

Zur Synthese chiraler, zweizähliger
Bis(trifluormethyl)phosphan-Liganden

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von
Christoph Thösen
aus Köln

Köln 2003

Berichtersteller:

Prof. Dr. D. Naumann

Prof. Dr. J. Hahn

Tag der mündlichen Prüfung:

14. Juli 2003

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2000 bis Mai 2003 am Lehrstuhl II des Instituts für Anorganische Chemie der Universität zu Köln angefertigt.

Herrn Prof. Dr. D. Naumann möchte ich für die interessante Themenstellung, seine großzügige Unterstützung und die große Freiheit bei der Ausfertigung dieser Arbeit vielmals danken.

Für die Übernahme des Korreferats danke ich Herrn Prof. Dr. J. Hahn.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. B. Hoge für die quantenmechanischen Berechnungen, die Simulation der NMR-Spektren, die Schwingungsanalysen und nicht zuletzt für die hervorragende Betreuung.

Herrn Dr. I. Pantenburg danke ich für viele wertvolle Anregungen, seine unermüdliche Hilfe bei der Röntgenstrukturanalyse und seine Freundschaft.

Für die Durchsicht dieser Arbeit danke ich Herrn Dr. W. Tyrra und Herrn Dr. K. Glinka.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern des Instituts für anorganische Chemie der Universität zu Köln, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und hier nicht namentlich erwähnt sind.

Für meine Mutter

Inhalt

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen.....	I
1.0.0.0. Einleitung und Problemstellung	1
2.0.0.0. Diskussion der Ergebnisse.....	9
2.1.0.0. Bis(trifluormethyl)phosphanid-Synthone	9
2.1.1.0. Bis(trifluormethyl)phosphanid-Salze	9
2.1.2.0. Bis(trifluormethyl)phosphanidoquecksilber-Komplexe	16
2.1.3.0. Bis[bis(trifluormethyl)phosphanido]argentate	31
2.1.4.0. Das Pentacarbonylbis(trifluormethyl)phosphanidowolframat-Ion.....	33
2.1.5.0. Stabilisierung des Bis(trifluormethyl)phosphanid-Ions in Gegenwart schwacher Lewis-Säuren	42
2.2.0.0. Chirale, zweizählige Bis(trifluormethyl)phosphan-Liganden	52
3.0.0.0. Ausgangssubstanzen	56
4.0.0.0. Analyse- und Messmethoden.....	58
4.1.0.0. Kernresonanzspektren	58
4.2.0.0. Massenspektren.....	59
4.3.0.0. Infrarot- und Ramanspektren.....	59
4.4.0.0. Elementaranalysen	59
4.5.0.0. DTA-Messung	60
4.6.0.0. Röntgenstrukturanalyse.....	60
4.7.0.0. Quantenmechanische Berechnungen	60
5.0.0.0. Experimenteller Teil	61
5.1.0.0. Bis(trifluormethyl)phosphanid-Synthone	61
5.1.1.0. Bis(trifluormethyl)phosphanid-Salze	61
5.1.1.1. Tetraethylammoniumbis(trifluormethyl)phosphanid.....	61
5.1.1.2. 18-Krone-6-kaliumbis(trifluormethyl)phosphanid	62
5.1.1.3. Umsetzung von Tetraethylammoniumbis(trifluormethyl)phosphanid mit 1,2- Ditosylethan.....	64
5.1.2.0. Bis(trifluormethyl)phosphanidoquecksilber-Komplexe	65
5.1.2.1. $[\text{Hg}\{(\mu\text{-P}(\text{CF}_3)_2\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$	65
5.1.2.2. Dicyano[ethylen-1,2-bis(diphenylphosphan)]quecksilber	66

5.1.2.3.	Ethylen-1,2-bis(diphenylphosphan)bis[bis(trifluormethyl)phosphanido]quecksilber	68
5.1.2.4.	Dicyanobis(trimethylphosphan)quecksilber	70
5.1.2.5.	Bis[bis(trifluormethyl)phosphanido]bis(trimethylphosphan)quecksilber	71
5.1.2.6.	Umsetzung von $[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{dppe})]$ mit Iodethan	73
5.1.2.7.	Umsetzung von $[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{Me}_3\text{P})_2]$ mit Iodethan	74
5.1.3.0.	Bis[bis(trifluormethyl)phosphanido]argentate	75
5.1.3.1.	18-Krone-6-kaliumbis[bis(trifluormethyl)phosphanido]argentat.....	75
5.1.3.2.	$[\text{18C6K}][\text{Ag}\{\mu\text{-P}(\text{CF}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$	76
5.1.4.0.	Das Pentacarbonylbis(trifluormethyl)phosphanidowolfram-Ion.....	78
5.1.4.1.	Pentacarbonylbis(trifluormethyl)phosphanwolfram	78
5.1.4.2.	18-Krone-6-kaliumpentacarbonylbis(trifluormethyl)phosphanidowolfram.....	80
5.1.4.3.	Umsetzung von 18-Krone-6-kaliumpentacarbonylbis(trifluormethyl)phosphanido wolfram mit Ethyltosylat	82
5.1.5.0.	Stabilisierung des Bis(trifluormethyl)phosphanid-Ions in Gegenwart schwacher Lewis-Säuren	83
5.1.5.1.	Kaliumbis(trifluormethyl)phosphanyldithioformiat	83
5.1.5.2.	18-Krone-6-kaliumbis(trifluormethyl)phosphanyldithioformiat	84
5.1.5.3.	18-Krone-6-kaliumdecacarbonyl- $1\kappa^5\text{C}, 2\kappa^5\text{C}-\mu$ -[bis(trifluormethyl)phosphanyl dithioformiato- $1\kappa^1\text{P}:2\kappa^1\text{S}$]diwolfram.....	85
5.1.5.4.	$[\text{18C6K}][\text{P}(\text{CF}_3)_2\{\text{C}(\text{S})\text{NC}_6\text{H}_5\}]$	86
5.1.5.5.	2-Bis(trifluormethyl)phosphanyl-2-bis(trifluormethyl)phosphinityl-propan.....	87
5.1.5.6.	Dichloro[2-bis(trifluormethyl)phosphanyl-2-bis(trifluormethyl)phosphinityl- propan]platin.....	88
5.2.0.0.	Chirale, zweizählige Bis(trifluormethyl)phosphan-Liganden	90
5.2.1.0.	1,4-Dideoxy-1,4-bis[bis(trifluormethyl)phosphanyl]-2,3- <i>O</i> -isopropyliden-L-threitol.	90
5.2.2.0.	Tetracarbonyl{1,4-dideoxy-1,4-bis[bis(trifluormethyl)phosphanyl]-2,3- <i>O</i> - isopropyliden-L-threitol}molybdän.....	92
6.0.0.0.	Zusammenfassung.....	94
7.0.0.0.	Literatur.....	99

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

NMR-Spektroskopie:

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
quin	Quintett
sex	Sextett
sept	Septett
m	Multiplett

IR-Spektroskopie:

w	schwach
vw	sehr schwach
m	mittel
s	stark
vs	sehr stark
sh	Schulter

Restgruppen und Substanzen:

18-C-6	18-Krone-6 (Kronenether)
Bu	Butyl
<i>t</i> -Bu	<i>tertiär</i> -Butyl
DMF	Dimethylformamid
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
Et	Ethyl
HMPA	Hexamethylphosphorsäuretriamid
M	Metall
Me	Methyl
NBD	Norbornadien
Ph	Phenyl
R	organischer Rest
Tosyl	<i>p</i> -Toluolsulfonyl

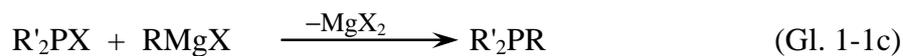
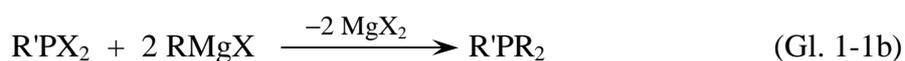
Allgemein:

RT	Raumtemperatur
D	Donator-Ligand
DTA	Differentialthermoanalyse
TG	Thermogravimetrie
ESI	Elektrospray Ionization

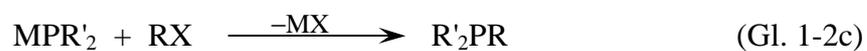
1.0.0.0. Einleitung und Problemstellung

Phosphane spielen eine wichtige Rolle in der chemischen Katalyse. Insbesondere durch die zunehmende Bedeutung der asymmetrischen Synthese sind Phosphane als Liganden für Übergangsmetall-Katalysatoren immer interessanter geworden.

Für die Synthese von Phosphan-Derivaten sind mehrere Verfahren bekannt. Eine Methode ist die Umsetzung von Phosphor(III)halogeniden in einer Grignard-Reaktion. Das Phosphoratom reagiert hier als Elektrophil. Durch die Reaktion von PX_3 , $R'PX_2$ und R'_2PX mit $RMgX$ werden die entsprechenden Phosphan-Derivate gebildet [1].



Eine weitere Synthesemethode für Phosphan-Derivate ist die Umsetzung von Metallphosphiden und -phosphaniden mit Aryl- oder Alkylhalogeniden, bei der das Phosphoratom als Nukleophil reagiert [1].



Die für diese Synthesen benötigten Metallphosphide können durch Erhitzen der betreffenden Metalle mit Phosphor unter Luftausschluss gewonnen werden [2].



Die Organophosphanide oder Organophosphandiide werden durch die Umsetzung der entsprechenden Organophosphane mit Alkalimetallen gewonnen [3].



Gegenstand dieser Arbeit sind Trifluormethyl-Phosphor-Verbindungen, auf die im Folgenden näher eingegangen wird.

Ein Problem bei der Synthese von Trifluormethylphosphanen besteht darin, dass Verbindungen wie $\text{Mg}(\text{X})\text{CF}_3$ oder LiCF_3 sehr instabil und deswegen nicht in präparativen Mengen zugänglich sind [4]. Durch die hohe Fluorophilie der elektropositiven Metalle erfolgt eine spontane Zersetzung der CF_3 -Gruppe unter Bildung der thermodynamisch begünstigten Metallfluoride.



Aus diesem Grund sind Trifluormethylphosphane durch Grignard-Reaktionen nicht zugänglich. Die Umsetzung von Metallphosphaniden mit Trifluormethylhalogen-Verbindungen führt nicht zu den gewünschten Trifluormethylphosphanen. Dieses Verhalten lässt sich durch die Bindungspolaritäten in Trifluoriodmethan, CF_3I [5], erklären.

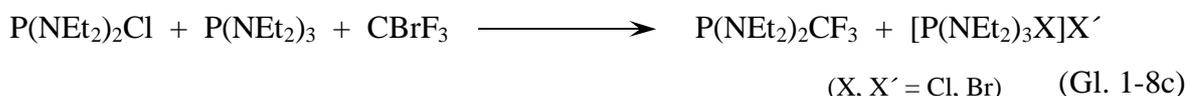


Im Jahr 1953 berichteten F. W. Bennett, H. J. Emeléus und R. N. Haszeldine, dass bei der Umsetzung von weißem Phosphor mit Trifluoriodmethan, CF_3I , im Autoklaven bei 200 – 220 °C Tris(trifluormethyl)phosphan, $\text{P}(\text{CF}_3)_3$, Iodbis(trifluormethyl)phosphan, $\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{I}$, und Diiodtrifluormethylphosphan, $\text{P}(\text{CF}_3)\text{I}_2$, erhalten werden [6]. Sowohl die Synthese, als auch die Trennung und Reinigung der Produkte durch fraktionierte Kondensation im Vakuum, sind mit erheblichem experimentellem Aufwand verbunden. Die 1956 von R. N. Haszeldine und B. O. West durchgeführte Reaktion von CF_3I mit Trimethylphosphan, $(\text{CH}_3)_3\text{P}$, lieferte in einer

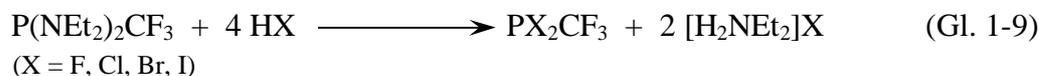
Ausbeute von 50 % Dimethyltrifluormethylphosphan, $(\text{CH}_3)_2\text{PCF}_3$ [7]:



Neben der relativ geringen Ausbeute ist die aufwändige Reinigung des Produktes der größte Nachteil dieser Reaktion. Eine einfache Synthese der wichtigen funktionellen Trifluormethylphosphane gelang W. Volbach und I. Ruppert im Jahr 1983. Die simultane Einwirkung von Tris(diethylamino)phosphan, $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$, und Chlorbis(diethylamino)phosphan, $\text{P}(\text{NEt}_2)_2\text{Cl}$, auf Bromtrifluormethan, CBrF_3 , liefert in einer Ausbeute von 70 % Bis(diethylamino)trifluormethylphosphan, $\text{P}(\text{NEt}_2)_2\text{CF}_3$ [8]. Das für die Synthese benötigte $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ kann durch Kondensation von Diethylamin mit Phosphortrichlorid einfach erhalten werden. Bei CBrF_3 handelte es sich zu dieser Zeit um ein kommerzielles Feuerlöschmittel:



Die vollständige Abspaltung der Aminogruppen mit Halogenwasserstoffen führt glatt zu den Trifluormethyldihalogenphosphanen:



Auch die gemischten Derivate sind über einen einfachen Halogen/Amino-Austausch mit einer äquimolaren Menge Phosphortrihalogenid zugänglich:

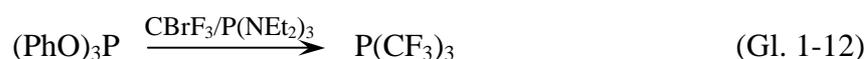


Die Darstellung von Diethylaminobis(trifluormethyl)phosphan, $\text{P}(\text{NEt}_2)(\text{CF}_3)_2$ gelang 1996

A. A. Kolomeitsev et al. bei der gleichzeitigen Reaktion von Dichlordiethylaminophosphan, $P(\text{NEt}_2)\text{Cl}_2$, und $P(\text{NEt}_2)_3$ mit CBrF_3 [9]:



Im gleichen Jahr wurde über die Synthese von Tris(trifluormethyl)phosphan, $P(\text{CF}_3)_3$, durch Reaktion des Drei-Komponenten-Systems $(\text{PhO})_3\text{P}/P(\text{NEt}_2)_3/\text{CBrF}_3$, in HMPA berichtet [10]:

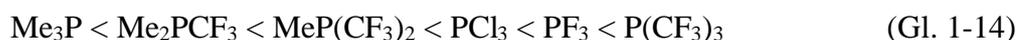


Weiterhin sind Verfahren zur Darstellung von Trifluormethylphosphor-Verbindungen unter Einsatz von Me_3SiCF_3 als Trifluormethylierungsmittel vorgestellt worden [11].

Die Besonderheit der Phosphane im Hinblick auf die Komplexchemie ist ihre Fähigkeit zur Ausbildung von π -Rückbindungen. Sie sind wie andere σ -Donor- π -Akzeptor-Liganden dazu in der Lage, vor allem niedrige Oxidationsstufen am Zentralmetall zu stabilisieren. Durch den Vergleich spektroskopischer Parameter für Liganden des Typs $\text{Me}_n\text{P}(\text{CF}_3)_{3-n}$ ($n = 1, 2, 3$) in verschiedenen Bindungssituationen war es möglich, Aussagen über die Basizität, die σ -Donorstärke und das π -Akzeptorvermögen solcher Liganden zu machen. Untersuchungen von BX_3 -Addukten ($X = \text{Me}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{H}$), in denen nur die σ -Donorfunktion von Bedeutung sein kann, lieferten als Ergebnis eine Abnahme der Basizität in der Reihe [12]:

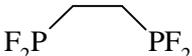
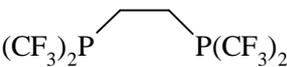
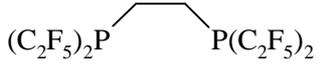
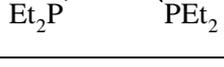


Eine Folge der geringen Basizität von Trifluormethylphosphanen ist die Tatsache, dass sie keine Phosponium-Salze bilden, was man sich bei der Darstellung von Halogentrifluormethylphosphanen zu Nutze machen kann (Gl. 1-9). Weitere Untersuchungen an $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ - und $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) der Phosphane $\text{L} = \text{Me}_n\text{P}(\text{CF}_3)_{3-n}$, bei denen der σ -Donorbindung π -Akzeptorwechselwirkungen überlagert sein sollten, ergaben eine Zunahme des π -Akzeptorvermögens in folgender Reihenfolge [13]:



Schwingungsspektroskopische Untersuchungen von $cis\text{-L}_2\text{Mo(CO)}_4$ -Komplexen mit verschiedenen Phosphan-Liganden L haben ergeben, dass die Frequenzen der Carbonyl-Valenzschwingungen mit abnehmender Basizität der Phosphan-Liganden ansteigen (Tabelle: 1-1) [14]:

Tabelle 1-1: Carbonyl-Absorptionen von $cis\text{-L}_2\text{Mo(CO)}_4$ -Komplexen mit verschiedenen Phosphan-Liganden L.

$cis\text{-L}_2\text{Mo(CO)}_4$	$\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]
2PF_3	2087
	2074
	2065
	2064
	2041
	2033
	2020
	2012

Es kann auf eine zunehmende CO-Bindungsstärke der Liganden geschlossen werden. Begründen lässt sich dieses Ergebnis durch die zunehmende π -Acidität der Phosphan-Liganden, wodurch die Rückbindung in das antibindende π^* -Orbital des CO-Liganden vermindert wird.

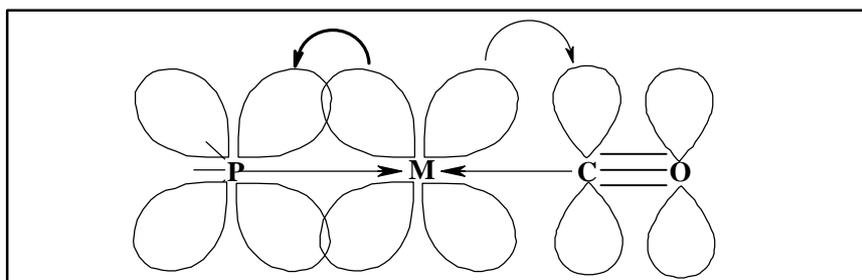


Abbildung 1-1: Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse in $cis\text{-L}_2\text{Mo(CO)}_4$ -Komplexen.

Diese Ergebnisse führen zu dem Schluss, dass PF_3 -Liganden die stärkste Rückbindung ausbilden sollten. Andererseits ist durch IR-Experimente an Nickel-Komplexen gezeigt worden, dass die Substitution eines Fluoratoms in PF_3 -Liganden durch eine CF_3 -Gruppe die C–O-Bindung von Carbonyl-Liganden leicht verstärkt [15]. Dieser Effekt lässt sich durch eine p-d- π -Rückbindung im PF_3 -Liganden erklären, welche die d-d- π -Rückbindung verringert. Der Austausch eines weiteren Fluoratoms resultiert nicht in einer weiteren Verstärkung der C–O-Bindung. An dieser Stelle sei erwähnt, dass diese Betrachtungen lediglich auf dem VB-Modell beruhen. Neuere MO-Modelle sind nicht berücksichtigt worden [16].

Von den zweizähligen Liganden aus Tabelle 1-1 bildet $\text{F}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PF}_2$ die stärkste Rückbindung aus. Zweizählige $\text{P}(\text{CF}_3)_2$ -Liganden sind aber erheblich hydrolysestabiler und aus diesem Grunde als Liganden für den Aufbau chiraler Lewis-Säuren vorzuziehen.

Zu perfluorierten Alkyl- bzw. Aryl-Phosphor-Liganden in der asymmetrischen Synthese sind bislang nur wenige Arbeiten veröffentlicht worden. Die Arbeitsgruppe um E. P. Kündig verwendet für die Katalyse von asymmetrischen Diels-Alder-Reaktionen Übergangsmetall-Komplexe mit chiralen, zweizähligen $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PO}$ -Liganden [17]. In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, ob der sterische Effekt der $\text{P}(\text{CF}_3)_2$ -Gruppe für den Einsatz in der asymmetrischen Katalyse ausreichend groß ist. An Komplexen vom Typ *cis*- $[\text{MCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2)]$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$) konnte gezeigt werden, dass die $\text{P}(\text{CF}_3)_2$ -Gruppe einen trans-Effekt ausübt [18] (Abbildung 1-2):

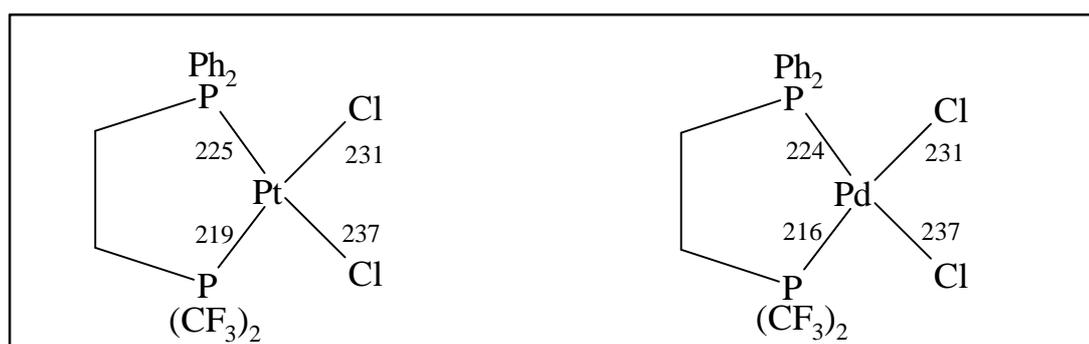


Abbildung 1-2: Trans-Effekt der $\text{P}(\text{CF}_3)_2$ -Gruppe. Bindungslängen in pm.

Man sieht deutlich, dass die $\text{P}(\text{CF}_3)_2$ -Gruppe eine kürzere Bindung zum Zentralmetall ausbildet, als die PPh_2 -Gruppierung. Diese kürzere Bindung und die aus dem schwachen trans-Effekt resultierende verkürzte Bindung der trans-Substituenten sollte den geringeren Raumanpruch der CF_3 -Gruppe gegenüber den in der asymmetrischen Synthese sonst eingesetzten Arylgruppen

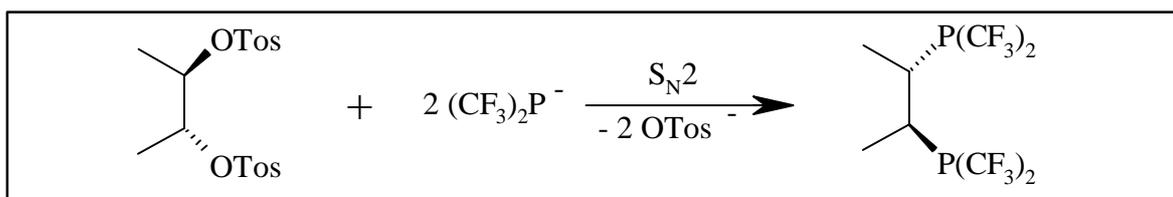


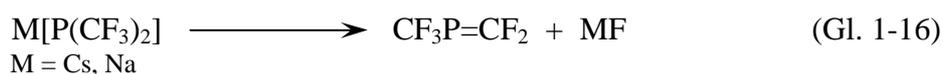
Abbildung 1-5: Geplante Synthese eines chiralen, zweizähligen Bis(trifluormethyl)phosphan-Liganden.

Der für die Synthese zunächst notwendige Schritt ist somit die Darstellung eines geeigneten Synthons für das Bistrifluormethylphosphanid-Anion.

