

# Beiträge zur Chemie stabilisierter Dipentole und Synthese neuer Pentelkomplexe



## Dissertation

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

vorgelegt von  
**Bastian Hiltl**  
aus Regensburg

**2015**

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

Promotionsgesuch eingereicht am: 16.06.2015

Tag der mündlichen Prüfung: 23.07.2015

Vorsitzender: Prof. Dr. Werner Kunz

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. Manfred Scheer

Prof. Dr. Henri Brunner

Prof. Dr. Oliver Tepner



**Universität Regensburg**

## **Eidesstattliche Erklärung**

1. Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet.
2. Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die in der Danksagung aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen.
3. Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Herstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe eines Promotionsberaters oder anderer Personen in Anspruch genommen. Niemand hat von mir weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.
4. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

---

Bastian Hiltl

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2010 bis Juni 2015 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Manfred Scheer angefertigt.

*Für meine Familie*

*Der Menschenkopf ist voller List  
Und voll der schönsten Kniffe;  
Er weiß, wo was zu kriegen ist,  
Und lehrt die rechten Griffe.*

Wilhelm Busch

Im Folgenden sind die Abschnitte *Einleitung* und *Ergebnisse & Diskussion* thematisch in zwei Blöcke unterteilt. Der erste Teil handelt von stabilisierten Dipentelen (P, As). Im zweiten Teil werden Antimonverbindungen des Molybdäns und des Wolframs behandelt.



## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung – Erster Teil .....</b>	<b>1</b>
1.1	Phosphor und Arsen .....	1
1.2	Phosphor- und Arsenbasierte Radikale .....	6
1.3	Exkurs: Carbene .....	8
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung .....</b>	<b>12</b>
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion – Erster Teil .....</b>	<b>13</b>
3.1	Synthese NHC-stabilsierter Dipentole .....	13
3.1.1	Exkurs: N-heterocyclische Carbene .....	15
3.1.2	Synthese und Charakterisierung von [(NHC <sup>dipp</sup> )-ECl <sub>2</sub> ]OTf (E = P (9), As (10), Sb (11), Bi (12)) .....	16
3.1.3	Stufenweise Reduktion von [(NHC <sup>dipp</sup> )ECl <sub>2</sub> ]OTf zu NHC <sup>dipp</sup> <sub>2</sub> E <sub>2</sub> (E = P (3), As (4)) .....	20
3.2	Oxidation von NHC <sup>dipp</sup> <sub>2</sub> E <sub>2</sub> (E = P (3), As (4)) .....	23
3.2.1	Einfache Oxidation zum Radikal-Kation [(NHC <sup>dipp</sup> ) <sub>2</sub> E <sub>2</sub> ] <sup>•+</sup> (E = P, As) .....	25
3.2.2	Zweifache Oxidation zum Dikation [(NHC <sup>dipp</sup> ) <sub>2</sub> E <sub>2</sub> ](OTf) <sub>2</sub> (E = P (20), As (21)) .....	31
3.3	Reaktivität von NHC-stabilisierten Dipentelen gegenüber kleinen Molekülen .....	34
3.3.1	Reaktionen mit „H <sup>+</sup> “ .....	35
3.3.2	Reaktionen mit BH <sub>3</sub> ·thf .....	42
3.3.3	Reaktionen mit Halogenalkylen /Alkylen .....	47
3.3.4	Umsetzungen mit Wolframcarbonylen .....	54
<b>4</b>	<b>Einleitung – Zweiter Teil .....</b>	<b>58</b>
4.1	Neuartige Stibanyl- und Stibinidenkomplexe .....	58
<b>5</b>	<b>Aufgabenstellung .....</b>	<b>61</b>
<b>6</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion – Zweiter Teil .....</b>	<b>62</b>
6.1	Stibanylkomplexe als Ausgangspunkt für die Darstellung terminaler Stibinidenkomplexe .....	62
6.1.1	Umsetzung von ( <i>n</i> <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> MoH <sub>2</sub> mit PhSbCl <sub>2</sub> .....	62

## Inhaltsverzeichnis

6.1.2	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{H})\text{Sb}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$ (M = Mo (45), W (46))	68
6.1.3	Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H})\text{Sb}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$ (46) mit <i>t</i> -BuLi	71
6.1.4	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WSb}(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$ (49)	73
6.1.5	Darstellung von Komplexen des Typs $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3\text{Sb}(\text{Cl})\text{R}$	75
6.1.6	Umsetzungen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{H})\text{Sb}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$ (M = Mo (45), W (46))	84
<b>7</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>93</b>
7.1	Allgemeiner Teil	93
7.1.1	Arbeitsmethoden	93
7.1.2	Ausgangsmaterialien	94
7.1.3	Charakterisierungsmethoden	94
7.1.4	Quantenchemische Rechnungen	95
7.2	Darstellung NHC-stabilerter Derivate von P und As	95
7.2.1	Darstellung von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{OTf}$ (8)	95
7.2.2	Darstellung von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{PCl}_2]\text{OTf}$ (9)	96
7.2.3	Umsetzung von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{PCl}_2]\text{OTf}$ (9) mit $\text{KC}_8$	97
7.2.4	Darstellung von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{AsCl}_2]\text{OTf}$ (10)	97
7.2.5	Darstellung von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{SbCl}_2]\text{OTf}$ (11)	98
7.2.6	Darstellung von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{BiCl}_2]\text{OTf}$ (12)	99
7.2.7	Darstellung von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2]\text{OTf}$ (15a)	100
7.2.8	Darstellung von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (15b)	100
7.2.9	Darstellung von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2\text{H}]\text{BEt}_4$ (18b)	101
7.2.10	Darstellung von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2]\text{OTf}$ (19a)	102
7.2.11	Darstellung von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (19b)	102
7.2.12	Darstellung von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2](\text{OTf})_2$ (21)	102
7.2.13	Darstellung von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2\text{H}_2](\text{BF}_4)_2$ (23)	103
7.2.14	Darstellung von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2(\text{BH}_3)_2]$ (25)	104
7.2.15	Darstellung von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2(\mu\text{-BH}_2)]\text{B}_2\text{H}_7$ (27)	105
7.2.16	Darstellung von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2\text{CH}_3]\text{I}$ (29)	106

7.2.17	Darstellung von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2(\text{CH}_3)]\text{I}$ (30) .....	107
7.2.18	Darstellung von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{CH}_3](\text{AsCH}_3\text{I}_3)$ (31) .....	108
7.2.19	Darstellung von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{CH}_3][\text{As}_3(\text{CH}_3)_3\text{I}_3]$ (32) .....	109
7.2.20	Darstellung von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)]\text{I}$ (33) .....	110
7.2.21	Darstellung von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2(\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH})]\text{Br}$ (34) .....	110
7.2.22	Darstellung von $(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{PHW}(\text{CO})_5$ (35) Variante A .....	111
7.3	Darstellung Sb-haltiger Komplexe .....	113
7.3.1	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{SbPhCl})_2]$ (40) und <i>cyclo</i> - $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoSbPh}]_2$ (41) .....	113
7.3.2	Darstellung von <i>cyclo</i> - $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{SbPh})_3]$ (42) .....	114
7.3.3	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{H})\text{Sb}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$ (45) .....	114
7.3.4	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H})\text{Sb}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$ (46) .....	115
7.3.5	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H})\text{Sb}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$ (47) .....	116
7.3.6	Darstellung von <i>cyclo</i> - $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WSb}(\text{CH}_2(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)]$ (49) .....	117
7.3.7	Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{Sb}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ (51) .....	117
7.3.8	Darstellung von [2,6-bis-(2,4,6-triisopropylphenyl)-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Li·OEt <sub>2</sub> .....	118
7.3.9	Darstellung von [2,6-bis-(2,4,6-triisopropylphenyl)-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> SbCl <sub>2</sub> (52) .....	119
7.3.10	Darstellung von [2,6-bis-(2,4,6-triisopropylphenyl)-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> SbHCl (53) .....	119
7.3.11	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Sb}(\text{Cl})(2,6\text{-bis-(2,4,6-triisopropylphenyl)-C}_6\text{H}_3)]$ (55) .....	120
7.3.12	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Sb}(\text{Cl})(\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)]$ (57) .....	121
7.3.13	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Sb}(\text{Cl})(2,6\text{-bis-(2,4,6-triisopropylphenyl)-C}_6\text{H}_3)]$ (58) ...	121
7.3.14	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{H})(\mu\text{-SbF}_2)\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2](\text{PF}_6)$ (59) .....	123
7.3.15	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H})(\mu\text{-SbF}_2)\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ (60) .....	123
7.3.16	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H})(\mu\text{-SbCl}_2)\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ (61) .....	123
7.3.17	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H})(\eta^2\text{-SbCH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)]\text{OTf}$ (62) .....	124
7.3.18	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{H})(\eta^2\text{-SbCH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)]\text{OTf}$ (63) .....	124
<b>8</b>	<b>Kristallographischer Teil .....</b>	<b>126</b>
8.1	Allgemeines .....	126
8.2	Kristallographische Daten der berichteten Verbindungen aus Kapitel 3 .....	127

## Inhaltsverzeichnis

8.2.1	Kristallographische Daten von $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2$ (3) .....	127
8.2.2	Kristallographische Daten von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{PCl}_2]\text{OTf}$ (9) .....	128
8.2.3	Kristallographische Daten von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{AsCl}_2]\text{OTf}$ (10) .....	129
8.2.4	Kristallographische Daten von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2]\text{OTf}$ (15a) .....	130
8.2.5	Kristallographische Daten von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (15b) .....	132
8.2.6	Kristallographische Daten von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2\text{H}]\text{OTf}$ (18a) .....	133
8.2.7	Kristallographische Daten von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2]\text{OTf}$ (19a) .....	134
8.2.8	Kristallographische Daten von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (19b) .....	135
8.2.9	Kristallographische Daten von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2](\text{OTf})_2$ (21) .....	136
8.2.10	Kristallographische Daten von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2\text{H}_2](\text{BF}_4)_2$ (23) .....	137
8.2.11	Kristallographische Daten von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2(\text{BH}_3)_2]$ (25) .....	138
8.2.12	Kristallographische Daten von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2\text{CH}_3]\text{I}$ (29) .....	139
8.2.13	Kristallographische Daten von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{CH}_3](\text{AsCH}_3)_3$ (31) .....	140
8.2.14	Kristallographische Daten von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{CH}_3](\text{As}_3(\text{CH}_3)_3)_3$ (32) .....	141
8.2.15	Kristallographische Daten von $(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{PHW}(\text{CO})_5$ (35) .....	142
8.3	Kristallographische Daten der berichteten Verbindungen aus Kapitel 6 .....	143
8.3.1	Kristallographische Daten von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{SbPhCl})_2$ (40) .....	143
8.3.2	Kristallographische Daten von <i>cyclo</i> - $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoSbPh}]_2$ (41) .....	144
8.3.3	Kristallographische Daten von <i>cyclo</i> - $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{SbPh})_3]$ (42) .....	145
8.3.4	Kristallographische Daten von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{H})\text{Sb}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ (45) .....	146
8.3.5	Kristallographische Daten von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H})\text{Sb}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ (46) .....	147
8.3.6	Kristallographische Daten von <i>cyclo</i> - $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WSbCH}_2(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$ (49) .....	148
8.3.7	Kristallographische Daten von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{Sb}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ (51) .....	150
8.3.8	Kristallographische Daten von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Sb}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$ (55) .....	151
8.3.9	Kristallographische Daten von $[(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Sb}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$ (57) .....	152
8.3.10	Kristallographische Daten von $[(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Sb}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$ (58) .....	153
8.3.11	Kristallographische Daten von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoHSbF}_2\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]\text{PF}_6$ (59) .....	154

8.3.12	Kristallographische Daten von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H})(\mu\text{-SbF}_2)\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ (60) .....	155
8.3.13	Kristallographische Daten von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H})(\mu\text{-SbCl}_2)\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ (61) .....	156
8.3.14	Kristallographische Daten von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H})(\eta^2\text{-SbCH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)_2]\text{OTf}$ (62) .....	157
8.3.15	Kristallographische Daten von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{H})(\eta^2\text{-SbCH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)_2]\text{OTf}$ (63) .....	158
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>159</b>
9.1	Untersuchungen zur Reaktivität der Verbindungen $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{E}_2$ (E = P (3), As (4)).....	159
9.2	Synthese und Umsetzungen von terminalen Stibanylkomplexen .....	165
<b>10</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>169</b>
10.1	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen.....	169
10.2	Verzeichnis der nummerierten Verbindungen .....	171
10.3	Verzeichnis der Abbildungen .....	174
10.4	Verzeichnis der Schemata .....	175
10.5	Verzeichnis der Tabellen.....	176
<b>11</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>177</b>
	Danksagung .....	183



# 1 Einleitung – Erster Teil

## 1.1 Phosphor und Arsen

Im Gegensatz zu seinem leichteren Homologen Stickstoff, kommt das Element Phosphor in der Natur nicht gediegen vor. Durch die große Affinität zu Sauerstoff treten in der Litho- und Biosphäre nur Derivate der Phosphorsäure auf. Mit 0.1 Gew.-% steht Phosphor dort an dreizehnter Stelle der häufigsten Elemente. Auf der Suche nach dem „Stein der Weisen“ entdeckte 1669 der Alchemist Hennig Brand das Element Phosphor, als er Harn bis zur Trockene eindampfte und unter Luftausschluss glühte. Danach trat durch Oxidation von  $P_4$  eine Leuchterscheinung auf, worauf der Name phosphorus (griech.) = Lichtträger beruht.

Für die Elemente Phosphor und Arsen sind mehrere Modifikationen bekannt (Abbildung 1). Das Element Phosphor lässt sich in vier kristalline und eine amorphe allotrope Modifikationen einteilen: Den weißen, violetten, faserigen, schwarzen und roten Phosphor. Der weiße Phosphor ist der Ausgangspunkt aller Modifikationen des Phosphors und besteht aus diskreten, tetraedrischen  $P_4$ -Einheiten ( $d_{P-P} = 2.21 \text{ \AA}$ )<sup>[1]</sup>.  $P_4$  ist bei Normalbedingungen eine wachsweiße Substanz, ist an Luft leicht entflammbar und giftig ( $LD_{50} = 1.4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )<sup>[2]</sup>. Der violette Phosphor, auch Hittorfscher Phosphor genannt, besteht aus einem komplexen Schichtgitter. Hierbei besteht eine Schicht aus parallel angeordneten fünfeckigen Röhren aus Phosphoratomen, welche mit einer orthogonal darüber liegenden Röhre verknüpft ist. Die Röhren selbst sind alternierend aus  $P_2$ -,  $P_8$ -,  $P_2$ -,  $P_9$ -Einheiten aufgebaut. Der faserige Phosphor besteht aus den baugleichen Röhren, nur sind hier zwei parallele Röhren zu Doppelsträngen verknüpft. Der schwarze Phosphor ist unter Normalbedingungen die thermodynamisch stabilste Modifikation. Er unterteilt sich in den orthorhombischen schwarzen Phosphor (gewellte Schichten aus verknüpften  $P_6$ -Ringen in Sesselform) und eine Hochdruckmodifikation, welche dem grauen Arsen gleicht. Hier sind die Schichten aus kondensierten  $P_6$ -Ringen nicht parallel nebeneinander, sondern schräg untereinander angeordnet. Roter Phosphor ist amorph und bildet sich durch Polymerisierung von flüssigem  $P_4$  oberhalb von  $200^\circ\text{C}$ .

## Einleitung

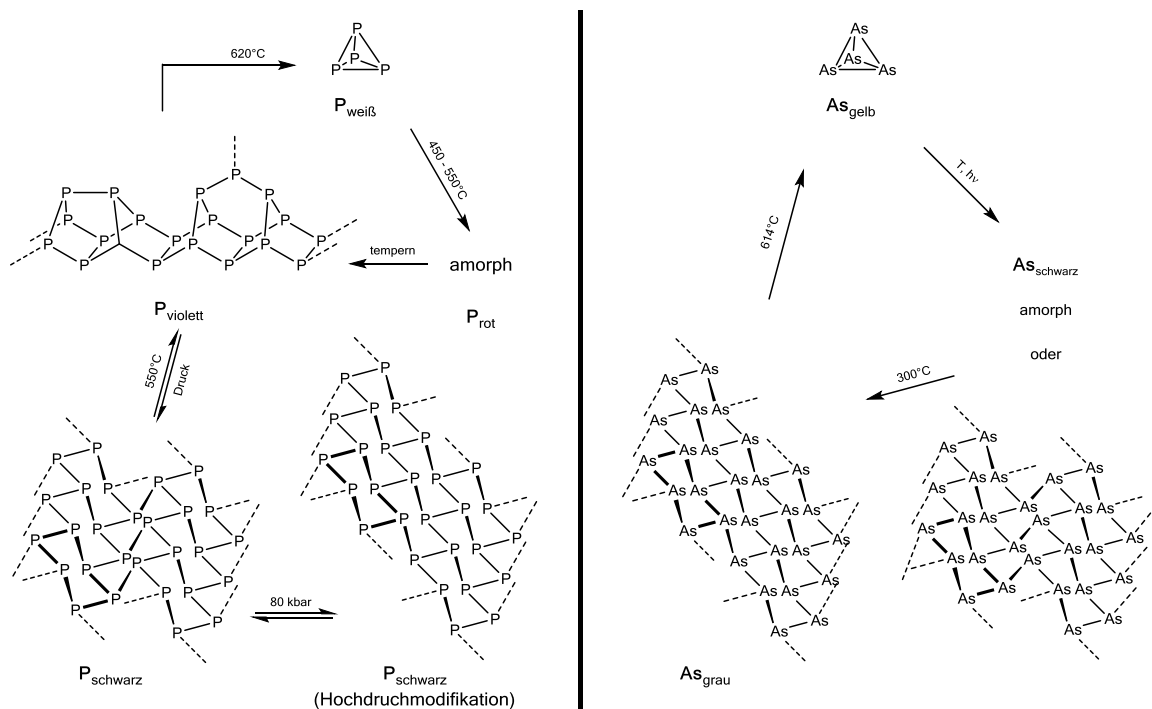


Abbildung 1: Überblick über die Modifikationen des Phosphors (links) und des Arsens (rechts).

Mit zunehmender Ordnungszahl zeigt sich in der Gruppe 15 auch ein steigender metallischer Charakter der Elemente. Dies äußert sich beim Arsen bereits darin, dass es in der Natur auch kationisch polarisiert (Metall) auftritt und nicht, wie es bei den beiden leichteren Pentelen, Stickstoff und Phosphor, der Fall ist, ausschließlich anionisch (Nichtmetall). In der Lithosphäre tritt Arsen sowohl in Form von Chalkogenidverbindungen (z.B.:  $As_2O_3$ , *Auripigment*  $As_2S_3$ ), als auch von Metallarseniden (z.B.: *Arsen kies*  $Fe[AsS]$ ) und gelegentlich gediegen auf.<sup>[3]</sup> Arsen zeigt als schwereres Homologe des Phosphors ähnliche Elementmodifikationen (Abbildung 1). Das thermodynamisch stabilste Allotrop ist das graue Arsen, dies gleicht der rhomboedrischen Hochdruckmodifikation des schwarzen Phosphors. Das schwarze Arsen weist entweder eine amorphe oder eine metastabile orthorhombische Modifikation auf. Das gelbe Arsen  $As_4$  gleicht dem weißen Phosphor. Aufgrund seiner hohen Lichtsensitivität und der autokatalytischen Umwandlung in graues Arsen ist  $As_4$  als Edukt schwer zugänglich und für viele Chemiker daher impraktikabel. Noch kleinere Einheiten, wie  $As_2$ , bilden sich in der Gasphase langsam ab 800°C. Erst ab rund 1700°C liegt das Gleichgewicht  $As_4 \rightarrow 2 As_2$  vollständig auf der Seite der Arsenhanteln. Ein synthetischer Zugang zu  $As_2$ -Bausteinen für die Forschung kann daher entweder durch

den Abbau von gelbem Arsen oder durch den Aufbau aus kommerziell erhältlichen  $As_1$ -Quellen, wie den Arsentrihalogeniden oder Arsanen geschehen.

Andere Allotrope des Phosphors, wie das  $P_2$ -Molekül oder atomarer P, waren ebenfalls bisher nur in der Gasphase oberhalb von  $800^\circ C$  oder in einer Matrix zugänglich. Das gasförmige  $P_2$  zeigt sich, im Gegensatz zu  $N_2$ , sehr reaktionsfreudig und neigt bei Temperaturen unter  $800^\circ C$  zur Assoziierung. So ist das tetramerische  $P_4$  um  $-201 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  stabiler als das  $P_2$  Molekül ( $P_4 \rightarrow 2 P_2$ ), welches das Instabilste aller freien  $P_n$ -Einheiten darstellt.<sup>[4]</sup> *Kornath* gelang es 2002 Diphosphin aus einer Tieftemperaturmatrix zu isolieren.<sup>[5]</sup>  $P_2$  wie auch  $As_2$  können gegenüber Übergangsmetall-Fragmenten als vier-, sechs- oder acht-Elektronendonoren agieren, wie *Berke* und *Huttner* anhand einer side-on Koordinierung einer  $As_2$ -Einheit zeigen konnten.<sup>[6]</sup> Weiterhin sind auch Komplexe wie  $[(CpMo(CO)_2)_2(\mu, \eta^{2:2}-P_2)]^{[7]}$ ,  $[(Ni(depe))_2(\mu, \eta^{2:2}-P_2)]^{[8]}$  ( $depe = 1,2$ -bis(diethylphosphanyl)ethan), mit einer side-on Koordination der  $P_2$ -Hantel an zwei Metallatome bekannt. Im Falle des von *Scherer* dargestellten Komplexes  $[(CpMo(CO)_2)_2(\mu, \eta^{2:2}-P_2)]^{[7]}$  zeigt sich ein tetraedrischer Aufbau aus zwei  $L_nM$ - und einer  $P_2$ -Einheit, wobei die Metallfragmente durch eine Metall-Metall-Bindung verknüpft sind. Mit einem Austausch von As-Atomen aus  $As_4$ -Tetraedern durch zwei isolobale  $Co(CO)_3$ -Fragmente konnten *Foust et al.* die Komplexe  $[Co_2(CO)_6(\mu-As_2)]$ , bzw.  $[Co_2(CO)_5PPh_3(\mu-As_2)]$ ,  $[Co_2(CO)_4(PPh_3)_2(\mu-As_2)]$ , als substituentenfreie  $As_2$ -Ligandkomplexe erhalten.<sup>[9]</sup> Es sind viele weitere Komplexe mit substituentenfreien  $E_2$ -Bausteinen ( $E = P, As$ ) bekannt.<sup>[8b, 10]</sup> Diese Art von Übergangsmetallkomplexen werden als  $E_n$ -Ligandkomplexe ( $E = P, As$ ) bezeichnet, da das Pentelatome ausschließlich an Übergangsmetalle oder weitere Pentelatome bindet und keine Substituenten trägt. Eine große Anzahl an  $E_n$ -Ligandkomplexen ( $n = 1-24$ ) sind in der Literatur bekannt.<sup>[7, 11]</sup>

Eine Stabilisierung von reaktiven  $E_n$ -Einheiten der Gruppe 15 beschränkt sich nicht auf Übergangsmetallkomplexe. Auch Hauptgruppenelemente zeigen stabilisierende Wirkung: Durch den sterischen Anspruch der Hauptgruppensubstituenten erfährt die  $E_n$ -Einheit eine kinetische Stabilisierung. Durch die Reaktion von  $P_4$  mit Tetramesityldisilen kann beispielsweise eine  $P_2$ -Einheit mit stabilisierenden  $SiMes_2$ -Resten erhalten werden. Hierbei erfolgt eine Insertion in die Si-Si-Doppelbindung des Disilens.<sup>[12]</sup> *Bertrand et al.* konnten zeigen, dass bei der Reaktion von  $P_4$  mit dem sterisch weniger anspruchsvollen, cyclischen Alkyl-(amino)carben (cAAC) ebenfalls

## Einleitung

Verbindungen mit  $P_2$ -Einheiten erhalten werden können, jedoch mit einer doppelten end-on Verknüpfung an die Carbene.<sup>[13]</sup>

Carbene sind somit vielversprechende Reagenzien diese sehr reaktiven niedermolekularen Homologen des Phosphors auf ihre Reaktivität hin besser zu untersuchen, da diese nun auch unter Normalbedingungen synthetisch zugänglich sind. Auch N-heterocyclische Carbene (NHC) können diverse Verbindungen, die lange Zeit nur als Intermediate bekannt waren, stabilisieren. Es können zum Beispiel  $L:EE:L$  ( $L = NHC^{dipp}$ ;  $E = Si^{[14]}$ ,  $P^{[15]}$ ,  $As^{[16]}$ ) oder  $NHC^{dipp}\cdot PH^{[17]}$  synthetisiert werden. Die NHC-stabilisierte  $P_2$ -Einheit<sup>[15]</sup> kann als bis-Phosphiniden mit den Resonanzformeln in der Abbildung 2 beschrieben werden.

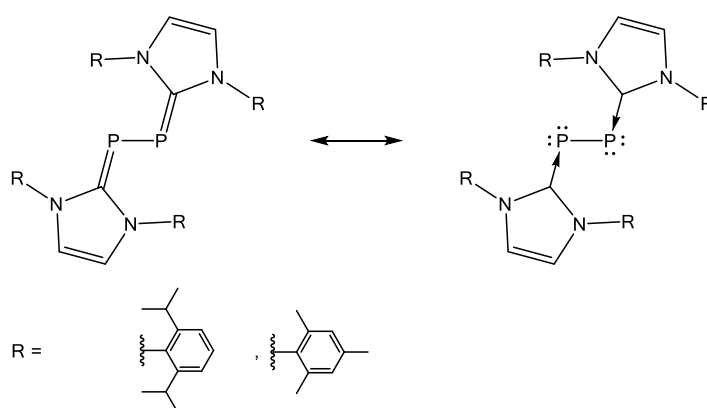


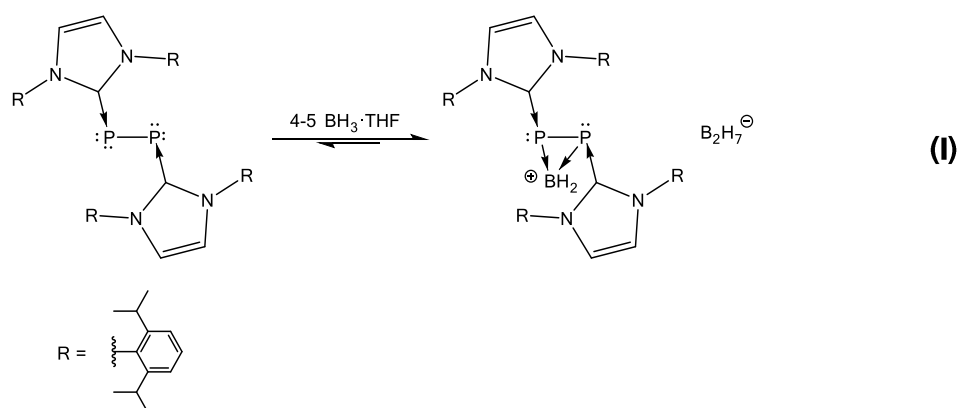
Abbildung 2: Resonanzstrukturformeln von NHC-stabilisierten Diphosphenen.

Durch die Verwendung von NHCs können auch die kleinsten Elementmodifikationen  $E_1$ , ähnlich den bekannten Lewis-Säure/-Base stabilisierten Phosphanylboranen, dargestellt und charakterisiert werden. Die Verbindungen  $NHC^{dipp}\cdot EH_2\cdot BH_3$  ( $E = Si, Ge$ )<sup>[18]</sup>,  $NHC^{dipp}\cdot EH_2\cdot W(CO)_5$  ( $E = Si, Ge, Sn$ )<sup>[18-19]</sup>,  $NHC^{dipp}\cdot PH^{[17]}$ ,  $Li\cdot NHC^{dipp}\cdot PH^{[20]}$ ,  $(NHC^{Me})_2P^{+[21]}$  zeigen dies eindrucksvoll. In diesen *push-pull*-Systemen wirken NHCs als Lewis-Basen.<sup>[22]</sup> Darüber hinaus lassen sich mit NHCs Stammverbindungen von Hauptgruppenelementen in großer Vielfalt stabilisieren.<sup>[12b, 23]</sup>

$RA=AsR$ -Einheiten zeigen in vielen Komplexen entgegen der empirischen Doppelbindungsregel sehr häufig eine Bindungsordnung von zwei. In der Koordination an Übergangsmetall-Fragmente zeigt die  $As_2$ -Einheit, analog zum  $N_2$  in seinen Komplexen, eine formale Bindungsordnung von zwei bis drei.<sup>[16]</sup> Dementsprechend können die  $As_2$ -Einheiten als Lewis-Basen hohe Bindungsordnungen eingehen oder als Lewis-Säuren niedrige. Solche hochreaktiven Moleküle können auch mit einer Reihe von

Carbenen effektiv stabilisiert werden.<sup>[15-16, 24]</sup> Die stabilisierende Wirkung von NHCs beruht auf ihren guten  $\sigma$ -Donoreigenschaften. Sie sind zudem bessere  $\pi$ -Donoren, als artverwandte cyclische Alkyl-(amino)carbene (cAAC) und weisen eine größere HOMO-LUMO Lücke auf, wodurch manche Radikale<sup>[25]</sup> und oxidierte Spezies<sup>[26]</sup> besser stabilisiert werden. Es sind auch einige durch NHC-Stabilisierung (siehe Abbildung 2) erhaltene neutrale niedermolekulare Hauptgruppenverbindungen geläufig. Bekannte Vertreter neutraler Verbindungen sind carbenstabilisierte Diborane<sup>[23a, 27]</sup>, Diborene<sup>[27]</sup>, Disilene<sup>[14]</sup>, Digermyle<sup>[28]</sup> und die in dieser Arbeit betrachteten Diphosphor-<sup>[15]</sup> und Diarsen-<sup>[16]</sup> Verbindungen. In diesen Verbindungen wird jedes Hauptgruppenelement durch ein NHC koordiniert. Für die  $C_{\text{Carben}}\text{-E}$ -Bindung (E = B, Si, P, As) ist ein partieller Doppelbindungscharakter zu beobachten. Dies zeigt sich im Falle der Diborane und Diborene durch eine, im Gegensatz zu  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{BH}_3$  ( $d_{\text{C-B}} = 1.585 \text{ \AA}$ ), deutlich verkürzten Bindungslänge von  $1.577 \text{ \AA}$  bzw.  $1.543 \text{ \AA}$ .<sup>[27]</sup> Auch die  $\text{P}_2$ - und  $\text{As}_2$ -Verbindungen weisen ähnlich verkürzte ( $C_{\text{Carben}}\text{-E}$ ) Bindungsabstände auf.<sup>[16]</sup> Dies lässt auf eine partielle Besetzung eines bindenden  $\pi$ -Orbitals der  $C_{\text{Carben}}\text{-B}$ -Bindung durch Elektronen des NHCs schließen.

Auch größere neutrale Aggregate oder gemischte Hauptgruppen-Dimere können mit dieser Stabilisierungsmethode erhalten werden.<sup>[29]</sup>  $\text{H}_2\text{SiGeH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SiSnH}_2$ <sup>[30]</sup> stellen beispielsweise neue, schwere Analoga zu den artverwandten Verbindungen des Typs  $\text{H}_2\text{EEH}_2$  (E = Si-Pb) dar. Diese konnten mittels voluminöser NHCs als Lewis-Säure-/Base-Addukte erstmals von der Gruppe um *Rivard* synthetisiert werden.<sup>[31]</sup> Diese gemischten Hauptgruppen-Dimere liegen unter Normalbedingungen in einer *trans*-Geometrie vor.



Das NHC-stabilisiertes Diphosphaboriran  $[\text{L:P}(\mu\text{-BH}_2)\text{P:L}]^+[\text{B}_2\text{H}_7]^-$  (Gleichung I) ist das erste Beispiel für die Reaktivität von NHC-stabilisiertem Diphosphor gegenüber kleinen

## Einleitung

Molekülen. Die Verbindung bildet sich durch die Chelatisierung eines  $\text{BH}_2^+$  Kations mit der  $\text{P}_2$ -Einheit des  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2$ .<sup>[32]</sup>

## 1.2 Phosphor- und Arsenbasierte Radikale

Zu Beginn des 19. Jahrhunderts wurde der Begriff Radikal noch gänzlich anders gebraucht als heute üblich. *Lavoisier* und *Wöhler* beschrieben damit Moleküle, die sich wie einzelne Atome verhielten. Heutzutage versteht man unter Radikalen Atome, Moleküle oder auch Ionen, die ein ungepaartes Elektron in der Valenzschale tragen.

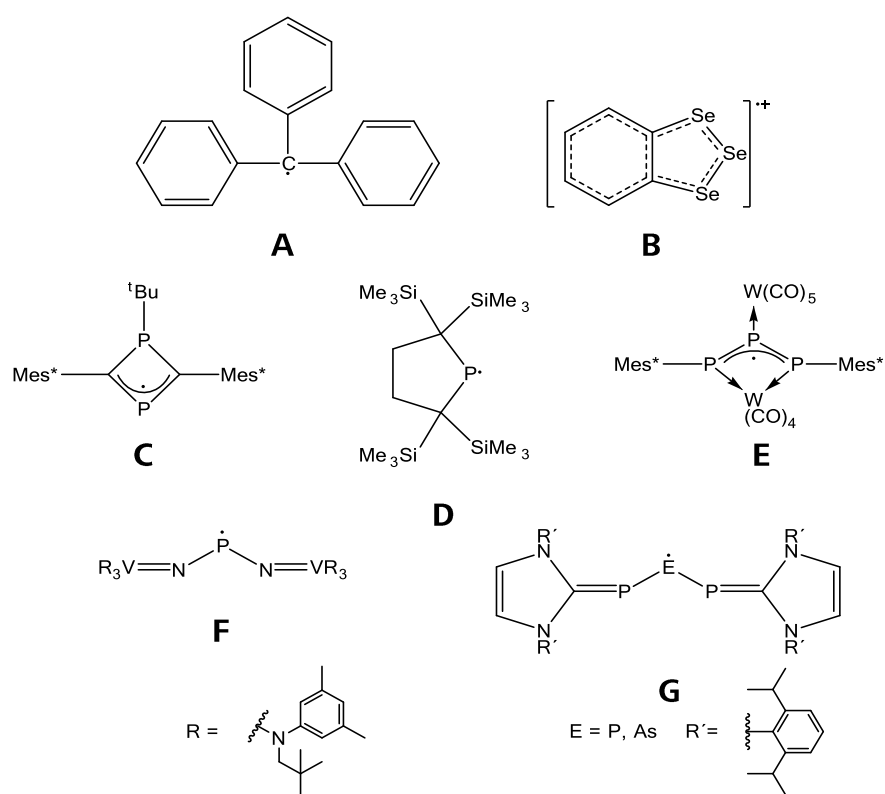


Abbildung 3: Auswahl von Radikalen: A) Tritylradikal<sup>[33]</sup>, B) Se-basiertes Radikal<sup>[34]</sup>, C) 1,3-diphosphacyclobuten-4-yl<sup>[35]</sup>, D) Dialkylphosphinyl Radikal<sup>[36]</sup>, E) Wolfram-Triphosphaallyl-Komplex<sup>[37]</sup>, F) Phosphenylradikal<sup>[38]</sup>, G) NHC-stabilisierte  $\text{P}_3$  und PAsP Radikale<sup>[17]</sup>.

Im Allgemeinen zeichnen sich Radikale meist durch eine sehr geringe Lebenszeit aus ( $t_{1/2} \leq 1\text{s}$ ). Durch kinetische Stabilisierung konnte *Gomberg*<sup>[33]</sup> das Tritylradikal **A** erzeugen, das in Lösung stabil ist, doch im Festkörper dimerisiert. Nach dessen Entdeckung wurden auch Radikale, bei denen das ungepaarte Elektron, das an einem Element, ab der dritten Periode, lokalisiert ist, synthetisiert (Abbildung 3).<sup>[34]</sup> Nur von wenigen dieser Verbindungen ist die exakte Struktur im Festkörper bekannt z.B.: **E** ein

Wolfram-Triphosphaallyl-Komplex<sup>[37]</sup> aus der eigenen Arbeitsgruppe, **C** ein 1,3-diphospha-cyclobuten-4-yl<sup>[35]</sup>, **F** ein resonanzstabilisiertes Phosphenylradikal<sup>[38]</sup>, **D** ein Dialkylphosphinyl Radikal<sup>[36]</sup> und **G** den NHC-stabilisierten catena P<sub>3</sub> und P-As-P Radikalen<sup>[17]</sup>.

*Bertrand et al.* oxidierten die eingangs erwähnten NHC-<sup>[15]</sup> und cAAC-<sup>[24b]</sup> stabilisierten P<sub>2</sub>-Einheiten in den Verbindungen (Carben)<sub>2</sub>P<sub>2</sub> in Einelektronenschritten und konnten so die paramagnetischen Radikalkationen „P<sub>2</sub><sup>•+</sup>“ (**H**, **I**) und das dikationische Diphosphen „P<sub>2</sub><sup>2+</sup>“ (**J**) (Abbildung 4) kristallographisch charakterisieren.<sup>[25]</sup> Diese Radikale dimerisieren auch in der Festphase nicht und weisen eine Lokalisierung des ungepaarten Elektrons am Pentel-Atom auf. Alle Verbindungen lassen sich mit gängigen Oxidationsmitteln<sup>[39]</sup> des passenden Redoxpotentials leicht oxidieren und zeigen die für solche Radikale typische intensiv grüne Färbung.

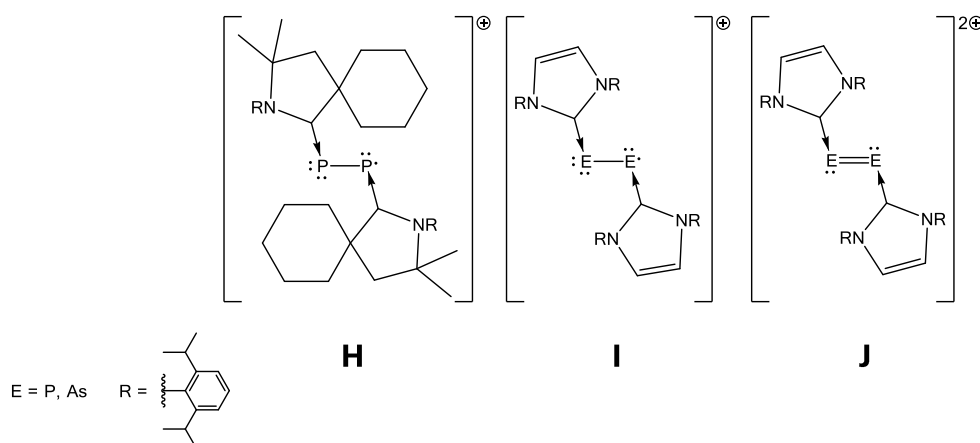


Abbildung 4: NHC- und cAAC-stabilisierte Dipentel-Radikale und strukturell analoge dikationische Verbindung (rechts).

Persistente arsenbasierte Radikale sind deutlich seltener und konnten nur durch mesomere Stabilisierung und die daraus resultierenden längeren Halbwertszeit, in der Gasphase<sup>[34c]</sup> und in Lösung erhalten und mit EPR-spektroskopischen Methoden<sup>[40]</sup> (electron paramagnetic resonance) untersucht werden. Ähnlich den zuvor beschriebenen Verbindungen des Phosphors des Typs L:PP:L (L = cAAC, NHC<sup>dipp</sup>) sind kürzlich auch die Ein- und Zweielektronen-Oxidation der Arsenanaloge beschrieben worden. *Robinson* und seinen Mitarbeitern gelang es, parallel zu den vorliegenden Untersuchungen, die Verbindung L:AsAs:L (L = NHC<sup>dipp</sup>) mit dem schwachen Oxidationsmittel Gallium(III)chlorid zum Radikalkation „As<sub>2</sub><sup>•+</sup>“ (**I**) und dem dikationischen Diarsen-Komplex „As<sub>2</sub><sup>2+</sup>“ (**J**) (Abbildung 4) zu oxidieren.<sup>[40h]</sup> Wiederum neueste

Ergebnisse von *Bertrand et al.* zeigen ein weiteres pentelbasiertes Radikal, (cAAC)SbCl.<sup>[24a]</sup> Dies entsteht bei der Reduktion des Addukts (cAAC)SbCl<sub>3</sub> mit Kalium. Darüber hinaus wurde kürzlich auch ein NHC-stabilisiertes dikationische Iminophosphen  $\{(\text{NHC}^{\text{tBu}})\text{N}=\text{P}[\text{C}(\text{PPh}_3)]\}(\text{SbF}_6)_2$  veröffentlicht, dass sich zu Komplexen des Typs **J** zählen lässt (Abbildung 4).<sup>[41]</sup>

### 1.3 Exkurs: Carbene

Kohlenstoff ist nach Sauerstoff mit 16 kg das zweithäufigste Element im menschlichen Körper.<sup>[42]</sup> Kohlenstoff liegt in der Regel in seinen kovalenten Verbindungen vierbindig vor und ist sp<sup>3</sup>-, sp<sup>2</sup>- oder sp-hybridisiert. Stabile Verbindungen mit der Oxidationsstufe zwei am Kohlenstoff werden bevorzugt durch einfach koordinierte Kohlenstoffatome gebildet, wie in Kohlenstoffmonoxid (C=O) oder in Isonitrilen (R-N=C).<sup>[43]</sup> Zweibindig tritt er isolierbar in Carbenen „CX<sub>2</sub>“ (z.B. X = CR<sub>3</sub>, NR<sub>2</sub>, PR<sub>2</sub>, OR, SR) auf. Carbene lassen sich als neutrale Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs beschreiben und verfügen über nur sechs Valenzelektronen am Kohlenstoff.

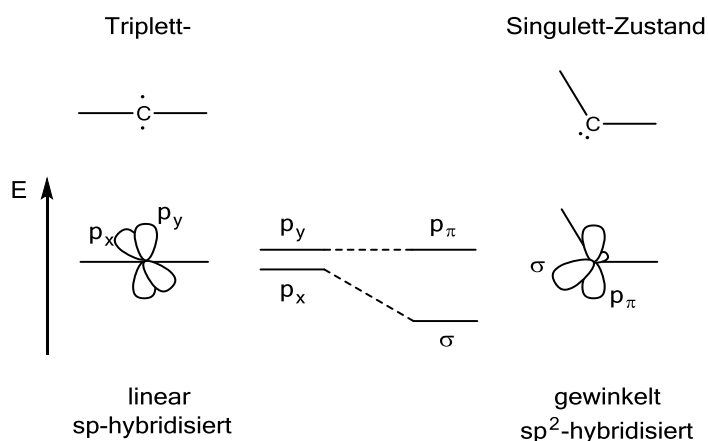


Abbildung 5: Beziehung zwischen dem Carben-Bindungswinkel und der Natur der Grenzorbitale.

Strukturell kann eine zweifache Koordination durch einen linearen oder einen gewinkelten Aufbau erfolgen (Abbildung 5). Die lineare Geometrie ist ein Extremfall; die meisten Carbene sind jedoch gewinkelt und ihre nicht in Bindungen beteiligten Orbitale (s-Anteil des sp<sup>2</sup>-Hybridorbitals und p<sub>z</sub>-Orbital) werden systematisch als σ und p<sub>π</sub> bezeichnet (Abbildung 6).<sup>[44]</sup>



Abbildung 6: Elektronische Konfiguration des Tripletts- (links) und des Singulett-Grundzustandes (rechts) von Carbenen in gewinkelter Geometrie.

Besetzen die beiden nichtbindenden Elektronen am sp-hybridisierten Carbenkohlenstoffatom beide, nicht an den Bindungen beteiligten, Orbitale mit parallelem Spin, führt dies zum Tripletts-Grundzustand ( $\sigma^1, p_\pi^1, {}^3B_1$ ). Tripletts-Carbene<sup>[45]</sup> können aufgrund ihrer ungepaarten Elektronen als Diradikale angesehen werden. Erfolgt eine Besetzung eines Orbitals mit beiden, antiparallelen Spin aufweisenden Elektronen, spricht man von einem Singulett-Grundzustand ( $\sigma^2, p_\pi^0, {}^1A_1$ ).<sup>[44, 46]</sup> Hoffmann hat einen Wert von 2 eV ermittelt, der notwendig ist um den Singulett-Grundzustand zu bevorzugen.<sup>[47]</sup> Die Multiplizität des Grundzustandes eines Carbens diktiert einerseits dessen Reaktivität, ist aber andererseits auch abhängig von den relativen Energien der  $\sigma$ - und  $p_\pi$ -Orbitale. Singulett-Carbene zeigen sowohl elektrophiles<sup>[48]</sup> wie auch nukleophiles<sup>[49]</sup> Verhalten. Der Singulett-Grundzustand wird durch  $\sigma$ -elektronenziehende, elektronegative Substituenten wie z.B. Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatome stabilisiert. Man unterscheidet drei Arten der elektronischen Stabilisierung von Singulett-Carbenen: push-push-, push-spectator- oder push-pull-Systeme, wie in Abbildung 7 zu sehen ist.

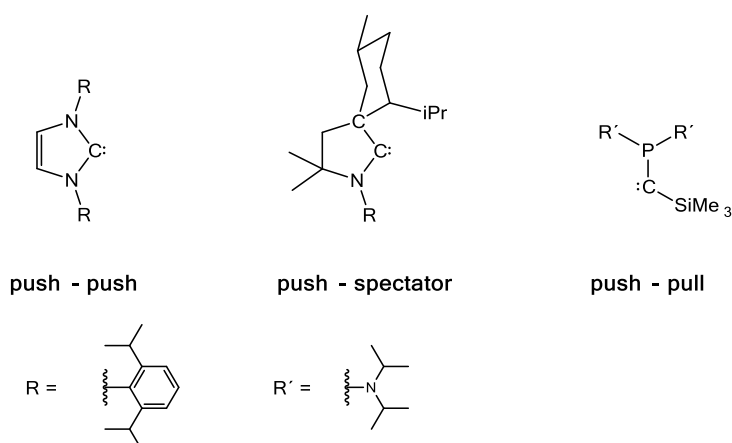


Abbildung 7: Ausgewählte Beispiele für push-push-<sup>[50]</sup>, push-spectator<sup>[51]</sup>- und push-pull-stabilisierte Carbene<sup>[52]</sup>

Neben elektronischen Effekten spielen auch sterische und mesomere Effekte für Stabilität von Carbenen eine große Rolle.<sup>[49a]</sup> Substituenten mit nichtbindenden

## Einleitung

$\pi$ -Elektronen begünstigen durch die Wechselwirkung mit dem leeren  $p_{\pi}$ -Orbital des Carben-Kohlenstoffatoms den Singulett-Grundzustand. Es kommt zur Ausbildung eines 4-Elektronen-3-Zentren- $\pi$ -Systems. Bekannte Vertreter sind Dihalogencarbene<sup>[53]</sup>, Dimethoxycarbene<sup>[54]</sup> und N-heterocyclische Carbene (NHC)<sup>[43, 55]</sup>.

Die Stoffklasse der Carbene findet vor allem in der organischen Chemie als reaktive Intermediate in Katalyse und Synthese Anwendung. Stabilisiert durch Metallfragmente spielen hauptsächlich N-heterocyclische Carbene, zum Beispiel in der C-C-Kreuzkupplung oder der Olefin-Metathese, eine große Rolle.<sup>[56]</sup> NHCs waren jedoch als isolierte Moleküle bis Anfang der 1990er Jahre nicht bekannt.<sup>[57]</sup> Der Gruppe um *Arduengo* ist es mit der Entdeckung stabiler NHCs zu verdanken, dass wir heute eine Vielzahl unterschiedlichster Carbene, deren elektronische Eigenschaften fein einstellbar sind, kennen.<sup>[46]</sup> Diese sind unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss nahezu unbegrenzt haltbar und dimerisieren nicht mehr, wie es beispielsweise noch beim Imidazolidin-2-yliden von *Wanzlik* der Fall war.<sup>[58]</sup>

N-heterocyclische Carbene sind hervorragende Liganden<sup>[59]</sup> in der Übergangsmetall-Chemie und starke Lewis-Basen. Vergleicht man die Ligandeneigenschaften von NHCs<sup>[59]</sup> mit einem ebenfalls weit verbreiteten Vertreter von zwei Elektronenliganden, den Phosphanen, so zeigt sich, dass diese nicht nur eine Alternative zu den giftigen Phosphanen darstellen. Ihre  $\sigma$ -Donor-Fähigkeiten, durch das freie Elektronenpaar im gerichteten  $sp^2$ -Orbital am Carbenkohlenstoffatom, bilden, im Vergleich zu den Phosphanen, stärkere  $\sigma$ -Bindungen aus. Darüber hinaus zeigen NHCs nur geringe  $\pi$ -Akzeptorfähigkeiten. Als Resultat erhält man ein elektronenreicheres, NHC-kordiniertes Übergangsmetall. Dies ist in der organischen Katalyse essentiell und so können zum Beispiel in der Suzuki Kupplung auch nicht aktivierte Arylchloride als Substrat umgesetzt werden.<sup>[60]</sup> Trotz der geringen  $\pi$ -Rückbindungsfähigkeit des NHCs besteht keine Dissoziationsneigung des NHC-Übergangsmetallkomplexes, was den Einsatz in Katalysatoren, wie z.B. bei der Olefin-Metathese nach *Grubbs*,<sup>[56d]</sup> möglich macht.

Betrachtet man nun auch die Reaktion der Carbene mit Hauptgruppenelementen, so steht ihre Fähigkeit diese in außergewöhnlichen Modifikationen<sup>[23a]</sup> (kleine Einheiten, niedrige Oxidationsstufen,...) oder bislang instabile bzw. kurzlebige Moleküle<sup>[61]</sup> zu

stabilisieren in nichts nach. Am Beispiel der NHC-stabilisierten diatomaren Komplexe der Gruppe 15 zeigt sich eine bessere Überlappung der p-Orbitale der E<sub>2</sub>-Fragmente (E = P, As) mit den π\*-Orbital des NHCs in Gegensatz zu den σ\*-Orbital des Phosphans. Dies ermöglicht eine neue Methode um niedermolekulare Verbindungen vom Typ L:EE:L (L = NHC) der Hauptgruppen 13 bis 15 zu stabilisieren, die mit Phosphanen oder anderen σ-Donorliganden nicht darstellbar sind.<sup>[14-16, 27, 62]</sup> In Abbildung 8 sind einige Beispiele für die Stabilisierung durch NHCs als Liganden zusammengestellt. Diese geben einen Einblick in neue Möglichkeiten Lewis-Base-stabilsierter Hauptgruppenelemente.

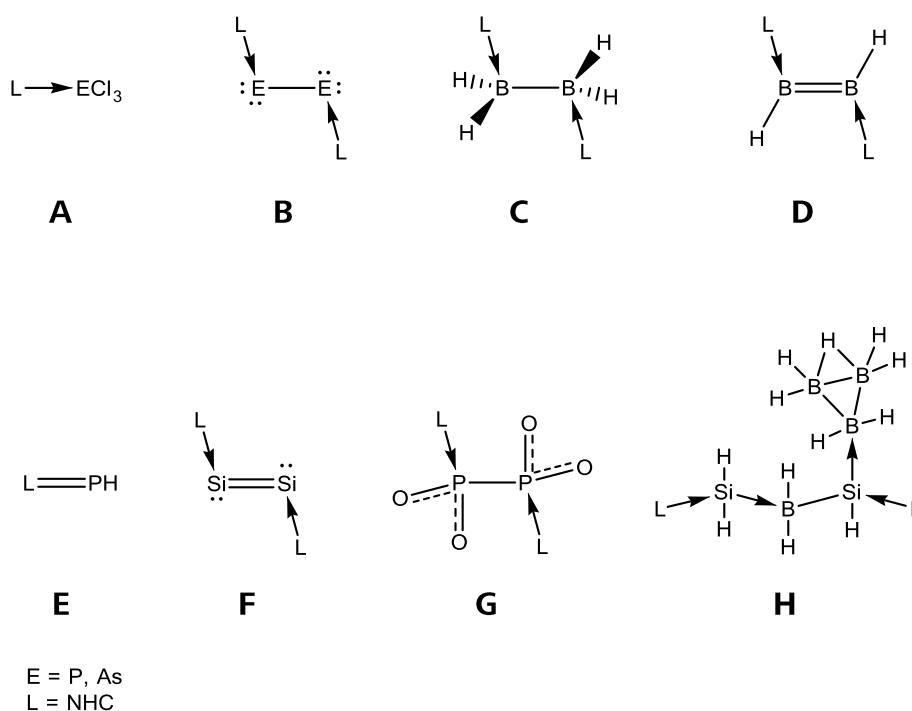


Abbildung 8: Auswahl NHC-stabilsierter Verbindungen der 13. bis 15. Hauptgruppe; A) NHC-stabilsiertes PCl<sub>3</sub> und AsCl<sub>3</sub>,<sup>[16, 20]</sup> B) NHC<sub>2</sub>E<sub>2</sub> (E = P, As),<sup>[15-16]</sup> C) NHC<sub>2</sub>B<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,<sup>[27]</sup> D) NHC<sub>2</sub>B<sub>2</sub>H<sub>2</sub>,<sup>[27]</sup> E) NHC=PH,<sup>[17]</sup> F) NHC<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>,<sup>[14]</sup> G) NHC<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,<sup>[26]</sup> H) NHC-Si-(μ-BH<sub>2</sub>)-Si(B<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)-NHC.<sup>[62b]</sup>

Greift man sich die Verbindung **G** beispielhaft heraus, sieht man, dass in Verbindung **G** die P<sub>2</sub>-Hantel durch zwei Moleküle O<sub>2</sub> oxidiert wurde. Die entstandene P<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Einheit wird durch Aktivierung von Triplett-Sauerstoff höchstwahrscheinlich in einem Ein-Elektronen-Übertragungsmechanismus erzeugt.<sup>[26]</sup> Diese Ein-Elektronenschritte sind für carbenstabilisierte Dipentole **B** bekannt und konnten bereits elektrochemisch näher betrachtet werden.<sup>[25, 40h]</sup>

## 2 Aufgabenstellung

Die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit umfasst verschiedene Bereiche der Chemie der Pentele.

Die NHC-stabilisierten Dipentele stellen eine besondere Klasse an Verbindungen, durch ihre zentrale  $E_2$ -Einheit ( $E = P, As$ ) in der formalen Oxidationsstufe 0, dar. Die Aufklärung ihrer Reaktivität steckt noch in den Anfängen, zeigt aber bereits ein großes Potential durch ihre reversiblen Redoxeigenschaften. Darum sollen im ersten Themengebiet, aufbauend an vorangegangene Arbeiten und Ergebnisse im Bereich der carbenstabilisierten Dipentele, folgende Ziele verfolgt werden:

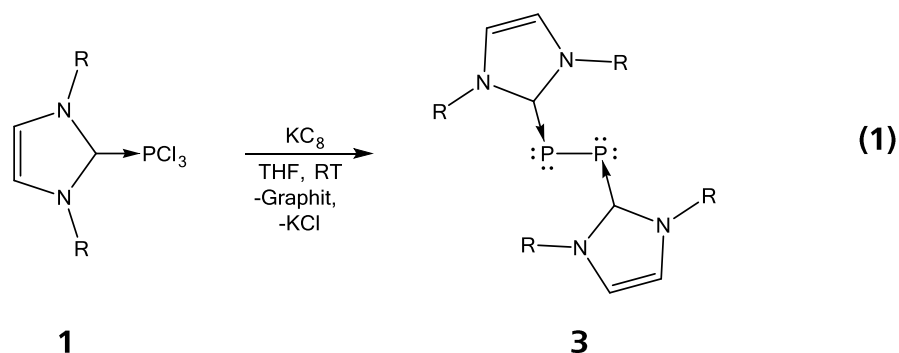
- Optimierung der Synthese von NHC-stabilisierten Dipentelen
- weiterführendes Erforschen des Redoxverhaltens der Dipentel-Einheiten von  $(NHC)_2E_2$  gegenüber Oxidationsmitteln
- orientierende Untersuchungen zum Reaktionsverhalten gegenüber Elektrophilen (kleinen Molekülen und Ionen, wie z. B.:  $H^+$ ,  $BH_3$ ,  $CH_3^+$ , ...).
- Aufzeigen der Reaktivität gegenüber d-Block-Elementen

Die Aufgabenstellung zum zweiten Teil befindet sich in Kapitel 5 (Seite 61).

### 3 Ergebnisse und Diskussion – Erster Teil

#### 3.1 Synthese NHC-stabilsierter Dipentele

Die Synthese von NHC-stabilisierten Dipentelen erfolgt über den Aufbau aus  $P_1$ -Bausteinen nach der durch *Robinson et al.* bereits bekannten Synthese (Gleichung (1)). Hierbei wird ein NHC- $ECl_3$ -Addukt ( $E = P$  (1), As (2)) mit  $KC_8$  reduziert, wodurch man eine Verbindung mit NHC-stabilsierter  $P_2^-$  bzw.  $As_2^-$ -Einheit erhält. Bereits in der Diplomarbeit hatte sich jedoch gezeigt, dass eine Isolierung von  $(NHC^{dipp})_2P_2$  (3) bei dieser Reaktionsführung nur zu mäßigen Ausbeuten (40%, isoliert  $\leq 10\%$ ) führt.

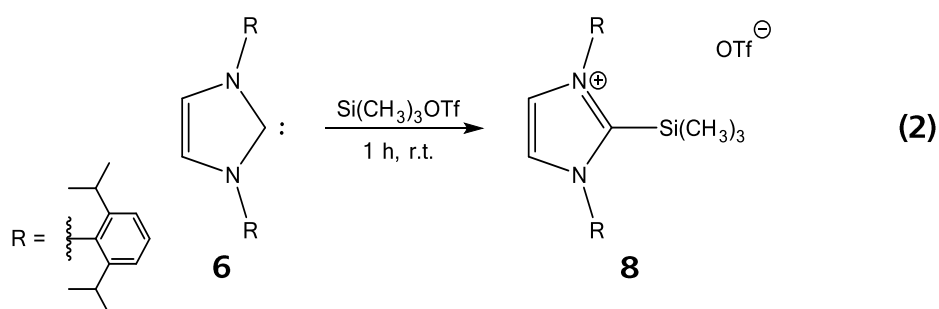


Auf der Suche nach einer effizienteren Synthesevorschrift wurden die verwendeten Lösungsmittel, Konzentrationen sowie das Reduktionsmittel variiert. Die von *Robinson et al.* angegebene Ausbeute von 57% konnte jedoch nie erreicht werden. Bevor demnach die Reaktivität der Verbindungen mit einer zentralen  $P_2^-$  bzw.  $As_2^-$ -Einheit untersucht werden konnte, musste eine verlässlichere Syntheseroute mit besseren Ausbeuten gefunden werden.

Nach *Robinson* wird im ersten Schritt der Synthese  $NHC^{dipp}$  (6) mit  $ECl_3$  im Verhältnis 1:1 umgesetzt, um quantitativ das Addukt  $(NHC^{dipp})ECl_3$  ( $E = P$  (1), As (2)) zu erhalten. Aufgrund der Nebenreaktion, der Salzbildung von  $[(NHC^{dipp})H]Cl$  (5a) war es jedoch nicht möglich die Verbindung 1 bzw. 2 rein zu isolieren. Diese Problematik entsteht durch die hohe Hydrolyseempfindlichkeit des Edukts  $ECl_3$  ( $E = P, As$ ) und des jeweiligen Produkts 1 bzw. 2. Das bei der Reaktion mit Spuren von Wasser freiwerdende  $HCl$  bildet mit  $NHC^{dipp}$  (6) bevorzugt das obige Imidazoliumchloridsalz 5a. Bei der weiteren reduktiven Umsetzung des Produktgemisches mit  $KC_8$  bildet sich, neben dem gewünschten  $(NHC^{dipp})_2E_2$  ( $E = P$  (3), As (4)), durch die Deprotonierung von 5a auch 6

## Ergebnisse und Diskussion

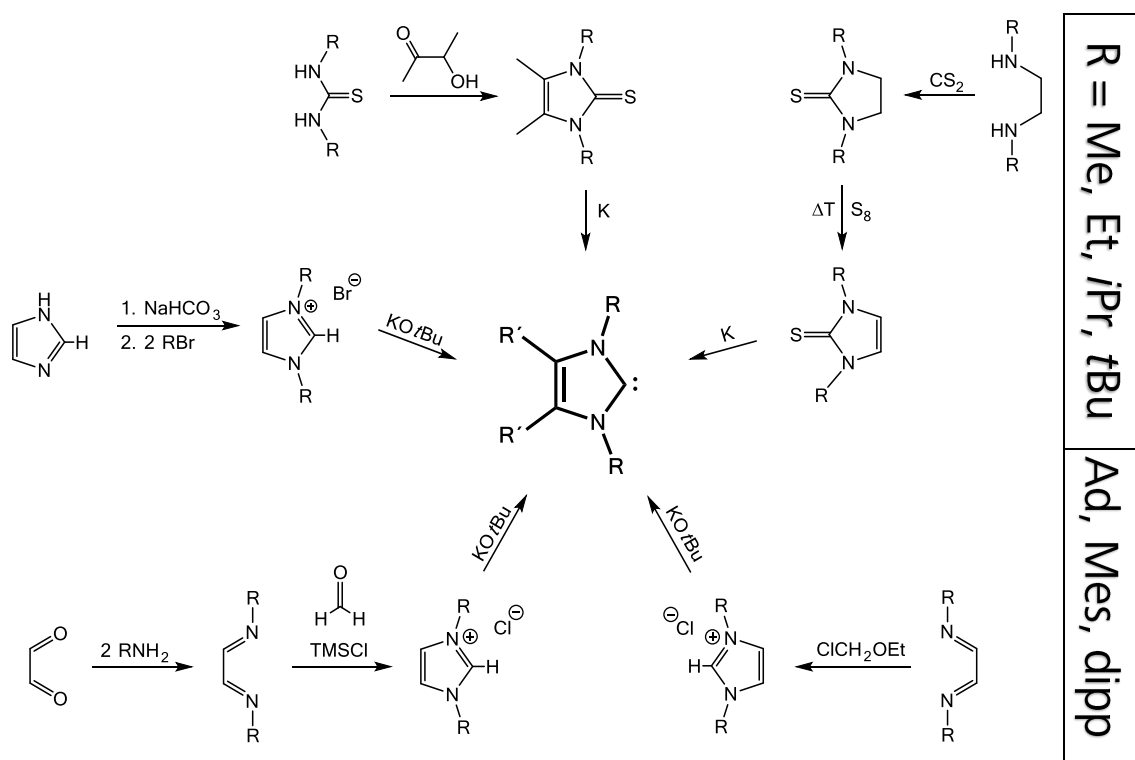
zurück. Zudem hat sich bei Versuchen ohne Argonathmosphäre gezeigt, dass diese Produktmischung sehr oxidationsempfindlich sind, was bereits mit bloßem Auge sehr gut erkennbar ist. So verblasst die tief rote Färbung des gebildeten  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2$  (**3**) in einer Mischung mit **6** in THF oder Toluol binnen weniger Sekunden, sobald die Schutzgas-Atmosphäre entfernt wird. Das  $\text{NHC}^{\text{dipp}}$  (**6**) wirkt hier ähnlich einem Katalysator auf die Oxidation und Zersetzung von **3** zu  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2\text{O}_n$  ( $n = 2$  (**7a**), **7b**))<sup>[26]</sup> und diversen Phosphoroxiden. Eine Lösung von kristallinem  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2$  (**3**) hingegen ist in Toluol oder THF an Luft wenige Minuten lang stabil. Sowohl **3**, als auch **6** sind in unpolaren Lösungsmittel gut löslich, so dass eine fraktionierte Kristallisation nur bedingt möglich ist. Verbindung **3** kann nur sauber erhalten werden solange es im Überschuss vorhanden ist, andernfalls erhält man eine Mischkristallisation mit **6**. Versuche Verbindung **6** durch Komplexierung mit Übergangsmetallfragmenten oder durch Salzbildung zu entfernen waren nicht erfolgreich und es konnte weitere Zersetzung von **3** beobachtet werden.



Eine Verbesserung der Ausbeute konnte letztlich durch Einführung eines Zwischenschritts erhalten werden. Durch die Reaktion von  $\text{NHC}^{\text{dipp}}$  (**6**) mit  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{OTf}$  in Fluorbenzol bei Raumtemperatur kann  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{OTf}$  (**8**) erhalten werden (Gleichung (2)). Verbindung **8** ist zwar ebenfalls Hydrolyse empfindlich, allerdings in Hinblick auf die  $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-E}$ -Bindungsspaltung weitaus stabiler als  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{PCl}_3$  (**1**). Nach Fällung und mehrmaligem Waschen mit *n*-Hexan konnte **8** rein und in Ausbeuten von 95% erhalten werden. Bei geeigneter Lagerung unter Schutzgas weisen Proben von **8** selbst nach drei Jahren keinerlei Zersetzungsprodukte auf. Verbindung **8** kann in einer Austauschreaktion mit Penteltrichloriden (P, As, Sb, Bi) unter der Abspaltung von  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  zu stabilen, kationischen Verbindungen umgesetzt werden (Kapitel 3.1.2; Gleichung (3)).

### 3.1.1 Exkurs: N-heterocyclische Carbene

Cyclische Diaminocarbone sind bereits 1991 durch *Arduengo* bekannt und haben in großer Vielfalt sowohl in der Übergangsmetall-Katalyse als auch in der Hauptgruppenchemie Fuß gefasst. Im Rahmen meiner Diplomarbeit wurden verschiedene Syntheserouten untersucht, NHCs rein und in guten Ausbeuten zu isolieren. Hierbei kann bei der Synthese von NHC-Präkursoren zwischen NHCs mit kleinen Substituenten an den N-Atomen, wie Methyl-, Ethyl-, *i*-Propyl- oder *t*-Butylgruppen<sup>[63]</sup>, und sterisch anspruchsvollen Resten, wie Adamantyl- (Ad), Mesityl- (Mes) oder Diisopropylphenylresten (dipp), unterschieden werden. In Schema 1 sind fünf gängige Darstellungsmethoden für die verschiedenen großen Substituenten an den N-Atomen zusammengefasst.

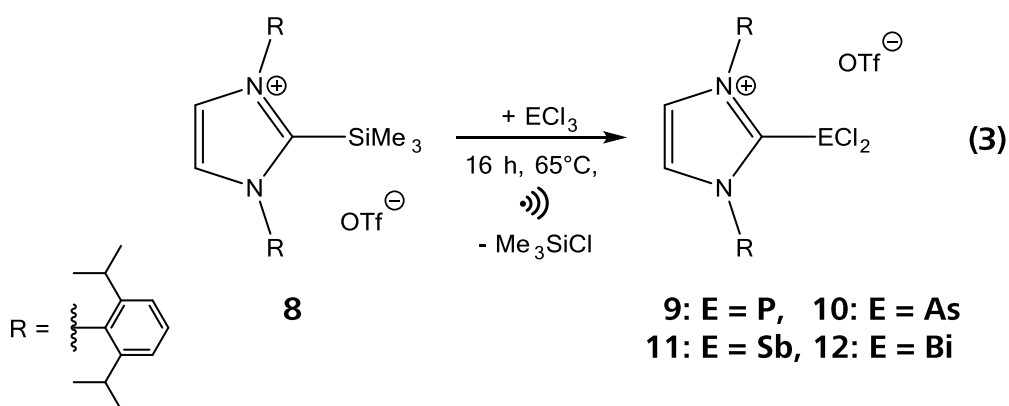


Schema 1: Übersicht über die gängigsten Syntheserouten für N-heterocyclische Carbene

Schwefelylid-Verbindungen eignen sich besonders gut als Präkursoren, um NHCs mit sterisch wenig anspruchsvollen Substituenten darzustellen. Die resultierenden NHCs können, wie in Schema 1 beispielhaft gezeigt, durch Reduktion von Imidazolin-2-thionen mit Alkalimetallen oder durch Deprotonierung von Imidazolium- bzw. Imidazolidiniumsalzen sehr gut dargestellt werden. Mit einer adaptierten zweistufigen Synthese<sup>[50, 64]</sup> (Schema 1, links unten) kann auch NHC<sup>dipp</sup> (**6**) in Gesamtausbeuten bis zu 70% dargestellt werden.

### 3.1.2 Synthese und Charakterisierung von [(NHC<sup>dipp</sup>)-ECl<sub>2</sub>]OTf (E = P (**9**), As (**10**), Sb (**11**), Bi (**12**))

Die literaturbekannte Synthese<sup>[15]</sup> von (NHC<sup>dipp</sup>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (**3**) ist, wie bereits erwähnt, nicht in zufriedenstellenden Ausbeuten reproduzierbar. [(NHC<sup>dipp</sup>)Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]OTf (**8**) konnte mit 1.3 Äquivalenten ECl<sub>3</sub> (E = P, As, Sb, Bi) in einer Substitutionsreaktion zu [(NHC<sup>dipp</sup>)ECl<sub>2</sub>]OTf (E = P (**9**), As(**10**), Sb (**11**), Bi (**12**)) umgesetzt werden. Erst kürzlich wurde auf ähnliche Weise die ionische Verbindung [(NHC<sup>dipp</sup>)PCl<sub>2</sub>]OTf (**9**) von der Gruppe um *Weigand* veröffentlicht.<sup>[65]</sup> Als Triebkraft der Reaktion kann die Bildung von (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl angesehen werden. Bei 65°C lässt man **8** mit PCl<sub>3</sub> in Fluorbenzol für mindestens 16 Stunden im Ultraschallbad (35 MHz) reagieren. Im Anschluss konnte das [(NHC<sup>dipp</sup>)ECl<sub>2</sub>]OTf (E = P (**9**), As(**10**), Sb (**11**), Bi (**12**)) mit *n*-Hexan gefällt werden. Als farblose Kristalle erhält man das Phosphorderivat **9** in Ausbeuten von 89% und das Arsenanaloge **10** ebenfalls in guten Ausbeuten von 82%. Für die schwereren Homologen Antimon **11** und Bismut **12** kann ein farbloses Pulver in Ausbeuten von 72% und 61% erhalten werden.



