr. A. Y. Timoshkin für die quantenchemischen Rechnungen und legendären ZAP-Besuche.
- Den Mitarbeitern Karin, Walter, Barbara, Liese, Matthias, Musch, Petra und Schotti, die den Laden am Laufen und bei Laune halten.
- Den ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises:
Stubi (für fast 20 Jahre), Smmü (für fachliche Kompetenz in jedem Fach), Conny (für den Zwang zur sozialen Kompetenz), Dr. Wachter (godfather of IR), Andrea (fürs Schlenk-Tauschen), Welschi (fürs Spint teilen), Oime (für Graz und s'Zelt), Rasta (fürs Karma), Fabü (für Schinken und Kaas), Miriam (für die saubere Küche), Hut (fürs immer da sein), Elena, Mikhail und Brian.

- Meinen Laborkollegen Ari (fürs trotzdem zuhören), Bodi (fürs $P(\text{SiMe}_3)_3$ -Fritte und -Rückstand entsorgen), Bianca (für ihr sonniges Gemüt), Hias (für Piraten und Esel), Wast (trotz feindlicher Übernahme).
- Allen aktuellen Mitgliedern für die angenehme Arbeitsatmosphäre:
Gabor (fürs T^+ und das beste Halloweenkostüm), Kücken (wahnsinns Bart), Sebi (fürn hausgemachten Zoigl), Claudi (für den Nachschub an sozialem Kompetenz), Sabine (fürn Salzbraten), Susanne (für die nette Gesellschaft beim Essen), Eva (für die besten Diagramme), Andi (fürs Ernst sein), Moe (für seinen starken Arm), Fabi (fürs sehr gewissenhafte Grillen), Dani (für stets gute Laune), Jens (für seine Gelassenheit), Mia (für die leckern Cocktails), Eric (für seinen Humor), Moartl (fürs trotzdem noch mitkommen), Olli (fürs Starksein), Luigi (m/), Moni (für die Motivation als Schnapsbeauftragte), Michi (fürs Ertragen aller Feiern bis zum Ende), Mehdi (fürs Wiederkommen), Barbara, Felix, Matthias, Reini und Rudi (fürs Weiterführen alter Traditionen).
- Allen Freunden und Bekannten vo dahoam, von fern und nah.
- Dem besten Schatz der Welt und meiner Familie fürs Zusammenhalten.