R. Minkwitz und A. Liedtke gelang 1989 die Synthese von Natriumbis(trifluormethyl)phosphanid und Cäsiumbis(trifluormethyl)phosphanid durch die Reaktion von Bis(trifluormethyl)phosphan mit Natrium bzw. Cäsium in flüssigem Ammoniak [22]:



Beide Verbindungen waren mit CHF_3 , $[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2\text{NH}$, $[\text{P}(\text{CHF}_2)(\text{CF}_3)]\text{NH}_2$, $[\text{P}(\text{CH}_2\text{F})(\text{CF}_3)]\text{NH}_2$ etc. verunreinigt. Beide Salze waren nur bis maximal -58°C stabil und zersetzten sich unter Bildung von $\text{CF}_3\text{P}=\text{CF}_2$ und des entsprechenden Metallfluorids:



Die Verunreinigungen lassen sich bei dieser Art der Reaktionsführung nicht vermeiden, weil sie durch die Reaktion von $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ mit dem Lösungsmittel Ammoniak gebildet werden [23]. Aus diesem Grund sind Alkalimetallbis(trifluormethyl)phosphanide als Synthone für das Bis(trifluormethyl)phosphanid-Anion auszuschließen. Die Synthese eines Bis(trifluormethyl)phosphanid-Salzes unter Verwendung eines nur wenig fluorophilen Kations sollte somit ein Hauptziel dieser Arbeit sein. Anschließend sollte die Synthese eines chiralen, zweizähligen Bis(trifluormethyl)phosphan-Liganden in der oben angegebenen Weise (Abbildung 1-5) folgen.

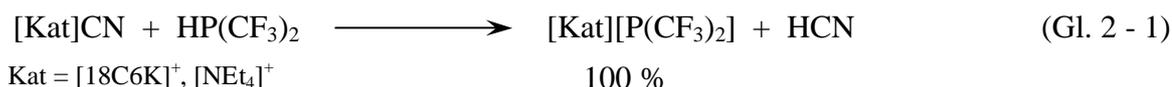
2.0.0.0. Diskussion der Ergebnisse

2.1.0.0. Bis(trifluormethyl)phosphanid-Synthese

2.1.1.0. Bis(trifluormethyl)phosphanid-Salze [24]

Die Reaktion von Bis(trifluormethyl)phosphan, $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ mit KCN bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ führt zu der Bildung des $[\text{P}(\text{CF}_3)_2]^-$ -Anions. Dieses wurde durch Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie nachgewiesen und konnte durch die Reaktion mit Iodethan, EtI , bei der Ethylbis(trifluormethyl)phosphan entsteht, verifiziert werden [25]. Allerdings zersetzt sich Kaliumbis(trifluormethyl)phosphanid, $\text{K}[\text{P}(\text{CF}_3)_2]$, in Lösung schnell oberhalb von $-50\text{ }^\circ\text{C}$. Da solche Lösungen für einen präparativen Einsatz ungeeignet sind, muss die Stabilität von Bis(trifluormethyl)phosphanid-Salzen durch die Verwendung von Kationen, die eine niedrige Fluorophilie aufweisen, erhöht werden. Eine Erhöhung der Stabilität von Bis(trifluormethyl)phosphanid-Salzen konnte durch die Verwendung der wenig fluorophilen Kationen 18-Krone-6-kalium, $[\text{18C6K}]^+$ und Tetraethylamonium, $[\text{NEt}_4]^+$ erreicht werden. Lösungen von $[\text{18C6K}][\text{P}(\text{CF}_3)_2]$ und $[\text{NEt}_4][\text{P}(\text{CF}_3)_2]$ zersetzen sich erst oberhalb von $-30\text{ }^\circ\text{C}$.

Die Isolierung der Salze gelingt bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$, wenn das entsprechende Cyanid zunächst in wenig Dichlormethan gelöst wird und durch die Zugabe von THF wieder ausgefällt wird, so dass eine Suspension entsteht. Der Niederschlag geht nach der Zugabe von $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ wieder in Lösung und die resultierenden Phosphanid-Salze werden durch die Zugabe von Diethylether ausgefällt. Nachdem die überstehende Lösung abdekantiert, der Niederschlag mehrmals mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird, lassen sich die Phosphanid-Salze mit der Schlenk-Technik bei Raumtemperatur handhaben.



Die reinen Phosphanid-Salze $[\text{18C6K}][\text{P}(\text{CF}_3)_2]$ und $[\text{NEt}_4][\text{P}(\text{CF}_3)_2]$, die durch diese Reaktion erhalten werden, sind bis $140\text{ }^\circ\text{C}$ thermisch stabil und wurden durch eine exakte Massenbilanz der Reaktion, Elementaranalyse, Schwingungsspektroskopie, multinukleare NMR Spektroskopie

und durch eine Kristallstrukturanalyse von $[18\text{C6K}][\text{P}(\text{CF}_3)_2]$ charakterisiert. Das ^{13}C -NMR-Spektrum des $[\text{P}(\text{CF}_3)_2]^-$ -Ions zeigt deutliche Effekte höherer Ordnung (Abbildung 2-1).

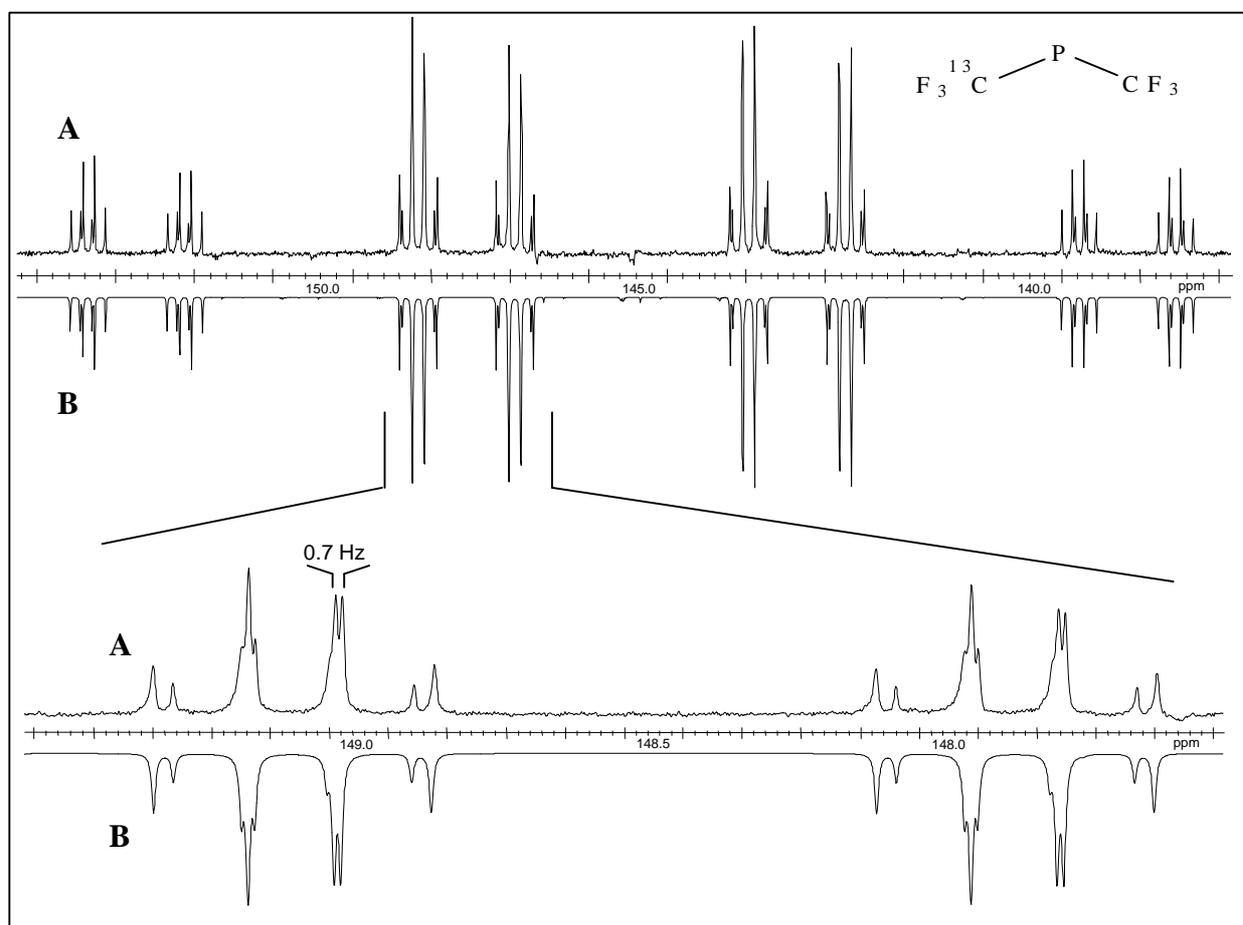


Abbildung 2-1: Experimentelles (A) und simuliertes (B) ^{13}C NMR Spektrum des $[\text{P}(\text{CF}_3)_2]^-$ -Anions.

Im Isotopomer $[\text{F}_3^{13}\text{C}-\text{P}-^{12}\text{CF}_3]^-$ verursacht der ^{13}C -Isotopenshift der ^{19}F -NMR-Resonanz von $d(\text{F}^{12}\text{C} - \text{F}^{13}\text{C}) = d_A - d_B = -0,136$ eine chemische Inäquivalenz der zwei Trifluormethylgruppen. Daraus resultiert ein $\text{A}_3\text{B}_3\text{MX}$ Spinsystem höherer Ordnung mit $\text{A} = \text{F}_3^{12}\text{C}$, $\text{B} = \text{F}_3^{13}\text{C}$, $\text{M} = ^{13}\text{C}$ und $\text{X} = \text{P}$. Abbildung 2-1 zeigt eine exzellente Übereinstimmung zwischen experimentellen (A) und simulierten (B) Spektren.

Durch langsames Aufkondensieren von Hexan auf eine Lösung von $[18\text{C6K}][\text{P}(\text{CF}_3)_2]$ in Aceton bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ wurden farblose Kristalle erhalten. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und die Kristalle anschließend im N_2 -Strom getrocknet. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C_2/c ($a = 1633,5(8)$ pm, $b = 964,1(3)$ pm, $c = 1370,2(6)$ pm; $\beta = 97,14(4)^\circ$, $Z = 4$). Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt das Vorliegen nahezu isolierter $\text{P}(\text{CF}_3)_2^-$

Einheiten. Damit konnte der salzartige Charakter von $[18C6K][P(CF_3)_2]$ belegt werden (Abbildung 2-2) [26].

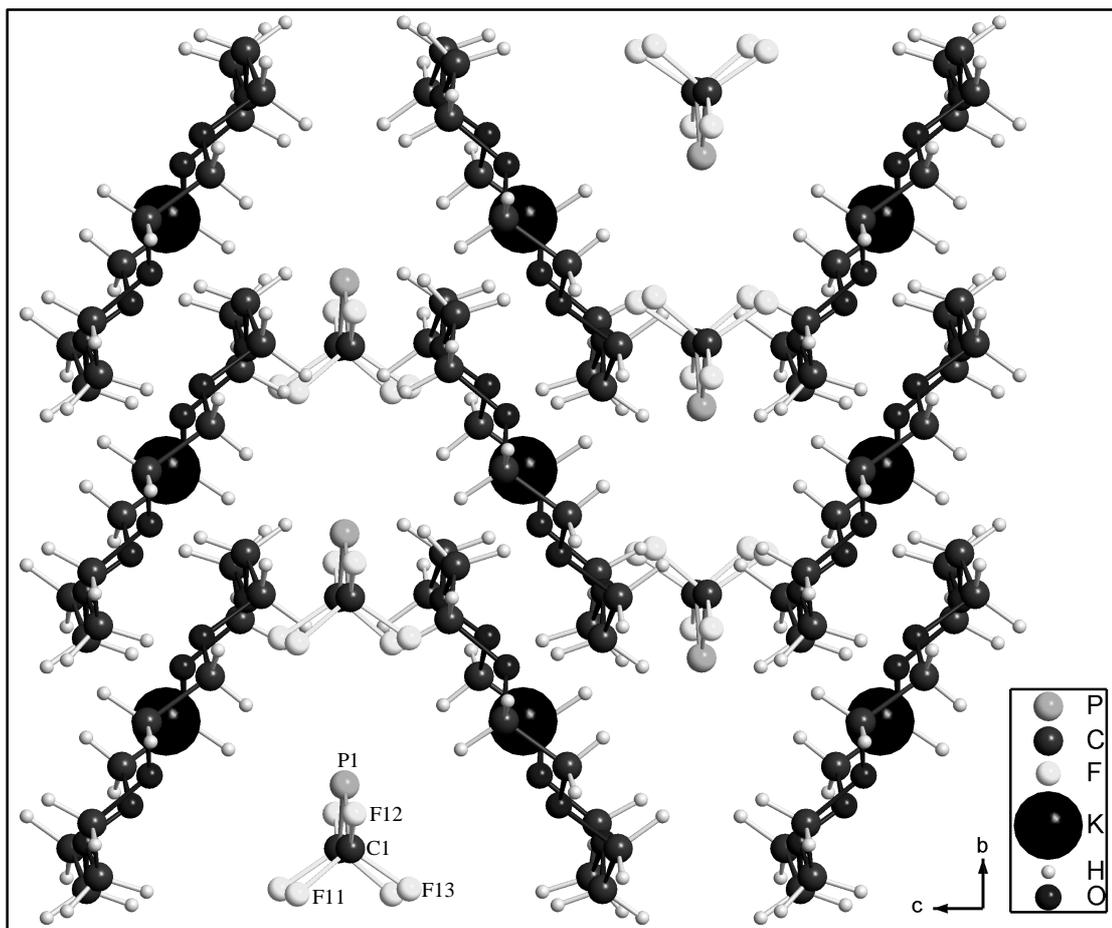


Abbildung 2-2: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[18C6K][P(CF_3)_2]$.

Für quantenmechanische Struktur- und Schwingungsfrequenzberechnungen wurden verschiedene Methoden herangezogen (MP2, B3LYP, B3PW91) [27].

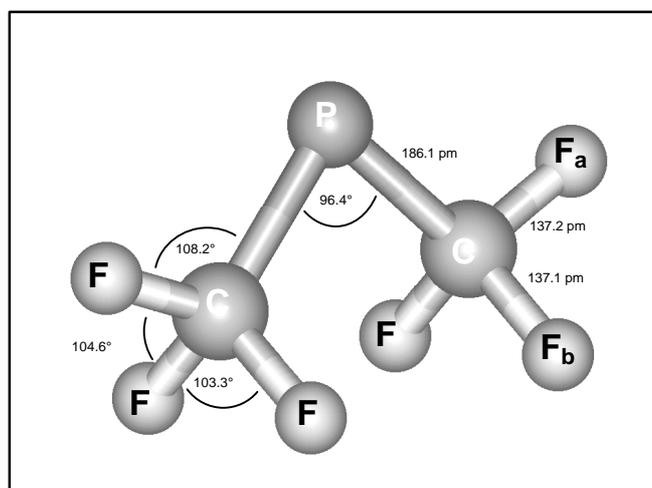


Abbildung 2-3: Struktur des $[P(CF_3)_2]^-$ -Anions auf B3PW91/6-311G(d) Niveau.

Die beste Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentellen Werten wurde durch DFT-Berechnungen auf B3PW91-Niveau mit einem 6-311G(d) Basissatz erzielt. Wurden Geometrien mit gestaffelter Konformation der CF_3 -Gruppen (C_s -Symmetrie) oder mit ekliptischer Konformation der CF_3 -Gruppen (C_{2v} -Symmetrie) als Startkonfigurationen verwendet, wurde für die ν_{11} -Torsionsschwingung der CF_3 -Gruppen eine negative Frequenz erhalten, welche auf einen Sattelpunkt erster Ordnung hinweist [28]. Die Verwendung einer Startkonfiguration mit C_2 -Symmetrie führt zu einem Symmetrieerhalt (Abbildung 2-3) und positiven Eigenwerten für alle 21 Schwingungsmodi. Dieses Ergebnis wird durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Die Struktur des $[\text{P}(\text{CF}_3)_2]^-$ -Ions in der Verbindung $[\text{18C6K}][\text{P}(\text{CF}_3)_2]$ zeigt Abbildung 2-4.

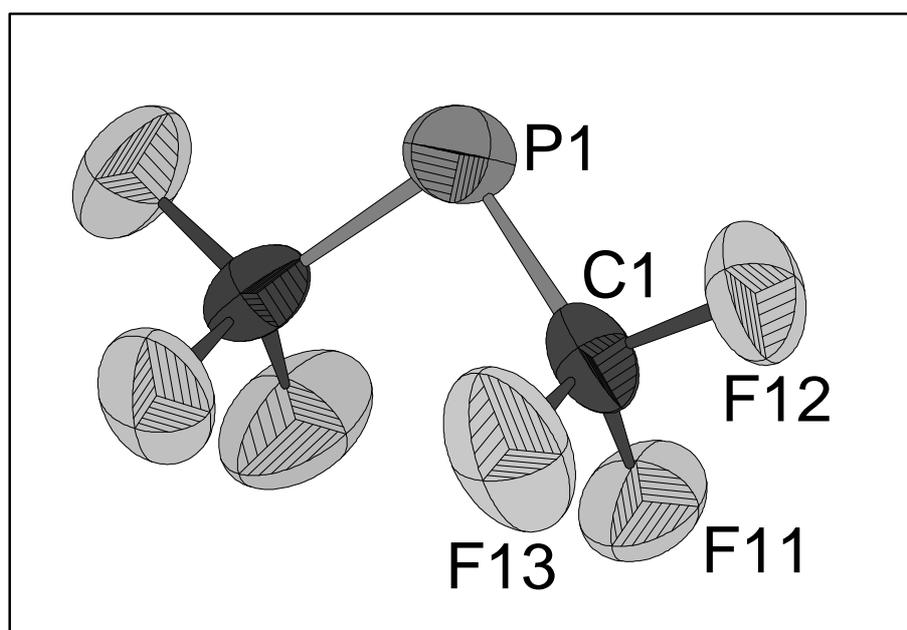


Abbildung 2-4: Struktur des $[\text{P}(\text{CF}_3)_2]^-$ -Ions in der Verbindung $[\text{18C6K}][\text{P}(\text{CF}_3)_2]$. Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Der experimentell bestimmte F-C-P-C-F Diederwinkel beträgt $3,6(7)^\circ$, der berechnete Wert liegt bei $3,7^\circ$. Zur zusätzlichen Überprüfung der Güte der Berechnungen wurden die isoelektronischen Moleküle $\text{O}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{S}(\text{CF}_3)_2$ berechnet. Die hervorragende Übereinstimmung der berechneten und der experimentellen Strukturparameter kann Tabelle 2-1 entnommen werden.

Tabelle 2-1: Experimentelle Strukturparameter von $\text{O}(\text{CF}_3)_2$, $\text{S}(\text{CF}_2)_2$ und $[\text{P}(\text{CF}_3)_2]^-$ im Vergleich zu den auf B3PW91/6-311G(d) Niveau berechneten Werten^a.

	$\text{CF}_3\text{-O-CF}_3$		$\text{CF}_3\text{-S-CF}_3$		$[\text{CF}_3\text{-P-CF}_3]^-$	
	exp. ^[29]	B3PW91	exp. ^[30]	B3PW91	exp	B3PW91
E-C	136,9(4)	137,5	181,9	182,7	184(1)	186,1
C-F _a		132,1		133,5		137,2 ^b
C-F _b	132,7(2)	133,0	133,0	133,1	135	137,1 ^b
$\angle\text{C-E-C}$	119,1(8) ^o	120,7 ^o	97,3 ^o	100,1 ^o	96,9(5) ^o	96,4 ^o

^aBindungslängen in pm ^asiehe Abbildung 2-3

Die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen wurde für die Punktgruppe C_2 vorgenommen. Die berechneten Schwingungsfrequenzen stimmen gut mit den experimentell bestimmten Werten überein (Tabelle 2-2).

Im Vergleich zu Tetrakis(trifluormethyl)diphosphan, $(\text{CF}_3)_2\text{P-P}(\text{CF}_3)_2$ [31] ist die P-C-Bindung deutlich verkürzt. Die C-F-Bindung ist hingegen etwas länger. Diese Ergebnisse können durch eine negative Hyperkonjugation [32] oder die folgenden Resonanzstrukturen beschrieben werden:



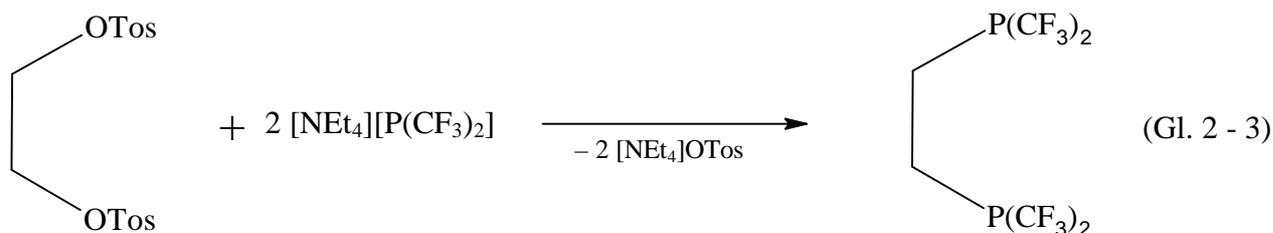
Diese liefern auch eine Erklärung für die hohe Tendenz des $[\text{P}(\text{CF}_3)_2]^-$ -Anions zur Eliminierung eines Fluorid-Ions. Eine solche Art der C-F-Aktivierung begünstigt die intermolekulare Zersetzung des Bis(trifluormethyl)phosphanid-Anions in Lösung. Diese Zersetzung ist noch nicht vollständig untersucht. Das neuartige Phosphoranid $[\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{F}_2]^-$ ist bis jetzt das einzige identifizierte Zersetzungsprodukt [33].

Tabelle 2-2 Berechnete (B3PW91/6-311G(d)) Schwingungsfrequenzen und beobachtete Infrarot- und Raman-Frequenzen von $[\text{P}(\text{CF}_3)_2]^-$ und $\text{S}(\text{CF}_3)_2$

Zuordnung der Schwingungsmodi in der Punktgruppe C_2	$^{18}\text{C6K}[\text{P}(\text{CF}_3)_2]$		$[\text{NEt}_4][\text{P}(\text{CF}_3)_2]$		$[\text{F}_3\text{C-P-CF}_3]$	$\text{F}_3\text{C-S-CF}_3$		
	IR	Raman	IR	Raman	ber. [IR] (Ra)	IR (gas)	Raman	ber. [IR] (Ra)
$\nu_1(\text{A})$	1135 vs	1136 sh	1136 vs	1136 (51)	1141.3 [46] (97)	1222 vs	1220 (1)	1241.2 [82] (7)
$\nu_{12}(\text{B})$	1071 vs	1067 sh	1072 vs	1069 (44)	1082.9[100](33)	1197 vs	1190 (1.5)	1217.7 [98] (9)
$\nu_2(\text{A})$	1057 vs				1079.3 [31] (11)			1186.7 [0] (0)
$\nu_{13}(\text{B})$					1036.5 [67] (20)	1161 s	1160 (1.5)	1176.8 [40] (8)
$\nu_3(\text{A})$					1020.4 [0] (2)			1161.3 [15] (9)
$\nu_{14}(\text{B})$	998 s	999 (22)	999 sh		1006.1 [0] (100)	1078 vs	1070 (1)	1069.9 [100](9)
$\nu_{15}(\text{B})$	733 vw	731 (5)		732 (6)	725.8 [0] (0)	775 wm	775 (7)	768.7 [7] (0)
$\nu_4(\text{A})$		719 (100)		720 (100)	722.8 [0] (75)	768 wm	768 (100)	771.1 [1](100)
$\nu_5(\text{A})$	556 w		561 w	555 (15)	556.8 [2] (26)	589 m	593 (2)	590.7 [0] (18)
$\nu_{16}(\text{B})$					524.9 [0] (0)			546.0 [0] (3)
$\nu_6(\text{A})$					522.7 [0] (0)		545 (2)	545.3 [0] (26)
$\nu_{17}(\text{B})$					516.5 [0] (41)	545 m		545.5 [2] (4)
$\nu_7(\text{A})$	462 w	462 (22)	465 w	465 (53)	465.1 [2] (59)	480 wm		477.4 [0] (60)
$\nu_{18}(\text{B})$	448 w	447 (17)	450 w	450 (31)	446.7 [1] (24)	475 sh	475 (40)	474.3 [0] (40)
$\nu_{19}(\text{B})$					338.9 [0] (27)		358 (1)	361.2 [0] (11)
$\nu_8(\text{A})$		292 (89)		296 (50)	292.6 [0] (29)		304 (73)	300.7 [0] (43)
$\nu_{20}(\text{B})$					264.0 [0] (12)			280.0 [0] (10)
$\nu_9(\text{A})$		269 (39)		268 (27)	262.4 [0] (29)	281 vw	286 (13)	281.4 [0] (19)
$\nu_{10}(\text{A})$					114.0 [0] (3)	126 m	130 (4)	126.0 [0] (2)
$\nu_{21}(\text{B})$					67.5 [0] (3)	77 vw	75 (3)	75.3 [0] (1)
$\nu_{11}(\text{A})$					25.7 [0] (0)	63 vvw		13.7 [0] (0)

Wie erwartet werden die Frequenzen der C-F-Streckschwingungen von $[\text{P}(\text{CF}_3)_2]^-$ im Vergleich zu denen von $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ [34] und $\text{S}(\text{CF}_3)_2$ zu tieferen Frequenzen verschoben (Tabelle 2-2). Vergleichbare Beobachtungen wurden für das $[\text{OCF}_3]^-$ -Anion [35] und CF_3EX -Derivate (E = Se, Te; X = H, Halogen, CN, CF_3 , ECF_3) veröffentlicht [36].