Einkristalle von **11** und **12** konnten auch nach mehrfachen Kristallisationsversuchen aus polaren Lösungsmitteln, wie THF, Fluorbenzol oder Acetonitril nicht erhalten werden. Die nicht kristallinen Verbindungen **11** und **12** weisen NMR-spektroskopisch eine Reinheit von 83% bzw. 70% auf. Der Rest sind Verunreinigungen von [(NHC<sup>dipp</sup>)H]Cl (**5a**) bzw. [(NHC<sup>dipp</sup>)H]OTf (**5b**) und Antimon-/Bismutoxiden. Der, im Vergleich zu **9** und **10**, relativ hohe Anteil an Nebenprodukten entsteht einerseits durch Hydrolyse, andererseits durch Oxidbildung. Letztere lässt sich durch die höhere Bildungsenthalpie von Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\Delta H_f = -690 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\Delta H_f = -573 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) im Vergleich zu SbCl<sub>3</sub> ( $\Delta H_f = -382 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), BiCl<sub>3</sub> ( $\Delta H_f = -379 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) erklären.<sup>[3]</sup>

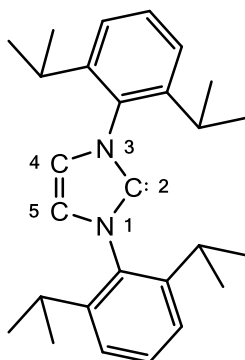


Abbildung 9: Struktur von **6** mit der Nummerierung des Imidazoliumringes.

Das  $^1\text{H-NMR}$ - und das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **9** in  $\text{CD}_3\text{CN}$  zeigen die bekannten Signalgruppen des  $\text{NHC}^{\text{dipp}}$ -Liganden und stimmen gut mit denen in der Literatur beschriebenen Daten überein.<sup>[65]</sup> Das  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum zeigt ein Singulett bei 115.0 ppm für die  $\text{PCl}_2$ -Einheit, welches eine Tieffeldverschiebung im Vergleich zu dem in der Literatur<sup>[65]</sup> bei 113.8 ppm beschriebenen Signal von **9** aufweist. Vergleichend dazu weist die elektronenreichere, hypervalente Addukt-Verbindung  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{PCl}_3$  (**1**) im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum ein Singulett bei 16.9 ppm auf.<sup>[20]</sup> Auch im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann das Signal der beiden äquivalenten H-Atome am Imidazoliumring (im- $\text{C}^{4,5}$ ) tieffeldverschoben beobachtet werden. Hier liegt das Singulett der Verbindung **1** bei 6.53 ppm<sup>[20]</sup> und das korrespondierende Signal der Verbindung **9** bei 8.18 ppm. Auch die weit entfernten  $\text{CH}_3$ -Gruppen der Diisopropylphenylreste am NHC sind ein guter Indikator für die Größe und den elektronischen Charakter (+I/-I-Effekt) des am Carbenkohlenstoff gebundenen Atoms oder Moleküls. Ein -I-Effekt bewirkt eine größere Trennung der beiden Dubletts, wohingegen bei einem +I-Effekt die Signalgruppen näher zusammenrücken oder sogar überlagern. Bei der isostrukturellen Verbindung **10** sind die beiden Dubletts für die  $\text{CH}_3$ -Gruppen der Diisopropylphenylreste im Vergleich zu denen von Verbindung **9**, weiter voneinander entfernt, das heißt die bei höheren ppm-Zahlen gelegene ist tieffeldverschoben und das Signal bei kleineren ppm-Zahlen hochfeldverschoben. Dieser Trend setzt sich bei Verbindung **11** fort. Die Signalgruppen von **12** liegen zwischen denen von **10** und **11**, wie in Abbildung 10 zu sehen ist.

## Ergebnisse und Diskussion

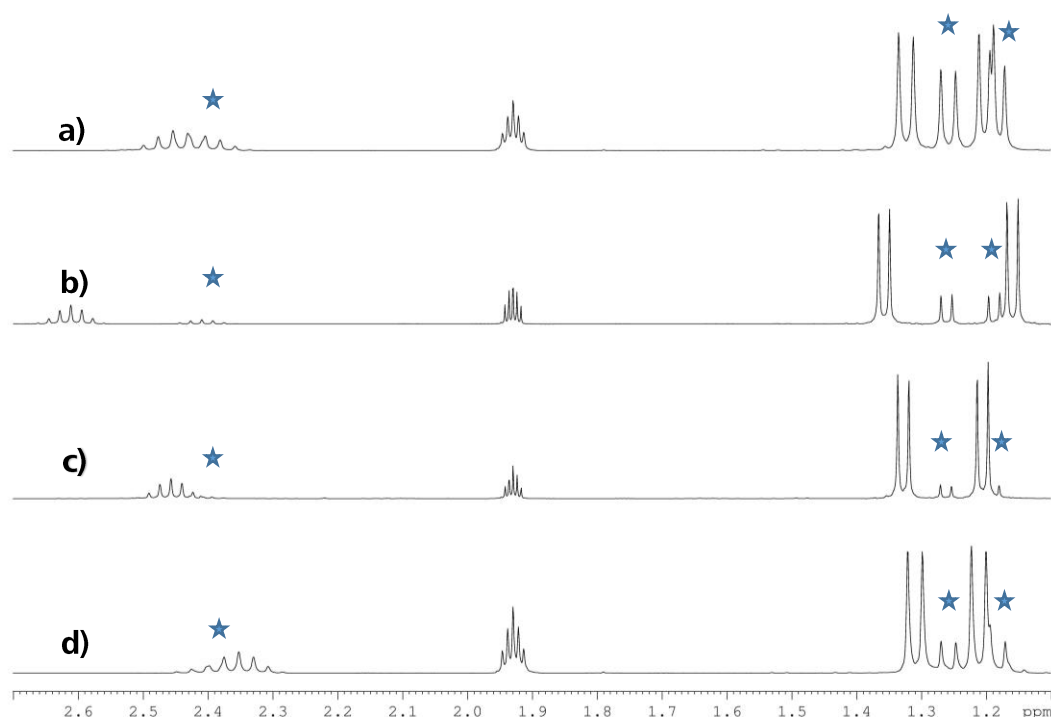


Abbildung 10:  $^1\text{H-NMR}$  Spektren von: a)  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{BiCl}_2]\text{OTf}$ , b)  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{SbCl}_2]\text{OTf}$ , c)  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{AsCl}_2]\text{OTf}$ , d)  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{PbCl}_2]\text{OTf}$ ; ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 293 K). Verunreinigungen von  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{H}]^+$  sind mit  $\star$  gekennzeichnet.

Kleinste Spuren von Restfeuchtigkeit reichen aus, um einen Teil der Verbindungen **9-12** zu hydrolysieren. Verbindung **9** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  in Form farbloser Nadeln, die sich sehr gut in polaren, halogenfreien Solventien lösen. Bei Verwendung halogener Lösungsmittel kommt es zur raschen Zersetzung und es können nur noch Imidazoliumsalze nachgewiesen werden. Die Molekülstruktur von **9** ist in Abbildung 11 dargestellt.

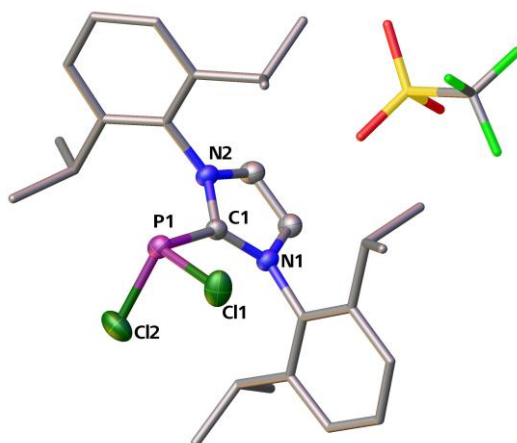


Abbildung 11: Molekülstruktur von **9** im Kristall. dipp-Reste und das Anion sind als Stabmodell dargestellt, die H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-P1 1.832(5), P1-Cl1 2.027(2), P1-Cl2 2.037(2), C1-N1 1.345(7), C1-N2 1.362(6), N1-C1-N2 106.2(4), N1-C1-P1 135.6(4), N2-C1-P1 118.0(4), Cl1-P1-C1 101.0(2), Cl2-P1-C1 98.4(2), Cl1-P1-Cl2 100.8(1).

Das P-Atom in **9** zeigt sich in einer pseudo-tetraedrischen Umgebung. Die Daten der Röntgenstrukturanalyse stimmen sehr gut mit denen aus der Literatur<sup>[65]</sup> überein. Zieht man auch hier den Vergleich mit (NHC<sup>dipp</sup>)PCl<sub>3</sub> (**1**), so unterscheiden sich die P-Cl-Bindungslängen nicht maßgeblich. Die P-C<sub>Carben</sub>-Bindung weist hingegen eine Verkürzung um 4 pm auf, wie in Tabelle 1 zu sehen ist.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] für **9** und **1**.

	d (P-C <sub>Carben</sub> )	d (P-Cl)
<b>(9)</b>	1.832(5)	2.027(2) 2.037(2)
<b>(1)</b>	1.871(11)	2.018(8) 2.235(10) 2.492(10)

Abbildung 12 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung **10** im Kristall (Raumgruppe *P1*). Das Arsenatom weist ebenfalls eine verzerrte pseudo-tetraedrische Umgebung auf. Die Orientierung der PCl<sub>2</sub>- bzw. AsCl<sub>2</sub>-Einheit zum planaren Fünfring des Imidazols unterscheidet sich mit einem Torsionswinkel von Cl1-P1-C1-N1 in **9** mit 39.5(3)° von dem äquivalenten Winkel Cl1-As1-C1-N2 in **10** mit 1.9(9)°. Die großen Standardabweichungen der Bindungslängen und -winkel von [(NHC<sup>dipp</sup>)AsCl<sub>2</sub>]OTf (**10**) rühren von einer starken Fehlordnung der Triflat-Anionen und der AsCl<sub>2</sub>-Einheit her, die nicht vollständig aufzulösen war.

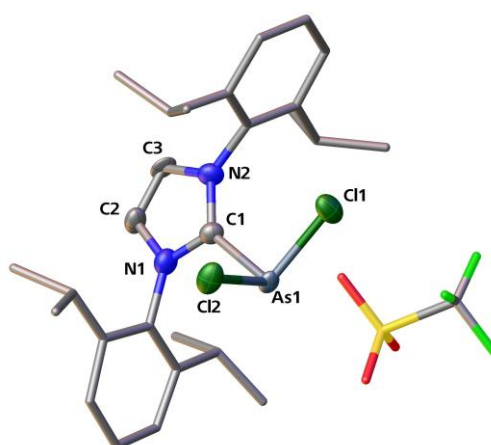


Abbildung 12: Molekülstruktur von **10** im Kristall. dipp-Reste und das Anion sind als Stabmodell dargestellt, die H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-As1 2.013(14), As1-Cl1 2.174(5), As1-Cl2 2.216(5), C1-N1 1.339(21), C1-N2 1.360(20), N1-C1-N2 108.2(13), N1-C1-As1 118.8(11), N2-C1-As1 133.0(11), Cl1-As1-C1 96.1(2), Cl2-As1-C1 95.1(4), Cl1-As1-Cl2 98.7(5).

Von Verbindung **11** und **12** war es nicht möglich Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Verbindung **11** löst sich in CH<sub>3</sub>CN nur durch sanftes Erwärmen auf 50°C oder durch Beschallung im Ultraschallbad (35kHz) für ≥5 Minuten. Verbindung **12** hingegen löst sich in CH<sub>3</sub>CN oder THF nicht mehr vollständig und muss von einem unlöslichem, farblosem Pulver (Nebenprodukt) abgetrennt werden.

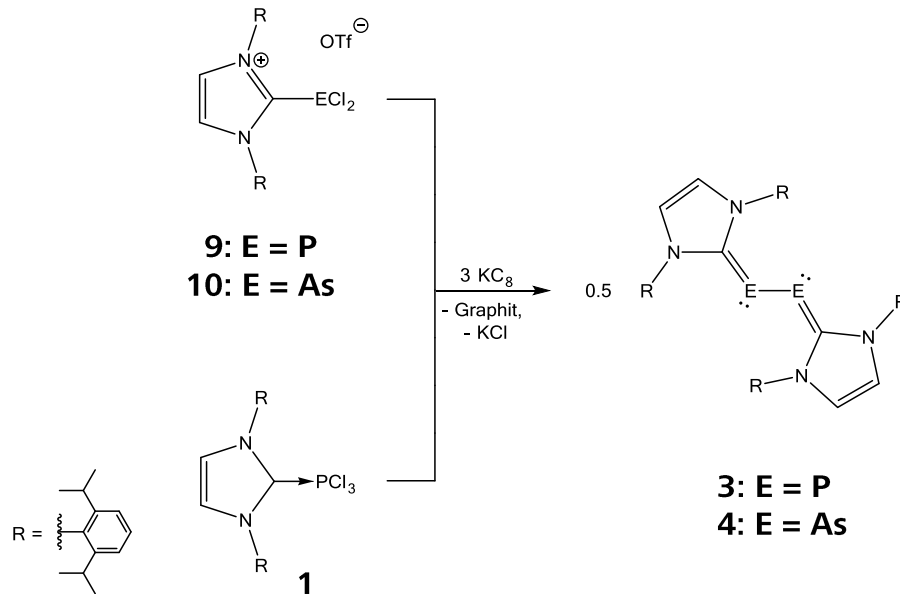
### 3.1.3 Stufenweise Reduktion von [(NHC<sup>dipp</sup>)ECl<sub>2</sub>]OTf zu NHC<sup>dipp</sup><sub>2</sub>E<sub>2</sub>

#### (E = P (**3**), As (**4**))

Der Aufbau der NHC-stabilisierten Phosphoreinheiten in (NHC<sup>dipp</sup>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (**3**)<sup>[15, 65]</sup> erfolgt durch die Reduktion und Dimerisierung zweier Monomere von **1** oder **9**. Es werden die Chlorid bzw. das Triflat-Anion mittels KC<sub>8</sub> abgespalten (Schema 2). Hierzu wurde eine Lösung von **9** in THF bei Raumtemperatur zu einer kräftig gerührten Suspension von KC<sub>8</sub> in THF gegeben und zur vollständigen Umsetzung für 18 Stunden gerührt. Während der Reduktion sind Farbänderungen der Lösung nach gelb, grün und schließlich rotbraun zu beobachten. THF wurde entfernt, der feste Reaktionsrückstand mit Toluol extrahiert und auf ein Drittel eingeeengt. (NHC<sup>dipp</sup>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (**3**) kristallisierte in Form roter Blöcke. Aus der verbliebenen Mutterlauge konnten noch eine zweite und eine dritte reine Fraktion von Verbindung **3** in Ausbeuten von insgesamt 61% gewonnen werden. Verbindung **3** kristallisiert aus Toluol in einer neuen Modifikation mit den Zellkonstanten (*P* $\bar{1}$ , *a* = 12.5830(5), *b* = 13.0139(5), *c* = 15.4599(5),  $\alpha$  = 75.087(3)°,  $\beta$  = 86.087(3)°,  $\gamma$  = 86.331(3)°, *V* = 2439.2(2)). Verbindung **3** wurde zusätzlich durch <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie identifiziert und charakterisiert. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigt **3** ein Singulett bei -52.0 ppm.

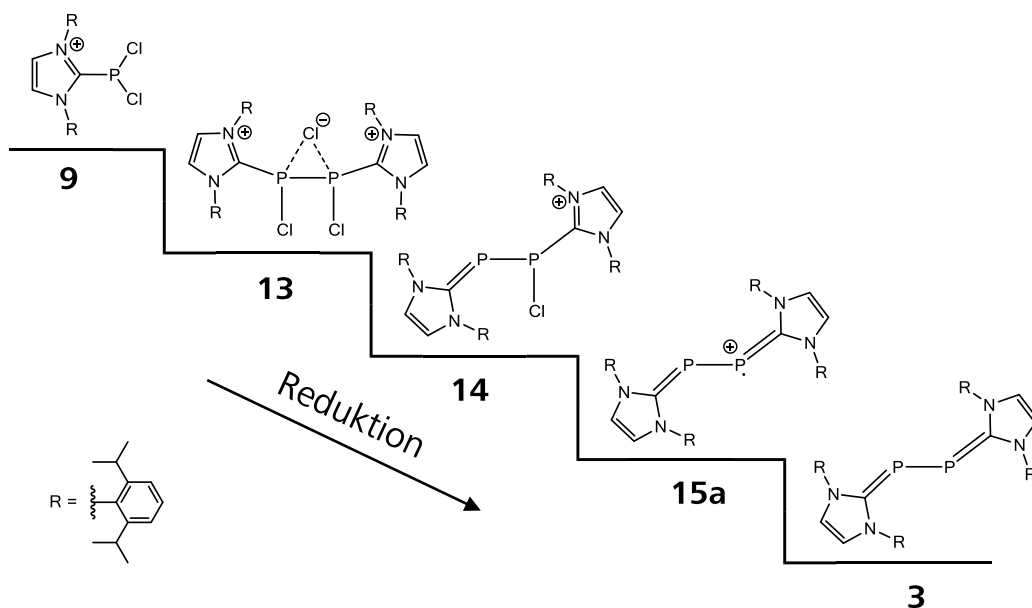
Die arsenhaltige Verbindung (NHC<sup>dipp</sup>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (**4**) konnte ebenfalls von *Robinson et al.* auf gleiche Weise dargestellt werden.<sup>[16]</sup> Jedoch liefert die publizierte Reaktionsführung nur geringe Ausbeuten von 19%, die bei eigenen Reproduktionsversuchen nie erreicht werden konnten. Die Diarsen-Verbindung **4** lässt sich auch analog aus der Verbindung **10** darstellen. Wurde eine Lösung von Verbindung **10** in THF bei Raumtemperatur zu einer Suspension von KC<sub>8</sub> in THF gegeben und kräftig gerührt, erhält man nach 18

Stunden eine vollständige Umsetzung zu **4**. Die Reduktion zeigte Farbänderungen der farblosen Lösung von **10** nach gelb, grün und schließlich rot-braun.



Schema 2: Reaktionsgleichungen zweier Synthesemöglichkeiten von **3**, **4**.

$(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2$  (**4**) kristallisiert in Form dunkelroter Blöcke. Aus der verbliebenen Mutterlauge (Toluol-Extrakt) konnten noch eine zweite und eine dritte reine Fraktion von Verbindung **4** in kristallinen Ausbeuten von insgesamt bis zu 55% gewonnen werden. Verbindung **4** konnte durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und in der Massenspektrometrie identifiziert werden. Aber nicht nur die Optimierung der Synthesen von **3** und **4** waren wichtig. Auch die Intermediate, welche hinter dem Farbspiel bei der Reduktion stehen, waren von Interesse.



Schema 3: Formale Darstellung der Verbindungen **9**, **13**, **14**, **15** und **3** bei der stufenweisen Reduktion in Ein-Elektronen-Schritten.

Um herauszufinden, welche Zwischenprodukte bei der Reduktion der Verbindung **9** zu **3** entstehen, ließen *Weigand et al.* **9** mit Ein- und Zwei-Elektronen-Reduktionsmitteln reagieren.<sup>[65]</sup> In Schema 3 sind die erhaltenen Produkte  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2\text{Cl}_3]\text{OTf}$  (**13**) und  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2\text{Cl}]\text{OTf}$  (**14**) gezeigt. Eigene Untersuchungen zur Identifizierung der einzelnen Reduktionsstufen mit stöchiometrischen Mengen  $\text{KC}_8$  bestätigen die Bildung von Verbindung **13** durch Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie. **13** weist hier ein Singulett bei -33.7 ppm auf. Das ESI-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak bei  $m/z = 945.6$  für **13**. Verbindung **14** war nicht nachweisbar. Die Verbindungen **13** und **14** haben eine gelbe bis orange Färbung und können im Reaktionsverlauf bei der Umsetzung mit drei Äquivalenten  $\text{KC}_8$  zu den ersten gebildeten Produkten gezählt werden. Die grüne Färbung kann einem weiteren Zwischenprodukt zugeordnet werden. Reduziert man **9** mit 2.5 Äquivalenten  $\text{KC}_8$  so erhält man unter denselben Bedingungen das Radikal-Kation  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2]\text{OTf}$  (**15a**) (siehe Kapitel 3.2.1). Verbindung **15a** zeigt paramagnetischen Charakter und besitzt eine charakteristische intensiv grüne Farbe.<sup>[25]</sup> Verbindung **15a** stellt somit einen weiteren Schritt auf der stufenweisen Ein-Elektronen-Reduktion von  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{PCl}_2]\text{OTf}$  (**9**) hin zu  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2$  (**3**) dar. Die Verbindung **15a** wurde mit einer röntgenographischen Analyse verifiziert und kann in Ausbeuten von bis zu 80% erhalten werden. Gibt man zu **15a** einen Überschuss an  $\text{KC}_8$ , so führt dies zur vollständigen Reduktion und man erhält Verbindung **3**. Auch bei der Synthese von **3** wurde **15a** als Nebenprodukt (20%) erhalten, wenn 3 Äquivalente  $\text{KC}_8$  verwendet wurden. Setzte man einen geringen Überschuss an  $\text{KC}_8$  (3.1 Äquivalente) ein, so war **15a** nicht mehr nachweisbar.

Da die Reduktion zur arsenanalogen Verbindung **4** ähnliche Farbänderungen zeigt, kann angenommen werden, dass bei gezielter Synthese ähnliche Zwischenprodukte darstellbar sind. Wurde  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{AsCl}_2]\text{OTf}$  (**10**) mit zwei Äquivalenten  $\text{KC}_8$  in THF bei  $-40^\circ\text{C}$  reduziert, bildete sich in sehr geringem Maße  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2\text{Cl}_3]\text{OTf}$  (**16**), analog zu **13**. Durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie ist  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{H}]\text{OTf}$  (**5b**) mit 80% als Hauptprodukt, und **16** als Nebenprodukt mit 14% identifizierbar. Ein ESI-MS-Spektrum zeigt den Molekülionenpeak bei  $m/z = 1033.5$  für Verbindung **16**. Des Weiteren konnte die in Spuren vorkommende protonierte Verbindung  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2\text{H}]^+$  (**17**) dem Peak mit korrektem Isotopenmuster bei  $m/z = 927.7$  zugeordnet werden. In Analogie zu

Verbindung  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2\text{H}]\text{OTf}$  (**18a**) (siehe Kapitel 3.3) ist anzunehmen, dass die Protonierung an einem der beiden As-Atome stattfindet. Verbindung **17** entsteht bei der Hydrolyse von **16** unter den massenspektrometrischen Bedingungen. Eine Isolierung von Verbindung **16** oder **17** war nicht möglich. So führte die fraktionierte Kristallisation in polaren Solventien stets zur Bildung von  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{H}]\text{OTf}$  (**5b**) und unlöslichem gräulichem Pulver. Gibt man bei  $-40^\circ\text{C}$  eine Lösung von **10** in THF zu 2.5 Äquivalenten  $\text{KC}_8$  so konnte nach vier Stunden ein grünes Pulver gewonnen werden. Nach Filtration und Waschen mit *n*-Hexan, konnten aus einer Lösung in Acetonitril farblose Kristalle von  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{H}]\text{OTf}$  (**5b**) und dunkelgrüne Kristalle von  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2]\text{OTf}$  (**19a**) erhalten werden.  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2^+$  ist als Radikal-Kation zu beschreiben und paramagnetisch, wodurch keine NMR-Spektren erhalten werden konnten. Jedoch konnten die Kristalle von **19a** einer Einkristallröntgenstrukturanalyse unterzogen werden. Die Beschreibung von **19a** erfolgt im (Kapitel 3.2.1).

Die analog ablaufenden Reduktionen von **9** und **10** zu den Verbindungen **3** bzw. **4** zeigen makroskopisch bei der Reduktion die gleichen Farbänderungen als auch mikroskopisch dieselben Zwischenprodukte. So kann die Reduktion jeweils in Ein-Elektronenschritten verfolgt werden, wie dies *Weigand et al.* mit den Verbindungen **13** und **14** für das Phosphorderivat bereits zeigen konnte.<sup>[65]</sup> Über diese Ergebnisse hinaus konnte diese Reihe durch Verbindung **15a** vervollständigt werden.

### 3.2 Oxidation von $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{E}_2$ (E = P (**3**), As (**4**))

Bei der Reaktion von  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{ECl}_2]\text{OTf}$  (E = P, (**9**), As (**10**)) zu den Verbindungen  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{E}_2$  (E = P (**3**), As (**4**)) zeichnet sich ab, dass die letzte Ein-Elektronen-Reduktionsstufe von den Radikal-Kationen von **15a** und **19a** ausgeht. Dieser Schritt kann jedoch auch in umgekehrter Folge ablaufen, als Ein-Elektronen-Oxidation ausgehend von  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{E}_2$  (E = P (**3**), As (**4**)). Zu sehen ist dies in einem Cyclovoltammogramm (CV) einer Lösung von **3** in THF, das zwei reversible Oxidationen bei Potentialen von  $E_{1/2} = -1.408\text{ V}$  und  $E_{1/2} = -0.178\text{ V}$  gegen  $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$  zeigt.<sup>[25]</sup>

In Abbildung 13 ist das Cyclovoltammogramm von **4** in DME (Ethylenglykoldimethylether) abgebildet. Als Leitelektrolyt wurde  $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6$

## Ergebnisse und Diskussion

verwendet. Das CV weist zwei reversible Oxidationen bei Potentialen von  $E_{1/2} = -1.510$  V und  $-0.321$  V gegen  $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$  auf.

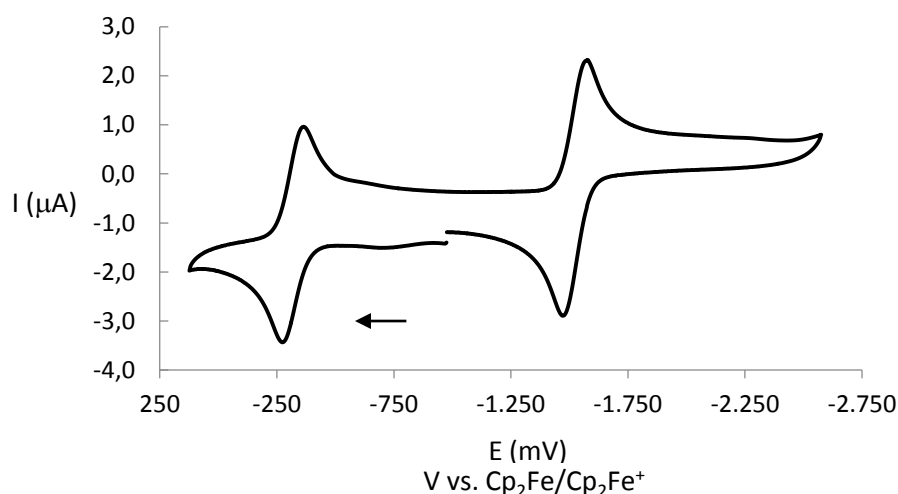
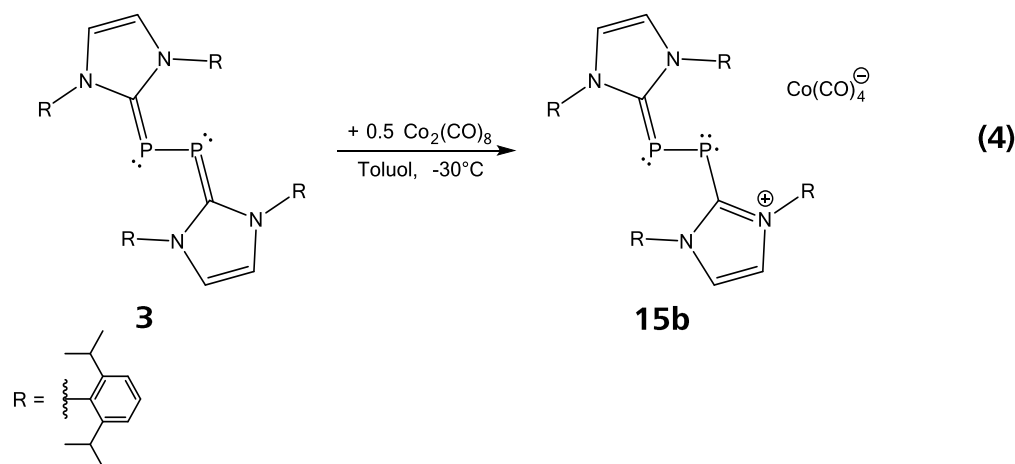


Abbildung 13: Cyclovoltammogramm einer Lösung von  $\text{NHC}^{\text{dipp}}_2\text{As}_2$  (**4**) in DME gegen  $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$  mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Die Verbindungen **3** und **4** weisen aufgrund von zwei donierenden NHC-Liganden eine erhöhte Elektronendichte an den Pentelatomen auf, was eine Oxidation begünstigt. So ist es vergleichsweise nicht möglich, die verwandte Verbindung  $(\text{cAAC})_2\text{P}_2$  zweifach zu oxidieren. Durch die größere  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit der cAAC-Liganden wird Elektronendichte vom Pentelatom abgezogen und ein Dikation nicht mehr stabilisiert.<sup>[25]</sup> Es sind die drei Beispiele NHC-stabilsierter Dipentete  $(\text{NHC}^{\text{Mes}})_2\text{P}_2$ ,  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2$  und  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2$  bekannt, wovon nur die beiden letzten bezüglich ihrer Redoxeneigenschaften untersucht wurden.<sup>[25, 40h]</sup>

### 3.2.1 Einfache Oxidation zum Radikal-Kation $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{E}_2]^+$ (E = P, As)

Eine Lösung von  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2$  (**3**) wurde bei  $-30^\circ\text{C}$  mit einer Lösung von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in Toluol umgesetzt, wobei eine dunkelgrüne Suspension entstand. Durch Kristallisation aus einer Lösung in Acetonitril konnte  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$  (**15b**) in Form grüner Stäbchen erhalten werden.

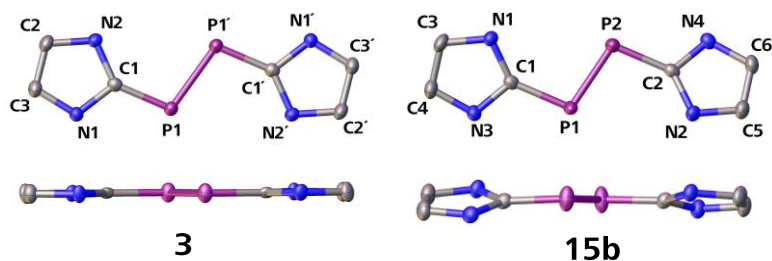


Verbindung **15b** zeigt in den  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren, aufgrund des Paramagnetismus, im gemessenen Bereich ( $\pm 100$  ppm) keine Signale. Im ESI-Massenspektrum beobachtet man bei  $m/z = 838.7$  den Molekülionenpeak von  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2^+$  (**15b**). Kristalle von **15b** konnten röntgenographisch untersucht werden. Die Struktur im Festkörper ist sehr gut mit der literaturbekannten Verbindung  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2][\text{B}(\text{C}_5\text{F}_6)_4]$  (**15c**)<sup>[24b]</sup> von der Gruppe *Bertrand* vergleichbar. Diese hatten in der Gegenüberstellung ihrer isostrukturellen Verbindung  $(\text{cAAC})_2\text{P}_2$ <sup>[24b]</sup> mit  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2$  (**3**) von *Robinson et al.*<sup>[15]</sup>, als erste die Oxidation dieser beiden Verbindungen beschrieben.<sup>[25]</sup>

Auch durch einen Überschuss an  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  kann **3** nicht zum Dikation oxidiert werden. Es reicht dadurch aber auch nicht aus, um **15b** ein weiteres Mal mit einem Potential bei  $E_{1/2} = -0.178$  V zu oxidieren. Verbindung **15b** weist im Festkörper eine leichte Auslenkung beider zentralen Fünfringe des  $\text{NHC}^{\text{dipp}}$  aus der Ebene mit der  $\text{P}_2$ -Einheit auf. Die Torsionswinkel können aus Tabelle 2 entnommen werden. Des Weiteren zeigt die Struktur im Festkörper nur geringe Änderungen der Konformation zu **3**. Laut DFT-Rechnungen ist das ungepaarte Elektron statistisch auf beiden P-Atomen lokalisiert.

## Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 2: links: Seitenansicht und Aufsicht auf das Zentralmotiv von  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2$  (**5a**), und ausgewählte Bindungsabstände [Å] und –winkel [°]; rechts: Seitenansicht und Aufsicht auf das Zentralmotiv von  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2]^+$  (**12**), und ausgewählte Bindungsabstände [Å] und –winkel [°].

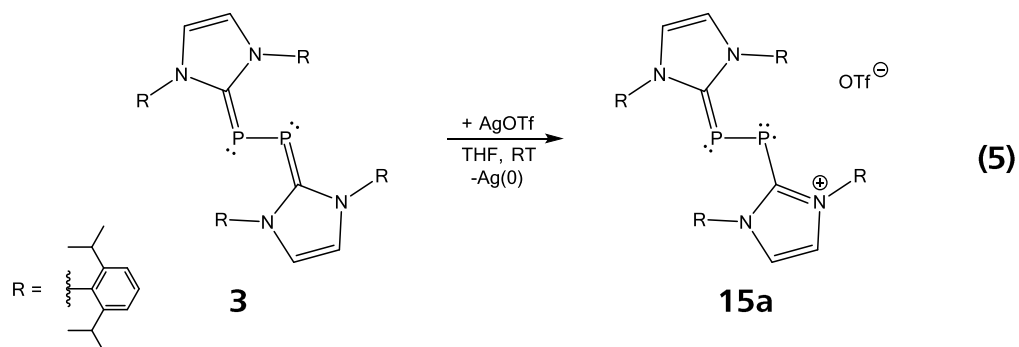


d [Å]			
P1-P1'	2.202(1)	P1-P2	2.096(1)
C1-P1	1.754(3)	C1-P1	1.808(4)
		C2-P2	1.806(4)
∠ [°]			
C1-P1-P1'	102.9(1)	C1-P1-P2	101.1(1)
		C2-P2-P1	101.1(1)
C1-P1-P1'-C1'	0.0(3)	C1-P1-P2-C2	4.3(2)
N1-C1-P1-P1'	1.7(5)	N1-C1-P1-P2	162.2(3)
		N2-C2-P2-P1	170.2(2)

Verbindung **15b** konnte in guten Ausbeuten von 70% isoliert werden. Das Anion  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$  war an den charakteristischen Carbonylschwingung im Infrarot-(IR)-Spektrum bei  $1883\text{ cm}^{-1}$  zu identifizieren und im ESI-Massenspektrum dem Peak bei  $m/z = 170.8$  zuzuordnen.

Die Oxidation von **3** zu  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{OTf}$  (**15a**),  $\text{I}$  (**15d**), konnte auch mit einem Äquivalent  $\text{AgOTf}$  oder mit der stöchiometrischen Menge an Iod durchgeführt werden. Verbindung **15a** wird in THF bei Raumtemperatur mit  $\text{AgOTf}$  oxidiert. Das dabei entstehende elementare Silber wurde abfiltriert und **15a** aus einer gesättigten Lösung in THF mit *n*-Hexan in 56%iger Ausbeute gefällt. Verbindung **15a** kristallisierte aus einer Mischung THF/Toluol (1:1) mit einem Äquivalent Toluol pro Formeleinheit. Im Festkörper weist **15a** eine Fehlordnung des Triflat-Anions und des  $\text{P}_2$ -Bausteins über zwei Positionen auf. Verbindung **15a** konnte zudem auch in dem triklinen Kristallsystem (Raumgruppe  $P\bar{1}$ ) ohne Lösungsmittel aus THF kristallisiert werden. Die Ergebnisse der

Röntgenstrukturanalyse zeigen, dass **15a** nun nicht mehr fehlgeordnet vorliegt. Je Elementarzelle sind nun vier anstelle von zwei Formeleinheiten von **15a** vorhanden.



Die beobachtete P-P-Bindungslänge in **15a** unterscheidet sich mit 2.1222(3) Å (solvensfrei) und 2.1202(12) Å (solvenshaltig), zu der von Verbindung **15b** mit 2.0959(13) Å und der von *Bertrand et al.* **15c** mit 2.091 Å.<sup>[25]</sup> Sie konnten mit ihrem Ergebnis ebenfalls eine Verkürzung der P-P-Bindungslänge feststellen. Diese liegt bei den genannten Verbindungen zwischen einer P-P-Einfachbindung mit ~2.20 Å und einer P=P-Doppelbindung mit ~2.02 Å. Die C<sub>Carben</sub>-P-Abstände und die wichtigsten Winkel sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

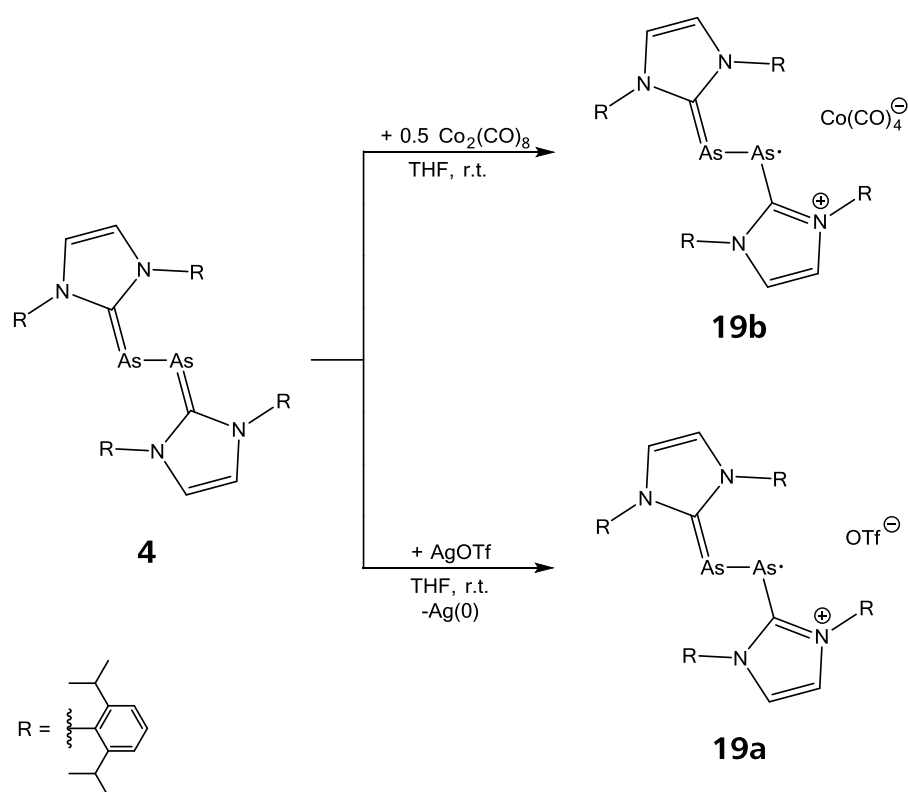
*Tabelle 3:* Aufsicht auf das Zentralmotiv der Verbindungen von **15a** in der solvensfreien Kristallisation und mit einem Molekül Toluol; die Literaturangaben zu **15c** sind ohne Standardabweichung; Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]:

	[C <sub>54</sub> H <sub>72</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> ][OTf] <b>15a</b>	[C <sub>54</sub> H <sub>72</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> ][OTf] <b>15a</b> ·C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	[C <sub>54</sub> H <sub>72</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> ][B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <b>15c</b> ·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F <sup>[25]</sup>
<b>d [Å]</b>			
P-P	2.1222(3)	2.120(1)	2.091
C <sub>Carben</sub> -P	1.804(1)/ 1.809(1)	1.800(2)/ 1.822(2)	1.795/ 1.810
<b>∠ [°]</b>			
P-P-C <sub>Carben</sub>	101.54(4)/ 102.19(4)	94.04(8)/ 103.55(7)	96.73/ 102.70
C <sub>Carben</sub> -P-P-	176.5(1)/ 179.9(1)	-173.9(1)	-172.4
C <sub>Carben</sub>			
N-C <sub>Carben</sub> -P-P	-173.3(1) – 173.0(1)	132.0(2)/ 169.3(2)	135.7/ 165.4

## Ergebnisse und Diskussion

Der NHC<sup>dipp</sup>-Ligand verfügt nur über geringe Rotationsbarrieren um die C<sub>Carben</sub>-E-Bindung. Deswegen sind unterschiedliche Rotamere in Lösung möglich. Diese zeigen sich auch im Festkörper, wie von den Verbindungen **15a-c** abzuleiten ist. Wird ein Lösungsmittelmolekül in die Struktur mit eingebaut, erfolgt eine deutliche Konformationsänderung. Die NHC<sup>dipp</sup>-Liganden werden unterschiedlich stark verdreht und ausgelenkt. Grund hierfür ist die effektivere Packung im Festkörper.

Nach den anfänglich gezeigten strukturellen Eigenschaften von (NHC<sup>dipp</sup>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (**3**) sind für die isostrukturelle Verbindung (NHC<sup>dipp</sup>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (**4**) ähnliche Redoxpotentiale wie für **3** zu erwarten. Diese liegen nur geringfügig unter denen von **3** (Abbildung 13), daher sollte **4** von Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> und AgOTf leicht oxidiert werden. Gibt man zu einer Lösung von **4** in THF eine Lösung von Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> in THF, konnte die Oxidation, innerhalb von 20 Minuten, durch eine Farbänderung von rot nach grün verfolgt werden.

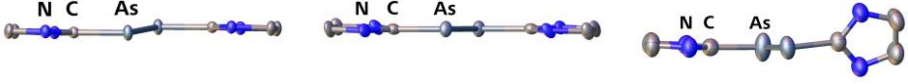


Schema 4: Reaktionsgleichungen der Oxidation von **4** zu **19a** und **19b**.

Aus einer konzentrierten Lösung in THF kristallisieren dunkelgrüne Blöcke von [(NHC<sup>dipp</sup>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>][Co(CO)<sub>4</sub>] (**19b**). Diese zeigen, wie **15b**, in NMR-Spektren paramagnetisches Verhalten. Im ESI-Massenspektrum konnte der Molekülionenpeak bei  $m/z = 926.6$  dem Kation der Verbindung **19b** zugeordnet werden. Des Weiteren

konnte dem Peak bei  $m/z = 389.3$  das Abbauprodukt  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{H}^+$  und einen Peak bei  $m/z = 957.6$  der Spezies  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2\text{O}_2^+$  zugeordnet werden. Letztere wurde stets nur unter den Bedingungen der Massenspektrometrie erhalten. Das Anionenspektrum (ESI-MS) zeigt den Molekülionenpeak von  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$  bei  $m/z = 170.8$ . Im IR-Spektrum beobachtet man bei  $1887\text{ cm}^{-1}$  eine starke Bande der Carbonylschwingung von  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ . Im Festkörper verfügen die Strukturen von  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2]\text{OTf}$  (**19a**) und **19b** über ein Inversionzentrum in der Mitte der As-As-Bindung. Der As-As-Bindungsabstand in **19b** beträgt  $2.367(1)\text{ \AA}$  und liegt zwischen einer As-As-Einfachbindung, wie in **4** mit  $2.442(1)\text{ \AA}$ , und einer As=As-Doppelbindung, wie im Diarsen  $\text{RAs}=\text{AsR}'$  [ $\text{R} = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{Ph}$ ,  $\text{R}' = \text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ ] mit  $2.224(2)\text{ \AA}$ .<sup>[66]</sup> Im Vergleich mit der strukturanalogen Verbindung  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2](\text{GaCl}_4)$  (**19c**)<sup>[40h]</sup> ist der As-As-Abstand um  $3.5\text{ pm}$  verlängert. In Tabelle 4 sind weitere Abstände und Winkel gegenübergestellt.

Tabelle 4: Aufsicht auf das Zentralmotiv von Verbindung **19a**, **19b** und **19c**<sup>[40h]</sup>; Ausgewählte Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ].



<b>d</b> [ $\text{\AA}$ ]	<b>[C<sub>54</sub>H<sub>72</sub>N<sub>4</sub>As<sub>2</sub>]OTf</b> <b>(19a)</b>	<b>[C<sub>54</sub>H<sub>72</sub>N<sub>4</sub>As<sub>2</sub>][Co(CO)<sub>4</sub>]</b> <b>(19b)</b>	<b>[C<sub>54</sub>H<sub>72</sub>N<sub>4</sub>As<sub>2</sub>][GaCl<sub>4</sub>]</b> <b>(19c)<sup>[40h]</sup></b>
As-As	2.352(1)	2.367(1)	2.332(3)
C <sub>Carben</sub> -As	1.945(2)	1.948(4)	1.938(5)/ 1.960(5)
$\sphericalangle$ [ $^\circ$ ]			
As-As-C <sub>Carben</sub>	99.6(1)	100.3(1)	101.0(2)/ 92.1(2)
C <sub>Carben</sub> -As-As-	180.0(1)	180.0(2)	-174.0(2)
C <sub>Carben</sub>			
N-C <sub>Carben</sub> -As-As	179.0(1)	178.1(3)	175.9(3)/ 120.0(3)

Es wurden EPR-Messungen von **19b** bei 90 K in glasartig erstarrtem THF durchgeführt. Es erscheint ein sehr schwaches, linienreiches, aber unstrukturiertes Signal bei  $g = 2.001$ . Das EPR-Spektrum in flüssigem THF bei 295 K aufgenommen, lässt eine freie Rotation der Radikale im Lösungsmittel zu, was sich zeitlich in einem isotropen Spektrum ausmittelt (Abbildung 14). Das Spektrum zeigt ein Signal bei  $g = 2.037$  mit nicht aufgelöster Hyperfeinstruktur. Der Linienabstand von  $2.51\text{ mT}$  entspricht der isotropen Kopplungskonstanten  $a$  ( $^{75}\text{As}$ ). Entsprechend ist die Spindichte an den As-Atomen um 35% gegenüber der Spindichte an den P-Atomen ( $1.86\text{ mT}$ )<sup>[25]</sup> erhöht.

## Ergebnisse und Diskussion

Die g-Werte von **15d** (2.008)<sup>[25]</sup> und von **19c** (~2.05)<sup>[40h]</sup> liegen nahe an dem Wert von **19b** (2.037).

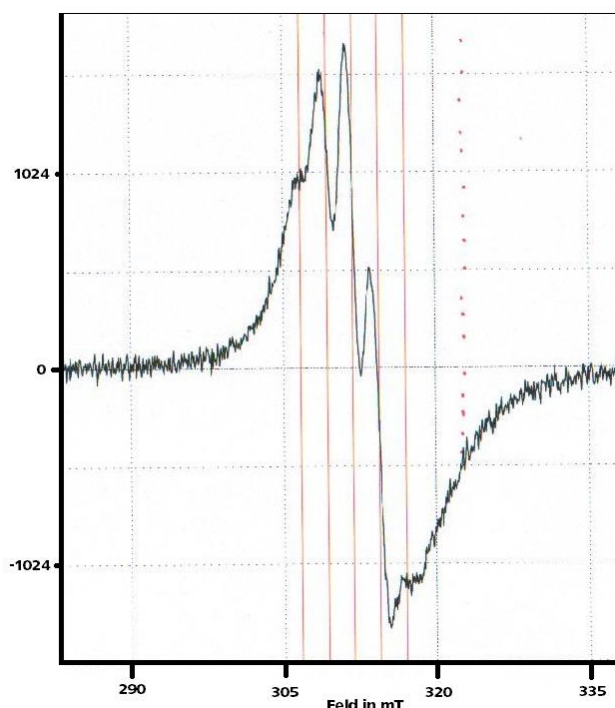


Abbildung 14: ESR Spektrum von **13** in THF bei 295 K, aufgenommen bei 8.964 GHz mit einer Modulationsamplitude von 0.7 mT bei einer Frequenz von 100 kHz und der Mikrowellenenergie von 0.988 mW.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung des  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2]^+$  Radikal-Kations ist, wie bereits erwähnt, die Oxidation von **4** mit einem Äquivalent AgOTf. Eine Lösung von **4** wurde mit AgOTf bei Raumtemperatur umgesetzt und man erhielt nach Filtration über Kieselgur, Waschen mit THF (-30°C) und *n*-Hexan Verbindung  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2]\text{OTf}$  (**19a**) in Form dunkelgrüner kristalliner Stäbchen in Ausbeuten von 82%. Auch die Reduktion von  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{AsCl}_2]\text{OTf}$  (**10**) mit 2.5 Äquivalenten  $\text{KC}_8$  führt zu Verbindung **19a**, wie bereits erwähnt (Kapitel 3.1.3). Vergleicht man die Umgebung der  $\text{As}_2$ -Einheit in **19a** und **19b** so zeigt diese eine geringe unterschiedliche Geometrie bezüglich der Bindungspartner. Kristallisiert das Radikal-Kation solvensfrei, gleichen die Orientierungen der NHC-Liganden zur  $\text{As}_2$ -Einheit denen im neutralen Molekül **4**. Der Unterschied im  $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-As-As}$ -Winkel beträgt weniger als  $2^\circ$  für Verbindung **19a** und **19b** (Tabelle 4) und auch der Torsionswinkel ( $\angle \text{N-C-As-As}$ ) weicht weniger als  $1^\circ$  von der Ausgangsverbindung **4** ( $\angle \text{As-As-C}_{\text{Carben}} = 101.1(1)^\circ$ ,  $\angle \text{N-C-As-As} = 178.4(1)^\circ$ ) ab.<sup>[16]</sup>

Das Raman-Spektrum von **19a** zeigt zwei sehr breite Banden bei  $278 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Schulter bei  $287 \text{ cm}^{-1}$  und  $340 \text{ cm}^{-1}$  für die  $\text{As-As}$ -Streckschwingung. Die  $\text{As-As}$ -

Streckschwingungen wurden auf dem B3LYP/def2-SVP Niveau berechnet. Die Werte liegen bei  $276\text{ cm}^{-1}$  und  $291\text{ cm}^{-1}$  und sind mit Gerüstschwingungen gekoppelt. Die experimentellen Werte stimmen mit den berechneten Werten überein. Die Molekülschwingungen von  $\text{As}_4$  in der Gasphase liegen bei  $\nu_1(\text{A}_1) = 344\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2(\text{E}) = 210\text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_3(\text{F}_2) = 255\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[67]</sup> Die gemessenen und berechneten Werte für **19a** passen zur einfach entarteten Streckschwingung in  $\text{As}_4$ .

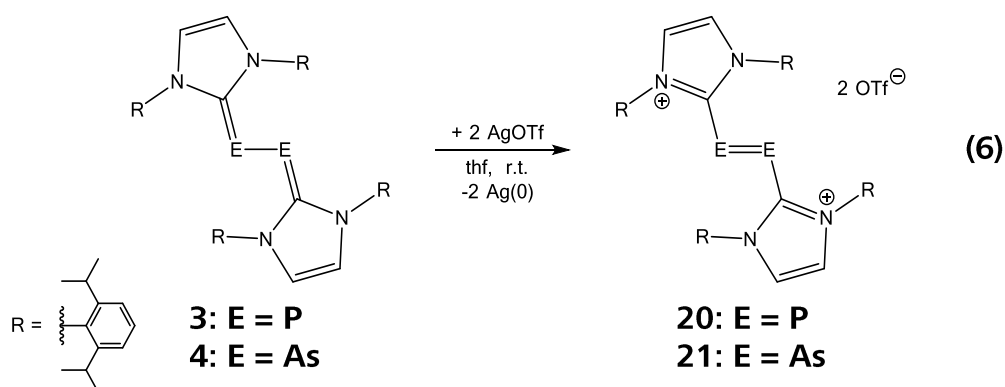
DFT-Rechnungen zeigen, dass die Konformere mit unterschiedlichen Torsionswinkel  $\text{N-C}_{\text{Carben}}\text{-E-E}$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) für die Verbindungen **15a** bzw. **19a** und **15b**, keine signifikanten Energieunterschiede aufweisen. Zur Berechnung auf dem BP86/def2-SVP Niveau wurden vereinfachte Reste der NHC-Liganden (Phenyl anstelle von Diisopropylphenyl) verwendet. Dazu wurde sowohl für die Radikalkationen  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2^+$ , als auch  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2^+$  eine  $\text{C}_1$ -Symmetrie für das Drehen eines NHC-Liganden aus der Ebene  $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-E-E}$  beziehungsweise eine  $\text{C}_r$ -Symmetrie für ein symmetrisch Konformer angenommen. Die beiden Fälle geringerer Symmetrie sind mit  $6.31\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  für das Phosphor-Derivat und  $4.38\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  für das Arsen-Derivat geringfügig bevorzugt. Da das Drehen eines NHC-Liganden in Verbindung **15b** und **15d**<sup>[25]</sup> nur mit einem Lösungsmittelmolekül je Formeleinheit im Kristall auftritt, kann von einem Packungseffekt ausgegangen werden. Wenn die Kristallisation lösungsmittelfrei erfolgt wird ein symmetrisches Konformer mit einer leichten Verdrehung beider NHC-Liganden beobachtet. Die Ergebnisse der EPR-Messungen und DFT-Berechnungen<sup>[25, 40h]</sup> legen nahe, dass das ungepaarte Elektron mit gleicher Wahrscheinlichkeit an beiden Pentelatomen für  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{E}_2]\text{A}$  ( $\text{E} = \text{P}$  (**15a-d**),  $\text{As}$  (**19a-c**)) lokalisiert ist.

### 3.2.2 Zweifache Oxidation zum Dikation $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{E}_2](\text{OTf})_2$ ( $\text{E} = \text{P}$ (**20**), $\text{As}$ (**21**))

Die Oxidation der, durch die  $\text{NHC}^{\text{dipp}}$ -Liganden, abgeschirmten  $\text{P}_2$ -Einheit von **3** verläuft in THF mit zwei Äquivalenten  $\text{AgOTf}$  als Oxidationsmittel bei tiefen Temperaturen ( $-80^\circ\text{C}$ ) sehr schnell (Gleichung (**6**)). Nach wenigen Minuten bildete sich die einfach oxidierte Spezies **15a**.  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2](\text{OTf})_2$  (**20**) wird nach 18-stündiger Reaktionszeit,

## Ergebnisse und Diskussion

Aufarbeitung und Isolierung mit einer Ausbeute von 61% in Form gelber Blöcke kristallin erhalten. Dies entspricht einer signifikanten Erhöhung der Literatursausbeute um 20%.<sup>[25]</sup> Bei einem geringen Überschuss an AgOTf, sind pulverförmige Proben von **20** immer mit  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{Ag}]\text{OTf}$ <sup>[68]</sup> verunreinigt, das auch nach mehrfacher Aufreinigung und in Folgereaktionen nicht entfernt werden konnte. Außerdem wurde  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{H}^+$  NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch nachgewiesen. Bei Einsatz von AgOTf in geringem Unterschuss, muss die dikationische Verbindung **20** nur von den einfach geladenen Spezies  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2]\text{OTf}$  (**15a**) und  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{H}]\text{OTf}$  (**5b**) durch fraktionierte Kristallisation abgetrennt werden. Auf diese Weise gelingt die analytisch reine Synthese von **20**.



Bei der Reaktion von  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2$  (**4**) mit zwei Äquivalenten AgOTf in THF wird **4** oxidiert, elementares Silber fällt als graues Pulver aus und es bildet sich  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2](\text{OTf})_2$  (**21**). Die Reaktion ist nach 18 Stunden beendet, wenn die zu Beginn rote Farbe in einen gräulich hellgelben Farbton umgeschlagen ist (Gleichung **(6)**). Nach der Entfernung des Lösungsmittels und der Extraktion mit Acetonitril, kristallisierte **21** in Form gelber Nadeln mit einer Ausbeute von 50%. Ein Nebenprodukt dieser Reaktion ist das  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{H}^+$ , das auch bei der Zersetzung von  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{AsCl}_2]\text{OTf}$  (**10**), **4** oder  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2]\text{OTf}$  (**19a**) auftritt. Das ESI-Massenspektrum zeigt, wegen der doppelt-positiven Ladung, den Molekülionenpeak von **21** bei  $m/z = 463.3$ . Darüber hinaus können das Kation  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{H}^+$  ( $m/z = 389.4$ ) und geringe Mengen an  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{Ag}^+$  ( $m/z = 883.5$ ) nachgewiesen werden.

Das Raman-Spektrum von **21** zeigt vier breite Banden bei  $334\text{ cm}^{-1}$  und  $350\text{ cm}^{-1}$  im Bereich einer As-As-Streckschwingung. Die As-As-Streckschwingungen wurden mittels

DFT-Rechnungen auf dem B3LYP/def2-SVP Niveau berechnet. Die Werte liegen bei  $339\text{ cm}^{-1}$  und  $354\text{ cm}^{-1}$  und sind mit Gerüstschwingungen gekoppelt. Die experimentellen und berechneten Werte von **21** passen zur einfach entarteten Streckschwingung in  $As_4$ .<sup>[67]</sup>

Kristalle von **21** wurden auch durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die Kristallstruktur zeigt eine  $As_2$ -Einheit, die mit den  $NHC^{dipp}$ -Liganden in *trans*-Konfiguration stabilisiert ist. Die NHCs liegen zudem nicht mehr parallel zu der Ebene, die durch  $C_{Carben}-As-As$  aufgespannt wird, sondern stehen in einem Winkel von  $91.9(2)^\circ$  dazu. Der  $As-As$ -Abstand verkürzt sich auf  $2.266(1)\text{ \AA}$  im Vergleich zum  $As-As$ -Abstand in der neutralen Verbindung **4** ( $2.442(1)\text{ \AA}$ ) und ist damit nur  $4\text{ pm}$  länger als die  $As=As$ -Doppelbindung, z. B. für  $RA_s=AsR'$  ( $2.224(2)\text{ \AA}$ ) ( $R = CH(SiMe_3)_2$ ,  $R' = 2,4,6-(tBu)_3C_6H_2$ )<sup>[66]</sup>.

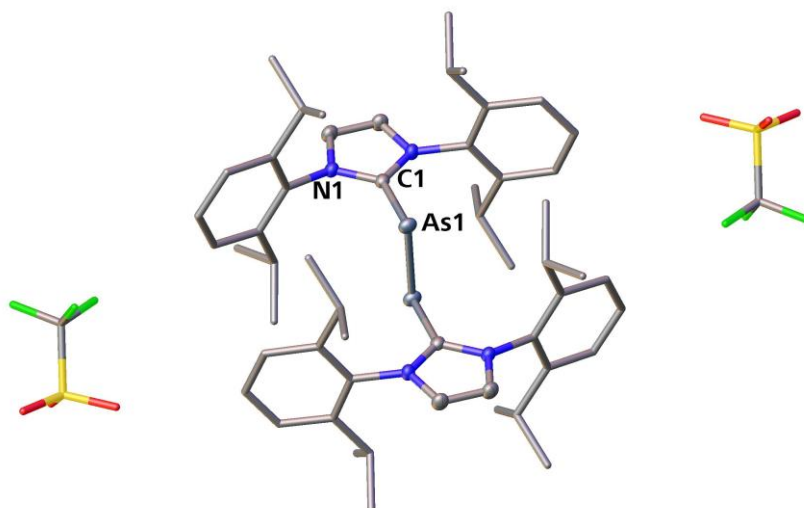


Abbildung 15: Molekülstruktur von **21** im Kristall. Die Anionen und dipp-Reste sind als Stabmodell dargestellt. Die H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-As1  $1.973(2)$ , C1-N1  $1.343(3)$ , N1-C1-As1  $126.0(1)$ , C1-As1-As1'  $93.4(1)$ , C1-As-As'-C1'  $180.0(1)$ , N1-C1-As-As  $94.8(2)$ .

Gleichzeitig verlängert sich die  $C_{Carben}-As$ -Bindung auf  $1.973(2)\text{ \AA}$  gegenüber dem Radikal-Kation **19a** mit  $1.945(2)\text{ \AA}$  und der neutralen Verbindung **4** mit  $1.881(2)\text{ \AA}$ <sup>[16]</sup>. Diese liegt nahe der Summe der kovalenten Radien von Arsen und Kohlenstoff ( $As, C \Sigma_{kov. R.} = 1.95\text{ \AA}$ ) und kann daher als Einfachbindung angesehen werden. Weitere Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 15 zusammengefasst.

### 3.3 Reaktivität von NHC-stabilisierten Dipentelen gegenüber kleinen Molekülen

Das Koordinationsverhalten von  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2$  (**3**) und  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2$  (**4**) ist, aufgrund der zur kinetischen Stabilisierung der  $\text{E}_2$ -Einheit benötigten sterisch anspruchsvollen Diisopropylphenylreste, stark eingeschränkt. Ein erstes Beispiel dafür ist die zweizählige Komplexierung des Kations  $\text{BH}_2^+$ . Es verbrückt die  $\text{P}_2$ -Einheit von Verbindung **3**.<sup>[32]</sup> Betrachtet man in Abbildung 16 die space-filling-Modelle der isostrukturellen Verbindungen **3** bzw. **4**, so zeigen diese eine Möglichkeit der Reaktion der Pentele gegenüber kleinen Elektrophilen. Ein Angriff kann nur senkrecht zur Ebene erfolgen, die durch die Imidazolringe und die  $\text{P}_2$ -Einheit aufgespannt wird. Dabei tritt eine Änderung des Torsionswinkels  $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-P-P-C}_{\text{Carben}} = 180^\circ$  der antiperiplanaren Anordnung hin zu kleineren Winkeln auf. Dies ermöglicht einen zweiten Angriff auf der gegenüberliegenden Seite.

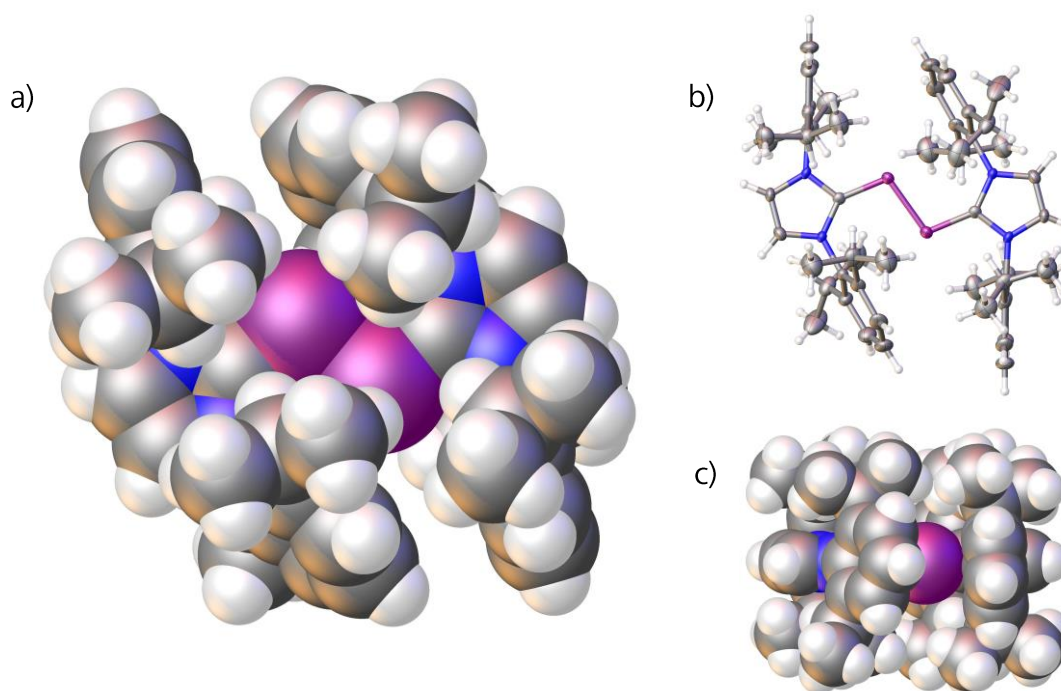
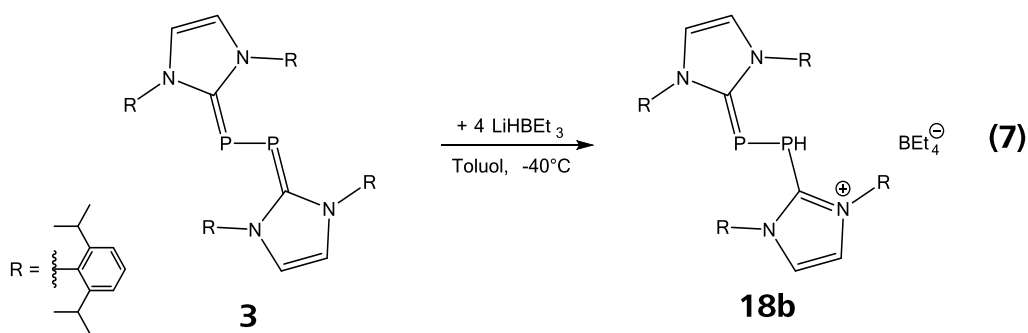


Abbildung 16: Molekülstruktur von **3** im Festkörper in Blickrichtung a) senkrecht zur Ebene der Imidazolringe und der  $\text{P}_2$ -Einheit (space-filling); b) senkrecht auf die Ebene der Imidazolringe und der  $\text{P}_2$ -Einheit (Ellipsoide); c) parallel zur Ebene der Imidazolringe und der  $\text{P}_2$ -Einheit (space-filling).

Hierfür ist nicht bekannt, ob andere Elektrophile an die  $\text{E}_2$ -Einheit intakter Moleküle von **3** bzw. **4** angreifen oder diese  $\text{E}_2$ -Einheiten gar an großvolumigere Übergangsmetallfragmente (z.B.:  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$ ,  $\text{W}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Cp}_2\text{Ti}, \dots$ ) koordinieren bzw. die  $\text{E}_2$ -Einheit übertragen wird.

### 3.3.1 Reaktionen mit „H<sup>+</sup>“

Zur Untersuchung des genauen Reaktionsverhaltens der E<sub>2</sub>-Einheiten gegenüber Elektrophilen, wurde zuerst das kleinste Elektrophil „H<sup>+</sup>“ gewählt. Es sollte bereitwillig mit den reduzierten Dipentel-Verbindungen **3** und **4** reagieren. Für die Reaktion wurde **3** mit einem Überschuss einer Lösung von LiHBEt<sub>3</sub> in Toluol bei -40°C umgesetzt. Nach 20 Stunden Reaktionszeit hat sich die rote Lösung entfärbt und ein orangefarbenes Pulver der Verbindung [(NHC<sup>dipp</sup>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>H]BEt<sub>4</sub> (**18b**) wurde gebildet (Gleichung (7)). Nach der Umkristallisation aus THF konnte **18b** in Form weniger, sehr kleiner Kristalle und als ein oranges Pulver erhalten werden. Die Kristalle waren jedoch nicht für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.



Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum einer Lösung von **18b** zeigt bei -0.20 ppm ein Quartett von Quartetts und bei 0.63 ppm ein Tripletts von Quartetts. Beide Signalgruppen lassen sich dem Anion BEt<sub>4</sub><sup>-</sup> zuordnen. Verbindung **18b** weist durch die Addition eines Protons keine Inversionszentrum auf der P-P-Bindung, wie das Edukt **3**, mehr auf, weshalb die Signale der NHC-Liganden nicht mehr chemisch äquivalent sind. Für die Isopropyl-Gruppen sind anstelle von zwei Dubletts mit Integralen von 24 je Signal, acht Dubletts für je sechs Protonen und anstelle eines Septetts für das H-Atom am tertiären C-Atom nun vier Septetts zu sehen. Das Signal des P-gebundenen Protons ist bei 3.54 ppm als ein Dublett von Dubletts (<sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 205.5 Hz,) zu finden (Abbildung 17). Die Signale mit den gleichen Kopplungskonstanten finden sich auch im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum bei einer Verschiebung von -102.0 ppm und -110.8 ppm wieder (Abbildung 18). Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum sieht man zwei Dubletts bei -102.0 ppm und -110.8 ppm, der zwei nicht mehr chemisch äquivalenten P-Atome (<sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 236.6 Hz) von **18b**.

## Ergebnisse und Diskussion

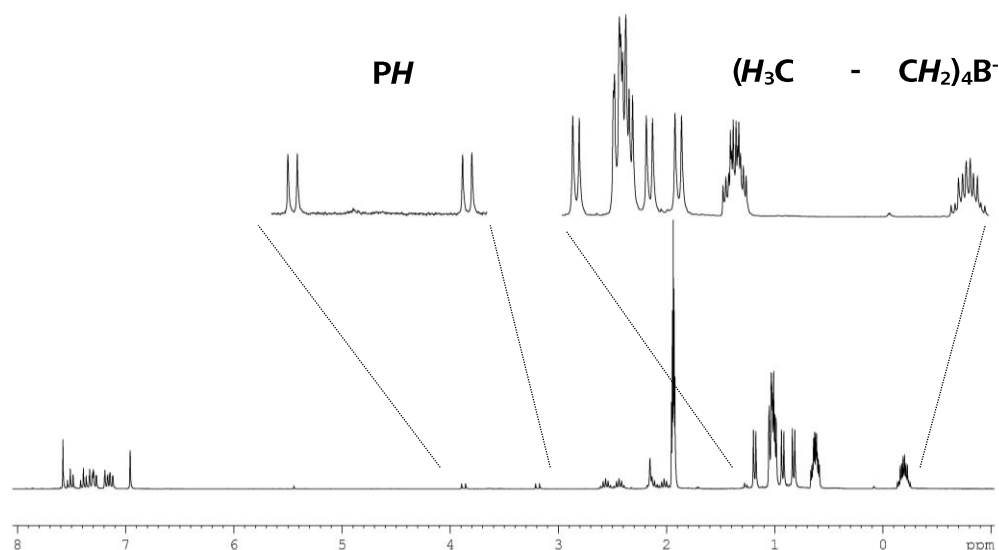


Abbildung 17:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von **18b**, mit Ausschnittsvergrößerungen ausgewählter Bereiche.

