

# Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung .....	5
2 Zielsetzung .....	15
3 Ergebnisse und Diskussion .....	17
3.I NON-Donor stabilisierte N-heterocyclische Tetrylene.....	17
3.I.1 Synthese des Kaliumsalzes [NON]K <sub>2</sub> -Toluol ( <b>2</b> ) .....	17
3.I.2 Versuchte Synthese des Silylens [NON]Si ( <b>3</b> ) .....	19
3.I.3 Synthese und Charakterisierung der Tetrylene [NON]Ge ( <b>6</b> ), [NON]Sn ( <b>7</b> ) und [NON]Pb ( <b>8</b> ).....	23
3.I.4 Reaktivität der Tetrylene [NON]Ge ( <b>6</b> ), [NON]Sn ( <b>7</b> ) und [NON]Pb ( <b>8</b> ) gegenüber [Rh(CO) <sub>2</sub> Cl] <sub>2</sub> .....	27
3.I.5 Reaktivität der Tetrylene [NON]Ge ( <b>6</b> ), [NON]Sn ( <b>7</b> ) und [NON]Pb ( <b>8</b> ) gegenüber Übergangsmetallcarbonylen .....	32
3.I.6 Weitere Koordinationsversuche des Plumbylens <b>8</b> .....	37
3.I.7 Quantenchemische Untersuchung der Donor und Akzeptor Eigenschaften von <b>3</b> und <b>6-8</b> .....	38
3.II $\alpha$ -Silylierte, $\alpha$ -Germiylierte und $\alpha$ -Stannylierte Phosphorylide ( $\alpha$ -ECPs) .....	43
3.II.1 Synthese und Charakterisierung von $\alpha$ -ECPs (E = Si, Ge, Sn) .....	43
3.II.2 Untersuchungen zur Bildung von Kationen durch Chlorid-Abstraktion von <b>12-17</b> .....	46
3.II.3 Versuche zur Hydrid-Abstraktion von Hydrid-substituierten $\alpha$ -SiCPs.....	54
3.III Aluminium und Gallium substituierte Phosphorylide .....	57
3.III.1 Synthese und Charakterisierung von <i>ortho</i> -Aluminium- und <i>ortho</i> -Gallium-substituierten Phosphoryliden ( <i>o</i> -AlCPs/ <i>o</i> -GaCPs).....	57
3.III.2 Reaktivität von <i>o</i> -AlCPs und <i>o</i> -GaCPs gegenüber kleinen Molekülen .....	61
3.III.2.1 Reaktivität gegenüber CO, CO <sub>2</sub> , und CS <sub>2</sub> .....	61
3.III.2.2 Reaktivität gegenüber den Heterokumulene R-NCX (R = Ph, Mes; X = O, S).....	65
3.III.2.3 Reaktivität gegenüber Aminen.....	66
3.III.2.4 NH <sub>3</sub> -Übertragung aus <b>40</b> auf Substrate .....	72
4 Zusammenfassung .....	79

5 Experimentalteil.....	83
5.1 Arbeitstechniken .....	83
5.2 Lösungsmittel und Reagenzien .....	83
5.3 Analytische Methoden .....	84
5.3.1 Elementaranalyse.....	84
5.3.2 Schmelzpunkt.....	84
5.3.3 Infrarotspektroskopie .....	84
5.3.4 Kernresonanzspektroskopie .....	84
5.3.5 Kristallstrukturbestimmung.....	85
5.4 Quantenmechanische Rechnungen .....	85
5.5 Sicherheitshinweise zum Arbeiten mit Ni(CO) <sub>4</sub> .....	86
5.6 Darstellung der Ausgangsverbindungen .....	86
5.7 Darstellung der Verbindungen .....	87
[NON]K <sub>2</sub> Toluol ( <b>2</b> ).....	87
[NON]SiHCl·Toluol ( <b>5</b> ) .....	88
[NON]Ge ( <b>6</b> ) .....	89
[NON]Sn ( <b>7</b> ) .....	90
[NON]Pb·Toluol ( <b>8</b> ) .....	91
[(NON)Sn(Cl)Rh(CO)C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ] ( <b>9</b> ) .....	92
[(NON)Sn(Cl)Rh <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> (Cl)] ( <b>10</b> ) .....	93
[(NON)Ge-Ni(CO) <sub>3</sub> ] ( <b>11</b> ) .....	94
$\alpha$ -E14 substituierte Phosphorylide .....	95
Ph <sub>3</sub> PC(Me)SiMe <sub>2</sub> Cl ( <b>12</b> ) .....	96
Ph <sub>3</sub> PC(Me)SiEt <sub>2</sub> Cl ( <b>13</b> ) .....	97
Ph <sub>3</sub> PC(Et)SiMe <sub>2</sub> Cl ( <b>14</b> ) .....	98
Ph <sub>3</sub> PC(Et)SiEt <sub>2</sub> Cl ( <b>15</b> ) .....	99
Ph <sub>3</sub> PC(Et)SiiPr <sub>2</sub> Cl ( <b>16</b> ) .....	100
Ph <sub>3</sub> PC(Ph)SiMe <sub>2</sub> Cl ( <b>17</b> ) .....	101
Ph <sub>3</sub> PC(Me)GeMe <sub>2</sub> Cl ( <b>18</b> ).....	102