Die Reaktivität des Bis(trifluormethyl)phosphanid-Ions wurde durch die Reaktion von 1,2-Ditosylethan mit $[\text{Et}_4\text{N}][\text{P}(\text{CF}_3)_2]$ in THF getestet, bei der in 80%iger Ausbeute 1,2-Bis[bis(trifluormethyl)phosphanyl]ethan entsteht:



Die Charakterisierung dieser Verbindung erfolgte NMR-spektroskopisch. Aufgrund der $^2J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P})$ - und der $^5J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten, deren Beträge beide von Null verschieden sind, resultiert eine magnetische Inäquivalenz der beiden $\text{P}(\text{CF}_3)_2$ -Gruppierungen. Dies hat zur Folge, dass die Spektren nicht mehr nach den Regeln 1. Ordnung interpretiert werden können. In Abbildung 2-5 ist dem experimentellen ^{31}P -NMR-Spektrum (**A**) von $(\text{CF}_3)_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{CF}_3)_2$ das simulierte Spektrum (**B**) dieser Verbindung gegenübergestellt.

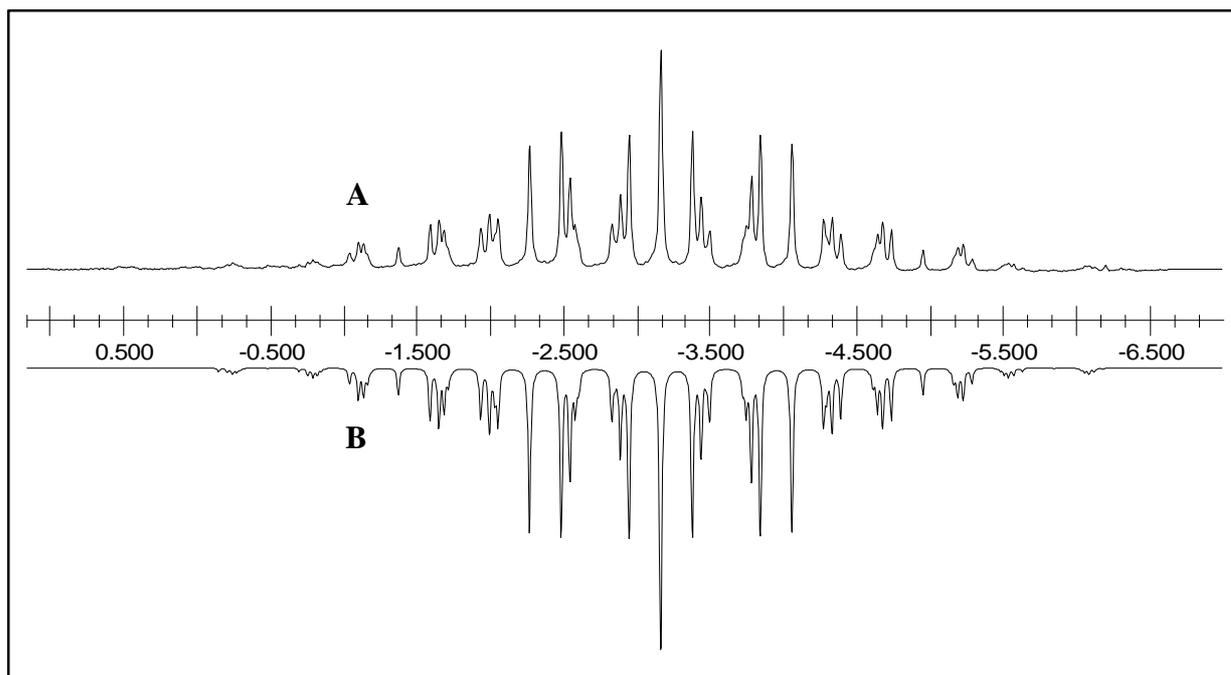


Abbildung 2-5: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $(\text{CF}_3)_2\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{P}(\text{CF}_3)_2$

Alle Versuche zur Darstellung einer chiralen, zweizähligen Bis(trifluormethyl)phosphan-Verbindung durch $\text{S}_{\text{N}}2$ Reaktion eines Bis(trifluormethyl)phosphanid-Salzes mit einem chiralen Ditosylat verliefen ergebnislos. Dies liegt möglicherweise daran, dass für solche Substitutionsreaktionen in der Regel Temperaturen oberhalb von $0\text{ }^\circ\text{C}$ benötigt werden. Die hier vorgestellten Bis(trifluormethyl)phosphanid-Salze zersetzen sich in THF- oder CH_2Cl_2 -Lösung bereits oberhalb von ca. $-30\text{ }^\circ\text{C}$.

2.1.2.0. Bis(trifluormethyl)phosphanidoquecksilber-Komplexe [37]

Damit die in Kapitel 2.1.1.0. beschriebene Tendenz zur Fluorideliminierung des Bis(trifluormethyl)phosphanid-Ions (Gl. 2 - 2) verringert werden kann, muss die Elektronendichte am Phosphoratom erniedrigt werden. Fluorideliminierungsreaktionen wie die in Gl. 2 - 4 gezeigt sind auch aus der Chemie der Trifluormethylmetall-Verbindungen bekannt (Gl. 1 - 5).

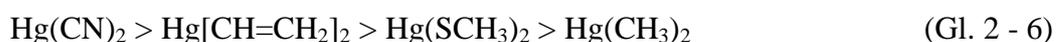


So zerfallen z. B. $Li(CF_3)$ [4] oder $M(CF_3)_2$ ($M = Zn, Cd$) [38] bereits bei niedrigen Temperaturen unter Eliminierung von Difluorcarben und Bildung eines Metallfluorids. Andererseits weisen Trifluormethyl-Derivate von weniger elektropositiven Metallen wie Quecksilber eine erhöhte thermische Stabilität auf. So ist z. B. Bis(trifluormethyl)quecksilber ein gängiges Reagenz für CF_3 -Gruppen-Übertragungsreaktionen [4].

Während elektronenreiche Übergangsmetall-Phosphanido-Verbindungen mit Iodmethan spontan quarternäre Phosphonium-Salze bilden [39], reagiert zum Beispiel $Cp(CO)_3CrP(CF_3)_2$ unter Spaltung der Cr-P-Bindung selektiv zu $MeP(CF_3)_2$ und $Cp(CO)_3CrI$ [40]. Von den aufgrund des -I-Effekts der CF_3 -Gruppe geringer basischen Trifluormethylphosphanen, $Me_{3-n}P(CF_3)_n$, bildet nur Me_2PCF_3 das Phosphoniumiodid $[Me_3PCF_3]I$ [7]. Die aufwändige Synthese der terminalen Bis(trifluormethyl)phosphanido-Komplexe $Cp(CO)_2FeP(CF_3)_2$ [41], $Cp(CO)_3MP(CF_3)_2$ ($M = Cr, Mo, W$) [42] und $(CO)_5MP(CF_3)_2$ ($M = Mn, Re$) [43, 44] macht sie für den präparativen Einsatz wenig geeignet. Eine Ausnahme stellt das von J. Grobe und R. Demuth vorgestellte Bis[bis(trifluormethyl)phosphanido]quecksilber, $Hg[P(CF_3)_2]_2$, dar. Es wird bei der Umsetzung von Divinylquecksilber, $Hg[CH=CH_2]_2$, mit Bis(trifluormethyl)phosphan, $HP(CF_3)_2$, in einer Ausbeute von 60 % und in einer Reinheit von maximal 90 % gebildet [45]:



In einer Fußnote erwähnten die Autoren, dass sich das Produkt auch bei der Reaktion von $Hg(CN)_2$, $Hg(CH_3)_2$ oder $Hg(SCH_3)_2$ mit $HP(CF_3)_2$ bildet. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt dabei in folgender Reihe ab.

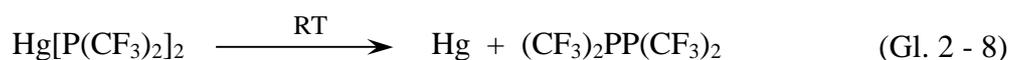


Auf diesen Informationen aufbauend wurde die Reaktion von $\text{Hg}(\text{CN})_2$ mit $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ erneut untersucht, um so einen präparativen Zugang zu einem $\text{P}(\text{CF}_3)_2^-$ -Synthon zu erhalten.

Bei der Umsetzung von Diorganylquecksilber mit sekundären Organylphosphanen, HPR_2 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_{11}$), entstehen die entsprechenden Tetraorganyldiphosphate:



Die Reaktion verläuft vermutlich über die entsprechenden Bis(diorganylphosphanido)quecksilber-Verbindungen, $\text{Hg}(\text{PR}_2)_2$, von denen als erstes das Bis(di-*tert*-butylphosphanido)quecksilber, $\text{Hg}[\text{P}(t\text{-Bu})_2]_2$, isoliert werden konnte [46]. Diese Verbindung erweist sich als thermisch überraschend beständig. Es ist anzunehmen, dass es sich um eine kinetische Stabilisierung handelt, die durch eine sterische Abschirmung der Phosphoratome hervorgerufen wird. Das bereits erwähnte Bis[bis(trifluormethyl)phosphanido]quecksilber, $\text{Hg}[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$ [45], erweist sich als thermisch mäßig stabil. Es zerfällt bei Raumtemperatur langsam unter Bildung von Tetrakis(trifluormethyl)diphosphan, $(\text{CF}_3)_2\text{PP}(\text{CF}_3)_2$, und elementarem Quecksilber:



Die im Vergleich zu nicht fluorierten Organylphosphanido-Verbindungen erhöhte Stabilität von $\text{Hg}[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$ kann nicht auf eine sterische Abschirmung der Phosphoratome zurückgeführt werden. Es muss sich um einen elektronischen Effekt handeln. Für terminal gebundene PR_2 -Liganden können prinzipiell zwei verschiedene Bindungssituationen formuliert werden. Sie können zum einen als formal positive Phosphenium-Liganden oder zum anderen als partiell negative Phosphanido-Liganden (Abbildung 2-6) an das Zentralatom gebunden sein. In der Phosphenium-Bindungssituation weist der Ligand eine zunehmend planare Geometrie und eine kurze M-P-Bindung auf, die auf einen Doppelbindungsanteil hindeutet. In der Phosphanido-Bindungssituation weisen die Liganden eine pyramidale Geometrie und eine lange M-P-Bindung (in der Regel länger als die von tertiären Phosphan-Komplexen) auf, die auf eine Lokalisierung des freien Elektronenpaares am Phosphoratom schließen lässt [47].

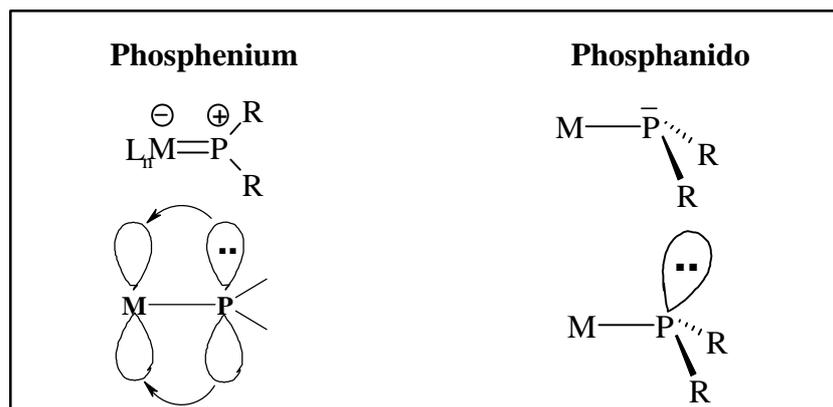
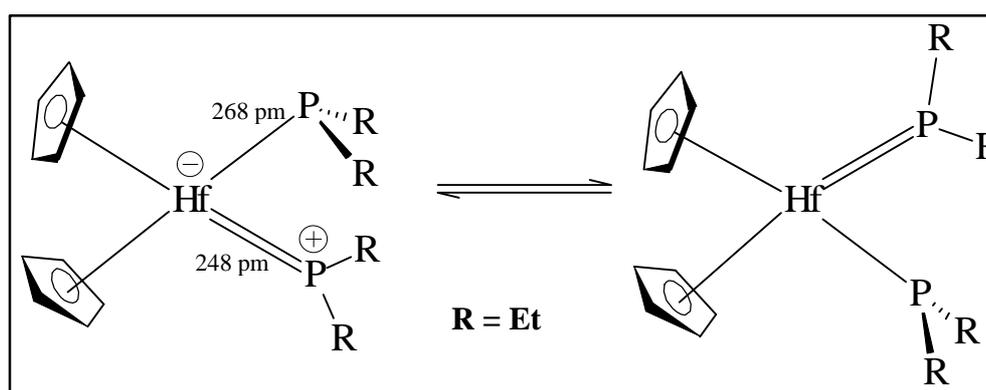


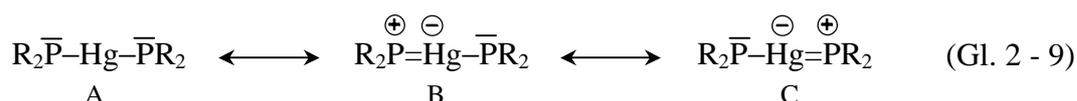
Abbildung 2-6: Phosphenium- und Phosphanido-Liganden in Valenzstrich- und Orbitaldarstellung [47].

Gemischte Phosphanido-Phosphenium-Komplexe sind von Hafnium (Abbildung 2-7), Wolfram und Molybdän bekannt und strukturell charakterisiert worden [48, 49].

Abbildung 2-7: Phosphanido-Phosphenium-Komplex von Hafnium [47].



Schwingungsspektroskopische Untersuchungen [46] deuten darauf hin, dass die Phosphor-Quecksilber-Bindung im Bis(di-*tert*-butylphosphanido)quecksilber einen beträchtlichen Doppelbindungsanteil und somit einen Phospheniumbindungs-Anteil aufweist. Demnach sind für $Hg(PR)_2$ -Verbindungen folgende Grenzstrukturen denkbar:

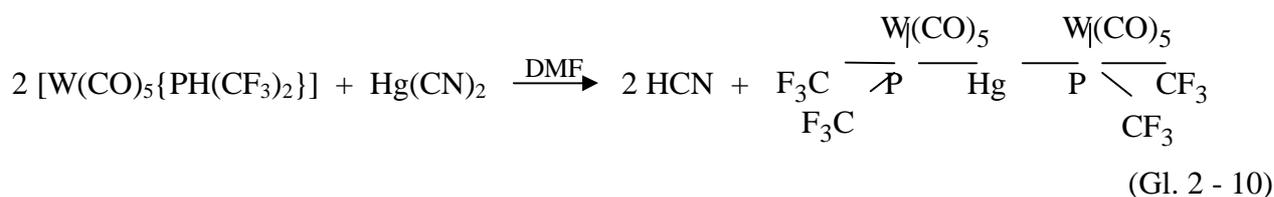


In den Grenzstrukturen B und C befinden sich jeweils ein nukleophiles und ein elektrophiles Phosphoratom in einem Molekül, wodurch nach einem einfachen Modell die reduktive Eliminierung von Quecksilber begünstigt wird. Anhand dieses einfachen Modells lässt sich die thermische Stabilität von Diphosphanidoquecksilber-Derivaten des Typs $Hg(PR)_2$ mit sterisch

anspruchsvolle Gruppen wie $R = t\text{-Bu}$ [46], SiMe_3 [50] oder SiPh_3 [51] gegenüber reduktiver Eliminierung erklären. Die sterische Abschirmung der Phosphoratome verhindert die Kombination der beiden Phosphoratome. Die Stabilisierung von $\text{Hg}[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$ dagegen ist elektronischer Natur und beruht auf der hohen Gruppenelektro negativität der CF_3 -Gruppen. Dadurch wird im Vergleich zu den nicht fluorierten Verbindungen des Typs $\text{Hg}(\text{PR})_2$ die Phospheniumbindungssituation destabilisiert und somit werden die Grenzstrukturen B und C in (Gl. 2 - 9) weniger wahrscheinlich. Theoretische Berechnungen nach dem PRDDO (Partial Retention of Diatomic Differential Overlap) Modell an verschiedenen Phosphanidotitan-Derivaten ergaben für $(\text{CF}_3)_2\text{P-Ti}$ -Verbindungen eine im Vergleich zu anderen $\text{R}_2\text{P-Ti}$ -Derivaten ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) erhöhte Inversionsbarriere und deuten damit auf einen verringerten Phospheniumbindungsanteil hin [52]. Weiterhin ergaben sich für die Bis(trifluormethyl)-phosphanido-Derivate Cl_3TiPR_2 , $\text{CpCl}_2\text{TiPR}_2$ und $\text{Cp}_2\text{ClTiPR}_2$ im Vergleich zu den nicht fluorierten Derivaten verlängerte P-Ti-Bindungslängen.

P. Peringer et. al. [53] fanden, dass Phosphanidoquecksilber-Verbindungen durch eine Koordination der Phosphoratome an niedervalente Übergangsmetall-Verbindungen wie $\text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) stabilisiert werden können. Dadurch stehen die formal freien Elektronenpaare an den Phosphoratomen nicht mehr für die Ausbildung einer Phospheniumbindungssituation zur Verfügung. Die trimetallischen Komplexe $[\text{Hg}\{(\mu\text{-PPh}_2)\text{M}(\text{CO})_5\}_2]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), die durch die Reaktion von $[\text{Hg}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ mit $[\text{M}(\text{CO})_5\text{PPh}_2]$ zugänglich sind, weisen Schmelzpunkte oberhalb von 140°C auf.

In Anlehnung an diese Ergebnisse wurde $\text{Hg}(\text{CN})_2$ mit $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{PH}(\text{CF}_3)_2\}]$, (Kapitel 2.1.4.0.) zur Reaktion gebracht.



Der isolierte gelbe Feststoff wurde durch NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, IR- und Raman-Spektroskopie charakterisiert. Dabei zeigte es sich, dass das Produkt zunächst als Addukt mit zwei DMF-Molekülen anfällt. Durch längeres Trocknen des gelben Pulvers im Vakuum konnten diese DMF-Moleküle aus dem Produkt entfernt werden. Gegenüber Bis[bis(trifluormethyl)phosphanido]quecksilber weist die Verbindung eine deutlich erhöhte thermische Stabilität auf. Die Zersetzung des Feststoffs erfolgt erst bei 204°C . Damit liegt die

Zersetzungstemperatur auch mehr als 50 °C über den Zersetzungstemperaturen von $[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{dppe})]$ und $[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{Me}_3\text{P})_2]$ (siehe S. 23 ff.). Wechselwirkungen zwischen DMF und $[\text{Hg}\{(\mu\text{-P}(\text{CF}_3)_2)\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ sind nur schwach, was durch die leichte Entfernbarekeit der Solvensmoleküle im Vakuum bei Raumtemperatur bestätigt wird. Auch das dynamische Verhalten in Lösung spricht für eine schwache Wechselwirkung. Dies zeigte sich an den ^1H -NMR-Resonanzen der DMF-Teilchen in dem Addukt $[\text{Hg}\{(\mu\text{-P}(\text{CF}_3)_2)\text{W}(\text{CO})_5\}_2]\cdot 2\text{DMF}$ in einer CDCl_3 -Lösung. Sie unterscheiden sich nahezu überhaupt nicht von den ^1H -NMR-Resonanzen einer DMF-Lösung in CDCl_3 .

Die CO-Valenzschwingung des DMF-Moleküls in festem $[\text{Hg}\{(\mu\text{-P}(\text{CF}_3)_2)\text{W}(\text{CO})_5\}_2]\cdot 2\text{DMF}$, die im IR-Spektrum bei 1650 cm^{-1} und im Raman-Spektrum bei 1651 cm^{-1} liegt, ist im Vergleich zu DMF in der Gasphase [54] um 60 cm^{-1} zu tieferen Frequenzen verschoben. Im Vergleich zu festem und flüssigen DMF [55] ist die CO-Valenzschwingung jedoch nicht signifikant verschoben.

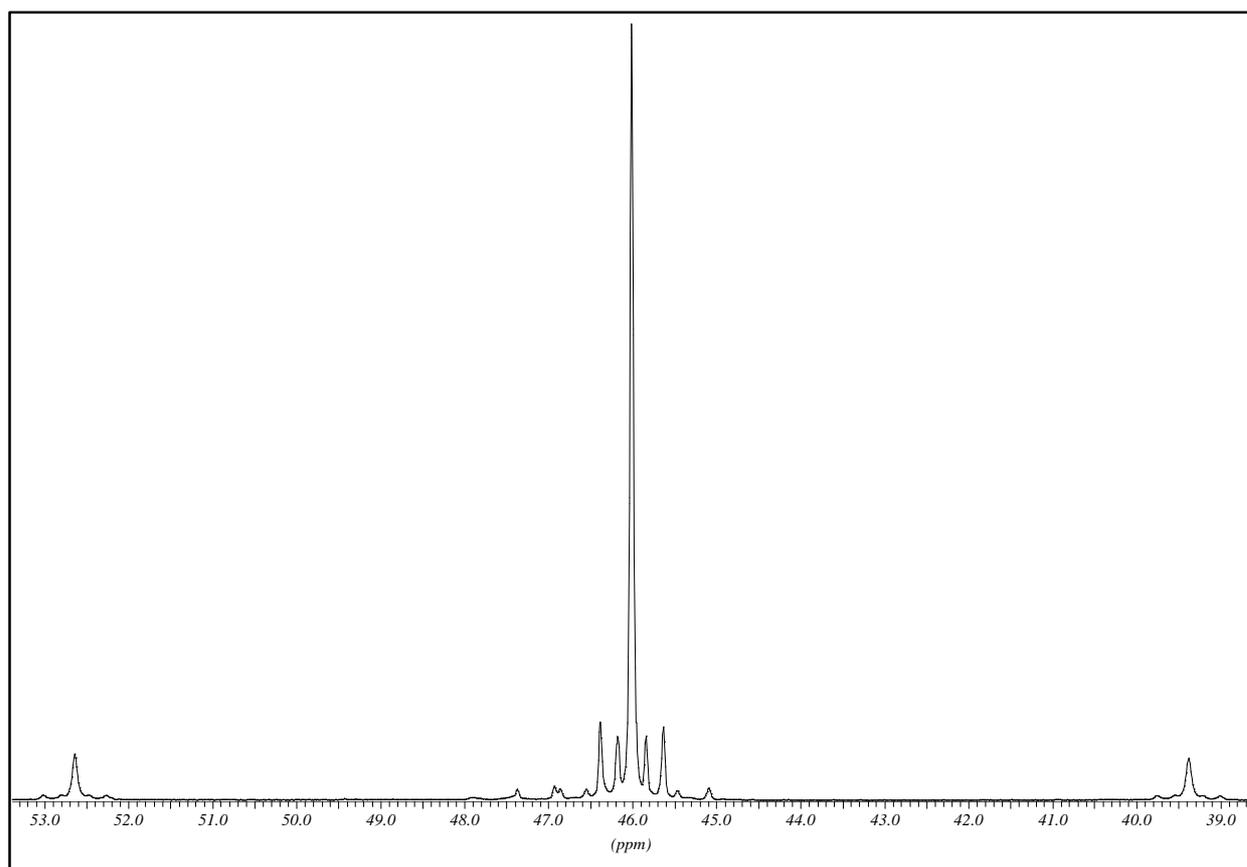


Abbildung 2-8: $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Hg}\{(\mu\text{-P}(\text{CF}_3)_2)\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$.