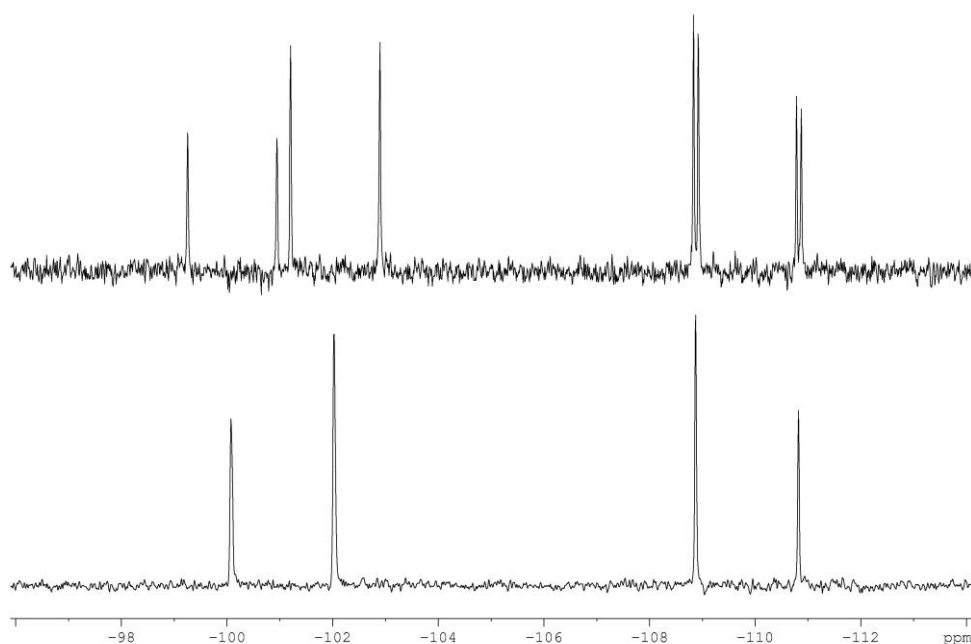
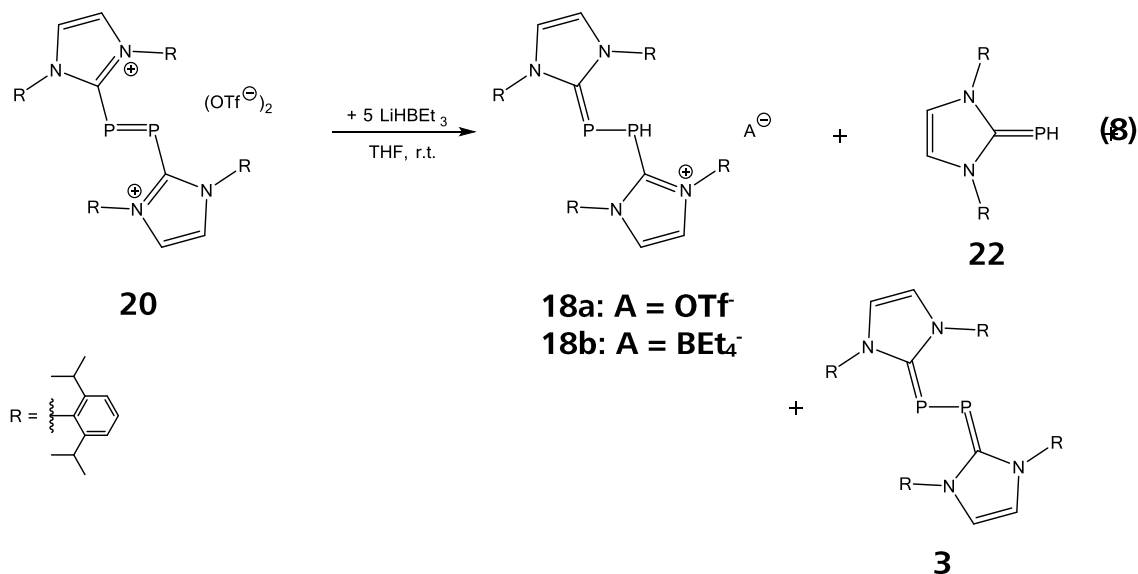


Abbildung 18:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) von Verbindung **18a** (oben),  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **18a** (unten).

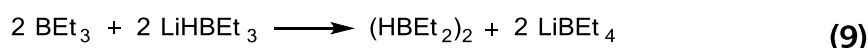
Man erhält Verbindung **18b** ebenfalls durch Reaktion von Verbindung  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2](\text{OTf})_2$  (**20**) mit einem Überschuss an  $\text{LiHBEt}_3$ . Hierfür wurde bei Raumtemperatur **20** im Verhältnis 1:5 mit  $\text{LiHBEt}_3$  für eine Stunde in Toluol gerührt (Gleichung **(8)**). Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt fünf verschiedene Signalgruppen, von denen drei zugeordnet werden können. Das Signal bei  $-52.5$  ppm kann der Verbindung **3** zugeordnet werden<sup>[15]</sup>, ein weiteres Signal bei  $-134.3$  ppm

gehört zur Verbindung  $[\text{NHC}^{\text{dipp}}=\text{PH}]$  (**22**)<sup>[17]</sup>. Das dritte Signal wird Verbindung **18b** zugeordnet.



$[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2\text{H}]\text{OTf}$  (**18a**) kristallisiert aus einer Extraktionslösung in Toluol in Form oranger Blöcke. Das ESI-Massenspektrum einer Acetonitril-Lösung dieser Kristalle zeigt den Molekülionenpeak bei  $m/z = 839.7$  für Verbindung **18a**. Bei  $m/z = 389.3$  ist zudem der Peak für das Abbauprodukt  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{H}^+$  zu sehen. Im ESI-Massenspektrum können die Anionen  $\text{BEt}_4^-$  bei  $m/z = 127.0$ ,  $\text{OTf}^-$  bei  $m/z = 148.8$  und die Ionen  $[\text{Li}(\text{OTf})_2]^-$  bei  $m/z = 304.7$  und  $[\text{Li}_2(\text{OTf})_3]^-$  bei  $m/z = 460.8$  detektiert werden. Das Auftreten des Ionenpeaks von  $\text{BEt}_4^-$  lässt sich durch geringfügige Mengen an den Kristallen anhaftendes Pulver erklären.

Sowohl die Funktion des „Superhydrid“ genannten  $\text{LiHBEt}_3$  als Protonenquelle, als auch das daraus resultierende Anion  $\text{BEt}_4^-$  scheinen im ersten Moment unglaublich. Jedoch sind viele ionische Komplexe wie beispielsweise  $[\text{RuH}(\text{NHC}^{\text{Me}})_4]\text{BEt}_4^{[69]}$  nach der Umsetzung mit  $\text{LiHBEt}_3$  mit diesem Gegenion bekannt. Eine Erklärung dafür bietet das kommerzielle Superhydrid selbst. Bei der Synthese von  $\text{LiHBEt}_3$  wird  $\text{BEt}_3$  mit einer stöchiometrischen Menge  $\text{LiH}$  umgesetzt, dabei kann sich  $\text{BEt}_3$  reversibel zurückbilden. Dies kann den graduellen Zerfall in  $\text{LiBEt}_4$  und  $(\text{HBEt}_2)_2$  erklären (Gleichung **(9)**).<sup>[70]</sup>



Verbindung **18b** kann stets nur als Pulver oder mikrokristallin erhalten werden. Aus der zuletzt beschriebenen Reaktion kristallisiert Verbindung  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2\text{H}]\text{OTf}$  (**18a**) in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  in Form oranger Blöcke aus.

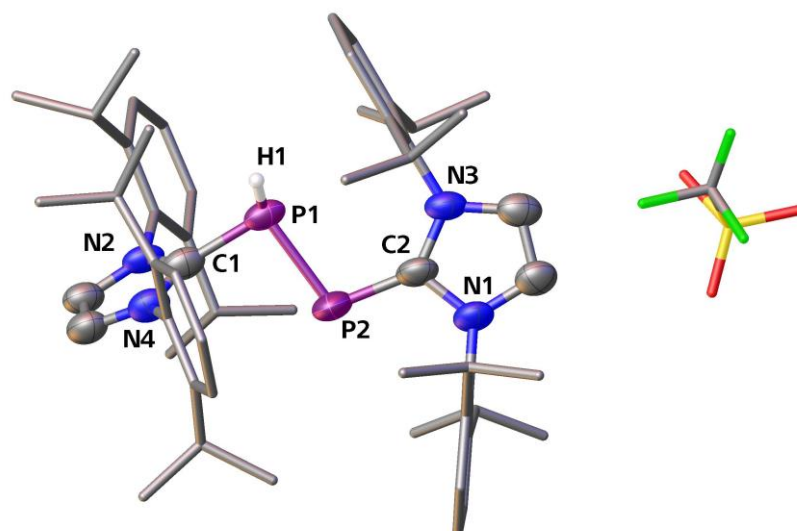
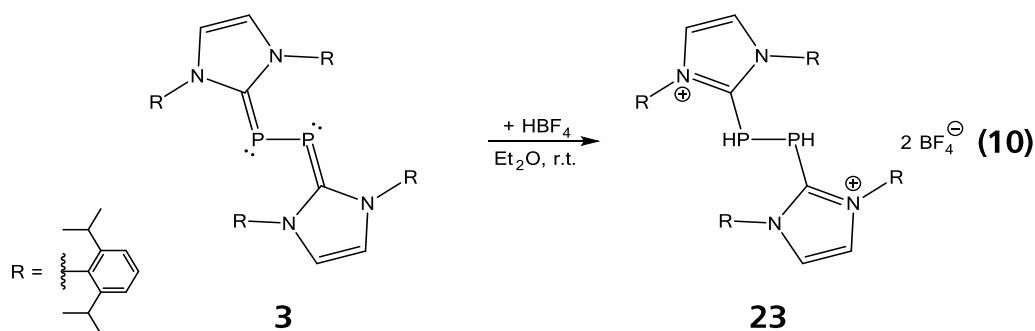


Abbildung 19: Molekülstruktur von **18a** im Kristall. Triflat-Anion und dipp-Reste sind als Stabmodell dargestellt und C-gebundene H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: H1-P1 1.17(9), P1-P2 2.168(2), C1-P1 1.831(5), C2-P2 1.793(5), N2-C1-P1 126.6(3), N1-C2-P2 120.0(3), C1-P1-P2 94.5(1), C2-P2-P1 103.1(1), C1-P1-P2-C2 -176.3(2), N2-C1-P1-P2 -110.2(4), N1-C2-P2-P1 174.3(4).

Der Elektronen zug des Elektrophils  $H^+$  hat eine Verringerung des P-P-Abstandes um 3.5 pm und eine Verlängerung des  $C_{\text{Carben}}-P$ -Abstands ( $P = P1$  1.831(5) Å;  $P = P2$  1.793(5) Å) um 7.7 pm bzw. 3.9 pm gegenüber der  $C_{\text{Carben}}-P$ -Bindung in **3** (1.750(2) Å)<sup>[15]</sup> zur Folge. Diese entsprechen nun wieder eher einer P-C-Einfachbindung, die z.B. für das Phosphan  $PCy_3$  bei 1.865(5) Å liegt.<sup>[71]</sup>

Eine analoge Reaktion der Verbindungen **4** oder **21** mit  $LiHBEt_3$  konnte nicht beobachtet werden. Nach der Aufarbeitung war ausschließlich das Imidazoliumkation  $(NHC^{\text{dipp}})H^+$  NMR-spektroskopisch und im ESI-Massenspektrum zu identifizieren. Die gezielte Synthese des Kations von  $[(NHC^{\text{dipp}})_2As_2H]BF_4$  (**17**) konnte nach der Umsetzung von **4** mit  $HBF_4$  in Lösung beobachtet werden. Einzig im ESI-Massenspektrum war der Molekülionenpeak des Kations von **17** bei  $m/z = 927.5$  nachzuweisen.

Wechselt man nun auch für die Phosphorverbindung die Protonenquelle von  $LiHBEt_3$  zu  $HBF_4$  so konnte man bei der Umsetzung mit **3** die Verbindung  $[(NHC^{\text{dipp}})_2P_2H_2](BF_4)_2$  (**23**) erhalten (Gleichung (10)). Dazu wurde zu einer Lösung von **3** in Diethylether eine ätherische Lösung von  $HBF_4$  (54%ig) getropft. Die entstehende Mischung entfärbte sich zügig und ein helles oranges Pulver fällt aus. Nach der Aufreinigung können Kristalle von **23** aus der Mutterlauge mit einer Ausbeute von 35% erhalten werden.



Verbindung **23** kristallisiert in der Raumgruppe  $P1\bar{1}$  in Form farbloser Stäbe. Die Struktur von **23** besitzt eine antiperiplanare Anordnung der  $\text{NHC}^{\text{dipp}}$ -Liganden und weist ein Inversionszentrum in der Mitte der P-P-Bindung auf. Die asymmetrische Einheit der Struktur im Festkörper (Abbildung 23) zeigt das halbe Molekül mit zwei halb besetzten Positionen des H-Atoms am jeweiligen Phosphoratom. Die Lagen der phosphorgebundenen H-Atome sind aus der Differenzfourierkarte bestimmt. Jedes P-Atom ist somit ein Chiralitätszentrum. Hieraus ergeben sich drei Isomere (Abbildung 20). Im *meso*-Isomer ist  $P1'$  (*R*)- und  $P1$  (*S*)-konfiguriert, wie in Abbildung 23 dargestellt. Das *D*-Isomer besitzt zwei (*R, R*)- und das *L*-Isomer zwei (*S, S*)-Zentren. Die Newman Projektion zeigt, dass die freien Elektronenpaare *trans* für die *meso*-Form stehen und *gauche* zueinander für die *D, L*-Diastereomere (Abbildung 20). Die absoluten Werte der Kopplungskonstante  $^1J_{\text{PP}}$  sind für die Anordnung der freien Elektronenpaare in *gauche* Stellung größer als die der *trans*-Form.<sup>[72]</sup>

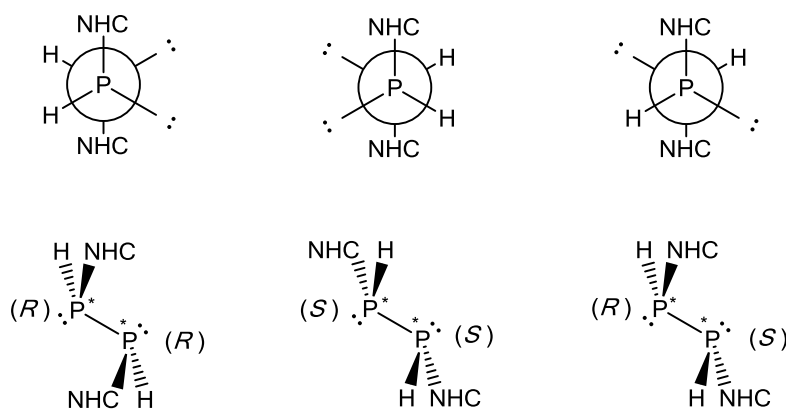


Abbildung 20: Newman-Projektion der Konfigurationsisomere von **23** (oben), Darstellung in Keilstrichformel jeweils darunter (unten).

Die  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren zeigen Signale für das  $\text{NHC}^{\text{dipp}}$  im erwarteten Bereich. Im Bereich von 3.40 ppm bis 4.10 ppm zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die P-gebundenen H-Atome zwei Signalgruppen mit Aufspaltungen höherer Ordnung. Es

## Ergebnisse und Diskussion

handelt sich um ein AA'XX'-Spinsystem (Abbildung 21, relative Integrale 37:63, Tieffeld:Hochfeld-Isomer), für die verschiedenen Isomere (meso bzw. D, L). Die  $^1\text{H}$ -NMR (Abbildung 21) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (Abbildung 22) wurden mit dem Programm WinDNMR<sup>[73]</sup> simuliert. Die aus den simulierten Spektren erhaltenen Kopplungskonstanten stimmen gut mit den experimentellen Daten überein. Für die D,L-Stereoisomere sind die Kopplungskonstanten ( $^1J_{\text{PP}} = 229.5$  Hz,  $^1J_{\text{PH}} = 224.0$  Hz,  $^2J_{\text{PH}} = 10.0$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 13.0$  Hz) und für die meso-Form ( $^1J_{\text{PP}} = 75.0$  Hz,  $^1J_{\text{PH}} = 221.5$  Hz,  $^2J_{\text{PH}} = 9.5$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 15.0$  Hz).

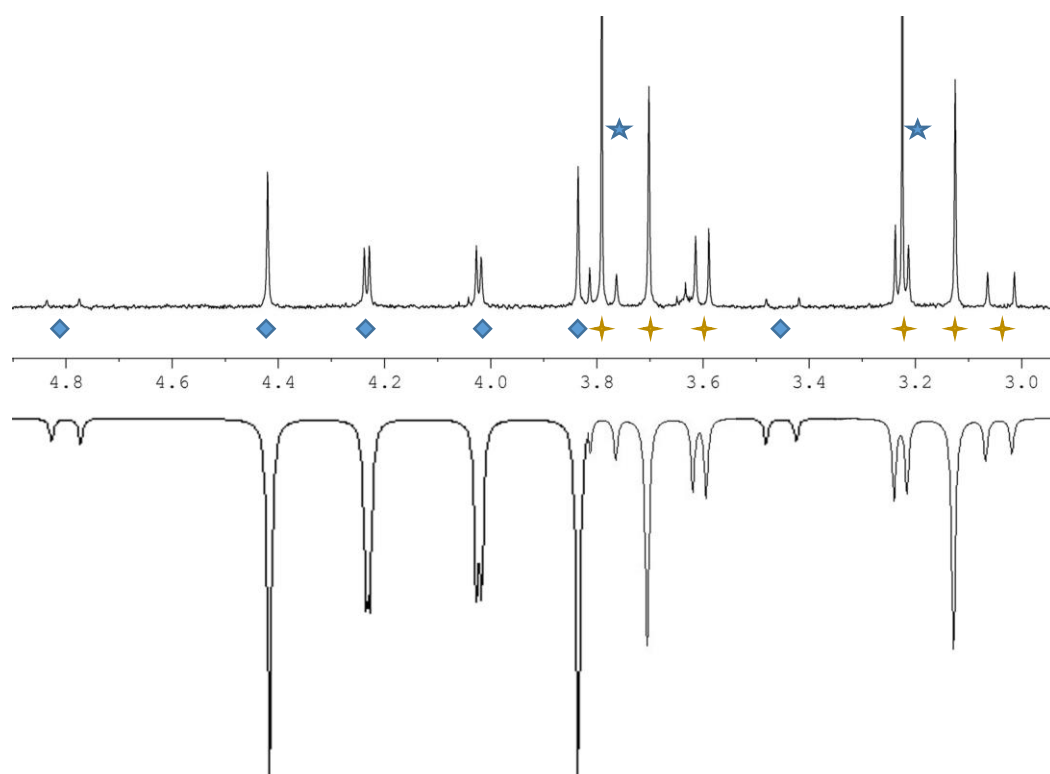


Abbildung 21: Ausschnitt aus dem experimentellen (oben) und simulierten (unten)  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) der meso-Form  $\blacklozenge$  (4.10 ppm) und der D,L-Stereoisomere  $\blackstar$  (3.40 ppm) von **23**. Mit  $\blackstar$  gekennzeichnet ist die Verunreinigung durch **22**.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Singulets bei -127.1 ppm und -137.9 ppm, die den Isomeren zugeordnet werden (relative Integrale 61:39, Tieffeld:Hochfeld-Isomer mit einer Frequenz-Separierung von  $\delta\nu = 1764$  Hz bei  $25^\circ\text{C}$ ). Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum spalten beide Singulets jeweils in ein AA'XX'-Spinsystem auf. Deshalb kann man aus den NMR-Daten annehmen, dass auch in Lösung aufgrund der sterischen Abstoßung der  $\text{NHC}^{\text{dipp}}$ -Liganden die Diastereomere in *anti*-Konformation vorliegen.

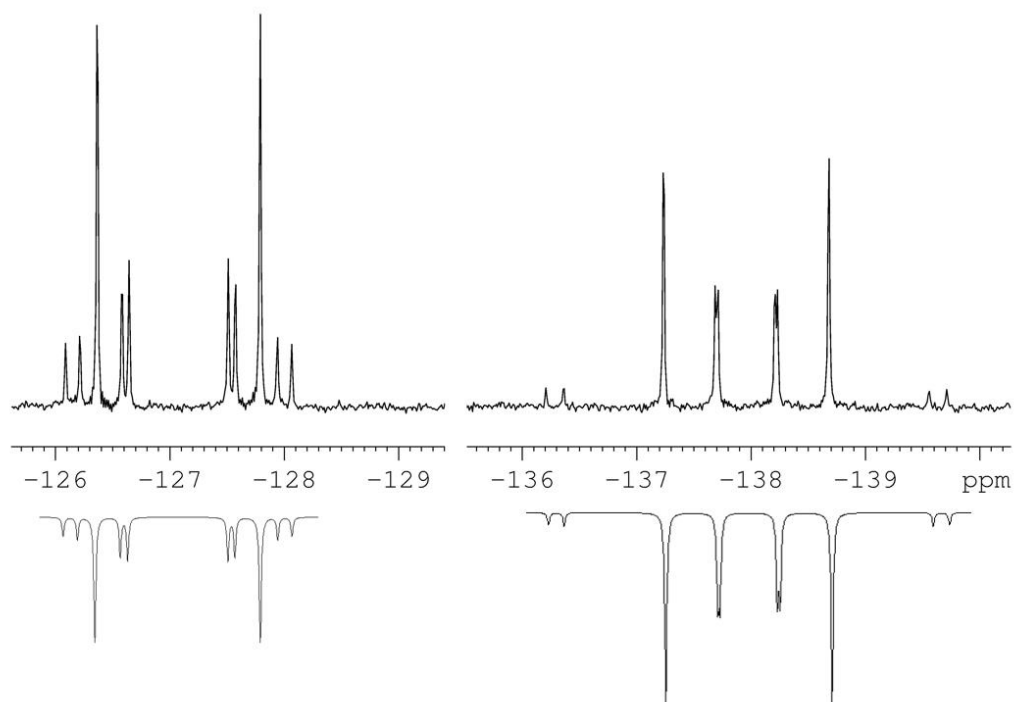


Abbildung 22: Ausschnitt des experimentellen (oben) und simulierten (unten)  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) der *D,L*-Stereoisomere (-127.1 ppm) und der *meso*-Form (-137.9 ppm) von **23**.

Die NMR-spektroskopische Daten von **23** sind mit denen von *Hassler et al.* vergleichbar, welche das Diphosphan  $\text{R-PH-PH-R}$  ( $\text{R} = \text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ) darstellen konnten.<sup>[74]</sup> Ähnliche Arbeiten sind auch von *Baudler et al.* bekannt.<sup>[75]</sup>

In Abbildung 23 ist die Kristallstruktur der *meso*-Form abgebildet, im Festkörper befinden sich die *meso*-, *D*- und *L*-Form sich auf derselben Lage. Mit 2.261(1) Å ist der P-P-Abstand im Vergleich zu einer P-P-Einfachbindung mit 2.21 Å leicht verlängert. Der  $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-P}$ -Abstand kann mit 1.828(1) Å als leicht verkürzte Einfachbindung angesehen werden und ist mit denen von **9** (1.832(5) Å), **15** (**a**: Ø 1.809 Å, **b**: Ø 1.807 Å, **c**: Ø 1.803 Å) vergleichbar. Jedes P-Atom weist eine verzerrt tetraedrische Umgebung auf, mit einer *trans* Anordnung der  $\text{NHC}^{\text{dipp}}$ -Liganden.

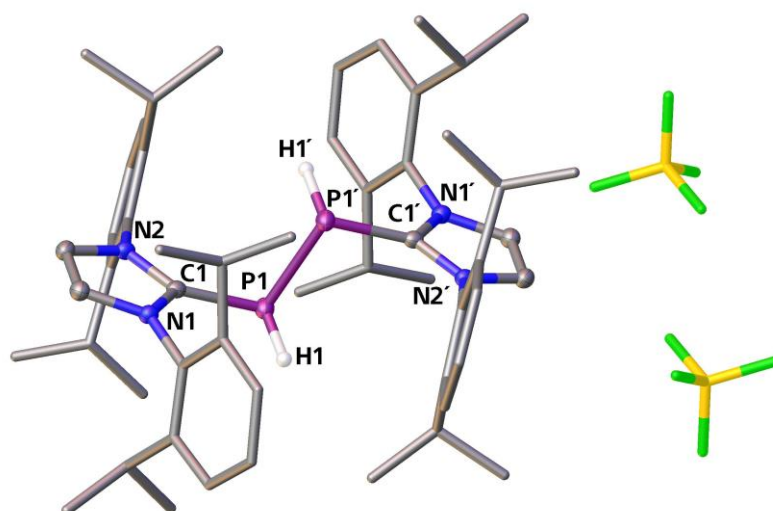
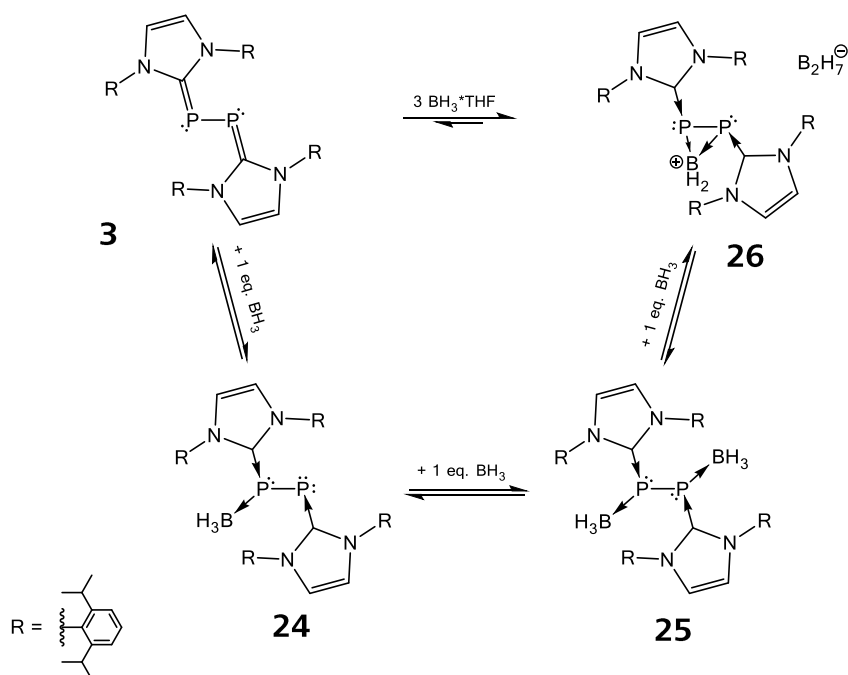


Abbildung 23: Molekülstruktur von **23** im Kristall.  $\text{BF}_4^-$ -Anionen und dipp-Reste sind als Stabmodell dargestellt und C-gebundene H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: H1-P1 1.29(4), P1-P2 2.2606(5), C1-P1 1.8282(12), N2-C1-P1 126.5(9), C1-P1-P1' 98.68(4), C1-P1-H1 100.5(17), H1-P1-P1' 97.3(16), C1-P1-P1'-C1' 180.0(8), N2-C1-P1-P1' 95.67(10).

Das ESI-Massenspektrum zeigt neben dem Molekülionenpeak des zweifach positiv geladene Kations von **23** bei  $m/z = 420.2$  auch die Abspaltung eines Protons mit dem Peak bei  $m/z = 839.6$  für das einfachgeladene Kation von Verbindung **18**. Im Anionenspektrum kann bei  $m/z = 86.7$  der Peak für  $\text{BF}_4^-$  gefunden werden. Das Raman-Spektrum von Verbindung **23** weist zwei Banden für die P-H-Schwingungen bei  $\nu = 2322 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu = 2342 \text{ cm}^{-1}$  auf.

### 3.3.2 Reaktionen mit $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$

Das Molekül  $\text{BH}_3$  stellt ein weiteres sterisch wenig anspruchsvolles Elektrophil dar und soll mit der  $\text{E}_2$ -Einheit der Verbindungen  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{E}_2$  ( $\text{E} = \text{P}$  (**3**),  $\text{As}$  (**4**)) zur Reaktion gebracht werden. Bei der Umsetzung von  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2$  (**3**) mit einem fünffachen Überschuss  $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$  wird das Produkt  $[\text{L}:\text{P}(\mu\text{-BH}_2)\text{P}:\text{L}][\text{B}_2\text{H}_7]$  (**26**) ( $\text{L} = \text{NHC}^{\text{dipp}}$ ) erhalten, wie in Schema 5 dargestellt. Das Diphosphaboriran **26** liegt hier im Gleichgewicht mit seinen Edukten vor, welches bei einem Überschusses an  $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$  nahezu vollständig auf der Seite von **26** liegt. *Robinson et al.* konnten dies bereits NMR-spektroskopisch mit einem molaren Verhältnis von 4.5:1 der Verbindungen **26** und **3** nachweisen.<sup>[32]</sup>



Schema 5: Postulierter Reaktionsverlauf für die Darstellung von Diphosphaboriran **26** über die Zwischenprodukte **24** und **25**.

Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von **26** zeigt für die  $\text{BH}_2^+$ -Einheit ein breites Singulett bei  $-31.6$  ppm ( $\omega_{1/2} = 443$  Hz) und ein Quartett bei  $-25.1$  ppm für das Anion  $\text{B}_2\text{H}_7^-$ .<sup>[76]</sup> Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **26** zeigt ein stark hochfeldverschobenes Singulett ( $-185.9$  ppm), im Gegensatz zum Edukt **3** ( $-52.4$  ppm in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ). In Verbindung **26** wird die  $\text{BH}_2^+$ -Einheit von jeweils einem freien Elektronenpaar eines jeden Phosphoratoms gebunden. Das zweite freie Elektronenpaar am Phosphor bleibt erhalten. Der Mechanismus dieses Ringschlusses ist noch nicht endgültig geklärt. Die Autoren nehmen an, dass bei der Koordination von **3** an  $\text{BH}_3$  eine nukleophile Substitution am Bor-Atom mit einem Hydrid als Abgangsgruppe stattfindet. Letzteres wird von zwei  $\text{BH}_3$  Molekülen abgefangen und das Anion  $\text{B}_2\text{H}_7^-$  gebildet. Im Allgemeinen ist ein „H“ jedoch als schlechte Abgangsgruppe bekannt. Diese Ergebnisse decken sich auch nicht mit den Berechnungen, welche eine exotherme Bindung von  $\text{BH}_3$  Molekülen an die freien Elektronenpaare des Phosphors von **3** voraussagten und somit die Verbindungen **24** bzw. **25** im Gleichgewicht vorliegen müssten.<sup>[32]</sup> Weiterführende Untersuchungen der Gleichgewichtsreaktion wurde von der Gruppe um *Robinson* jedoch nicht durchgeführt. Es stellt sich nun die Frage, ob die Bildung von **26** nicht über andere Wege verläuft und etwaige Zwischenprodukte isoliert werden können.

## Ergebnisse und Diskussion

Dafür wurden die Edukte  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2$  (**3**) und  $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$  in Toluol, anstelle von THF, für 36 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Ein oranges Pulver wurde abfiltriert und getrocknet. Neben den bereits bekannten Verbindungen **3** und **26** konnte die Verbindung  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2(\text{BH}_3)_2$  (**25**) erhalten werden. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt die für **3** und **26** erwarteten Signale und ein weiteres verbreitertes Singulett bei -24.4 ppm für Verbindung **25**, im Verhältnis 2 (**3**): 1 (**26**): 3 (**25**). Die Verbreiterung des Signals könnte auf das Quadrupolmoment der Boratome zurückgeführt werden. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum weist ebenfalls ein breites Singulett bei -24.4 ppm ( $\omega_{1/2} = 135$  Hz) auf. Eine  $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung konnte allerdings nicht aufgelöst werden. Das  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein breites Singulett bei -31.2 ppm ( $\omega_{1/2} = 549$  Hz), welches der Verbindung **25** zugeordnet wurde (Schema 5). Dies spricht für magnetisch äquivalente Phosphoratome und kann mit dem elektrophilen Angriff von einem  $\text{BH}_3$  Molekül an jeweils ein Phosphoratom von **3** gedeutet werden. Ein Elektronenionisations-Massenspektrum (EI-MS) zeigt das Fragment der Abspaltung eines  $\text{BH}_3$  Moleküls von **25**, mit dem Peak bei  $m/z = 852.6$  von  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2\text{BH}_3$  (**24**) und unter nochmaliger Abspaltung eines  $\text{BH}_3$  Moleküls den Fragmentpeak von Verbindung **3** bei  $m/z = 838.5$ . Verbindung **25** selbst ist unter den Bedingungen der Massenspektrometrie nicht stabil und zerfällt in **24**, **3** und  $\text{BH}_3$ . Verbindung **24** konnte wegen der geringen Konzentration nicht NMR-spektroskopisch erfasst werden, ist zudem nicht isolierbar und nur als Fragmentierungsprodukt von **25** in der Massenspektrometrie detektierbar. Verbindung **25** konnte jedoch aus Toluol in geringen Mengen kristallin isoliert werden. Verbindung **25** kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  in Form oranger Kuben. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 24 dargestellt. Die P-Atome sind verzerrt tetraedrisch umgeben wobei die  $\text{NHC}^{\text{dipp}}$ -Liganden antiperiplanar an die  $\text{P}_2$ -Einheit koordinieren. Das System weicht dem sterischen Druck der zusätzlichen  $\text{BH}_3$ -Substituenten am Phosphor durch symmetrische Verdrehung beider  $\text{NHC}^{\text{dipp}}$ -Liganden aus. Die antiperiplanare Konformation bleibt erhalten ( $\text{C1-P1-P1}'-\text{C1}'$  180.0(1)°).

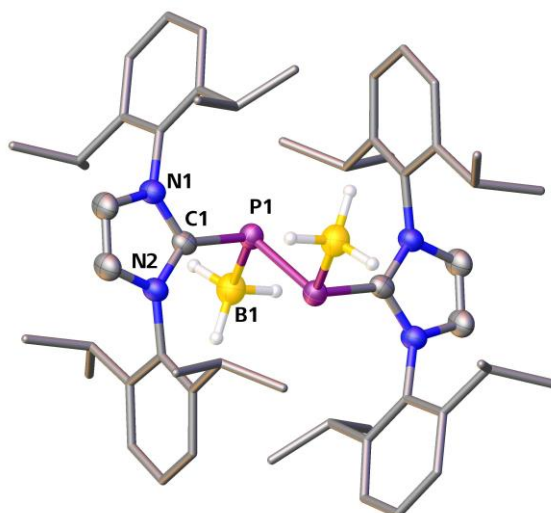


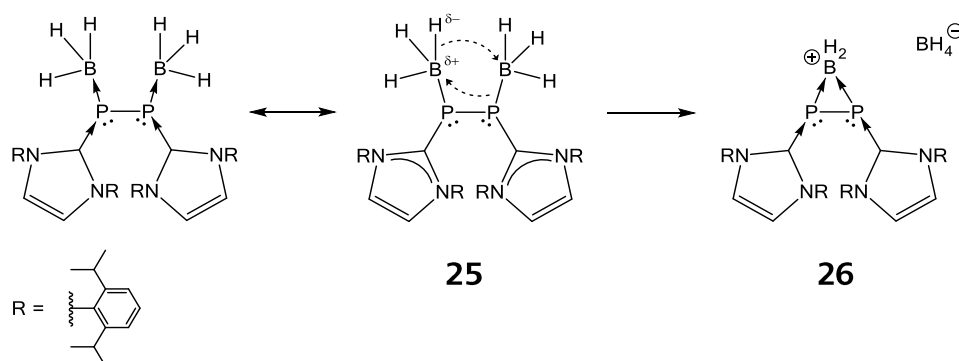
Abbildung 24: Molekülstruktur von **25** im Festkörper. dipp-Reste sind als Stabmodell dargestellt, C-gebundene H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-P1' 2.243(1), C1-P1 1.844(2), C1-N1 1.359(3), C1-N2 1.369(3), P1-B1 1.992(3), C1-P1-P1' 96.6(1), C1-P1-B1 104.8(1), B1-P1-P1' 104.9(1), C1-P1-P1'-C1' 180.0(1), N1-C1-P1-P1' 131.9(2), B1-P1-P1'-B1' 180.0(2), N1-C1-P1-B1 -120.8(2).

Der P-P-Abstand in **25** mit 2.2433(12) Å und der C<sub>Carben</sub>-P-Abstand mit 1.844(2) Å entsprechen je einer Einfachbindung. Der B-P-Abstand ist mit 1.992(3) Å um 11 pm länger als die Summe der Kovalenzradien ( $\Sigma_{\text{kov. R.}} = 1.88 \text{ Å}$ )<sup>[77]</sup> der beiden Atome. Dies steht im Einklang mit der B-P-Einfachbindungslänge im Phosphanylboran H<sub>2</sub>PBH<sub>2</sub>-NMe<sub>3</sub> ( $d_{\text{B-P}} = 1.976(2) \text{ Å}$ )<sup>[78]</sup>, und diese kann daher als leicht verlängerte B-P-Einfachbindung betrachtet werden.

Durch den massenspektrometrischen Nachweis von **24** und der Isolierung und Charakterisierung von **25** kann der Bildungsweg von **26** über den sukzessiven elektrophilen Angriff von BH<sub>3</sub> an die P<sub>2</sub>-Einheit von **3** formuliert werden (Schema 5). Dabei greift zuerst ein Molekül BH<sub>3</sub> an und bildet Verbindung **24**. Durch den Angriff eines zweiten Moleküls BH<sub>3</sub> entsteht Verbindung **25**. Nach einer Hydridwanderung von der BH<sub>3</sub>-Gruppe am Atom P1 zur benachbarten BH<sub>3</sub>-Gruppe am Atom P1' und der anschließenden Abspaltung von BH<sub>4</sub><sup>-</sup> kann es zur Bildung von Verbindung **26** kommen (Schema 6). Für **25** sind theoretisch drei Isomere möglich (*meso*- bzw. *D*-, *L*-Form), da beide P-Atome chiral sind. Man beobachtet jedoch aufgrund des sterischen Anspruchs der Liganden nur das *meso*-Isomer (<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR: -24.4 ppm). Auch DFT-Rechnungen (BP86/def2-SVP, COSMO) von Dr. G. Balázs zeigen eine leicht exotherme Reaktionsenergie für die Bildung von *meso*-**25** (-5.8 kJ·mol<sup>-1</sup>). Die Bildung des *D*- bzw. *L*-Stereoisomers von **25** ist hingegen endotherm (17.6 kJ·mol<sup>-1</sup>). Darüber hinaus zeigen

## Ergebnisse und Diskussion

die Berechnungen, dass die Reaktion von **25** zu **26** (Schema 6) nur für das *D*- bzw. *L*-Stereoisomer von **25** exotherm ( $-2.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) verläuft. Das intermediär gebildete Anion  $\text{BH}_4^-$  reagiert schließlich mit dem im Überschuss vorliegende  $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$  zum Anion  $\text{B}_2\text{H}_7^-$ <sup>[76a]</sup>. Der Vergleich mit dem von *Robinson et al.* vorgeschlagenen direkte Bildungsweg<sup>[32]</sup>, ohne Bildung der Addukte **24** oder **25** ist gleichermaßen endotherm ( $14.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Dieser Weg zeigt gegenüber der Reaktion von *meso*-**25** mit  $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$  ( $20.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) keinen großen energetischen Vorteil und könnte wegen der geringen Aktivierungsbarriere theoretisch ebenfalls ablaufen. Jedoch kann das Auftreten von **24** und die isolierte Verbindung **25** so nicht erklärt werden.



Schema 6: Postulierter Bildungsmechanismus von Verbindung **25** und **26**.

Das Gleichgewicht stellt sich selbst bei tiefen Temperaturen sehr schnell ein. Die Verbindungen **3**, *meso*-**25** und **26** liegen dann nebeneinander vor und können NMR-spektroskopisch beobachtet werden. Die Ausbeute von **25** (41%) wurde mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie ermittelt. Es ist anzumerken, dass beim Auflösen kein Feststoff zurückbleibt.

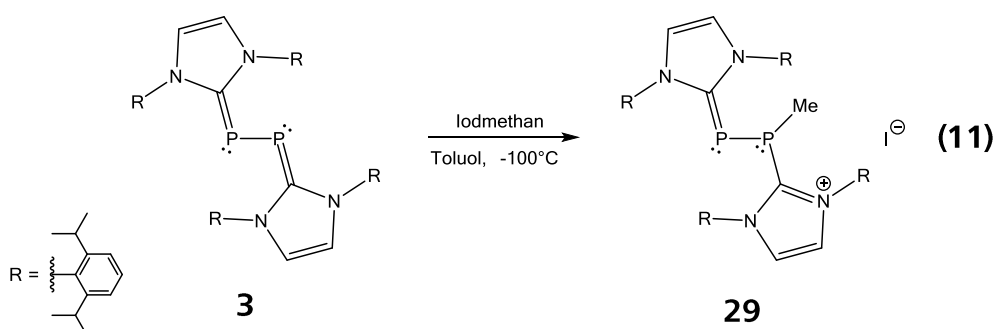
Für die arsenhaltige analoge Verbindung  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2$  (**4**) konnte mit einem vierfachen Überschuss  $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$  in THF  $[\text{L}:\text{As}(\mu\text{-BH}_2)\text{As}:\text{L}](\text{B}_2\text{H}_7^-)$  (**27**) ( $\text{L} = \text{NHC}^{\text{dipp}}$ ) bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Reaktionsmischung zeigt eine rote Färbung von **4** beim Lösen in THF und Verbindung **4** konnte auch NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Das für die phosphorhaltige Spezies erarbeitete Gleichgewicht (Schema 5) kann somit auch für die Reaktion von **4** mit  $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$  postuliert werden. Verbindung **27** liegt in Toluol in einem Gemisch mit  $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$ ,  $\text{NHC}^{\text{dipp}}\text{BH}_3$  vor. Die Charakterisierung von **27** war nur in Lösung möglich, da keine Einkristalle von **27** erhalten werden konnten. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weist einen Satz an Signalen auf, analog zu **26**. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum sieht man bei  $-20.71 \text{ ppm}$  ( $\omega_{1/2} = 514 \text{ Hz}$ ) ein breites Singulett, das der  $\text{BH}_2^+$ -Einheit

zugeordnet wird. Darüber hinaus sind Signale für  $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$  (Quartett bei -0.41 ppm), das Anion  $\text{B}_2\text{H}_7^-$  (Quartett bei -24.72 ppm) und ein Quartett für  $\text{NHC}^{\text{dipp}}\text{BH}_3$  (**28**) (-36.10 ppm) zu identifizieren. Das ESI-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak des Kations von **27** bei  $m/z = 939.6$ .

Durch die schrittweise Addition von  $\text{BH}_3$  Molekülen an die  $\text{P}_2$ -Einheit von **3** konnte gezeigt werden, dass die Beschreibung der Gleichgewichtsreaktion von *Robinson et al.* zur vollständigen Klärung des Sachverhaltes nicht ausreicht. Die Lewis-Säure-/Base-Addukte **24** und **25** waren durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen nachzuweisen und **25** auch zu isolieren. Ebenso war es möglich die Reaktion auf die analoge arsenhaltige Verbindung **4** zu übertragen, und **27** zu charakterisieren.

### 3.3.3 Reaktionen mit Halogenalkylen /Alkylen

Um die Reaktivität von **3** gegenüber elektrophilen Alkylresten zu untersuchen wurde Reaktion (**11**) betrachtet. Hierfür wurde eine Lösung von **3** in Toluol bei  $-100^\circ\text{C}$  vorgelegt und mit Iodmethan versetzt. Dabei konnte nach wenigen Minuten das Auftreten eines orangen Niederschlags beobachtet werden. Die Reaktion wurde durch Rühren binnen 18 Stunden vervollständigt, währenddessen die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt war. Nach Aufarbeitung konnte aus einer konzentrierten Lösung in THF Verbindung  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2\text{CH}_3]\text{I}$  (**29**) als gelber Feststoff in 80%iger Ausbeute erhalten werden. Als Nebenprodukt wurde  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{H}]\text{I}$  (**5c**) beobachtet.



Bei längeren Reaktionszeiten ist **29** in der Mutterlauge nicht stabil und reagiert unter  $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-P}$ -Bindungsbruch weiter zu **5c** und unlöslichen Phosphor-Spezies, welche nicht analysiert werden konnten. Verbindung **29** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/n$  in

## Ergebnisse und Diskussion

Form orange-gelber Stäbe und zeigt eine gute Löslichkeit in Acetonitril und THF. In unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol und *n*-Hexan löst sich Verbindung **29** nicht. Die beiden NHC-Liganden sind nicht mehr äquivalent und zeigen im  $^1\text{H-NMR}$ - und im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zwei Signalgruppen. Dies ist auf die Koordination einer Methylgruppe an einem P-Atom der  $\text{P}_2$ -Einheit zurückzuführen. Die Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die Methylgruppen der NHCs spalten in acht Dubletts und die H-Atome der tertiären C-Atome der Isopropylreste in vier Septetts auf. Das Signal der P-gebundenen Methylgruppe wurde bei 0.41 ppm ( $^2J_{\text{PH}} = 6.5$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 2.5$  Hz) detektiert. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum spaltet das Singulett der  $\text{P}_2$ -Einheit aus **3** in ein Dublett von Dubletts in **29**, für zwei nicht mehr äquivalente P-Atome, auf. Die Signale von **29** sind, im Vergleich zum Edukt **3** (-52.4 ppm), bei -50.1 ppm ( $\text{P-PMe}$ ) leicht tieffeldverschoben bzw. bei -83.1 ppm ( $\text{P-PMe}$ ) hochfeldverschoben. Dies korrespondiert gut mit der Elektronendichte am  $\text{P}_2$ -Atom (elektronenärmer) und dem  $\text{P}_1$ -Atom (elektronenreicher) (Abbildung 25). Im ESI-Massenspektrum ist der Molekülionenpeak des Kations von **29** bei  $m/z = 853.6$  zu finden.

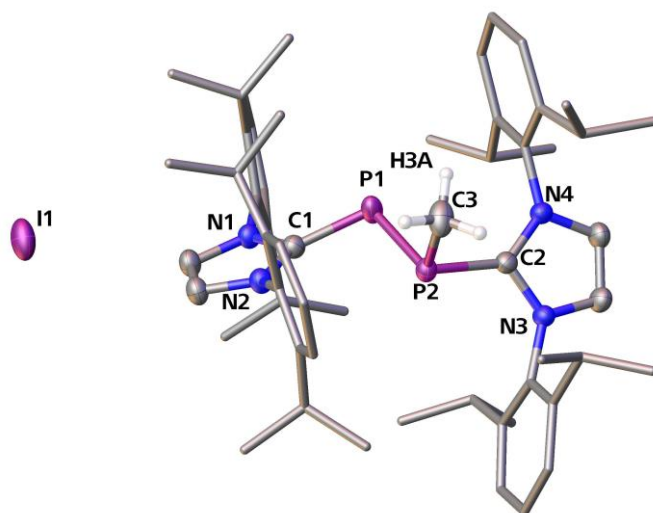


Abbildung 25: Molekülstruktur von **29** im Festkörper. dipp-Reste sind als Stabmodell dargestellt, H-Atome der NHCs sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-P2 2.166 (1), C1-P1 1.793(2), C2-P2 1.852(2), C3-P2 1.854(3), C1-N1 1.369(3), C2-N3 1.356(3), C1-P1-P2 100.5(1), C2-P2-P1 98.1(1), N1-C1-P1 119.5(2), N3-C2-P2 120.2(2), C2-P2-C3 99.4(1), P1-P2-C3 105.5(1), C1-P1-P2-C2 149.9(1), N1-C1-P1-P2 -160.7(2), C1-P1-P2-C3 -108.0(1), N3-C2-P2-P1 -135.1(2), N3-C2-P2-C3 117.7(2).

Die Molekülstruktur von **29** ist in Abbildung 25 dargestellt. Um dem sterischen Anspruch des Methylrestes gerecht zu werden, liegt in **29** keine antiperiplanare Anordnung der  $\text{NHC}^{\text{dipp}}$ -Liganden an der  $\text{P}_2$ -Einheit mehr vor. Durch die Bindung zur Methylgruppe kommt es zu einer Abwinklung des Torsionswinkels C1-P1-P2-C2 um  $72^\circ$

aus der Ebene. Dabei hat sich eine Bindungstasche gebildet, in welcher die Methylgruppe Platz findet. Zusätzlich scheren die beiden NHC-Liganden aus dieser Ebene unterschiedlich stark aus, mit  $19.3^\circ$  (Abbildung 25, linke Hälfte des Moleküls) beziehungsweise  $44.9^\circ$  (Abbildung 25, rechte Hälfte des Moleküls). Die P-P-Bindung liegt mit  $2.166(1) \text{ \AA}$  genau zwischen einer P-P-Einfachbindung und einer P=P-Doppelbindung.<sup>[79]</sup> Der  $C_{\text{Carben}}\text{-P}$ -Abstand des P2-Atoms ( $1.852(2) \text{ \AA}$ ) ist im Vergleich zum zweifach koordinierten P1-Atom ( $1.793(2) \text{ \AA}$ ) um  $6 \text{ pm}$  länger. Dieser als auch der  $C_{\text{Me}}\text{-P}$ -Abstand ( $1.854(3) \text{ \AA}$ ) entsprechen C-P-Einfachbindungen. Eine zweifache Methylierung von Verbindung **3**, analog zur zweifachen Addition von  $\text{BH}_3$  in **25**, wird nicht beobachtet. Es kann angenommen werden, dass die Grenze zwischen dem einfachen und dem zweifachen elektrophilen Angriff durch die sterische Abschirmung der  $\text{NHC}^{\text{dipp}}$ -Liganden zwischen dem Molekül  $\text{BH}_3$  und dem Fragment  $\text{CH}_3^+$  liegt. Darüber hinaus liefern der Ladungsübertrag und die Packungseffekte im Festkörper ebenfalls ihren Beitrag.

Die Reaktion der arsenhaltigen Verbindung  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2$  (**4**) mit Iodmethan führt zu den Verbindungen  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2\text{CH}_3]\text{I}$  (**30**),  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{CH}_3](\text{As}(\text{CH}_3)\text{I}_3)$  (**31**) und  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{CH}_3](\text{As}_3(\text{CH}_3)_3\text{I}_3)$  (**32**) (Abbildung 26). Gibt man bei tiefen Temperaturen zu einer Lösung von **4** in Toluol Iodmethan im Überschuss wird ein oranges Pulver einer Mischung der Verbindungen  $(\text{NHC}^{\text{dipp}}\text{H})\text{I}$  (**5c**), **30** und  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{CH}_3]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{As}(\text{CH}_3)\text{I}_3$  (**31**),  $\text{As}_3(\text{CH}_3)_3\text{I}_3$  (**32**)) erhalten (Schema 7).

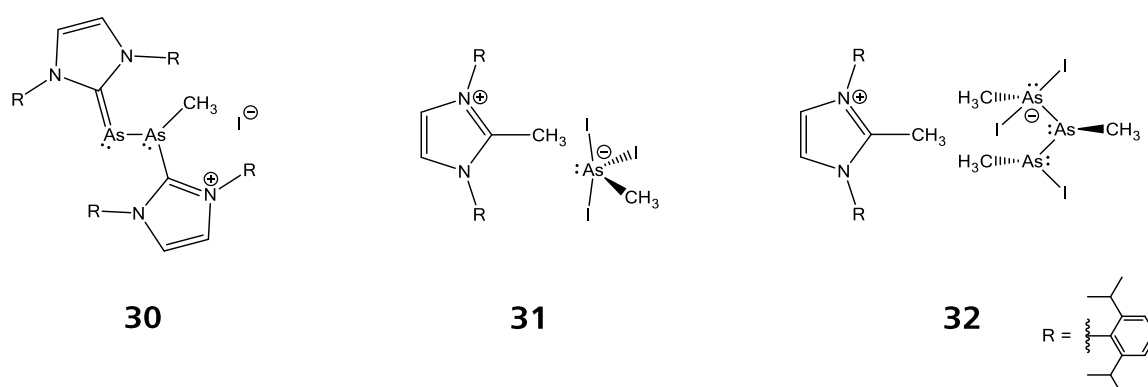
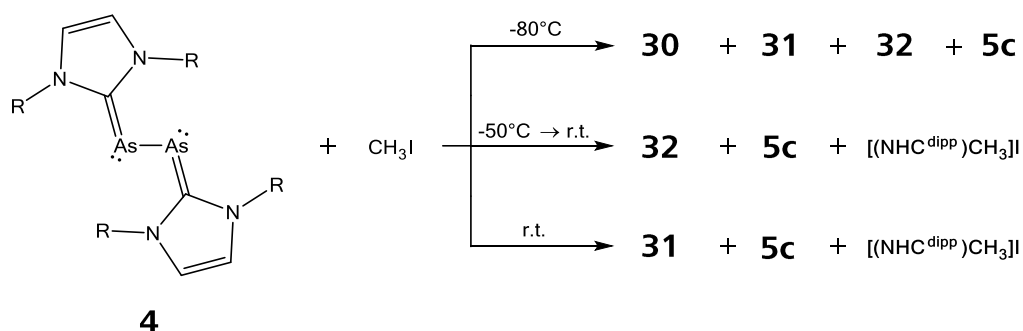


Abbildung 26: Molekülstrukturen der Verbindungen **30**, **31** und **32**.

NMR-spektroskopisch konnte aus der Reaktionslösung eine Ausbeute von 46% für Verbindung **30** bestimmt werden. Eine Trennung und Isolierung der ionischen Verbindungen **30-32** ist nicht möglich. Durch fraktionierte Kristallisation kann  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{H}]\text{I}$  erhalten werden. Auch war es nicht möglich, für eine

## Ergebnisse und Diskussion

Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **30** zu erhalten. Das ESI-Massenspektrum zeigt jedoch Peaks mit der passenden Isotopenverteilung für  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{H}^+$  ( $m/z = 389.3$ ),  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{CH}_3^+$  ( $m/z = 403.3$ ) und den Molekülionenpeak von  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2\text{CH}_3^+$  ( $m/z = 941.6$ ). Im Anionenspektrum (ESI-MS) kann Iodid ( $m/z = 126.8$ ) und  $\text{As}(\text{CH}_3)\text{I}_3^-$  ( $m/z = 470.6$ ) identifiziert werden. Wird die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt, wird im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur noch  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{H}]\text{I}$  und Verbindung **31** beobachtet. Aus dieser Umsetzung konnten Kristalle von **31** gewonnen und röntgenographisch untersucht werden.



Schema 7: Übersicht der Ergebnisse der Umsetzungen von **4** mit Iodmethan.

Das As-Atom des Anions von **31** wird von einer Methylgruppe und drei Iod-Atomen koordiniert. Das As-Atom liegt im Zentrum einer verzerrten trigonalen Bipyramide, mit dem freien Elektronenpaar, einem I-Atom und der Methylgruppe in einer äquatorialen Stellung. Die axialen I-Atome I2 und I3 sind um durchschnittlich 29 pm weiter vom Arsenzentrum As1 entfernt, als das äquatoriale Atom I1. Arsen liegt hier in der Oxidationsstufe +3 vor. Die Bildung von **31** kann nur nach dem  $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-As}$ -Bindungsbruch in Anwesenheit von Iodmethan geschehen. Der genaue Ablauf ist jedoch ungeklärt.

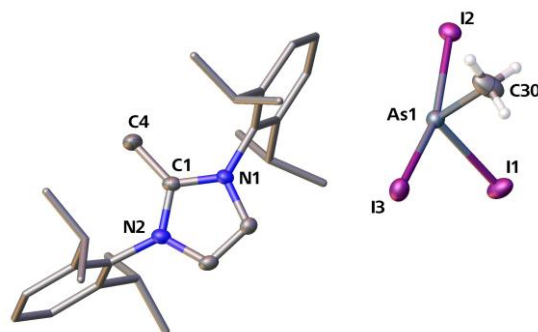
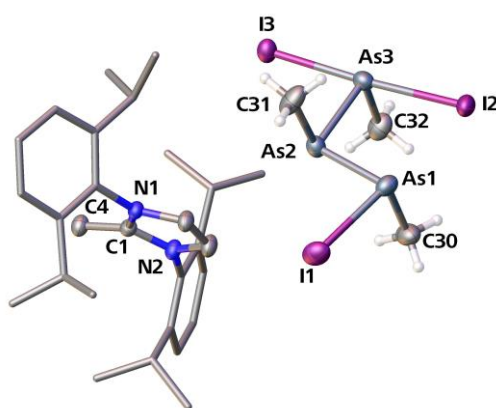


Abbildung 27: Molekülstruktur von **31** im Festkörper. dipp-Reste sind als Stabmodell dargestellt, H-Atome des Kations  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{CH}_3$  sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C1-C4 1.470(5), C1-N1 1.343(5), C1-N2 1.345(5), As1-C30 1.962(5), As1-I1 2.585(2), As1-I2 2.897(1), As1-I3 2.856(1), I2-As1-I3 166.1(0), I1-As1-I2 97.7(1), I1-As1-I3 95.8(1), I1-As1-C30 97.6(2), I2-As1-C30 90.6(2), I3-As1-C30 90.9(2).

Führt man die Reaktion bei  $-50^{\circ}\text{C}$  durch und lässt wieder auf Raumtemperatur erwärmen (siehe Schema 7), kann im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Bildung von  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{H}]\text{I}$  (**5c**) und Verbindung **32** beobachtet werden. Das ESI-Massenspektrum von **32** zeigt nur noch Zersetzungsprodukte und Gasphasenionenpaare von  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{H}^+$ ,  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{CH}_3^+$  und I. Das Anion von Verbindung **32** war massenspektrometrisch nicht nachweisbar. **32** kristallisiert aus der Mutterlauge in Form kleiner fahlgelber Blöcke, stets gleichzeitig mit vielen großen Kristallen von  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{H}]\text{I}$  (**5c**). Eine sortenreine Trennung ist auch unter dem Mikroskop nicht möglich.

Die As-I-Abstände ( $2.712(1)\text{ \AA} - 2.986(1)\text{ \AA}$ ) in **32** sind im Vergleich zu der Summe ihrer Kovalenzradien ( $\Sigma_{\text{kov. R.}} = 2.54\text{ \AA}$ )<sup>[77]</sup> deutlich verlängert, liegen aber noch innerhalb der Summe van-der-Waals-Radien für Arsen und Iod ( $\Sigma_{\text{vdW. R.}} = 3.83\text{ \AA}$ )<sup>[80]</sup>. Der As<sub>3</sub>-I<sub>2</sub>-Abstand ist mit einer Länge von  $2.986(1)\text{ \AA}$  der größte As-I-Abstand in **32**. Die *trans*-Stellung am As<sub>3</sub>-Atom und die größere partielle negative Ladung am Atom I<sub>2</sub> führen zu einer Verlängerung der As<sub>3</sub>-I<sub>2</sub>-Bindung. Die As-Atome liegen in **32** in der Oxidationsstufe +3 vor.



**Abbildung 28:** Molekülstruktur von **32** im Festkörper. dipp-Reste sind als Stabmodell dargestellt, H-Atome Kationen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^{\circ}$ ]: C1-C4 1.469(6), C1-N1 1.344(5), 1.345(5), As1-As2 2.440(1), As2-As3 2.433(1), As1-I1 2.712(1), As3-I2 2.986(1), As3-I3 2.799(1), As1-C30 1.976(5), As2-C31 1.982(6), As3-C32 1.979(5), As1-As2-As3 99.9(1), C30-As1-I1 92.1(2), C30-As1-As2 96.0(2), I1-As1-As2 87.2(1), As1-As2-C31 95.6(2), C31-As2-As3 96.5(2), I2-As3-I3 175.4(1), I2-As3-C32 90.2(2), I3-As3-C32 94.6(2), As2-As3-C32 94.9(2), As2-As3-I2 94.8(1), As2-As3-I3 85.7(1).

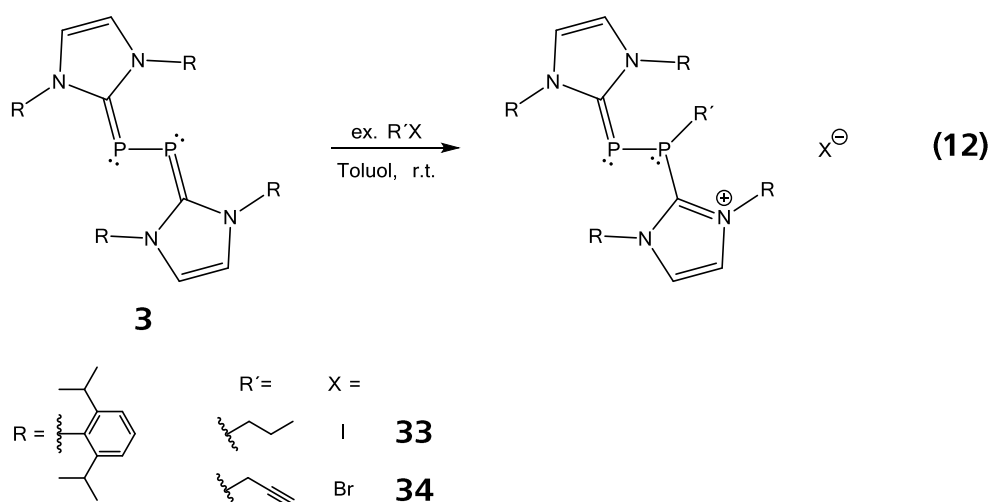
Die  $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-As}$ -Bindung in **30** ist deutlich schwächer als die  $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-P}$ -Bindung in **29**. Dies kann auf die schlechtere Überlappung der p-Orbitale vom NHC und dem As-Atom, und die geringe  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit der NHCs zurückgeführt werden. Bei der Reaktion von **4** mit Iodmethan erfolgt ein  $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-As}$ -Bindungsbruch und die Bildung der arsenhaltigen Anionen aus **31** und **32**. Die Reaktion stellt eine neue Möglichkeit dar,

## Ergebnisse und Diskussion

Triiodo(methyl)arsenat(III) (**31**) zu synthetisieren und zu untersuchen. Es ist neben dem ethylsubstituierten Derivat  $(Et_4N)(EtAsI_3)$  von *Pushkarevsky et al.* das zweite Beispiel dieser Art von As(III)-Anionen.<sup>[81]</sup> Dagegen sind Verbindungen mit isostrukturellen Triiodo(methyl)arsonium Kationen in der Oxidationsstufe +5 seit 1990 bekannt.<sup>[82]</sup> Das Triarsan in (**32**) stellt nachdem Erkenntnisstand des Autors das erste Organotriiodotriarsan(III)-Anion dar.

Mit den gesättigten Alkylhalogeniden Iodethan und 1-Iodpropan ist ein elektrophiler Angriff auf die  $P_2$ -Einheit von **3** ebenfalls möglich, jedoch verläuft die Reaktion sehr langsam ( $\geq 24$  Stunden). Bei langkettigen oder verzweigten Alkylhalogeniden wird, auch über längere Reaktionszeiten hinweg, keine Reaktion mehr beobachtet.

Hierfür wurde **3** mit einem leichten Überschuss an 1-Iodpropan bei Raumtemperatur in Toluol zur Reaktion gebracht. Nach 30 Stunden hat sich die Lösung entfärbt und ein oranges Pulver gebildet (Gleichung (**12**)). Nach Filtration und Waschen mit *n*-Hexan wurde  $[(NHC^{dipp})_2P_2(n-CH_2CH_2CH_3)]I$  (**33**) in einer Ausbeute von 43% ( $^1H$ -NMR-spektroskopisch) in einer Mischung mit dem zweiten Produkt  $[(NHC^{dipp})H]I$  (**5c**) (52%) als Pulver erhalten. Eine Isolierung durch fraktionierte Kristallisation war hier nicht erfolgreich. Verbindung **33** zerfällt allerdings rasch bei der Aufarbeitung und es lässt sich im isolierten Pulver nur noch **5c** identifizieren.



Das  $^1H$ -NMR-Spektrum des obigen Pulvers von **5c** mit **33** zeigt Signale für nicht äquivalente  $NHC^{dipp}$ -Liganden, die sich sehr gut mit denen von Verbindung  $[(NHC^{dipp})_2P_2CH_3]I$  (**29**) vergleichen lassen. Auch das  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zeigt für die beiden P-Atome je ein Dublett bei -32.0 ppm und -89.1 ppm ( $^1J_{PP} = 260.2$  Hz), das in

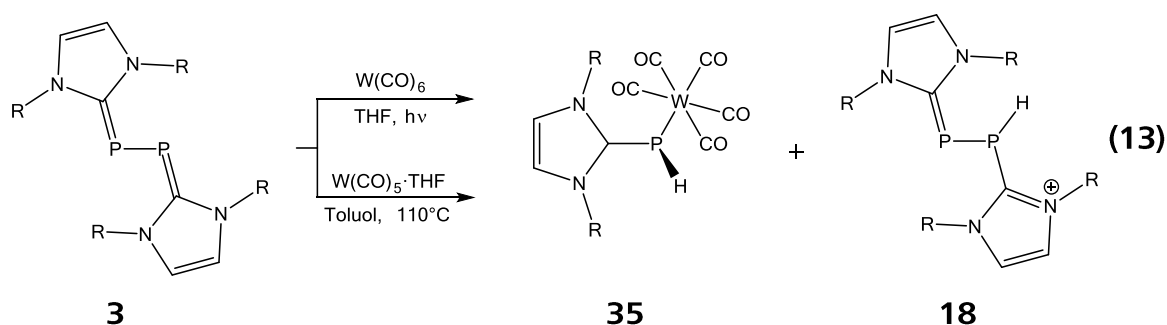
Verschiebung und Kopplungskonstanten denen von **29** gleicht. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt die Aufspaltung des Dubletts bei -32.0 ppm in ein Dublett von Triplets ( $^2J_{\text{PH}} = 6.8$  Hz). Eine  $^3J_{\text{PH}}$ -Kopplung wird nicht beobachtet. Die massenspektrometrische Untersuchung war aufgrund der Instabilität von **33** nicht erfolgreich.

Die Umsetzung von  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2$  (**3**) kann auch mit einem Überschuss an ungesättigten kurzkettigen Alkylen, wie Propinresten, beobachtet werden (Gleichung (**12**)). Die Reaktion von **3** mit der vierfachen Menge an 3-Brompropin in Toluol führte bei Raumtemperatur ebenfalls zum Angriff an die  $\text{P}_2$ -Einheit von **3** und der Bildung von  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}]\text{Br}$  (**34**). Nach Filtration und Waschen mit *n*-Hexan erhält man **34** in einem Gemisch und konnte dies NMR-spektroskopisch als Nebenprodukt in 14%iger Ausbeute neben  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{H}]\text{Br}$  (85%) identifizieren. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt das Signal des elektrophil-angegriffenen P-Atoms bei -44.4 ppm und das des zweiten P-Atoms bei -71.1 ppm ( $^1J_{\text{PP}} = 256$  Hz). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weist wie bei **33** die Signale zweier nicht äquivalenter  $\text{NHC}^{\text{dipp}}$ -Liganden auf. Das Gemisch der obigen Verbindungen bildet in konzentrierter Lösung von THF oder Acetonitril ein Öl oder fällt als Gemisch mikrokristallin bei Überschichtungen von beispielsweise THF mit *n*-Hexan an. Dadurch war eine Röntgenstrukturanalyse passender Kristalle von **34** nicht möglich.

Sowohl mit gesättigten als auch ungesättigten Alkylhalogeniden konnte somit stets eine einfache elektrophile Addition mit **3** beobachtet werden, da wegen des sterischen Anspruchs der  $\text{NHC}^{\text{dipp}}$ -Liganden und der größeren Elektrophile nur eine Koordinationsstelle an einem P-Atom zugänglich ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt mit länger werdendem Alkylrest ( $\text{C}_1 \rightarrow \text{C}_3$ ). Bei verzweigten Alkyl- oder Arylhalogeniden und ab einer Kettenlänge von vier C-Atomen laufen Nebenreaktionen, die zu einer Zersetzung von **3** führen, schneller ab als eine elektrophile Addition. Es konnte stets nur noch das Kation  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{H}^+$  mit dem entsprechenden Halogenidanion identifiziert werden. Ausschließlich mit den kleinen Elektrophilen  $\text{H}^+$  und  $\text{BH}_3$  war es möglich, eine zweifache Addition an die  $\text{P}_2$ -Einheit von **3** zu erhalten.

### 3.3.4 Umsetzungen mit Wolframcarbonylen

Das Reaktionsverhalten von  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{E}_2$  ( $\text{E} = \text{P}$  (**3**),  $\text{As}$  (**4**)) ist wegen der kinetischen Stabilisierung durch die sterisch anspruchsvollen Liganden  $\text{NHC}^{\text{dipp}}$  eingeschränkt. Die Reaktivität gegenüber elektrophilen Hauptgruppenelementen und deren Verbindungen konnte in den vorherigen Kapiteln gezeigt werden. Ebenso wurde über die Oxidation der Verbindungen **3** und **4** mit Übergangsmetallkomplexen z.B.:  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  berichtet. Reaktionen mit Übergangsmetall-Fragmenten und deren Komplexen als potentielle  $\text{P}_1$ - oder  $\text{P}_2$ -Baustein-Überträger sollen im Folgenden diskutiert werden.



Um  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2$  (**3**) mit  $\text{W}(\text{CO})_6$  zur Reaktion zu bringen sind harsche Bedingungen, wie die Thermolyse oder Photolyse notwendig. Durch Photolyse von **3** mit fünf Äquivalenten  $\text{W}(\text{CO})_6$  in THF (Hg-Dampflampe, TQ150Z1), konnte Verbindung  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{PHW}(\text{CO})_5$  (**35**) in Ausbeuten von 21% NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Neben Verbindung **35** wird noch die Bildung der Verbindungen  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2\text{H}]\text{A}$  (**18**),  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{H}]\text{A}$  (**5**),  $[\text{HW}(\text{CO})_5]\text{A}$  und  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_n\text{W}(\text{CO})_{6-n}]$  ( $n = 1,2$ ) beobachtet. Isolierungs- und Kristallisationsversuche waren auch nach mehrfacher Aufreinigung nicht erfolgreich.