Ph <sub>3</sub> PC(Ph)GeMe <sub>2</sub> Cl ( <b>19</b> ) .....	103
Ph <sub>3</sub> PC(Et)SnMe <sub>2</sub> Cl ( <b>20</b> ) .....	104
[Ph <sub>3</sub> PC(Me)SiMe <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] ( <b>21</b> ) .....	105
[Ph <sub>3</sub> PCH(Et)SiiPr <sub>2</sub> ][B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] ( <b>25</b> ) .....	107
Ph <sub>3</sub> PC(Ph)SiMe <sub>2</sub> H ( <b>26</b> ) .....	108
<i>Ortho</i> -E(13)-substituierte Phosphorylide .....	109
( <i>o</i> -Li-Ph)Ph <sub>2</sub> PCMe <sub>2</sub> ( <b>27</b> ) .....	109
( <i>o</i> -(AlMe <sub>2</sub> )-Ph)Ph <sub>2</sub> PCMe <sub>2</sub> ( <b>28</b> ) .....	110
( <i>o</i> -(AlEt <sub>2</sub> )-Ph)Ph <sub>2</sub> PCMe <sub>2</sub> ( <b>29</b> ) .....	112
( <i>o</i> -(Alt-Bu <sub>2</sub> )-Ph)Ph <sub>2</sub> PCMe <sub>2</sub> ( <b>30</b> ) .....	114
( <i>o</i> -(AlMes <sub>2</sub> )-Ph)Ph <sub>2</sub> PCMe <sub>2</sub> ( <b>31</b> ) .....	116
( <i>o</i> -(Al(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> )-Ph)Ph <sub>2</sub> PCMe <sub>2</sub> ( <b>32</b> ) .....	118
( <i>o</i> -(GaEt <sub>2</sub> )-Ph)Ph <sub>2</sub> PCMe <sub>2</sub> ( <b>33</b> ) .....	120
( <i>o</i> -(Gat-Bu <sub>2</sub> )-Ph)Ph <sub>2</sub> PCMe <sub>2</sub> ( <b>34</b> ) .....	122
( <i>o</i> -(AlMe <sub>2</sub> )-Ph)Ph <sub>2</sub> PCMe <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> ) ( <b>35</b> ) .....	124
( <i>o</i> -(AlEt <sub>2</sub> )-Ph)Ph <sub>2</sub> PCMe <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> ) ( <b>36</b> ) .....	125
( <i>o</i> -(Alt-Bu <sub>2</sub> )-Ph)Ph <sub>2</sub> PCMe <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> ) ( <b>37</b> ) .....	126
( <i>o</i> -(AlMes <sub>2</sub> )-Ph)Ph <sub>2</sub> PC(H)Me <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> ) ( <b>38</b> ) .....	127
( <i>o</i> -(Al(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> )-Ph)Ph <sub>2</sub> PCMe <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> ) ( <b>39</b> ) .....	128
( <i>o</i> -(Al(NH <sub>2</sub> ) <i>t</i> -Bu <sub>2</sub> )-Ph)Ph <sub>2</sub> PC(H)Me <sub>2</sub> ( <b>40</b> ) .....	129
6 Anhang .....	131
6.1 Weitere Reaktivitätsstudien von <i>o</i> -AlCPs .....	131
6.2 Kristallographischer Anhang .....	133
7 Abkürzungsverzeichnis .....	149
8 Lebenslauf .....	151
9 Publikationen .....	153
10 Danksagung .....	155
11 Literaturverzeichnis .....	159