Im ^{19}F -entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum (Abbildung 2-8) sind deutlich die Satellitensignale,

die durch die $^1J(^{31}\text{P}-^{199}\text{Hg})$ -Kopplung hervorgerufen werden, zu erkennen. Die Kopplungskonstante $^1J(^{31}\text{P}-^{199}\text{Hg})$ beträgt 2685 Hz. Im Isotopomer, in dem die W-P-Hg-P-W-Einheit nur ein NMR-aktives ^{183}W -Atom enthält, sind die beiden Phosphoratome magnetisch inäquivalent. Die durch den Isotopenshift verursachte chemische Inäquivalenz soll in diesem Fall vernachlässigt werden. Die Simulation des resultierenden AA'X Spinsystems mit $A = \text{P}$ und $X = ^{183}\text{W}$ erlaubt die Bestimmung der normalerweise nur bei unsymmetrischen Systemen zugänglichen $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante zu 111 Hz. Auch die $^1J(^{31}\text{P}-^{183}\text{W})$ -Kopplungskonstante konnte auf diese Weise zu 217 Hz bestimmt werden.

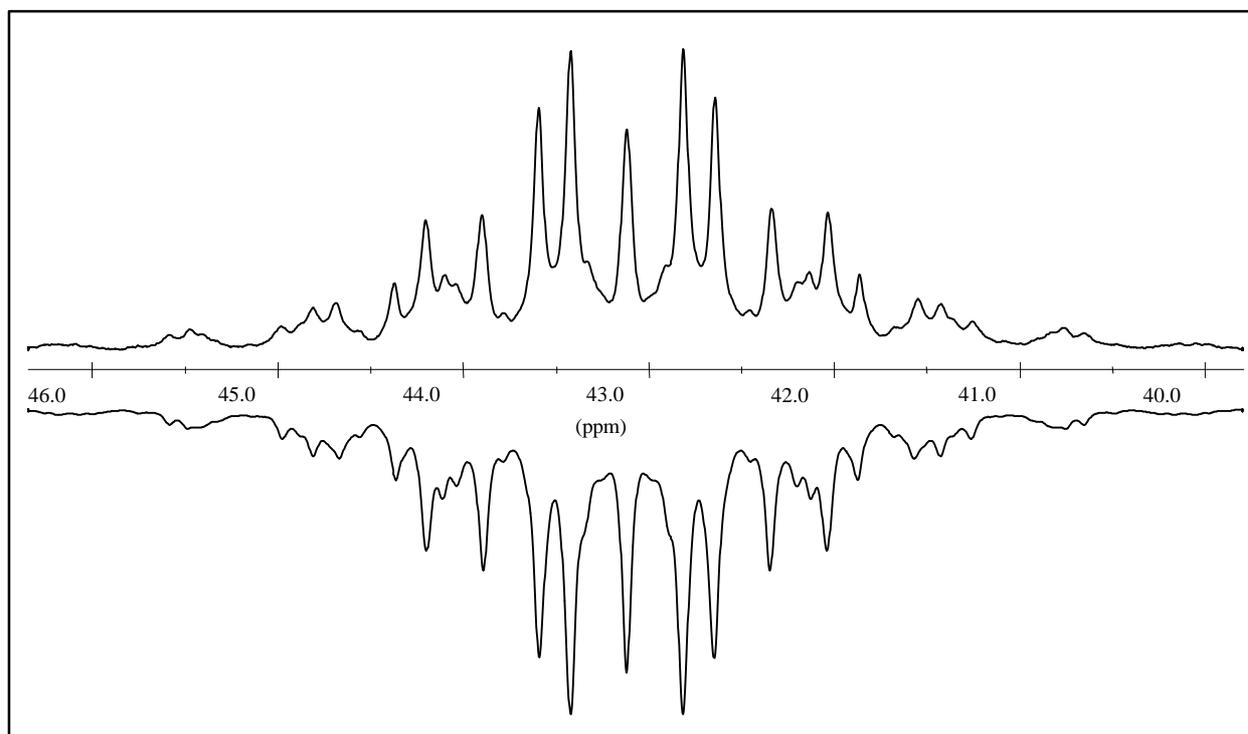


Abbildung 2-9: Experimentelles (oben) und simuliertes (unten) ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{Hg}\{(\mu\text{-P}(\text{CF}_3)_2)\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ohne ^{199}Hg -Satelliten.

Hervorgerufen durch die $^2J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P})$ - und die $^4J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten mit 64 Hz bzw. 2 Hz weist das fluorgekoppelte ^{31}P -NMR-Spektrum (Abbildung 2-9) eine magnetische Inäquivalenz der $\text{P}(\text{CF}_3)_2$ -Einheiten auf. Die Simulation des Hauptsignals als ein $A_6A'_6XX'$ bzw. $[A_6X]_2$ Spinsystem ermöglicht die Bestimmung der $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante zu 104 Hz, was genau mit dem Wert, der durch die Simulation der Wolframsatelliten im fluorentgekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum erhalten wurde, übereinstimmt. Die in Abbildung 2-9 nicht gezeigten ^{199}Hg -Satelliten weisen den gleichen Habitus wie das Hauptsignal auf. Damit die Wolframsatelliten berücksichtigt werden, ist das simulierte Spektrum in Abbildung 2-9 die Summe aus 85,72 %

eines $A_6A'_6XX'$ - und 14,28 % eines $A_6A'_6XX'M$ -Spinsystems ($A = F$, $X = P$, $M = {}^{183}\text{W}$).

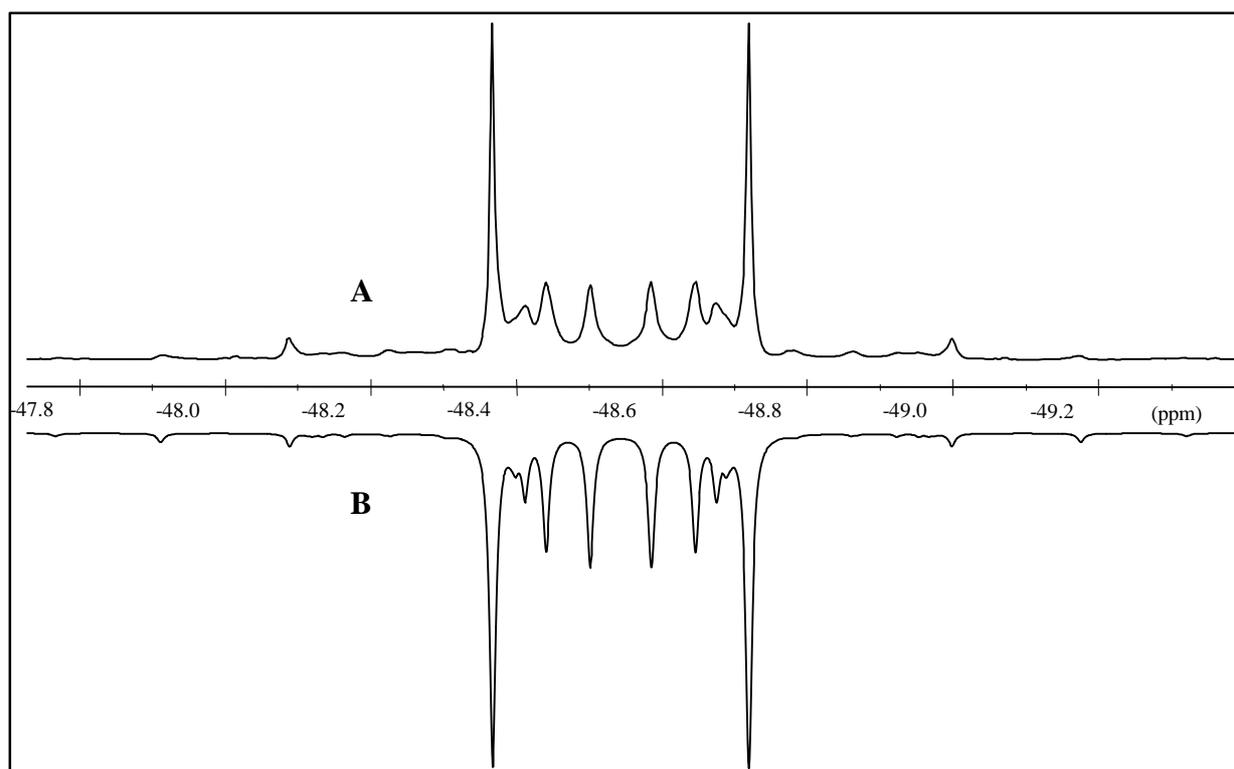
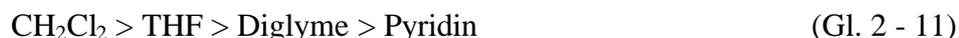


Abbildung 2-10: Experimentelles (A) und simuliertes (B) ${}^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Hg}\{(\mu\text{-P}(\text{CF}_3)_2)\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$.

In Abbildung 2-10 sind das experimentelle (A) und das simulierte (B) ${}^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Hg}\{(\mu\text{-P}(\text{CF}_3)_2)\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ gezeigt. Im simulierten Spektrum sind die ${}^{199}\text{Hg}$ -Satelliten berücksichtigt. Die deutlich kleinere Fluor-Wolfram-Kopplungskonstante konnte nicht aufgelöst werden.

Die Stabilisierung von $[\text{Hg}\{(\mu\text{-P}(\text{CF}_3)_2)\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ beruht zum Einen auf einer Minimierung eines Phospheniumbindungsanteils durch die hohe Gruppenelektro negativität der CF_3 -Gruppen und ist zum Anderen auf die Blockierung der freien Valenzen an den Phosphoratomen zurückzuführen. Eine weitere Möglichkeit zur Stabilisierung von Verbindungen des Typs $\text{Hg}(\text{PR}_2)_2$ ist die Addition von Donatormolekülen, so dass am Quecksilberatom eine 18-Valenzelektronenkonfiguration ausgebildet wird.

Es hat sich gezeigt, dass die Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls von $\text{Hg}[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$ mit zunehmender Donatorstärke des Lösungsmittels abnimmt. So verringert sich die Zersetzungsgeschwindigkeit von $\text{Hg}[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$ in verschiedenen Lösungsmitteln in folgender Reihe:



Diese Erkenntnisse waren der Anlass für die Versuche, $\text{Hg}[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$ durch Donator-Liganden zu stabilisieren (Abbildung 2-11):

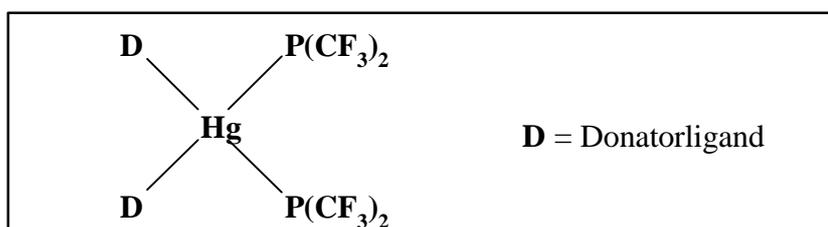
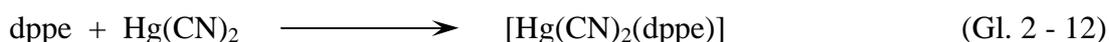


Abbildung 2-11: Durch Donator-Liganden stabilisiertes $\text{Hg}[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$.

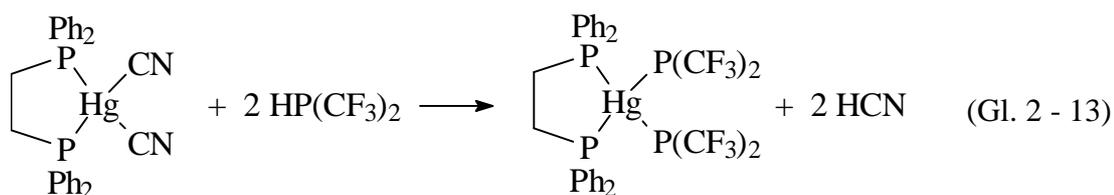
Durch die Komplexbildung mit Donator-Liganden wird eine 18-Valenzelektronenkonfiguration am Quecksilber erreicht.

Damit die intermediäre Bildung des mäßig stabilen $\text{Hg}[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$ vermieden werden konnte, wurde zunächst ein Dicyano-Komplex hergestellt. Dazu wurde $\text{Hg}(\text{CN})_2$ mit 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) in THF umgesetzt.



Nach Vervollständigung der Umsetzung und Reinigung des Rohprodukts konnte $[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{dppe})]$ in einer Ausbeute von 97 % (bezogen auf dppe) gewonnen werden.

Die Darstellung von $[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{dppe})]$ erfolgte durch die Reaktion von $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ mit $[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{dppe})]$ in Dichlormethan:



Nach dem Entfernen aller flüchtigen Komponenten wird das Produkt in einer Ausbeute von 96 % (bezogen auf $[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{dppe})]$) erhalten. Die Verbindung wurde elementaranalytisch, NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch sowie IR- und Raman-spektroskopisch untersucht und charakterisiert. Durch das Abkühlen einer gesättigten Toluollösung von $[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{dppe})]$ auf -20 °C konnte ein Einkristall erhalten werden.

Die mäßig luftstabile Verbindung kann ohne Zersetzung über mehrere Monate bei Raumtemperatur unter einer Inertgasatmosphäre aufbewahrt werden. Der Zersetzungspunkt von 142 °C wurde per DTA/TG bestimmt. Für eine Untersuchung der Stabilisierung durch nicht chelatisierende Phosphan-Liganden wurde zunächst Dicyano[bis(trimethylphosphan)]-quecksilber durch die Reaktion von Me_3P mit $\text{Hg}(\text{CN})_2$ in Dichlormethan dargestellt:



Das Produkt fällt in quantitativer Ausbeute als weißer Feststoff an. Die Verwendung des stärkeren σ -Donors Me_3P sollte zu einem noch stabileren 18-Elektronen-Komplex führen als die Verwendung von dppe als Ligand. Für die anschließende Synthese von $[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{Me}_3\text{P})_2]$ wurde auf das bereits mehrfach erfolgreich angewendete Verfahren der Deprotonierung von $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ mit CN-Verbindungen zurückgegriffen.



Das Produkt wird als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 90 % erhalten. Die Charakterisierung der Verbindung erfolgte durch Elementaranalyse, NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, IR- und Raman-Spektroskopie. Der Zersetzungspunkt wurde mittels DTA/TG bestimmt und liegt bei 157 °C .

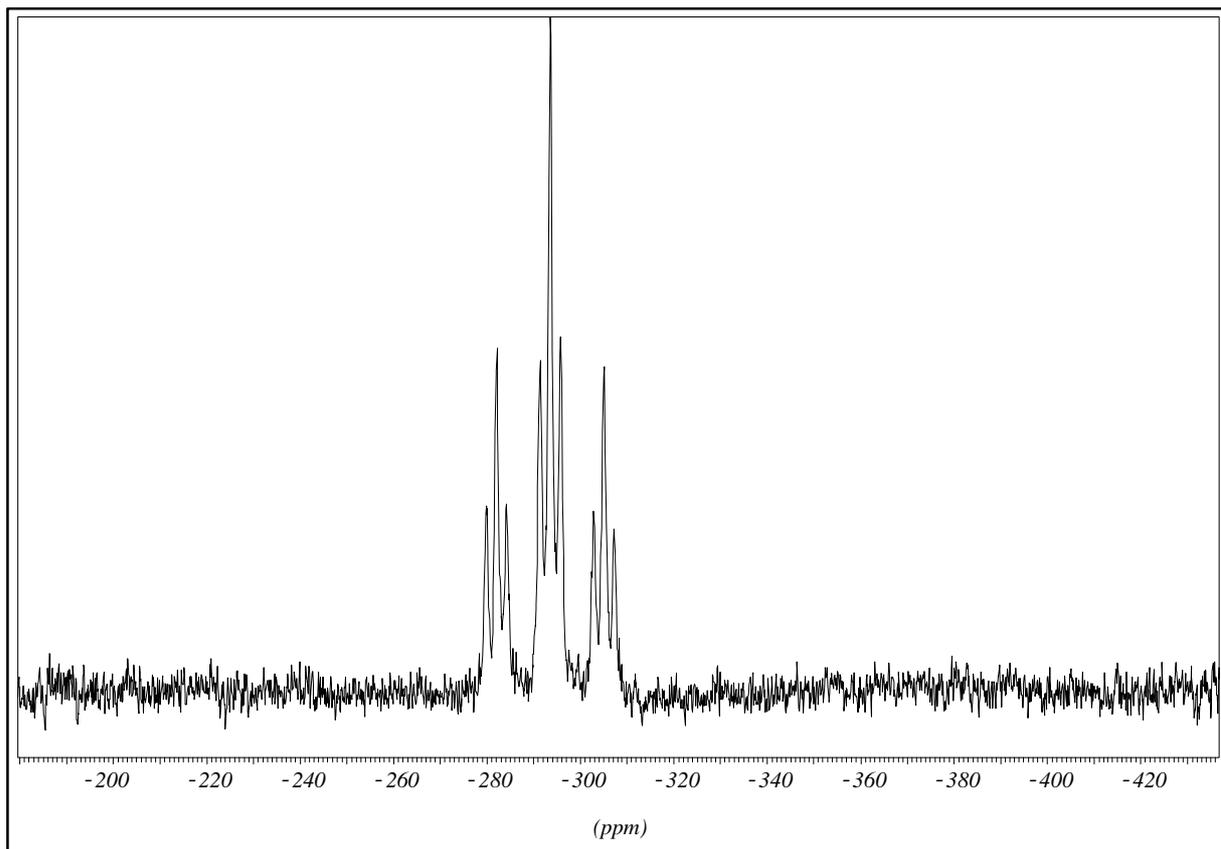


Abbildung 2-12: $^{199}\text{Hg}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{dppe})]$.

Der Vergleich der ^{199}Hg -NMR-Verschiebung einer Diglymelösung von $\text{Hg}[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$ mit den ^{199}Hg -NMR-Verschiebungen der Phosphan-Komplexe $[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{dppe})]$ und $[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{Me}_3\text{P})_2]$ zeigt, dass deren Resonanzsignale bei deutlich tieferem Feld auftreten (Tabelle 2-3). Ein vergleichbarer Tieffeldshift von 1145 ppm wird für das mit zwei Triphenylphosphan-Liganden komplexierte HgCl_2 beobachtet [56]. Die Triplet von Triplet Aufspaltung des ^{199}Hg -Signals von $[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{dppe})]$ ist ein Beleg für die Koordination des Quecksilbers mit vier Phosphoratomen (Abbildung 2-12). Die Kopplung zu den Phosphoratomen der $\text{P}(\text{CF}_3)_2$ -Gruppen beträgt 623 Hz, die Kopplung zu den Phosphoratomen des dppe-Liganden 115 Hz.

Tabelle 2-3 NMR-spektroskopische Daten von Quecksilber-Bis(trifluoromethyl)phosphanid-Derivaten^a

	$\delta(^{199}\text{Hg})$	$\delta(^{19}\text{F})$	$\delta(^{31}\text{P})$	$\delta(^{13}\text{CF}_3)$	$^2J(\text{PF})$	$^3J(\text{HgF})$	$^1J(\text{HgP})$	$^1J(\text{PCF}_3)$	$\delta(^{31}\text{P}_{\text{lig}})$	$^1J(\text{HgP}_{\text{lig}})$
$\text{Hg}(\text{CN})\text{P}(\text{CF}_3)_2^{\text{b}}$	-1237	-39.7	-8.6	133.6	58.7	231.8	1682	37.5	-	-
$\text{Hg}[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2^{\text{b}}$	-1090	-39.8	1.8	134.2	54.2	187.8	822.6	42.3	-	-
$[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{dppe})]^{\text{c}}$	-293	-39.4	-5.2	136.9	54	138	623	50.4	11.1	115
$[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{Me}_3\text{P})_2]^{\text{d}}$	-192	-39.0	-7.3	138.3	51	115	n.b.	55	-21.9	1526

^a Chemische Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten in Hz. ^b Diglyme, -30 °C. ^c CH_2Cl_2 , -53 °C.

^d CH_2Cl_2 , -63 °C.

Die Zuordnung der in Tabelle 2-4 angegebenen Schwingungsmodi erfolgte in Anlehnung an schwingungsspektroskopische Untersuchungen von Verbindungen des Typs $\text{CH}_3\text{EP}(\text{CF}_3)_2$ (E = S, Se) [57].

Tabelle 2-4: Charakteristische Infrarot- und Raman-Daten der $\text{Hg}[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$ -Einheit der Komplexe $[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{Me}_3\text{P})_2]$ und $[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{dppe})]$ in cm^{-1}

$[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{Me}_3\text{P})_2]$		$[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{dppe})]$		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	
		1197 m		v (CF)
1151 vs	1145 (6)	1157 vs		v (CF)
1106 vs	1106 (6)	1117 vs		v (CF)
1081 vs	1085 (7)	1090 vs		v (CF)
732 w	733 (17)	742 s	734 (13)	$\delta_{\text{s}}(\text{CF}_3)$
583 vw				$\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$
559 vw		563 vw		$\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$
456 m	454 (8)	456 m	450 (7)	v (PC ₂)
	373 (9)		378 (8)	$\delta(\text{CPC})/\rho(\text{CF}_3)$
	176 (33)		189 (35)	v (Hg-P)

Der stärkere Donator Me_3P in $[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{Me}_3\text{P})_2]$ verursacht eine Erniedrigung der $\nu(\text{Hg-P}(\text{CF}_3)_2)$ gegenüber dem $[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{dppe})]$ um 13 cm^{-1} .

Für das bereits erwähnte $\text{Hg}[\text{P}(t\text{-Bu})_2]_2$ fanden M. Baudler et al. $\nu(\text{Hg-P}) = 370 \text{ cm}^{-1}$. Daraufhin schrieben sie der Hg-P-Bindung einen erheblichen Doppelbindungsanteil zu [46], der auf einen Phospheniumbindungsanteil hindeutet. Im Vergleich dazu sind die $\nu(\text{Hg-P})$ von $[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{dppe})]$ und $[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{Me}_3\text{P})_2]$ zu deutlich tieferen Frequenzen verschoben. Es ist also ein überwiegender Einfachbindungs- bzw. Phosphanidobindungsanteil anzunehmen.

$[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{dppe})]$ (Abbildung 2-13) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ ($a = 1003,4(2) \text{ pm}$, $b = 1029,9(2) \text{ pm}$, $c = 1819,2(4) \text{ pm}$, $\alpha = 91.42(2)^\circ$, $\beta = 93.98(2)^\circ$, $\gamma = 105.89(2)^\circ$, $Z = 2$).