Um die Reaktion zu erleichtern, wurde  $\text{W}(\text{CO})_5\text{thf}$  als reaktiveres Edukt durch Bestrahlung von  $\text{W}(\text{CO})_6$  in THF vorgebildet. Die erhaltene gelbe Lösung von  $[\text{W}(\text{CO})_5\cdot\text{thf}]$  wurde mit  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2$  (**3**) während 16 Stunden thermolysiert und aus der Überschiebung der Mutterlauge mit *n*-Hexan **35** in Form gelber Kristalle (Ausbeute 15%) isoliert (Gleichung (13)). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **35** zeigt ein Dublett für die PH-Gruppe bei 2.60 ppm ( $^1J_{\text{PH}} = 217$  Hz) und die Signale des  $\text{NHC}^{\text{dipp}}$ -Liganden. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **35** zeigt ein Singulett bei einer Verschiebung von -157.1 ppm mit Wolframsatelliten ( $^1J_{\text{PW}} = 99$  Hz). Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum weist die Kopplung des P-Atoms mit einem H-Atom ( $^1J_{\text{PH}} = 217$  Hz) auf. Diese ist bei -157.1 ppm

zu finden und verglichen mit den beiden Verbindungen ( $\delta = -136.7$  ppm,  $^1J_{\text{PH}} = 171$  Hz)  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})=\text{PH}$  (**22**)<sup>[17]</sup> und ( $\delta = -143.0$  ppm,  $^1J_{\text{PH}} = 171$  Hz)  $(\text{L}=\text{PH})$  ( $\text{L} = :\text{C}[\{\text{N}(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2\text{CH-CLi}(\text{thf})_3\}$ ) (**36**)<sup>[20]</sup>, hochfeldverschoben. Das EI-Massenspektrum zeigt bei  $m/z = 744.0$  den Molekülionenpeak von **35**, die Abspaltung von drei Molekülen CO und einen Peak für die metallfreie Fragment  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{PH}$  ( $m/z = 420.2$ ), gleich der Verbindung **22**. Im IR-Spektrum sind die Carbonyl-Streckschwingungen von **35** bei  $\nu = 1917, 1964$  und  $2056$   $\text{cm}^{-1}$  beobachtbar.

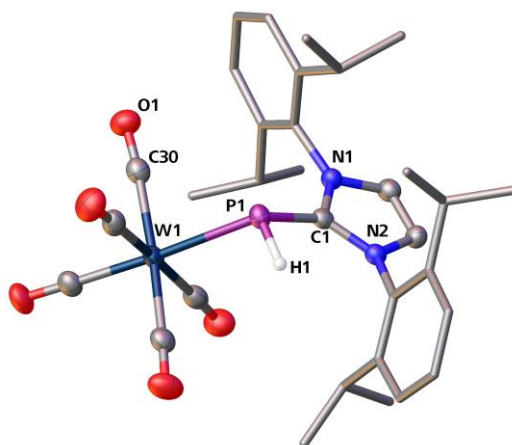


Abbildung 29: Molekülstruktur von **35** im Festkörper. dipp-Reste sind als Stabmodell dargestellt, H-Atome des  $\text{NHC}^{\text{dipp}}$  sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-P1 1.806(3), N1-C1 1.363(4), N2-C1 1.364(4), P1-H1 1.310(40), P1-W1 2.611(1), C1-P1-W1 114.2(1), C1-P1-H1 95.0(16), H1-P1-W1 102.9(16), N1-C1-P1-W1 74.6(3).

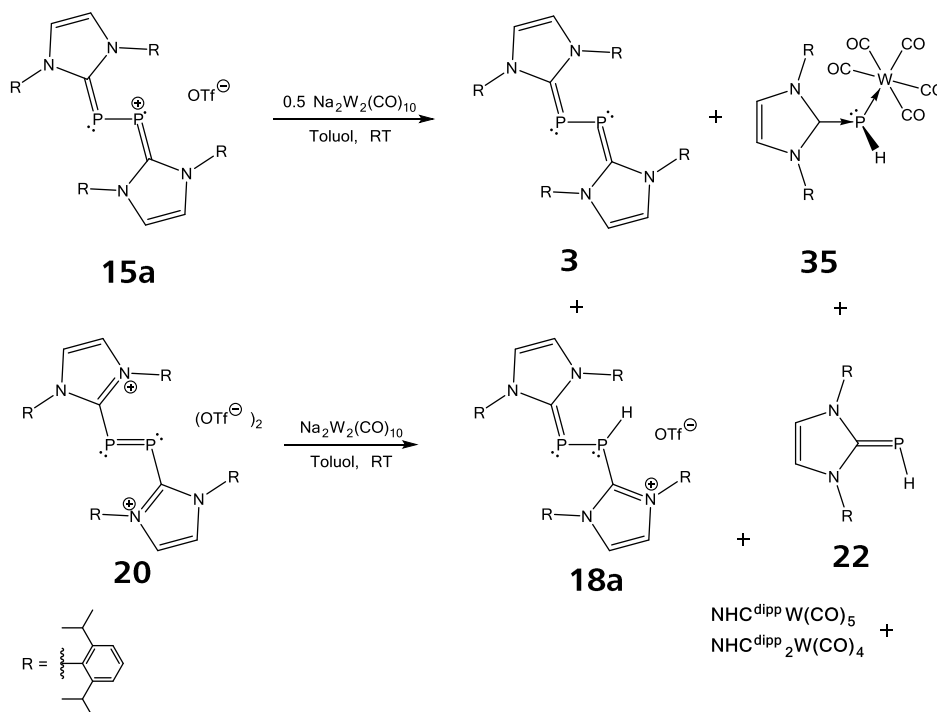
Verbindung **35** kann als Lewis-Säure/-Base stabilisierte Stammverbindung eines Phosphinidens (PH) betrachtet werden, obgleich seine Umgebung in **35** nicht planar ist. Daneben sind bisher nur die beiden Verbindungen  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})=\text{PH}$  (**22**)<sup>[17]</sup> und  $(\text{L}=\text{PH})$  ( $\text{L} = :\text{C}[\{\text{N}(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2\text{CH-CLi}(\text{thf})_3\}$ ) (**36**)<sup>[20]</sup>, strukturell charakterisiert, in denen eine Phosphiniden-Einheit (PH) durch ein NHC stabilisiert ist. Des Weiteren ist ein Phosphasilen  $\text{LSi}=\text{PH}$  (**37**) ( $\text{L} = \text{CH}[(\text{C}=\text{CH}_2)\text{CMe}(\text{N}^{\text{dipp}})_2]$ ) bekannt, das als Übertragungsreagenz für das Phosphiniden agieren kann.<sup>[83]</sup> Die rein durch eine Lewis-Base stabilisierte Stammverbindung  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})=\text{PH}$  (**22**) konnte von der Gruppe um Grützmacher durch die Reaktion von  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{H}]\text{Cl}$  (**5a**) mit NaOCP erstmals vollständig charakterisiert werden.<sup>[17]</sup> Verbindung **22** wird häufig als Nebenprodukt bei Umsetzungen mit **3** beobachtet.

## Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 5: Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **35**, **22**, **36**, **37**.

	d [Å]		∠ [°]
	P-H	P-C	C-P-H
<b>35</b>	1.310(40)	1.806(3)	95.0(16)
<b>22</b> <sup>[17]</sup>	1.306(2)	1.752(1)	94.5(7)
<b>36</b> <sup>[20]</sup>	1.232(19)	1.763(2)	102.0(2)
	P-Si	Si-P-H	
<b>37</b> <sup>[83]</sup>	1.240(5)	2.071(1)	86.0(2)

Die P-H-Bindungslänge von **35** liegt nahe der von **22** und ist im Vergleich zu **36** und **37** leicht verlängert (Tabelle 5). Im push-pull-System von **35** zieht die koordinierte Lewis-Säure  $W(CO)_5$  Elektronendichte von der  $C_{\text{Carben}}-P$ -Bindung ab, wodurch deren Abstand sich verlängert und das P-Atom in eine verzerrt pseudo-tetraedrische Umgebung gebracht wird. Der  $C_{\text{Carben}}-P$ -Abstand (vgl. Tabelle 5) ist um 5 pm länger als im Edukt **3** (1.750(2) Å), liegt aber immer noch im Bereich zwischen einer C-P-Einfach- und einer C=P-Zweifachbindung.



Schema 8: Reaktionen der Umsetzungen **15a** mit  $0.5 Na_2W_2(CO)_{10}$  und **20** mit  $Na_2W_2(CO)_{10}$ .

Setzt man die einfach und zweifach oxidierten Verbindungen  $[(NHC^{dipp})_2P_2]OTf$  (**15a**) und  $[(NHC^{dipp})_2P_2](OTf)_2$  (**20**) mit einem halben bzw. einem Äquivalent der reduzierten

Verbindung  $\text{Na}_2\text{W}_2(\text{CO})_{10}$  in Toluol bei Raumtemperatur um, so konnten die gleichen Produkte wie bei der Thermolyse von **3** mit  $\text{W}(\text{CO})_5\text{-thf}$  bzw. der UV-Belichtung mit  $\text{W}(\text{CO})_6$  erhalten werden (siehe Schema 8). Über dies hinaus wurden auch die Bildung der Verbindungen **3** und **22** beobachtet. Die Verbindungen  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{W}(\text{CO})_5$  und  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{W}(\text{CO})_4$  konnten mittels Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Bei den Umsetzungen wird Verbindung **35** jeweils in einer Ausbeute von rund 13% erhalten. Das Hauptprodukt mit 54% bzw. 56% ist **3**, daneben **18a** und **22** mit gemeinsam rund 30%. Die Reduktion der  $\text{P}_2$ -Einheit von **15a** und **20** ist bei dieser Reaktion bevorzugt. Eine Isolierung mittels säulenchromatographischer Aufreinigung ist nicht möglich, da sich **3** auf Silicagel und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kontinuierlich zersetzt. Die erhaltenen Fraktionen bestehen aus Gemischen der Nebenprodukte.

Die Reaktion mit Übergangsmetallfragmenten liefert zwar keine Koordination der intakten  $\text{E}_2$ -Einheit, dafür aber die Lewis-Säure/-Base stabilisierte Stammverbindung Lewis-Base $\rightarrow$ PH $\rightarrow$ Lewis-Säure (**35**).

Die Reaktivität der  $\text{E}_2$ -Einheiten von **3** und **4** gegenüber kleinen Elektrophilen konnte durch die Verbindungen **17**, **18a,b**, **24**, **27**, **29**, **30**, **33** und **34** nachgewiesen werden. Der sterische Anspruch der Elektrophile und dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit nehmen für eine Reaktion mit  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{E}_2$  ( $\text{E} = \text{P}$  (**3**),  $\text{As}$  (**4**)) bereits ab einer Kettenlänge von zwei Kohlenstoffen stark ab. Diese ist für lineare Alkane ab vier C-Atomen oder verzweigten Alkanen nicht mehr festzustellen. Darüber hinaus war es in den Verbindungen **23** und **25** ebenfalls möglich, die  $\text{P}_2$ -Einheit zweifach elektrophil anzugreifen. Die Reaktivität gegenüber Übergangsmetall-komplexen wie  $(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$  beziehungsweise selbst bei Komplexen mit labilen Liganden wie  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{btmsa})$  ( $\text{btmsa} = (\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\text{C}\equiv\text{C}$ ),  $(\text{Cp}^{\text{III}}\text{Co})_2\text{Toluol}$  ( $\text{Cp}^{\text{III}} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_3$ ) war nicht zu beobachten. Ausschließlich mit dem Fragment  $\text{W}(\text{CO})_5$  konnte unter P-P-Bindungsspaltung die Verbindung **35** isoliert werden.

Mit den Arsenat(III)-Verbindungen **31** und **32** konnten neuartige Organoiodo-Verbindungen erhalten werden. Dies ist nur durch die vollständige Freisetzung der  $\text{As}_2$ -Einheit aus **4** unter Disproportionierung in eine  $\text{As}_1$ - und eine  $\text{As}_3$ -Einheit zu erklären.

## 4 Einleitung – Zweiter Teil

### 4.1 Neuartige Stibanyl- und Stibinidenkomplexe

Beim Übergang von den nichtmetallischen Vertretern der Gruppe 15 (N, P) zu den Halbmetallen As und Sb, und dem Metall Bi tritt erwartungsgemäß eine kontinuierliche Änderung des Reaktionsverhaltens auf. Durch die Einführung sterisch anspruchsvoller, stabilisierender Liganden konnte vor allem die Reaktivität von Antimon in den letzten Jahren vermehrt untersucht werden.<sup>[24a, 84]</sup> Komplexe mit Übergangsmetallen sind hingegen bereits seit den 1970er Jahren bekannt.  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{M}'\text{-SbX}_2\text{-M}(\text{CO})_5$  ( $\text{M}' = \text{Mo, W}$ ;  $\text{M} = \text{Cr, W}$ ;  $\text{X} = \text{F, Br}$ )<sup>[85]</sup>,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}]_2\text{SbCH}_3\text{Ni}(\text{CO})_3$ <sup>[86]</sup>,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{SbPh}$ <sup>[87]</sup>,  $\text{Fe}(\text{CO})_4[\text{SbCH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2]$ <sup>[88]</sup>,  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3\text{SbtBuCl}$  ( $\text{M} = \text{Mo, W}$ )<sup>[89]</sup> stellen einige Vertreter dieser Klasse dar (siehe Abbildung 30).

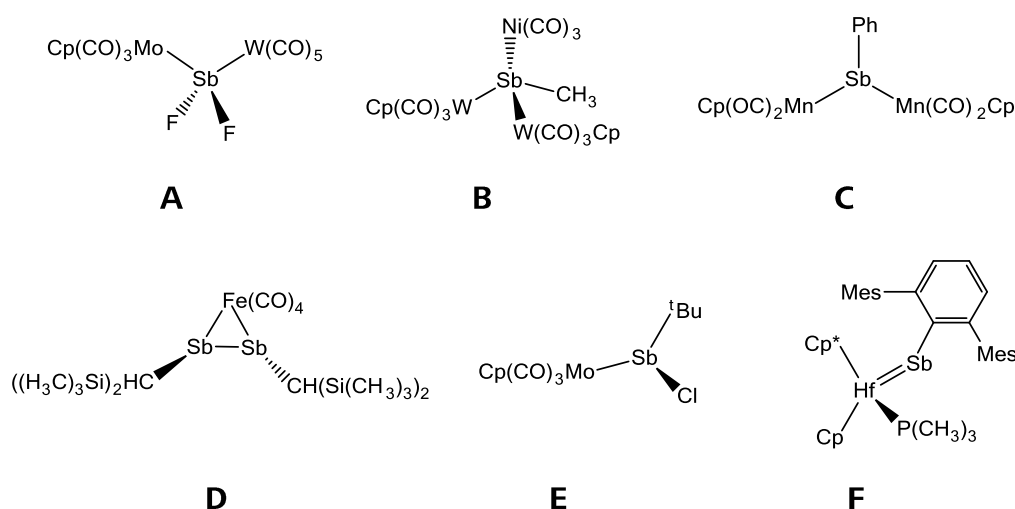


Abbildung 30: Ausgewählte Verbindungen an ersten Antimonkomplexe ( $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  wird mit Cp und  $(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)$  mit Cp\* abgekürzt): A)  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo-SbX}_2\text{-W}(\text{CO})_5$ ,<sup>[85]</sup> B)  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}]_2\text{SbMe-Ni}(\text{CO})_3$ ,<sup>[86]</sup> C)  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2\text{SbPh}$ ,<sup>[87]</sup> D)  $\text{Fe}(\text{CO})_4[\text{SbCH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ,<sup>[88]</sup> E)  $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{SbtBuCl}$ ,<sup>[89]</sup> und ein Hafniumkomplex, F)  $\text{CpCp}^*(\text{Me}_3\text{P})\text{Hf}=\text{Sb}(\text{dmp})$ ,<sup>[90]</sup> mit einem terminalen Stibinidenliganden.

Stibinidene sind wie die Phosphinidene oder Arsinidene, ähnlich den Carbenen, Nitrenen oder Silylenen, niedervalente Verbindungen mit sechs Valenzelektronen. „Freie Stibinidene“ tragen nur einen organischen Rest und sind bis dato als persistente Verbindungen nicht bekannt. Koordiniert an Übergangsmetallfragmente sind verbrückende und drei Beispiele terminaler Stibinidenverbindungen bekannt.<sup>[91]</sup> Zu Letzteren zählt  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)(\text{Me}_3\text{P})\text{Hf}=\text{Sb}(\text{dmp})]$ , (siehe **F** Abbildung 30) das *Waterman* und *Tilley* erst 2006 darstellen konnten.<sup>[90]</sup> Der strukturelle Nachweis gelang

durch den Austausch des Phosphanliganden gegen das Abfangreagenz 2-Butin, in einer formalen [2+2]-Cycloaddition an die Hf=Sb-Doppelbindung. Auch das zweite Beispiel (Abbildung 31), ein [1+4]-Cycloadditionsprodukt mit Tbt-Sb (Tbt = 2,4,6-tris[bis(trimethylsilyl)-methyl]phenyl), weist einen großen sterischen Anspruch auf und konnte nur durch eine Abfangreaktion mit 1,3-Butadien fixiert und als Lewis-Säure-/Base-Addukt mit  $W(CO)_5$  kristallisiert werden.<sup>[91]</sup>

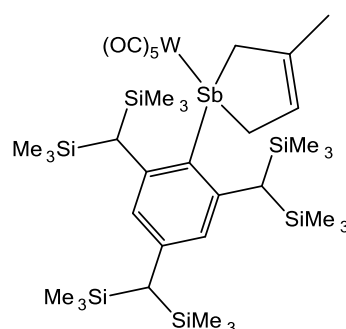
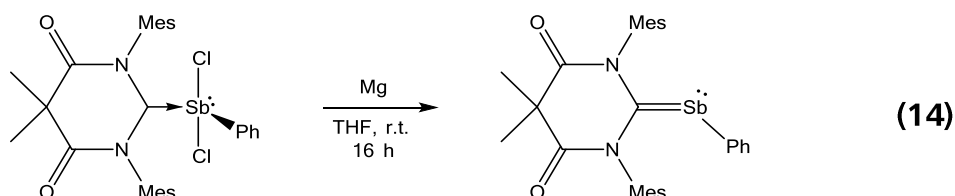


Abbildung 31: Das erste chemisch abgefangene Stibiniden.<sup>[91]</sup>

Die Gruppe um *Hudnall* hat darüber hinaus eine carbenstabilisierte Stibinidenverbindung aus der Reduktion des hypervalenten Sb(III)-Komplexes mit Magnesium erhalten (Gleichung **(14)**).<sup>[84i]</sup> Diese stellt das erste stabile monomere Stibiniden außerhalb der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls dar.



Stabile terminale Übergangsmetallkomplexe des Antimons sind aufgrund der hohen Lichtsensitivität und der thermischen Labilität der Komplexe noch nicht bekannt. Meist liegen die einfach substituierten Sb-Komplexe als cyclische Oligomere  $(SbR)_n$  ( $n = 3-6$ )<sup>[84c, 84g]</sup> oder als Distibene<sup>[10e, 24a, 84h, 91]</sup> vor, welche formal als Dimere von Stibinidenen zu sehen sind.

Die verbrückenden Pentelidenkomplexe sind im Vergleich zu den terminalen Komplexen stabiler und teilweise isolierbar. *Huttner et al.* zeigten mit der Verbindung  $[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2]_2SbPh$ <sup>[87]</sup> den ersten Komplex mit trigonal-planar koordiniertem Antimon. Betrachtet man die Bindungsverhältnisse in diesem verbrückenden Stibinidenkomplex, erkennt man, dass das Penteliden von zwei 16-Valenzelektronen-Fragmenten ( $ML_n$ ) koordiniert wird. Die Bindungssituation lässt sich am besten durch

## Einleitung

eine  $\sigma$ -Hinbindung beider freien Elektronenpaare am Pentelatom zu den Übergangmetallfragmenten und einer gleichzeitigen  $\pi$ -Rückbindung der besetzten d-Orbitale am Übergangsmetall in das leere p-Orbital des  $sp^2$ -hybridisierten Pentelatoms erklären. Dies führt, wie in Abbildung 32 dargestellt, zur Ausbildung einer 4-Elektronen-3-Zentrenbindung.<sup>[10f, 92]</sup>

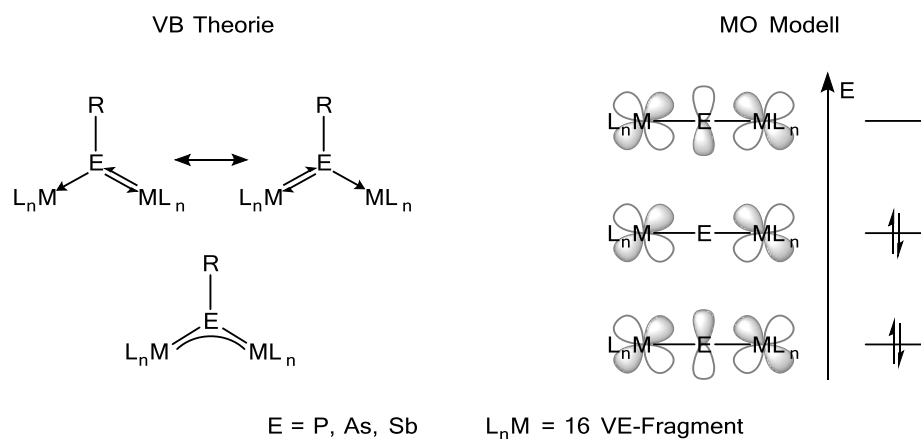


Abbildung 32: Bindungssituation in verbrückenden Pentelidenkomplexen

Die verbrückenden Stibinidenkomplexe zeigen zwar einen annähernd isostrukturellen Aufbau zu den Phosphiniden- und Arsinidenkomplexen des Typs  $\{(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{E}[\text{M}(\text{CO})_5]_2\}$  (E = P-Sb; M = Cr-W)<sup>[10d, 10e, 87, 92-93]</sup>, wie sie am eigenen Arbeitskreis verwendet werden, sind aber von Standpunkt der Reaktivität aus gesehen nicht mit den Ersteren zu vergleichen. Diese weisen eine starke Licht- und Temperaturempfindlichkeit auf und das Sb-Atom ist wegen seines metallischen Charakters und seiner Größe nicht mehr trigonal planar umgeben, sondern bindet  $\eta^2$  zum  $(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)$ -Rest im Komplex  $\{(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Sb}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\}$ <sup>[93d]</sup>. Somit sind die Reaktionpfade der Photolyse und Thermolyse nicht mehr zugänglich und es bleibt unter Betrachtung der elektronischen Struktur des Komplexes lediglich der nukleophile Angriff auf das Pentelatom.

Im Folgenden befasst sich diese Arbeit mit der Fragestellung nach der Möglichkeit der Synthese von terminalen Stibinidenkomplexen mit Übergangmetallen der sechsten Gruppe (Mo, W), ähnlich zu den verbrückenden Pentelidenkomplexen und *Waterman's* und *Tilley's* Hafniumbasierten Stibinidenkomplexes.<sup>[90a]</sup>

## 5 Aufgabenstellung

Die Chemie terminaler Stibinidenkomplexe ist noch nicht weit erforscht und es bietet sich als eine hervorragende Zielstellung erste Übergangsmetall-gebundene stabile terminale Stibinidene darzustellen und zu untersuchen. Im zweiten Gebiet soll die Reaktivität des Antimons im Mittelpunkt stehen. Zielsetzung soll die Synthese persistenter terminaler Stibinidenkomplexe des Molybdäns und Wolframs sein. Dazu galt es folgende Themen zu bearbeiten:

- Synthese von Stibanylkomplexen als Präkursor-Verbindungen für terminale Stibinidenkomplexe
- strukturelle Untersuchung der Eignung dieser Komplexe als Präkursoren
- Untersuchung der Auswirkung sterischer Einflüsse auf die Stabilität von Stibinidenkomplexen
- Untersuchung der neuen Stibanylkomplexe auf ihre Reaktivität

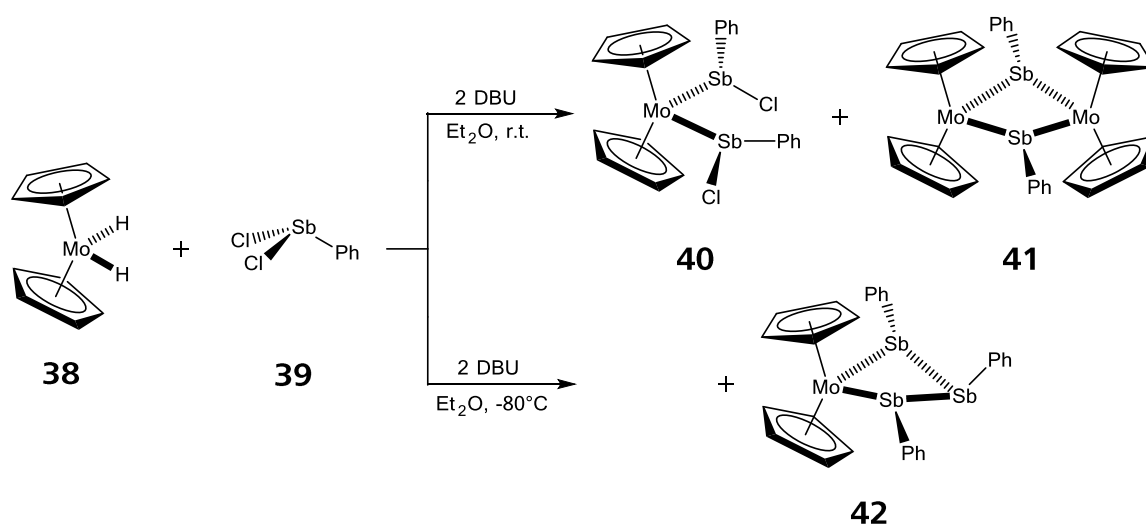
## 6 Ergebnisse und Diskussion – Zweiter Teil

### 6.1 Stibanylkomplexe als Ausgangspunkt für die Darstellung terminaler Stibinidenkomplexe

Den Ausgangspunkt für die Synthese terminaler Stibanylkomplexe als Präkursoren für Stibinidenkomplexe können monomere Stibane oder oligomere cyclische Stibane  $R_nSb_n$  ( $n = 3 - 5$ )<sup>[84d, 84g, 94]</sup> darstellen. Für die folgenden Arbeiten wurden monomere Chlor- und Dichlorstibane mit unterschiedlichen Alkyl- ( $R = CH(Si(CH_3)_3)_2$ ) und Arylresten ( $R = Ph, 2,6\text{-bis-(2,4,6-triisopropylphenyl)-C}_6\text{H}_3$ ) verwendet.

#### 6.1.1 Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_2$ mit $\text{PhSbCl}_2$

Bei der Reaktion von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_2$  (**38**) mit dem phenylsubstituierten Dichlorstiban  $\text{PhSbCl}_2$  (**39**) bei Raumtemperatur in Diethylether und der anillierten Amidinbase DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en) trat eine rasche Braunfärbung der vormals gelben Reaktionslösung auf. Nach Filtration wurde der Rückstand mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.



Schema 9: Reaktionsgleichungen der Umsetzung von **38** mit **39**.

Aus der Extraktionslösung des Rückstandes in THF kristallisierte die Verbindung  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{SbPhCl})_2$  (**40**) in Form oranger Platten. Das Filtrat wurde getrocknet, in THF gelöst und mit *n*-Hexan überschichtet. In Form purpurfarbener Nadeln kristallisierte

daraus *cyclo*-[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>MoSbPh]<sub>2</sub> (**41**). Führt man die Reaktion bei tiefen Temperaturen (-80°C) in Diethylether durch, konnten, anstelle von Verbindung **40**, orange kristalline Platten von *cyclo*-[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Mo(SbPh)<sub>3</sub>] (**42**) erhalten werden. Die verschiedenen Kristallsorten bilden sich stets gleichzeitig und mussten unter dem Mikroskop, von gelbem anhaftendem Pulver befreit werden. Nach der Sortierung unter dem Mikroskop wurden diese mit *n*-Hexan gewaschen und die meisten Pulverrückstände abdekantiert. Trotz dieser Reinigungsversuche sind keine absolut reinen Bulkphasen von den genannten Verbindungen zu erhalten. So betragen die isolierten Ausbeuten von **40** (7%), **41** (21%) und **42** (13%). Auch bei tiefen Temperaturen folgt die Reaktion keiner einheitlichen Stöchiometrie und es wurden stets mehrere Produkte gebildet.

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der aufgelösten Kristalle von **40** und **41** sind im Bereich der Cyclopentadienylgruppen neben den Signalen von **40** bzw. **41** auch Signale von **38** und zweier nicht identifizierter Spezies zu finden. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der aufgelösten Kristalle von **42** zeigt einen deutlich geringeren Anteil an Nebenprodukten und man kann dadurch die einzelnen Verbindungen an Hand der chemischen Verschiebung und des Gehalts leichter unterscheiden. Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **40-42** zeigen die Signale der aromatischen Cyclopentadienyl- und Phenylreste im erwarteten Bereich. EI-Massenspektren weisen die Fragmente ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Mo (*m/z* = 228.0) und ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Mo(SbPh)<sub>2</sub> (*m/z* = 623.9) auf. Die mildere Ionisations-Methode eines LIFDI-Massenspektrums (Liquid Injection Field Desorption Ionization) gestattet zusätzlich die Detektion des Molekülionenpeaks von **42** bei *m/z* = 823.9. Die Detektion des Molekülionenpeaks von **40** und **41** ist nicht möglich und der, unter diesen Bedingungen, zu geringen Stabilität und dem geringen Dampfdruck geschuldet.

Die Verbindung ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Mo(SbPhCl)<sub>2</sub> (**40**) bildet sich formal durch zweifache HCl-Eliminierung entgegen der eingesetzten Stöchiometrie (1:1) aus einem Molekül **38** und zwei Molekülen **39**. Die beiden Stibanylreste koordinieren in *R,S*-Konformation an das Mo-Atom. Die Sb-Atome haben eine verzerrt pseudo-tetraedrische Umgebung. Der Sb-Sb-Abstand beträgt 3.6403(5) Å und liegt innerhalb der Summe der van-der-Waals Radien (Sb,Sb  $\Sigma_{vdW. R.} = 4.12 \text{ \AA}$ )<sup>[80]</sup>, so dass sie durch ihre räumliche Nähe dem sterischen Anspruch ausweichen müssen, wie in Abbildung 33 dargestellt. Zudem liegt eine Strukturanalogie zum Komplex ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me)<sub>2</sub>Mo(SbCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub> von *Limberg et al.* vor.<sup>[95]</sup>

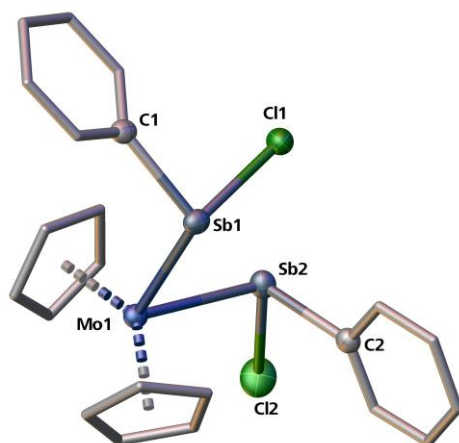


Abbildung 33: Molekülstruktur von **40** im Festkörper. Cp- und Ph-Reste sind als Stabmodell dargestellt, H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo1-Sb1 2.7564(5), Mo1-Sb2 2.8110(5), Sb1-C1 2.166(5), Sb1-Cl1 2.485(1), Sb2-C2 2.180(5), Sb2-Cl2 2.447(1), Sb1-Mo1-Sb2 81.66(1), Mo1-Sb1-C1 108.55(13), Mo1-Sb1-Cl1 107.57(3), C1-Sb1-Cl1 89.45(14), Mo1-Sb2-C2 104.89(12), Mo1-Sb2-Cl2 100.42(4), C2-Sb2-Cl2 92.42(14).

Verbindung **41** weist als Motiv einen Vierring aus zwei Mo-Atomen und zwei Sb-Atomen auf, die sich jeweils gegenüber stehen. Die Sb-Atome sind dabei verzerrt pyramidal umgeben. Jedes Sb-Atom in **41** bindet an zwei Mo-Atome ( $\bar{\Delta}$  Sb-Mo = 2.8895 Å) mit einem durchschnittlich um 10.6 pm längeren Abstand im Vergleich zu **40** ( $\bar{\Delta}$  Sb-Mo = 2.7837 Å). Der intramolekulare Abstand zwischen den Sb-Atomen Sb1 und Sb2 beträgt 3.2437(3) Å und liegt innerhalb der van-der-Waals Radien (Sb,Sb  $\Sigma_{\text{vdW. R.}} = 4.12$  Å)<sup>[80]</sup>, aber deutlich über dem Abstand einer Sb-Sb-Einfachbindung, wie in Ph<sub>4</sub>Sb<sub>2</sub> (2.837(1) Å)<sup>[96]</sup> oder cAAC<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> (2.8125(10) Å)<sup>[24a]</sup>. Damit ist nicht von einer bindenden Wechselwirkung auszugehen. Verbindung **41** ist die erste heteroatomare Vierring-Verbindung von Molybdän und Antimon mit zwei dreifach koordinierten Sb-Atomen. Die beiden PhSb-Fragmente verbrücken als Zweielektronendonoren zwei 16-Valenzelektronen Einheiten ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sub>2</sub>Mo. Mit  $\{(\mu\text{-SbPh}_2)_2[\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]\}$  ist eine weitere Verbindung mit einem Mo<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>-Ring-Motiv bekannt, bei der jedes Sb-Atom jedoch zwei Substituenten trägt und an zwei Mo-Atome koordiniert.<sup>[97]</sup> Antimon liegt hierbei in der Oxidationsstufe +3 vor und dient als drei-Elektronen-Donor, was sich in deutlich kürzeren Mo-Sb-Abständen ( $\bar{\Delta}$  2.787 Å) auswirkt.

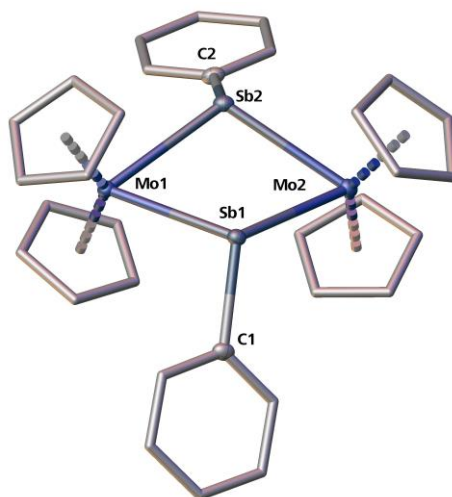
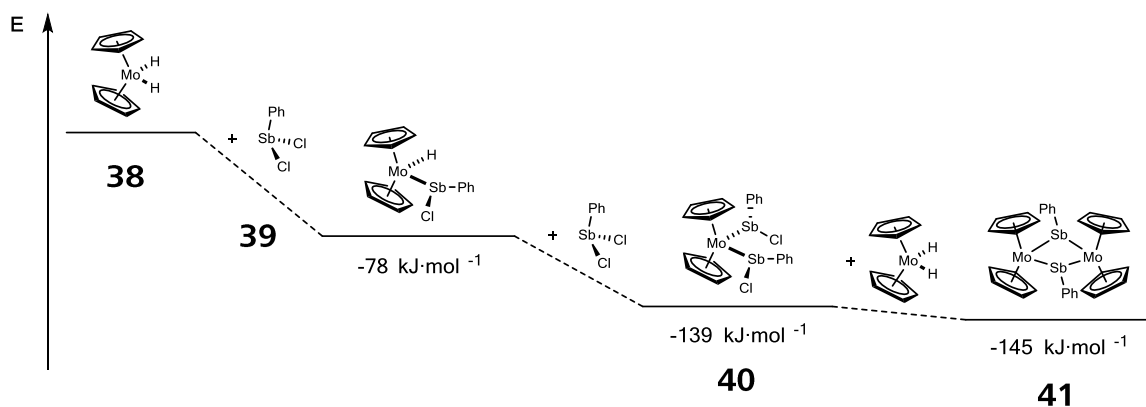


Abbildung 34: Molekülstruktur von **41** im Festkörper. Cp- und Ph-Reste sind als Stabmodell dargestellt, H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo1-Sb1 2.8797(4), Mo1-Sb2 2.8925(4), Mo2-Sb1 2.8992(3), Mo2-Sb2 2.8867(4), Sb1-C1 2.191(3), Sb2-C2 2.180(3), Sb1-Mo1-Sb2 68.38(1), Sb1-Mo2-Sb2 68.20(1), Mo1-Sb1-Mo2 107.18(1), Mo1-Sb2-Mo2 107.17(1), Mo1-Sb1-C1 103.11(8), Mo1-Sb2-C2 110.51(9), Mo2-Sb1-C1 114.85(8), Mo2-Sb2-C2 107.43(8), Mo1-Sb1-Mo2-Sb2 23.20(1), C1-Sb1-Mo1-Sb2 -144.70(8), C2-Sb2-Mo1-Sb1 139.98(9), C1-Sb1-Mo2-Sb2 137.08(9), C2-Sb2-Mo2-Sb1 -141.86(9).

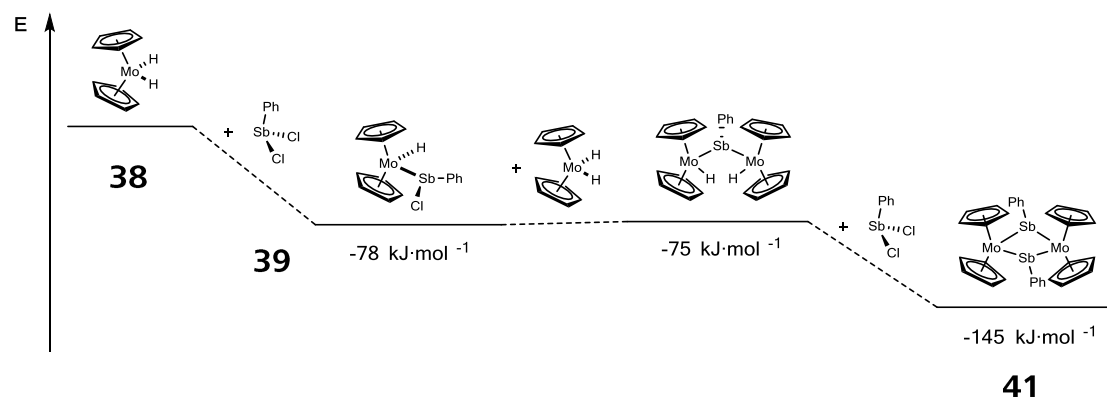
Die Bildung des heterocyclischen Vierrings kann entweder durch die Dimerisierung zweier in situ generierter terminaler Stibinidene oder durch die Bindungsknüpfung eines Moleküls **38** mit einem Molekül **40** unter der Abspaltung zweier Äquivalente HCl geschehen. Zur Klärung wurden Berechnungen (B3LYP/def2-TZVP) zur Reaktionsenergie aller Zwischenstufen, die zur Bildung von **41** führen mit der verwendeten Base DBU, als HCl-Akzeptor, durchgeführt. Hierbei wurde immer das stabilste Isomer jeder Verbindung zugrunde gelegt. Wie Schema 10 zu entnehmen ist, verläuft die Reaktion über die Knüpfung separierter Mo-Sb-Bindungen bis zur Bildung von **40** deutlich exotherm. Die anschließende doppelte Abspaltung von HCl bei der Reaktion mit einem Molekül **38** weist indessen nur noch einen geringen exothermen Charakter auf und bildet die Verbindung **41**.



Schema 10: Berechnete Reaktionsenergien (B3LYP/def2-TZVP) zur Bildung von **40** und **41**.

## Ergebnisse und Diskussion

Wird im zweiten Schritt (Schema 11) ein Molekül **38** zur Bildung eines verbrückenden Stibinidenkomplexes  $(\mu\text{-SbPh})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{H})]_2$  eingesetzt, so wurde eine geringfügig endotherme Reaktionsenergie ( $3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) berechnet. Die darauffolgende Bildung von **41** läuft hingegen wieder exotherm ab, so dass auch dieser energetisch ungünstigere Fall möglich scheint.



Schema 11: Berechnete Reaktionsenergien (B3LYP/def2-TZVP) zur Bildung von **41**.

Dem entgegen scheint die Bildung von **41** durch eine Dimerisierung zweier Stibiniden-Moleküle  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}=\text{SbPh}$  energetisch nicht bevorzugt zu sein, da die Abspaltung von einem Äquivalent HCl energetisch günstig ( $-78 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), die Abspaltung des zweiten Äquivalent HCl jedoch ungünstig ( $54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ist. Bei der Bildung von **41** kann dementsprechend ein schrittweiser Aufbau gemäß Schema 10 angenommen werden, da auf diesem Wege auch **40** gebildet wird.

Das Strukturmotiv von Verbindung **42** ist ebenfalls ein gewinkelter Vierring, bestehend aus einem Mo-Atom und drei Sb-Atomen. Die Sb-Atome sind verzerrt pseudo-tetraedrisch umgeben mit einem Phenylrest, zwei Ring-Metallatomen und dem freien Elektronenpaar. Die Mo-Sb- als auch die Sb-Sb-Bindungen haben Einfachbindungscharakter. Ein strukturell ähnlicher Vierring wurde schon von *Breunig et al.* mit der Verbindung  $\text{cyclo}\text{-}[(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CHSb})_3\text{Fe}(\text{CO})_4]$  beschrieben.<sup>[84c]</sup> Dieser wurde hingegen durch die Umsetzung von  $\text{cyclo}\text{-}[(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CHSb})_3]$  mit  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  erhalten. Der Abstand zwischen den Sb-Atomen Sb1 und Sb3 in **42** beträgt  $3.3822(3) \text{ \AA}$  und liegt innerhalb der Summe der van der Waals-Radien ( $\text{Sb},\text{Sb } \Sigma_{\text{vdW. R.}} = 4.12 \text{ \AA}$ )<sup>[80]</sup> und ist gegenüber dem korrespondierenden Abstand in **41** ( $3.2437(3) \text{ \AA}$ ) um  $14 \text{ pm}$  länger. Dies ist erwartungsgemäß, denn der sterische Anspruch des Phenylsubstituenten am Sb2 ist geringer als der, der beiden Cyclopentadienyl-Substituenten am Mo1 und auch die Mo-Sb-Bindungslängen in **41** länger als in **42**. Das zentrale Strukturmotiv des

Mo<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>-Rings in **41** ist deswegen abgeflachter. Dies lässt sich aus den Summen der Winkel am Atom Sb1 (296.6°), Sb2 (275.8°) bis Sb3 (300.0°) von **42** als auch an den Atomen Sb1 (325.2°) und Sb2 (325.1°) von **41** und den Torsionswinkeln von **42** (Mo1-Sb1-Sb2-Sb3 39.62(1)°) und **41** (Mo1-Sb1-Mo2-Sb2 23.20(1)°) ablesen.

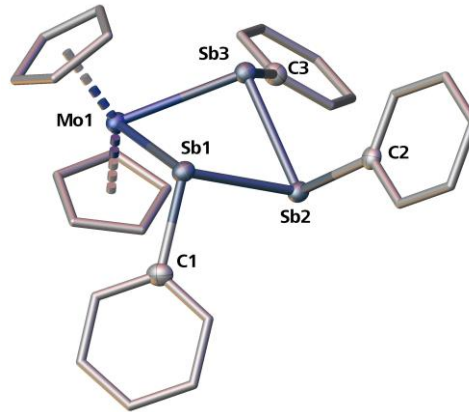
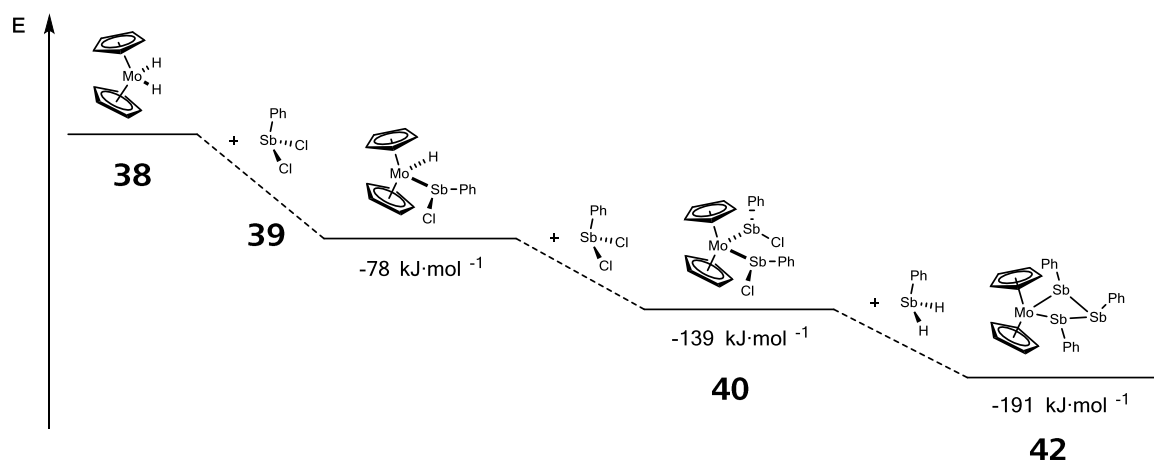


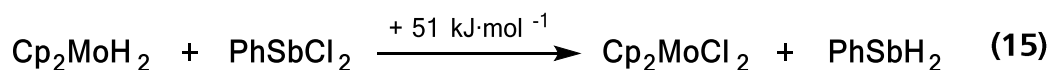
Abbildung 35: Molekülstruktur von **42** im Festkörper. Cp- und Ph-Reste sind als Stabmodell dargestellt, H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo1-Sb1 2.8475(3), Sb1-Sb2 2.8262(3), Sb2-Sb3 2.8137(3), Mo1-Sb3 2.8338(3), Sb1-C1 2.175(3), Sb2-C2 2.163(3), Sb3-C3 2.169(3), Sb1-Mo1-Sb3 73.07(1), Mo1-Sb1-Sb2 91.60(1), Sb1-Sb2-Sb3 73.70(1), Mo1-Sb3-Sb2 92.15(1), Mo1-Sb1-C1 108.86(9), C1-Sb1-Sb2 96.05(8), C2-Sb2-Sb1 100.94(7), C2-Sb2-Sb3 101.21(8), C3-Sb3-Sb2 100.49(9), C3-Sb3-Mo1 107.26(8), Mo1-Sb1-Sb2-Sb3 39.62(1), C1-Sb1-Mo1-Sb3 -136.38(9), C2-Sb2-Sb1-Mo1 138.23(8), C3-Sb3-Mo1-Sb1 141.35(9).

Rechnungen (B3LYP/def2-TZVP) zu den Reaktionsenergien der einzelnen Schritte stützen die Annahme, dass mehrere Reaktionspfade für die Bildung von **41** postuliert werden können. So ist auch **42** durch die Reaktion von **40** mit einem Molekül PhSbH<sub>2</sub> unter Abspaltung von zwei Äquivalenten HCl zu erklären. PhSbH<sub>2</sub> kann gemäß Gleichung (15) in einer endothermen Reaktion durch Ligandenaustausch erhalten werden.



Schema 12: Berechnete Reaktionsenergien (B3LYP/def2-TZVP) zur Bildung von **40** und **42**.

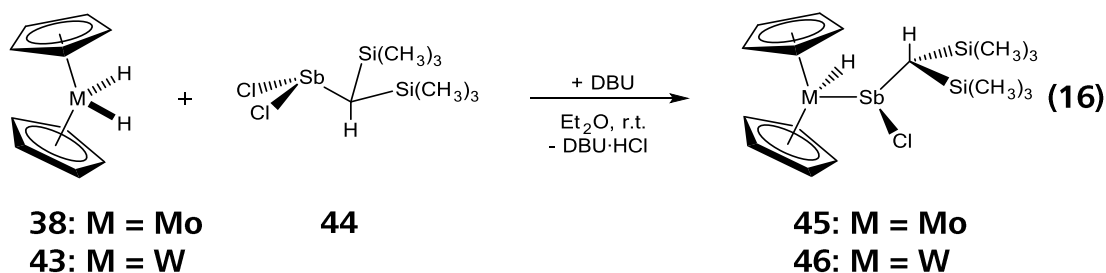
In Schema 12 ist im letzten exothermen Schritt die endotherme Bildung von PhSbH<sub>2</sub> bereits berücksichtigt. Die Bildung von **42** verläuft somit exotherm und stützt den experimentellen Befund.



Die Darstellung terminaler Stibinidenkomplexe war demnach auf diesem Weg nicht erfolgreich, da die kinetische Stabilisierung des Phenylrestes am Sb-Atom zu gering war.

### 6.1.2 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{H})\text{Sb}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$ (M = Mo (**45**), W (**46**))

Die Einführung des sterisch anspruchsvolleren Liganden CH(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> am Sb-Atom verspricht die Möglichkeit einer selektiveren Reaktionsführung bei Umsetzungen mit den Verbindungen  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{H})_2$  (M = Mo (**38**), W (**43**)). Es konnten hiermit die Komplexe, welche durch die Übergangsmetall-Antimon-Bindungsknüpfung, unter Abspaltung eines Äquivalents HCl entstehen, kinetisch stabilisiert werden, was bei der Reaktion von **38** mit **39** nicht möglich war (Kapitel 6.1.1). In einer Kooperation mit Gábor Balázs konnten die Komplexe  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{H})\text{Sb}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  (M = Mo (**45**), W (**46**)) dargestellt werden. Das Dichlorstiban RSbCl<sub>2</sub> (**44**) (R = CH(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) wurde dazu für einige Versuche von ihm zur Verfügung gestellt. Eine Lösung von **38** wurde mit DBU in Diethylether bei Raumtemperatur mit **44** gemäß Gleichung (**16**) umgesetzt. Nach 18 Stunden Reaktionszeit wurde die Verbindung  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{H})\text{Sb}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  (**45**) als gelbes Filtrat von einem Niederschlag von DBU·HCl abfiltriert. Das Produkt kristallisiert aus einer Lösung in Diethylether mit *n*-Hexan bei -28°C in einer Ausbeute von 78%. Die Synthese der Verbindung  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H})\text{Sb}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  (**46**) verläuft analog mit einer Ausbeute von 64%.



Die beiden  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen sind in **45** bzw. **46** nicht mehr magnetisch äquivalent und verursachen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (siehe Abbildung 36) zwei Singulettts für **46** bei 0.20 ppm und 0.52 ppm (**45**: 0.26 ppm, 0.55 ppm). Das Signal für die H-Atome des tertiären C-Atoms des Sb-Substituenten von **46** ist bei 1.82 ppm ( $^2J_{\text{SiH}} = 7.9$  Hz) (**45**: 1.76 ppm) zu finden. Das hydridische H-Atom wird für **46** dem Signal bei -12.52 ppm ( $^1J_{\text{WH}} = 79.2$  Hz) und für **45** dem Signal bei -9.34 ppm zugeordnet. Die beiden Singulettts für die nicht äquivalenten Cyclopentadienyl-Einheiten sind ebenfalls im erwarteten Bereich zu finden, 4.02 ppm bzw. 4.29 ppm für **46** und 4.14 ppm bzw. 4.36 ppm für **45**.

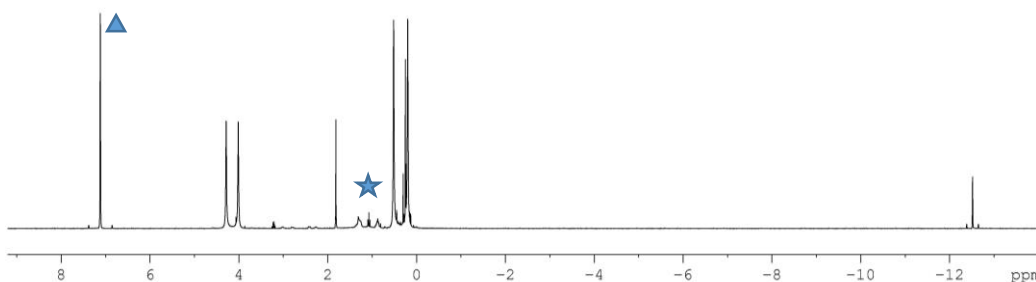


Abbildung 36:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von **46**, Lösungsmittel ist mit  $\blacktriangle$  und Verunreinigungen von DBU mit  $\star$  gekennzeichnet.

Während **45** im EI-Massenspektrum nur Peaks von Fragmenten zeigt, ist für **46** der Molekülionenpeak bei  $m/z = 632.3$  und ein Peak für das Produkt der Abspaltung von HCl von **46** bei  $m/z = 596.1$  zu sehen. Unter den Bedingungen der Massenspektrometrie zerfällt **46** vermutlich in einen terminalen Stibinidenkomplex und HCl.

Verbindung **45** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/c$  in Form gelber Blöcke. Die Struktur im Festkörper ist in Abbildung 37 (links) dargestellt. Das Sb-Atom ist verzerrt pyramidal von drei unterschiedlichen Substituenten umgeben und liegt als racemisches Gemisch vor. Daraus ergibt sich ein Chiralitätszentrum am Sb-Atom. In Abbildung 37 ist das (*S*)-Konformer von **45** und das (*R*)-Konformer von **46** wiedergegeben. Die Verbindung **46** kristallisiert ebenfalls als racemisches Gemisch, da keine stereoselektive HCl-

## Ergebnisse und Diskussion

Eliminierung stattfindet. Die H-Atome H1 wurden bei **45** und **46** auf der Differenzfourierkarte gefunden und verfeinert. Der M-H-Abstand (1.57(3) Å (**45**), 1.56(4) Å (**46**)) sind im Vergleich zu den Edukten ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sub>2</sub>Mo(H)<sub>2</sub> (**38**) (1.68(1) Å)<sup>[98]</sup> um 11 pm geringer bzw. fast gleich zu ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sub>2</sub>W(H)<sub>2</sub> (**43**) (1.57(3) Å). Der Mo-Sb-Abstand in **45** (2.7466(2) Å) entspricht einer Einfachbindung. Dieser ist im Gegensatz zu ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sub>2</sub>Mo(SbPhCl)<sub>2</sub> (**40**) ( $\emptyset$  2.784 Å) kürzer, stimmt aber gut mit Mo-Sb-Einfachbindungen anderer Komplexe, wie in [( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3)$ )Mo(SbCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] ( $\emptyset$  2.768 Å),<sup>[95]</sup> [( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )Mo(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>( $\mu$ ,  $\eta^2\text{-Sb}_2$ ) ( $\emptyset$  2.808 Å),<sup>[99]</sup> überein.

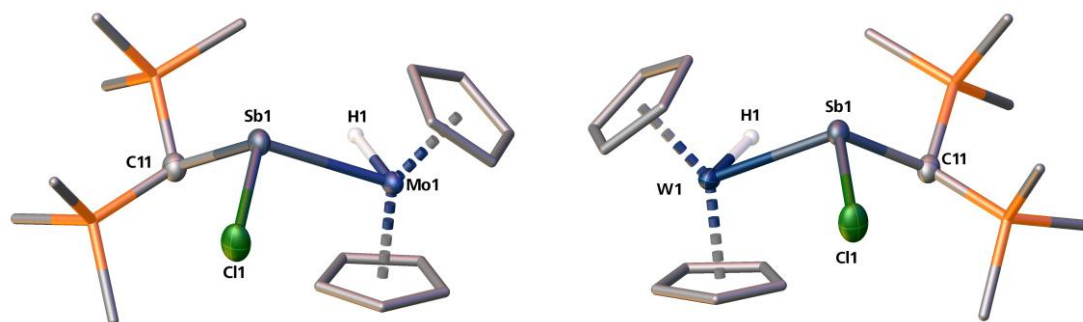
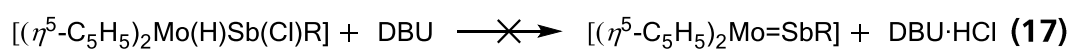


Abbildung 37: links: Molekülstruktur von **45** im Festkörper. (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)- und ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )-Reste sind als Stabmodell dargestellt, C-gebundene H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo1-Sb1 2.7466(2), Sb1-Cl1 2.4634(6), Sb1-C11 2.204(2), Mo1-H1 1.57(3), Mo1-Sb1-Cl1 101.32(2), 99.62(7), Mo1-Sb1-C11 107.78(7), Sb1-Mo1-H1 75.4(12); rechts: Molekülstruktur von **46** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W1-Sb1 2.7450(3), Sb1-Cl1 2.4732(9), Sb1-C11 2.206(4), W1-H1 1.56(4), W1-Sb1-Cl1 101.48(3), 99.28(10), Mo1-Sb1-C11 107.43(9), Sb1-W1-H1 74.9(16).

Um von **45** bzw. **46** auch ein zweites Äquivalent HCl abspalten zu können, wurde der Versuch der Entfernung von HCl mit der doppelten stöchiometrischen Menge DBU bei der Reaktion (**16**) unternommen. Jedoch tritt keine zweite HCl-Eliminierung auf. Dies ist auf die elektronische Stabilität des Hydridokomplexes (**45** bzw. **46**) und sehr wahrscheinlich dessen schlechtere Polarisierbarkeit nach der ersten HCl-Eliminierung zurückzuführen. Dementsprechend ist die nicht nukleophile Base DBU ( $\text{pK}_a = 24.34$ )<sup>[100]</sup> zu schwach, um die Reaktion auf die Seite des terminalen Stibinidenkomplexes zu verschieben (Gleichung (**17**)).



**45**: M = Mo

**46**: M = W

R = CH(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Für einen ersten Einblick in die Reaktivität dieses Chlorstibanylkomplexes wurde das Cyclovoltammogramm von **46** (Abbildung 38) in DME (Leitelektrolyt  $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6$ ) aufgenommen. Dieses zeigt eine irreversible Oxidation bei  $E_{1/2} = -0.17$  mV. Es ist davon auszugehen, dass bei der irreversiblen Oxidation eine Strukturumwandlung eintritt.

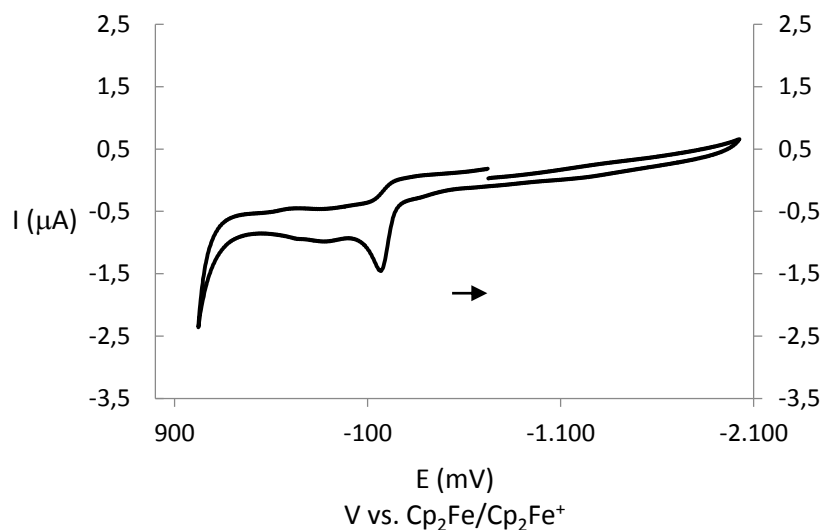


Abbildung 38: Cyclovoltammogramm einer Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H})\text{Sb}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$  (**46**) in DME gegen  $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$ .

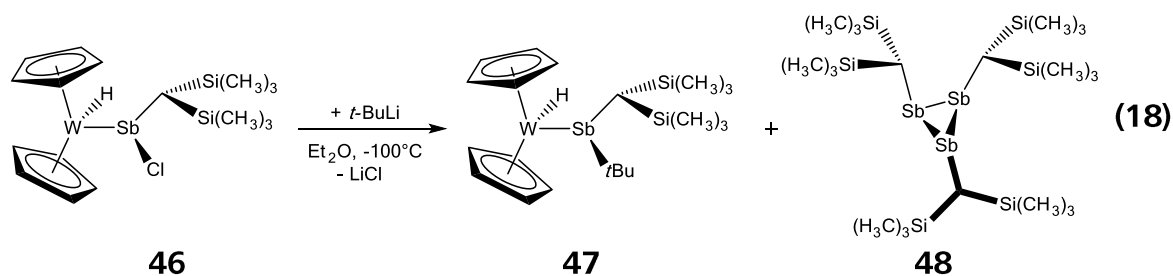
Vorversuche von Gábor Balázs haben gezeigt, dass bei der Reaktion von  $n\text{-BuLi}$  mit dem Wolfram-Derivat **46** ein geringer Teil des Produkts  $\text{cyclo}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WSb}(n\text{-Bu})_2\}$ , ähnlich zu **41** gebildet wird, jedoch wird der Rest am Sb-Atom durch eine  $n$ -Butylgruppe substituiert.<sup>[101]</sup>

### 6.1.3 Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H})\text{Sb}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ (**46**) mit $t\text{-BuLi}$

Um keine nukleophile Substitution des organischen Rests am Sb-Atom durch die verwendete Base zu erhalten, wurde die Base  $t\text{-BuLi}$  verwendet. Diese sollte neben einem  $\text{pK}_a$ -Wert = 53 zusätzlich auch eine ausreichende Sterik haben, um nicht an den Komplex **45** bzw. **46** zu koordinieren oder Nebenreaktionen, wie eine Ligandensubstitution zu begünstigen.

Die Umsetzung von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H})\text{Sb}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  (**46**) mit einem Äquivalent der Base  $t\text{-BuLi}$  (Gleichung **(18)**) verläuft bei  $-100^\circ\text{C}$  rasch und zeigt einen Farbwechsel von gelb nach rot. Die Lösung wird bei Raumtemperatur filtriert und das Lösungsmittel

entfernt. Verbindung  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H})\text{Sb}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  (**47**) wurde in Dichlormethan aufgenommen und mit *n*-Pentan als Pulver gefällt. Das erhaltene Pulver ist noch mit 10% von *cyclo*- $\text{Sb}_3(\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)_3$  (**48**) verunreinigt. Eine Isolierung von **47** bzw. Trennung von **48** war auch nach mehrfacher Umkristallisation nicht möglich. Die Löslichkeit der Verbindung **47** ist in unpolaren Lösungsmitteln (*n*-Pentan, *n*-Hexan, Diethylether) durch die zusätzliche *t*-Butylgruppe, im Vergleich zum Edukt **46**, deutlich erhöht und damit gleich gut löslich wie die Verbindung **48**.



Die NMR-spektroskopisch korrigierte Ausbeute von **47** beträgt 46%. Von **47** konnten aufgrund der guten Löslichkeit und des untrennbaren Produktgemisches mit **48** keine passenden Kristalle für eine röntgenographische Strukturanalyse erhalten werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 39) des mikrokristallinen Pulvers zeigt für **47** ein Singulett bei -12.24 ppm ( $^1J_{\text{WH}} = 73.8$  Hz) für den Hydridliganden, zwei Singulettts bei 0.40 ppm und 0.43 ppm für die Trimethylsilylgruppen und ein Singulett bei 1.17 ppm für das H-Atom des tertiären C-Atoms des Restes am Sb-Atom. Das Signal der  $\text{CH}_3$ -Gruppen des *t*-Butylrestes ist bei 1.46 ppm zu finden. Die Cyclopentadienylgruppen werden den Signalen bei 4.13 und 4.19 ppm zugeordnet. Die Verbindung **48** kann im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zweifelsfrei an den Signalen (Singulett) im Bereich von -0.09 ppm bis 0.33 ppm identifiziert werden (Abbildung 39). Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt die zu erwartenden Signale und das EI-Massenspektrum den Molekülionenpeak von **47** bei  $m/z = 653.2$ .

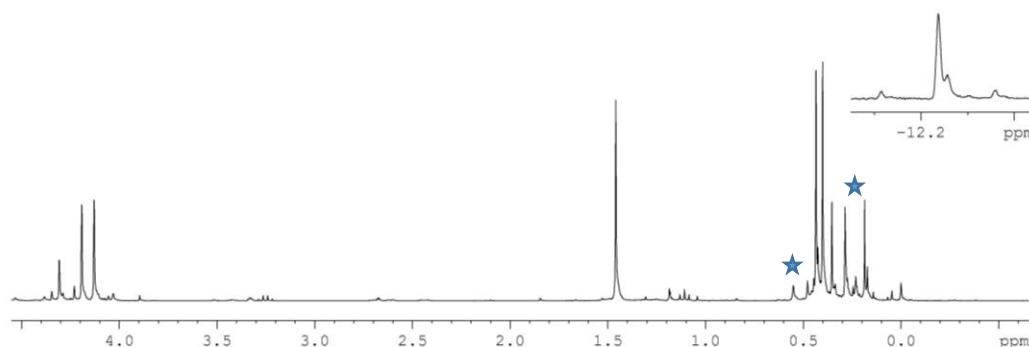


Abbildung 39:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Verbindungen **47** und **48** ist mit ★ gekennzeichnet.

Anstelle der Abstraktion eines Äquivalents  $\text{HCl}$ , findet mit  $t\text{-BuLi}$  eine Substitutionsreaktion statt. Der Alkylrest bindet an das  $\text{Sb}$ -Atom während Chlorid in einer Salzeliminierung als  $\text{LiCl}$  ausfällt, unter der Bildung von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H})\text{Sb}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  (**47**). Die Reaktion verläuft unselektiv, wobei auch Zersetzung stattfindet und es nach der Abspaltung des Fragments  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}^+$  (16 VE) von **46** zur Bildung der Verbindung  $\text{cyclo-Sb}_3(\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)_3$  (**48**) kommt (Gleichung (18)). Verbindung **48** wurde erstmals von *Breunig et al.* als isolierter dreigliedriger Ring beschrieben.<sup>[94b]</sup>

Der Wechsel zu der stärkeren, jedoch koordinierenden Base  $t\text{-BuLi}$  führt zur Substitution des Chlorliganden am  $\text{Sb}$ -Atom in Verbindung **47**. Die Abspaltung des hydridischen  $\text{H}$ -Atoms am  $\text{W}$ -Atom wird hier nicht beobachtet. Die gebildete Bindungstasche am Komplex **47** ist groß genug, um eine Koordination einer  $t$ -Butylgruppe an das elektrophile  $\text{Sb}$ -Atom zuzulassen. Hingegen konnte die Substitution des Restes ( $\text{R} = \text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ ) am  $\text{Sb}$ -Atom durch die  $t$ -Butylgruppe unterdrückt werden.

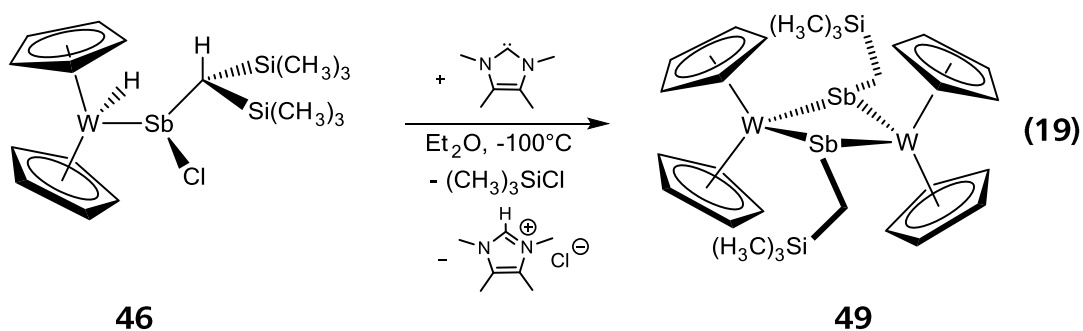
#### 6.1.4 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WSb}(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$ (**49**)

NHCs als Lewis-basische Verbindungen haben ebenfalls die Fähigkeit effektiv ein Äquivalent  $\text{HCl}$  zu binden. In dieser Weise können sie ein eventuell vorhandenes Gleichgewicht bei der Reaktion von **46** hin zu einem Stibinidenkomplex beeinflussen. Es darf jedoch kein Überschuss an NHC vorhanden sein, da dieses ansonsten als Nukleophil reagieren und es zu Substitutionen am Übergangsmetall kommen kann. NHCs sind starke Basen ( $\text{pK}_a = 25.6\text{-}39.1$  (in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ))<sup>[102]</sup>. Die Basizität kann durch Substituenten am Imidazolring in den Positionen 1,3 und 4,5 beeinflusst werden, was

## Ergebnisse und Diskussion

die große Bandbreite der  $pK_a$  Werte erklärt. Für den folgenden Versuch wurde das 1,3,4,5-Tetramethylimidazolin-2-yliden ( $\text{NHC}^{\text{Me}}$ ) aufgrund seiner geringen Sterik und dem  $pK_a$ -Wert ( $pK_a = 34.9$ )<sup>[102a]</sup>, der zwischen dem von DBU ( $pK_a = 24.3$ )<sup>[100a]</sup> und  $t$ -BuLi ( $pK_a = 53$ ) liegt, gewählt.

Wird eine Lösung von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H})\text{Sb}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  (**46**) bei  $-100^\circ\text{C}$  in Diethylether mit  $\text{NHC}^{\text{Me}}$  versetzt, tritt eine rasche Farbvertiefung nach orange bis braun ein. Bereits in der Reaktionsmischung bildeten sich an der Oberfläche innerhalb von 18 Stunden rote Kristalle von Verbindung *cyclo*- $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WSb}[\text{CH}_2(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)]_2$  (**49**). Nach Filtration und Einengen der Mutterlauge können erneut wenige Kristalle von **49** in einer gesamten Ausbeute von 5% erhalten werden (Gleichung (19)). Diese wachsen auf Kristallen von  $[(\text{NHC}^{\text{Me}})\text{H}]\text{Cl}$  und sind nur unter dem Mikroskop trennbar. Verbindung **49** ist in gängigen polaren und unpolaren Lösungsmitteln sehr schlecht löslich, wodurch die restliche Verunreinigung durch  $[(\text{NHC}^{\text{Me}})\text{H}]\text{Cl}$  ausgewaschen werden konnte.



Die Verbindung **49** kann in geringem Maße im Ultraschallbad in  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst werden, dabei setzt eine graduelle Zersetzung ein. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt für **49** zwei Singulets für die Cyclopentadienylliganden, je ein Singulett für  $\text{CH}_2$ -Gruppe und zwei Signale der  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen in erwarteten Bereich. Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind wegen der geringen Löslichkeit und der daraus resultierenden, langen Messdauer nicht zu beobachten.