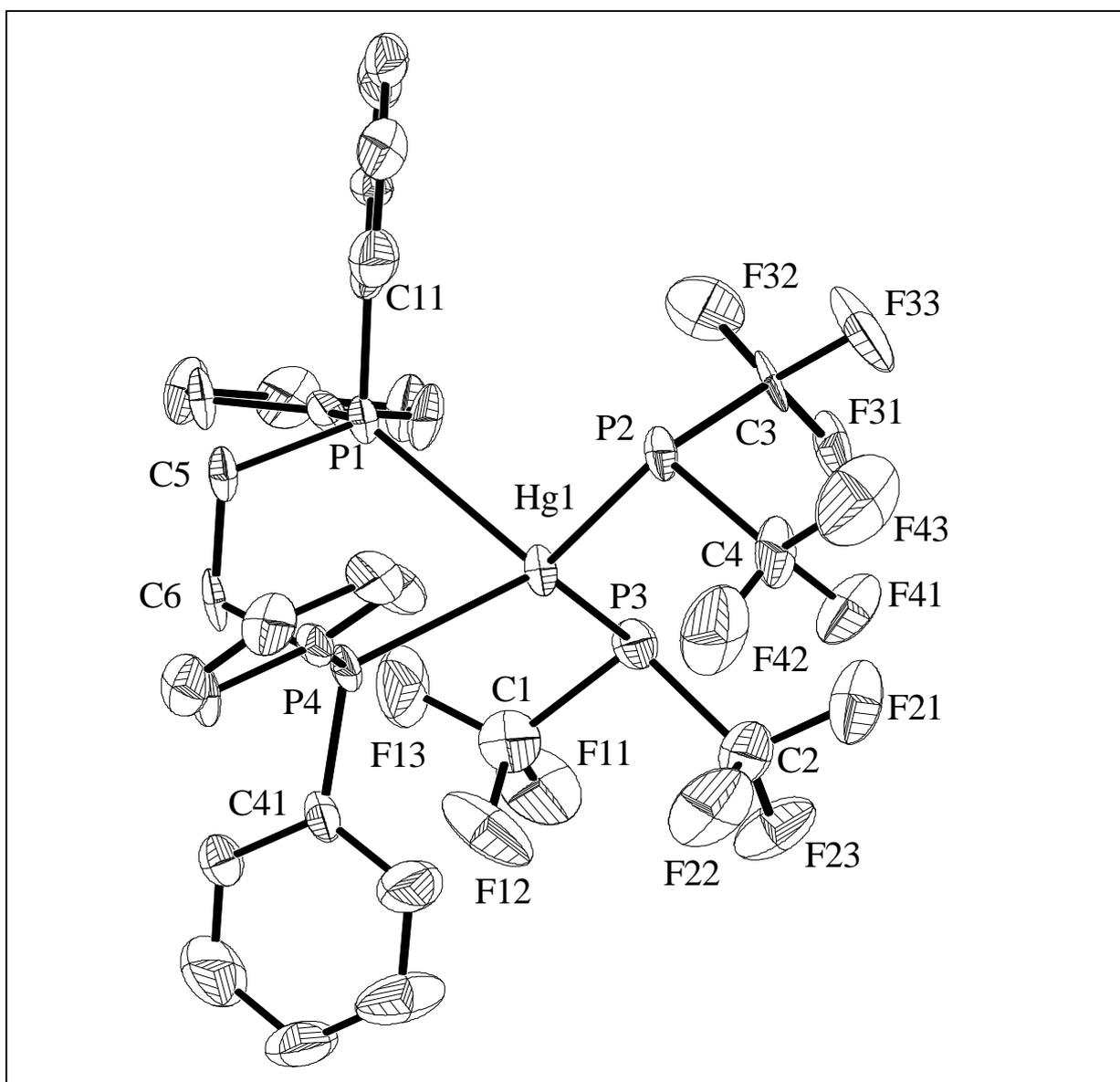


Abbildung 2-13: Struktur von $[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{dppe})]$ mit thermischen Ellipsoiden (50 % Wahrscheinlichkeit).

Die Strukturanalyse ergab, dass das Quecksilberatom verzerrt tetraedrisch von vier Phosphoratomen umgeben ist. Die Winkel betragen $(\text{CF}_3)_2\text{P-Hg-P}(\text{CF}_3)_2 = 122,9^\circ$ und $\text{Ph}_2\text{P-Hg-PPh}_2 = 80,7^\circ$. Die vier Winkel $\text{Ph}_2\text{P-Hg-P}(\text{CF}_3)_2$ betragen $118,0^\circ$, $115,7^\circ$, $108,5^\circ$ und $97,6^\circ$. Von besonderem Interesse sind die Phosphor-Quecksilber-Bindungslängen (Tabelle 2-5).

Tabelle 2-5: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel ($^\circ$) von $[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{dppe})]$.

Hg1-P1	271,7(4)	C1-F13	133(3)
Hg1-P2	250,3(4)	C1-F12	135(3)
Hg1-P3	248,6(5)	C1-F11	136(3)
Hg1-P4	257,1(4)	C2-F22	131(3)
P1-C11	182(2)	C2-F21	135(2)
P1-C5	183(2)	C2-F23	136(2)
P2-C3	187(2)	C3-F33	133(2)
P2-C4	187(2)	C3-F32	133(3)
P3-C1	187(2)	C3-F31	137(3)
P3-C2	189(2)	C4-F42	132(3)
P4-C6	184(2)	C4-F41	136(3)
P4-C41	183(2)	C4-F43	136(2)
P3-Hg1-P2	122,88(15)	P3-Hg1-P1	108,5(2)
P3-Hg1-P4	118,03(15)	P2-Hg1-P1	97,56(14)
P2-Hg1-P4	115,7(2)	P4-Hg1-P1	80,74(13)
C3-P2-C4	98,6(11)	C1-P3-C2	96,7(10)
C3-P2-Hg1	100,4(8)	C1-P3-Hg1	101,7(7)
C4-P2-Hg1	103,4(7)	C2-P3-Hg1	101,4(7)

Es ist bekannt, dass die Metall-Phosphor-Bindungslängen von fluorierten Phosphanen deutlich kürzer sind als die Metall-Phosphor-Bindungslängen der entsprechenden Alkylphosphane [58]. In diesem Fall wird ein gegenläufiger Trend beobachtet. Die Hg-P(CF₃)₂-Bindungen sind mit 249 pm und 250 pm etwas länger als die von Hg[P(*t*-Bu)₂]₂, die 244 pm und 245 pm betragen, oder die von Hg[P(SiMe₃)₂]₂, die 240 pm und 241 pm betragen [59].

Die Bindungslängen zwischen Quecksilber und den beiden dppe-Phosphoratomen, die 272 pm und 257 pm betragen, unterscheiden sich deutlich voneinander. Vor allem die dppe-Phosphor-Quecksilber-Bindung mit 272 pm liegt deutlich über der Summe der Kovalenzradien von Phosphor und Quecksilber (110 pm + 148 pm = 258 pm) [60], aber immer noch unterhalb der Summe der van der Waals-Radien (335 pm) [61]. Diese unterschiedlichen Bindungslängen sind nicht so außergewöhnlich, wie sie auf den ersten Blick erscheinen. Zum Beispiel werden beim polymeren $[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{dppe})]$ mit 261 pm und 253 pm [62] sowie beim $[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ mit 259 pm und 243 pm [60] ebenfalls deutlich unterschiedliche Hg–P-Bindungslängen beobachtet. Es besteht zudem ein interessanter Zusammenhang zwischen den Quecksilber-Phosphor-Bindungslängen einiger Komplexe des Typs $[\text{Hg}(\text{X})_2(\text{R}_3\text{P})_2]$ und den entsprechenden $^1\text{J}({}^{31}\text{P}-{}^{199}\text{Hg})$ -Kopplungskonstanten (Tabelle 2-6).

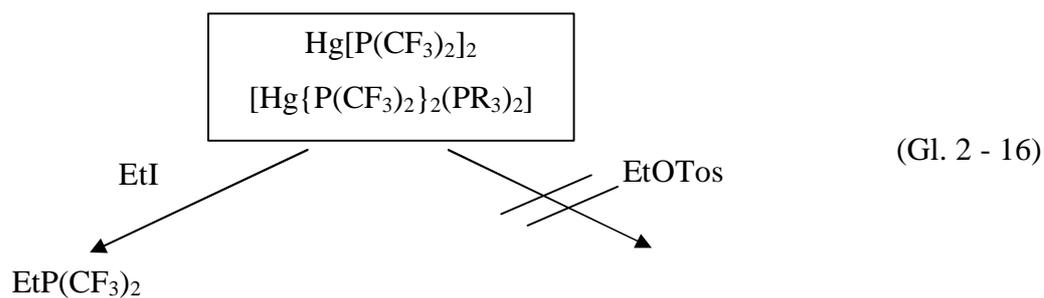
Tabelle 2-6: Hg–P-Bindungslängen und $^1\text{J}({}^{31}\text{P}-{}^{199}\text{Hg})$ -Kopplungskonstanten der Phosphan-Komplexe $[\text{Hg}(\text{X})_2(\text{R}_3\text{P})_2]$ [60, 62].

Phosphan (R_3P) ₂	Anion X	d(Hg–P) [pm]	$^1\text{J}({}^{31}\text{P}-{}^{199}\text{Hg})$ [Hz]
(Ph_3P) ₂	NO_3	245	5928
(Ph_3P) ₂	SCN	249	3726
(Ph_3P) ₂	I	257	3074
(Ph_3P) ₂	CN	259 / 243	2617
(dppe)	CN	261 / 253	1817*
(dppe)	$\text{P}(\text{CF}_3)_2$	272 / 257*	115*
(Ph_3P) ₂	CF_3	291	–

*Eigene Untersuchungen.

Für diese Verbindungen kann (vorausgesetzt das Vorzeichen der Kopplungskonstanten wechselt nicht) mit zunehmendem Hg–P-Bindungsabstand eine Abnahme der $^1\text{J}({}^{31}\text{P}-{}^{199}\text{Hg})$ -Kopplungskonstanten beobachtet werden.

Zur Untersuchung ihrer Reaktivität als $\text{P}(\text{CF}_3)_2$ -Gruppen-Übertragungsreagenzien wurden die Komplexe $[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{dppe})]$ und $[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{Me}_3\text{P})_2]$ mit elektrophilen Substraten umgesetzt. Während die Reaktionen mit Iodethan glatt zu Ethylbis(trifluormethyl)phosphan führen, wurden mit Alkyltosylaten keine Reaktionen beobachtet. Damit entspricht ihre Reaktivität der des homoleptischen $\text{Hg}[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$ (Gl. 2 - 16).

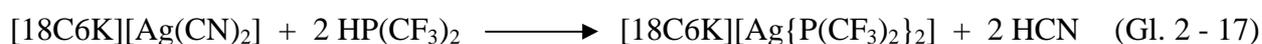


Die Bis(trifluormethyl)phosphanidoquecksilber-Komplexe können also durchaus als $\text{P}(\text{CF}_3)_2^-$ -Synthone eingesetzt werden. Ihre Nukleophilie ist für die Substitution von Tosylaten aber nicht ausreichend. Die erhöhte Stabilität gegenüber Fluorideliminierung (Gl. 2 - 2) findet in der im Vergleich zum $\text{P}(\text{CF}_3)_2^-$ -Anion längeren P-CF₃-Bindung ihren Ausdruck (Tabelle 2-1 und Tabelle 2-5). Gleichzeitig mit der Stabilisierung wurde die Reaktivität als nukleophiles $\text{P}(\text{CF}_3)_2^-$ -Synthon herabgesetzt.

2.1.3.0. Bis[bis(trifluormethyl)phosphanido]argentate

Eine im Vergleich zu den Bis(trifluormethyl)phosphanidoquecksilber-Komplexen höhere Nukleophilie könnten Bis[bis(trifluormethyl)phosphanido]argentate haben. Dabei sollten sie gleichzeitig eine im Vergleich zum $\text{P}(\text{CF}_3)_2^-$ -Anion höhere Stabilität gegenüber Fluorideliminierung aufweisen.

Die Synthese von 18-Krone-6-kaliumbis[bis(trifluormethyl)phosphanido]argentat, $[\text{18C6K}][\text{Ag}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2]$, erfolgte nach dem bereits erprobten Prinzip der Deprotonierung von $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ mit Cyaniden. Dazu wird 18-Krone-6-kaliumdicyanoargentat, $[\text{18C6K}][\text{Ag}(\text{CN})_2]$, bei tiefen Temperaturen mit $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ umgesetzt:



Nach dem Extrahieren des öligen Rohprodukts mit Hexan wird ein weißer Feststoff erhalten. Die Charakterisierung erfolgte durch Elementaranalyse, NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, IR- und Raman-Spektroskopie. Wie erwartet erweist sich das $[\text{18C6K}][\text{Ag}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2]$ in Lösung bei Raumtemperatur als stabil. Anders als erwartet konnte mit $[\text{18C6K}][\text{Ag}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2]$ aber keine Reaktion mit Iodethan beobachtet werden. Eine Erklärung für diese geringe Nukleophilie lieferten die ESI-Massenspektren (Tabelle 2-7). Sie deuten auf das Vorliegen von Bis(trifluormethyl)phosphanido-verbrückten Silber-Komplexen hin. Unterstützt wird diese Annahme durch die Tatsache, dass die temperaturabhängigen NMR-Spektren keine Phosphor-Silber-Kopplungen erkennen lassen. Ähnliche Diarylphosphanido-verbrückte Silber-Komplexe sind bereits von D. Fenske et. al. [63] beschrieben worden.

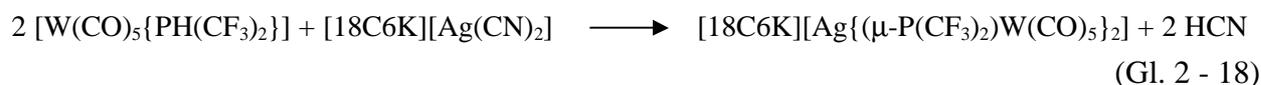
Tabelle 2-7: Ausgewählte massenspektrometrische Daten von $[\text{18C6K}][\text{Ag}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2]$ ^a.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
998	38	$[\text{Ag}_3\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_4]^-$
722	100	$[\text{Ag}_2\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2]^-$
445	35	$[\text{Ag}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2]^-$

^a neg. ESI.

Damit solche Assoziationen vermieden werden, ist es notwendig, das nicht bindende Elektronen-paar am Phosphor zu blockieren.

Dazu wurde Pentacarbonylbis(trifluormethyl)phosphanwolfram (siehe Kapitel 2.1.4.0.) mit 18-Krone-6-kaliumdicyanoargentat zur Reaktion gebracht.



Die Charakterisierung von $[\text{18C6K}][\text{Ag}\{\mu\text{-P}(\text{CF}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ erfolgte durch Elementaranalyse, NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, IR- und Raman-Spektroskopie.

Im Massenspektrum (negativ ESI) wird nun nur noch ein einziges Fragment bei $m/z = 1094$ detektiert, welches dem $[\text{Ag}\{\mu\text{-P}(\text{CF}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5\}_2]^-$ zugeordnet wurde. Diese Zuordnung konnte durch eine Simulation des Isotopengatters bestätigt werden.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum konnten nun auch die Phosphor-Silber Kopplungskonstanten zu $^1J(^{31}\text{P}\text{-}^{107}\text{Ag}) = 369 \text{ Hz}$ und $^1J(^{31}\text{P}\text{-}^{109}\text{Ag}) = 425 \text{ Hz}$ bestimmt werden (Abbildung 2-14). Wie schon beim $[\text{Hg}\{\mu\text{-P}(\text{CF}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (Kapitel 2.1.2.0.) sind im Isotopomer, in dem die W-P-Ag-P-W-Einheit nur ein NMR-aktives ^{183}W -Atom enthält, die beiden Phosphoratome magnetisch inäquivalent. Die Simulation des resultierenden AA'MX Spinsystems (Abbildung 2-14) mit $\text{A} = \text{P}$, $\text{M} = \text{Ag}$ und $\text{X} = ^{183}\text{W}$ erlaubt die Bestimmung der $^2J(^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante zu 101 Hz. Die $^1J(^{31}\text{P}\text{-}^{183}\text{W})$ -Kopplungskonstante konnte zu 156 Hz bestimmt werden.

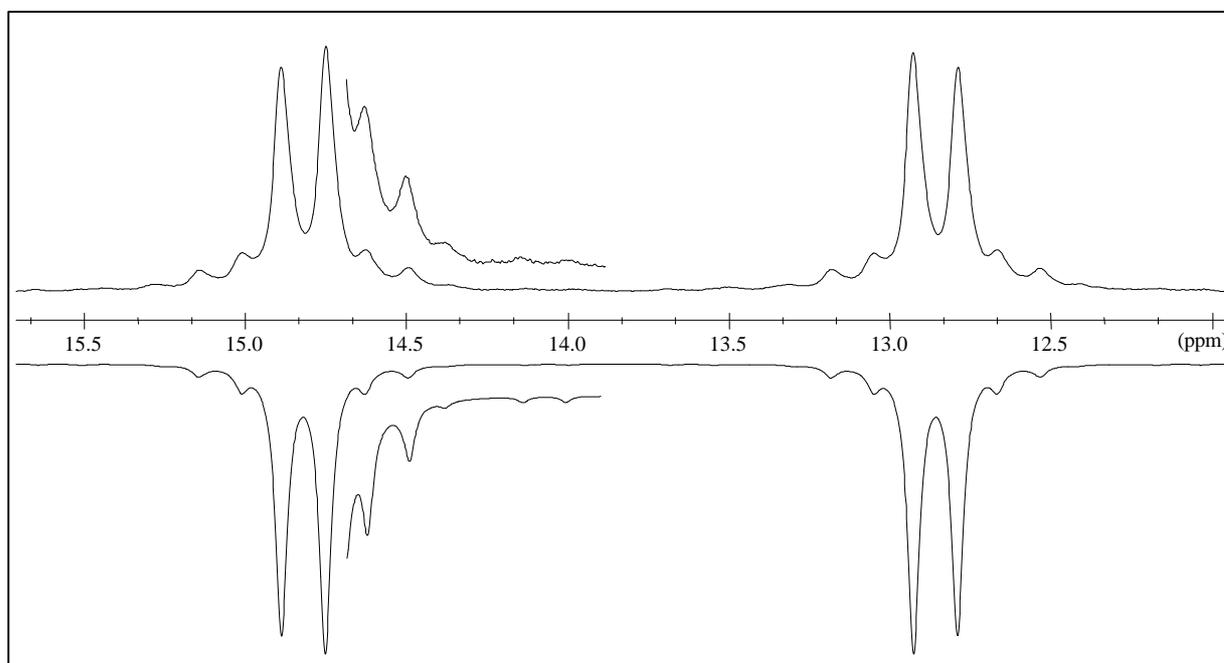


Abbildung 2-14: Experimentelles (oben) und simuliertes (unten) $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{18C6K}][\text{Ag}\{\mu\text{-P}(\text{CF}_3)_2\}\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$.

2.1.4.0. Das Pentacarbonylbis(trifluormethyl)phosphanidowolfram-Ion

Die bisherigen Versuche führten alle zu einer Stabilisierung von Bis(trifluormethyl)phosphanid. Dies war jedoch mit einer gleichzeitigen Erniedrigung der Nukleophilie verbunden.

Eine weitere Möglichkeit zur Stabilisierung des Bis(trifluormethyl)phosphanids besteht in der Anbindung an Metalle in einer niedrigen Oxidationsstufe und mit hoher d-Elektronendichte. Diese Vorgabe erfüllen z. B. die Übergangsmetallcarbonyle. Die dabei über das σ -Gerüst auf das Metall übertragene Elektronendichte sollte über das π -Gerüst wieder zum Phosphor zurücktransferiert werden. Dies würde einen nur geringen Einfluss sowohl auf die elektronischen, als auch auf die strukturellen Parameter und damit auch auf die Nukleophilie des Bis(trifluormethyl)phosphanids bedeuten.

Einen ersten Hinweis auf den geringen elektronischen Einfluss, den eine Metallcarbonyl-Einheit auf eine Bis(trifluormethyl)phosphan-Verbindung hat, liefert ein Vergleich der schwingungsspektroskopischen und strukturellen Daten der Phosphane $\text{HP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{HP}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ und $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ mit denen ihrer entsprechenden Wolframpentacarbonyl-Derivate [64].

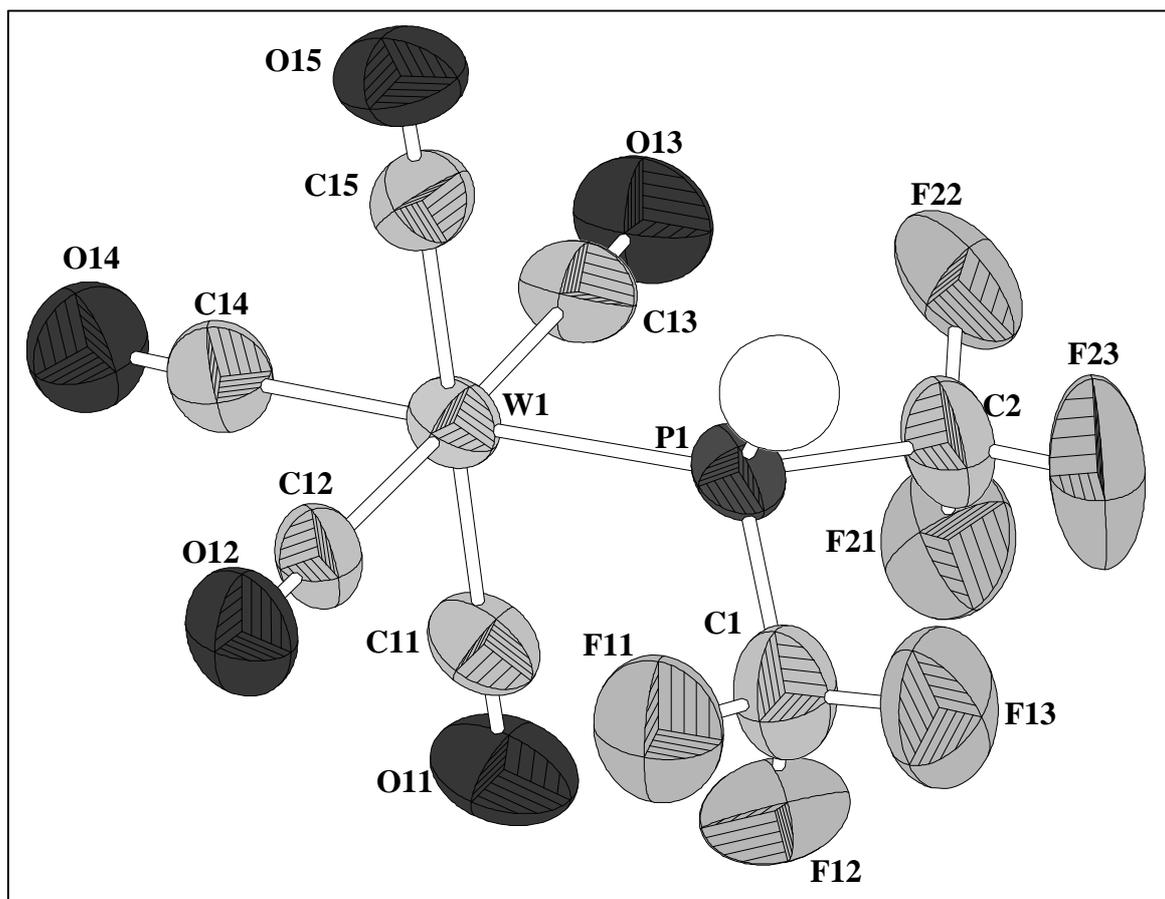


Abbildung 2-15: Struktur von $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{PH}(\text{CF}_3)_2\}]$ mit thermischen Ellipsoiden (50 % Wahrscheinlichkeit).

Dazu wurde zunächst analog zu der von J. Grobe et. al. vorgestellten Reaktion von Pentacarbonyltetrahydrofuranchrom, $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}]$, mit $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ [65], Pentacarbonyltetrahydrofuranwolfram, $[\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}]$, mit $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ zur Reaktion gebracht.



Das Pentacarbonylbis(trifluormethyl)phosphanwolfram, $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{PH}(\text{CF}_3)_2\}]$, wird aus Hexan umkristallisiert und durch Sublimation gereinigt. Dabei wurden nahezu farblose Kristalle erhalten, an denen eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde (Abbildung 2-15) [64]. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ ($a = 661,3(2)$ pm, $b = 708,4(2)$ pm, $c = 1545,5(4)$ pm, $\alpha = 77,22(2)^\circ$, $\beta = 89,87(2)^\circ$ und $\gamma = 67,98(2)^\circ$, $Z = 2$).

In Tabelle 2-8 sind ausgewählte Bindungslängen und Winkel von $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{PH}(\text{CF}_3)_2\}]$ aufgeführt.

Tabelle 2-8: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel ($^\circ$) von $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{PH}(\text{CF}_3)_2\}]$.

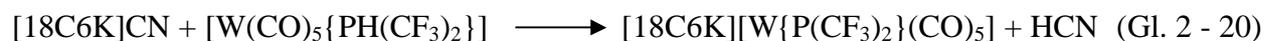
W1-C14	200(1)	C14-W1-C11	90.2(4)	C2-P1-C1	99.4(5)
W1-C11	202(1)	C14-W1-C13	87.9(3)	C2-P1-W1	117.3(3)
W1-C13	203.0(7)	C11-W1-C13	89.2(3)	C1-P1-W1	118.8(3)
W1-C15	204(1)	C14-W1-C15	89.8(4)	C2-P1-H1	103(3)
W1-C12	204.9(7)	C11-W1-C15	179.3(3)	C1-P1-H1	92(3)
W1-P1	242.3(2)	C13-W1-C15	91.5(3)	W1-P1-H1	121(3)
C11-O11	115(1)	C14-W1-C12	89.7(3)	F13-C1-F12	109(1)
C12-O12	113.6(7)	C11-W1-C12	89.7(3)	F13-C1-F11	106.7(8)
C13-O13	113.4(8)	C13-W1-C12	177.3(4)	F12-C1-F11	106.7(9)
C14-O14	115(1)	C15-W1-C12	89.6(3)	F13-C1-P1	115.0(8)
C15-O15	114(1)	C14-W1-P1	178.9(3)	F12-C1-P1	110.6(6)
P1-C2	186.8(9)	C11-W1-P1	90.5(3)	F11-C1-P1	108.4(8)
P1-C1	188(1)	C13-W1-P1	91.3(3)	F21-C2-F22	108.2(9)
P1-H1	135(8)	C15-W1-P1	89.4(3)	F21-C2-F23	108(1)
C1-F13	130(1)	C12-W1-P1	91.1(2)	F22-C2-F23	105.6(9)
C1-F12	130(1)	O11-C11-W1	178.7(8)	F21-C2-P1	111.6(7)
C1-F11	133(1)	O12-C12-W1	178.9(7)	F22-C2-P1	109.1(8)
C2-F21	131(1)	O13-C13-W1	177.9(8)	F23-C2-P1	113.9(7)
C2-F22	131(1)	O14-C14-W1	178.6(7)		
C2-F23	131.4(1)	O15-C15-W1	178.7(8)		

Die Verschiebung der $\nu(\text{PH})$ -Valenzschwingung zu höherer Energie ist beim Übergang von $\text{HP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ zum $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{PH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ mit $\Delta\nu(\text{PH}) = 205 \text{ cm}^{-1}$ am größten (Tabelle 2-9). Dies kann als eine Zunahme der Polarität der P-H-Bindung interpretiert werden. Hervorgerufen wird diese Zunahme der Bindungspolarität durch die σ -Bindung vom Phosphor zum Wolfram bei gleichzeitiger, nur geringer π -Rückbindung. Im Gegensatz dazu beträgt die Änderung der $\nu(\text{PH})$ -Valenzschwingung beim Übergang von $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ zum $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{PH}(\text{CF}_3)_2\}]$ nur $\Delta\nu(\text{PH}) = 34 \text{ cm}^{-1}$, weshalb auf einen sehr viel größeren π -Rückbindungsanteil geschlossen werden kann. Untermuert wird diese Annahme durch einen Vergleich der CO-Valenzschwingungen (Tabelle 2-9).

Tabelle 2-9: Ausgewählte schwingungsspektroskopische Daten der Phosphane $\text{HP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{HP}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ und $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ und ihrer Wolframpentacarbonyl-Derivate [34, 64, 66].

	$\text{HP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{PH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$
$\nu(\text{PH})$	2140 cm^{-1}	2345 cm^{-1}
$\Delta\nu(\text{PH})$		205 cm^{-1}
$\nu(\text{CO})$		2074 cm^{-1}
	$\text{HP}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	$[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{PH}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}]$
$\nu(\text{PH})$	2369 cm^{-1}	2405 cm^{-1}
$\Delta\nu(\text{PH})$		36 cm^{-1}
$\nu(\text{CO})$		2083 cm^{-1}
	$\text{HP}(\text{CF}_3)_2$	$[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{PH}(\text{CF}_3)_2\}]$
$\nu(\text{PH})$	2351 cm^{-1}	2385 cm^{-1}
$\Delta\nu(\text{PH})$		34 cm^{-1}
$\nu(\text{CO})$		2092 cm^{-1}

Für die Darstellung von $[18C6K][W\{P(CF_3)_2\}(CO)_5]$ wurde $[W(CO)_5\{PH(CF_3)_2\}]$ mit 18-Krone-6-kaliumcyanid zur Reaktion gebracht [26].



Das $[W\{P(CF_3)_2\}(CO)_5]^-$ -Anion weist gegenüber dem $[P(CF_3)_2]^-$ -Anion eine deutlich erhöhte thermische Stabilität auf. Lösungen von $[18C6K][W\{P(CF_3)_2\}(CO)_5]$ in CH_2Cl_2 oder Aceton zeigen nach drei Tagen bei Raumtemperatur keinerlei Anzeichen einer Zersetzung. Die reine Substanz zersetzt sich erst bei 255 °C.

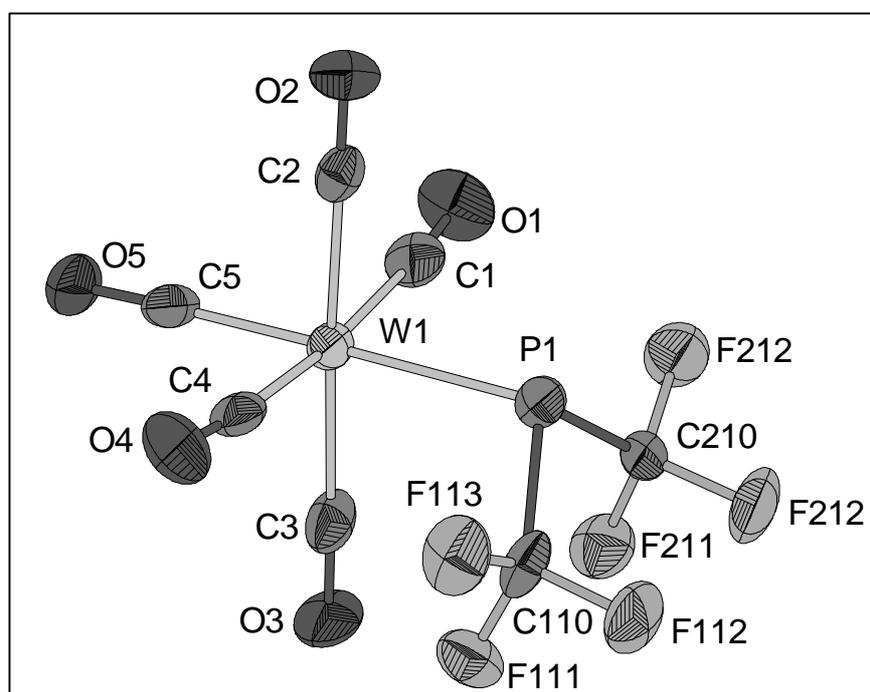


Abbildung 2-16: Struktur des $[W\{P(CF_3)_2\}(CO)_5]^-$ -Anions in der Verbindung $[18C6K][W\{P(CF_3)_2\}(CO)_5]$. Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Durch langsames Aufkondensieren von Diethylether auf eine Lösung von $[18C6K][W\{P(CF_3)_2\}(CO)_5]$ in CH_2Cl_2 bei -45 °C konnten farblose Kristalle erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ ($a = 661,31(17)$ pm, $b = 708,36(17)$ pm, $c = 1545,48(44)$, $\alpha = 77,22(2)^\circ$, $\beta = 89,87(2)^\circ$, $\gamma = 67,98(2)^\circ$, $Z = 2$). Die Struktur des Wolframats, $[W(CO)_5\{P(CF_3)_2\}]^-$ mit annähernder C_s -Symmetrie wird in Abbildung 2-16 gezeigt. Einige ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 2-10 aufgeführt.

Tabelle 2-10: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) des $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}]^-$ -Anions in der Verbindung $[\text{18C6K}][\text{W}(\text{CO})_5\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}]$.

W1-C5	194,2(9)	C4-W1-C1	174,4(4)
W1-C4	201(1)	C2-W1-C1	87,9(3)
W1-C2	203(1)	C3-W1-C1	91,4(4)
W1-C3	205(1)	C5-W1-P1	179,1(3)
W1-C1	205(1)	C4-W1-P1	91,5(3)
W1-P1	257,9(2)	C2-W1-P1	87,5(2)
P1-C210	184,4(9)	C3-W1-P1	89,5(3)
P1-C110	186,0(9)	C1-W1-P1	91,9(3)
C110-F112	134,4(9)	C210-P1-C110	95,1(4)
C110-F111	135(1)	C210-P1-W1	107,0(3)
C110-F113	136,2(9)	C110-P1-W1	107,5(3)
C210-F212	135,3(8)	F112-C110-F111	103,9(7)
C210-F211	136(1)	F112-C110-F113	105,4(6)
C210-F212	136,7(9)	F111-C110-F113	104,6(7)
F112-K2	308,8(6)	F112-C110-P1	114,4(7)
F212-K2	311,2(6)	F111-C110-P1	117,9(5)
C1-O1	114(1)	F113-C110-P1	109,6(6)
C2-O2	115(1)	C110-F112-K2	129,5(6)
C3-O3	114(1)	F212-C210-F211	104,6(7)
C4-O4	117(1)	F212-C210-F212	104,2(7)
C5-O5	118(1)	F211-C210-F212	103,3(7)
C5-W1-C4	87,7(4)	F211-C210-P1	118,8(6)
C5-W1-C2	92,9(4)	F212-C210-P1	114,1(6)
C4-W1-C2	87,7(3)	O1-C1-W1	175,4(8)
C5-W1-C3	90,1(4)	O2-C2-W1	179,5(7)
C4-W1-C3	93,1(4)	O3-C3-W1	178,4(8)
C2-W1-C3	176,9(4)	O4-C4-W1	174,7(8)
C5-W1-C1	88,9(4)	O5-C5-W1	178,1(8)

Ein Vergleich der strukturellen Daten von $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{PH}(\text{CF}_3)_2\}]$ mit $[\text{W}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}(\text{CO})_5]^-$ offenbart eine Verlängerung der P-W-Bindung um mehr als 15 pm (Tabelle 2-11), die als ein verringerter π -Rückbindungseffekt des $[\text{P}(\text{CF}_3)_2]^-$ -Anions im Vergleich zu $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ beschrieben werden kann. Die auf B3PW91/6-311G(3d)-Niveau berechneten Strukturdaten stimmen gut mit den experimentell bestimmten Daten überein. Die Verlängerung der P-W-Bindung wird (vorausgesetzt das Vorzeichen der Kopplungskonstanten wechselt nicht) von einer Abnahme der $^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{183}\text{W})$ Kopplungskonstante von 268 Hz auf 103 Hz begleitet.

Tabelle 2-11: Ausgewählte experimentelle und theoretische Strukturparameter der Anionen $[\text{P}(\text{CF}_3)_2]^-$ und $[\text{W}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}(\text{CO})_5]^-$ im Vergleich mit den protonierten Derivaten $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ und $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{PH}(\text{CF}_3)_2\}]$.

	X-ray	B3PW91 ^a	X-ray	B3PW91 ^a
	$[\text{P}(\text{CF}_3)_2]^-$		$\text{HP}(\text{CF}_3)_2$	
d(P-C)	184(1) pm	185.4 pm	-	188.8 pm
d(C-F) _Ø	135.2 pm	136.9 pm	-	134.0 pm
∠(C-P-C)	96.9(5)°	96.6°	-	99.3°
	$[\text{W}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}(\text{CO})_5]^-$		$[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{PH}(\text{CF}_3)_2\}]$	
d(P-C) {	184.4(9) pm	188.2 pm	186.8(9) pm	189.4 pm
	186.0(9) pm		188(1) pm	
d(C-F) _Ø	135.6 pm	135.5 pm	131.1 pm	133.6 pm
d(W-P)	257.9(2) pm	262.1 pm	242.3(2) pm	244.6 pm
d(W-C _{tr})	194.2(9) pm	198.9 pm	200(1) pm	202.5 pm
d(W-C _{cis}) _Ø	203.5 pm	204.4 pm	203.4 pm	205.4 pm
∠(C-P-C)	95.1(4)°	96.4°	99.4(5)°	100.0°

^a6-311G(3d,p) Basis für alle Nichtmetallatome und eine LanL2DZ Basis und ECP für Wolfram.

Wie für den weniger π -aziden Liganden $[\text{P}(\text{CF}_3)_2]^-$ zu erwarten, ist die höchste $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingung von $[\text{W}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}(\text{CO})_5]^-$ im Vergleich zu $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{PH}(\text{CF}_3)_2\}]$ um 28 cm^{-1} zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Dies deutet auf einen erhöhten π -Rückbindungsanteil der CO-Gruppen im Wolframat, $[\text{W}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}(\text{CO})_5]^-$ hin. Durch den erhöhten π -Rückbindungsanteil wird die W-C-Bindung der zum Phosphor transständigen CO-Gruppe um mehr als 5 pm verkürzt (Tabelle 2-11).

Sowohl die ^{31}P - als auch die ^{19}F -NMR Resonanzen von $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{PH}(\text{CF}_3)_2\}]$ werden durch die Deprotonierung zu tieferem Feld verschoben. Diese Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen, die bereits für $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ und $[\text{P}(\text{CF}_3)_2]^-$ gefunden wurden, überein (Tabelle 2-12).

Tabelle 2-12: NMR-spektroskopische Daten der Bis(trifluormethyl)phosphan-Derivate

	HP(CF ₃) ₂ [64]	P(CF ₃) ₂ ⁻	[W(CO) ₅ {PH(CF ₃) ₂ }]	[W{P(CF ₃) ₂ }(CO) ₅] ⁻
δ(³¹ P)	-48,0	-1,9	1,7	15,0
δ(¹⁹ F)	-47,3	-31,4	-54,9	-42,8
δ(¹³ CF ₃)	128,5	146,5	124,5	138,2
¹ J(CF)	317	315,6	319,1	319,2
¹ J(PH)	240,7		359,5	
² J(PF)	60,6	47,2	75,9	50,1
¹ J(PW)			268,8	103,1
¹ J(PC)	n.b.	92,5	65,8	58,9
³ J(FC)	n.b.	12,1	3,5	8,2
δ(¹³ CO) _{tr}			193,7	203,6
δ(¹³ CO) _{cis}			191,4	198,9
¹ J(W(¹³ CO) _{cis})			124,5	124,7
² J(P(¹³ CO) _{tr})			32,3	11,5
² J(P(¹³ CO) _{cis})			6,7	3,4

Die Frequenzanalyse liefert wie die Strukturanalyse eine gute Übereinstimmung der berechneten mit den experimentell bestimmten Daten. So stimmt die berechnete durchschnittliche C-O-Bindungslänge mit 114,9 pm fast mit dem experimentellen Wert von 115,6 pm überein. Die berechneten $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen sind im Vergleich zu den experimentell bestimmten Frequenzen um etwa 80 cm^{-1} zu hoch. Dieser Effekt wird für CO-Verbindungen häufig beobachtet. So liegen die berechneten C-O-Bindungsabstände der nicht koordinierten Moleküle CO mit 112,5 (112,8) [67] und HCO^+ mit 110,1 (110,7) [68] nahe bei den experimentell bestimmten Werten (in Klammern). Die berechneten Werte für die Frequenzen der CO-Valenzschwingungen liegen dagegen mit 2219 cm^{-1} und 2270 cm^{-1} um rund 80 Wellenzahlen über den experimentell bestimmten Werten, die 2134 cm^{-1} [67] und 2184 cm^{-1} [69] betragen.

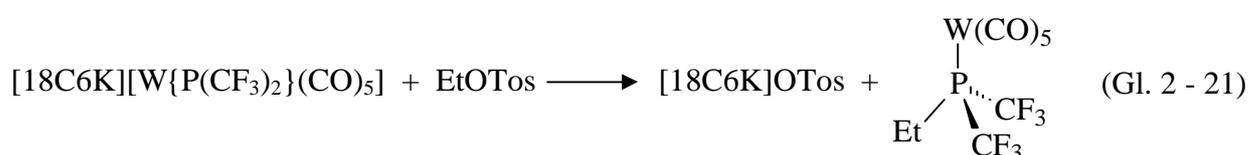
Die übrigen berechneten Bindungsabstände für das $[\text{W}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}(\text{CO})_5]^-$ -Anion liegen 2 bis 4 pm über den experimentell bestimmten Werten. Dies ist der Grund dafür, dass die meisten berechneten, harmonischen Frequenzen bereits ohne Skalierungsfaktor nahezu den gleichen Wert haben wie ihr anharmonisches, experimentelles Gegenstück (Tabelle 2-13).

Tabelle 2-13: Berechnete und beobachtete Infrarot- und Ramanfrequenzen des $[\text{W}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}(\text{CO})_5]^-$ -Anions.

Zuordnung der Schwingungsmodi in der Punktgruppe C_s	IR	Raman	berechnet ^a	[IR] ^b	(Ra) ^b
$\nu_1(\text{A}')$	2066 m	2064 (36)	2132.2	[4.8]	(43.8)
$\nu_2(\text{A}')$	1971 s	1979(100)	2050.1	[100]	(100)
$\nu_{32}(\text{A}'')$	1917 vs	1946 (13)	2016.2	[95.2]	(0.0)
$\nu_3(\text{A}')$		1915 (13)	2015.3	[52.6]	(5.5)
$\nu_4(\text{A}')$	1865 vs	1869 (45)	1982.7	[21.1]	(50.7)
$\nu_5(\text{A}')$	1150 s	1146 (5)	1157.9	[14.7]	(3.2)
$\nu_{33}(\text{A}'')$	1109 vs	1111 (3)	1109.9	[4.0]	(0.0)
$\nu_6(\text{A}')$	1067 s		1100.6	[12.9]	(1.2)
$\nu_7(\text{A}')$			1083.9	[0.6]	(2.1)
$\nu_{34}(\text{A}'')$			1066.2	[1.2]	(0.1)
$\nu_{35}(\text{A}'')$	1057 s		1051.3	[0.1]	(0.8)
$\nu_{36}(\text{A}'')$	$\delta_s(\text{CF}_3)$		733.9	[0.1]	(0.0)
$\nu_8(\text{A}')$	$\delta_s(\text{CF}_3)$	729 vw	729 (6)	[3.9]	(5.1)
$\nu_9(\text{A}')$	598 m		624.3	[2.3]	(0.0)
$\nu_{10}(\text{A}')$	582 m		603.5	[2.5]	(0.1)
$\nu_{37}(\text{A}'')$	556 w		601.9	[0.5]	(0.0)
$\nu_{11}(\text{A}')$			556.6	[0.0]	(0.3)
$\nu_{38}(\text{A}'')$			555.5	[0.0]	(0.0)
$\nu_{12}(\text{A}')$			553.1	[0.0]	(0.3)
$\nu_{13}(\text{A}')$	$\delta(\text{WCO})$		548.9	[0.1]	(0.1)
$\nu_{39}(\text{A}'')$			531.8	[0.1]	(0.0)
$\nu_{14}(\text{A}')$	$\delta_{as}(\text{CF}_3)$	529 w	532 (3)	[0.0]	(0.9)
$\nu_{40}(\text{A}'')$			526.1	[0.0]	(0.0)
$\nu_{41}(\text{A}'')$	$\delta(\text{WCO})$		502.4	[0.1]	(0.3)
$\nu_{15}(\text{A}')$	$\nu(\text{WC})$	457 w	475 (10)	[1.4]	(12.2)
$\nu_{16}(\text{A}')$	$\nu_s(\text{PC}_2)$		460.9	[0.8]	(1.5)
$\nu_{42}(\text{A}'')$	$\nu_{as}(\text{PC}_2)$	455 (6)	455.0	[0.0]	(0.5)
$\nu_{17}(\text{A}')$	$\nu(\text{WC}_4)$	438 (22)	448.2	[0.0]	(15.1)
$\nu_{18}(\text{A}')$	$\nu(\text{WC}_4)$		440.7	[0.2]	(5.0)
$\nu_{19}(\text{A}')$	$\delta(\text{PWC})$		426.4	[0.0]	(0.7)
$\nu_{43}(\text{A}'')$	$\delta(\text{PWC})$	417 w	417.5	[1.7]	(0.2)
$\nu_{44}(\text{A}'')$	$\nu(\text{WC}_2)$	407 (2)	411.0	[2.0]	(0.4)
$\nu_{20}(\text{A}')$			403.9	[0.0]	(0.1)
$\nu_{45}(\text{A}'')$	$\delta(\text{PWC})$		380.6	[0.4]	(0.0)
$\nu_{21}(\text{A}')$			376 (4)	375.3	[0.0]
$\nu_{22}(\text{A}')$	$\delta_{as}(\text{CF}_3)$	289 (5)	288.5	[0.0]	(0.9)
$\nu_{46}(\text{A}'')$			269.2	[0.0]	(0.3)
$\nu_{47}(\text{A}'')$	$\nu(\text{WP})$	255 (3)	254.1	[0.0]	(0.2)
$\nu_{23}(\text{A}')$			201 (4)	192.9	[0.0]
$\nu_{24}(\text{A}')$			126.9	[0.0]	(0.2)
$\nu_{25}(\text{A}')$			102.3	[0.0]	(0.7)
$\nu_{48}(\text{A}'')$			100.4	[0.0]	(0.0)
$\nu_{49}(\text{A}'')$			92.5	[0.0]	(3.8)
$\nu_{26}(\text{A}')$			91.5	[0.0]	(1.0)
$\nu_{50}(\text{A}'')$			86.7	[0.0]	(3.7)
$\nu_{27}(\text{A}')$			86.4	[0.0]	(2.0)
$\nu_{28}(\text{A}')$			75.8	[0.0]	(0.3)
$\nu_{51}(\text{A}'')$			74.4	[0.0]	(0.3)
$\nu_{29}(\text{A}')$			62.9	[0.0]	(0.2)
$\nu_{52}(\text{A}'')$			57.5	[0.0]	(0.0)
$\nu_{30}(\text{A}')$			55.1	[0.0]	(0.0)
$\nu_{31}(\text{A}')$			46.9	[0.0]	(0.1)
$\nu_{53}(\text{A}'')$	$\tau(\text{CF}_3)$		38.8	[0.0]	(0.0)
$\nu_{54}(\text{A}'')$			15.1	[0.0]	(0.0)

^a B3PW91: 6-311G(3d) Basis für alle Nichtmetallatome und eine LanL2DZ Basis und ECP für Wolfram.^b Relative Intensitäten.