Verbindung **49** besitzt ein zentrales  $\text{W}_2\text{Sb}_2$ -Vierringmotiv, vergleichbar mit dem von Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoSbPh}]_2$  (**41**). Auch hier liegt der Vierring in einer abgewinkelten Form vor, was am Torsionswinkel  $\text{W1-Sb1-W2-Sb2}$  ( $20.6(1)^\circ$ ) erkennbar ist. Im Vergleich zu Verbindung **41** ist der zentrale Vierring um  $2.6^\circ$  weniger stark gewinkelt, was auf den größeren räumlichen Anspruch der  $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Reste gegenüber den Phenylresten von **41** hindeutet. Die  $\text{W-Sb}$ -Bindungslängen in **49**

( $\emptyset$  2.876 Å) unterscheiden sich von den Mo-Sb-Bindungen in **41** ( $\emptyset$  2.890 Å) kaum. Der Sb-Sb-Abstand (3.2860(3) Å) in **49** liegt, wie in Verbindung **41** (3.2437(3) Å), innerhalb der Summe der van-der-Waals-Radien (Sb,Sb  $\Sigma_{\text{vdW. R.}} = 4.12$  Å)<sup>[80]</sup>, ist aber deutlich länger als die Sb-Sb-Einfachbindungslänge bei Sb-Atomen in  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{SbPh})_3$  (**42**) ( $\emptyset$  2.820 Å) oder in den Verbindungen *cyclo*- $\text{Sb}_3(\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)_3$  (**48**) ( $\emptyset$  2.832 Å)<sup>[94b]</sup>, *cyclo*- $\{[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CHSb}\}_3\text{Fe}(\text{CO})_4$  ( $\emptyset$  2.866 Å)<sup>[84d]</sup>,  $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{CH}(\text{H})\text{Sb-Sb}(\text{H})(\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)$  (2.827(4) Å)<sup>[84d]</sup>,  $(\text{cAAC})_2\text{Sb}_2$  (2.813(1) Å)<sup>[24a]</sup> und  $\text{Ph}_2\text{SbSbPh}_2$  (2.837(1) Å)<sup>[96]</sup>. Von einer bindenden Wechselwirkung kann also weder bei **41** noch **49** ausgegangen werden.

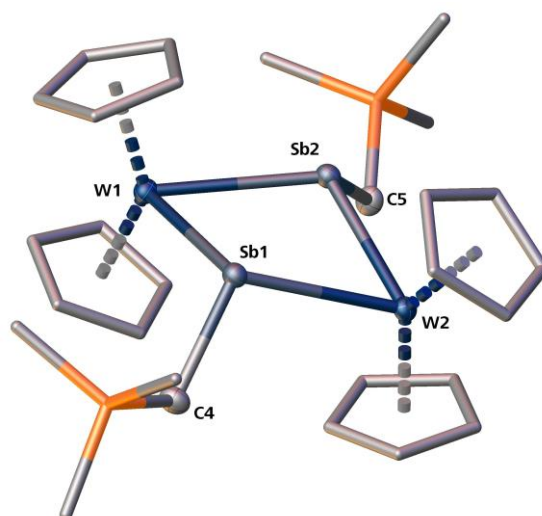


Abbildung 40: Molekülstruktur von **49** im Festkörper.  $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ - und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Reste sind als Stabmodell dargestellt, H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W1-Sb1 2.8786(3), W2-Sb1 2.8811(3), W2-Sb2 2.8575(3), W1-Sb2 2.8849(4), Sb1-C4 2.206(4), Sb2-C5 2.214(4), Sb1-W1-Sb2 69.52(1), W1-Sb1-W2 106.48(1), Sb1-W2-Sb2 69.86(1), W1-Sb2-W2 106.94(1), W1-Sb1-C4 109.0(1), W2-Sb1-C4 106.8(1), W1-Sb2-C5 113.0(1), W2-Sb2-C5 104.9(1), W1-Sb1-W2-Sb2 20.6(1), C4-Sb1-W1-Sb2 -135.4(1), C5-Sb2-W1-Sb1 135.7(1).

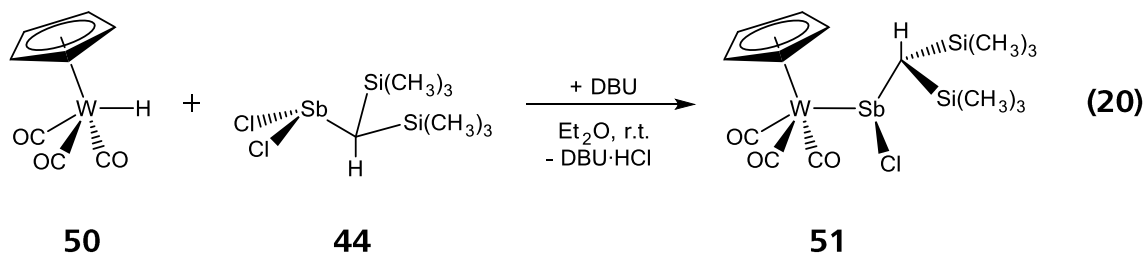
### 6.1.5 Darstellung von Komplexen des Typs $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3\text{Sb}(\text{Cl})\text{R}$

Alternativ zu den Komplexen  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{MH}_2$  (M = Mo (**38**), W (**43**)) wurden auch Tricarbonylkomplexe des Molybdäns und des Wolframs auf ihre Reaktivität gegenüber Stibanen untersucht. So konnten bereits terminale Stibanylkomplexe des Eisens und Rutheniums  $((\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{M}(\text{CO})_2\text{Sb}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)$ , M = Fe, Ru dargestellt werden.<sup>[103]</sup>

Eine Suspension von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3\text{H}$  (**50**) und DBU in Diethylether wurde bei Raumtemperatur mit  $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\text{CHSbCl}_2$  (**44**), analog der Synthese von Verbindung **45** bzw. **46**, zur Reaktion gebracht (Gleichung (20)). Nach Filtration wird die Mutterlauge

## Ergebnisse und Diskussion

eingengt und Verbindung ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)W(CO)<sub>3</sub>Sb(Cl)CH(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**51**) fällt in Form gelber Stäbe (Ausbeute 81%) aus.



Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum weist für den Rest am Sb-Atom zwei Singulets für die nicht äquivalenten Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppen bei 0.25 ppm und 0.42 ppm (<sup>2</sup>J<sub>SiH</sub> = 6.0 Hz) und ein Singulett für das H-Atom des tertiären C-Atoms bei 1.61 ppm (<sup>2</sup>J<sub>SiH</sub> = 8.2 Hz) auf. Das Signal für die Cyclopentadienylgruppe ist bei 4.47 ppm zu beobachten. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt neben den Signalen für die CH(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe und dem Cyclopentadienylrest noch drei Signale bei 213.5 ppm, 216.3 ppm und 219.2 ppm, die den drei Carbonylgruppen zugeordnet werden. Das IR-Spektrum eines KBr-Presslings zeigt ebenfalls drei starke Signale der Carbonyl-Banden bei 1901 cm<sup>-1</sup>, 1935 cm<sup>-1</sup>, 2009 cm<sup>-1</sup>. Im LIFDI-Massenspektrum kann der Molekülionenpeak von **51** bei m/z = 649.9 beobachtet werden.

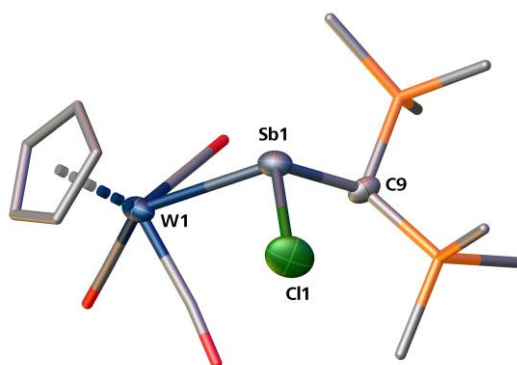
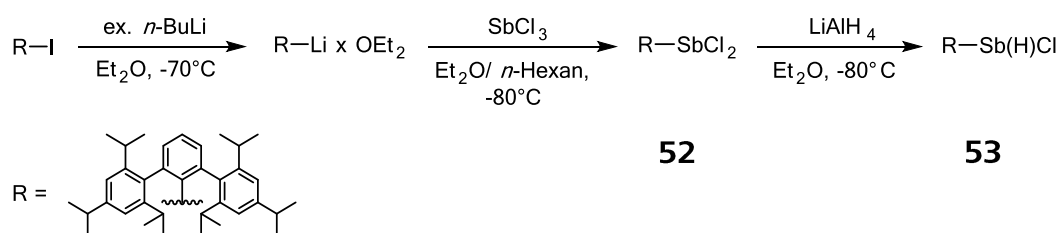


Abbildung 41: Molekülstruktur von **51** im Festkörper. CO-, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>- und ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)-Reste sind als Stabmodell dargestellt, H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: W1-Sb1 2.8410(8), Sb1 C9 2.173(5), Sb1-Cl1 2.430(2), W1-Sb1-C9 107.4(1), C9-Sb1-Cl1 103.9(1), W1-Sb1-Cl1 101.4(1).

Die Abbildung 41 zeigt das (*R*)-Komformer von **51** im Kristall. Verbindung **51** kristallisiert als racemisches Gemisch in der Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c*. Das Sb-Atom ist trigonal-pyramidal umgeben. Die W-Sb-Bindungslänge in **51** (2.8410(8) Å) ist leicht verlängert (im Vergleich mit **46** (2.7450(3) Å)), aber mit der in **49** (Ø 2.876 Å) im Einklang. Die Bindungen W-Sb, Sb-C und Sb-Cl haben Einfachbindungscharakter. Im Gegensatz zu **46** (2.206(4) Å) ist die Sb-C-Bindung in **51** (2.173(5) Å) leicht verkürzt.

Dieser gegenläufige Effekt korreliert mit der stärkeren Bindung zwischen den drei CO-Liganden und dem W-Atom in **51**, verglichen mit der  $\eta^5$ -Bindung des Cyclopentadienylliganden mit dem W-Atom in **46**.

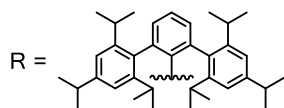
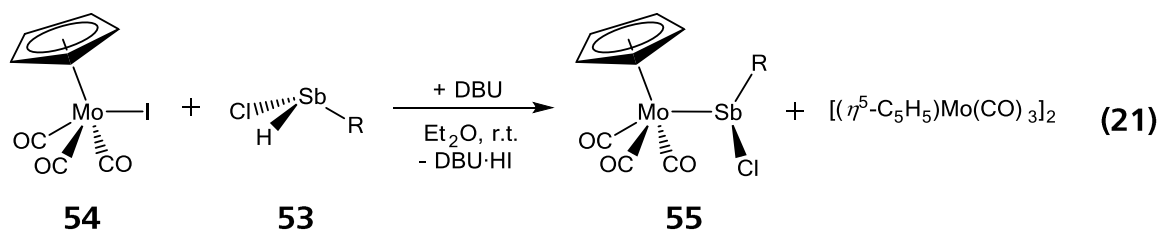
Um den Effekt einer kinetischen Stabilisierung weiter zu untersuchen, wurde der organische Rest am Sb-Atom ausgetauscht und noch einmal vergrößert. Anstelle des Bis(trimethylsilyl)methanliganden wurde der Terphenylligand [2,6-bis-(2,4,6-triisopropylphenyl)-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>] verwendet. Dessen Synthese erfolgte nach der Vorschrift von *Power et. al.* über Terphenyliodid als Zwischenstufe.<sup>[104]</sup> Eine überarbeitete Vorschrift gemäß Schema 13 lieferte das Dichlorstiban RSbCl<sub>2</sub> (**52**)<sup>[84a]</sup> (R = 2,6-bis-(2,4,6-triisopropylphenyl)-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>). Die Verbindung [2,6-bis-(2,4,6-triisopropylphenyl)-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Sb(H)Cl (**53**) wurde durch Protonierung mit nur einem Äquivalent LiAlH<sub>4</sub>, analog zur Darstellung von [2,6-bis-(2,4,6-triisopropylphenyl)-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]SbH<sub>2</sub>, erhalten.<sup>[84b]</sup>



Schema 13: Darstellung von **52** und **54** ausgehend von [2,6-bis-(2,4,6-triisopropylphenyl)-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>].

Zur Umsetzung mit dem Tricarbonylkomplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{I}$  (**54**) wurde das Chlorstiban [2,6-bis-(2,4,6-triisopropylphenyl)-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Sb(H)Cl (**53**) in Diethylether vorgelegt und eine Lösung von **54** und DBU zugegeben (siehe Gleichung **(21)**). Die Reaktionsmischung wurde filtriert und die Mutterlauge eingengt. Innerhalb weniger Tage bildet sich Verbindung  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Sb}(\text{Cl})[2,6\text{-bis-(2,4,6-triisopropylphenyl)-C}_6\text{H}_3]\}$  (**55**) in Form oranger Blöcke und rote Kristalle des Dimers  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ . Die isolierte kristalline Ausbeute von **55** beträgt 7%. Die Verbindung **55** ist in unpolaren Lösungsmitteln, wie Toluol oder *n*-Hexan sehr gut löslich.

## Ergebnisse und Diskussion



Die  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren zeigen Signale für den Terphenyl- und den Cyclopentadienylrest von **55** im erwarteten Bereich (siehe Abbildung 42). Das EI-Massenspektrum einer kristallinen Probe von **55** liefert nur Peaks von Fragmenten. Das größte Fragment mit  $m/z = 482.4$  ist dem protonierten Terphenylliganden zu zuordnen. Das IR-Spektrum eines KBr-Presslings zeigt drei starke Banden für die Carbonylgruppen der Verbindung **55** bei  $1916\text{ cm}^{-1}$ ,  $1942\text{ cm}^{-1}$  und  $2005\text{ cm}^{-1}$ .

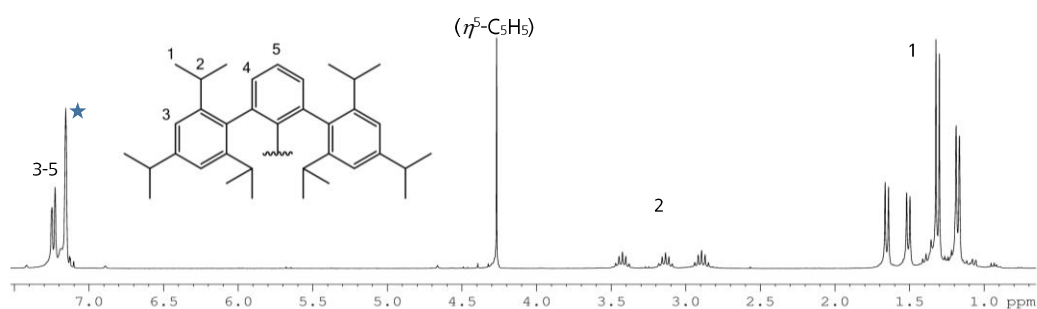


Abbildung 42:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von **55**. Die Bereiche der H-Atome der Methylgruppen sind mit 1, die tertiären CH-Gruppen mit 2 und die aromatischen H-Atome mit 3-5 gekennzeichnet. Das Lösungsmittel ist mit  $\star$  markiert.

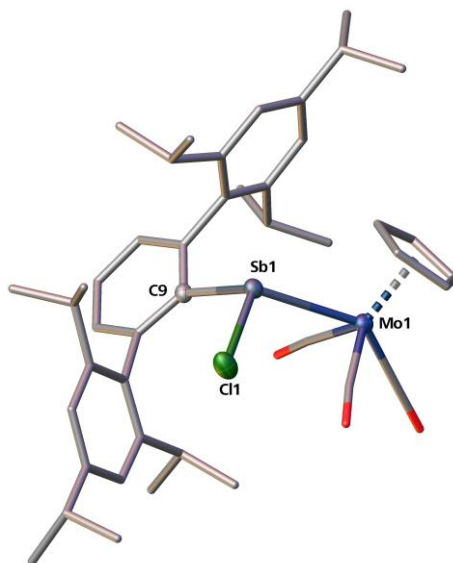


Abbildung 43: Molekülstruktur von **55** im Festkörper. CO-, Terphenyl- und ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)-Reste sind als Stabmodell dargestellt, H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Mo1-Sb1 2.8685(2), Sb1-C9 2.202(2), Sb1-Cl1 2.3848(7), Mo1-Sb1-C9 113.0(1), C9-Sb1-Cl1 100.1(1), Mo1-Sb1-Cl1 104.5(0).

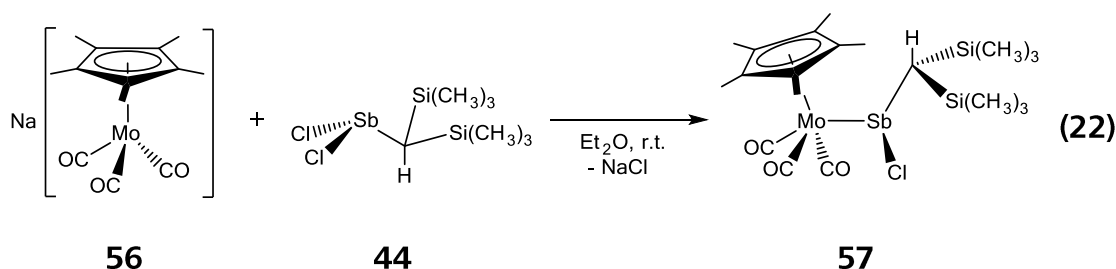
Verbindung **55** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/c$  als Racemat. In Abbildung 43 ist das (*S*)-Enantiomer von **55** dargestellt. Das Sb-Atom ist hier ebenfalls (vgl. Verbindung **51**) trigonal-pyramidal umgeben. Die Mo-Sb-Bindungslänge ist in **55** (2.8685(2) Å) im Vergleich zu ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Mo(SbPhCl)<sub>2</sub> (**40**) ( $\emptyset$  2.784 Å) oder ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Mo(H)Sb(Cl)CH(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**45**) (2.7466(2) Å) verlängert. Vergleichbare Bindungslängen finden sich bei den heterocyclischen Verbindungen **41** ( $\emptyset$  2.890 Å) und **42** ( $\emptyset$  2.841 Å). Die Bindungen haben Einfachbindungscharakter. Die Sb-C-Bindungslänge in **55** (2.202(2) Å) gleicht der in **45** (2.204(2) Å). Es zeigt sich jedoch, dass der Platzbedarf des Terphenylliganden die Bindungsverhältnisse in **55** kaum beeinflusst.

Mit den Verbindungen **51** und **55** konnten bereits zwei neue terminale Stibanylkomplexe der sechsten Gruppe des Periodensystems mit sterisch anspruchsvollen Resten, durch eine Halogen-Wasserstoff-Eliminierung, erhalten werden. Diese sind ähnlich zu den stabilen Übergangsmetall-Carbonyl-Komplexen **45** und **46** (Kapitel 6.1.2), mit einem verbleibenden Chlorliganden am Stibanatom. Die HX-Abspaltung bei der Bildung dieser Komplexe erfordert stets eine Base, die das HX aus dem Gleichgewicht entfernt und so die Reaktion vorantreibt. Die Alternative der Salz-Eliminierung bietet den Vorteil, dass hierbei keine Base mehr benötigt und durch die schlechte Löslichkeit des gebildeten Salzes das Gleichgewicht so beeinflusst wird. Um

## Ergebnisse und Diskussion

den räumlichen Anspruch weiter zu erhöhen, soll zusätzlich der Pentamethylcyclopentadienylrest anstelle des Cyclopentadienylrests am Übergangsmetall eingeführt werden. Durch den größeren Rest wird der Komplex besser kinetisch stabilisiert und dessen Löslichkeit erhöht, was in Verbindung mit einer Salz-Eliminierung von Vorteil ist.

Um das Konzept zu überprüfen, wurde zu einer Suspension von  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]$  (**56**) in Diethylether bei Raumtemperatur eine Lösung von  $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\text{CHSbCl}_2$  (**44**) in Diethylether gegeben. Bei der Reaktion trat eine  $\text{NaCl}$ -Eliminierung unter Mo-Sb-Bindungsknüpfung auf (Gleichung (22)). Nach der Filtration wurde die Mutterlauge stark eingengt und mit *n*-Pentan überschichtet. Verbindung  $(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Sb}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  (**57**) wurde bei der Lagerung bei  $-28^\circ\text{C}$  pulverförmig (Ausbeute 47%) erhalten.



Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **57** zeigt für den  $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\text{CH}$ -Liganden drei Singulett-Signale bei 0.33 ppm, 0.45 ppm für die Methylgruppen ( $^2J_{\text{SiH}} = 6.4$  Hz) und 1.61 ppm für die CH-Gruppe. Das Signal für die  $(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)$ -Gruppe wird bei 1.54 ppm beobachtet. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt die erwarteten Signale und darüber hinaus drei Signale bei 225.8 ppm, 232.6 ppm und 245.5 ppm für die Carbonyl-Einheiten. Diese zeigen im IR-Spektrum (KBr-Pressling) drei starke Banden bei  $1901\text{ cm}^{-1}$ ,  $1926\text{ cm}^{-1}$ ,  $1985\text{ cm}^{-1}$ .

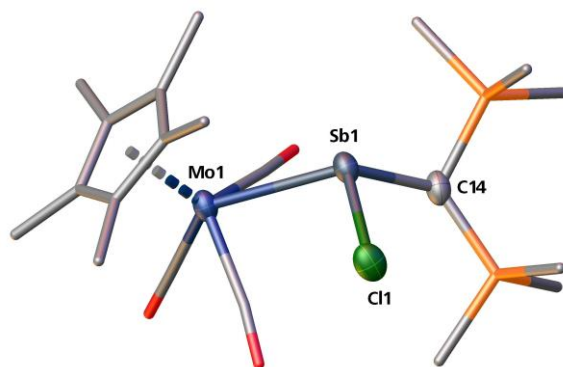
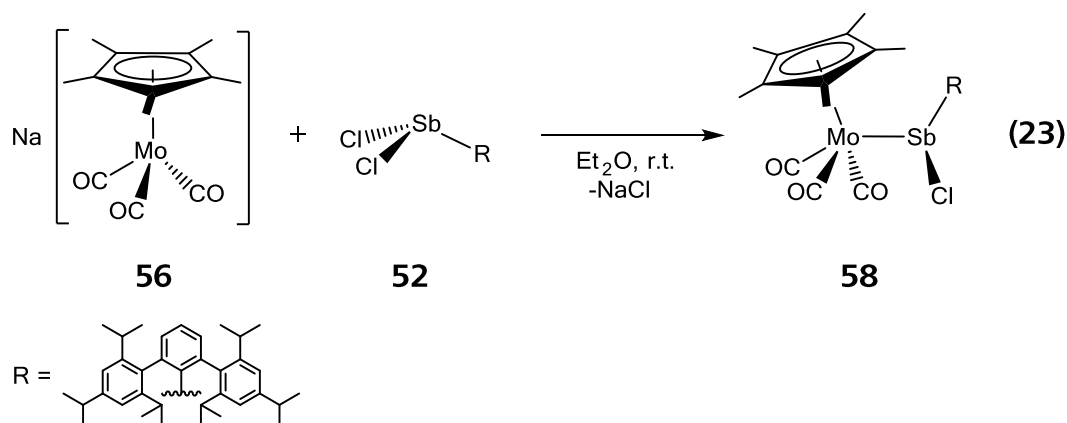


Abbildung 44: Molekülstruktur von **57** im Festkörper. CO-,  $((\text{CH}_3)_3\text{Si})$ - und  $(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)$ -Reste sind als Stabmodell dargestellt, H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Mo1-Sb1 2.8335(5), Sb1-C14 2.206(5), Sb1-Cl1 2.422(1), Mo1-Sb1-C14 112.8(1), C14-Sb1-Cl1 101.1(2), Mo1-Sb1-Cl1 104.7(1).

Einkristalle von **57** konnten durch Lagerung einer Lösung in THF bei Raumtemperatur in Form großer gelber Blöcke erhalten werden. Die Verbindung **57** besitzt ein Stereozentrum und kristallisiert als racemisches Gemisch. In Abbildung 44 ist das (*R*)-Enantiomer abgebildet. Der Mo-Sb-Abstand in **57** (2.8335(5) Å) entspricht der einer Einfachbindung, wie in den Verbindungen *cyclo*- $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoSbPh}]_2$  (**41**) ( $\emptyset$  2.890 Å), *cyclo*- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{SbPh})_3$  (**42**) ( $\emptyset$  2.820 Å) oder **55** (2.8685(2) Å). Der größere sterische Anspruch des  $(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)$ -Liganden am Mo-Atom von **57** hat hier, verglichen mit **51** und **55**, keinen Einfluss auf die Konstitution des Komplexes. Das Sb-Atom liegt hier trigonal-pyramidal koordiniert vor.

Wie die Verbindung **57**, so kann durch eine Salzeliminierung bei der Reaktion von  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]$  (**56**) in Diethylether mit  $(2,6\text{-bis-(2,4,6\text{-triisopropylphenyl})-C}_6\text{H}_3)\text{SbCl}_2$  (**52**) der Komplex  $(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Sb}(\text{Cl})(2,6\text{-bis-(2,4,6\text{-triisopropylphenyl})-C}_6\text{H}_3)$  (**58**) mit einem terminalen Chlorstibanliganden erhalten werden. Die Reaktion verläuft bei Raumtemperatur. Nach der Filtration wird die Mutterlauge eingengt und innerhalb weniger Tage kann **58** in Form oranger Blöcke in einer Ausbeute von 12% erhalten werden (Gleichung **(23)**).



Der Terphenylligand von **58** zeigt im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Signale die denen von **55** in Abbildung 42 gleichen. Das Singulett des  $(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)$ -Liganden ist bei 1.41 ppm beobachtbar. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum liegen die Signale der Liganden im zu erwartenden Bereich. Die Carbonylliganden von **58** zeichnen sich im IR-Spektrum durch starke Banden bei  $1892\text{ cm}^{-1}$ ,  $1933\text{ cm}^{-1}$  und  $1994\text{ cm}^{-1}$  aus. Im LIFDI-Massenspektrum ist der Molekülionenpeak von **58** bei  $m/z = 954.2$  zu sehen.

Auch Verbindung **58** hat ein Stereozentrum am trigonal-pyramidal umgebenen Sb-Atom und kristallisiert als Racemat in der Raumgruppe  $C2/c$ . Die Abbildung 45 zeigt das (*R*)-Konformer. Vergleicht man die Struktur von Verbindung **58** mit der von **55** und **57**, so zeigen sich die Verbindungen isostrukturell.

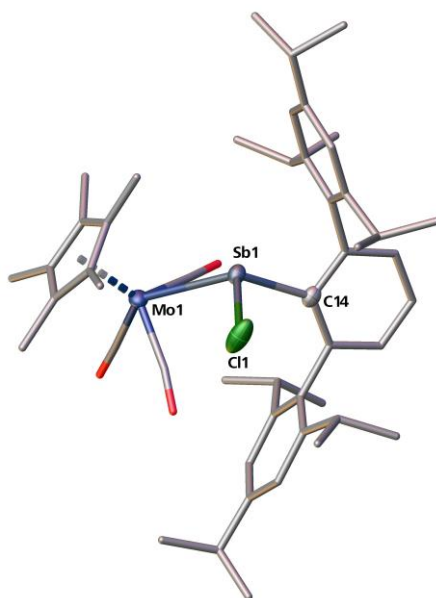


Abbildung 45: Molekülstruktur von **58** im Festkörper. CO-, Terphenyl- und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Reste sind als Stabmodell dargestellt, H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Mo1-Sb1 2.8529(4), Sb1-C14 2.207(3), Sb1-Cl1 2.3872(9), Mo1-Sb1-C14 117.0(1), C14-Sb1-Cl1 100.0(1), Mo1-Sb1-Cl1 104.0(1).

Um einen Einblick in die Reaktivität der Carbonylkomplexe **51**, **55**, **57**, **58** und genauere Kenntnis derer Oxidierbarkeit zu erlangen, wurde beispielhaft für die Verbindung **58** ein Cyclovoltammogramm aufgenommen. Das CV (Abbildung 46, links) zeigt drei Oxidationen bei 360 mV, 680 mV und 880 mV. Die ersten beiden Oxidationen weisen einen geringen reversiblen Charakter auf. Deshalb wurde die erste Oxidation bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten genauer betrachtet (Abbildung 46, rechts). Bei niedrigen Geschwindigkeiten von  $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  und  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  ist die Oxidation irreversibel. Ab  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  ist eine anodische Potentialfläche zu erkennen. Erhöht man auf  $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  und  $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  wird die Reaktion quasi-reversibel. Daraus lässt sich eine kurzzeitige Stabilität der oxidierten Spezies unter oxidativen Bedingungen ableiten.

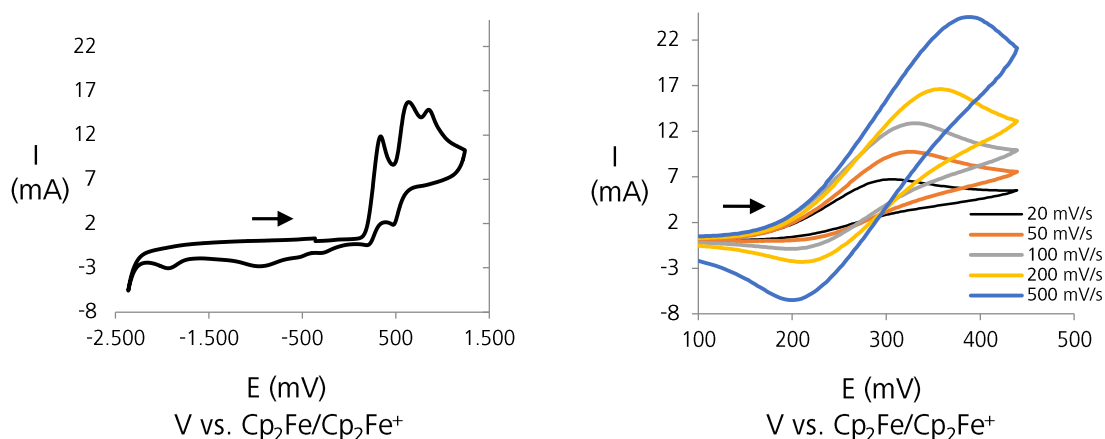


Abbildung 46: (links) Cyclovoltammogramm einer Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Sb}(\text{Cl})(2,6\text{-bis-(2,4,6-triisopropylphenyl)-C}_6\text{H}_3)]$  (**58**) in DME gegen Cp<sub>2</sub>Fe/ Cp<sub>2</sub>Fe<sup>+</sup> mit einer Aufnahmegeschwindigkeit von  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . (rechts) Ausschnitt der ersten Oxidation bei 300 mV mit verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten von 20 bis  $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Die Übergangsmetall-Carbonylkomplexe des Molybdäns (**55**, **57**, **58**) und des Wolframs (**51**) konnten sowohl mit Hydrido- (**50**) und Iodokomplexen (**54**) als auch durch die Umsetzung mit dem Metallat (**56**) gezielt dargestellt werden. Dabei ist die Ausbeute weniger von der Reaktionsführung abhängig, als durch die kinetische Hinderung der Liganden. Es bleibt festzuhalten, dass durch die Terphenylliganden die Komplexe besser abgeschirmt und die Löslichkeit erhöht wird. Dies führt im Umkehrschluss zu einer schlechteren kristallin isolierbaren Ausbeute bei den Verbindungen **57**, **58**.

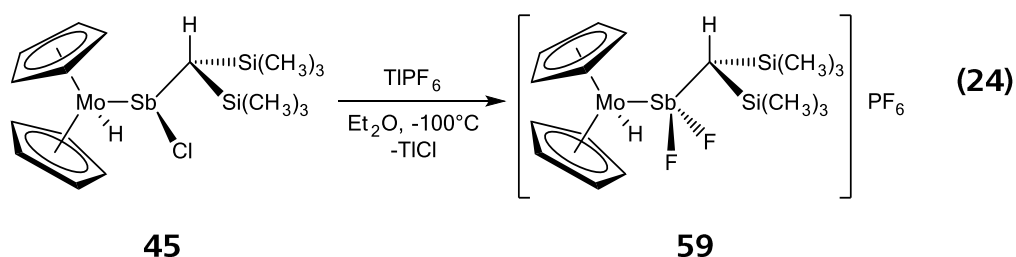
Die Verbindungen **51**, **55**, **57**, **58** stellen alternative Präkursoren für die Darstellung von terminalen Stibinidenkomplexen dar. Durch die Carbonylfunktionalität des Übergangsmetalls besteht die Möglichkeit, durch Photolyse den Komplex zu aktivieren

und nach einer Halogenidwanderung an das Übergangsmetall einen Stibinidenkomplex zu erhalten. Erste Versuche diesbezüglich als auch mit Trimethylamin-*N*-oxid, als Decarbonylierungsreagenz, zeigten bisher noch keine Ergebnisse. Eine Halogenidabspaltung aus diesen Komplexen ist im Gegensatz zu den Komplexen **45** und **46** erschwert.

### 6.1.6 Umsetzungen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{H})\text{Sb}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$ ( $\text{M} = \text{Mo}$ (**45**), $\text{W}$ (**46**))

Die Verbindungen **45** und **46** wurden bisher nur auf die Reaktivität gegenüber Basen untersucht. Das Reaktionsverhalten gegenüber Halogenidabstraktoren, als Teilschritt der Halogenwasserstoff-Eliminierung, stellt die Möglichkeit dar, dies genauer zu beleuchten und um zu verstehen, wie man zu einem terminalen Stibiniden gelangen kann. Umsetzungen der Verbindungen **45** und **46** mit Silber- oder Thalliumsalzen sind bisher in der Literatur nicht beschrieben.

Bei der Umsetzung von **45** mit  $\text{TIPF}_6$  bei  $-100^\circ\text{C}$  in Diethylether wurde die Bildung von gelben Kristallen der Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{H})\text{Sb}(\text{F}_2)\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]\text{PF}_6$  (**59**) und eines gelben Pulvers beobachtet, welches sich bei der Aufarbeitung rasch braun verfärbte und in den gängigen Lösungsmitteln unlöslich war. Die Verbindung **59** konnte nur in Form weniger Kristalle isoliert werden (Gleichung (24)). Verbindung **59** ist in kristallinem Zustand mäßig stabil und zersetzt sich langsam an Licht.



Verbindung **59** weist große strukturelle Ähnlichkeit zum Edukt **45** auf. Bei der Reaktion mit  $\text{TIPF}_6$  kam es zu einer Chloridabstraktion von **45** und der Bildung von  $\text{TlCl}$ . Das hierbei intermediär gebildete Stiboniumkation ist sehr reaktiv und abstrahiert zwei Fluoratome eines  $\text{PF}_6^-$ -Ions. Es ist bekannt, dass durch starke Lewis-Säuren, wie  $\text{SbF}_5$  oder auch Stiboniumkomplexe,  $\text{PF}_5$  als auch das Anion  $\text{PF}_6^-$  als Fluorid-Donoren dienen.

Dabei können ein beziehungsweise zwei Äquivalente Fluor übertragen werden.<sup>[3, 105]</sup> Eine H<sup>+</sup>-Eliminierung des Hydridliganden am Mo-Atom und eine erhöhte Bindungsordnung von Mo=Sb war nicht zu beobachten.

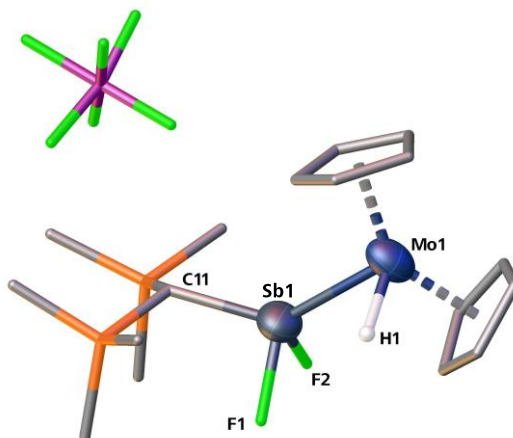
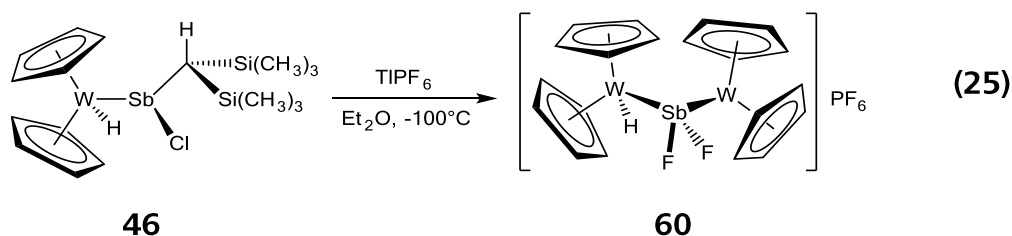


Abbildung 47: Molekülstruktur von **59** im Festkörper. ((H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CH-, ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)-Reste und das Anion PF<sub>6</sub> sind als Stabmodell dargestellt, C-gebundene H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo1-Sb1 2.594(1), Mo1-H1 1.77(12), Sb1-F1 1.895(7), Sb1-F2 1.925(7), Sb1-C11 2.099(9), Mo1-Sb1-C11 133.7(3), Mo1-Sb1-F1 113.1(3), Mo1-Sb1-F2 113.2(2), F1-Sb1-F2 86.7(6).

Die Struktur von **59** weist leicht vergrößerte thermische Ellipsoide, aufgrund der Fehlordnung aller Atome, auf. Dennoch konnte der Hydridligand aus der Differenzfourierkarte lokalisiert und verfeinert werden. Die Mo-Sb-Bindungslänge beträgt 2.594(1) Å und ist damit sowohl gegenüber der Summe ihrer kovalenten Radien ( $\Sigma_{\text{kov. R.}} = 2.83 \text{ Å}$ )<sup>[77]</sup>, als auch einer Mo-Sb-Einfachbindung (**40** 2.7564(5) Å, **45** 2.7466(2) Å, **55** 2.8685(2) Å) deutlich verkürzt. Die ist auf das Elektronendefizit am Sb-Atom zurückzuführen und stellt die kürzeste bekannte Mo-Sb-Bindung dar.

Bei der analogen Umsetzung von **46** mit TlPF<sub>6</sub> kommt es ebenfalls zu einer Abspaltung des Chlorid-Ions, jedoch wird auch der organische Rest (R = CH(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) abstrahiert und durch ein [ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>W]-Fragment (16 VE) ersetzt (Gleichung **(25)**).



Zusätzlich wurden formal zwei F-Atome von PF<sub>6</sub><sup>-</sup> abgespalten und addiert. Hieraus ergibt sich die Verbindung [ $(\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>W(H)Sb(F<sub>2</sub>)W( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>PF<sub>6</sub> (**60**). Verbindung **60** ist

## Ergebnisse und Diskussion

ein kationischer Sb-verbrückter Komplex mit zwei Bis-Cyclopentadienyl-Wolfram-Einheiten (16 VE, 17 VE). Die Verbindung **60** konnte nur in Form weniger oranger Kristalle erhalten werden und war bei Reproduktionen nicht mehr isolierbar. Das Edukt **46** oder andere Produkte waren aus der beschriebenen Reaktion (Gleichung (25)) nicht zu charakterisieren. Ein vergleichbares kationisches System  $[[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_2\text{Cr}]_2\text{Sb}(\text{bpy})]\text{PF}_6$  mit einem zweizähligen Bipyridinliganden anstelle der beiden Fluoratome konnte von *Bringewski et al.* synthetisiert werden.<sup>[106]</sup> Diese Verbindung ist in Lösung allerdings nicht stabil und zersetzt sich unter Abspaltung des Bipyridinliganden.

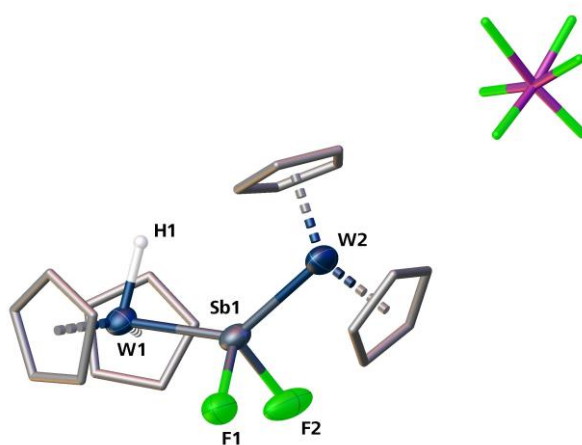


Abbildung 48: Molekülstruktur von **60** im Festkörper.  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Reste und das Anion  $\text{PF}_6$  sind als Stabmodell dargestellt, C-gebundene H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W1-Sb1 2.6782(7), W1-H1 1.67(11), W2-Sb1 2.6343(8), Sb1-F1 2.035(7), Sb1-F2 2.105(7), W1-Sb1-W2 135.43(3), W1-Sb1-F1 105.5(2), W1-Sb1-F2 106.2(2), F1-Sb1-F2 89.2(3), W2-Sb1-F1 104.9(2), W2-Sb1-F2 106.1(2).

Der W-Sb-Abstand ist bei der Bindung W1-Sb1 (2.6782(7) Å) um 4.4 pm länger als der der Bindung W2-Sb1 (2.6343(8) Å). Dieser Befund passt zur kristallographischen Lokalisierung des Hydridliganden am W1-Atom aus der Differenzfourierkarte. Das oxidierte Sb-Atom hat eine verzerrt tetraedrische Umgebung. Das Sb-Atom in **60** ist vierfach koordiniert, wobei die Sb-F-Abstände ( $\bar{\Delta}$  2.07 Å) im Vergleich zu **59** ( $\bar{\Delta}$  1.91 Å), (1-Ethyl-3-methylimidazolium) $\text{SbF}_6$  ( $\bar{\Delta}$  1.85 Å)<sup>[107]</sup>,  $[(\text{bpy})\text{SbF}_2]\text{OTf}$  ( $\bar{\Delta}$  1.94 Å)<sup>[108]</sup> oder einem Porphyrin-Sb(V)-Derivat (1.93 Å)<sup>[109]</sup> deutlich verlängert sind. Die Bindungssituation in Verbindung **60** wurde auch theoretisch betrachtet. In Abbildung 49 sind die Grenzorbitale der DFT-Berechnungen (BP86/def2-TZVP) dargestellt. Das HOMO (highest occupied molecular orbital) als auch das LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) befinden sich am W-Atom das keinen zusätzlichen Hydridliganden trägt (vgl. W2, Abbildung 48). Verbindung **60** besitzt ein ungepaartes Elektron und ist

paramagnetisch. Das SOMO (single occupied molecular orbital) des ungepaarten Elektrons liegt ebenfalls am W2-Atom.

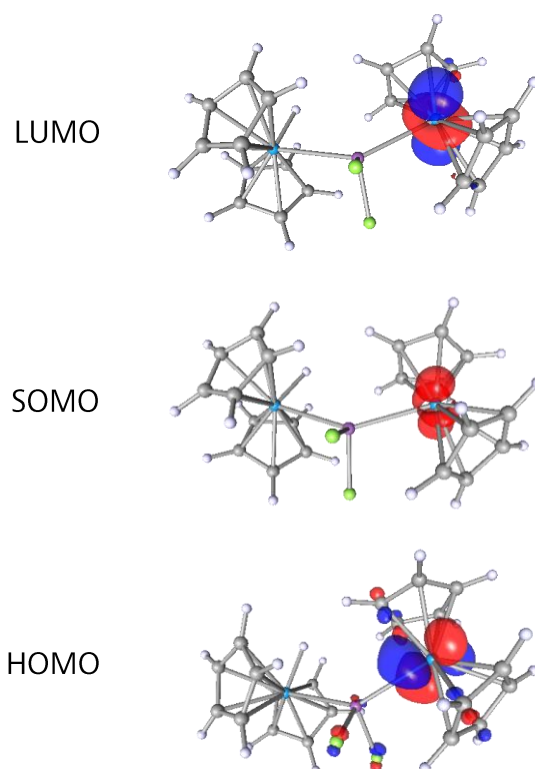


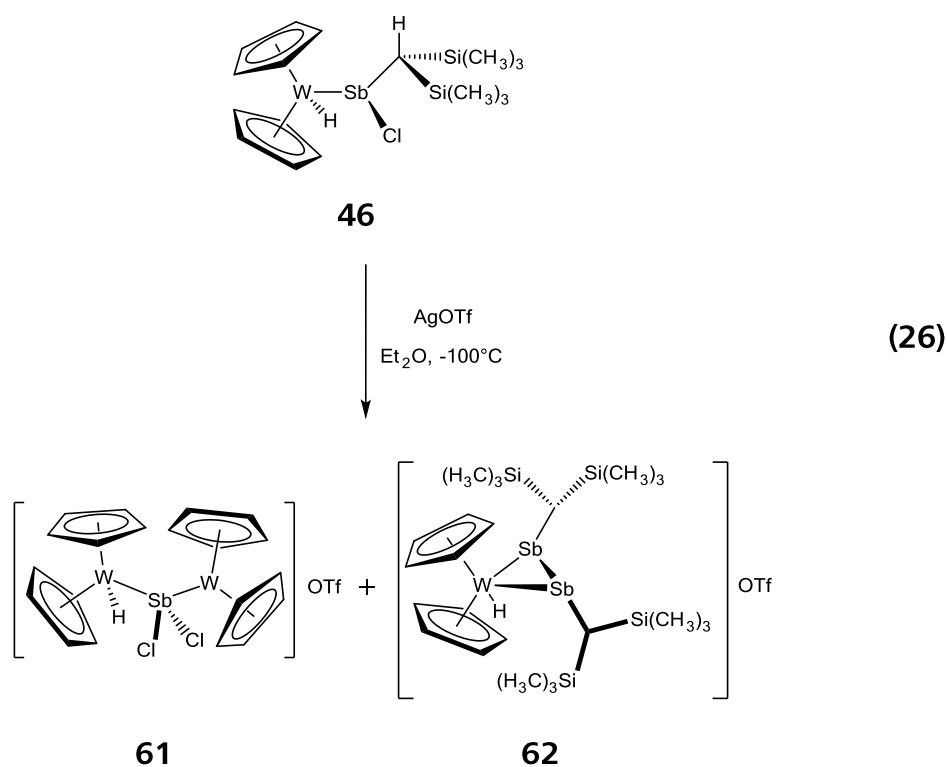
Abbildung 49: Ausgewählte Grenzorbitale von Verbindung **60**. Berechnet auf dem BP86/def2-TZVP Niveau.

Die natürliche Populationanalyse (NPA) von Verbindung **60** zeigt die partielle Ladungsverteilung im Molekül (Tabelle 6). Der größte Wert der positiven Ladung liegt auf dem Sb-Atom. Dies stützt die Annahme des Vorliegens eines Stiboniumkations in Verbindung **60**.

Tabelle 6: Berechnete Ladungsverteilung in **60**. NPA-Analyse der DFT-Rechnungen (BP86/def2-TZVP).

NPA-Ladung				
W1	Sb1	W2	F1	F2
0.13577	<b>1.72188</b>	0.44884	-0.68356	-0.68328

Die zu **60** analoge Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H})\text{Sb}(\text{Cl}_2)\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]\text{OTf}$  (**61**) konnte durch die Reaktion von **46** mit dem Oxidationsmittel AgOTf bei tiefen Temperaturen erhalten werden (Gleichung (**26**)). Nach der Filtration konnte aus der Mutterlauge durch eine Übersichtung mit *n*-Hexan die Verbindung **61** in Form kleiner oranger Kristalle erhalten werden.



Die Isolierung von **61** war aufgrund der geringen Menge der Kristalle nicht möglich. Es wurde durch die Abspaltung des Chlorid-Ions hier ebenfalls eine sehr reaktive Stiboniumspezies bildet, welche unter Ligandenaustausch ein zweites Metallfragment bindet und formal zwei Chlorliganden addiert. Die Abfangreaktionen und Isolierung etwaiger Zwischenprodukte mit TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy) oder 1,3-Butadien war nicht erfolgreich. Eine röntgenographische Untersuchung liefert die Kristallstruktur von Verbindung **61** (Abbildung 50). Wie in der isostrukturellen Verbindung **60** ist die W-Sb-Bindung in **61** für W1-Sb1 (2.7141(5) Å), im Gegensatz zu W2-Sb1 (2.6605(5) Å) um 5.4 pm verlängert. Die Sb-Cl-Bindungen von **61** (Ø 2.428 Å) entspricht einer Einfachbindung und liegt im gleichen Bereich wie die Sb-Cl-Abstände der zuvor diskutierten Verbindungen **40** (Ø 2.466 Å), **45** (2.4634(6) Å), **46** (2.4732(9) Å) und **51** (2.430(2) Å).

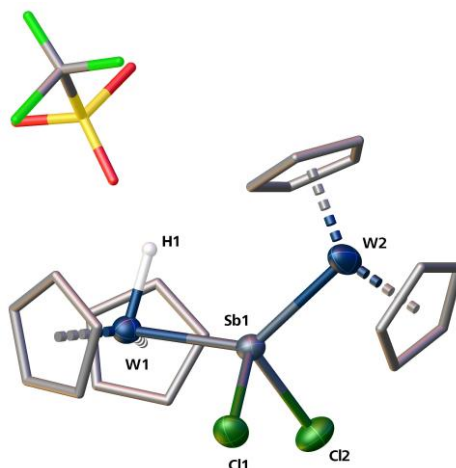


Abbildung 50: Molekülstruktur von **61** im Festkörper. ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)-Reste und das Anion OTf sind als Stabmodell dargestellt, C-gebundene H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W1-Sb1 2.7141(5), W1-H1 1.60(6), W2-Sb1 2.6605(5), Sb1-Cl1 2.427(2), Sb1-Cl2 2.429(2), W1-Sb1-W2 133.18(2), W1-Sb1-Cl1 106.60(4), W1-Sb1-Cl2 106.85(5), Cl1-Sb1-Cl2 90.25(6), W2-Sb1-Cl1 105.11(4), W2-Sb1-Cl2 106.53(5).

Zudem war die Bildung eines zweiten kristallinen Produkts (Gleichung **(26)**) zu beobachten. Die Verbindung  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H})[\eta^2\text{-SbCH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_2\}\text{OTf}$  (**62**) konnte aus der Mutterlauge in Form oranger Plättchen isoliert und charakterisiert werden. Verbindung **62** weist einen zentralen Dreiring aus zwei Sb-Atomen und einem W-Atom auf. Die Verbindung **62** kann als ein Distiben beschrieben werden, das side-on an ein  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}]^+$ -Fragment (16 VE) koordiniert. Die Sb-Atome sind trigonal-pyramidal von drei unterschiedlichen Substituenten und dem freien Elektronenpaar umgeben. **62** kristallisiert als racemisches Gemisch in (*R,R*)- und (*S,S*)-Konformation aus. Die *meso*-Form wird auf Grund der Abstoßung der Liganden und im Festkörper wegen Packungseffekten nicht beobachtet.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **62** zeigt das Signal des Hydridliganden bei -8.04 ppm (<sup>1</sup>J<sub>WH</sub> = 43 Hz), die Signale der vier nicht äquivalenten Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppen zwischen 0.16 ppm und 0.34 ppm (<sup>2</sup>J<sub>SiH</sub> = 6.3 Hz), der CH-Gruppe bei 0.49 ppm und 0.53 ppm (<sup>2</sup>J<sub>SiH</sub> = 7.4 Hz) und die beiden ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)-Gruppen bei 5.03 ppm und 5.24 ppm. Das EI-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak des Komplexes von **62** nach der Abspaltung eines H-Atoms bei *m/z* = 876.0 und weitere Fragmente nach Abspaltung eines (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Restes bei *m/z* = 717.0, beider (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Reste bei *m/z* = 575.9, und das Übergangsmetallfragment ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>W bei *m/z* = 314.0.

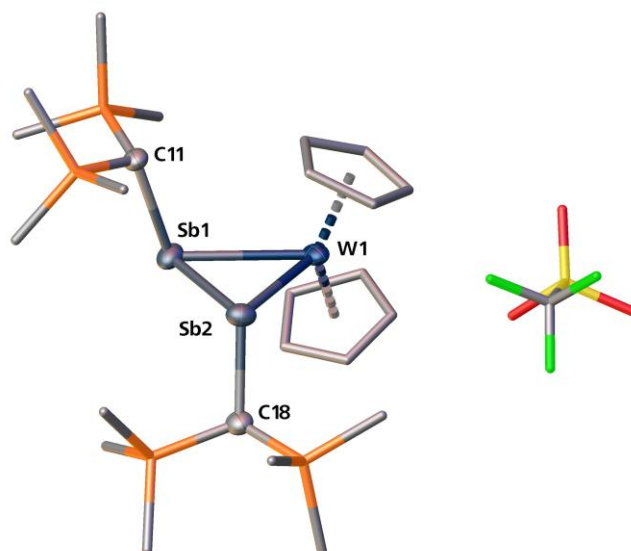
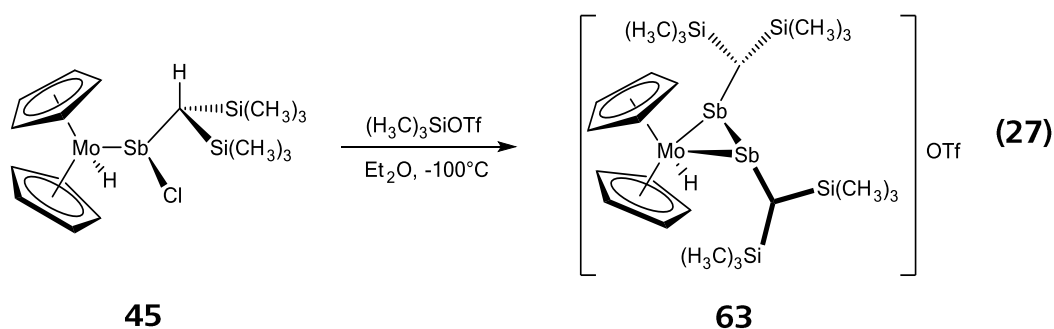


Abbildung 51: Molekülstruktur von **62** im Festkörper.  $((\text{H}_3\text{C})_3\text{Si})_2\text{CH}$ -,  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Reste und das Anion OTf sind als Stabmodell dargestellt, C-gebundene H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: W1-Sb1 2.912(1), W1-Sb2 2.904(1), Sb1-Sb2 2.785(1), Sb1-C11 2.20(1), Sb2-C18 2.19(1), Sb1-W1-Sb2 57.23(3), W1-Sb1-Sb2 61.24(3), W1-Sb2-Sb1 61.53(3), W1-Sb1-C11 108.3(3), W1-Sb2-C18 107.5(4), Sb2-Sb1-C11 105.1(4), Sb1-Sb2-C18 106.8(4), C11-Sb1-Sb2-C18 156.0(5).

Verbindung **62** konnte ebenfalls in der Reaktion von **46** mit TlOTf bei tiefen Temperaturen in kristalliner Ausbeute von 26% erhalten und charakterisiert werden. Die Struktur von **62** zeigt eine Sb-Sb-Bindungslänge von 2.785(1) Å. Diese liegt zwischen einer Sb-Sb-Einfach-, wie in **42** ( $\emptyset$  2.820 Å) oder in den Verbindungen **48** ( $\emptyset$  2.832 Å)<sup>[94b]</sup>, *cyclo*- $\{[(\text{CH}_3)_2\text{CHSi}]\text{Sb}\}_3\text{Fe}(\text{CO})_4$  ( $\emptyset$  2.866 Å)<sup>[84c]</sup>,  $\{[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CH}(\text{H})\text{Sb}-\text{Sb}(\text{H})(\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)\}$  (2.827(4) Å)<sup>[84d]</sup>,  $(\text{cAAC})_2\text{Sb}_2$  (2.813(1) Å)<sup>[24a]</sup> und  $\text{Ph}_2\text{SbSbPh}_2$  (2.837(1) Å)<sup>[96]</sup> und einer Sb=Sb-Doppelbindung in  $(2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Sb}_2$  (2.6558(5) Å)<sup>[84a]</sup>. Die Sb-Sb-Bindung in **62** ist gut vergleichbar mit den verlängerten Sb=Sb-Doppelbindungen in  $\{[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CHSb}\}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$  (2.774(1) Å)<sup>[88]</sup>,  $\{[(\text{CH}_3\text{Si})_2\text{CHSb}]_2\text{W}(\text{CO})_5\}$  (2.7413(9) Å)<sup>[84d]</sup> oder  $\{[(2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Sb}_2]\text{W}(\text{CO})_5\}$  (2.7358(6) Å)<sup>[84h]</sup>.

Die isostrukturelle Verbindung des Molybdäns konnte ebenfalls dargestellt werden. Dazu wurde die Verbindung **45** mit Trimethylsilyltriflat bei tiefen Temperaturen umgesetzt (Gleichung (27)), das als guter Chloridabstraktor bekannt ist. Dadurch kann ein reaktives Stiboniumderivat erhalten werden, welches in einer mehrstufigen Reaktion die Verbindung  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{H})[\eta^2\text{-SbCH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_2\}$ OTf (**63**), als Produkt der side-on Koordination eines Distibens an das 16 VE-Übergangsmetallfragment  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}]^+$ , bildet.



Aus der Reaktion konnte nach Aufreinigung die Verbindung **63** in einer Ausbeute von 8% erhalten werden.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist das Signal des hydridischen H-Atoms bei -6.57 ppm lokalisiert. Die Signale der  $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{CH}$ -Gruppen sind als vier Singulets zwischen 0.14 ppm und 0.33 ppm ( $^2J_{\text{SiH}} = 6.3$  Hz) und bei 0.47 ppm bzw. 0.66 ppm zu sehen. Die beiden ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )-Gruppen von **63** sind bei 4.97 ppm und 5.17 ppm und im Vergleich zu **62** leicht hochfeldverschoben. Das ESI-Massenspektrum von **63** zeigt ausschließlich Fragmente, wie z.B. bei  $m/z = 303.8$  das einem Fragment mit der Zusammensetzung  $[\text{MoSbC}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3]$  zugeordnet werden kann. Es konnte die strukturelle Charakterisierung durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Verbindung **63** kristallisiert ebenfalls als racemisches Gemisch in (*R, R*)- und (*S, S*)-Konformation. Die *meso*-Form wird wegen des räumlichen Anspruchs der verwendeten Liganden in Lösung und zusätzlichen Packungseffekten im Festkörper nicht beobachtet.

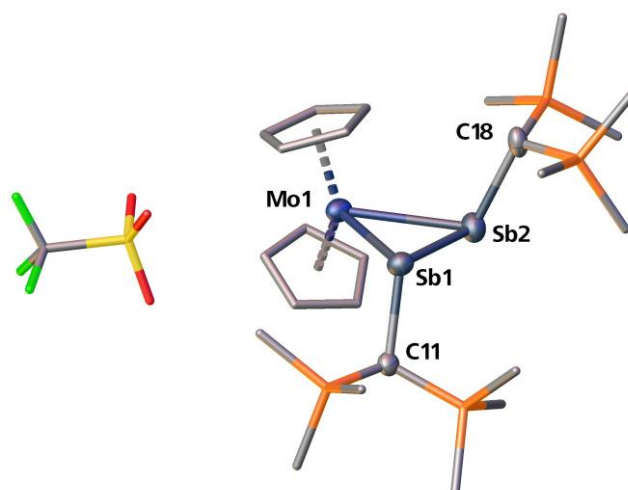


Abbildung 52: Molekülstruktur von **63** im Festkörper.  $((\text{H}_3\text{C})_3\text{Si})_2\text{CH}$ - ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )-Reste und das Anion OTf sind als Stabmodell dargestellt, C-gebundene H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo1-Sb1 2.9167(6), Mo1-Sb2 2.9381(6), Sb1-Sb2 2.7727(5), Sb1-C11 2.192(5), Sb2-C18 2.192(6), Sb1-Mo1-Sb2 56.53(1), Mo1-Sb1-Sb2 62.12(2), Mo1-Sb2-Sb1 61.34(1), Mo1-Sb1-C11 105.4(1), Mo1-Sb2-C18 110.5(2), Sb2-Sb1-C11 106.1(2), Sb1-Sb2-C18 104.8(2), C11-Sb1-Sb2-C18 -155.3(2).

Die Sb=Sb-Doppelbindung von **63** (2.7727(5) Å) ist leicht verlängert und ist aufgrund des kleineren Übergangsmetalls geringfügig kürzer als in Verbindung **62** (2.785(1) Å). Die Mo-Sb-Bindung von **63** ist mit  $\varnothing$  2.927 Å jedoch deutlich länger als die Summe ihrer kovalenten Radien (Mo, Sb  $\Sigma_{\text{kov. R.}} = 2.83$  Å)<sup>[77]</sup>. Ähnlich verhält es sich auch bei **62** ( $\varnothing$  2.908 Å) im Vergleich zu (W, Sb  $\Sigma_{\text{kov. R.}} = 2.84$  Å)<sup>[77]</sup>. Die Sb-Sb-Bindungslängen in den Verbindungen **62** und **63** liegen im Bereich bekannter side-on koordinierter Distibenkomplexe wie  $\{[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CHSb}\}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$  (2.774(1) Å)<sup>[88]</sup>,  $\{[(\text{CH}_3\text{Si})_2\text{CHSb}]_2\text{W}(\text{CO})_5\}$  (2.7413(9) Å)<sup>[84d]</sup> oder  $\{[2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Sb}\}_2\text{W}(\text{CO})_5$  (2.7358(6) Å)<sup>[84h]</sup>. Das Distiben hat eine *trans*-Konfiguration und koordiniert side-on an das Übergangsmetall (Mo = **63**, W = **62**). Hieraus ergibt sich eine Abweichung vom idealen Torsionswinkels ( $\neq 180^\circ$ ) des freien Distibens zu  $156.0(5)^\circ$  in **62** und  $155.3(2)^\circ$  in **63**.

Die Halogenwasserstoff-Eliminierung in ihre Teilschritte zu zerlegen konnte Licht in die komplizierten Reaktionsabläufe bringen und eine Reihe von Informationen liefern. So entsteht vermutlich durch die Abspaltung des Chlorid-Ions eine reaktive kationische Spezies. Diese ist in der Lage  $\text{PF}_6^-$  zu dehalogenieren und bildet formal durch Addition der Halogene ein Stiboniumkation in den Verbindungen **59**, **60** und **61**, welches beispielhaft für **60** durch DFT-Rechnungen bestätigt wurde. Die simultane Bildung der geladenen, koordinierten Distibenverbindungen **62** und **63** verläuft vermutlich ebenfalls über diese reaktive kationische Spezies. Als Intermediat käme hier auch ein terminales Stibiniden (R-Sb) in Frage. Eine abschließende Betrachtung aufgrund der postulierten Mechanismen ist nur im Rahmen der gezeigten Produkte möglich. Es ist festzustellen, dass die Schwierigkeiten bei der Isolierung und Charakterisierung von Verbindungen aus diesen Reaktionen auch mit der Vielfalt der gebildeten Produkte in Zusammenhang zu bringen ist, da die Reaktionen nicht selektiv ablaufen.

## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Allgemeiner Teil

#### 7.1.1 Arbeitsmethoden

Alle Arbeitsschritte wurden mit Standard-Schlenktechniken unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss an einer Stockapparatur unter Argon-Schutzgas oder in der Glove-Box unter Argon Atmosphäre durchgeführt. Das Schutzgas wurde von Sauerstoff- und Wasserspuren befreit, indem es in dieser Reihenfolge über einen BASF R 3-1 ( $\text{CuO/MgSiO}_3$ ) Katalysator und über Silica-Gel mit Indikator (orange) geleitet wurde.

Alle Lösungsmittel wurden vor der Verwendung entgast und in einer Atmosphäre aus trockenem, sauerstofffreiem Stickstoff über geeigneten Trocknungsmitteln destilliert. *N*-Pentan und *n*-Hexan wurden über Na/K-Legierung, Toluol über Natrium, THF und  $\text{Et}_2\text{O}$  über Na/Benzophenon,  $\text{CH}_3\text{CN}$  über  $\text{CaH}_2$  und Fluorbenzol über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  destilliert. Ab 2012 wurden die Lösungsmittel *n*-Pentan, *n*-Hexan, Toluol, THF,  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aus der Lösungsmittel-trocknungsanlage MB SPS-800 der Firma M. Braun entnommen und vor der Verwendung entgast. Die deuterierten Lösungsmittel  $\text{C}_6\text{D}_6$  und Toluol- $\text{d}_8$  für die NMR-Spektroskopie wurden über Kalium, THF- $\text{d}_8$  über Natrium destilliert und anschließend über ausgeheiztem Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt. Das Lösungsmittel  $\text{CD}_3\text{CN}$  wurde mehrfach entgast, über Molekularsieb (3 Å) getrocknet, welches zuvor im Vollvakuum bei 250°C getrocknet wurde, abdekantiert und aufbewahrt.

Kieselgur für die Verwendung von Filterfritten wurde bei 110°C im Trockenschrank gelagert und unmittelbar vor der Verwendung erneut im Vakuum durch Ausheizen bei 650°C von Feuchtigkeitsspuren befreit.

### 7.1.2 Ausgangsmaterialien

Die folgenden Verbindungen wurden gemäß ihren Literaturangaben dargestellt:  $\text{KC}_8$ <sup>[110]</sup>,  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{H}]\text{Cl}$  (**5a**)<sup>[64]</sup>,  $\text{NHC}^{\text{dipp}}$  (**6**)<sup>[50]</sup>,  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_2$  (**38**)<sup>[111]</sup>,  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2$  (**43**)<sup>[111]</sup>,  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$  (**50**)<sup>[111]</sup>,  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{CO})_3\text{I}$  (**54**)<sup>[111]</sup>,  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{CO})_3]$  (**56**)<sup>[111]</sup>;

Die folgenden Verbindungen wurden freundlicher Weise von Mitarbeitern zur Verfügung gestellt:  $\text{Cl}_2\text{SbCH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  (**44**)<sup>[94a]</sup> (Gabor Balazs),  $\text{NHC}^{\text{Me}}$  <sup>[57]</sup> (Andreas Stauber);

### 7.1.3 Charakterisierungsmethoden

Die NMR-Spektren wurden an den Geräten Avance 300 ( $^1\text{H}$ : 300.132 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 121.495 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 75.468 MHz,  $^{19}\text{F}$ : 282.404 MHz) und Avance 400 ( $^1\text{H}$ : 400.130 MHz,  $^{31}\text{P}$ : 161.976 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 100.613 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Es wurde – falls nicht anders angegeben – bei einer Temperatur von 300 K gemessen. Zur Referenzierung für die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurde Tetramethylsilan (TMS),  $\text{CFCl}_3$  bei  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren,  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  bei  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren und 85%ige Phosphorsäure für die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren als externer Standard verwendet. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  werden nach der  $\delta$ -Skala in *parts per million* (ppm), die Kopplungskonstanten  $J$  in Hertz (Hz) und die an der Kopplung beteiligten Kerne dabei als Indizes angegeben. Zur graphischen Darstellung sowie zur Auswertung der Spektren wurde das Programm TopSpin 3.1 verwendet.

Die Aufnahmen 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 (LIFDI). Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Simulation des Masse/Ladungs-Verhältnisses ( $m/z$ ) sowie des Isotopenmusters mit der im Internet frei verfügbaren Software Molecular Weight Calculator 6.49.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem VARIAN FTS-800 FT-IR-Spektrometer. Die Substanzen wurden dabei als KBr-Verreibungen in Form von Presslingen verwendet.

Zur Auswertung der IR-Spektren wurde die Software Digilab Resolutions 4.0.0.030 benutzt.

Cyclovoltammetrische Messungen wurden zusammen mit M.Sc. Eric Mädl durchgeführt. Für die Messungen diente THF bzw. DME als Lösungsmittel und Tetrabutyl-ammoniumhexafluorophosphat ( $n\text{-Bu}_4\text{N})(\text{PF}_6)$  ( $c = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) als Leitelektrolyt. Referenziert wurde jeweils in separaten Messungen mit Ferrocen als internen Standard. Als Elektroden dienten eine Platindisk-Elektrode, eine Silber-Draht-Elektrode und eine Platin-Draht-Elektrode. Die Messungen wurden unter Argonschutzatmosphäre durchgeführt.

#### 7.1.4 Quantenchemische Rechnungen

Die DFT-Rechnungen (Dichtefunktionaltheorie) wurden von Gábor Balázs (Universität Regensburg) mit dem Programmpaket Turbomole 6.4<sup>[112]</sup> (bzw. Orca<sup>[113]</sup> Reaktionsenergien für **38-42**) für die folgenden Verbindungen durchgeführt (das Funktional und der Basis Satz sind Klammern angegeben): **15a** (BP86<sup>[114]</sup>/def2-SVP<sup>[115]</sup>), **15b** (BP86/def2-SVP), **19a** (BP86/def2-SVP) und (B3LYP<sup>[114a, 116]</sup>/def2-SVP), **21** (B3LYP/def2-SVP), **25** (BP86/def2-SVP), **40** (B3LYP/def2-TZVP<sup>[115]</sup>), **41** (B3LYP/def2-TZVP), **42** (B3LYP/def2-TZVP), **60** (BP86/def2-TZVP).

## 7.2 Darstellung NHC-stabilsierter Derivate von P und As

### 7.2.1 Darstellung von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{OTf}$ (**8**)

Eine Lösung von  $\text{NHC}^{\text{dipp}}$  (**6**, 3 g, 7.73 mmol) in Fluorbenzol (30 mL) wird bei Raumtemperatur vorgelegt. Man gibt  $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{OTf}$  (1.81 mL,  $\rho = 1.23 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , 10 mmol) gelöst in Fluorbenzol (10 mL) zu. Die Mischung wird für 1 h gerührt. Es entsteht eine dickflüssige Suspension. Diese wird mit  $n$ -Hexan (50 mL) verdünnt und über eine G3-Filterfritte filtriert und viermal mit  $n$ -Hexan (20 mL) gewaschen. Anschließend trocknet man im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz. Die Verbindung **8** ist damit analytisch rein.

## Experimenteller Teil

Ausbeute	4.46 g (95%)
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	$\delta$ [ppm] = -0.15 [s, $^2J_{\text{SiH}} = 7.2$ Hz, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.20 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.37 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.42 [sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 4 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 7.51 [d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 4 H, meta aryl- <i>H</i> ], 7.71 [dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 2H, para aryl- <i>H</i> ], 7.93 [s, 2 H, im- $\text{CH}^{4,5}$ ].
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	$\delta$ [ppm] = -79.3 (OTf)
$^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	$\delta$ [ppm] = -79.3 (OTf)

### 7.2.2 Darstellung von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{PCl}_2]\text{OTf}$ (**9**)

Eine Lösung von  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{OTf}$  (**8**, 1.23 g, 2.00 mmol) in Fluorbenzol (50 mL) wird bei Raumtemperatur vorgelegt. Mit einer Pipette gibt man  $\text{PCl}_3$  (250  $\mu\text{L}$ ,  $\rho = 1.57$  g·mL $^{-1}$ , 2.8 mmol) langsam zu. Die Suspension wird für 18 h in ein Ultraschallbad (60°C, 35 kHz) gestellt. Es entsteht eine klare Lösung. Diese wird auf 20 mL eingengt. Mit *n*-Hexan (100 mL) fällt man Verbindung **9** als farblose Flocken aus. Der erhaltene Feststoff wird über eine G3-Filterfritte filtriert und zweimal mit *n*-Hexan (10 mL) gewaschen. Anschließend trocknet man im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz. Die Verbindung **9** ist damit rein. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse können aus Fluorbenzol umkristallisiert werden.