Die Verlängerung der W-P-Bindung des $[\text{W}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}(\text{CO})_5]^-$ -Anions um mehr als 15 pm im Vergleich zum protonierten Derivat $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{PH}(\text{CF}_3)_2\}]$ wird von einer Verschiebung der $\nu(\text{WP})$ -Valenzschwingung um ungefähr 10 cm^{-1} zu niedrigeren Frequenzen begleitet. Mit 184,4(9) pm und 186,0(9) pm liegen die Phosphor-Kohlenstoff-Bindungslängen des $[\text{W}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}(\text{CO})_5]^-$ -Anions nahe bei denen von $[\text{P}(\text{CF}_3)_2]^-$ mit 184(1) pm. Die elektronischen Eigenschaften der $\text{P}(\text{CF}_3)_2$ -Einheit im $[\text{W}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}(\text{CO})_5]^-$ -Anion werden durch die Koordination also praktisch kaum beeinflusst. Dies wird durch die unverkennbare Nukleophilie des $[\text{W}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}(\text{CO})_5]^-$ -Anions untermauert. So reagiert $[\text{18C6K}][\text{W}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}(\text{CO})_5]$ glatt mit Ethyltosylat unter Bildung von $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{PEt}(\text{CF}_3)_2\}]$.

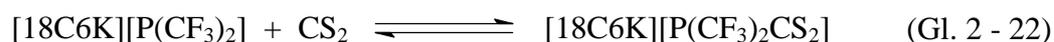


Die Verbindung $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{PEt}(\text{CF}_3)_2\}]$ wurde mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert.

Für eine präparative Anwendung ist das beschriebene Verfahren nicht vorteilhaft. Nach einer Reaktion eines $[\text{W}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}(\text{CO})_5]^-$ -Salzes mit einem Tosylat analog Gl. 2 - 21 müsste die Metallcarbonyl-Einheit aufwändig entfernt werden. Besser wäre eine Stabilisierung des Bis(trifluormethyl)phosphanids mit einer schwachen Lewis-Säure, die nach einer nukleophilen Substitution entweder selbstständig vom Substrat abspaltet oder leicht zu entfernen ist.

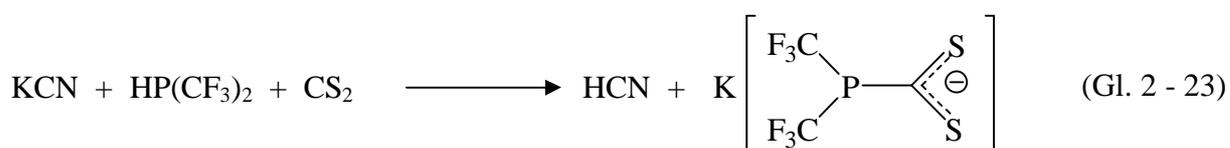
2.1.5.0. Stabilisierung des Bis(trifluormethyl)phosphanid-Ions in Gegenwart schwacher Lewis-Säuren

Die Zugabe von CS₂ zu einer Bis(trifluormethyl)phosphanid-Lösung führt zu einer intensiven Rotfärbung und einer deutlichen thermischen Stabilisierung. Diese Stabilisierung beruht auf der Bildung eines Bis(trifluormethyl)phosphanyldithioformiat-Anions [70], welches mittels NMR-Spektroskopie beobachtet werden kann.



Nach der Zugabe von einem Äquivalent CS₂ zu einer Lösung von [18C6K][P(CF₃)₂] in CH₂Cl₂ oder THF werden in den NMR-Spektren sowohl die Signale des [P(CF₃)₂]⁻-Ions, als auch die Signale des [P(CF₃)₂CS₂]⁻-Ions im Intensitätsverhältnis 1:3 detektiert. Wird CS₂ im Überschuss zugegeben, so wird das Gleichgewicht (Gl. 2 - 22) vollständig auf die Seite des [P(CF₃)₂CS₂]⁻-Ions verschoben. Für die Isolierung wird [18C6K][P(CF₃)₂CS₂] im Vakuum getrocknet, wobei auch überschüssiges CS₂ entfernt wird. Wird das zurückbleibende rote Pulver wieder gelöst, werden in den NMR-Spektren wieder die Signale des [P(CF₃)₂]⁻-Ions und die Signale des [P(CF₃)₂CS₂]⁻-Ions detektiert. Aufgrund dieses reversiblen Verhaltens des [P(CF₃)₂CS₂]⁻-Ions könnte es auch als CS₂-Addukt des [P(CF₃)₂]⁻-Ions beschrieben werden. Lösungen des [P(CF₃)₂CS₂]⁻-Ions zersetzen sich auch in Anwesenheit von überschüssigem CS₂ langsam bei Raumtemperatur. Der isolierte rote Feststoff zersetzt sich oberhalb von 320 °C, während sich [18C6K][P(CF₃)₂] bereits bei 145 °C zersetzt.

Für eine Untersuchung der Bindungsverhältnisse im [P(CF₃)₂CS₂]⁻-Ion mittels schwingungsspektroskopischer Methoden war es notwendig, ein Bis(trifluormethyl)phosphanyldithioformiat-Salz mit einem kleinen Kation herzustellen. Ansonsten könnten einige Schwingungen des Anions durch intensive Banden des Kations überlagert werden. Weil Alkalimetall-[P(CF₃)₂]⁻-Salze nicht präparativ zugänglich sind (Gl. 1 - 16) wurde K[P(CF₃)₂CS₂] in einer Eintopfreaktion hergestellt, bei der das intermediär auftretende, instabile K[P(CF₃)₂] durch überschüssiges CS₂ stabilisiert wird.



Die NMR Spektren des orangeroten, extrem hygroskopischen Feststoffs sind mit denen des [18C6K]-Salzes nahezu identisch. Die Verbindung konnte nicht vollständig phasenrein isoliert werden. In den Schwingungsspektren ist immer eine CN-Bande bei 2077 cm^{-1} zu sehen.

Die auf B3PW91/6-311G(d) Niveau berechneten Schwingungsfrequenzen stimmen gut mit den beobachteten Infrarot- und Ramanfrequenzen überein (Tabelle 2-14).

Tabelle 2-14: Berechnete (B3PW91/6-311G(d)) und experimentelle Infrarot- und Ramanfrequenzen des $[\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CS}_2]^-$ -Ions.

Zuordnung der Schwingungsmodi	[18C6K][$\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CS}_2$]		$\text{K}[\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CS}_2]$		$[\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CS}_2]^-$ berech [IR] (RA)
	IR	Raman	IR	Raman ^a	
v(CF)	1176 vs		1178 vs		1194,7 [92] (8)
					1166,8 [9] (10)
			1147 vs		1153,6 [61] (14)
			1123 vs		1140,5[100](17)
			1102 vs		1117,9 [69] (17)
		1085 m		1089,2 [23] (38)	
v _{as} (CS ₂)	1038 vs	1038 (25)	1030 s, br	1042 (12)	1058,0 [23] (37)
v _s (CS ₂)		850 (100)	859 w	863 (100)	828,3[10](100)
δ _s (CF ₃)	740 br	720 (12)	724 br		744,7 [1] (15)
			736 (50)	739 w	737 (17)
δ _{as} (CF ₃)	565 vw	564 (18)	564 vw	564 (6)	567,7 [2] (15)
	553 w		555 vw	552 (13)	552,6 [3] (14)
	536 vw	533 (sh)	537 vw	532 (8)	536,3 [1] (6)
	527 w				528,5 [0] (1)
δ(CS ₂)	504 w	504 (42)	501 vw	502 (17)	505,2 [2] (32)
	482 w	483 (23)	488 vw	490 (24)	489,8 [3] (38)
v _{as} (PC ₂)	443 m	443 (8)	444 w	442 (4)	441,7 [6] (14)
v _s (PC ₂)/δ(CS ₂)	411 w	412 (33)	418 vw	418 (12)	414,3 [4] (45)
δ(CS ₂)		351 (28)		358 (16)	356,8 [1] (37)
		271 (sh)		284 (5)	277,9 [0] (17)
				270 (6)	264,6 [0] (16)
		238 (54)		244 (19)	242,1 [0] (15)
				188 (32)	227,1 [0] (41)
		179 (50)			179,7 [1] (36)
					129,2 [0] (3)
					124,8 [0] (10)
					106,3 [0] (9)
					69,0 [0] (5)
τ(CF ₃)					47,7 [0] (11)

^a Die naturgemäß schwachen v(CF) Schwingungen konnten nicht mit absoluter Sicherheit zugeordnet werden.

Durch langsames Aufkondensieren von Hexan auf eine $[\{W(CO)_5\}_2P(CF_3)_2CS_2]^-$ -haltige Diethyletherlösung bei -35 °C konnten orangerote Kristalle erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ ($a = 1081,6(2)\text{ pm}$, $b = 1524,1(3)\text{ pm}$, $c = 2432,4(5)\text{ pm}$, $\beta = 99,68(1)\text{ °}$). Abbildung 2-18 zeigt das $[\{W(CO)_5\}_2P(CF_3)_2CS_2]^-$ -Ion in der Verbindung $[18C6K][\{W(CO)_5\}_2P(CF_3)_2CS_2]$.

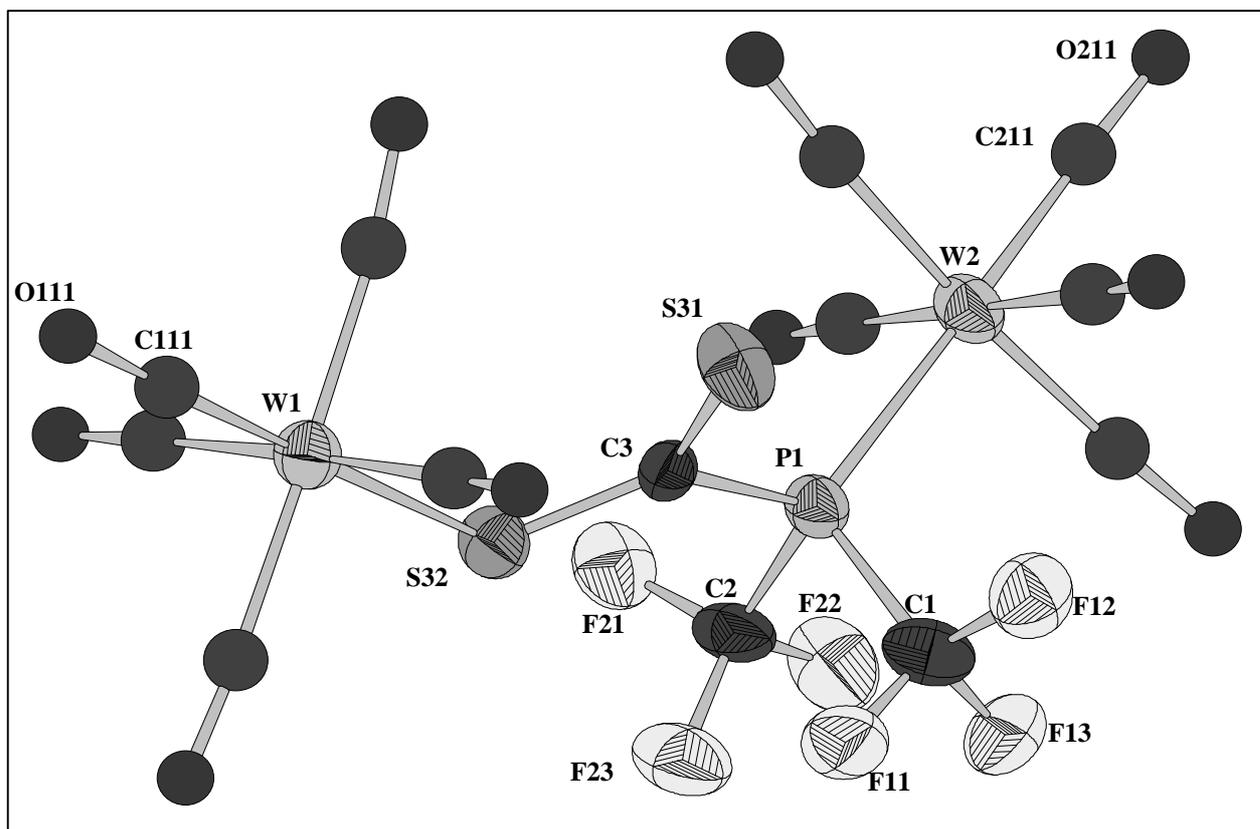


Abbildung 2-18: Struktur des $[\{W(CO)_5\}_2P(CF_3)_2CS_2]^-$ -Anions in der Verbindung $[18C6K][\{W(CO)_5\}_2P(CF_3)_2CS_2]$ unter Vernachlässigung der thermischen Auslenkungsparameter der CO-Liganden.

Einige ausgewählte Strukturparameter des $[\{W(CO)_5\}_2P(CF_3)_2CS_2]^-$ -Anions in der Verbindung $[18C6K][\{W(CO)_5\}_2P(CF_3)_2CS_2]$ sind in Tabelle 2-16 aufgeführt. In Tabelle 2-15 sind einige experimentell bestimmten Strukturdaten des $[\{W(CO)_5\}_2P(CF_3)_2CS_2]^-$ -Ions den berechneten Strukturparametern des $[P(CF_3)_2]^-$ -Ions gegenübergestellt. Die offensichtlich gute Übereinstimmung der experimentellen und der berechneten Daten bestätigt die Ergebnisse der Berechnung. Die im Vergleich zum $[P(CF_3)_2]^-$ -Ion deutlich größere P-CF₃-Bindungslänge weist darauf hin, dass durch die Anbindung des $[P(CF_3)_2]^-$ -Ions an die schwache Lewis-Säure CS₂ die Elektronendichte am Phosphor erniedrigt wird. Dadurch wird eine negative Hyperkonjugation, welche die Ursache für die Fluorideliminierungstendenz des $[P(CF_3)_2]^-$ -Ions ist (siehe auch

Kapitel 2.1.1.0.), verringert.

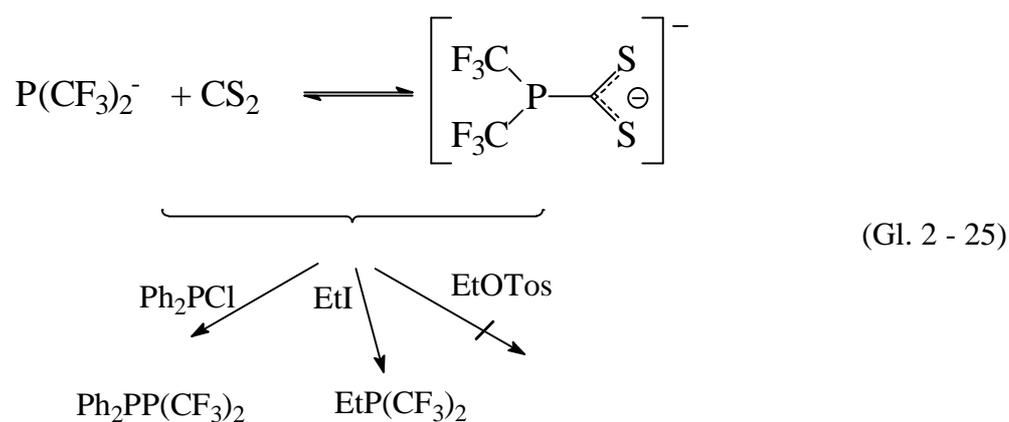
Tabelle 2-15: Einige Strukturparameter der Ionen $[\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CS}_2]^-$ (berechnet) und $[\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CS}_2]^-$ (Strukturanalyse) im Vergleich.

	$[\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CS}_2]^-$	$[\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CS}_2]^-$
	B3PW91	Struktur-Analyse
d(P-CF ₃)	191,7 pm	188,9 pm
d(P-CF ₃)	190,6 pm	187,4 pm
d(C-S)	168,7/166,6 pm	166,3/168,4 pm
d(P-CS ₂)	186,8 pm	183,0 pm
∠(S-C-S)	130,4°	130,0°
∠(C2-P1-C1)	94,8°	94,9°
Σ∠(C-P1-C)	302,7°	303,4°

Tabelle 2-16: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) des $[\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CS}_2]^-$ -Anions in der Verbindung $[\text{18C6K}][\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CS}_2]^-$.

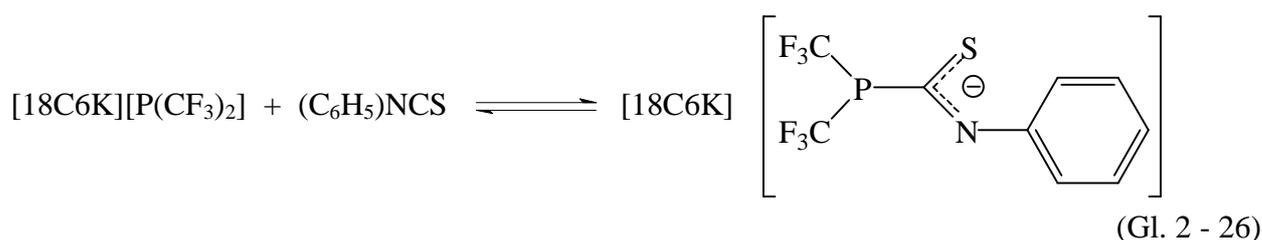
W2—P1	246,5(0)	C1—F13	134,1(5)
W1—S32	252,0(12)	C1—F12	132,4(4)
P1—C2	188,9(4)	C3—S31	166,3(4)
P1—C1	187,4(10)	C3—S32	168,4(4)
P1—C3	183,1(9)	W2—C211	192,8(1)
C2—F21	136,7(5)	W1—C111	184,5(9)
C2—F23	133,9(3)	C211—O211	122,7(0)
C2—F22	132,3(6)	C111—O111	127,7(7)
C1—F11	134,6(0)		
C3—P1—C1	101,42(1)	F22—C2—F21	107,29(1)
C2—P1—C1	94,87(1)	F11—C1—F13	107,30(1)
C3—P1—C2	107,18(1)	F13—C1—F12	106,37(2)
S32—C3—S31	130,03(1)	F12—C1—F11	105,52(1)
F21—C2—F23	106,12(1)	C3—P1—W2	121,69(1)
F23—C2—F22	106,65(2)	C3—S32—W1	112,90(1)

Wegen des in (Gl. 2 - 22) beschriebenen Gleichgewichts reagieren Lösungen von $[\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CS}_2]^-$ -Salzen auch in der Gegenwart von überschüssigem CS_2 als $[\text{P}(\text{CF}_3)_2]^-$ -Quelle. Dadurch werden nukleophile Substitutionsreaktionen auch bei höheren Temperaturen ermöglicht. So reagieren $[\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CS}_2]^-$ -Lösungen mit Ph_2PCl oder EtI unter Bildung von $\text{Ph}_2\text{PP}(\text{CF}_3)_2$ bzw. $\text{EtP}(\text{CF}_3)_2$. Allerdings geht die Erhöhung der thermischen Stabilität in Lösung durch Zugabe von CS_2 mit einer Erniedrigung der Nukleophilie des $[\text{P}(\text{CF}_3)_2]^-$ einher. Es konnte daher keine Reaktion mit Alkyltosylaten beobachtet werden (Gl. 2 - 25).



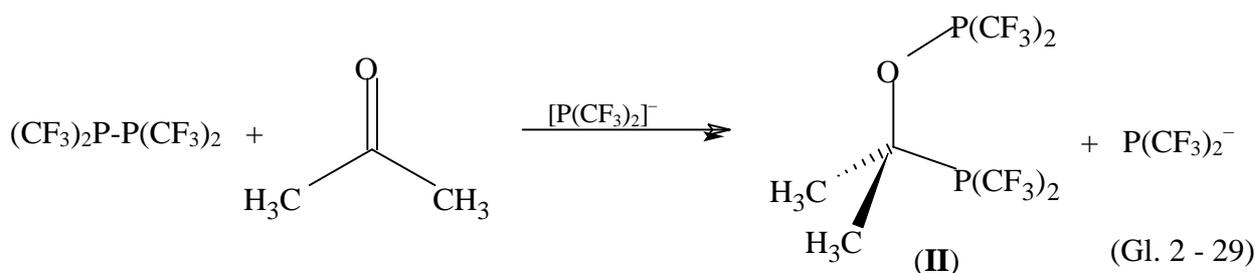
Dieser Reaktionstyp ist mit der Reaktion von $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}_2]^-$ mit Iodalkanen vergleichbar, bei denen unter Freisetzung von CO_2 die Phosphane $\text{RP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) gebildet werden [71].

Mit Phenylisothiocyanat bildet das $[\text{P}(\text{CF}_3)_2]^-$ -Ion ebenfalls reversibel ein Addukt, welches auch als $[\text{P}(\text{CF}_3)_2]^-$ -Quelle reagiert.

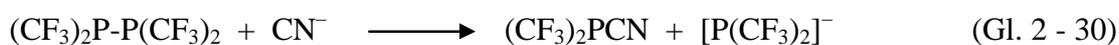


Im Gegensatz zu der Stabilisierung, die durch die Bildung eines CS_2 -Addukts erzielt wird, zersetzt sich das isolierte $[18\text{C}6\text{K}][\text{P}(\text{CF}_3)_2\{\text{C}(\text{S})\text{NC}_6\text{H}_5\}]$ bereits bei Raumtemperatur und ist damit weniger stabil als $[18\text{C}6\text{K}][\text{P}(\text{CF}_3)_2]$. Alle Versuche, ein CO_2 Addukt des $[\text{P}(\text{CF}_3)_2]^-$ herzustellen, führten zu keinem Erfolg.

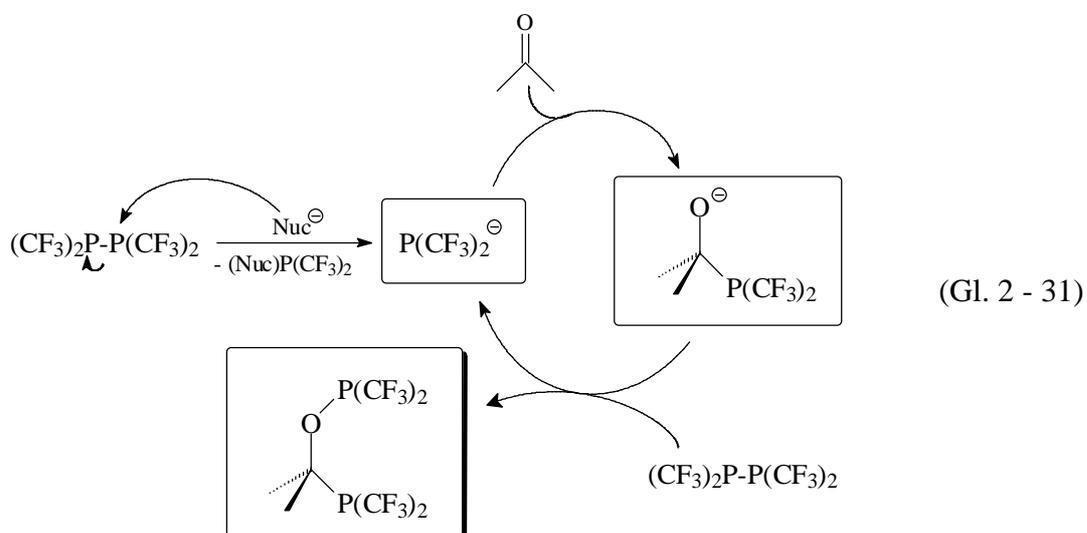
Die nukleophile Spaltung des Diphosphans durch das Alkoholat (**I**) führt zur Bildung des neuartigen Phosphan-Phosphinit-Systems (**II**). Das bei der nukleophilen Spaltung des $(\text{CF}_3)_2\text{P-P}(\text{CF}_3)_2$ gebildete $[\text{P}(\text{CF}_3)_2]^-$ -Ion reagiert mit überschüssigem Aceton wieder zum Alkoholat (**I**), welches nun wieder $(\text{CF}_3)_2\text{P-P}(\text{CF}_3)_2$ nukleophil spaltet. Formal handelt es sich also um eine durch das $[\text{P}(\text{CF}_3)_2]^-$ -Ion induzierte Insertion von Aceton in $(\text{CF}_3)_2\text{P-P}(\text{CF}_3)_2$.