Ausbeute	1.05 g (89%; Lit. 98% <sup>[65]</sup> )
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	$\delta$ [ppm] = 1.21 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.31 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.36 [sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 4 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 7.51 [d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 4 H, meta aryl- <i>H</i> ], 7.73 [dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 2H, para aryl- <i>H</i> ], 8.18 [s, 2 H, im- $\text{CH}^{4,5}$ ].
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	$\delta$ [ppm] = 22.7 [s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 25.7 [s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 30.5 [s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 122.3 [quart, $^1J_{\text{CF}} = 319.7$ Hz, $\text{CF}_3$ ], 125.7 [s, im- $\text{C}^{4,5}$ ], 126.2 [s, <i>m</i> - aryl-C], 131.4 [s, <i>p</i> - aryl-C], 134.2 [s, <i>i</i> - aryl-C], 146.5 [s, <i>o</i> - aryl-C], 222.2 [s, N-C-N].

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	$\delta$ [ppm] = -78.1 (OTf)
$^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	$\delta$ [ppm] = -78.1 (OTf)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	$\delta$ [ppm] = 115.0 [s, 1 P, $\text{PCl}_2$ ]
$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	$\delta$ [ppm] = 115.0 [s, 1 P, $\text{PCl}_2$ ]

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur<sup>[65]</sup> überein.

### 7.2.3 Umsetzung von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{PCl}_2]\text{OTf}$ (**9**) mit $\text{KC}_8$

$\text{KC}_8$  (185 mg, 1.37 mmol) wird in THF (20 mL) bei Raumtemperatur gerührt. Zu dieser Suspension wird über eine Teflonkapillare eine Lösung von  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{PCl}_2]\text{OTf}$  (**9**, 300 mg, 0.47 mmol) in THF (20 mL) langsam zugegeben. Es tritt ein Farbwechsel von farblos nach dunkelbraun auf. Die Reaktion wird für 18 h gerührt. Die rote Reaktionslösung wird über eine Filterfritte mit Kieselgur filtriert und anschließend getrocknet. Aus einer konzentrierten Lösung in Toluol (10 mL) können drei Fraktionen von  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2$  (**3**) kristallisiert werden.

Ausbeute 104 mg (53%; Lit. 57%<sup>[15]</sup>)

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur<sup>[15]</sup> überein.

Der pulverige Niederschlag auf der Filterfritte wird mit Acetonitril (20 mL) extrahiert und anschließend mit *n*-Hexan (20 mL) gefällt. Der dunkelgrüne Feststoff  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2](\text{OTf})$  (**15a**) wird mit *n*-Hexan (10 mL) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Einkristalle können aus einer konzentrierten Acetonitril-Lösung gewonnen werden.

Ausbeute 46 mg (20%)

### 7.2.4 Darstellung von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{AsCl}_2]\text{OTf}$ (**10**)

Eine Lösung von  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{OTf}$  (**8**, 1.97 g, 3.22 mmol) in Fluorbenzol (50 mL) wird bei Raumtemperatur vorgelegt. Mit einer Pipette gibt man  $\text{AsCl}_3$  (325  $\mu\text{L}$ ,  $\rho = 2.16 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , 3.9 mmol) kontrolliert zu. Die Suspension wird für 18 h in ein Ultraschallbad (60°C, 35 kHz) gestellt. Es entsteht eine klare Lösung. Diese wird auf 20 mL eingengt. Mit *n*-Hexan (100 mL) fällt man Verbindung **10** als farblose Flocken aus. Der erhaltene Feststoff wird über eine G3-Filterfritte filtriert und zweimal mit

## Experimenteller Teil

*n*-Hexan (10 mL) gewaschen. Anschließend trocknet man im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz. Die Verbindung **10** ist damit rein. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse können aus Acetonitril umkristallisiert werden.

Ausbeute	1.8 g (82%)
<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>3</sub> CN)	δ [ppm] = 1.15 [d, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 12 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 1.32 [d, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 12 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 2.37 [sept, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 4 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 7.46 [d, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 4 H, meta aryl-H], 7.66 [dd, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 2H, para aryl-H], 7.88 [s, 2 H, im-CH <sup>4,5</sup> ].
<sup>13</sup> C-NMR (CD <sub>3</sub> CN)	δ [ppm] = 22.8 [s, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 25.9 [s, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 30.3 [s, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 122.3 [quart, <sup>1</sup> J <sub>CF</sub> = 319.7 Hz, CF <sub>3</sub> ], 126.1 [s, <i>p</i> - aryl-C], 130.3 [s, <i>i</i> - aryl-C], 130.7 [s, im-C <sup>4,5</sup> ], 134.1 [s, <i>m</i> - aryl-C], 146.8 [s, <i>o</i> - aryl-C], 149.0 [d, N-C-N].
<sup>19</sup> F{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>3</sub> CN)	δ [ppm] = -78.0 (OTf)
<sup>19</sup> F-NMR (CD <sub>3</sub> CN)	δ [ppm] = -78.0 (OTf)

### 7.2.5 Darstellung von [(NHC<sup>dipp</sup>)SbCl<sub>2</sub>]OTf (**11**)

Eine Lösung von [(NHC<sup>dipp</sup>)Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]OTf (**8**, 825 mg, 1.35 mmol) in Fluorbenzol (30 mL) wird bei Raumtemperatur vorgelegt. Mit einer Pipette gibt man eine Lösung von SbCl<sub>3</sub> (315 mg, 1.38 mmol) in Fluorbenzol (10 mL) langsam zu. Die Suspension wird für 18 h in ein Ultraschallbad (60°C, 35 kHz) gestellt. Es entsteht eine klare Lösung. Diese wird auf 20 mL eingengt. Mit *n*-Hexan (100 mL) fällt man Verbindung **11** als farblose Flocken aus. Der erhaltene Feststoff wird über eine G3-Filterfritte filtriert und zweimal mit *n*-Hexan (10 mL) gewaschen. Anschließend trocknet man im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz. Die Verbindung **11** ist damit rein.

Ausbeute	705 mg (72%)
<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>3</sub> CN)	δ [ppm] = 1.15 [d, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 12 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 1.35 [d, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 12 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 2.62 [sept, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 4 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 7.47 [d, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 4 H,

	meta aryl- <i>H</i> ], 7.68 [dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 2H, para aryl- <i>H</i> ], 7.92 [s, 2 H, im- $\text{CH}^{4,5}$ ].
$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	$\delta$ [ppm] = 22.8 [s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 26.3 [s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 30.0 [s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 122.3 [quart, $^1J_{\text{CF}} = 319.7$ Hz, $\text{CF}_3$ ] 125.8 [s, <i>p</i> - aryl-C], 129.8 [s, im- $\text{C}^{4,5}$ ], 131.7 [s, <i>i</i> - aryl-C], 133.5 [s, <i>m</i> - aryl-C], 147.1 [s, <i>o</i> - aryl-C], 162.9 [d, N-C-N].
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	$\delta$ [ppm] = -78.1 (OTf)
$^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	$\delta$ [ppm] = -78.1 (OTf)

### 7.2.6 Darstellung von [(NHC<sup>dipp</sup>)BiCl<sub>2</sub>]OTf (**12**)

Eine Lösung von [(NHC<sup>dipp</sup>)Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]OTf (**8**, 610 mg, 1.00 mmol) in Fluorbenzol (30 mL) wird bei Raumtemperatur vorgelegt. Man gibt BiCl<sub>3</sub> (250  $\mu\text{L}$ ,  $\rho = 1.57$  g·mL<sup>-1</sup>, 2.8 mmol) gelöst in Fluorbenzol (5 mL) zu. Die Suspension wird für 18 h in ein Ultraschallbad (60°C, 35 kHz) gestellt. Es entsteht eine leicht trübe Lösung. Diese wird auf 15 mL eingeeengt und mit *n*-Hexan (50 mL) fällt man Verbindung **12** als farblose Flocken aus. Der erhaltene Feststoff wird über eine G3-Filterfritte filtriert und zweimal mit *n*-Hexan (10 mL) gewaschen. Anschließend trocknet man im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz.

Ausbeute	495 mg (61%)
$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	$\delta$ [ppm] = 1.20 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.32 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.46 [sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 4 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 7.50 [d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 4 H, meta aryl- <i>H</i> ], 7.72 [dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 2H, para aryl- <i>H</i> ], 8.10 [s, 2 H, im- $\text{CH}^{4,5}$ ].
$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	$\delta$ [ppm] = 22.3 [s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 26.2 [s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 30.0 [s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 122.3 [quart, $^1J_{\text{CF}} = 319.7$ Hz, $\text{CF}_3$ ] 125.8 [s, <i>p</i> - aryl-C], 129.7 [s, im- $\text{C}^{4,5}$ ], 132.8 [s, <i>i</i> - aryl-C], 133.4 [s, <i>m</i> - aryl-C], 146.5 [s, <i>o</i> - aryl-C], 153.4 [d, N-C-N].
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	$\delta$ [ppm] = -78.1 (OTf)
$^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	$\delta$ [ppm] = -78.1 (OTf)

### 7.2.7 Darstellung von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2]\text{OTf}$ (**15a**)

Man legt eine Lösung von  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2$  (**3**, 84 mg, 0.1 mmol) in THF (15 mL) bei Raumtemperatur vor. Über eine Teflonkapillare wird eine Lösung von AgOTf (26 mg, 0.1 mmol) in THF (5 mL) zugegeben. Es tritt ein Farbwechsel von rot nach dunkelgrün auf. Die Reaktion wird für 4 h gerührt und vervollständigt. Es wird über eine G3-Filterfritte mit Kieselgur filtriert. Der pulverige Niederschlag wird mit Acetonitril (20 mL) extrahiert und anschließend mit *n*-Hexan (20 mL) gefällt. Der dunkelgrüne Feststoff wird mit *n*-Hexan (10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Einkristalle können aus einer Übersichtung einer Lösung in Acetonitril mit *n*-Hexan erhalten werden.

Ausbeute 55 mg (56%)

### 7.2.8 Darstellung von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (**15b**)

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (84 mg, 0.25 mmol) wird in Toluol (15 mL) gelöst und langsam über Teflonkapillare zu einer Lösung von  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2$  (**3**, 206 mg, 0.24 mmol) in Toluol (15 mL) bei -30 °C gegeben. Es tritt ein Farbwechsel von tief rot nach dunkelgrün auf. Die Reaktion wird für 18 h gerührt und vervollständigt. Die klare Reaktionslösung wird abdekantiert und verworfen. Der dunkelgrüne Feststoff wird mit *n*-Hexan (10 mL) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Einkristalle können aus einer konzentrierten Acetonitril-Lösung gewonnen werden.

Ausbeute 170 mg (70%)

ESI-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )  $m/z$  [%] = 389.3  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{H}^+$  [100%], 838.6  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2^+$  [2%]; 170.8  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$  [100%].

IR (KBr)  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1887  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$

Elementaranalyse für  $\text{C}_{58}\text{H}_{72}\text{CoN}_4\text{O}_4\text{P}_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2$  (1177  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ):  
 berechnet C 61.07, H 6.49, N 4.75  
 gefunden: C 60.24, H 6.77, N 4.93

### 7.2.9 Darstellung von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2\text{H}]\text{BEt}_4$ (**18b**)

Eine Lösung von  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2$  (**3**, 42 mg, 0.05 mmol) in Toluol (10 mL) wird bei  $-40^\circ\text{C}$  vorgelegt. Es wird eine Lösung von  $\text{LiHBEt}_3$  (0.2 mL,  $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 0.20 mmol) zu getropft. Die Lösung bleibt tief rot. Die Reaktionslösung wird über 20 Stunden langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Es hat sich eine gelbe Lösung über einem orangen Niederschlag gebildet. Der Niederschlag wird über eine G3-Filterfritte abfiltriert. Im Anschluss wird mit *n*-Hexan (15 mL) gewaschen und im Vakuum restliches Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird in THF (5 mL) gelöst und mit *n*-Hexan überschichtet. Es kristallisieren wenige kleine orange Kristalle von Verbindung **18b** aus.

Ausbeute	35 mg (72%)
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	$\delta$ [ppm] = -0.20 [qq, $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$ , $^2J_{\text{BH}} = 4.2 \text{ Hz}$ , 8 H, $\text{B}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ ], 0.63 [tq, $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$ , $^3J_{\text{BH}} = 2.9 \text{ Hz}$ , 12 H, $\text{B}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ ], 0.81 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ , 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 0.92 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ , 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 0.99 – 1.05 [m, 30 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.02 [sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ , 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.14 [sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ , 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.44 [sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ , 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.56 [sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ , 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 3.54 [dd, $^1J_{\text{PH}} = 205.5 \text{ Hz}$ , $^2J_{\text{PH}} = 11.0 \text{ Hz}$ , 1 H, <i>PH</i> ], 6.96 [s, 2 H, im- $\text{CH}^{4,5}$ ], 7.11 – 7.34 [m, 8 H, <i>m</i> - aryl- <i>H</i> ], 7.39 [dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$ , 2H, <i>p</i> - aryl- <i>H</i> ], 7.51 [dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$ , 2H, <i>p</i> -aryl- <i>H</i> ], 7.58 [s, 2 H, im- $\text{CH}^{4,5}$ ].
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	$\delta$ [ppm] = -102.0 [d, $^1J_{\text{PP}} = 236.6 \text{ Hz}$ , ( <i>PH</i> ) <i>P</i> ], -110.8 [d, $^1J_{\text{PP}} = 236.6 \text{ Hz}$ , ( <i>PH</i> ) <i>P</i> ].
$^{31}\text{P}$ NMR- $(\text{CD}_3\text{CN})$	$\delta$ [ppm] = -102.0 [d, $^1J_{\text{PP}} = 236.6 \text{ Hz}$ , $^1J_{\text{PH}} = 205.5 \text{ Hz}$ , ( <i>PH</i> ) <i>P</i> ], -110.8 [d, $^1J_{\text{PP}} = 236.6 \text{ Hz}$ , $^2J_{\text{PH}} = 11.0 \text{ Hz}$ , ( <i>PH</i> ) <i>P</i> ].
ESI-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )	$m/z$ [%] = 839.7 $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2\text{H}^+$ [100%], 127.0 $\text{BEt}_4^-$ [2%], 148.8 OTf [63%].

### 7.2.10 Darstellung von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2]\text{OTf}$ (**19a**)

Bei  $-100^\circ\text{C}$  wird eine Lösung von  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2$  (**4**, 985 mg, 1.06 mmol) in THF (15 mL) vorgelegt und gerührt. Zur Lösung gibt man AgOTf (273 mg, 1.06 mmol) in 10 mL THF mittels einer Teflonkapillare langsam zu und lässt die Reaktionsmischung binnen 18 h auf Raumtemperatur kommen. Die Reaktionsmischung färbt sich dunkel grün. Es wird über ausgeheiztes Kieselgur filtriert, um das ausgefallene Ag(0) abzutrennen. Der Rückstand wird einmal kalt ( $-30^\circ\text{C}$ ) mit THF (10 mL) und einmal mit *n*-Hexan (10 mL) gewaschen und anschließend getrocknet. Verbindung **19a** ist rein und kann für die Zucht von Einkristallen aus einer konzentrierten THF-Lösung umkristallisiert werden.

Ausbeute	941 mg (82%)
ESI-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )	$m/z$ [%] = 389.3 ( $\text{NHC}^{\text{dipp}}\text{H}^+$ [100%], 926.6 ( $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2^{+}$ [3%].

### 7.2.11 Darstellung von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (**19b**)

Zu einer Lösung von  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2$  (**4**, 110 mg, 0.11 mmol) in Toluol (15 mL) wird eine Lösung von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (40 mg, 0.12 mmol) in Toluol (10 mL) zugetropft und 20 Minuten gerührt um die Reaktion zu vervollständigen. Im Anschluss wird der grüne Niederschlag abfiltriert, mit *n*-Hexan (10 mL) gewaschen und getrocknet. Mit THF (10 mL) löst man den Niederschlag als eine grüne Lösung auf. Aus der auf 5 mL eingeeengten Lösung fallen dunkelgrüne Kristalle von Verbindung **19b** aus.

Ausbeute	100 mg (84%)
ESI-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )	$m/z$ [%] = 389.3 ( $\text{NHC}^{\text{dipp}}\text{H}^+$ [100%], 926.6 ( $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2^{+}$ [37%]; 142.8 $\text{Co}(\text{CO})_3^-$ [100%], 170.8 $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ [90%].
IR (KBr)	$\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1887 [ $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ ]

### 7.2.12 Darstellung von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2](\text{OTf})_2$ (**21**)

Bei Raumtemperatur wird eine Lösung von  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2$  (**4**, 950 mg, 1.03 mmol) in THF (15 mL) vorgelegt und gerührt. Zur Lösung gibt man AgOTf (560 mg, 2.19 mmol) in THF (10 mL) mittels einer Teflonkapillare langsam zu. Die Reaktionsmischung färbt sich augenblicklich dunkel grün und nimmt nach 18 h eine graue Färbung an. Es wird über

ausgeheiztes Kieselgur filtriert, um das ausgefallene Ag(0) abzutrennen. Der Rückstand wird einmal mit THF (10 mL) gewaschen und anschließend getrocknet. Jetzt extrahiert man dreimal mit 10 mL Acetonitril eine gelbe Lösung von Verbindung **21**. Verbindung **21** kristallisiert aus der auf 5 mL eingengten Mutterlauge aus. Nach Abdekantieren und erneutem Einengen der Mutterlauge kann eine zweite Fraktion von **21** gewonnen werden.

Ausbeute	630 mg (50%)
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	$\delta$ [ppm] = 0.87 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 24 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.12 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 24 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.15 [sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 8 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 7.35 [d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 4 H, meta aryl- <i>H</i> ], 7.58 [dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2H, para aryl- <i>H</i> ], 8.28 [s, 2 H, im- $\text{CH}^{4,5}$ ].
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	$\delta$ [ppm] = -79.35 (OTf)
ESI-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )	$m/z$ [%] = 463.3 ( $\text{NHC}^{\text{dipp}}\text{P}_2\text{As}_2^{2+}$ [100%]; 148.9 OTf [100%]
Elementaranalyse	für $\text{C}_{56}\text{H}_{72}\text{As}_2\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$ ( $1224 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): berechnet C 54.90, H 5.92, N 4.57 gefunden: C 54.37, H 5.69, N 4.63

### 7.2.13 Darstellung von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2\text{H}_2](\text{BF}_4)_2$ (**23**)

Eine Lösung von  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2$  (**3**, 113 mg, 0.13 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (20 mL) wird bei Raumtemperatur vorgelegt. Es wird eine ätherische Lösung von  $\text{HBF}_4$  (20  $\mu\text{L}$ , 0.13 mmol) zugegeben. Es tritt eine sofortige Farbänderung von tief rot nach beige ein und die Reaktionsmischung trübt sich. Es wird für 60 Minuten gerührt und im Anschluss das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Acetonitril (15 mL) gelöst, filtriert und wieder auf 5 mL eingengt. Aus der Mutterlauge kristallisieren farblose Kristalle von Verbindung **23** aus.

Ausbeute	35 mg (27%)
$^1\text{H NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	$\delta$ [ppm] = 0.91 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.00 – 1.08 [m, 42 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.05 [sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz,

	4 H, $CH(CH_3)_2$ ], 1.90 [br m, 4 H, $CH(CH_3)_2$ ], 3.40 [m, $^1J_{PP} = 75.0$ Hz, $^1J_{PH} = 221.5$ Hz, $^2J_{PH} = 9.5$ Hz, $^3J_{HH} = 15.0$ Hz, 2 H, <i>meso-PH</i> ], 4.10 [m, $^1J_{PP} = 229.5$ Hz, $^1J_{PH} = 224.0$ Hz, $^2J_{PH} = 10.0$ Hz, $^3J_{HH} = 13.0$ Hz, 2 H, <i>D,L-PH</i> ], 7.38 [m, 8 H, <i>m-aryl-H</i> ], 7.70 [dd, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, 2H, <i>p-aryl-H</i> ], 8.00 [s, 2 H, im- $CH^{4,5}$ ], 8.02 [s, 2 H, im- $CH^{4,5}$ ].
$^{13}C$ NMR ( $CD_3CN$ )	$\delta$ [ppm] = 22.8 [ $CH(CH_3)_2$ ], 22.9 [ $CH(CH_3)_2$ ], 23.1 [ $CH(CH_3)_2$ ], 23.2 [ $CH(CH_3)_2$ ], 25.3 [ $CH(CH_3)_2$ ], 25.5 [ $CH(CH_3)_2$ ], 25.8 [ $CH(CH_3)_2$ ], 25.9 [ $CH(CH_3)_2$ ], 30.1 [ $CH(CH_3)_2$ ], 30.2 [ $CH(CH_3)_2$ ], 126.7 [s, <i>m-aryl-C</i> ], 127.1 [s, <i>m-aryl-C</i> ], 131.3 [s, im- $CH^{4,5}$ ], 131.5 [s, im- $CH^{4,5}$ ], 134.6 [s, <i>p-aryl-C</i> ], 146.0 [s, N-C-N].
$^{19}F\{^1H\}$ NMR ( $CD_3CN$ )	$\delta$ [ppm] = -150.5 [s, $BF_4$ ].
$^{19}F$ NMR ( $CD_3CN$ )	$\delta$ [ppm] = -150.5 [s, $BF_4$ ].
$^{31}P\{^1H\}$ NMR ( $CD_3CN$ )	$\delta$ [ppm] = -127.1 [s, <i>PH</i> ], -137.9 [s, <i>PH</i> ].
$^{31}P$ NMR ( $CD_3CN$ )	$\delta$ [ppm] = -127.1 [m, $^1J_{PP} = 229.5$ Hz, $^1J_{PH} = 224.0$ Hz, $^2J_{PH} = 10.0$ Hz, $^3J_{HH} = 13.0$ Hz, <i>D,L-PH</i> ], -137.9 [m, $^1J_{PP} = 75.0$ Hz, $^1J_{PH} = 221.5$ Hz, $^2J_{PH} = 9.5$ Hz, $^3J_{HH} = 15.0$ Hz, <i>meso-PH</i> ].
ESI-MS ( $CH_3CN$ )	$m/z$ [%] = 420.4 ( $(NHC^{dipp})_2P_2H_2^{2+}$ [100%], 839.6 ( $(NHC^{dipp})_2P_2H^+$ [60%]; 86.7 $BF_4^-$ [100%]
Raman	$\nu$ [ $cm^{-1}$ ] = 2322, 2342.
Elementaranalyse	für $C_{36}H_{74}N_4P_2B_2F_8$ (1014 $g \cdot mol^{-1}$ ): berechnet C 63.92, H 7.35, N 5.52 gefunden: C 63.28, H 7.24, N 5.64

### 7.2.14 Darstellung von $[(NHC^{dipp})_2P_2(BH_3)_2]$ (**25**)

Eine Lösung von  $(NHC^{dipp})_2P_2$  (**3**, 147 mg, 0.18 mmol) wird in Toluol (15 mL) vorgelegt. Mit einer Pipette wird  $BH_3 \cdot thf$  (0.79 mL,  $c = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ , 0.79 mmol) zur Lösung getropft und für 36 h bei Raumtemperatur gerührt. Es tritt ein Farbwechsel von tiefrot nach gelb-

orange auf und ein gelber Feststoff fällt aus. Das gelbe Pulver wird abfiltriert und mit *n*-Hexan (10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das erhaltene Pulver wird in THF (5 mL) gelöst und von Unlöslichen abfiltriert. Nach dem Einengen auf 2-3 mL kann aus der Mutterlauge Verbindung **25** kristallin gewonnen werden. Löst man das getrocknete Rohprodukt in Acetonitril, so kann die literaturbekannte Verbindung **26**<sup>[32]</sup> kristallisiert werden.

Ausbeute	41 mg (29%)
<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	δ [ppm] = 0.73 – 1.52 [sehr breit, 48 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 2.30 – 2.90 [sehr breit, 4 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 2.92 – 3.50 [sehr breit, 4 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 6.85 – 7.63 [sehr breit, 16 H, aryl-H, im-CH <sup>4,5</sup> ].
<sup>11</sup> B{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	δ [ppm] = -31.2 [br s, 2 B, PBH <sub>3</sub> , ω <sub>1/2</sub> = 549 Hz]
<sup>11</sup> B-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	δ [ppm] = -31.2 [br s, 2 B, PBH <sub>3</sub> , ω <sub>1/2</sub> = 549 Hz]
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	δ [ppm] = -28.1 [br s, 2 P, PBH <sub>3</sub> , ω <sub>1/2</sub> = 70 Hz]
<sup>31</sup> P-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	δ [ppm] = -28.1 [br s, 2 P, PBH <sub>3</sub> , ω <sub>1/2</sub> = 68 Hz]
EI-MS (Toluol)	m/z [%] = 838.6 (NHC <sup>dipp</sup> ) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> [100%], 852.6 (NHC <sup>dipp</sup> ) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> BH <sub>3</sub> [4%], 866.6 (NHC <sup>dipp</sup> ) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> (BH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [Spuren].

### 7.2.15 Darstellung von [(NHC<sup>dipp</sup>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>(μ-BH<sub>2</sub>)]B<sub>2</sub>H<sub>7</sub> (**27**)

Eine Lösung von (NHC<sup>dipp</sup>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (**4**, 98 mg, 0.11 mmol) wird in Toluol (15 mL) vorgelegt. Mit einer Pipette wird BH<sub>3</sub>·thf (0.42 mL, c = 1 mol·L<sup>-1</sup>, 0.42 mmol) zur Lösung getropft und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Es tritt ein Farbwechsel von tiefrot nach gold-gelb auf und ein gelber Feststoff fällt aus. Das gelbe Pulver wird abfiltriert und mit *n*-Hexan (10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das erhaltene Pulver wird in THF (5 mL) gelöst und von Unlöslichen abfiltriert. Nach dem Einengen auf 2-3 mL kann aus der Mutterlauge durch Fällung mit *n*-Hexan ein Produktgemisch mit Verbindung **27** pulverförmig gewonnen werden.

## Experimenteller Teil

Ausbeute	30 mg (~30%; bestimmt aus $^1\text{H-NMR}$ )
$^1\text{H-NMR}$ (THF- $d_8$ )	$\delta$ [ppm] = 1.04 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.12 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.16 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.25 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.22 [sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 4 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.31 [sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 4 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.88 [br s, 2 H, $\text{BH}_2$ ], 7.22 [s, 2 H, im- $\text{CH}^{4,5}$ ], 7.27 [d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 4 H, <i>m</i> -aryl- <i>H</i> ], 7.30 [d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 4 H, <i>m</i> -aryl- <i>H</i> ], 7.49 [t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 4 H, <i>p</i> -aryl- <i>H</i> ], 7.64 [s, 4 H, im- $\text{CH}^{4,5}$ ].
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- $d_8$ )	$\delta$ [ppm] = -20.7 [br s, 2 B, $\text{BH}_2$ , $\omega_{1/2} = 514$ Hz], -24.7 [s, $\text{B}_2\text{H}_7^-$ ].
$^{11}\text{B}$ -NMR (THF- $d_8$ )	$\delta$ [ppm] = -20.7 [br s, 2 B, $\text{BH}_2$ , $\omega_{1/2} = 514$ Hz], -24.7 [q, $^1J_{\text{BH}} = 109$ Hz, $\text{B}_2\text{H}_7^-$ ].
ESI-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )	$m/z$ [%] = 927.5 ( $\text{NHC}^{\text{dipp}}\text{P}_2\text{As}_2\text{H}$ [3%], 939.6 ( $\text{NHC}^{\text{dipp}}\text{P}_2\text{As}_2\text{BH}_2$ [100%].

### 7.2.16 Darstellung von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2\text{CH}_3]\text{I}$ (**29**)

Zu einer auf  $-100^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2$  (**3**, 100 mg, 0.12 mmol) in Toluol (10 mL) wird Iodmethan (30  $\mu\text{L}$ ,  $\rho = 2.27$  g·mL $^{-1}$ , 0.48 mmol) zu getropft. Innerhalb von fünf Minuten tritt ein Farbwechsel von dunkelrot über gelb nach orange auf, hierbei trübt sich die Reaktionsmischung. Es wird zur Vervollständigung 18 h gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird die farblose Lösung abdekantiert, mit Toluol (10 mL) und *n*-Hexan (10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Verbindung **29** ist rein. Aus THF (10 mL) lassen sich Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewinnen.

Ausbeute	94 mg (80%)
$^1\text{H-NMR}$ (THF- $d_8$ )	$\delta$ [ppm] = 0.41 [dd, $^2J_{\text{PH}} = 6.5$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 2.5$ Hz, 3 H, $\text{CH}_3$ ], 0.79 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 0.81 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 0.99 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.02 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ],

	1.09 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 1.11 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 1.21 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 1.24 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 2.25 [sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 2.36 [sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 2.55 [sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 2.69 [sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 7.22[s, 2 H, im-CH <sup>4,5</sup> ], 7.24 - 7.53 [m, 12 H, aryl-H], 8.43 [s, 2 H, im-CH <sup>4,5</sup> ].
<sup>13</sup> C-NMR (CD <sub>3</sub> CN)	δ [ppm] = 22.4 [PCH <sub>3</sub> ], 23.0 [CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,], 23.3 [CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,], 23.8 [CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,], 24.5 [CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,], 24.9 [CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,], 25.3 [CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,], 25.6 [CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,], 25.8 [CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,], 29.5 [CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,], 29.7 [CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,], 29.9 [CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,], 30.0 [CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,], 124.2 [s, <i>m</i> - aryl-C], 125.1 [s, <i>o</i> - aryl-C], 125.5 [s, <i>o</i> - aryl-C], 125.7 [s, <i>m</i> - aryl-C], 131.7 [s, im-CH <sup>4,5</sup> ], 132.7 [s, im-CH <sup>4,5</sup> ], 132.9 [s, <i>p</i> - aryl-C], 134.7 [s, <i>p</i> - aryl-C], 145.8 [d, N-C-N, $^1J_{\text{CP}} = 89$ Hz], 146.3 [d, N-C-N, $^1J_{\text{CP}} = 78$ Hz].
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (THF-d <sub>8</sub> )	δ [ppm] = -83.1 [d, $^1J_{\text{PP}} = 257$ Hz], -50.1 [d, $^1J_{\text{PP}} = 257$ Hz]
<sup>31</sup> P-NMR (THF-d <sub>8</sub> )	δ [ppm] = -83.1 [d, $^1J_{\text{PP}} = 257$ Hz], -50.1 [dq, $^1J_{\text{PP}} = 257$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 6.5$ Hz]
ESI-MS (CH <sub>3</sub> CN)	<i>m/z</i> [%] = 853.6 (NHC <sup>dipp</sup> ) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> [100%]
Elementaranalyse	für C <sub>55</sub> H <sub>75</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> I (980 g·mol <sup>-1</sup> ): +[(NHC <sup>dipp</sup> )H]I berechnet C 67.33, H 7.71, N 5.71 gefunden: C 65.63, H 7.33, N 5.20

### 7.2.17 Darstellung von [(NHC<sup>dipp</sup>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)I] (30)

Zu einer auf -80°C gekühlten Lösung von (NHC<sup>dipp</sup>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (**4**, 93 mg, 0.10 mmol) in Toluol (15 mL) wird ein Überschuss von Iodmethan (360 µL, *c* = 1.11 mol·L<sup>-1</sup>, 0.40 mmol) zugetropft und 18 h gerührt, dabei wird die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird der orange Niederschlag abfiltriert, mit *n*-Hexan (10 mL)

## Experimenteller Teil

gewaschen und getrocknet. Mit THF (10 mL) extrahiert man aus dem Niederschlag eine orange Lösung. Es bleibt ein farbloser Rückstand, dieser wird verworfen. THF wird im Vakuum entfernt und der Rückstand wieder in Acetonitril (10 mL) aufgenommen.

Ausbeute	50 mg (46%)
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	$\delta$ [ppm] = 0.54 [s, 3 H, $\text{AsCH}_3$ ], 0.82 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 0.91 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 0.96 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 0.97 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.06 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.06 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.16 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.20 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.18 [m, 4 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.41 [sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.55 [sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 4 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 7.12 [s, 2 H, im- $\text{CH}^{4,5}$ ], 7.28 - 7.53 [m, 12 H, aryl- $H$ ], 7.54 [s, 2 H, im- $\text{CH}^{4,5}$ ].
ESI-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )	$m/z$ [%] = 389.3 ( $\text{NHC}^{\text{dipp}}\text{H}^+$ ) [100%], 941.6 [ $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2(\text{CH}_3)^+$ ] [12%]; 126.8 $\text{I}^-$ [31%], 643.1 [ $(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{I}$ ] [100%].

### 7.2.18 Darstellung von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{CH}_3](\text{AsCH}_3)_3$ (**31**)

Zu einer Lösung von  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2$  (**4**, 91 mg, 0.10 mmol) in Toluol (15 mL) wird ein Überschuss von Iodmethan (130  $\mu\text{L}$ ,  $\rho = 2.27 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , 2.06 mmol) zugetropft und 18 h gerührt. Im Anschluss wird der orange Niederschlag abfiltriert, mit *n*-Hexan (10 mL) gewaschen und getrocknet. Mit THF (10 mL) extrahiert man aus dem Niederschlag eine orange Lösung. Es bleibt ein farbloser Rückstand von  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{H}]\text{I}$ , dieser wird verworfen. Aus der Lösung fallen erneut farblose Kristalle von  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{H}]\text{I}$  und gelbe Kristalle von Verbindung **31** aus.

Ausbeute	18 mg (21%) bezogen auf $\text{NHC}^{\text{dipp}}$
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	$\delta$ [ppm] = 0.78 [s, 3 H, $\text{AsCH}_3$ ], 1.21 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.22 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.11 [s, 3 H, $\text{CCH}_3$ ], 2.30 [sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$

	Hz, 4 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 7.49 [d, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 4 H, <i>m</i> -aryl-H], 7.68 [dd, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 2H, <i>p</i> -aryl-H], 7.81 [s, 2 H, im-CH <sup>4,5</sup> ].
<sup>13</sup> C-NMR (CD <sub>3</sub> CN)	δ [ppm] = 8.4 [s, AsCH <sub>3</sub> ], 11.3 [CCH <sub>3</sub> ], 23.3 [CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 24.5 [CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 29.9 [CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 125.7 [s, im-CH <sup>4,5</sup> ], 126.3 [s, <i>m</i> -aryl-C], 133.4 [s, <i>p</i> -aryl-C], 146.5 [s, N-C-N].
ESI-MS (CH <sub>3</sub> CN)	m/z [%] = 389.3 (NHC <sup>dipp</sup> )H <sup>+</sup> [100%], 403.3 (NHC <sup>dipp</sup> )CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> [20%]; 126.8 I <sup>-</sup> [7%], 470.6 AsCH <sub>3</sub> I <sub>3</sub> [5%], 643.2 [(NHC <sup>dipp</sup> )I]I [100%].

### 7.2.19 Darstellung von [(NHC<sup>dipp</sup>)CH<sub>3</sub>][As<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I<sub>3</sub>] (**32**)

Zu einer auf -50°C gekühlten Lösung von (NHC<sup>dipp</sup>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (**4**, 109 mg, 0.12 mmol) in Toluol (15 mL) wird ein Überschuss von Iodmethan (30 µL, ρ = 2.27 g·mL<sup>-1</sup>, 0.48 mmol) zugetropft und 1 h gerührt. Anschließend wird der orange Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Mit THF (10 mL) extrahiert man aus dem Niederschlag eine orange Lösung. Es bleibt ein farbloser Rückstand, dieser wird verworfen. Aus der Lösung fallen farblose Kristalle von [(NHC<sup>dipp</sup>)H]I und gelbe Kristalle von Verbindung **32** aus.

Ausbeute	14 mg (23%) bezogen auf NHC <sup>dipp</sup>
<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>3</sub> CN)	δ [ppm] = 1.21 [d, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 12 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 1.23 [d, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 12 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 2.11 [s, 3 H, CCH <sub>3</sub> ], 2.14 [s, 6 H, AsCH <sub>3</sub> ], 2.30 [sept, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 4 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 2.33 [s, 3 H, AsCH <sub>3</sub> ], 7.50 [d, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 4 H, meta aryl-H], 7.68 [dd, 2H, para aryl-H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.9 Hz], 7.80 [s, 2 H, im-CH <sup>4,5</sup> ].
ESI-MS (CH <sub>3</sub> CN)	m/z [%] = 389.3 (NHC <sup>dipp</sup> )H <sup>+</sup> [100%], 403.3 (NHC <sup>dipp</sup> )CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> [20%].

**7.2.20 Darstellung von [(NHC<sup>dipp</sup>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)]I (**33**)**

Zu einer auf -90°C gekühlten Lösung von (NHC<sup>dipp</sup>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (**3**, 100 mg, 0.12 mmol) in Toluol (15 mL) wird 1-Iodpropan (35 µL, ρ = 1.74 g·mL<sup>-1</sup>, 0.36 mmol) getropft und 72 h gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird ein oranges Pulver von einer gelben Lösung abfiltriert, mit *n*-Hexan (10 mL) gewaschen und getrocknet. Die Lösung wird verworfen. Mit THF (30 mL) extrahiert man bei 50°C aus dem Rohprodukt eine orange Lösung. Es bleibt ein farbloser Rückstand, dieser wird verworfen. Aus dieser Lösung bilden sich orange Mikrokristallite von **33** und farblose Kristalle von [(NHC<sup>dipp</sup>)H]I.

Ausbeute	52 mg (43%)
<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>3</sub> CN)	δ [ppm] = -0.01 [ddt, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.6 Hz, <sup>2</sup> J <sub>PH</sub> = 20.6 Hz, <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> = 3.1 Hz, 2 H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ], 0.55 [t, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 3 H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ], 0.77 [d, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.8 Hz],, 6 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0.83 [d, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 0.96 [d, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 0.97 [d, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 1.00 [d, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.8 Hz],, 6 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1.07 [d, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 1.22 [d, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 1.31 [d, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 2.28 [sept, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 2 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 2.41 [sept, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 4 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 2.42 [sext, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 2 H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ], 2.70 [sept, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 2 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 6.95 [s, 2 H, im-CH <sup>4,5</sup> ], 7.24 - 7.53 [m, 12 H, aryl-H].
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>3</sub> CN)	δ [ppm] = -89.2 [d, <sup>1</sup> J <sub>PP</sub> = 256 Hz], -32.4 [d, <sup>1</sup> J <sub>PP</sub> = 260 Hz]
<sup>31</sup> P-NMR (CD <sub>3</sub> CN)	δ [ppm] = -89.2 [d, <sup>1</sup> J <sub>PP</sub> = 256 Hz], -32.4 [dt, 1 P, PP, <sup>1</sup> J <sub>PP</sub> = 256 Hz, <sup>2</sup> J <sub>PH</sub> = 6.6 Hz]

**7.2.21 Darstellung von [(NHC<sup>dipp</sup>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>C≡CH)]Br (**34**)**

Zu einer auf -90°C gekühlten Lösung von (NHC<sup>dipp</sup>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (**3**, 100 mg, 0.12 mmol) in Toluol (15 mL) wird 3-Brompropin (36 µL, ρ = 1.57 g·mL<sup>-1</sup>, 0.48 mmol) getropft und 18 h

gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird der grüne Niederschlag von der farblosen Lösung abfiltriert, mit *n*-Hexan (10 mL) gewaschen und getrocknet. Mit THF (10 mL) extrahiert man aus dem Niederschlag eine grüne Lösung von **34**. Es bleibt wenig farbloser Rückstand, dieser wird verworfen.

Ausbeute	34 mg (30%; <sup>31</sup> P-NMR-spektroskopisch bestimmt)
<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>3</sub> CN)	δ [ppm] = 0.71 [d, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 0.82 [d, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 0.90 [d, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 0.97 [d, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 1.03 [d, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 1.05 [d, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 1.18 [d, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 1.24 [d, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 2.21 – 2.71 [m, 8 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 6.92 [s, 2 H, im-CH <sup>4,5</sup> ], 7.23 - 7.53 [m, 12 H, aryl-H], 7.62 [s, 2 H, im-CH <sup>4,5</sup> ].
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>3</sub> CN)	δ [ppm] = -71.1 [d, <sup>1</sup> J <sub>PP</sub> = 256 Hz], 44.4 [d, <sup>1</sup> J <sub>PP</sub> = 256 Hz]
<sup>31</sup> P-NMR (CD <sub>3</sub> CN)	δ [ppm] = -71.1 [d, <sup>1</sup> J <sub>PP</sub> = 256 Hz], -44.4 [dt, <sup>1</sup> J <sub>PP</sub> = 256 Hz, <sup>2</sup> J <sub>PH</sub> = 3.8 Hz]

### 7.2.22 Darstellung von (NHC<sup>dipp</sup>)PHW(CO)<sub>5</sub> (**35**) Variante A

Eine Lösung von (NHC<sup>dipp</sup>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (**3**, 91 mg, 0.11 mmol) wird in Toluol (15 mL) bei Raumtemperatur vorgelegt. Eine frisch präparierte von Lösung W(CO)<sub>5</sub>-thf (4.4 mL, c = 0.1 mol·L<sup>-1</sup> in THF, 0.11 mmol) wird zur Lösung von (NHC<sup>dipp</sup>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub> getropft. Die Reaktionsmischung wird für 16 h bei 110 °C thermolysiert. Die Reaktionsmischung wird auf 5 mL eingengt und mit *n*-Hexan (10 mL) überschichtet. Nach mehreren Wochen bei 8 °C kann Verbindung **35** kristallin erhalten werden. Die Kristalle werden einmal mit *n*-Hexan (10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

### Darstellung von (NHC<sup>dipp</sup>)PHW(CO)<sub>5</sub> (**35**) Variante B

Eine Lösung aus (NHC<sup>dipp</sup>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (**3**, 135 mg, 0.16 mmol) und W(CO)<sub>6</sub> (350 mg, 0.9 mmol) in THF (40 mL) wird in eine Bestrahlungsapparatur mittels einer Teflonkapillare

## Experimenteller Teil

überführt und mit UV-Licht (TQ150-Z1 Hg Lampe, Heraeus) für eine Stunde bestrahlt. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Komponenten werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in THF (5 mL) aufgenommen und mit *n*-Hexan (5 mL) überschichtet, hieraus kann Verbindung **35** als Produktgemisch mit **5c** als fahlgelbes mikrokristallines Pulver erhalten werden.

Ausbeute	<b>A:</b> 23 mg (14%), <b>B:</b> 25 mg (21%, NMR-spektroskopisch)
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\delta$ [ppm] = 0.92 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.39 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.60 [d, $^1J_{\text{PH}} = 217$ Hz, 1 H, PH], 2.76 [sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 4 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 6.29 [s, 2 H, im- $\text{CH}^{4,5}$ ], 7.07 [d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 4 H, meta aryl- <i>H</i> ], 7.20 [dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 2H, para aryl- <i>H</i> ],.
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\delta$ [ppm] = 22.9 [ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 25.6 [ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 29.0 [ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 123.4 [s, im- $\text{CH}^{4,5}$ ], 125.4 [s, <i>m</i> - aryl-C], 128.6 [s, <i>i</i> - aryl-C], 131.5 [s, <i>p</i> - aryl-C], 145.8 [s, <i>o</i> - aryl-C], 199.8 [s, CO], 225.4 [s, N-C-N].
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\delta$ [ppm] = -157.1 [s, 1 P, PH, $^1J_{\text{PW}} = 99$ Hz]
$^{31}\text{P-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\delta$ [ppm] = -157.8 [d, 1 P, PH, $^1J_{\text{PH}} = 217$ Hz]
EI-MS (Toluol)	$m/z$ [%] = 420.2 (NHC <sup>dipp</sup> )=PH [36%], 660.0 {(NHC <sup>dipp</sup> )PH[W(CO) <sub>2</sub> ]} [14%], 744.0 {(NHC <sup>dipp</sup> )PH[W(CO) <sub>5</sub> ]} [100%].
IR (KBr)	$\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2056 (m, CO), 1964 (m, CO) und 1917 (vs, br, CO).

## 7.3 Darstellung Sb-haltiger Komplexe

### 7.3.1 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{SbPhCl})_2]$ (**40**) und *cyclo-*

#### $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoSbPh}]_2$ (**41**)

Eine Lösung aus  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_2$  (**38**, 228 mg, 1.00 mmol) und DBU (2 mL,  $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$ , 2.00 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (10 mL) bei Raumtemperatur vorgelegt. Eine Lösung aus  $\text{PhSbCl}_2$  (**39**, 268 mg, 1.00 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (15 mL) zur ersten Lösung gegeben. Es wird für 18 h gerührt. Die trübe, braune Reaktionsmischung wird über eine G4-Filterfritte filtriert und man erhält einen braunen Niederschlag und eine braune Lösung. Der erhaltene Feststoff wird zweimal mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (10 mL) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Durch Zugabe von THF lässt sich eine rot-braune Lösung extrahieren innerhalb von zwei Wochen kristallisiert die Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{SbPhCl})_2]$  (**40**) in dünnen orangen Platten aus. Das Filtrat wird getrocknet, in THF gelöst und mit Hilfe einer Teflonkapillare mit *n*-Hexan überschichtet. Nach drei Tagen kristallisiert  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoSbPh}]_2$  (**41**) in Form purpurfarbener Nadeln.

#### $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{SbPhCl})_2]$ (**40**):

Ausbeute	24 mg (7%) bezogen auf $\text{PhSbCl}_2$
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\delta$ [ppm] = 4.21 [s, 5 H, $\text{C}_5\text{H}_5$ ], 4.39 [s, 5 H, $\text{C}_5\text{H}_5$ ], 7.00 – 7.48 [m, 10 H, aryl- <i>H</i> ].
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\delta$ [ppm] = 80.5 [ $\text{C}_5\text{H}_5$ ], 82.8 [ $\text{C}_5\text{H}_5$ ], 125.3 [ <i>p</i> - aryl- <i>H</i> ], 127.4 [ <i>m</i> - aryl- <i>H</i> ], 128.6 [ <i>o</i> - aryl- <i>H</i> ], 137.7 [ <i>i</i> - aryl- <i>H</i> ].
LIFDI-MS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$m/z$ [%] = 623.9 $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{SbPh})_2$ [100%]

#### $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoSbPh}]_2$ (**41**):

Ausbeute	89 mg (21%) bezogen auf $\text{PhSbCl}_2$
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\delta$ [ppm] = 4.21 [s, 10 H, $\text{C}_5\text{H}_5$ ], 4.40 [s, 10 H, $\text{C}_5\text{H}_5$ ], 7.23 – 7.50 [m, 10 H, aryl- <i>H</i> ].
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\delta$ [ppm] = 77.9 [ $\text{C}_5\text{H}_5$ ], 86.0 [ $\text{C}_5\text{H}_5$ ], 125.3 [ <i>p</i> - aryl- <i>H</i> ], 127.4 [ <i>m</i> - aryl- <i>H</i> ], 128.6 [ <i>o</i> - aryl- <i>H</i> ], 137.7 [ <i>i</i> - aryl- <i>H</i> ].

LIFDI-MS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $m/z$  [%] = 228.0 Cp<sub>2</sub>Mo [100%] 623.8 Cp<sub>2</sub>Mo(SbPh)<sub>2</sub> [48%].

### 7.3.2 Darstellung von *cyclo*-[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Mo(SbPh)<sub>3</sub>] (**42**)

Eine Lösung aus ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>MoH<sub>2</sub> (**38**, 228 mg, 1.00 mmol) und DBU (2 mL,  $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  in Et<sub>2</sub>O, 2.00 mmol) in Et<sub>2</sub>O (15 mL) bei -80°C vorgelegt. Eine Lösung aus PhSbCl<sub>2</sub> (**39**, 268 mg, 1.00 mmol) in Et<sub>2</sub>O (10 mL) wird gekühlt und zur ersten Lösung gegeben. Es wird für 18 h bis Raumtemperatur gerührt. Die trübe, braune Lösung wird über eine G4-Filterfritte filtriert. Der erhaltene Feststoff wird zweimal mit Et<sub>2</sub>O (10 mL) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Durch Zugabe von THF lässt sich eine rotbraune Lösung extrahieren. Die Verbindung *cyclo*-[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Mo(SbPh)<sub>3</sub>] (**42**) kristallisiert innerhalb von zwei Wochen als orange Platten. Die verbliebene Mutterlauge wird getrocknet, in THF gelöst und mit *n*-Hexan überschichtet. Nach drei Tagen kristallisiert eine Verbindung **41** in Form purpurfarbener Nadeln.

Ausbeute	32 mg (13%) bezogen auf PhSbCl <sub>2</sub>
<sup>1</sup> H-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	$\delta$ [ppm] = 4.05 [s, 5 H, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ], 4.23 [s, 5 H, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ], 7.14 [m, 9 H, <i>m-/p</i> -aryl-H], 7.76 – 7.79 [m, 4 H, <i>o</i> -aryl-H], 8.25 – 8.27 [m, 4 H, <i>o</i> -aryl-H].
<sup>13</sup> C-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	$\delta$ [ppm] = 79.7 [C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ], 83.4 [C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ], 125.3 [ <i>p</i> -aryl-H], 127.1 [ <i>m</i> -aryl-H], 127.5 [ <i>o</i> -aryl-H], 127.9 [ <i>o</i> -aryl-H], 136.2 [ <i>i</i> -aryl-H], 137.6 [ <i>i</i> -aryl-H].
LIFDI-MS (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$m/z$ [%] = 823.9 Cp <sub>2</sub> MoSb <sub>3</sub> Ph <sub>3</sub> [100%].

### 7.3.3 Darstellung von [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Mo(H)Sb(Cl)CH(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**45**)

Eine Lösung von frisch sublimiertem ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>MoH<sub>2</sub> (**38**, 329 mg, 1.43 mmol) und DBU (1.6 mL,  $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  in Et<sub>2</sub>O, 1.60 mmol) wird in Et<sub>2</sub>O (25 mL) bei Raumtemperatur vorgelegt. Eine Lösung aus (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHSbCl<sub>2</sub> (**44**, 500 mg, 1.43 mmol) in Et<sub>2</sub>O (25 mL) wird langsam zugegeben. Nach 18 h rühren bildet sich eine braune, trübe Mischung. Diese wird über eine G3-Filterfritte vom Niederschlag abfiltriert und das Filtrat im Vakuum getrocknet. Der Rückstand wird in Et<sub>2</sub>O (15 mL) gelöst und mit *n*-Hexan (10 mL)

überschichtet. Innerhalb weniger Tage bilden sich bei  $-28^{\circ}\text{C}$  gelbe Kristalle der Verbindung **45**.

Ausbeute	610 mg (78%)
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\delta$ [ppm] = -9.34 [s, 1 H, $\text{MoH}$ ], 0.26 [s, $^2J_{\text{SiH}} = 6.2$ Hz, 9 H, $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ ], 0.55 [s, $^2J_{\text{SiH}} = 6.2$ Hz, 9 H, $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ ], 1.76 [s, $^2J_{\text{SiH}} = 7.9$ Hz, 1 H, $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ ], 4.14 [s, 5 H, $\text{C}_5\text{H}_5$ ], 4.36 [s, 5 H, $\text{C}_5\text{H}_5$ ].
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\delta$ [ppm] = 1.0 [s, $\text{CH}(\text{SiCH}_3)_2$ ], 3.0 [s, $\text{CH}(\text{SiCH}_3)_2$ ], 14.7 [s, $\text{CH}(\text{SiCH}_3)_2$ ], 79.9 [s, $\text{C}_5\text{H}_5$ ], 80.9 [s, $\text{C}_5\text{H}_5$ ].
EI-MS (Toluol)	$m/z$ [%] = 73.1 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ [95%], 317.1 $\text{ClSbCH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ [25%].

### 7.3.4 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H})\text{Sb}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$ (**46**)

Eine Lösung von frisch sublimiertem  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2$  (**43**, 452 mg, 1.43 mmol) und DBU (1.6 mL,  $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$ , 1.60 mmol) wird in  $\text{Et}_2\text{O}$  (25 mL) bei Raumtemperatur vorgelegt. Eine Lösung aus  $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\text{CHSbCl}_2$  (**44**, 500 mg, 1.43 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (25 mL) wird langsam zugegeben. Nach 18 h rühren bildet sich ein voluminöser Niederschlag von DBU·HCl. Dieser wird über eine G3-Filterfritte filtriert und verworfen. Das Filtrat wird auf 10 mL eingengt und mit einem Überschuss *n*-Hexan (50 mL) gefällt, anschließend abdekantiert und im Vakuum getrocknet. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse können durch langsames Abdampfen einer ätherischen Lösung im Argon Strom erhalten werden.

Ausbeute	765 mg (64%)
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\delta$ [ppm] = -12.52 [s, $^1J_{\text{WH}} = 79.2$ Hz, 1 H, $\text{WH}$ ], 0.20 [s, 9 H, $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ ], 0.52 [s, 9 H, $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ ], 1.82 [s, $^2J_{\text{SiH}} = 7.9$ Hz, 1 H, $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ ], 4.02 [s, 5 H, $\text{C}_5\text{H}_5$ ], 4.29 [s, 5 H, $\text{C}_5\text{H}_5$ ].
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\delta$ [ppm] = 2.1 [s, $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ ], 4.3 [s, $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ ], 16.0 [s, $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ ], 77.9 [s, $\text{C}_5\text{H}_5$ ], 78.3 [s, $\text{C}_5\text{H}_5$ ]

## Experimenteller Teil

EI-MS (Toluol)	$m/z$ [%] = 596.1 ( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> WSb(CH(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) [2%], 632.3 ( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> W(H)SbCl(CH(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) [100%].
IR (KBr)	$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ] = 3094 (m), 2944 (m), 2895 (m), 1929 (m), 1647 (m), 1413 (m), 1246 (s), 1106 (s), 1002 (s), 862 (vs), 835 (vs).
Elementaranalyse	für [C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> ClWSbSi <sub>2</sub> ] (632 g·mol <sup>-1</sup> ): berechnet C 32.33, H 4.79 gefunden: C 32.68, H 5.18

### 7.3.5 Darstellung von ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>W(H)Sb(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)CH(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**47**)

Eine Suspension von **46** (111 mg, 0.18 mmol) in Et<sub>2</sub>O (15 mL) wird bei -100°C vorgelegt. *t*-BuLi (104  $\mu$ L, 0.18 mmol) wird über eine Pipette langsam zugegeben. Innerhalb von 20 Minuten erfolgt ein Farbumschlag von gelb nach rot und die Lösung klärt sich. Die Lösung wird bei Raumtemperatur über eine G3-Filterfritte mit Kieselgur filtriert und anschließend in Vakuum getrocknet. Der Rückstand wird in Dichlormethan (5 mL) aufgenommen und mit *n*-Pentan gefällt. Das erhaltene Pulver ist noch mit 10% von *cyclo*-Sb<sub>3</sub>(CH(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub> verunreinigt.

Ausbeute	53 mg (46%; NMR-spektroskopisch)
<sup>1</sup> H-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	$\delta$ [ppm] = -12.24 [s, <sup>1</sup> J <sub>WH</sub> = 73.8 Hz, 1 H, WH], 0.40 [s, <sup>2</sup> J <sub>SiH</sub> = 6.2 Hz, 9 H, CH(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 0.43 [s, <sup>2</sup> J <sub>SiH</sub> = 6.2 Hz, 9 H, CH(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 1.17 [s, 1 H, CH(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 1.46 [s, 9 H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], 4.13 [s, 5 H, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ], 4.19 [s, 5 H, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ].
<sup>13</sup> C-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	$\delta$ [ppm] = 0.9 [s, CH(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 1.7 [s, CH(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 12.2 [s, CH(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 20.6 [s, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], 32.3 [s, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], 77.8 [s, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ].
EI-MS ( <i>n</i> -Hexan)	$m/z$ [%] = 653.2 ( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> W(H)SbtBu(CH(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) [16%].

### 7.3.6 Darstellung von *cyclo*-[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>WSb(CH<sub>2</sub>(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>))<sub>2</sub>] (49)

Eine auf -100°C gekühlte Lösung von **46** (63 mg, 0.10 mmol) in Et<sub>2</sub>O (15 mL) wird vorgelegt. Eine Lösung von NHC<sup>Me</sup> (25 mg, 0.10 mmol) in Et<sub>2</sub>O (10 mL) wird über eine Teflonkapillare zu getropft. Es tritt eine Farbvertiefung nach orange und eine Trübung auf. Es wird für 18 h gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. An der Lösungsmittelgrenze haben sich orange-rote Kristalle von **49** gebildet. Die Lösung wird über eine G3-Filterfritte filtriert und das Filtrat auf ein Drittel eingeeengt. Es bilden sich erneut Kristalle von Verbindung **49**.

Ausbeute	3 mg (5%)
<sup>1</sup> H-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	δ [ppm] = 0.26 [s, <sup>2</sup> J <sub>SiH</sub> = 6.3 Hz, 18 H, CH <sub>2</sub> (Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )], 0.54 [s], <sup>2</sup> J <sub>SiH</sub> = 6.3 Hz, 4 H, CH <sub>2</sub> (Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 3.84 [s, 10 H, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ], 4.22 [s, 10 H, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ].

### 7.3.7 Darstellung von ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)W(CO)<sub>3</sub>Sb(Cl)CH(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (51)

Eine Suspension aus ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)W(CO)<sub>3</sub>H (120 mg, 0.36 mmol) und DBU (0.38 mL, c = 1 mol·L<sup>-1</sup>, 0.38 mmol) in Et<sub>2</sub>O (15 mL) wird bei Raumtemperatur vorgelegt und gerührt. Eine Lösung aus (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHSbCl<sub>2</sub> (**44**, 126 mg, 0.36 mmol) in Et<sub>2</sub>O (10 mL) wird langsam zugegeben. Es wird für 18 h gerührt. Dabei tritt eine Farbwechsel von gelb nach braun auf und es fällt ein voluminöser Niederschlag aus. Die Lösung wird über eine G4-Filterfritte mit Kieselgur abfiltriert und auf 5 mL eingeeengt. Nach 5 Tagen bilden sich gelbe Kristalle von Verbindung **51**.

Ausbeute	189 mg (81%)
<sup>1</sup> H-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	δ [ppm] = 0.25 [s, <sup>2</sup> J <sub>SiH</sub> = 6.0 Hz, 9 H, CH(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 0.42 [s, <sup>2</sup> J <sub>SiH</sub> = 6.4 Hz, 9 H, CH(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 1.61 [s, <sup>2</sup> J <sub>SiH</sub> = 8.2 Hz, 1 H, CH(SiCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 4.47 [s, 5 H, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ].
<sup>13</sup> C-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	δ [ppm] = 2.9 [s, CH(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 4.3 [s, CH(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 12.3 [s, CH(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 91.9 [s, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ], 106.3 [s, C <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ], 213.5 [s, CO], 216.3 [s, CO], 219.2 [s, CO].

## Experimenteller Teil

LIFDI-MS (Toluol)	$m/z$ [%] = 649.9 [( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )W(CO) <sub>3</sub> SbCl(CH(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )] [100%].
IR (KBr)	$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ] = 3111 (m), 2953 (m), 2901 (w), 2361 (m), 2338 (m), 2009 (vs), 1935 (vs), 1901 (vs), 1417 (w), 1248 (s), 1002 (w), 839 (m).
Elementaranalyse	für [C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> ClWSbO <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> ] (648 g·mol <sup>-1</sup> ): berechnet C 27.74, H 3.72 gefunden: C 27.89, H 3.77

### 7.3.8 Darstellung von [2,6-bis-(2,4,6-triisopropylphenyl)-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Li·OEt<sub>2</sub>

Es wird (Terph)I (7.27 g, 11.96 mmol) in einer 3:1 Mischung aus *n*-Hexan/ Et<sub>2</sub>O (120 mL) gelöst und bei -70°C gerührt. Mit einer Einwegspritze wird *n*-BuLi (5.26 mL,  $c = 2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  in *n*-Hexan, 13.15 mmol) langsam zugegeben. Aus der Reaktionsmischung bilden sich beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur über 18 h farblose Kristalle oberhalb der fahlgelben Lösung. Diese lösen sich wieder vollständig in der Mutterlauge. Nach dem Einengen auf 20 mL fällt in der ersten Fraktion (Terph)Li·OEt<sub>2</sub> als farbloser Niederschlag aus. Dieses wird mit *n*-Hexan (2·10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die zweite Fraktion enthält stets ein Gemisch aus (Terph)I und (Terph)Li·OEt<sub>2</sub> und kann daher verworfen werden.

Ausbeute	3.85 g (57%; Lit. 86% <sup>[104]</sup> )
<sup>1</sup> H-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	$\delta$ [ppm] = 0.37 [dt, <sup>2</sup> J <sub>CH</sub> = 7.1 Hz, <sup>3</sup> J <sub>LiH</sub> = 2.5 Hz, 6 H, (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ], 1.22 [d, <sup>2</sup> J <sub>CH</sub> = 6.9 Hz, 12 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 1.28 [d, <sup>2</sup> J <sub>CH</sub> = 6.9 Hz, 12 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 1.31 [d, <sup>2</sup> J <sub>CH</sub> = 6.9 Hz, 12 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 2.56 [dq, <sup>2</sup> J <sub>CH</sub> = 7.1 Hz, <sup>3</sup> J <sub>LiH</sub> = 2.0 Hz, 4 H, (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ], 2.89 [sept, <sup>2</sup> J <sub>CH</sub> = 6.9 Hz, 2 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 3.56 [sept, <sup>2</sup> J <sub>CH</sub> = 6.9 Hz, 4 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 7.05 – 7.44 [m, 7 H, aryl-H].

### 7.3.9 Darstellung von [2,6-bis-(2,4,6-triisopropylphenyl)-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]SbCl<sub>2</sub> (**52**)

(Terph)Li·OEt<sub>2</sub> (1.18 g, 2.09 mmol) wird in einer 3:1 Mischung aus *n*-Hexan/ Et<sub>2</sub>O (20 mL) bei -80°C vorgelegt und langsam eine Lösung von SbCl<sub>3</sub> (476 mg, 2.09 mmol) in Et<sub>2</sub>O (5 mL) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird über 18 h langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Es bildet sich eine fahlgelbe Lösung. Das Lösungsmittelgemisch wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan (3·20 mL) extrahiert und im Anschluss bei 60°C über Kieselgur filtriert. Nach Konzentration auf 10 mL kristallisiert **52** als farblose Nadeln.

Ausbeute	900 mg (64%; Lit. 70% <sup>[84a]</sup> )
<sup>1</sup> H-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	δ [ppm] = 1.06 [d, <sup>2</sup> J <sub>CH</sub> = 6.9 Hz, 12 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 1.24 [d, <sup>2</sup> J <sub>CH</sub> = 6.9 Hz, 12 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 1.36 [d, <sup>2</sup> J <sub>CH</sub> = 6.9 Hz, 12 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 2.84 [sept, <sup>2</sup> J <sub>CH</sub> = 6.9 Hz, 2 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 2.95 [sept, <sup>2</sup> J <sub>CH</sub> = 6.9 Hz, 4 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 7.05 – 7.25 [m, 7 H, aryl-H].

### 7.3.10 Darstellung von [2,6-bis-(2,4,6-triisopropylphenyl)-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]SbHCl (**53**)

LiAlH<sub>4</sub> (20 mg, 0.53 mmol) wird in Et<sub>2</sub>O (5 mL) vorgelegt und auf -80°C gekühlt. Zur Suspension wird eine Lösung von TerphSbCl<sub>2</sub> (**52**, 322 mg, 0.48 mmol) in Et<sub>2</sub>O (15 mL) getropft, für 18 h gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Es bildet sich ein Metallspiegel. Die Reaktionslösung wird über eine Teflonkapillare mit Glasfilter filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum getrocknet. Der erhaltene farblose Feststoff wird mit Toluol (2·10 mL) extrahiert und von unlöslichem abdekantiert. Nach Einengen der Lösung auf 2 mL fällt Verbindung **53** als beiges Pulver aus.

Ausbeute	197 mg (69%)
<sup>1</sup> H NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	δ [ppm] = 1.14 [d, <sup>2</sup> J <sub>CH</sub> = 6.9 Hz, 12 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 1.26 [d, <sup>2</sup> J <sub>CH</sub> = 6.9 Hz, 12 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 1.40 [d, <sup>2</sup> J <sub>CH</sub> = 6.9 Hz, 12 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 2.91 [m, 6 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 3.03 [s, 2 H, SbH], 7.18 – 7.22 [m, 7 H, aryl-H].

### 7.3.11 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Sb}(\text{Cl})(2,6\text{-bis-(2,4,6-triisopropylphenyl)-C}_6\text{H}_3)]$ (**55**)

Eine Lösung von (Terph)SbHCl (**53**, 85 mg, 0.14 mmol) in Et<sub>2</sub>O (15 mL) wird bei Raumtemperatur vorgelegt und gerührt. Hierzu tropft man eine Mischung aus  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{I}$  (52 mg, 0.14 mmol) und DBU (0.45 mL,  $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 0.45 mmol) in Et<sub>2</sub>O (15 mL). Es tritt eine Farbvertiefung nach orange auf und eine Trübung bildet sich. Es wird für 18 h gerührt. Die Lösung wird über eine G3-Filterfritte abfiltriert und auf 5 mL eingengt. Nach 3 Tagen bilden sich zunächst rote Kristalle von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ . Nach dem Entfernen der roten Kristalle bilden sich orange Kristalle von Verbindung **55**.

Ausbeute	9 mg (7%)
<sup>1</sup> H-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	$\delta$ [ppm] = 1.17 [d, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 12 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 1.30 [d, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 12 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 1.50 [d, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 1.64 [d, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 2.89 [sept, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 2 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 3.14 [sept, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 2 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 3.42 [sept, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 2 H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 4.27 [s, 5 H, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ], 7.23 [s, 4 H, meta aryl-H], 7.24–7.26 [m, 3 H, meta, para aryl-H].
<sup>13</sup> C-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	$\delta$ [ppm] = 23.2 [CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 23.5 [CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 24.4 [CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 26.4 [CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 26.7 [CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 31.0 [ <i>o</i> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 31.3 [ <i>o</i> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 34.9 [ <i>p</i> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 93.9 [C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ], 121.1 [ <i>m</i> -Trip], 132.1 [ <i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ], 136.7 [ <i>i</i> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ], 148.1 [ <i>p</i> -Trip], 149.4 [ <i>p</i> -Trip].
EI-MS (Toluol)	$m/z$ [%] = 482.4 Terph-H [100%].
IR (KBr)	$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ] = 2960 (s), 2929 (s), 2865 (s), 2005 (vs), 1942 (vs), 1916 (vs), 1634 (w), 1460 (m), 1381 (m), 1313 (m), 1261 (w), 1098 (w), 878 (m), 820 (s).
Elementaranalyse	für [C <sub>44</sub> H <sub>54</sub> ClMoSbO <sub>3</sub> ] (884 g·mol <sup>-1</sup> ): berechnet C 59.78, H 6.16 gefunden: C 59.98, H 6.34

### 7.3.12 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{(CH}_3)_5)\text{Mo(CO)}_3\text{Sb(Cl)(CH(Si(CH}_3)_3)_2)]$ (**57**)

Eine Suspension aus  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{(CH}_3)_5)\text{Mo(CO)}_3]$  (321 mg, 0.95 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (25 mL) wird bei Raumtemperatur vorgelegt und gerührt. Eine Lösung aus  $(\text{Si(CH}_3)_3)_2\text{CHSbCl}_2$  (**44**, 333 mg, 0.95 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (15 mL) wird langsam zugegeben. Es tritt ein Farbwechsel von gelb nach braun auf. Es wird für 18 h gerührt. Die Lösung wird über eine G4-Filterfritte mit Kieselgur abfiltriert und auf 5 mL eingeeengt. Nach 3 Tagen bilden sich wenige, große orange Kristalle von Verbindung **57**. Verbindung **57** kann als Pulver bei der Überschichtung einer konzentrierten Lösung von **57** in Diethylether mit *n*-Pentan bei  $-28^\circ\text{C}$  erhalten werden.

Ausbeute	281 mg (47%)
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\delta$ [ppm] = 0.33 [s, $^2J_{\text{SiH}} = 6.4$ Hz, 9 H, $\text{CH(Si(CH}_3)_3)_2$ ], 0.45 [s, $^2J_{\text{SiH}} = 6.4$ Hz, 9 H, $\text{CH(Si(CH}_3)_3)_2$ ], 1.54 [s, 15 H, $\text{CH}_3$ ], 1.61 [s, 1 H, $\text{CH(Si(CH}_3)_3)_2$ ].
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\delta$ [ppm] = 0.7 [s, $\text{CH(Si(CH}_3)_3)_2$ ], 2.2 [s, $\text{CH(Si(CH}_3)_3)_2$ ], 8.2 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ], 8.3 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ], 12.3 [s, $\text{CH(Si(CH}_3)_3)_2$ ], 103.1 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ], 106.3 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ], 225.8 [s, CO], 232.6 [s, CO], 245.5 [s, CO].
IR (KBr)	$\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2952 (s), 2908 (s), 1985 (vs), 1926 (vs), 1901 (vs), 1475 (m), 1389 (m), 1251 (s), 1097 (w), 1026 (m), 1009 (m), 840 (m).
Elementaranalyse	für $[\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{ClMoSbSi}_2\text{O}_3]$ ( $632 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): +0.5 NaCl berechnet C 36.34, H 5.18 gefunden: C 36.03, H 5.14

### 7.3.13 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{(CH}_3)_5)\text{Mo(CO)}_3\text{Sb(Cl)(2,6-bis-(2,4,6-triisopropylphenyl)-C}_6\text{H}_3)]$ (**58**)

Eine Suspension aus  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{(CH}_3)_5)\text{Mo(CO)}_3]$  (85 mg, 0.25 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (15 mL) wird bei Raumtemperatur vorgelegt und gerührt. Hierzu tropft man eine Lösung von  $\text{TerphSbCl}_2$  (**52**, 171 mg, 0.25 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (15 mL). Es tritt eine Farbvertiefung nach orange auf und eine Trübung bildet sich. Es wird für 18 h gerührt. Die Lösung wird über

## Experimenteller Teil

eine G4-Filterfritte mit Kieselgur abfiltriert und auf 5 mL eingeeengt. Nach 3 Tagen bilden sich orange Kristalle von Verbindung **58**.

Ausbeute	28 mg (12%)
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\delta$ [ppm] = 1.15 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.16 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.35 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.41 [s, 15 H, $\text{CH}_3$ ], 1.53 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.72 [d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.94 [sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 3.14 [sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 3.30 [sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 7.18 – 7.37 [m, 7 H, aryl-CH].
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\delta$ [ppm] = 8.6 [ $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ], 22.0 [ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 22.3 [ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 23.1 [ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 25.2 [ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 29.8 [ <i>o</i> - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 33.6 [ <i>p</i> - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 103.3 [ $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ], 119.4 [ <i>m</i> - Trip], 119.7 [ <i>m</i> - Trip], 126.5 [ <i>m</i> - $\text{C}_6\text{H}_3$ ], 127.5 [ <i>p</i> - $\text{C}_6\text{H}_3$ ], 130.9 [ <i>m</i> - $\text{C}_6\text{H}_3$ ], 136.9 [ <i>i</i> - $\text{C}_6\text{H}_3$ ], 142.7 [ <i>i</i> - Trip], 146.0 [ <i>p</i> - Trip], 146.2 [ <i>p</i> - Trip], 147.4 [ <i>o</i> - Trip], 147.6 [ <i>o</i> - Trip], 219.2 [CO], 224.6 [CO], 234.9 [CO].
LIFDI-MS (Toluol)	$m/z$ [%] = 954.2 ( $^{175}\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{SbClTerph}$ [100%]).
IR (KBr)	$\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2960 (s), 2927 (s), 2870 (s), 1994 (vs), 1933 (vs), 1892 (vs), 1606 (w), 1561 (w), 1459 (m), 1382 (m), 1361 (m), 1317 (m), 1261 (m), 1100 (m), 1029 (m), 873 (m), 804 (s).
Elementaranalyse	für [ $\text{C}_{49}\text{H}_{64}\text{ClMoSbO}_3$ ] ( $954 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): berechnet C 61.68, H 6.76 gefunden: C 61.98, H 6.81



**7.3.17 Darstellung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H})(\eta^2\text{-SbCH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)]\text{OTf}$  (**62**)**

Eine Suspension von Verbindung **46** (63 mg, 0.10 mmol) in Et<sub>2</sub>O (15 mL) wird bei -100°C vorgelegt. Nach Zugabe von TlOTf (35 mg, 0.10 mmol) tritt eine sofortige Farbveränderung nach orange auf. Es wird noch eine Stunde gerührt und anschließend langsam (18 h) bis auf -28°C erwärmt. Die Reaktionsmischung wird über eine G4-Filterfritte filtriert und das Lösungsmittel im Argonstrom abgedampft. Es bilden sich Kristalle und gelbes Pulver von Verbindung **62**.

Ausbeute	23 mg (26%)
<sup>1</sup> H-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	δ [ppm] = -8.04 [s, 1 H, WH], 0.16 [s, <sup>2</sup> J <sub>SiH</sub> = 6.3 Hz, 9 H, CH(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 0.20 [s, <sup>2</sup> J <sub>SiH</sub> = 6.3 Hz, 9 H, CH(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 0, <sup>1</sup> J <sub>WH</sub> = 43 Hz.29 [s, <sup>2</sup> J <sub>SiH</sub> = 6.3 Hz, 9 H, CH(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 0.34 [s, <sup>2</sup> J <sub>SiH</sub> = 6.3 Hz, 9 H, CH(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 0.49 [s, <sup>2</sup> J <sub>SiH</sub> = 7.4 Hz, 1 H, CH(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 0.53 [s, <sup>2</sup> J <sub>SiH</sub> = 7.4 Hz, 1 H, CH(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 5.03 [s, 5 H, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ], 5.24 [s, 5 H, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ].
EI-MS (Toluol)	m/z [%] = 73.1 Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> [63%], 314.0 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) <sub>2</sub> W [47%], 557.9 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) <sub>2</sub> WSb <sub>2</sub> [51%], 717.0 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) <sub>2</sub> WSb <sub>2</sub> CH(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [7%], 876.0 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) <sub>2</sub> W(Sb(CH(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) [19%].
Elementaranalyse	für [C <sub>25</sub> H <sub>49</sub> WSb <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> F <sub>3</sub> ] (1026 g·mol <sup>-1</sup> ): berechnet C 29.25, H 4.81 gefunden: C 29.40, H 5.12

**7.3.18 Darstellung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{H})(\eta^2\text{-SbCH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)]\text{OTf}$  (**63**)**

Es wird Verbindung **45** (54 mg, 0.1 mmol) in Et<sub>2</sub>O (20 mL) vorgelegt, dabei entsteht eine gelbe Lösung. Man gibt Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>OTf (20 µL, ρ = 1.225 g·cm<sup>-1</sup>, 0.11 mmol) zur Reaktionsmischung und rührt bei Raumtemperatur. Nach 18 h ist die Bildung eines großvolumigen, dunkelorange Niederschlags zu beobachten. Man dekantiert die Lösung mittels einer Teflonkapillare ab und wäscht den Niederschlag mit *n*-Hexan (15 mL) nach und entfernt restliches Lösungsmittel im Vakuum. Den Niederschlag wird

in THF (5 mL) gelöst. Durch Überschichten mit *n*-Hexan können nach 3 Tagen orange Kristalle von Verbindung **63** isoliert werden.

Ausbeute	6 mg (8%)
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\delta$ [ppm] = -6.57 [s, 1 H, MoH], 0.14 [s, 9 H, CH(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 0.18 [s, $^2J_{\text{SiH}}$ = 6.3 Hz, 9 H, CH(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 0.28 [s, 9 H, CH(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 0.33 [s, $^2J_{\text{SiH}}$ = 6.3 Hz, 9 H, CH(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 0.47 [s, 1 H, CH(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 0.66 [s, 1 H, CH(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 4.97 [s, 5 H, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ], 5.17 [s, 5 H, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ].
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\delta$ [ppm] = -78.1 [OTf]
ESI-MS (THF)	$m/z$ [%] = 303.8 [MoSbC(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] [100%].

## 8 Kristallographischer Teil

### 8.1 Allgemeines

Die Röntgenstrukturanalysen wurden an CCD-Diffraktometern der Firma Agilent Technologies (früher Oxford Diffraction) durchgeführt (Gemini R Ultra, Gemini Ultra Atlas, SuperNova Atlas, SuperNova Titan<sup>S2</sup>), wobei eine sealed-tube oder Mikrofokus Röntgenröhre mit nachgeschaltetem Graphit- oder Spiegelmonochromatoren als Strahlungsquellen diente. Aufgrund von Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der meisten Kristallproben wurden diese in einem Mineralöl oder einem perfluorierten Öl (Fomblin, Sigma Aldrich) bearbeitet. Zu Datenverarbeitung wurde das Softwarepaket CrysAlisPro verwendet.<sup>[117]</sup> Es wurden entweder semi-empirische oder analytische<sup>[118]</sup> Absorptionskorrekturen durchgeführt.<sup>[117]</sup> Zur Strukturlösung wurden die Programme Superflip<sup>[119]</sup> und ShelXS-2013/<sup>[120]</sup> 2014<sup>[121]</sup> eingesetzt und die Strukturmodelle anschließend mit ShelXL-2014<sup>[121]</sup> nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate von  $F^2$  verfeinert. Die Abbildungen der Molekülstrukturen wurden mit dem Programm Olex2 v1.2 angefertigt.<sup>[122]</sup>

## 8.2 Kristallographische Daten der berichteten Verbindungen aus

### Kapitel 3

#### 8.2.1 Kristallographische Daten von (NHC<sup>dipp</sup>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (3)

Verbindung **3** kristallisiert bei -28°C aus Toluol.

Summenformel		C <sub>54</sub> H <sub>72</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub>
Röntgenographische Dichte	$D_{calc}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.142
Absorptionskoeffizient	$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.095
Molare Masse	$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	839.09
Farbe		orange
Kristallhabitus		Plättchen
Kristalldimensionen	max. /mm	0.68
	mid. /mm	0.29
	min. /mm	0.16
Messtemperatur	$T/\text{K}$	123.00(14)
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a/\text{Å}$	12.5830(5)
	$b/\text{Å}$	13.0139(5)
	$c/\text{Å}$	15.4599(5)
	$\alpha/^\circ$	75.087(3)
	$\beta/^\circ$	86.748(3)
	$\gamma/^\circ$	86.331(3)
	$V/\text{Å}^3$	2439.2(2)
Z		2
Z'		1
$\theta_{min}/^\circ$		3.519
$\theta_{max}/^\circ$		66.635
Completeness ( $\theta_{full}$ )		0.965
gemessene Reflexe		15375
unabhängige Reflexe		8325
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		7389
$R_{int}$		0.0209
Parameter		557
Restraints		0
max. Restelektronendichte		0.474
min. Restelektronendichte		-0.262
GooF		1.049
$wR_2$ (alle Reflexe)		0.1424
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.1369
$R_1$ (alle Reflexe)		0.0537
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0495
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart ( $\lambda$ )		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		analytisch

**8.2.2 Kristallographische Daten von [(NHC<sup>dipp</sup>)PCL<sub>2</sub>]OTf (9)**

 Verbindung **9** kristallisiert bei Raumtemperatur aus Fluorbenzol.

Summenformel		C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS
Röntgenographische Dichte	$D_{calc}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.361
Absorptionskoeffizient	$\mu/\text{mm}^{-1}$	3.413
Molare Masse	$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	639.52
Farbe		farblos
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max. /mm	0.24
	mid. /mm	0.17
	min. /mm	0.12
Messtemperatur	$T/\text{K}$	123.1(10)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1$
Zelldimensionen	$a/\text{Å}$	9.6648(2)
	$b/\text{Å}$	13.8572(3)
	$c/\text{Å}$	12.2814(6)
	$\alpha^\circ$	90
	$\beta^\circ$	108.461(4)
	$\gamma^\circ$	90
	$V/\text{Å}^3$	1560.17(10)
Z		2
Z'		1
$\Theta_{min}^\circ$		3.794
$\Theta_{max}^\circ$		70.623
Completeness ( $\Theta_{full}$ )		0.951
gemessene Reflexe		5085
unabhängige Reflexe		3868
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		3564
$R_{int}$		0.0212
Parameter		369
Restraints		1
max. Restelektronendichte		0.419
min. Restelektronendichte		-0.370
Goof		1.038
$wR_2$ (alle Reflexe)		0.0970
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0949
$R_1$ (alle Reflexe)		0.0391
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0353
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart ( $\lambda$ )		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		analytisch
Flack Parameter		0.06(3)
Hoof Parameter		0.057(18)

8.2.3 Kristallographische Daten von [(NHC<sup>dipp</sup>)AsCl<sub>2</sub>]OTf (10)

Verbindung **10** kristallisiert bei Raumtemperatur aus Acetonitril.

Summenformel		C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> AsCl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S
Röntgenographische Dichte	$D_{calc}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.419
Absorptionskoeffizient	$\mu/\text{mm}^{-1}$	4.005
Molare Masse	$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	683.47
Farbe		farblos
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max. /mm	0.37
	mid. /mm	0.10
	min. /mm	0.09
Messtemperatur	$T/\text{K}$	123.1(10)
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P1$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	10.3368(6)
	$b/\text{\AA}$	10.5226(7)
	$c/\text{\AA}$	16.4000(7)
	$\alpha^\circ$	103.646(5)
	$\beta^\circ$	103.758(5)
	$\gamma^\circ$	103.811(5)
	$V/\text{\AA}^3$	1599.51(17)
Z		2
Z'		2
$\Theta_{min}^\circ$		4.635
$\Theta_{max}^\circ$		73.618
Completeness ( $\Theta_{full}$ )		0.981
gemessene Reflexe		11364
unabhängige Reflexe		7232
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		6824
$R_{int}$		0.0491
Parameter		752
Restraints		3
max. Restelektronendichte		1.609
min. Restelektronendichte		-1.000
Goof		1.087
$wR_2$ (alle Reflexe)		0.2853
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.2798
$R_1$ (alle Reflexe)		0.1093
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.1039
Gerätetyp		SuperNova Atlas
Strahlungsart ( $\lambda$ )		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		analytisch
Flack Parameter		0.04(6)
Hoof Parameter		-0.01(2)

**8.2.4 Kristallographische Daten von [(NHC<sup>dipp</sup>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>]OTf (15a)**

Verbindung **15a** kristallisiert bei Raumtemperatur aus einer Übersättigung von Fluorbenzol mit *n*-Hexan aus.

Summenformel		C <sub>54</sub> H <sub>72</sub> F <sub>3</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S
Röntgenographische Dichte	$D_{calc.}$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.221
Absorptionskoeffizient	$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	1.552
Molare Masse	$M$ / g·mol <sup>-1</sup>	990.16
Farbe		dunkel violett
Kristallhabitus		Prisma
Kristalldimensionen	max. /mm	0.34
	mid. /mm	0.18
	min. /mm	0.14
Messtemperatur	$T$ / K	293(2)
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a$ / Å	11.89292(8)
	$b$ / Å	21.51058(14)
	$c$ / Å	22.04211(16)
	$\alpha$ / °	104.8524(6)
	$\beta$ / °	96.9037(6)
	$\gamma$ / °	93.2970(5)
	$V$ / Å <sup>3</sup>	5388.00(7)
$Z$		4
$Z'$		2
$\theta_{min}$ / °		2.563
$\theta_{max}$ / °		74.525
Completeness ( $\theta_{full}$ )		1.000
gemessene Reflexe		223745
unabhängige Reflexe		21841
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		20503
$R_{int}$		0.0561
Parameter		1257
Restraints		0
max. Restelektronendichte		0.398
min. Restelektronendichte		-0.328
Goof		1.020
$wR_2$ (alle Reflexe)		0.1074
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.1054
$R_1$ (alle Reflexe)		0.0396
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0378
Gerätetyp		SuperNova Titan <sup>S2</sup>
Strahlungsart ( $\lambda$ )		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		analytisch

Verbindung **15a** kristallisiert bei Raumtemperatur aus einer Übersichtung von Fluorbenzol mit *n*-Hexan. Die Elementarzelle enthält zusätzlich zwei Moleküle Toluol. Ein Molekül Toluol wurde mit der Squeeze-Funktion<sup>[123]</sup> der Platon-Software<sup>[124]</sup> aus dem Modell entfernt.

Summenformel		C <sub>62</sub> H <sub>80</sub> F <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S
Röntgenographische Dichte	$D_{calc}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.152
Absorptionkoeffizient	$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.378
Molare Masse	$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1080.30
Farbe		dunkel violett
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max. /mm	0.15
	mid. /mm	0.12
	min. /mm	0.10
Messtemperatur	$T/\text{K}$	293(2)
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	12.7634(4)
	$b/\text{\AA}$	15.4397(5)
	$c/\text{\AA}$	16.2822(5)
	$\alpha/^\circ$	94.164(3)
	$\beta/^\circ$	99.426(2)
	$\gamma/^\circ$	98.577(3)
	$V/\text{\AA}^3$	3114.37(17)
Z		2
Z'		1
$\theta_{min}/^\circ$		2.909
$\theta_{max}/^\circ$		76.617
Completeness ( $\theta_{full}$ )		0.993
gemessene Reflexe		26660
unabhängige Reflexe		12633
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		10503
$R_{int}$		0.0402
Parameter		725
Restraints		0
max. Restelektronendichte		0.879
min. Restelektronendichte		-0.526
Goof		1.075
$wR_2$ (alle Reflexe)		0.2106
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.2000
$R_1$ (alle Reflexe)		0.0802
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0707
Gerätetyp		SuperNova Atlas
Strahlungsart ( $\lambda$ )		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		analytisch

**8.2.5 Kristallographische Daten von [(NHC<sup>dipp</sup>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>][Co(CO)<sub>4</sub>] (15b)**

Verbindung **15b** kristallisiert bei Raumtemperatur als Cokristallisat aus einer Übersichtung von THF mit *n*-Hexan. Ein Molekül von dreien der asymmetrischen Einheit ist einfach oxidiert. Die asymmetrische Einheit enthält zusätzlich ein Molekül THF.

Summenformel		C <sub>145</sub> H <sub>180</sub> Co <sub>2.5</sub> N <sub>10</sub> O <sub>10.5</sub> P <sub>5</sub>
Röntgenographische Dichte	$D_{calc.}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.185
Absorptionkoeffizient	$\mu/\text{mm}^{-1}$	3.714
Molare Masse	$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1038.10
Farbe		fahlgelb
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max. /mm	0.22
	mid. /mm	0.09
	min. /mm	0.05
Messtemperatur	$T/\text{K}$	123.00(10)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/c$
Zelldimensionen	$a/\text{Å}$	43.3244(5)
	$b/\text{Å}$	17.9141(2)
	$c/\text{Å}$	18.4940(3)
	$\alpha^\circ$	90
	$\beta^\circ$	98.5255(13)
	$\gamma^\circ$	90
	$V/\text{Å}^3$	14194.9(3)
Z		4
Z'		1
$\Theta_{min}^\circ$		3.094
$\Theta_{max}^\circ$		70.530
Completeness ( $\Theta_{full}$ )		0.995
gemessene Reflexe		56322
unabhängige Reflexe		26496
unabhängige Reflexe mit $l > 2\sigma(l)$		19520
$R_{int}$		0.0634
Parameter		1642
Restraints		0
max. Restelextronendichte		1.529
min. Restelextronendichte		-0.437
Goof		1.019
$wR_2$ (alle Reflexe)		0.1990
$wR_2$ ( $l > 2\sigma(l)$ )		0.1788
$R_1$ (alle Reflexe)		0.0926
$R_1$ ( $l > 2\sigma(l)$ )		0.0675
Gerätetyp		SuperNova Atlas
Strahlungsart ( $\lambda$ )		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		Gauß

### 8.2.6 Kristallographische Daten von [(NHC<sup>dipp</sup>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>H]OTf (18a)

Verbindung **18a** kristallisiert bei Raumtemperatur aus Toluol. Ein Molekül THF wurde mit der Squeeze-Funktion<sup>[123]</sup> der Platon-Software<sup>[124]</sup> aus dem Modell entfernt. Das P-gebundene H-Atom konnte nicht aus der Differenzfourierkarte lokalisiert werden.

---

Summenformel		C <sub>55</sub> H <sub>73</sub> F <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S
Röntgenographische Dichte	$D_{calc}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.067
Absorptionskoeffizient	$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.284
Molare Masse	$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	989.03
Farbe		gelb
Kristallhabitus		Plättchen
Kristalldimensionen	max. /mm	0.15
	mid. /mm	0.07
	min. /mm	0.04
Messtemperatur	$T/\text{K}$	123.3(8)
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a/\text{Å}$	12.8027(4)
	$b/\text{Å}$	15.5354(7)
	$c/\text{Å}$	16.7381(8)
	$\alpha/^\circ$	94.484(4)
	$\beta/^\circ$	99.334(3)
	$\gamma/^\circ$	97.006(3)
	$V/\text{Å}^3$	3244.2(2)
Z		2
Z'		1
$\theta_{min}/^\circ$		2.689
$\theta_{max}/^\circ$		74.281
Completeness ( $\theta_{full}$ )		0.939
gemessene Reflexe		26206
unabhängige Reflexe		12414
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		7988
$R_{int}$		0.0600
Parameter		639
Restraints		0
max. Restelektronendichte		1.183
min. Restelektronendichte		-0.120
Goof		1.275
$wR_2$ (alle Reflexe)		0.3813
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.3454
$R_1$ (alle Reflexe)		0.1620
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.1287
Gerätetyp		SuperNova Titan <sup>S2</sup>
Strahlungsart ( $\lambda$ )		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		Gauß

---

**8.2.7 Kristallographische Daten von [(NHC<sup>dipp</sup>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>]OTf (19a)**

 Verbindung **19a** kristallisiert bei Raumtemperatur aus Acetonitril.

Summenformel		C <sub>55</sub> H <sub>72</sub> As <sub>2</sub> F <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S
Röntgenographische Dichte	$D_{calc.}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.308
Absorptionskoeffizient	$\mu/\text{mm}^{-1}$	2.316
Molare Masse	$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1076.06
Farbe		grün
Kristallhabitus		Nadel
Kristalldimensionen	max. /mm	0.39
	mid. /mm	0.14
	min. /mm	0.06
Messtemperatur	$T/\text{K}$	123.2(6)
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a/\text{Å}$	11.8127(3)
	$b/\text{Å}$	11.8391(3)
	$c/\text{Å}$	22.3482(6)
	$\alpha^\circ$	84.987(2)
	$\beta^\circ$	74.999(2)
	$\gamma^\circ$	64.866(3)
	$V/\text{Å}^3$	2732.17(14)
Z		2
Z'		1
$\Theta_{min}^\circ$		4.097
$\Theta_{max}^\circ$		66.583
Completeness ( $\Theta_{full}$ )		0.994
gemessene Reflexe		47188
unabhängige Reflexe		9573
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		8752
$R_{int}$		0.0329
Parameter		629
Restraints		0
max. Restelextronendichte		0.632
min. Restelextronendichte		-0.347
GooF		1.022
$wR_2$ (alle Reflexe)		0.0753
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0728
$R_1$ (alle Reflexe)		0.0320
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0286
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart ( $\lambda$ )		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		analytisch

### 8.2.8 Kristallographische Daten von [(NHC<sup>dipp</sup>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>][Co(CO)<sub>4</sub>] (19b)

Verbindung **19b** kristallisiert bei Raumtemperatur aus einer Übersättigung von THF mit *n*-Hexan, in zwei Modifikationen.

Summenformel		C <sub>58</sub> H <sub>72</sub> As <sub>2</sub> CoN <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Röntgenographische Dichte	$D_{calc}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.305
Absorptionkoeffizient	$\mu/\text{mm}^{-1}$	4.091
Molare Masse	$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1097.96
Farbe		dunkel grün
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max. /mm	0.62
	mid. /mm	0.46
	min. /mm	0.20
Messtemperatur	$T/\text{K}$	123.00(10)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2/n$
Zelldimensionen	$a/\text{Å}$	22.7848(5)
	$b/\text{Å}$	14.4789(2)
	$c/\text{Å}$	20.3228(4)
	$\alpha^\circ$	90
	$\beta^\circ$	123.545(3)
	$\gamma^\circ$	90
	$V/\text{Å}^3$	5587.8(2)
Z		4
Z'		1
$\theta_{min}^\circ$		3.052
$\theta_{max}^\circ$		73.617
Completeness ( $\theta_{full}$ )		0.946
gemessene Reflexe		23946
unabhängige Reflexe		10674
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		5633
$R_{int}$		0.0317
Parameter		673
Restraints		1
max. Restelektronendichte		0.554
min. Restelektronendichte		-0.630
Goof		1.029
$wR_2$ (alle Reflexe)		0.1412
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.1176
$R_1$ (alle Reflexe)		0.0750
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0458
Gerätetyp		SuperNova Atlas
Strahlungsart ( $\lambda$ )		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		analytisch

**8.2.9 Kristallographische Daten von [(NHC<sup>dipp</sup>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> (21)**

Verbindung **21** kristallisiert bei Raumtemperatur aus einer konzentrierten Acetonitril-Lösung.

Summenformel		C <sub>56</sub> H <sub>72</sub> As <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>
Röntgenographische Dichte	$D_{calc}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.404
Absorptionskoeffizient	$\mu/\text{mm}^{-1}$	2.700
Molare Masse	$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1225.13
Farbe		gelb
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max. /mm	0.26
	mid. /mm	0.19
	min. /mm	0.15
Messtemperatur	$T/\text{K}$	123.1(6)
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a/\text{Å}$	11.9377(3)
	$b/\text{Å}$	12.2452(3)
	$c/\text{Å}$	12.6756(3)
	$\alpha^\circ$	88.712(2)
	$\beta^\circ$	63.318(2)
	$\gamma^\circ$	63.747(3)
	$V/\text{Å}^3$	1448.51(7)
Z		1
Z'		0.5
$\Theta_{min}^\circ$		4.001
$\Theta_{max}^\circ$		66.533
Completeness ( $\Theta_{full}$ )		0.974
gemessene Reflexe		15021
unabhängige Reflexe		4980
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		4683
$R_{int}$		0.0353
Parameter		351
Restraints		0
max. Restelektronendichte		0.623
min. Restelektronendichte		-0.521
Goof		1.069
$wR_2$ (alle Reflexe)		0.0849
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0834
$R_1$ (alle Reflexe)		0.0351
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0333
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart ( $\lambda$ )		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		Gauß

8.2.10 Kristallographische Daten von  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2\text{H}_2](\text{BF}_4)_2$  (**23**)Verbindung **23** kristallisiert bei Raumtemperatur aus Acetonitril.

Summenformel		$\text{C}_{54}\text{H}_{74}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_4\text{P}_2$
Röntgenographische Dichte	$D_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.291
Absorptionskoeffizient	$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.335
Molare Masse	$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1014.73
Farbe		farblos
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max. /mm	0.23
	mid. /mm	0.10
	min. /mm	0.07
Messtemperatur	T/K	122.99(17)
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	9.2172(3)
	$b/\text{\AA}$	12.6703(5)
	$c/\text{\AA}$	13.1246(4)
	$\alpha^\circ$	64.429(4)
	$\beta^\circ$	84.512(3)
	$\gamma^\circ$	70.980(3)
	$V/\text{\AA}^3$	1305.31(9)
Z		1
Z'		0.5
$\theta_{\text{min}}^\circ$		3.739
$\theta_{\text{max}}^\circ$		74.191
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )		0.978
gemessene Reflexe		19703
unabhängige Reflexe		5205
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		4897
$R_{\text{int}}$		0.0330
Parameter		332
Restraints		0
max. Restelektronendichte		0.348
min. Restelektronendichte		-0.320
Goof		1.048
$wR_2$ (alle Reflexe)		0.0895
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0878
$R_1$ (alle Reflexe)		0.0367
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0348
Gerätetyp		SuperNova Titan <sup>S2</sup>
Strahlungsart ( $\lambda$ )		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		Gauß

**8.2.11 Kristallographische Daten von [(NHC<sup>dipp</sup>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>(BH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (25)**

 Verbindung **25** wurde aus Toluol kristallisiert.

Summenformel		C <sub>54</sub> H <sub>78</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub>
Röntgenographische Dichte	$D_{calc}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.117
Absorptionskoeffizient	$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.043
Molare Masse	$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	866.76
Farbe		orange
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max. /mm	0.10
	mid. /mm	0.09
	min. /mm	0.04
Messtemperatur	$T/\text{K}$	293(2)
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a/\text{Å}$	12.9166(6)
	$b/\text{Å}$	14.2919(5)
	$c/\text{Å}$	14.5275(6)
	$\alpha^\circ$	90.521(3)
	$\beta^\circ$	105.891(4)
	$\gamma^\circ$	91.693(3)
	$V/\text{Å}^3$	2577.78(19)
$Z$		2
$Z'$		1
$\Theta_{min}^\circ$		3.163
$\Theta_{max}^\circ$		63.328
Completeness ( $\Theta_{full}$ )		0.954
gemessene Reflexe		13916
unabhängige Reflexe		8014
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		6903
$R_{int}$		0.0485
Parameter		599
Restraints		0
max. Restelektronendichte		0.458
min. Restelektronendichte		-0.390
Goof		1.066
$wR_2$ (alle Reflexe)		0.1573
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.1487
$R_1$ (alle Reflexe)		0.0635
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0558
Gerätetyp		SuperNova Atlas
Strahlungsart ( $\lambda$ )		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		Gauß

### 8.2.12 Kristallographische Daten von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2\text{CH}_3]\text{I}$ (**29**)

Verbindung **29** kristallisiert bei Raumtemperatur aus THF. Die asymmetrische Einheit enthält zusätzlich zwei Moleküle THF. Ein Molekül THF wurde mit der Squeeze-Funktion<sup>[123]</sup> der Platon-Software<sup>[124]</sup> aus dem Modell entfernt.

Summenformel		$\text{C}_{63}\text{H}_{85}\text{IN}_4\text{O}_2\text{P}_2$
Röntgenographische Dichte	$D_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.186
Absorptionkoeffizient	$\mu/\text{mm}^{-1}$	4.818
Molare Masse	$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1119.18
Farbe		gelb
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max. /mm	0.39
	mid. /mm	0.17
	min. /mm	0.17
Messtemperatur	$T/\text{K}$	123.0(8)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/n$
Zelldimensionen	$a/\text{Å}$	12.95579(10)
	$b/\text{Å}$	31.6937(2)
	$c/\text{Å}$	15.40512(12)
	$\alpha^\circ$	90
	$\beta^\circ$	97.8122(7)
	$\gamma^\circ$	90
	$V/\text{Å}^3$	6266.90(8)
Z		4
Z'		1
$\theta_{\text{min}}^\circ$		3.214
$\theta_{\text{max}}^\circ$		66.515
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )		0.977
gemessene Reflexe		28936
unabhängige Reflexe		10814
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		9731
$R_{\text{int}}$		0.0217
Parameter		621
Restraints		0
max. Restelektronendichte		0.943
min. Restelektronendichte		-0.875
Goof		1.099
$wR_2$ (alle Reflexe)		0.1192
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.1112
$R_1$ (alle Reflexe)		0.0461
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0404
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart ( $\lambda$ )		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		Gauß

**8.2.13 Kristallographische Daten von [(NHC<sup>dipp</sup>)CH<sub>3</sub>](AsCH<sub>3</sub>I<sub>3</sub>) (31)**

 Verbindung **31** kristallisiert bei Raumtemperatur aus THF.

Summenformel		C <sub>29</sub> H <sub>42</sub> AsI <sub>3</sub> N <sub>2</sub>
Röntgenographische Dichte	$D_{calc}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.707
Absorptionskoeffizient	$\mu/\text{mm}^{-1}$	22.854
Molare Masse	$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	874.26
Farbe		gelb-orange
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max. /mm	0.24
	mid. /mm	0.21
	min. /mm	0.12
Messtemperatur	$T/\text{K}$	123.00(10)
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a/\text{Å}$	10.3371(3)
	$b/\text{Å}$	12.5932(4)
	$c/\text{Å}$	14.1734(5)
	$\alpha^\circ$	106.463(3)
	$\beta^\circ$	98.824(3)
	$\gamma^\circ$	100.126(3)
	$V/\text{Å}^3$	1701.00(10)
Z		2
Z'		1
$\Theta_{min}^\circ$		3.330
$\Theta_{max}^\circ$		73.745
Completeness ( $\Theta_{full}$ )		0.964
gemessene Reflexe		13181
unabhängige Reflexe		6642
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		6151
$R_{int}$		0.0414
Parameter		336
Restraints		0
max. Restelektronendichte		1.706
min. Restelektronendichte		-1.707
Goof		1.050
$wR_2$ (alle Reflexe)		0.1065
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.1031
$R_1$ (alle Reflexe)		0.0424
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0399
Gerätetyp		SuperNova Atlas
Strahlungsart ( $\lambda$ )		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		Gauß

8.2.14 Kristallographische Daten von  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{CH}_3][\text{As}_3(\text{CH}_3)_3\text{I}_3]$  (**32**)Verbindung **32** kristallisiert bei Raumtemperatur aus THF.

Summenformel		$\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{As}_3\text{I}_3\text{N}_2$
Röntgenographische Dichte	$D_{\text{calc.}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.812
Absorptionskoeffizient	$\mu / \text{mm}^{-1}$	22.062
Molare Masse	$M / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1054.17
Farbe		fahlgelb
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max. /mm	0.18
	mid. /mm	0.14
	min. /mm	0.11
Messtemperatur	$T / \text{K}$	123.1(2)
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe		<i>Pbca</i>
Zelldimensionen	$a / \text{Å}$	11.79888(14)
	$b / \text{Å}$	20.8777(2)
	$c / \text{Å}$	31.3742(3)
	$\alpha / ^\circ$	90
	$\beta / ^\circ$	90
	$\gamma / ^\circ$	90
	$V / \text{Å}^3$	7728.52(16)
Z		8
Z'		1
$\theta_{\text{min}} / ^\circ$		4.235
$\theta_{\text{max}} / ^\circ$		67.035
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )		0.995
gemessene Reflexe		36234
unabhängige Reflexe		6858
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		6366
$R_{\text{int}}$		0.0372
Parameter		368
Restraints		0
max. Restelektronendichte		1.561
min. Restelektronendichte		-1.112
Goof		1.043
$wR_2$ (alle Reflexe)		0.0835
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0812
$R_1$ (alle Reflexe)		0.0339
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0311
Gerätetyp		Gemini Ultra Atlas
Strahlungsart ( $\lambda$ )		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		Gauß

**8.2.15 Kristallographische Daten von (NHC<sup>dipp</sup>)PHW(CO)<sub>5</sub> (35)**

Verbindung **35** kristallisiert bei Raumtemperatur aus einer Übersättigung von THF mit *n*-Hexan. Die Elementarzelle enthält zusätzlich vier Moleküle *n*-Hexan.

---

Summenformel		C <sub>35</sub> H <sub>44</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> PW
Röntgenographische Dichte	$D_{calc.}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.494
Absorptionskoeffizient	$\mu/\text{mm}^{-1}$	6.860
Molare Masse	$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	787.54
Farbe		fahlgelb
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max. /mm	0.20
	mid. /mm	0.15
	min. /mm	0.08
Messtemperatur	T/K	123.00(14)
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe		<i>Pbca</i>
Zelldimensionen	$a/\text{Å}$	14.2545(3)
	$b/\text{Å}$	18.1945(3)
	$c/\text{Å}$	26.9969(5)
	$\alpha^\circ$	90
	$\beta^\circ$	90
	$\gamma^\circ$	90
	$V/\text{Å}^3$	7001.8(2)
Z		8
Z'		1
$\Theta_{min}^\circ$		3.274
$\Theta_{max}^\circ$		70.723
Completeness ( $\Theta_{full}$ )		0.973
gemessene Reflexe		17087
unabhängige Reflexe		6569
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		5434
$R_{int}$		0.0240
Parameter		410
Restraints		0
max. Restelektronendichte		1.242
min. Restelektronendichte		-0.641
Goof		1.047
$wR_2$ (alle Reflexe)		0.0731
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0697
$R_1$ (alle Reflexe)		0.0377
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0279
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart ( $\lambda$ )		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		analytisch

---

## 8.3 Kristallographische Daten der berichteten Verbindungen aus Kapitel 6

### 8.3.1 Kristallographische Daten von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{SbPhCl})_2$ (**40**)

Verbindung **40** kristallisiert bei Raumtemperatur aus THF.

Summenformel		$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{MoSb}_2$
Röntgenographische Dichte	$D_{\text{calc.}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.167
Absorptionkoeffizient	$\mu/\text{mm}^{-1}$	27.058
Molare Masse	$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	694.72
Farbe		gelb
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max. /mm	0.06
	mid. /mm	0.05
	min. /mm	0.04
Messtemperatur	$T/\text{K}$	123.0(3)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/n$
Zelldimensionen	$a/\text{Å}$	13.2242(3)
	$b/\text{Å}$	9.3542(2)
	$c/\text{Å}$	18.4088(5)
	$\alpha^\circ$	90
	$\beta^\circ$	110.727(3)
	$\gamma^\circ$	90
	$V/\text{Å}^3$	2129.82(10)
$Z$		4
$Z'$		1
$\Theta_{\text{min}}^\circ$		3.587
$\Theta_{\text{max}}^\circ$		66.915
Completeness ( $\Theta_{\text{full}}$ )		0.989
gemessene Reflexe		11879
unabhängige Reflexe		3750
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		3368
$R_{\text{int}}$		0.0342
Parameter		244
Restraints		0
max. Restelektronendichte		2.027
min. Restelektronendichte		-0.721
Goof		1.040
$wR_2$ (alle Reflexe)		0.0714
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0690
$R_1$ (alle Reflexe)		0.0345
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0296
Gerätetyp		Gemini Ultra Atlas
Strahlungsart ( $\lambda$ )		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		Gauß

**8.3.2 Kristallographische Daten von *cyclo*-[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>MoSbPh]<sub>2</sub> (41)**

 Verbindung **41** kristallisiert aus einer Übersättigung von THF und *n*-Hexan.

Summenformel		C <sub>32</sub> H <sub>30</sub> Mo <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub>
Röntgenographische Dichte	$D_{calc.}$ / g·cm <sup>-3</sup>	2.131
Absorptionskoeffizient	$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	23.716
Molare Masse	$M$ / g·mol <sup>-1</sup>	849.94
Farbe		violett
Kristallhabitus		Stäbchen
Kristalldimensionen	max. /mm	0.11
	mid. /mm	0.04
	min. /mm	0.02
Messtemperatur	$T$ /K	123.00(14)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/n$
Zelldimensionen	$a$ /Å	14.6402(2)
	$b$ /Å	11.22201(16)
	$c$ /Å	16.2701(3)
	$\alpha^\circ$	90
	$\beta^\circ$	97.5836(16)
	$\gamma^\circ$	90
	$V$ /Å <sup>3</sup>	2649.68(7)
$Z$		4
$Z'$		1
$\theta_{min}^\circ$		4.359
$\theta_{max}^\circ$		66.887
Completeness ( $\theta_{full}$ )		0.970
gemessene Reflexe		14983
unabhängige Reflexe		4659
unabhängige Reflexe mit $l > 2\sigma(l)$		4157
$R_{int}$		0.0327
Parameter		325
Restraints		0
max. Restelextronendichte		0.452
min. Restelextronendichte		-0.482
GooF		1.037
$wR_2$ (alle Reflexe)		0.0399
$wR_2$ ( $l > 2\sigma(l)$ )		0.0382
$R_1$ (alle Reflexe)		0.0246
$R_1$ ( $l > 2\sigma(l)$ )		0.0192
Gerätetyp		Gemini Ultra Atlas
Strahlungsart ( $\lambda$ )		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		Gauß

### 8.3.3 Kristallographische Daten von *cyclo*-[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Mo(SbPh)<sub>3</sub>] (**42**)

Verbindung **42** kristallisiert bei Raumtemperatur aus THF. Die Elementarzelle von **42** enthält zwei Moleküle THF.

Summenformel		C <sub>32</sub> H <sub>33</sub> MoOSb <sub>3</sub>
Röntgenographische Dichte	$D_{calc}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.003
Absorptionskoeffizient	$\mu/\text{mm}^{-1}$	24.982
Molare Masse	$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	894.77
Farbe		orange
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max. /mm	0.25
	mid. /mm	0.09
	min. /mm	0.07
Messtemperatur	$T/\text{K}$	123.00(14)
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	10.1161(3)
	$b/\text{\AA}$	11.6220(3)
	$c/\text{\AA}$	13.4171(3)
	$\alpha^\circ$	84.533(2)
	$\beta^\circ$	78.257(2)
	$\gamma^\circ$	74.025(3)
	$V/\text{\AA}^3$	1483.49(7)
Z		2
Z'		1
$\theta_{min}^\circ$		3.367
$\theta_{max}^\circ$		66.736
Completeness ( $\theta_{full}$ )		0.996
gemessene Reflexe		30840
unabhängige Reflexe		5214
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		5001
$R_{int}$		0.0436
Parameter		334
Restraints		0
max. Restelektronendichte		0.628
min. Restelektronendichte		-0.627
Goof		1.103
$wR_2$ (alle Reflexe)		0.0579
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0572
$R_1$ (alle Reflexe)		0.0224
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0213
Gerätetyp		Gemini Ultra Atlas <sup>S2</sup>
Strahlungsart ( $\lambda$ )		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		Gauß

**8.3.4 Kristallographische Daten von ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Mo(H)Sb(Cl)CH(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (45)**

 Verbindung **45** kristallisiert bei Raumtemperatur aus Diethylether.

Summenformel		C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> ClMoSbSi <sub>2</sub>
Röntgenographische Dichte	$D_{calc.}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.615
Absorptionkoeffizient	$\mu/\text{mm}^{-1}$	16.280
Molare Masse	$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	542.72
Farbe		gelb
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max. /mm	0.66
	mid. /mm	0.26
	min. /mm	0.10
Messtemperatur	$T/\text{K}$	123.00(14)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/c$
Zelldimensionen	$a/\text{Å}$	16.5948(2)
	$b/\text{Å}$	7.78508(8)
	$c/\text{Å}$	18.4234(2)
	$\alpha^\circ$	90
	$\beta^\circ$	110.3447(13)
	$\gamma^\circ$	90
	$V/\text{Å}^3$	2231.67(5)
Z		4
Z'		1
$\theta_{min}^\circ$		4.917
$\theta_{max}^\circ$		66.654
Completeness ( $\theta_{full}$ )		0.997
gemessene Reflexe		20045
unabhängige Reflexe		3929
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		3809
$R_{int}$		0.0351
Parameter		205
Restraints		0
max. Restelektronendichte		0.494
min. Restelektronendichte		-1.090
GooF		1.059
$wR_2$ (alle Reflexe)		0.0607
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0601
$R_1$ (alle Reflexe)		0.0243
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0234
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart ( $\lambda$ )		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		analytisch

### 8.3.5 Kristallographische Daten von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H})\text{Sb}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ (**46**)

Verbindung **46** kristallisiert bei Raumtemperatur aus Diethylether.

Summenformel		$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{ClSbSi}_2\text{W}$
Röntgenographische Dichte	$D_{\text{calc.}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.880
Absorptionskoeffizient	$\mu/\text{mm}^{-1}$	21.067
Molare Masse	$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	631.64
Farbe		gelb
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max. /mm	0.15
	mid. /mm	0.05
	min. /mm	0.03
Messtemperatur	$T/\text{K}$	123.00(14)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/c$
Zelldimensionen	$a/\text{Å}$	16.6004(4)
	$b/\text{Å}$	7.77971(14)
	$c/\text{Å}$	18.4318(4)
	$\alpha^\circ$	90
	$\beta^\circ$	110.374(2)
	$\gamma^\circ$	90
	$V/\text{Å}^3$	2231.47(8)
Z		4
Z'		1
$\Theta_{\text{min}}^\circ$		4.914
$\Theta_{\text{max}}^\circ$		66.641
Completeness ( $\Theta_{\text{full}}$ )		0.994
gemessene Reflexe		10655
unabhängige Reflexe		3920
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		3479
$R_{\text{int}}$		0.0257
Parameter		209
Restraints		0
max. Restelektronendichte		1.403
min. Restelektronendichte		-0.986
Goof		1.061
$wR_2$ (alle Reflexe)		0.0648
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0633
$R_1$ (alle Reflexe)		0.0262
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0243
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart ( $\lambda$ )		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		analytisch

**8.3.6 Kristallographische Daten von *cyclo*-[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>WSbCH<sub>2</sub>(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (49)**

Verbindung **49** kristallisiert bei Raumtemperatur aus Diethylether in einer monoklinen und einer triklinen Modifikation.

Summenformel		C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> Si <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> W <sub>2</sub>
Röntgenographische Dichte	$D_{calc.}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.321
Absorptionskoeffizient	$\mu/\text{mm}^{-1}$	9.522
Molare Masse	$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1048.01
Farbe		rot
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max. /mm	0.20
	mid. /mm	0.12
	min. /mm	0.08
Messtemperatur	$T/\text{K}$	123.05(10)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1$
Zelldimensionen	$a/\text{Å}$	7.87880(10)
	$b/\text{Å}$	19.0285(3)
	$c/\text{Å}$	10.2412(2)
	$\alpha^\circ$	90
	$\beta^\circ$	102.354(2)
	$\gamma^\circ$	90
	$V/\text{Å}^3$	1499.83(4)
Z		2
Z'		1
$\Theta_{min}^\circ$		2.974
$\Theta_{max}^\circ$		32.592
Completeness ( $\Theta_{full}$ )		0.997
gemessene Reflexe		11956
unabhängige Reflexe		8311
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		7923
$R_{int}$		0.0263
Parameter		313
Restraints		1
max. Restelektronendichte		1.541
min. Restelektronendichte		-1.451
Goof		1.068
$wR_2$ (alle Reflexe)		0.0744
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0721
$R_1$ (alle Reflexe)		0.0330
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0304
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart ( $\lambda$ )		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		Gauß
Flack Parameter		0.008(7)
Hoof Parameter		0.006(4)

Verbindung **49** kristallisiert bei Raumtemperatur aus Diethylether.

Summenformel		$C_{28}H_{42}Sb_2Si_2W_2$
Röntgenographische Dichte	$D_{calc}/ g\cdot cm^{-3}$	2.310
Absorptionkoeffizient	$\mu/ mm^{-1}$	28.737
Molare Masse	$M/ g\cdot mol^{-1}$	1045.99
Farbe		rot
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max. /mm	0.17
	mid. /mm	0.11
	min. /mm	0.06
Messtemperatur	$T/K$	123.01(10)
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	7.88233(18)
	$b/\text{\AA}$	10.1776(3)
	$c/\text{\AA}$	19.8537(6)
	$\alpha^\circ$	76.031(3)
	$\beta^\circ$	82.673(2)
	$\gamma^\circ$	77.433(3)
	$V/\text{\AA}^3$	1503.87(8)
Z		2
Z'		1
$\Theta_{min}^\circ$		4.564
$\Theta_{max}^\circ$		74.438
Completeness ( $\Theta_{full}$ )		0.983
gemessene Reflexe		11103
unabhängige Reflexe		5804
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		5459
$R_{int}$		0.0237
Parameter		313
Restraints		0
max. Restelektronendichte		0.731
min. Restelektronendichte		-1.419
Goof		1.043
$wR_2$ (alle Reflexe)		0.0599
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0587
$R_1$ (alle Reflexe)		0.0256
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0236
Gerätetyp		SuperNova Atlas
Strahlungsart ( $\lambda$ )		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		analytisch

**8.3.7 Kristallographische Daten von ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)W(CO)<sub>3</sub>Sb(Cl)CH(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (51)**

 Verbindung **51** kristallisiert aus Diethylether.

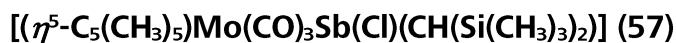
Summenformel		C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> ClO <sub>3</sub> SbSi <sub>2</sub> W
Röntgenographische Dichte	$D_{calc}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.023
Absorptionskoeffizient	$\mu/\text{mm}^{-1}$	22.176
Molare Masse	$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	649.57
Farbe		gelb
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max. /mm	0.22
	mid. /mm	0.11
	min. /mm	0.08
Messtemperatur	$T/\text{K}$	123.00(14)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/c$
Zelldimensionen	$a/\text{Å}$	9.0798(3)
	$b/\text{Å}$	25.1592(5)
	$c/\text{Å}$	9.7577(2)
	$\alpha^\circ$	90
	$\beta^\circ$	106.877(3)
	$\gamma^\circ$	90
	$V/\text{Å}^3$	2133.05(10)
Z		4
Z'		1
$\Theta_{min}^\circ$		3.513
$\Theta_{max}^\circ$		66.660
Completeness ( $\Theta_{full}$ )		0.970
gemessene Reflexe		10521
unabhängige Reflexe		3750
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		3543
$R_{int}$		0.0375
Parameter		252
Restraints		0
max. Restelektronendichte		1.171
min. Restelektronendichte		-1.675
Goof		1.079
$wR_2$ (alle Reflexe)		0.0753
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0735
$R_1$ (alle Reflexe)		0.0324
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0303
Gerätetyp		Gemini Ultra Atlas <sup>S2</sup>
Strahlungsart ( $\lambda$ )		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		Gauß

### 8.3.8 Kristallographische Daten von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Sb}(\text{Cl})(2,6\text{-bis-(2,4,6-triisopropylphenyl)-C}_6\text{H}_3)]$ (**55**)

Verbindung **55** kristallisiert aus Diethylether.

Summenformel		$\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{O}_3\text{ClMoSb}$
Röntgenographische Dichte	$D_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.432
Absorptionkoeffizient	$\mu/\text{mm}^{-1}$	8.609
Molare Masse	$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	884.01
Farbe		orange
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max. /mm	0.34
	mid. /mm	0.30
	min. /mm	0.15
Messtemperatur	$T/\text{K}$	123.2(6)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/c$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	12.80081(6)
	$b/\text{\AA}$	19.50014(8)
	$c/\text{\AA}$	17.07425(7)
	$\alpha^\circ$	90
	$\beta^\circ$	105.8417(5)
	$\gamma^\circ$	90
	$V/\text{\AA}^3$	4100.16(3)
$Z$		4
$Z'$		1
$\theta_{\text{min}}^\circ$		3.518
$\theta_{\text{max}}^\circ$		66.616
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )		0.975
gemessene Reflexe		42902
unabhängige Reflexe		7219
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		6937
$R_{\text{int}}$		0.0327
Parameter		471
Restraints		0
max. Restelektronendichte		0.671
min. Restelektronendichte		-0.451
Goof		1.075
$wR_2$ (alle Reflexe)		0.0610
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0601
$R_1$ (alle Reflexe)		0.0256
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0243
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart ( $\lambda$ )		Cu (1.54178 $\text{\AA}$ )
Absorptionskorrektur		analytisch

## 8.3.9 Kristallographische Daten von



Verbindung **57** kristallisiert aus Diethylether.

Summenformel		$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{ClMoO}_3\text{SbSi}_2$
Röntgenographische Dichte	$D_{\text{calc.}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.579
Absorptionskoeffizient	$\mu/\text{mm}^{-1}$	13.845
Molare Masse	$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	631.79
Farbe		fahlgelb
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max. /mm	0.44
	mid. /mm	0.28
	min. /mm	0.20
Messtemperatur	$T/\text{K}$	123.0(3)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	9.79405(12)
	$b/\text{\AA}$	8.50669(11)
	$c/\text{\AA}$	16.3834(2)
	$\alpha^\circ$	90
	$\beta^\circ$	103.1511(12)
	$\gamma^\circ$	90
	$V/\text{\AA}^3$	1329.19(3)
$Z$		2
$Z'$		1
$\Theta_{\text{min}}^\circ$		4.636
$\Theta_{\text{max}}^\circ$		66.603
Completeness ( $\Theta_{\text{full}}$ )		0.973
gemessene Reflexe		16884
unabhängige Reflexe		4596
unabhängige Reflexe mit $l > 2\sigma(l)$		4583
$R_{\text{int}}$		0.0376
Parameter		274
Restraints		1
max. Restelektronendichte		0.671
min. Restelektronendichte		-0.519
Goof		1.098
$wR_2$ (alle Reflexe)		0.0658
$wR_2$ ( $l > 2\sigma(l)$ )		0.0658
$R_1$ (alle Reflexe)		0.0241
$R_1$ ( $l > 2\sigma(l)$ )		0.0239
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart ( $\lambda$ )		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		Gauß
Flack Parameter		-0.008(4)
Hoof Parameter		-0.043(3)

### 8.3.10 Kristallographische Daten von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{(CH}_3)_5)\text{Mo(CO)}_3\text{Sb(Cl)(2,6-bis-(2,4,6-triisopropylphenyl)-C}_6\text{H}_3)]$ (**58**)

Verbindung **58** kristallisiert aus Diethylether.

Summenformel		$\text{C}_{49}\text{H}_{64}\text{ClMoO}_3\text{Sb}$
Röntgenographische Dichte	$D_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.363
Absorptionkoeffizient	$\mu/\text{mm}^{-1}$	7.632
Molare Masse	$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	954.14
Farbe		orange
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max. /mm	0.24
	mid. /mm	0.14
	min. /mm	0.14
Messtemperatur	$T/\text{K}$	123.00(14)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$C2/c$
Zelldimensionen	$a/\text{Å}$	42.4648(5)
	$b/\text{Å}$	11.11516(10)
	$c/\text{Å}$	22.7209(3)
	$\alpha^\circ$	90
	$\beta^\circ$	119.8909(18)
	$\gamma^\circ$	90
	$V/\text{Å}^3$	9297.7(2)
Z		8
Z'		1
$\theta_{\text{min}}^\circ$		3.895
$\theta_{\text{max}}^\circ$		66.686
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )		0.967
gemessene Reflexe		27847
unabhängige Reflexe		8138
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		7931
$R_{\text{int}}$		0.0278
Parameter		547
Restraints		0
max. Restelektronendichte		0.349
min. Restelektronendichte		-0.778
Goof		1.130
$wR_2$ (alle Reflexe)		0.0781
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0775
$R_1$ (alle Reflexe)		0.0301
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0292
Gerätetyp		Gemini Ultra Atlas <sup>S2</sup>
Strahlungsart ( $\lambda$ )		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		Gauß

**8.3.11 Kristallographische Daten von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoHSbF}_2\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]\text{PF}_6$  (59)**

Verbindung **59** kristallisiert bei Raumtemperatur aus Diethylether mit einem Molekül Diethylether je Formeleinheit.

Summenformel		$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{F}_8\text{MoPSbSi}_2$
Röntgenographische Dichte	$D_{\text{calc.}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.652
Absorptionskoeffizient	$\mu/\text{mm}^{-1}$	13.309
Molare Masse	$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	691.25
Farbe		gelb
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max. /mm	0.09
	mid. /mm	0.09
	min. /mm	0.07
Messtemperatur	T/K	123.00(14)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/n$
Zelldimensionen	$a/\text{Å}$	9.0874(6)
	$b/\text{Å}$	34.0366(12)
	$c/\text{Å}$	9.4105(6)
	$\alpha^\circ$	90
	$\beta^\circ$	107.324(7)
	$\gamma^\circ$	90
	$V/\text{Å}^3$	2778.7(3)
Z		4
Z'		1
$\theta_{\text{min}}^\circ$		5.092
$\theta_{\text{max}}^\circ$		66.699
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )		0.941
gemessene Reflexe		9674
unabhängige Reflexe		4670
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		3560
$R_{\text{int}}$		0.0421
Parameter		282
Restraints		0
max. Restelektronendichte		2.142
min. Restelektronendichte		-0.855
GooF		1.040
$wR_2$ (alle Reflexe)		0.2674
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.2423
$R_1$ (alle Reflexe)		0.0958
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0820
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart ( $\lambda$ )		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		Gauß

**8.3.12 Kristallographische Daten von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H})(\mu\text{-SbF}_2)\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$** 
**(60)**

Verbindung **60** kristallisiert aus THF. Die asymmetrische Einheit enthält zusätzlich ein Molekül THF.

Summenformel		$\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{F}_8\text{OPSbW}_2$
Röntgenographische Dichte	$D_{\text{calc.}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.487
Absorptionskoeffizient	$\mu/\text{mm}^{-1}$	24.635
Molare Masse	$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1005.89
Farbe		orange
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max. /mm	0.08
	mid. /mm	0.06
	min. /mm	0.04
Messtemperatur	$T/\text{K}$	122.97(19)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/c$
Zelldimensionen	$a/\text{Å}$	13.8320(3)
	$b/\text{Å}$	20.0157(4)
	$c/\text{Å}$	9.8082(2)
	$\alpha^\circ$	90
	$\beta^\circ$	98.395(2)
	$\gamma^\circ$	90
	$V/\text{Å}^3$	2686.39(11)
Z		4
Z'		1
$\theta_{\text{min}}^\circ$		3.230
$\theta_{\text{max}}^\circ$		73.812
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )		0.996
gemessene Reflexe		20000
unabhängige Reflexe		5268
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		4577
$R_{\text{int}}$		0.0405
Parameter		338
Restraints		0
max. Restelektronendichte		2.291
min. Restelektronendichte		-2.186
GooF		1.040
$wR_2$ (alle Reflexe)		0.1063
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.1012
$R_1$ (alle Reflexe)		0.0497
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0423
Gerätetyp		SuperNova Atlas
Strahlungsart ( $\lambda$ )		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		analytisch

**8.3.13 Kristallographische Daten von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H})(\mu\text{-SbCl}_2)\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$** 
**(61)**

 Verbindung **61** kristallisiert aus einer Übersichtung von Diethylether mit *n*-Hexan.

Summenformel		$\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{F}_3\text{O}_4\text{SSbW}_2$
Röntgenographische Dichte	$D_{\text{calc.}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.452
Absorptionskoeffizient	$\mu/\text{mm}^{-1}$	25.134
Molare Masse	$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1042.89
Farbe		orange
Kristallhabitus		Block
Kristalldimensionen	max. /mm	0.07
	mid. /mm	0.04
	min. /mm	0.03
Messtemperatur	$T/\text{K}$	123.0(8)
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/c$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	14.28016(16)
	$b/\text{\AA}$	20.5714(3)
	$c/\text{\AA}$	9.68314(14)
	$\alpha^\circ$	90
	$\beta^\circ$	96.6687(11)
	$\gamma^\circ$	90
	$V/\text{\AA}^3$	2825.31(6)
Z		4
Z'		1
$\theta_{\text{min}}^\circ$		3.116
$\theta_{\text{max}}^\circ$		70.529
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )		0.992
gemessene Reflexe		16821
unabhängige Reflexe		5260
unabhängige Reflexe mit $l > 2\sigma(l)$		4587
$R_{\text{int}}$		0.0360
Parameter		374
Restraints		0
max. Restelektronendichte		1.628
min. Restelektronendichte		-1.553
Goof		1.031
$wR_2$ (alle Reflexe)		0.0774
$wR_2$ ( $l > 2\sigma(l)$ )		0.0740
$R_1$ (alle Reflexe)		0.0383
$R_1$ ( $l > 2\sigma(l)$ )		0.0314
Gerätetyp		Gemini R Ultra
Strahlungsart ( $\lambda$ )		Cu (1.54178 Å)
Absorptionskorrektur		Gauß

8.3.14 Kristallographische Daten von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H})(\eta^2\text{-SbCH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)_2]\text{OTf}$ 

(62)

Verbindung **62** kristallisiert bei Raumtemperatur beim Abdampfen von Diethylether im Argon Strom. Der gemessene Kristall war ein Mehrling. Die H-Atome an den Wofframatomen konnten nicht aus der Differenzfourierkarte lokalisiert werden.

Summenformel		$\text{C}_{25}\text{H}_{48}\text{F}_3\text{O}_3\text{SSb}_2\text{Si}_4\text{W}$
Röntgenographische Dichte	$D_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.806
Absorptionskoeffizient	$\mu/\text{mm}^{-1}$	18.866
Molare Masse	$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1025.40
Farbe		orange
Kristallhabitus		Stab
Kristalldimensionen	max. /mm	0.23
	mid. /mm	0.09
	min. /mm	0.05
Messtemperatur	$T/\text{K}$	123.01(10)
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	12.2997(3)
	$b/\text{\AA}$	16.0528(4)
	$c/\text{\AA}$	19.6093(6)
	$\alpha^\circ$	86.548(2)
	$\beta^\circ$	77.332(3)
	$\gamma^\circ$	89.860(2)
	$V/\text{\AA}^3$	3770.4(2)
Z		4
Z'		2
$\theta_{\text{min}}^\circ$		3.491
$\theta_{\text{max}}^\circ$		78.177
Completeness ( $\theta_{\text{full}}$ )		0.985
gemessene Reflexe		36875
unabhängige Reflexe		15248
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		12185
$R_{\text{int}}$		0.0874
Parameter		713
Restraints		0
max. Restelektronendichte		13.427
min. Restelektronendichte		-4.191
Goof		1.271
$wR_2$ (alle Reflexe)		0.3123
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.2724
$R_1$ (alle Reflexe)		0.1219
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.1026
Gerätetyp		SuperNova Atlas
Strahlungsart ( $\lambda$ )		Cu (1.54178 $\text{\AA}$ )
Absorptionskorrektur		analytisch

**8.3.15 Kristallographische Daten von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{H})(\eta^2\text{-SbCH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)_2]\text{OTf}$** 
**(63)**

 Verbindung **63** kristallisiert mit einem Molekül THF bei Raumtemperatur aus THF.

Summenformel		$\text{C}_{50}\text{H}_{97}\text{F}_6\text{Mo}_2\text{O}_8\text{S}_2\text{Sb}_4\text{Si}_8$
Röntgenographische Dichte	$D_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.420
Absorptionskoeffizient	$\mu/\text{mm}^{-1}$	13.777
Molare Masse	$M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1875.99
Farbe		orange
Kristallhabitus		Nadel
Kristalldimensionen	max. /mm	0.32
	mid. /mm	0.04
	min. /mm	0.04
Messtemperatur	$T/\text{K}$	123.0(2)
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a/\text{\AA}$	12.9909(4)
	$b/\text{\AA}$	19.0879(7)
	$c/\text{\AA}$	20.2987(7)
	$\alpha^\circ$	62.854(3)
	$\beta^\circ$	88.279(3)
	$\gamma^\circ$	79.047(3)
	$V/\text{\AA}^3$	4388.2(3)
$Z$		2
$Z'$		1
$\Theta_{\text{min}}^\circ$		3.473
$\Theta_{\text{max}}^\circ$		73.695
Completeness ( $\Theta_{\text{full}}$ )		0.953
gemessene Reflexe		40387
unabhängige Reflexe		16895
unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		13462
$R_{\text{int}}$		0.0684
Parameter		731
Restraints		0
max. Restelektronendichte		1.709
min. Restelektronendichte		-1.658
Goof		1.047
$wR_2$ (alle Reflexe)		0.1452
$wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.1335
$R_1$ (alle Reflexe)		0.0668
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )		0.0523
Gerätetyp		SuperNova Atlas
Strahlungsart ( $\lambda$ )		Cu (1.54178 $\text{\AA}$ )
Absorptionskorrektur		Gauß

## 9 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde im ersten Teil die Darstellung von NHC-stabilisierten Dipentel-Einheiten ( $P^{[15]}$ ,  $As^{[16]}$ ) genauer untersucht und deren Redoxverhalten und Reaktivität gegenüber Elektrophilen betrachtet. Im zweiten Teil wurden erste Untersuchungen zur Funktionalisierung terminaler Stibanylkomplexe durchgeführt, um den Zugang zu neuartigen Komplexen des Antimons zu ermöglichen.

### 9.1 Untersuchungen zur Reaktivität der Verbindungen

#### $(NHC^{dipp})_2E_2$ ( $E = P$ (**3**), $As$ (**4**))

Durch die Einführung einer zusätzlichen Synthesestufe bei der Darstellung von  $(NHC^{dipp})_2E_2$  ( $E = P$  (**3**),  $As$  (**4**)) konnte die isolierte Ausbeute dieser Produkte gesteigert werden. Die persistenten Verbindungen  $[(NHC^{dipp})ECl_2]OTf$  ( $E = P$  (**9**),  $As$  (**10**),  $Sb$  (**11**),  $Bi$  (**12**)) wurden hierfür zunächst als Zwischenstufen isoliert und charakterisiert. Dabei konnte erstmals die Darstellung von Verbindungen des Typs  $L:ECl_2^+$  auf die schwereren Pentele  $Sb$  und  $Bi$  in den Verbindungen **11** und **12** erweitert werden. **9** und **10** zeigen bei der Darstellung von **3** und **4** mit  $KC_8$  eine stufenweise Reduktion, wobei die Intermediate eine besondere Stabilität aufweisen. So waren Ein-Elektronenschritte, wie von *Weigand et al.* beschrieben, möglich.<sup>[65]</sup> In Abbildung 53 ist die Reduktions-Kaskade von **9** nach **3** dargestellt, die durch die Isolierung und Charakterisierung des Radikalkations von  $[(NHC^{dipp})_2P_2]OTf$  (**15a**) ergänzt und gestützt werden konnte.

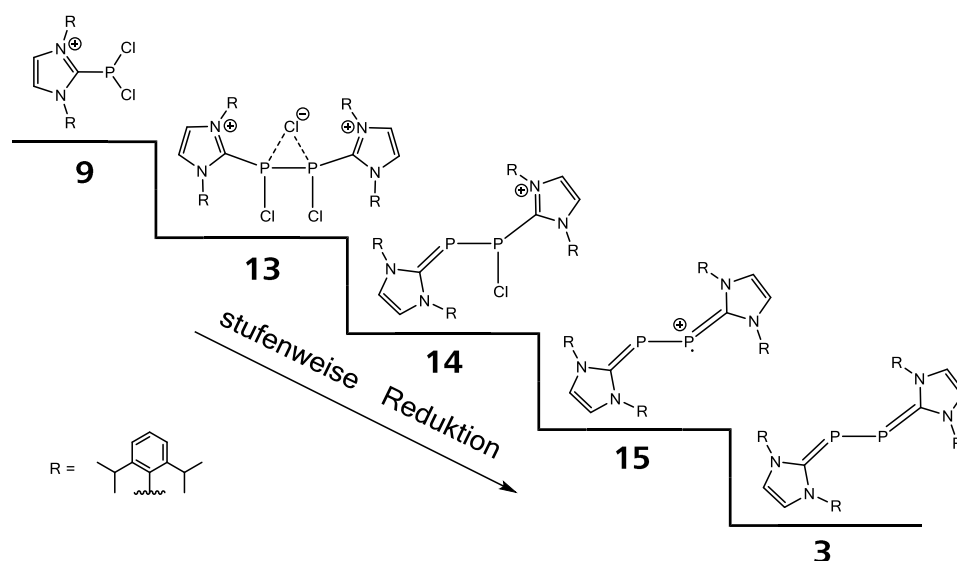
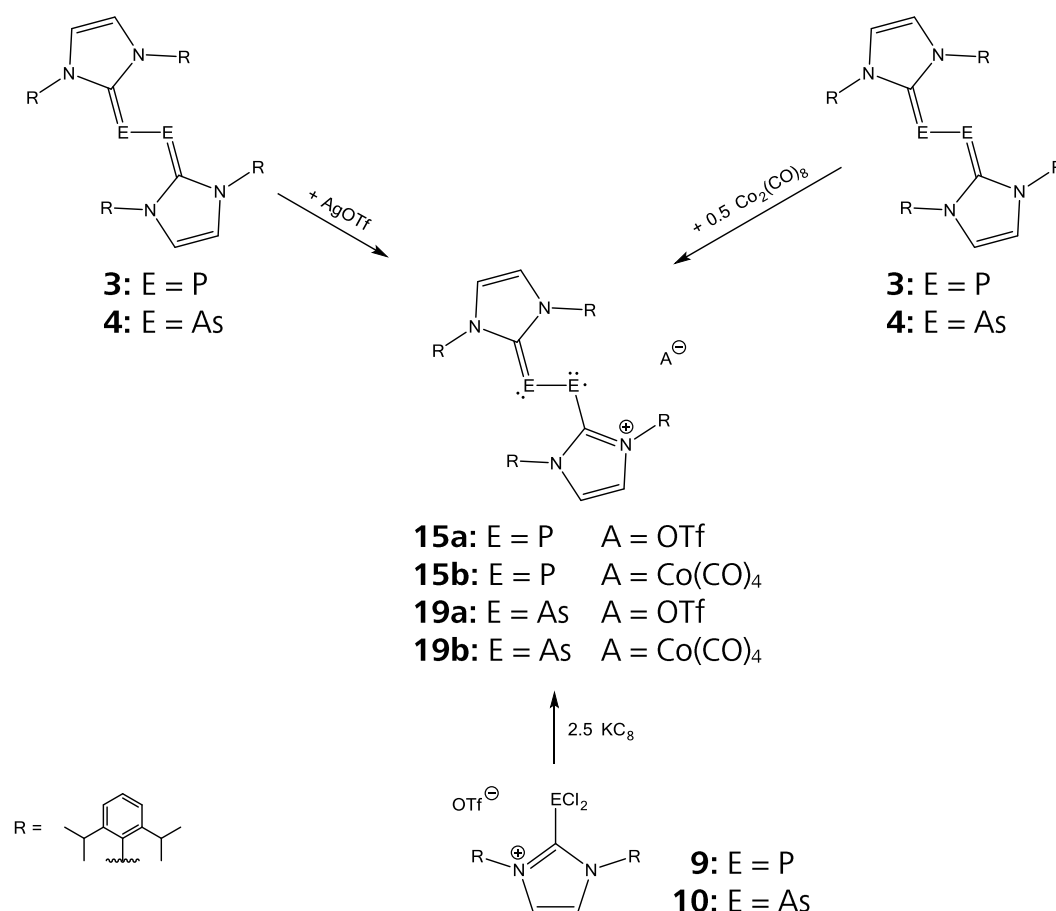


Abbildung 53: Darstellung von **3** ausgehend von Verbindung **9**.

## Zusammenfassung

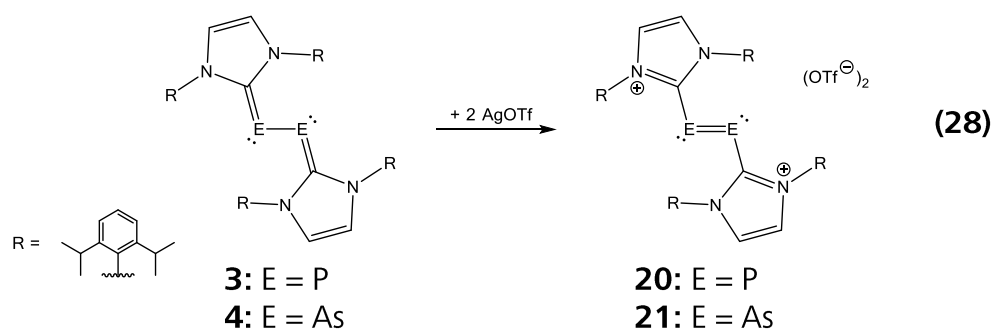
Die Reduktion von **9** bzw. **10** mit 2.5 Äquivalenten  $\text{KC}_8$  stellt eine einfache Synthese für diese Art von  $\text{E}_2$ -basierten Radikalen dar und war auch auf die arsen-analoge Verbindung  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2]\text{OTf}$  **19a** übertragbar. Durch die Oxidation von **3** und **4** war es möglich, die stabilen Radikalkationen in den Verbindungen **15a,b** und **19a,b** zu synthetisieren. Das ungepaarte Elektron wurde durch DFT-Berechnungen und EPR-Messungen bestätigt und auf den Pentelatomen der  $\text{E}_2$ -Einheit lokalisiert. Grundlegend konnten drei neue Synthesewege für diese pentelbasierten Radikale etabliert werden, wie Schema 14 veranschaulicht.



Schema 14: Darstellung des Radikalkations  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{E}_2]^+$  auf drei unterschiedlichen Wegen.

So war es möglich die Verbindungen **3** bzw. **4** mit stöchiometrischen Mengen  $\text{AgOTf}$  und  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  zu oxidieren, wie auch *Bertrand et al.*<sup>[25]</sup> und *Robinson et al.*<sup>[40h]</sup> mit anderen Oxidationsmitteln inzwischen bestätigt haben. Die Verbindungen **15a,b** und **19a,b** können zudem einer zweiten reversiblen Oxidation unterzogen werden und bilden gemäß Gleichung (28) die Verbindungen  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2](\text{OTf})_2$  (**20**) und  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2](\text{OTf})_2$  (**21**). Diese Verbindungen sind aufgrund der erhöhten Elektronendichte durch den  $\sigma$ -Elektronenschub der NHC-Liganden (push-push-

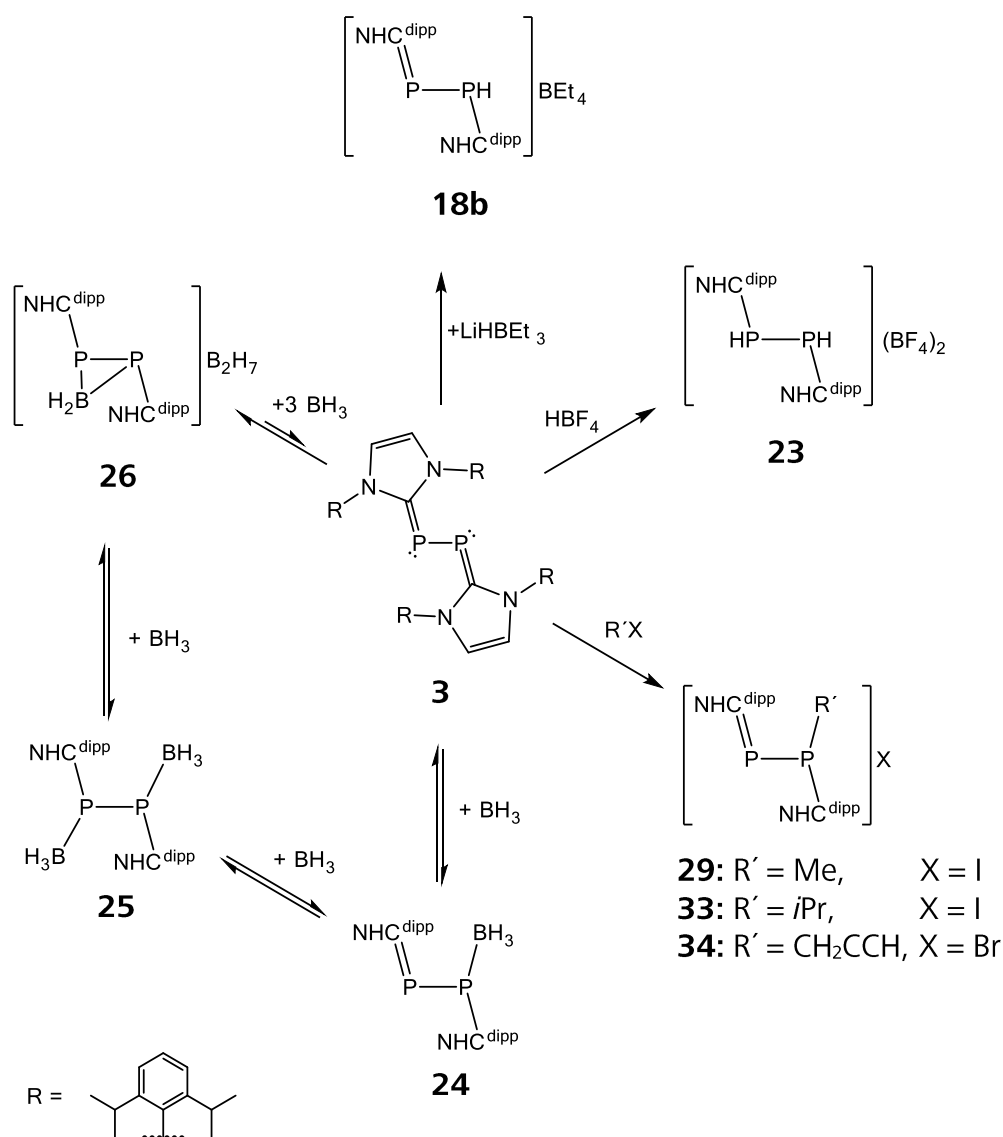
Carben)<sup>[46]</sup> stabilisiert. Darüber hinaus bietet der sterisch anspruchsvolle NHC<sup>dipp</sup>-Ligand in **3**, **4**, **15a,b**, **19a,b**, **20** und **21** eine effektive Abschirmung und dadurch sowohl elektronische als auch kinetische Stabilisierung der ansonsten schwer fassbaren E<sub>2</sub>-Einheiten.



Ausgehend von den neutralen, einfach und zweifach oxidierten E<sub>2</sub>-Einheiten dieser Verbindungen ist es gelungen, die Reaktivität dieses isolierten Systems genauer zu betrachten. Die E<sub>2</sub>-Einheiten agieren im neutralen System mit den Lewis-basischen NHCs als Lewis-Säuren, sind aber, durch ihre erhöhte Elektronendichte, in den Verbindungen **3** und **4** selbst, nach außen hin besser als Lewis-Base zu beschreiben. Diese zeigen eine ausgeprägte Reaktivität gegenüber kleinen Elektrophilen. Durch die geeignete Wahl einer H<sup>+</sup>-Quelle ist der einfache Angriff auf die E<sub>2</sub>-Einheit gelungen und es konnten die Verbindungen [(NHC<sup>dipp</sup>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>H]BF<sub>4</sub> **17** und [(NHC<sup>dipp</sup>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>H]A (A = OTf (**18a**), BEt<sub>4</sub> (**18b**)) charakterisiert und teilweise isoliert werden. Eine Übersicht der Reaktionen von **3** mit Elektrophilen ist in Schema 15 dargestellt. Unter Verwendung der Säure HBF<sub>4</sub> gelang die Darstellung von [(NHC<sup>dipp</sup>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>H<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**23**) und damit die zweifache Funktionalisierung der P<sub>2</sub>-Einheit von **3**. Verbindung **23** ist hierbei ein racemisches Gemisch mit zwei chiralen P-Atomen. Die Stereoisomere mitteln sich in den NMR-Spektren nicht mehr zeitlich aus, so dass die Signale der *D*, *L*- und *meso*-Isomere zu jeweils gleichen Teilen im <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum mit einem AA'XX'-Spinsystem detektiert werden. Der nukleophile Angriff der P<sub>2</sub>-Einheit von **3** auf eine Methylgruppe liefert Verbindung [(NHC<sup>dipp</sup>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]I (**29**) in nahezu quantitativer Ausbeute. Die Übertragung dieser Reaktion auf die größeren Alkyl-Elektrophile war für *n*-Propyl- (**33**) und Propingruppen (**34**) erfolgreich. Größere Alkylhalogenide reagieren mit **3** hingegen nicht mehr in einer Addition sondern führen zur Zersetzung. Auch die Reaktion mit der Lewis-Säure BH<sub>3</sub> konnte mit der Bildung der bekannten Verbindung [(NHC<sup>dipp</sup>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>B<sub>2</sub>H<sub>7</sub> (**26**)<sup>[32]</sup> zeigen, dass die P<sub>2</sub>-Einheit von **3** in einer

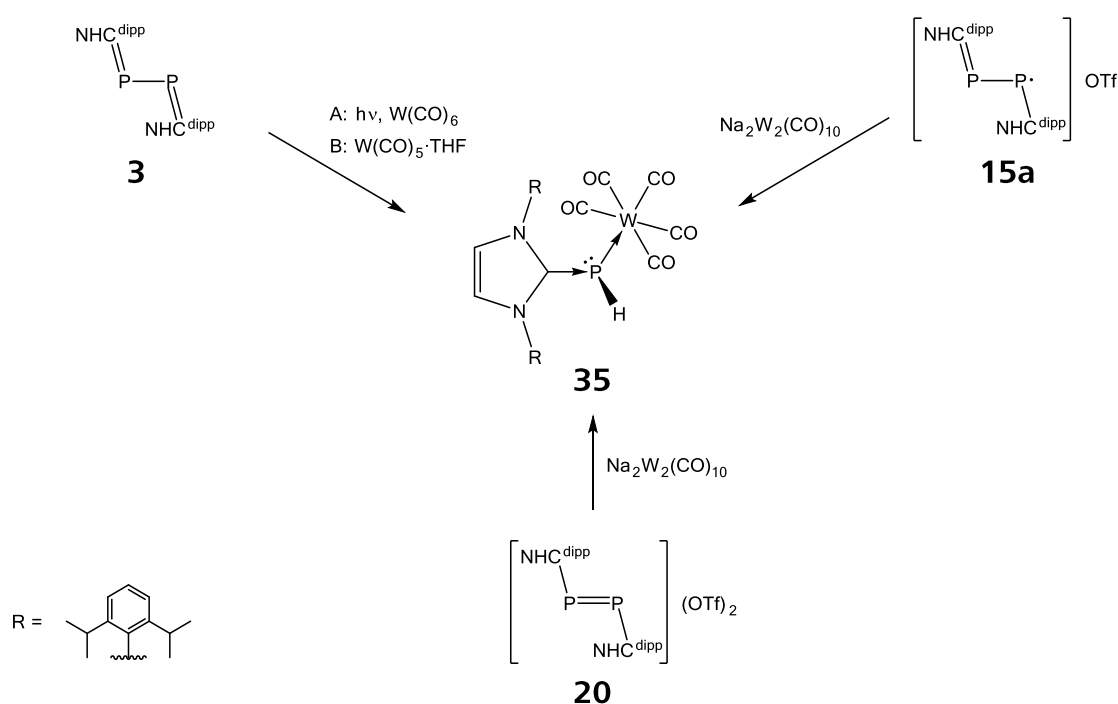
## Zusammenfassung

Gleichgewichtsreaktion reversibel eine  $\text{BH}_2^+$ -Gruppe in Anwesenheit von  $\text{BH}_3$  binden kann. Der von der Gruppe um *Robinson* nicht näher beschriebene Mechanismus konnte mit der Isolierung und Charakterisierung von  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2(\text{BH}_3)_2$  (**25**) besser verstanden werden (siehe Schema 15). Hierbei wird zuerst ein Lewis-Säure/Base-Addukt  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2\text{BH}_3$  (**24**) mit einem Molekül  $\text{BH}_3$  gebildet, dass durch den Angriff des freien Elektronenpaars des zweiten P-Atoms der  $\text{P}_2$ -Einheit ein weiteres Molekül  $\text{BH}_3$  bindet, um **25** zu erhalten. Durch eine intramolekulare  $\text{BH}_4^-$ -Abspaltung kann sich **26** bilden und das  $\text{BH}_4^-$  mit einem weiteren Molekül  $\text{BH}_3$  zu  $\text{B}_2\text{H}_7^-$  kombinieren. Die Reaktion verläuft in polaren Lösungsmitteln reversibel, so dass stets die Verbindungen **3**, **25** und **26** nebeneinander erhalten werden konnten.



Schema 15: Übersicht der Reaktionen ausgehend von **3**.

Auch mit elektrophilen Metallfragmenten ist eine Reaktion zu beobachten. Bei der Umsetzung von **3** mit  $W(CO)_5\text{thf}$  unter thermolytischen Bedingungen konnte die Lewis-Säure/-Base stabilisierte Stammverbindung  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{PHW}(\text{CO})_5$  (**35**) synthetisiert werden. Auch die photolytische Reaktion mit  $W(CO)_6$  lieferte Verbindung **35**, wie in Schema 16 veranschaulicht. Die stabilisierte Phosphiniden-Einheit von **35** lässt sich aber auch aus der ein- und zweifach oxidierten  $P_2$ -Einheit der Verbindungen **15a** und **20** durch die Reaktion mit  $\text{Na}_2\text{W}_2(\text{CO})_{10}$  darstellen. Hierbei wird **35** lediglich als Nebenprodukt gebildet. Die Reaktion liefert vorwiegend  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2$  (**3**) als Produkt der Reduktion von  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2]\text{OTf}$  (**15a**) und  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2](\text{OTf})_2$  (**20**).

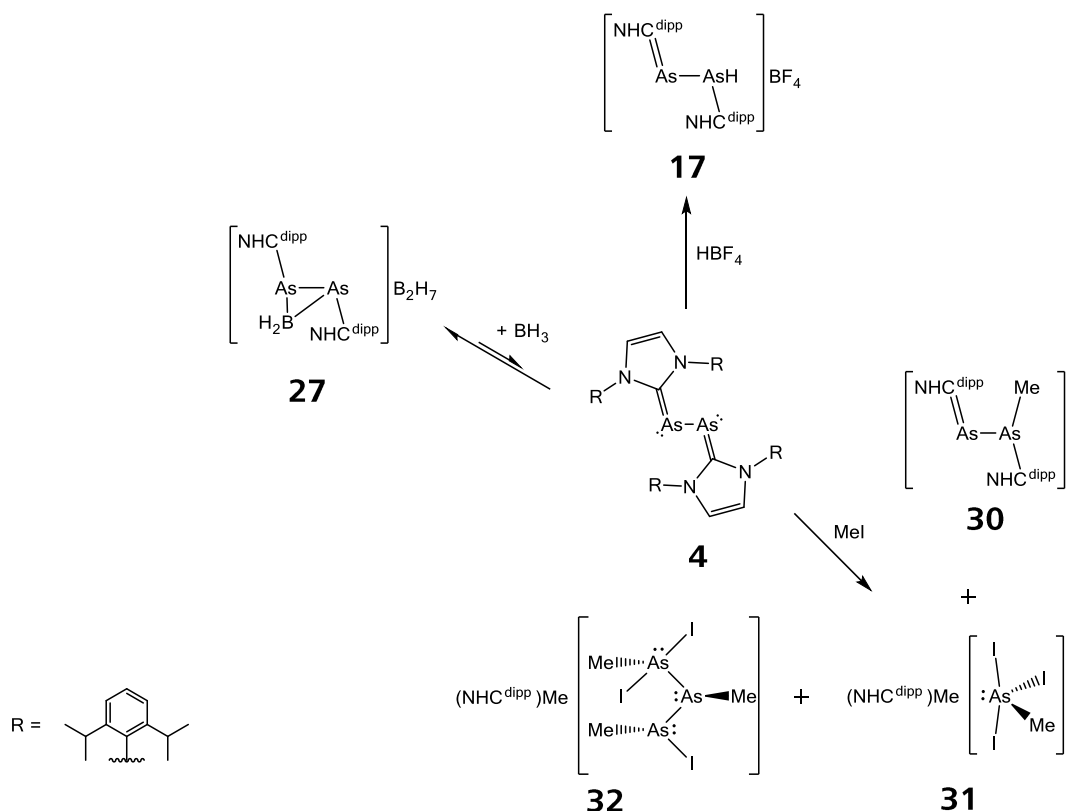


Schema 16: Reaktionsschema der Darstellungsmöglichkeiten von **35**.

Während die Verbindung  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2$  (**4**) gegenüber der Lewis-Säure  $\text{BH}_3$  noch ein analoges Reaktionsverhalten wie **3** (Schema 17) zeigt, so lassen sich erste Unterschiede in der Reaktivität von **4** bereits mit  $\text{HBF}_4$  erkennen. So können aus der Reaktion von **4** mit Iodmethan neue Verbindungen isoliert werden (Schema 17). Die Verbindung  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2\text{BH}_2]\text{B}_2\text{H}_7$  (**27**) entsteht bei der Reaktion von **4** mit einem Überschuss  $\text{BH}_3\cdot\text{thf}$ . Sie sollte aufgrund der analytischen Daten einen isostrukturellen Aufbau zu **26** besitzen, obgleich **27** nur in Lösung nachzuweisen war. Gegenüber dem kleinen Elektrophil  $\text{H}^+$  konnte in der Reaktion von **4** mit  $\text{HBF}_4$  das Produkt  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2\text{H}]\text{BF}_4$  (**17**) des einfachen elektrophilen Angriffs beobachtet werden. Gegenüber Iodmethan

## Zusammenfassung

konnte in Lösung die Verbindung  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2\text{CH}_3]\text{I}$  (**30**) nachgewiesen werden. Die Reaktion zeigte jedoch keine quantitative Umwandlung, denn zusätzlich konnten die Verbindungen  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{CH}_3]\text{As}(\text{CH}_3)\text{I}_3$  (**31**) und  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{CH}_3]\text{As}_3(\text{CH}_3)_3\text{I}_3$  (**32**) isoliert und charakterisiert werden. Diese entstehen durch den vollständigen Abbau der  $\text{As}_2$ -Einheit von **4**.

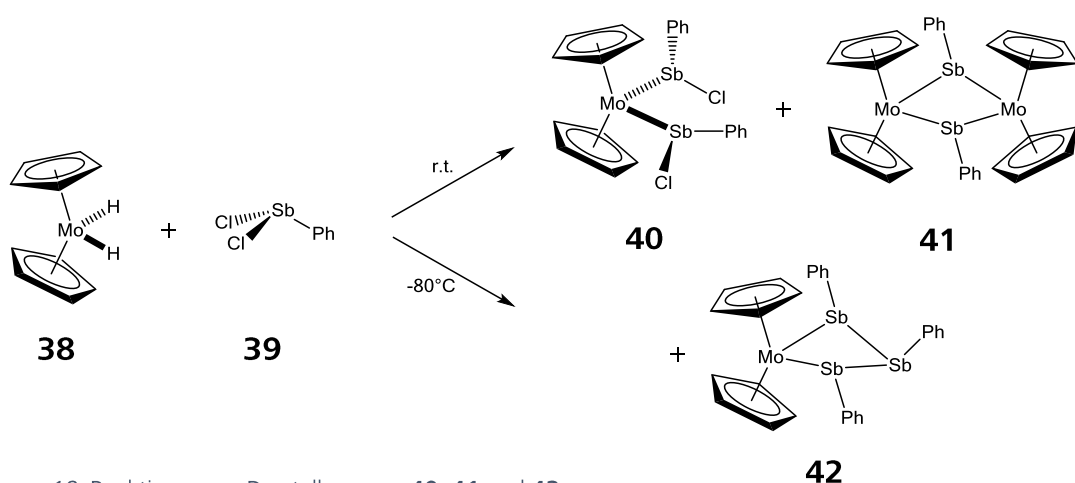


Schema 17: Übersicht der Reaktionen ausgehend von **4**.

Das Triiodo(methyl)arsenat(III) aus Verbindung **31** ist neben einem ethylsubstituierten Derivat  $(\text{Et}_4\text{N})(\text{EtAsI}_3)^{[81]}$ , das zweite Beispiel eines Organoiodo(III)arsenats und zeigt eine fünffache Koordination des As-Atoms. Das Anion aus Verbindung **32** ist das erste bekannte Organotriiodotriarsenat(III). Dies könnte durch die vollständige Freisetzung der  $\text{As}_2$ -Einheit aus **4** unter Disproportionierung in eine  $\text{As}_1$ - und eine  $\text{As}_3$ -Einheit zu erklären sein.

## 9.2 Synthese und Umsetzungen von terminalen Stibanylkomplexen

Im zweiten Teil wurden neue terminale Stibanylkomplexe synthetisiert und ausgehend davon cyclische und ionische Komplexe dargestellt. Um einen Einblick in die Chemie der schweren Pentele zu bekommen, wurde zuerst die Reaktion des phenylsubstituierten Dichlorstibans  $\text{PhSbCl}_2$  (**39**) mit  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_2$  (**38**) bei unterschiedlichen Temperaturen betrachtet. So ließen sich bei Raumtemperatur die beiden Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{SbPhCl})_2]$  (**40**) und  $\text{cyclo-}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoSbPh}]_2$  (**41**) isolieren und charakterisieren (Schema 18). Das Mo-Atom bindet nach formaler Abspaltung von zwei Äquivalenten HCl in beiden Verbindungen zwei Sb-Atome. Verbindung **41** zeichnet sich durch die vollständige HCl-Eliminierung und das zentrale  $\text{Mo}_2\text{Sb}_2$ -Vierringmotiv aus. DFT-Rechnungen zur Reaktionsenergie der Produkte legen nahe, dass **41** wohl nicht durch eine [2+2]-Cycloaddition zweier terminaler Stibinidene gebildet wurde, sondern aus der Reaktion von **40** mit **38** entsteht. Dennoch kann ein intermediär gebildeter Stibinidenkomplex nicht vollständig ausgeschlossen werden. Verbindung **41** stellt den ersten  $\text{Mo}_2\text{Sb}_2$ -Ring mit dreifach koordiniertem Antimon dar. Nur ein weiterer  $\text{Mo}_2\text{Sb}_2$ -Vierring ist mit vierfach koordinierten Sb-Atomen bekannt.<sup>[97]</sup> Bei tiefen Temperaturen durchgeführte Umsetzungen liefern zusätzlich zu **40** und **41** den cyclischen Komplex  $\text{cyclo-}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{SbPh})_3]$  (**42**). Dieses  $\text{MSb}_3$ -Strukturmotiv ist bisher nur mit  $\text{M} = \text{Fe}$  in  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Sb}_3[\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_3]$  bekannt.<sup>[84c]</sup>



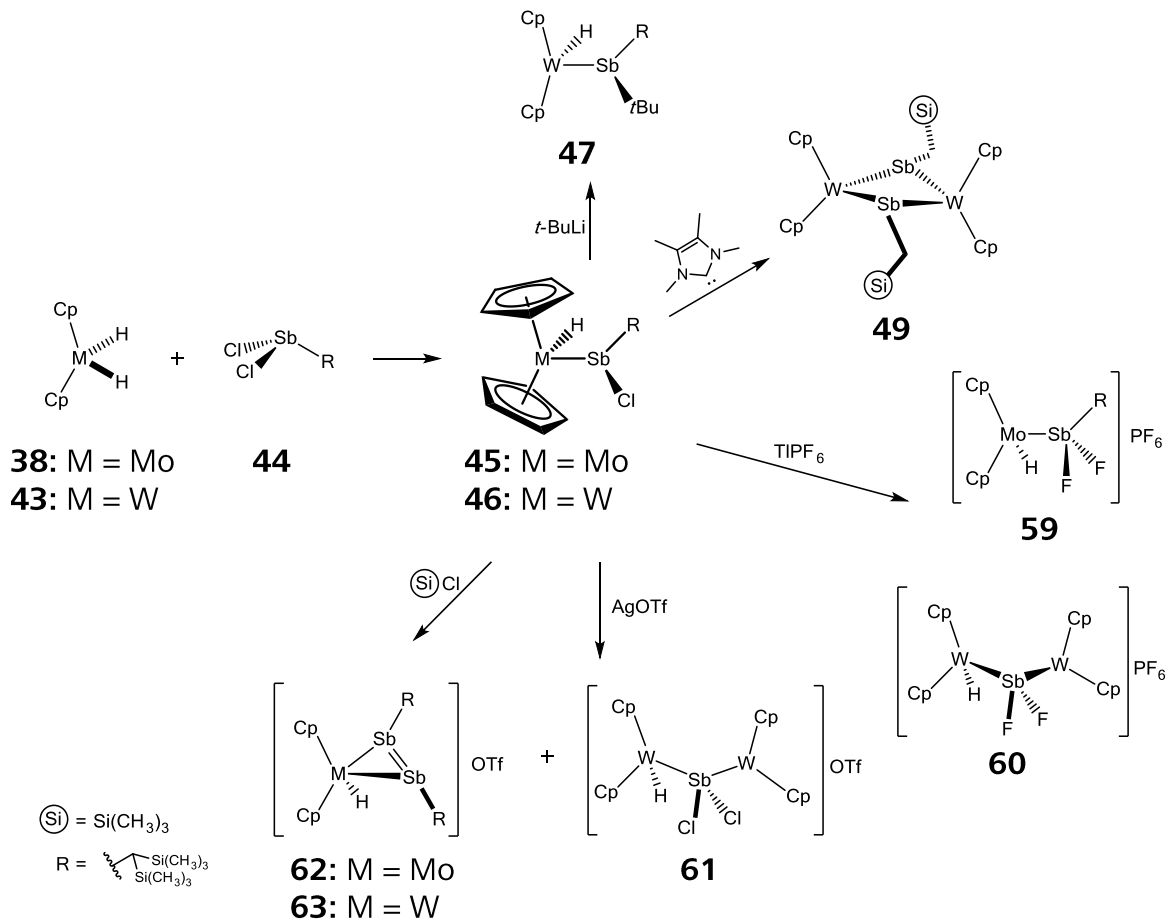
Schema 18: Reaktionen zur Darstellung von **40**, **41** und **42**.

## Zusammenfassung

Die kinetische Stabilisierung einfacher terminaler Stibanyl- bzw. Stibinidenkomplexe war mit einfachen Cp-Resten am Übergangsmetall-Atom und dem Phenylrest am Sb-Atom allerdings nicht zu verwirklichen. Mit den sterisch anspruchsvolleren  $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ -Resten konnten die terminalen Stibanylkomplexe  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{H})\text{Sb}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  (**45**) und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H})\text{Sb}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  (**46**) erfolgreich dargestellt werden (Schema 19). Diese waren durch die einfache HCl-Eliminierung aus **38** bzw.  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2$  (**43**) und  $\text{Cl}_2\text{SbCH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  (**44**) zu isolieren. Die Verbindungen **45** und **46** weisen noch eine Formeleinheit HCl auf. Wurde **46** mit der Base *t*-BuLi versetzt, konnte durch eine Substitution des Chlorliganden mit einer *t*-Butylgruppe die Verbindung  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H})\text{Sb}(\text{tBu})\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  (**47**) erhalten werden. *t*-BuLi interagiert mit dem Komplex **46** weniger als Base, hingegen viel mehr als ein Nukleophil. Die vollständige HCl-Eliminierung in **46** konnte durch den Einsatz der Lewis-Base  $\text{NHC}^{\text{Me}}$  erreicht werden. Dabei wurde der Verlust einer Trimethylsilylgruppe bemerkt. *Cyclo*- $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WSbCH}_2(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$  (**49**) weist ein ähnliches  $\text{M}_2\text{Sb}_2$ -Strukturmotiv wie **41** auf. Wird von einer konzertierten HCl-Abspaltung durch das  $\text{NHC}^{\text{Me}}$  ausgegangen, kann als Intermediat ein terminaler Stibinidenkomplex formuliert werden. Verbindung **49** stellt dabei den ersten  $\text{W}_2\text{Sb}_2$ -Vierring mit dreifach koordinierten Sb-Atomen dar.

Des Weiteren waren Reaktivitätsuntersuchungen von **45** und **46** auch gegenüber Thallium- und Silbersalzen von Interesse, um die Voraussetzungen zur HCl-Eliminierung besser zu verstehen. Dabei konnten interessante Produkte erhalten und charakterisiert werden (Schema 19). So liefert die Reaktion von **45** mit  $\text{TIPF}_6$  entgegen der Annahme einer Halogenideliminierung am Sb-Atom die difluorierte Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{H})(\mu\text{-SbF}_2)\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]\text{PF}_6$  (**59**). Die Verbindung **59** ist in geringen Mengen zu erhalten, da bei dieser Art von Reaktion Zersetzung auftritt. Verbindung **59** konnte sich nur nach einer Chloridabspaltung durch die entstandene starke Lewis-Säure mit dem  $\text{PF}_6^-$ -Anion bilden. Derartige Fluoridabspaltungen des  $\text{PF}_6^-$ -Anion sind bekannt.<sup>[3, 105a]</sup> Mit der analogen Verbindung **46** und  $\text{TIPF}_6$  kommt es zur Bildung des  $\text{SbF}_2$ -verbrückenden Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H})(\mu^2\text{-SbF}_2)\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$  (**60**). Hier wurde der Rest  $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  am Sb-Atom durch ein  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}$ -Fragment (16-VE) substituiert. Aufgrund von DFT-Berechnungen zur Ladungsverteilung kann in **60** von einem Stiboniumkomplex gesprochen werden. Es konnte ebenfalls der verbrückende Dichlor-

Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H})(\mu^2\text{-SbCl}_2)\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]\text{OTf}$  (**61**) bei der Umsetzung mit  $\text{AgOTf}$  dargestellt werden (Schema 19).



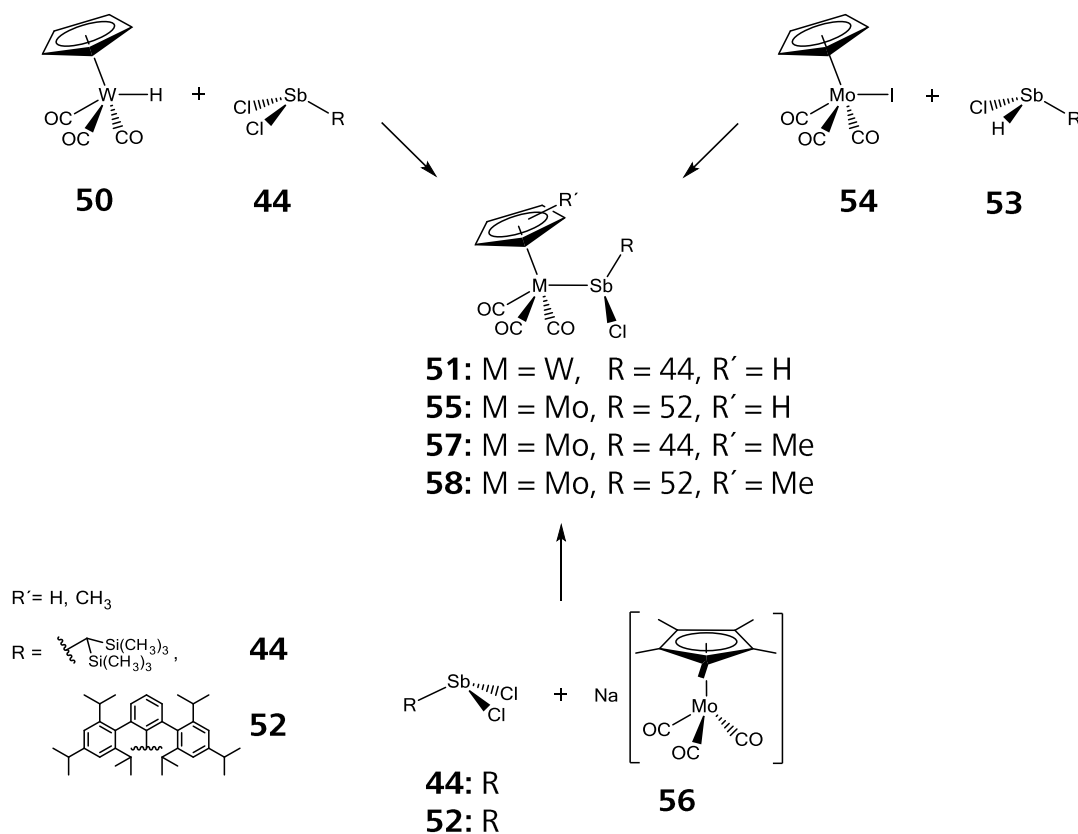
Schema 19: Darstellung von **45** bzw. **46** und Reaktionen ausgehend davon.

Alle Reaktionen verlaufen auch bei  $-100^\circ\text{C}$  so rasch ab, dass keine selektive Umsetzung beobachtet werden konnte. Unter denselben Bedingungen konnte deshalb ebenfalls  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H})[\eta^2\text{-SbCH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_2\}\text{OTf}$  (**62**) isoliert und charakterisiert werden. Hierbei handelt es sich um ein an ein 17 VE-Übergangsmetallfragment side-on koordiniertes Distiben (Schema 19). Auch für die Verbindung **45** konnte nach der Umsetzung mit Trimethylsilyltriflat der analoge side-on koordinierte Distibenkomplex  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{H})[\eta^2\text{-SbCH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_2\}\text{OTf}$  (**63**), analog zu **62** erhalten werden.

Vielversprechend sind auch terminale Stibanylkomplexe, wie die Verbindungen  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{Sb}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  (**51**),  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Sb}(\text{Cl})[2,6\text{-bis-(2,4,6-triisopropylphenyl)-C}_6\text{H}_3]$  (**55**),  $(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Sb}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  (**57**),  $(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Sb}(\text{Cl})(2,6\text{-bis-(2,4,6-triisopropylphenyl)-C}_6\text{H}_3)$  (**58**) dar. Durch die

## Zusammenfassung

Carbonylfunktionalität am Übergangsmetall besteht die Möglichkeit, durch Photolyse den Komplex zu aktivieren und nach einer Halogenidwanderung an das Übergangsmetall einen terminalen Stibinidenkomplex zu erhalten (Schema 20).



Schema 20: Darstellung von Komplexen des Typs  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3\text{Sb}(\text{Cl})\text{R}$ .

Die Übergangsmetall-Carbonylkomplexe des Molybdäns **55**, **57**, **58** und des Wolframs **51** (Schema 20) konnten sowohl mit Hydrido- und Iodokomplexen  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$  (**50**),  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{I}$  (**54**), als auch durch die Umsetzung mit dem Metallat  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]$  (**56**) gezielt dargestellt werden.

Es konnten eine Reihe von neuen Stibanylkomplexen dargestellt und charakterisiert werden, welche vielversprechende Synthesebausteine für terminale Stibinidenkomplexe des Molybdäns und Wolframs sind. Mit der Funktionalisierung des Übergangsmetalls und der kinetischen Stabilisierung von Intermediaten durch die geeignete Wahl der Substituenten konnten einzelne Reaktionsstufen der meist unselektiven Reaktionen erhalten werden. Die Eignung der synthetisierten Verbindungen als Präkursoren für terminale Stibinidenkomplexe müssen künftige Arbeiten zeigen.

## 10 Anhang

### 10.1 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

°C	Grad Celsius
Å	Ångström, $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Ad	Adamantyl, $-\text{C}_{10}\text{H}_{16}$
br (NMR)	breit
c	Konzentration
CCD	charge coupled device
Cp	Cyclopentadienyl, $\text{C}_5\text{H}_5$
Cp*	Pentamethyl-cyclopentadienyl, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$
Cy	Cyclohexyl, $\text{C}_6\text{H}_{10}$
$\delta$	chemische Verschiebung (NMR)
Ø	Durchschnitt
cAAC	cyclisches Alkyl-(amino)carben
<i>d</i>	Abstand
d (NMR)	Dublett
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
depe	1,2-bis(diethyl-phosphanyl)ethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
dipp	2,6-Di( <i>iso</i> -Propyl)phenyl
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESI	Elektronenspray-Ionisation
Et	Ethyl, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$
eV	Elektronenvolt
FD	Felddesorptions-Ionisation
h	Stunde
HOMO	highest occupied molecular orbital
Hz	Hertz
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
<i>J</i>	Kopplungskonstante
K	Kelvin

## Anhang

kg	Kilogramm
kJ	Kilojoule
L:	Ligand
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
M	Metall
M (Einheit)	molar, mol·L <sup>-1</sup>
m (IR)	mittel
Me	Methyl, -CH <sub>3</sub>
mes	Mesityl, -C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>
mL	Milliliter
μL	Mikroliter
mV	Millivolt
m/z	Masse zu Ladungs Verhältnis
mmol	Millimol, 1 mmol = 10 <sup>-3</sup> mol
n	Anzahl
NHC	N-heterocyclisches Carben
NMR	Kernmagnetische Resonanz
OTf	Triflat, CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
pm	Pikometer = 10 <sup>-12</sup> m
ppm	parts per million, 1 ppm = 10 <sup>-6</sup>
R	organischer Rest
ρ	Dichte, kg·L <sup>-1</sup>
r.t.	Raumtemperatur
s (IR)	stark
s (NMR)	Singulett
sept (NMR)	Septett
SOMO	single occupied molecular orbital
t (NMR)	Triplett
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl, -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Terph	Terphenyl-, 2,6-bis-(2,4,6-triisopropylphenyl)-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
THF	Tetrahydrofuran, thf, C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
TMS	Trimethylsilyl, -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

UV	ultraviolett
V	Volumen
w (IR)	schwach
$\omega_{1/2}$ (NMR)	Halbwertsbreite
X	Rest

## 10.2 Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

<b>1</b>	$(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{PCl}_3$
<b>2</b>	$(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{AsCl}_3$
<b>3</b>	$(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2$
<b>4</b>	$(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2$
<b>5a</b>	$(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{Cl}$
<b>5b</b>	$(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{OTf}$
<b>5c</b>	$(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{I}$
<b>6</b>	$\text{NHC}^{\text{dipp}}$
<b>7a</b>	$(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2\text{O}_2$
<b>7b</b>	$(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2\text{O}_4$
<b>8</b>	$[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{OTf}$
<b>9</b>	$[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{PCl}_2]\text{OTf}$
<b>10</b>	$[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{AsCl}_2]\text{OTf}$
<b>11</b>	$[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{SbCl}_2]\text{OTf}$
<b>12</b>	$[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{BiCl}_2]\text{OTf}$
<b>13</b>	$[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2\text{Cl}_3]\text{OTf}$
<b>14</b>	$[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2\text{Cl}]\text{OTf}$
<b>15a</b>	$[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2]\text{OTf}$
<b>15b</b>	$[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$
<b>15c</b>	$[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2]\text{I}$
<b>15d</b>	$[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2]\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$
<b>16</b>	$[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2\text{Cl}_3]\text{OTf}$
<b>17</b>	$[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2\text{H}]\text{OTf}$
<b>18a</b>	$[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2\text{H}]\text{OTf}$

## Anhang

- 18b**  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2\text{H}]\text{BEt}_4$   
**19a**  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2]\text{OTf}$   
**19b**  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$   
**19c**  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2]\text{GaCl}_4$   
**20**  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2](\text{OTf})_2$   
**21**  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2](\text{OTf})_2$   
**22**  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})=\text{PH}$   
**23**  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2\text{H}_2](\text{BF}_4)_2$   
**24**  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2\text{BH}_3$   
**25**  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2(\text{BH}_3)_2$   
**26**  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2\text{BH}_2](\text{B}_2\text{H}_7)$   
**27**  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2\text{BH}_2](\text{B}_2\text{H}_7)$   
**28**  $(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{BH}_3$   
**29**  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2\text{CH}_3]\text{I}$   
**30**  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{As}_2\text{CH}_3]\text{I}$   
**31**  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{CH}_3](\text{AsCH}_3\text{I}_3)$   
**32**  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{CH}_3][\text{As}_3(\text{CH}_3)_3\text{I}_3]$   
**33**  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)]\text{I}$   
**34**  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2(\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH})]\text{I}$   
**35**  $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})\text{PHW}(\text{CO})_5]$   
**36**  $\{[\text{N}(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2\text{CH-CLi}(\text{thf})_3\}\text{C=PH}$   
**37**  $[\text{CH}[(\text{C}=\text{CH}_2)\text{CMe}(\text{N}^{\text{dipp}})_2]\text{Si}=\text{PH}]$   
**38**  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_2$   
**39**  $\text{PhSbCl}_2$   
**40**  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{SbPhCl})_2]$   
**41** *cyclo*- $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoSbPh}]_2$   
**42** *cyclo*- $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{SbPh})_3]$   
**43**  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2$   
**44**  $[(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\text{CH}]\text{SbCl}_2$   
**45**  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{H})\text{Sb}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$   
**46**  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H})\text{Sb}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$   
**47**  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H})\text{Sb}(\text{tBu})\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$

- 48  $\text{Sb}_3[\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_3$
- 49  $\text{cyclo}-[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WSbCH}_2(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$
- 50  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$
- 51  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{Sb}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$
- 52  $[2,6\text{-bis-(2,4,6-triisopropylphenyl)-C}_6\text{H}_3]\text{SbCl}_2$
- 53  $[2,6\text{-bis-(2,4,6-triisopropylphenyl)-C}_6\text{H}_3]\text{SbHCl}$
- 54  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{I}$
- 55  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Sb}(\text{Cl}) [2,6\text{-bis-(2,4,6-triisopropylphenyl)-C}_6\text{H}_3]$
- 56  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]$
- 57  $(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Sb}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$
- 58  $(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Sb}(\text{Cl}) [2,6\text{-bis-(2,4,6-triisopropylphenyl)-C}_6\text{H}_3]$
- 59  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{H})(\mu\text{-SbF}_2)\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]\text{PF}_6$
- 60  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H})(\mu\text{-SbF}_2)\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$
- 61  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H})(\mu\text{-SbCl}_2)\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]\text{OTf}$
- 62  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H})(\eta^2\text{-SbCH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)_2]\text{OTf}$
- 63  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{H})(\eta^2\text{-SbCH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)_2]\text{OTf}$

### 10.3 Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1: Überblick über die Modifikationen des Phosphors und des Arsens.....	2
Abbildung 2: Resonanzstrukturformeln von NHC-stabilisierten Diphosphenen.....	4
Abbildung 3: Auswahl von Radikalen .....	6
Abbildung 4: NHC- und cAAC-stabilisierte Dipentel-Radikale und strukturell analoge dikationische Verbindung .....	7
Abbildung 5: Beziehung zwischen dem Carben-Bindungswinkel und der Natur der Grenzorbitale. ....	8
Abbildung 6: Elektronische Konfiguration des Triplett- und des Singulett- Grundzustandes von Carbenen in gewinkelter Geometrie.....	9
Abbildung 7: Ausgewählte Beispiele für push-push <sup>[50]</sup> , push-spectator <sup>[51]</sup> - und push- pull-stabilisierte Carbene <sup>[52]</sup> .....	9
Abbildung 8: Auswahl NHC-stablierter Verbindungen der 13. bis 15. Hauptgruppe	11
Abbildung 9: Struktur von <b>6</b> mit der Nummerierung des Imidazoliumringes. ....	17
Abbildung 10: <sup>1</sup> H-NMR Spektren von: a) [(NHC <sup>dipp</sup> )BiCl <sub>2</sub> ]OTf, b) [(NHC <sup>dipp</sup> )SbCl <sub>2</sub> ]OTf, c) [(NHC <sup>dipp</sup> )AsCl <sub>2</sub> ]OTf, d) [(NHC <sup>dipp</sup> )PCl <sub>2</sub> ]OTf; (CD <sub>3</sub> CN, 293 K). ....	18
Abbildung 11: Molekülstruktur von <b>9</b> im Kristall.....	18
Abbildung 12: Molekülstruktur von <b>10</b> im Kristall.....	19
Abbildung 13: Cyclovoltammogramm einer Lösung von NHC <sup>dipp</sup> <sub>2</sub> As <sub>2</sub> ( <b>4</b> ) .....	24
Abbildung 14: ESR Spektrum von <b>13</b> in THF bei 295 K .....	30
Abbildung 15: Molekülstruktur von <b>21</b> im Kristall.....	33
Abbildung 16: Molekülstruktur von <b>3</b> im Festkörper.....	34
Abbildung 17: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (CD <sub>3</sub> CN) von <b>18b</b> .....	36
Abbildung 18: <sup>31</sup> P-NMR-Spektrum (CD <sub>3</sub> CN) von Verbindung 18a (oben), <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR- Spektrum von Verbindung 18a (unten).....	36
Abbildung 19: Molekülstruktur von <b>18a</b> im Kristall.....	38
Abbildung 20: Newman-Projektion der Konfigurationsisomere von <b>23</b> , Darstellung in Keilstrichformel jeweils darunter.....	39
Abbildung 21: Ausschnitt aus dem experimentellen und simulierten <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (CD <sub>3</sub> CN) der meso-Form und der D,L-Stereoisomere von <b>23</b> .....	40
Abbildung 22: Ausschnitt des experimentellen und simulierten <sup>31</sup> P-NMR-Spektrum (CD <sub>3</sub> CN) der D-,L-Stereoisomere und der meso-Form von <b>23</b> .....	41
Abbildung 23: Molekülstruktur von <b>23</b> im Kristall.....	42
Abbildung 24: Molekülstruktur von <b>25</b> im Festkörper.....	45
Abbildung 25: Molekülstruktur von <b>29</b> im Festkörper.....	48
Abbildung 26: Molekülstrukturen der Verbindungen <b>30</b> , <b>31</b> und <b>32</b> .....	49
Abbildung 27: Molekülstruktur von <b>31</b> im Festkörper.....	50
Abbildung 28: Molekülstruktur von <b>32</b> im Festkörper.....	51
Abbildung 29: Molekülstruktur von <b>35</b> im Festkörper.....	55
Abbildung 30: Ausgewählte Verbindungen an Antimonkomplexen .....	58
Abbildung 31: Das erste chemisch abgefangene Stibiniden .....	59
Abbildung 32: Bindungssituation in verbrückenden Pentelidenkomplexen.....	60
Abbildung 33: Molekülstruktur von <b>40</b> im Festkörper.....	64
Abbildung 34: Molekülstruktur von <b>41</b> im Festkörper.....	65
Abbildung 35: Molekülstruktur von <b>42</b> im Festkörper.....	67
Abbildung 36: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) von <b>46</b> .....	69
Abbildung 37: links: Molekülstruktur von <b>45</b> im Festkörper.....	70

Abbildung 38: CV einer Lösung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{H})\text{Sb}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$ ( <b>46</b> ).....	71
Abbildung 39: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Verbindungen <b>47</b> .....	73
Abbildung 40: Molekülstruktur von <b>49</b> im Festkörper. ....	75
Abbildung 41: Molekülstruktur von <b>51</b> im Festkörper. ....	76
Abbildung 42: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von <b>55</b> . ....	78
Abbildung 43: Molekülstruktur von <b>55</b> im Festkörper. ....	79
Abbildung 44: Molekülstruktur von <b>57</b> im Festkörper. ....	81
Abbildung 45: Molekülstruktur von <b>58</b> im Festkörper. ....	82
Abbildung 46: CV einer Lösung von $[(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Sb}(\text{Cl})(2,6\text{-bis-(2,4,6-}$ triiisopropylphenyl)- $\text{C}_6\text{H}_3)]$ ( <b>58</b> ).....	83
Abbildung 47: Molekülstruktur von <b>59</b> im Festkörper. ....	85
Abbildung 48: Molekülstruktur von <b>60</b> im Festkörper. ....	86
Abbildung 49: Ausgewählte Grenzorbitale von Verbindung <b>60</b> .....	87
Abbildung 50: Molekülstruktur von <b>61</b> im Festkörper .....	89
Abbildung 51: Molekülstruktur von <b>62</b> im Festkörper. ....	90
Abbildung 52: Molekülstruktur von <b>63</b> im Festkörper. ....	91
Abbildung 53: Darstellung von <b>3</b> ausgehend von Verbindung <b>9</b> .....	159

## 10.4 Verzeichnis der Schemata

Schema 1: Übersicht über die gängigsten Syntheserouten für N-heterocyclische Carbene .....	15
Schema 2: Reaktionsgleichungen zweier Synthesemöglichkeiten von <b>3</b> , <b>4</b> . ....	21
Schema 3: Formale Darstellung der Verbindungen <b>9</b> , <b>13</b> , <b>14</b> , <b>15</b> und <b>3</b> bei der stufenweisen Reduktion in Ein-Elektronen-Schritten.....	21
Schema 4: Reaktionsgleichungen der Oxidation von <b>4</b> zu <b>19a</b> und <b>19b</b> . ....	28
Schema 5: Postulierter Reaktionsverlauf für die Darstellung von Diphosphaboriran <b>26</b> über die Zwischenprodukte <b>24</b> und <b>25</b> .....	43
Schema 6: Postulierter Bildungsmechanismus von Verbindung <b>25</b> und <b>26</b> .....	46
Schema 7: Übersicht der Ergebnisse der Umsetzungen von <b>4</b> mit Iodmethan.....	50
Schema 8: Reaktionen der Umsetzungen <b>15a</b> und <b>20</b> mit $\text{Na}_2\text{W}_2(\text{CO})_{10}$ . ....	56
Schema 9: Reaktionsgleichungen der Umsetzung von <b>38</b> mit <b>39</b> .....	62
Schema 10: Berechnete Reaktionsenergien (B3LYP/def2-TZVP) zur Bildung von <b>40</b> und <b>41</b> . ....	65
Schema 11: Berechnete Reaktionsenergien (B3LYP/def2-TZVP) zur Bildung von <b>41</b> ... 66	66
Schema 12: Berechnete Reaktionsenergien (B3LYP/def2-tzvp) zur Bildung von <b>40</b> und <b>42</b> . ....	67
Schema 13: Darstellung von <b>52</b> und <b>54</b> ausgehend von $[2,6\text{-bis-(2,4,6-}$ triiisopropylphenyl)- $\text{C}_6\text{H}_3]$ I. ....	77
Schema 14: Darstellung des Radikalkations $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{E}_2]^+$ auf drei unterschiedlichen Wegen.....	160
Schema 15: Übersicht der Reaktionen ausgehend von <b>3</b> . ....	162
Schema 16: Reaktionsschema der Darstellungsmöglichkeiten von <b>35</b> . ....	163
Schema 17: Übersicht der Reaktionen ausgehend von <b>4</b> . ....	164
Schema 18: Reaktionen zur Darstellung von <b>40</b> , <b>41</b> und <b>42</b> . ....	165
Schema 19: Darstellung von <b>45</b> bzw. <b>46</b> und Reaktionen ausgehend davon.....	167
Schema 20: Darstellung von Komplexen des Typs $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3\text{Sb}(\text{Cl})\text{R}$ . ....	168

## 10.5 Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] für <b>9</b> und <b>1</b> . .....	19
Tabelle 2: links: Seitenansicht und Aufsicht auf das Zentralmotiv von $(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2$ ( <b>5a</b> ), und ausgewählte Bindungsabstände [Å] und –winkel [°]; rechts: Seitenansicht und Aufsicht auf das Zentralmotiv von $[(\text{NHC}^{\text{dipp}})_2\text{P}_2]^+$ ( <b>12</b> ), und ausgewählte Bindungsabstände [Å] und –winkel [°]. .....	26
Tabelle 3: Aufsicht auf das Zentralmotiv der Verbindungen von <b>15a</b> in der solvensfreien Kristallisation und mit einem Molekül Toluol; die Literaturangaben zu <b>15c</b> sind ohne Standardabweichung; Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: .....	27
Tabelle 4: Aufsicht auf das Zentralmotiv von Verbindung <b>19a</b> , <b>19b</b> und <b>19c</b> <sup>[40h]</sup> ; Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]. .....	29
Tabelle 5: Vergleich ausgewählter Bindungslängen und –winkel der Verbindungen <b>35</b> , <b>22</b> , <b>36</b> , <b>37</b> . .....	56
Tabelle 6: Berechnete Ladungsverteilung in <b>60</b> . NPA-Analyse der DFT-Rechnungen (BP86/def2-TZVP). .....	87

## 11 Literaturverzeichnis

- [1] L. R. Maxwell, S. B. Hendricks, V. M. Mosley, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 699-709.
- [2] Inc. Association of the American Pesticide Control Officials, in *Pesticide Chemicals Official Compendium*, **1966**, p. 901.
- [3] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, **2007**, *102*, 743-831.
- [4] R. Ahlrichs, S. Brode, C. Ehrhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7260-7264.
- [5] A. Kornath, A. Kaufmann, M. Torheyden, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 3323-3326.
- [6] a) B. Sigwarth, L. Zsolnai, H. Berke, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *226*, C5-C8; b) R. S. Dickson, P. J. Fraser, in *Adv. Organomet. Chem., Vol. Volume 12* (Eds.: F. G. A. Stone, W. Robert), Academic Press, **1974**, pp. 323-377.
- [7] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *268*, C9-C12.
- [8] a) H. Schäfer, D. Binder, D. Fenske, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1985**, *24*, 522-524; b) M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4178-4235.
- [9] A. S. Foust, C. F. Campana, J. D. Sinclair, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3047-3054.
- [10] a) M. Scheer, *Dalton Transactions* **2008**, 4372-4386; b) B. M. Cossairt, N. A. Piro, C. C. Cummins, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4164-4177; c) G. Huttner, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, L. Zsolnai, O. Orama, *Organometallics* **1985**, *4*, 326-332; d) B. Sigwarth, U. Weber, L. Zsolnai, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3114-3126; e) G. H. Heinrich Lang, Beate Sigwarth, Ute Weber, Laszlo Zsolnai,, I. J. u. O. Orama, *Z. Naturforsch.* **1986**, *41b*, 191-206; f) G. Huttner, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 585-596.
- [11] a) M. Häser, O. Treutler, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 3703-3711; b) F. Dielmann, M. Sierka, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6860-6864.
- [12] a) A. D. Fanta, R. P. Tan, N. M. Comerlato, M. Driess, D. R. Powell, R. West, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198-200*, 733-739; b) M. Scheer, G. Balázs, A. Seitz, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4236-4256.
- [13] N. A. Giffin, J. D. Masuda, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1342-1359.
- [14] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069-1071.
- [15] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14970-14971.
- [16] M. Y. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 432-435.
- [17] A. M. Tondreau, Z. Benko, J. R. Harmer, H. Grutzmacher, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1545-1554.
- [18] a) S. M. I. Al-Rafia, A. C. Malcolm, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1308-1310; b) S. Inoue, M. Driess, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5728-5730.
- [19] S. M. I. Al-Rafia, A. C. Malcolm, S. K. Liew, M. J. Ferguson, E. Rivard, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *133*, 777-779.
- [20] Y. Wang, Y. Xie, M. Y. Abraham, R. J. Gilliard, P. Wei, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Organometallics* **2010**, *29*, 4778-4780.

- [21] B. D. Ellis, C. A. Dyker, A. Decken, C. L. B. Macdonald, *Chem. Commun.* **2005**, 1965-1967.
- [22] E. Rivard, *Dalton Transactions* **2014**, 43, 8577-8586.
- [23] a) Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 12326-12337; b) A. J. Arduengo, J. C. Calabrese, A. H. Cowley, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, B. Riegel, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2151-2158; c) C. J. Berger, G. He, C. Merten, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 1475-1486.
- [24] a) R. Kretschmer, D. A. Ruiz, C. E. Moore, A. L. Rheingold, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 8176-8179; b) O. Back, G. Kuchenbeiser, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5638-5641.
- [25] O. Back, B. Donnadieu, P. Parameswaran, G. Frenking, G. Bertrand, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 369-373.
- [26] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 19139-19142.
- [27] 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.
- [28] A. Sidiropoulos, C. Jones, A. Stasch, S. Klein, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 9881-9884.
- [29] a) J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14180-14181; b) B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3168-3169.
- [30] S. M. I. Al-Rafia, A. C. Malcolm, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 8504-8507.
- [31] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 261-262.
- [32] Y. Wang, Y. Xie, M. Y. Abraham, P. Wei, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 9224-9226.
- [33] M. Gomberg, *Ber. deut. chem. Gesell.* **1900**, 33, 3150-3163.
- [34] a) P. P. Power, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 789-810; b) S. Marque, P. Tordo, in *New Aspects in Phosphorus Chemistry V, Vol. 250* (Ed.: J.-P. Majoral), Springer Berlin Heidelberg, **2005**, pp. 43-76; c) S. L. Hinchley, C. A. Morrison, D. W. H. Rankin, C. L. B. Macdonald, R. J. Wiacek, A. Voigt, A. H. Cowley, M. F. Lappert, G. Gundersen, J. A. C. Clyburne, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9045-9053.
- [35] S. Ito, M. Kikuchi, M. Yoshifuji, A. J. Arduengo, T. A. Konovalova, L. D. Kispert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4341-4345.
- [36] S. Ishida, F. Hirakawa, T. Iwamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 12968-12971.
- [37] M. Scheer, C. Kuntz, M. Stubenhofer, M. Linseis, R. F. Winter, M. Sierka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2600-2604.
- [38] P. Agarwal, N. A. Piro, K. Meyer, P. Müller, C. C. Cummins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3111-3114.
- [39] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877-910.
- [40] a) M. Hampton, F. G. Herring, W. C. Lin, C. A. McDowell, *Mol. Phys.* **1966**, 10, 565-573; b) W. C. Lin, C. A. McDowell, *Mol. Phys.* **1964**, 7, 223-234; c) E. Müller, B. Teissier, H. Eggensperger, A. Rieker, K. Scheffler, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1967**, 705, 54-65; d) M. J. S. Gynane, A. Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 623-624; e) M. J. S. Gynane, A. Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc.,*

- Dalton Trans.* **1980**, 2428-2433; f) M. Geoffroy, A. Llinares, J. R. Morton, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 673-675; g) K. Yamanaka, H. Okimi, H. Suzuki, Y. Tajima, H. Sonoki, M. Osawa, T. Saito, H. Hase, Y. Miyatake, S. Okada, Y. Miyazaki, M. Hoshino, *J Photoch Photobio A* **2008**, *195*, 175-182; h) M. Y. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, R. J. Gilliard, P. Wei, B. J. Vaccaro, M. K. Johnson, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2486-2488.
- [41] Y. K. Loh, C. Gurnani, R. Ganguly, D. Vidović, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3087-3089.
- [42] W. S. Kaim, Brigitte, *Bioanorganische Chemie : zur Funktion chemischer Elemente in Lebensprozessen*, 4 ed., Teubner, **2005**.
- [43] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530-5534.
- [44] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **1999**, *100*, 39-92.
- [45] W. Kirmse, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2165-2167.
- [46] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166-3216.
- [47] R. Hoffmann, G. D. Zeiss, G. W. Van Dine, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1485-1499.
- [48] a) T. W. Hudnall, A. G. Tennyson, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2010**, *29*, 4569-4578; b) T. W. Hudnall, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16039-16041; c) V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11432-11442; d) J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4551-4553.
- [49] a) T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7094-7107; b) M. J. Lopez-Gomez, D. Martin, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4483-4485; c) M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8992-9032.
- [50] A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523-14534.
- [51] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705-5709.
- [52] A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463-6466.
- [53] R. A. Moss, C. B. Mallon, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 344-347.
- [54] R. A. Moss, M. Wlostowski, S. Shen, K. Krogh-Jespersen, A. Matro, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4443-4444.
- [55] a) A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363; b) A. J. Arduengo, F. Davidson, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, D. Khasnis, W. J. Marshall, T. K. Prakasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12742-12749; c) A. J. Arduengo, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913-921.
- [56] a) J. J. Levison, S. D. Robinson, *J. Chem. Soc. A: Inorg. Phys. Theor.* **1970**, 2947-2954; b) M. T. Bautista, E. P. Cappellani, S. D. Drouin, R. H. Morris, C. T. Schweitzer, A. Sella, J. Zubkowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4876-4887; c) E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887-3897; d) A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012-3043.
- [57] T. K. Norbert Kuhn, *Synthesis* **1993**, *6*, 561-562.
- [58] H. W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494-494.
- [59] H. Jacobsen, A. Correa, A. Poater, C. Costabile, L. Cavallo, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 687-703.
- [60] G. C. Fortman, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5151-5169.

- [61] E. Rivard, *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)* **2013**, 457-484.
- [62] a) D. J. D. Wilson, S. A. Couchman, J. L. Dutton, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7657-7668; b) M. Y. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8874-8876.
- [63] M. K. Denk, S. Gupta, J. Brownie, S. Tajammul, A. J. Lough, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4477-4486.
- [64] L. Hintermann, *Beilstein J. Org. Chem.* **2007**, *3*, 22.
- [65] F. D. Henne, E.-M. Schnöckelborg, K.-O. Feldmann, J. Grunenberg, R. Wolf, J. J. Weigand, *Organometallics* **2013**, *32*, 6674-6680.
- [66] A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5506-5507.
- [67] W. S. Klaus Manzel, *Z. Naturforsch.* **1982**, *37b*, 1127.
- [68] D. V. Partyka, N. Deligonul, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9463-9475.
- [69] R. Wolf, M. Plois, A. Hepp, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 918-925.
- [70] M. G. Crestani, M. Muñoz-Hernández, A. Arévalo, A. Acosta-Ramírez, J. J. García, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18066-18073.
- [71] J. A. Davies, S. Dutremez, A. A. Pinkerton, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2380-2387.
- [72] a) A. H. Cowley, W. D. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1913-1917; b) J. P. Albrand, D. Gagnaire, J. B. Robert, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6498-6500; c) J. P. Albrand, J. B. Robert, *J. chem. soc. Chem. Commun.* **1974**, *16*, 644-645; d) J. P. Albrand, H. Faucher, D. Gagnaire, J. B. Robert, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *38*, 521-523.
- [73] H. J. Reich, WinDNMR, 2011,
- [74] V. Cappello, J. Baumgartner, A. Dransfeld, K. Hassler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 4589-4599.
- [75] a) M. Baudler, H. Tschaeunin, H. Suchomel, J. Hasenbach, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 773-777; b) M. Baudler, R. Riekehof-Böhmer, U. M. Krause, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *543*, 45-48.
- [76] a) P. C. Keller, J. V. Rund, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3197-3199; b) K. Owsianik, R. Chauvin, A. Balińska, M. Wiczorek, M. Cypriak, M. Mikołajczyk, *Organometallics* **2009**, *28*, 4929-4937.
- [77] B. Cordero, V. Gomez, A. E. Platero-Prats, M. Reyes, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan, S. Alvarez, *Dalton Transactions* **2008**, 2832-2838.
- [78] a) K.-C. Schwan, A. Y. Timoskin, M. Zabel, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4900-4908; b) C. Marquardt, C. Thoms, A. Stauber, G. Balázs, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3727-3730.
- [79] P. Jutzi, U. Meyer, B. Krebs, M. Dartmann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1986**, *25*, 919-921.
- [80] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 5806-5812.
- [81] I. Y. Ilyin, S. N. Konchenko, A. V. Virovets, N. V. Kuratieva, N. A. Pushkarevsky, *Polyhedron* **2014**, *67*, 115-121.
- [82] I. Tornieporth-Oetting, T. Klapötke, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1657-1659.
- [83] K. Hansen, T. Szilvási, B. Blom, S. Inoue, J. Epping, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11795-11798.
- [84] a) B. Twamley, C. D. Sofield, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3357-3367; b) B. Twamley, C.-S. Hwang, N. J. Hardman, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *609*, 152-160; c) G. Balázs, H. J. Breunig, E. Lork,

- Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1855-1858; d) G. Balázs, H. J. Breunig, E. Lork, S. Mason, *Organometallics* **2003**, 22, 576-585; e) G. Balázs, L. J. Gregoriades, M. Scheer, *Organometallics* **2007**, 26, 3058-3075; f) G. Balázs, J. C. Green, D. M. P. Mingos, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2007, 2443-2453; g) L. M. Opris, A. Silvestru, C. Silvestru, H. J. Breunig, E. Lork, *Dalton Transactions* **2004**, 3575-3585; h) H. J. Breunig, T. Borrmann, E. Lork, C. I. Raț, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, 26, 5364-5368; i) C. L. Dorsey, R. M. Mushinski, T. W. Hudnall, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 8914-8917; j) P. Jutzi, U. Meyer, S. Opiela, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1990**, 9, 1459-1463.
- [85] P. Panster, W. Malisch, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 2112-2120.
- [86] P. Panster, W. Malisch, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 3842-3848.
- [87] J. Von Seyerl, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 911-912.
- [88] A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, D. L. Bricker, D. H. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8211-8218.
- [89] R. Schemm, W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 288, C9-C12.
- [90] a) R. Waterman, T. D. Tilley, *Chem. Commun.* **2006**, 4030-4032; b) R. Waterman, T. D. Tilley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2926-2929.
- [91] T. Sasamori, Y. Arai, N. Takeda, R. Okazaki, N. Tokitoh, *Chem. Lett.* **2001**, 30, 42-43.
- [92] G. Huttner, K. Evertz, *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 406-413.
- [93] a) P. Jutzi, R. Kroos, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 390, 317-322; b) U. Weber, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 260, 281-291; c) M. Schiffer, B. P. Johnson, M. Scheer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2498-2504.
- [94] a) H. J. Breunig, W. Kanig, A. Soltani-Neshan, *Polyhedron* **1983**, 2, 291-292; b) H. J. Breunig, R. Rösler, E. Lork, *Organometallics* **1998**, 17, 5594-5595.
- [95] C. Knispel, C. Limberg, L. Zimmer, B. Ziemer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 2278-2284.
- [96] D. R. K. von Deuter, *Cryst. Struct. Commun.* **1980**, 9, 167-171.
- [97] M. N. Gibbons, D. B. Sowerby, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 571, 289-295.
- [98] A. J. Schultz, K. L. Stearley, J. M. Williams, R. Mink, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 3303-3306.
- [99] J. R. Harper, A. L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 390, c36-c38.
- [100] a) I. Kaljurand, A. Kütt, L. Sooväli, T. Rodima, V. Mäemets, I. Leito, I. A. Koppel, *The Journal of Organic Chemistry* **2005**, 70, 1019-1028; b) K. Kaupmees, Trummal, A., Leito, I., *Croat. Chem. Acta* **2014**, 87, 385-395.
- [101] G. Balázs, unveröffentlichte Resultate.
- [102] a) A. M. Magill, K. J. Cavell, B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8717-8724; b) T. L. Amyes, S. T. Diver, J. P. Richard, F. M. Rivas, K. Toth, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4366-4374; c) R. Lo, B. Ganguly, *New J. Chem.* **2012**, 36, 2549-2554.
- [103] a) L. Weber, L. Pumpenmeier, H.-G. Stammler, B. Neumann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4379-4384; b) L. Weber, L. Pumpenmeier, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Dalton Transactions* **2004**, 659-667.
- [104] B. Schiemenz, P. P. Power, *Organometallics* **1996**, 15, 958-964.
- [105] a) S. Brownstein, J. Bornais, *Can. J. Chem.* **1968**, 46, 225-240; b) J. Stephen Hartman, J. A. W. Shoemaker, A. F. Janzen, P. J. Ragogna, W. R. Szerminski, *J. Fluorine Chem.* **2003**, 119, 125-139.
- [106] F. Bringewski, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 447, 233-240.

- [107] K. Matsumoto, R. Hagiwara, R. Yoshida, Y. Ito, Z. Mazej, P. Benkic, B. Zemva, O. Tamada, H. Yoshino, S. Matsubara, *Dalton Transactions* **2004**, 144-149.
- [108] S. S. Chitnis, N. Burford, M. J. Ferguson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2042-2045.
- [109] K. M. Kadish, M. Autret, Z. Ou, K.-y. Akiba, S. Masumoto, R. Wada, Y. Yamamoto, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5564-5569.
- [110] I. S. Weitz, M. Rabinovitz, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1993**, 117-120.
- [111] M. Scheer, J. Wachter, **2008**.
- [112] a) 2011, TURBOMOLE GmbH (since 2007); b) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165-169; c) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346-354.
- [113] F. Neese, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2012**, *2*, 73-78.
- [114] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-7889; b) P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1929**, *123*, 714-733; c) J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 385-390; d) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200-1211; e) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822-8824.
- [115] a) F. Weigend, F. Furche, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12753-12762; b) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.
- [116] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [117] S. A., CrysAlisPro, software, system, version, 1.171.37.34, oder, älter, 2014, Agilent Technologies UK Ltd, Oxford, UK.
- [118] R. C. Clark, J. S. Reid, *Acta Crystallogr.* **1995**, *Sec. A*, 887.
- [119] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 786.
- [120] S. G., *Acta Crystallogr.* **2007**, *Sec. A*, 112.
- [121] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A* **2015**, *71*, 3-8.
- [122] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339-341.
- [123] P. v. der, Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 194-201.
- [124] A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7-13.

## Danksagung

Danken möchte ich an dieser Stelle:

Prof. Dr. Manfred 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 seinen Rat, Unterstützung und die DFT-Rechnungen.

Dr. Ulrich Zenneck an der Universität Erlangen für die EPR-Messungen.

Dr. Manfred Zabel, Dr. Michael Bodensteiner für die Aufnahmen der ersten Röntgenstrukturanalysen.

Annette Schramm, Georgine Stühler, Fritz Kastner, Dr. Thomas Burgemeister und Dr. Ilya Shenderovich für die Aufnahmen der NMR-Spektren.

Helmut Schüller, Barbara Baumann und Wilhelmine Krutina für die Durchführung der Elementaranalysen.

Josef Kiermaier und Wolfgang Söllner für die Aufnahmen der Massenspektren.

Eric Mädl (PewPew) für die CV-Messungen; Daniela Garcia (Lst. Pfitzner) für Raman-Messungen.

Dr. Michael Bodensteiner (Bodi), Dr. Sebastian Heigl (Kattl) und Dr. Michael Seidl (Michi) für Unterstützung bei kristallographischen Problemen.

den Mitarbeitern der Elektronik- und Feinmechanik-Werkstätten sowie der Glasbläserei für die schnellen Reparaturen.

Meinen über die Jahre wechselnden Administratorkollegen: Rasta, Bodi, Wurzel, Moe.

Meinen ehemaligen Laborkollegen: Dr. Hannes Krauss (Rasta, für die gute Musikunterhaltung im Labor), Dr. Andreas Biegerl (Bigi), Monika Schmid (Moni, fürs Schnapseln), Martin Fleischmann (Moartl), Petra Lugauer und Dr. Andreas Stauber (Wurzel) für die gute Arbeitsatmosphäre.

Den ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des Arbeitskreises Scheer und Dr. Wachter: Dr. Christoph Schwarzmaier (Smmü), Dr. Fabian Dielmann (Fabü), Fabian Spitzer (Mobbsi), Moritz Modl (Moe), Julian Müller, Dr. Andrea Schindler, Claudia Heindl, Barbara Krämer, Helena Brake, Dr. Sabine Scheuermayer/Reisinger, Dr. Christine Thoms (Thomsi), Walter Meier, Dr. Michael Pronold, Dr. Patrick Schwarz, Eva-Maria Rummel (Fussball-Schokoriegel-Wetten), Andreas Seitz (Ernst), Dr. Maria Eckhardt (Mia), Dr. Stefan Almstätter (Oime), Luis Dütsch, Giuliano Lassandro (Luigi), Dr. Markus Stubenhofer (Stubi), Jens Braese, Dr. Bianca Attenberger, Christian Marquardt (Hias), Oliver Hegen (Olli), Tobias Kahoun, David Konieczny, Dr. Brian Wegley, Mehdi Elsoyed Moussa, Andrea Schreiner, Felix Riedelberger, Rudolf Weinzierl (Rudi), Reinhard Rund (Reini, für „aufs Kornnehmen“), Dr. Mikhail Butovskiy, Dr. Gábor Balázs (für T<sup>+</sup>), Dr. Stefan Welsch (Welschi, fürs „Tür wieder aufstellen“), Matthias Lochner, Elisabeth Ederer (Lise), Matthias Hautmann, Dr. Miriam Eberl, Dr. Susanne Bauer, Dr. Christian Grassl (Küken), Dr. Cornelia Dreher (Connü), Daniela Meyer, Thomas Schottenhammer, Barbara Treitinger und Karin Kilgert.

Meiner Familie für die Unterstützung während dieser Zeit.

Meiner geliebten Barbara für ein wunderbares erstes Jahr, die beste Deutschkorrektur so vieles mehr.