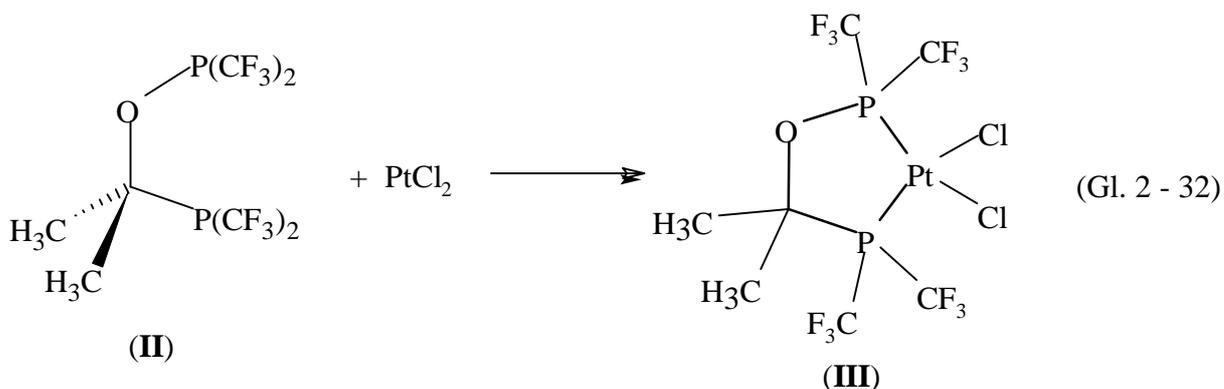
Der erste Reaktionsschritt ist die nukleophile Spaltung des Diphosphans, bei der ein $[\text{P}(\text{CF}_3)_2]^-$ -Ion gebildet wird. Neben dem $[\text{P}(\text{CF}_3)_2]^-$ -Ion können auch andere, leichter zugängliche Nucleophile, wie Cyanide oder Pyridin für die Initiierung dieser Reaktion verwendet werden. Bei der Verwendung von Cyaniden konnte das bei diesem ersten Schritt entstandene $(\text{CF}_3)_2\text{PCN}$ durch ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden.



Durch die Verwendung von Cyaniden und eine Aufarbeitung mittels fraktionierter Kondensation konnte das Phosphan-Phosphinit-Derivat (**II**) in reiner Form als farblose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 75% erhalten werden. Der Reaktionszyklus ist in Gl. 2 - 31 wiedergegeben.



Die neue, bei Raumtemperatur nur kurzzeitig stabile Phosphan-Phosphinit-Verbindung (**II**) kann als ein unsymmetrischer, zweizähliger Phosphor-Ligand betrachtet werden. Die guten Komplexierungseigenschaften konnten durch die Reaktion mit festem Platin(II)chlorid in Dichlormethan demonstriert werden, bei welcher der Platin(II)-Komplex (**III**) in quantitativer Ausbeute gebildet wird.



Der Komplex (**III**) ist durch die Massenbilanz der Reaktion, multinukleare NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert.

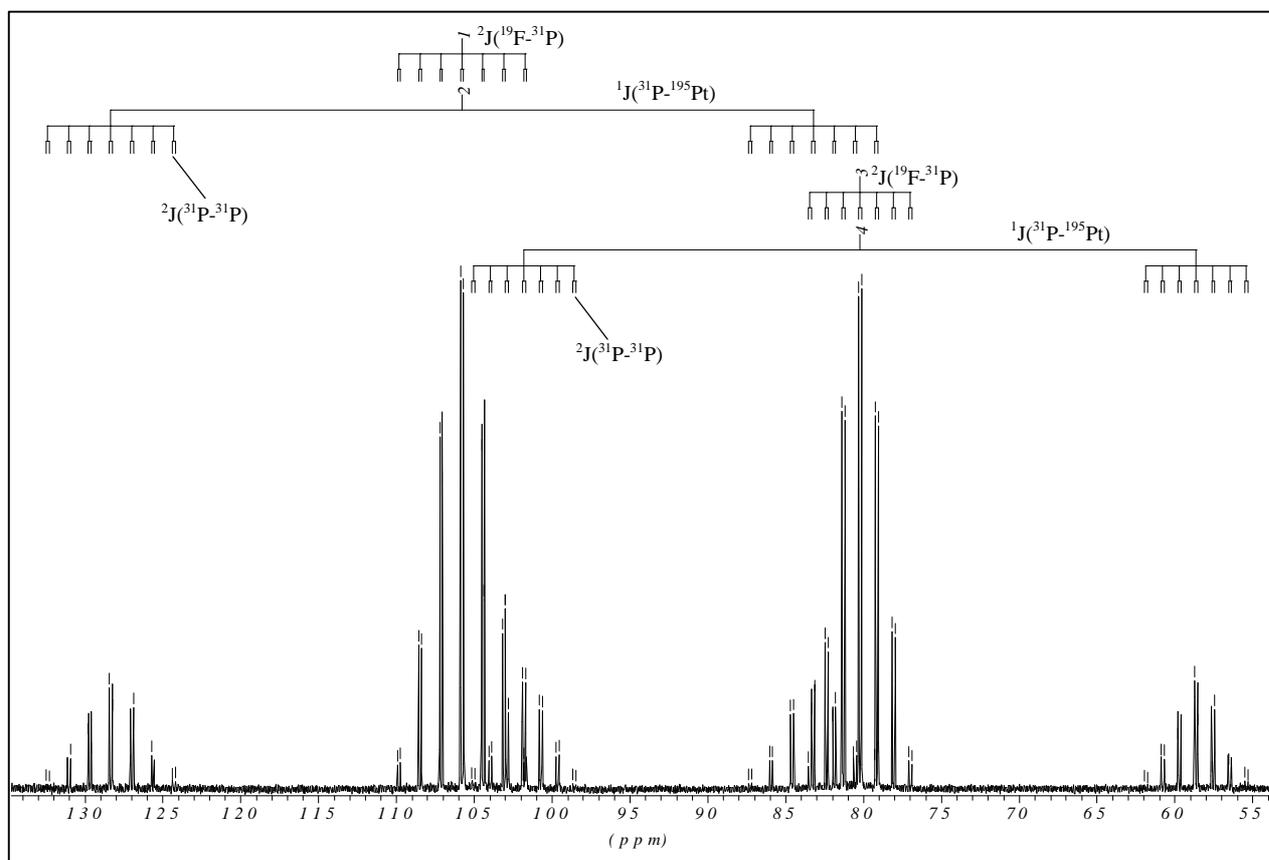


Abbildung 2-19: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Komplex (**III**)

Abbildung 2-19 zeigt das protonenkoppelte ^{31}P -NMR-Spektrum von Komplex (**III**). Deutlich sind zwei verschiedene Phosphorresonanzen bei 105,7 ppm und 80,2 ppm mit den jeweils zugehörigen Platinsatelliten zu sehen. Sie sind im Vergleich zu den Resonanzen des freien Liganden (**II**), die bei 79,2 ppm und 23,3 ppm liegen, zu deutlich tieferem Feld verschoben. Die $^1J(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})$ -Kopplungskonstanten betragen 3653 Hz und 3496 Hz. Bemerkenswert ist die deutlich sichtbare $^2J(^{31}\text{P}^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante, die (vorausgesetzt das Vorzeichen der Kopplungskonstanten wechselt nicht) mit 15 Hz um einen Betrag von 10 Hz größer ist als die des Liganden (**II**) und somit ein Beleg für eine Kopplung über das Platinatom ist.

Das EI-Massenspektrum zeigt eine exzellente Übereinstimmung der experimentellen und berechneten Isotopenmuster wie in Abbildung 2-20 für den $[\text{M}]^+$ -Peak und für den $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ -Peak dargestellt ist..

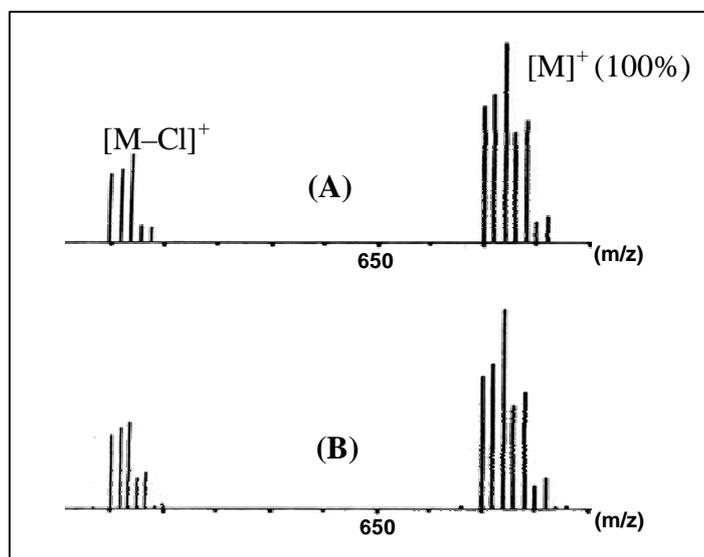
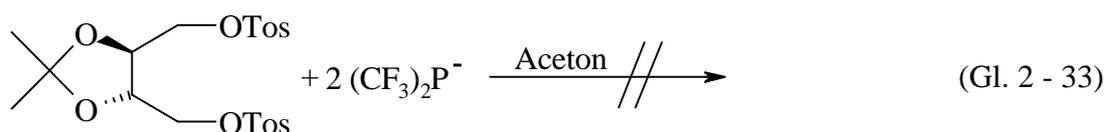


Abbildung 2-20: Ausschnitte aus dem experimentellen (EI, 20 eV) (A) und dem berechneten (B) Massenspektrum von Komplex (**III**).

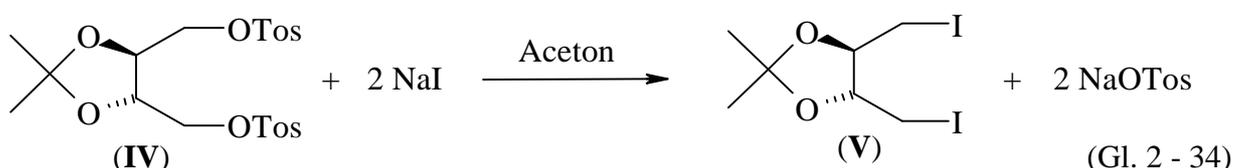
Aufgrund der stabilisierenden Eigenschaften von Aceton, das die Nucleophilie des $[\text{P}(\text{CF}_3)_2]^-$ -Ions nicht merklich herabsetzt, sollte es nun möglich sein, einen chiralen, zweizähligen Bis(trifluormethyl)phosphan-Liganden mittels nucleophiler Substitution herzustellen.

2.2.0.0. Chirale, zweizählige Bis(trifluormethyl)phosphan-Liganden

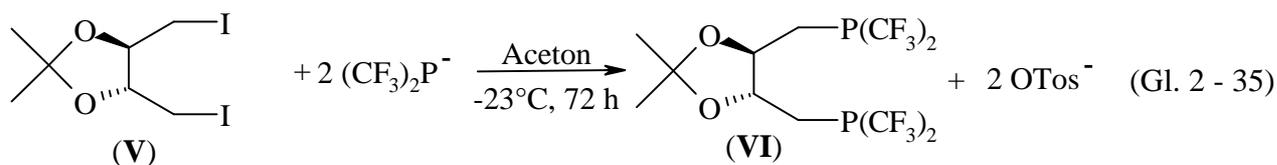
Obwohl mit den $[\text{P}(\text{CF}_3)_2]^-$ -Salzen in Aceton nun ein System mit hoher Nucleophilie bei gleichzeitiger guter thermischer Stabilisierung zur Verfügung steht, führte die Reaktion chiraler Ditosylate mit dem in Aceton stabilisierten $[\text{P}(\text{CF}_3)_2]^-$ -Ion in keinem Experiment zu präparativ verwertbaren Ergebnissen.



Da es sich bei dem in Gegenwart von Aceton stabilisierten $[\text{P}(\text{CF}_3)_2]^-$ -Ion um das derzeit potenteste $[\text{P}(\text{CF}_3)_2]^-$ -Synthon handelt, musste der nächste Schritt auf dem Weg zu einem chiralen, zweizähligen Bis(trifluormethyl)phosphan-Liganden eine Variation der Abgangsgruppe sein. Zu diesem Zweck wurde das chirale 1,4-Ditosyl-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol (**IV**) zunächst durch die Reaktion mit NaI in Aceton (Finkelstein) in die entsprechende Diiod-Verbindung überführt [73].

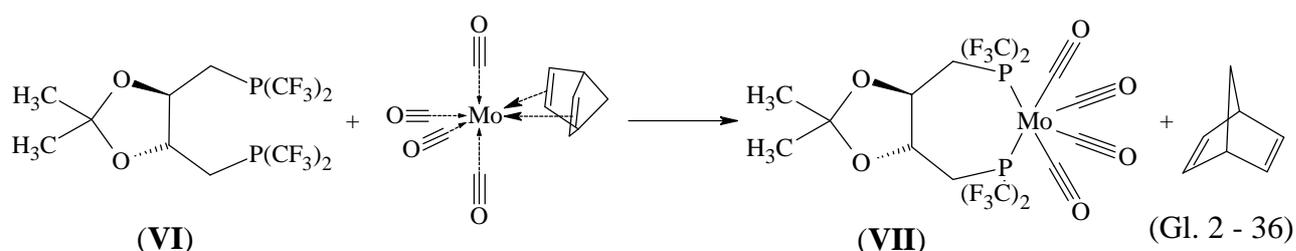


Das resultierende 1,4-Dideoxy-1,4-diiodo-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol (**V**) erweist sich als deutlich weniger reaktiv als Iodethan. So dauert es 72 Stunden, bis durch die Reaktion mit $[\text{18C6K}][\text{P}(\text{CF}_3)_2]$ in Aceton bei -23°C das entsprechende $\text{P}(\text{CF}_3)_2$ -Derivat (**VI**) gebildet wird. Verbindung (**VI**) ist das erste Beispiel eines chiralen, zweizähligen Bis(trifluormethyl)phosphan-Derivats.



Das 1,4-Dideoxy-1,4-bis[bis(trifluormethyl)phosphanyl]-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol (VI) fällt als farbloses Öl in einer Ausbeute von 53% an und ist durch Elementaranalyse, multinukleare NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert.

Die Komplexierungseigenschaften der analysereinen Substanz konnten durch die Reaktion mit $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{NBD}$ unter Verdrängung des Norbornadiens zum entsprechenden Phosphan-Komplex (VII) verdeutlicht werden.



Bis jetzt ist es nicht gelungen, den Komplex (VII) in präparativen Mengen phasenrein zu isolieren. So finden sich in den Massenspektren immer noch Peaks, die dem Edukt, $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{NBD}$, zuzuordnen sind. Dennoch konnte durch das Abkühlen einer gesättigten Et_2O /Hexan-Lösung ein Einkristall erhalten werden.

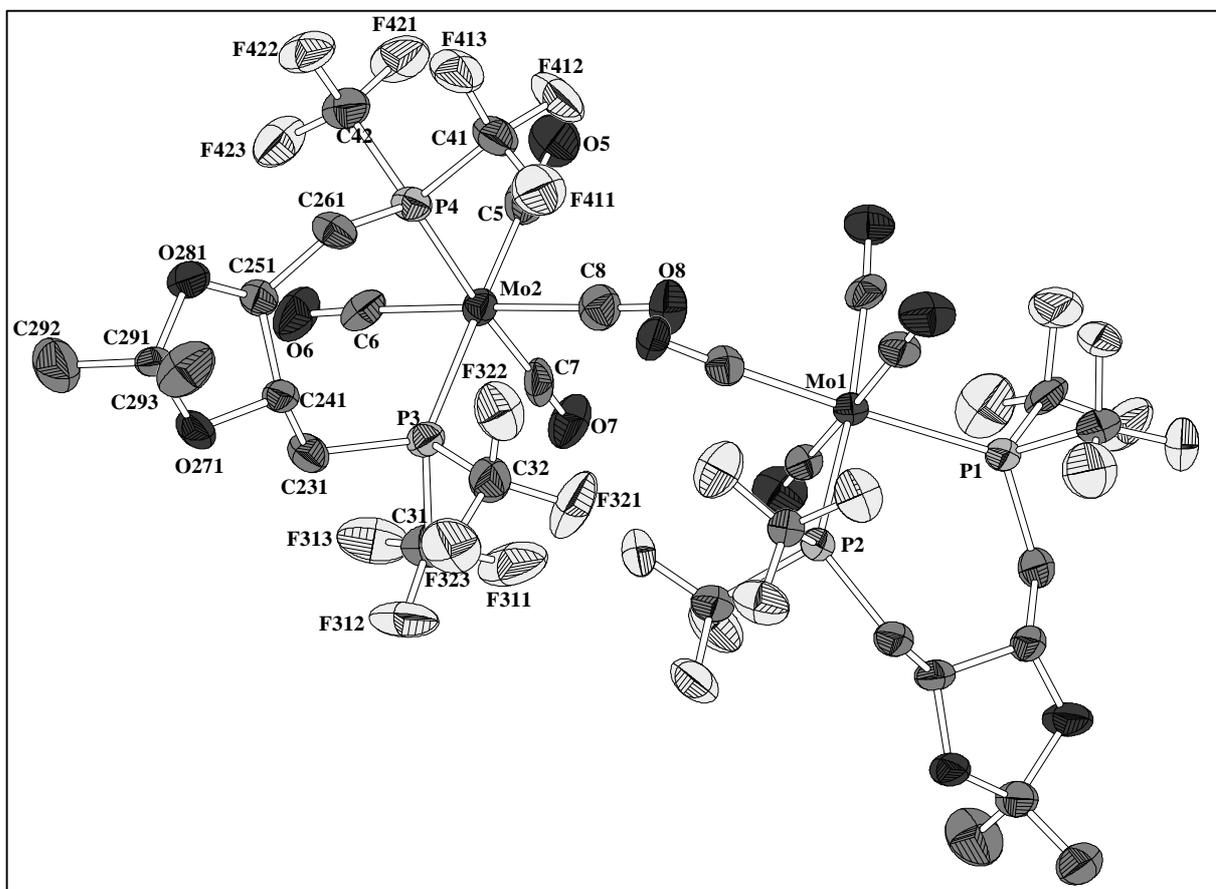


Abbildung 2-21: Die beiden symmetrieunabhängigen Einheiten des Komplexes (VII) in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$.

Tabelle 2-17: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) von Komplex (VII).

Mo2—C6	201,6(9)	C32—F322	136,3(9)
Mo2—C5	201,9(9)	P4—C261	181,9(6)
Mo2—C7	203,5(9)	Mo1—P2	242,5(2)
Mo2—C8	204,4(9)	Mo1—P1	242,9(2)
Mo2—P3	243,1(2)	P4—C41	187,9(9)
Mo2—P4	243,8(2)	P4—C42	189,0(8)
C5—O5	115,2(1)	C41—F412	133,0(9)
C6—O6	115,9(1)	C41—F411	133,6(1)
C7—O7	114,2(1)	C41—F413	135,4(9)
C8—O8	115,4(1)	C42—F422	133,0(9)
P3—C231	183,0(6)	C42—F421	133,7(9)
P3—C32	185,9(8)	C42—F423	134,1(9)
P3—C31	186,0(8)	C231—C241	152,2(9)
C31—F313	133,4(12)	C241—O271	142,2(7)
C31—F312	134,7(9)	C241—C251	152(1)
C31—F311	135,2(9)	C251—O281	142,4(9)
C32—F321	132,2(9)	C251—C261	152,6(1)
C32—F323	133,9(8)	O271—C291	141,8(9)
C6—Mo2—C5	92,3(1)	F323—C32—P3	115,8(2)
C6—Mo2—C7	88,4(3)	F322—C32—P3	109,2(5)
C5—Mo2—C7	85,7(3)	C261—P4—C41	97,3(1)
C6—Mo2—C8	177,9(5)	C261—P4—C42	98,8(3)
C5—Mo2—C8	88,6(3)	C41—P4—C42	98,1(6)
C7—Mo2—C8	89,7(3)	C261—P4—Mo2	127,9(1)
C6—Mo2—P3	87,10(2)	C41—P4—Mo2	114,8(6)
C5—Mo2—P3	177,3(2)	C42—P4—Mo2	114,6(5)
C7—Mo2—P3	91,7(2)	F412—C41—F411	107,6(3)
C8—Mo2—P3	92,2(2)	F412—C41—F413	107,7(0)
C6—Mo2—P4	90,7(3)	F411—C41—F413	105,9(8)
C5—Mo2—P4	88,7(2)	F412—C41—P4	1123(5)
C7—Mo2—P4	174,3(6)	F411—C41—P4	108,9(8)
C8—Mo2—P4	91,3(2)	F413—C41—P4	114,2(3)
P2—Mo1—P1	95,1(7)	F422—C42—F421	106,6(7)
P3—Mo2—P4	93,9(7)	F422—C42—F423	106,9(9)
O5—C5—Mo2	178(7)	F421—C42—F423	107,6(9)
O6—C6—Mo2	178,7(4)	F422—C42—P4	115,6(5)
O7—C7—Mo2	176,4(7)	F421—C42—P4	110,8(5)
O8—C8—Mo2	178,6(3)	F423—C42—P4	109,2(8)
C231—P3—C32	100,8(3)	C241—C231—P3	116,2(0)
C231—P3—C31	95,6(1)	O271—C241—C251	101,9(7)
C32—P3—C31	97,2(4)	O271—C241—C231	106,7(8)
C231—P3—Mo2	123,5(0)	C251—C241—C231	118,5(1)
C32—P3—Mo2	118,3(5)	O281—C251—C241	103,5(6)
C31—P3—Mo2	116,3(5)	O281—C251—C261	106,5(6)
F313—C31—F312	106,5(9)	C241—C251—C261	117,1(7)
F313—C31—F311	106,7(9)	C251—C261—P4	117,4(4)
F312—C31—F311	105,4(6)	C291—O271—C241	107,7(2)
F313—C31—P3	110,2(1)	C251—O281—C291	109,9(7)
F312—C31—P3	115,4(0)	O271—C291—O281	105,2(5)
F311—C31—P3	112,4(0)	O271—C291—C292	112,2(3)
F321—C32—F323	108,1(1)	O281—C291—C292	111,7(3)
F321—C32—F322	106,1(7)	O271—C291—C293	109,1(5)
F323—C32—F322	105,2(6)	O281—C291—C293	107,4(7)
F321—C32—P3	112(3)	C292—C291—C293	111,2(9)

3.0.0.0. Ausgangssubstanzen

Tris(diethylamino)phosphan wurde gemäß [75] hergestellt.

Die Synthese von **Diethylaminodichlorphosphan** erfolgte gemäß [76].

Diethylaminobis(trifluormethyl)phosphan wurde nach Literatur [9] synthetisiert.

Brombis(trifluormethyl)phosphan: Von den aus der Literatur bekannten Syntheseprozessen zum Aufbau von $P(CF_3)_2$ -Verbindungen ist die auf I. Ruppert et al. [8] zurückzuführende und von A. A. Kolomeitsev et al. [9] weiterentwickelte Reaktion von $P(NEt_2)Cl_2$ mit $CBrF_3$ und $P(NEt_2)_3$ favorisiert worden. Die Reaktion wurde bei -78 °C in Dichlormethan durchgeführt. Die Spaltung der P–N-Bindung erfolgte bei -78 °C mit HBr.

Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Synthese von **HP(CF₃)₂** geht auf die Arbeit von S. Ansari und J. Grobe zurück [77]. Diese setzten $P(CF_3)_2I$ mit Trimethylstannan, Me_3SnH um. In Abwandlung der Originalvorschrift wurde $P(CF_3)_2Br$ und wegen der erheblich leichteren Aufarbeitung der Produkte Tributylstannan, Bu_3SnH , für die Darstellung gewählt [64].

18-Krone-6-kaliumcyanid wurde in Anlehnung an [78] aus 18-Krone-6 und KCN in Methanol dargestellt.

Die Darstellung von **1,2-Ditosylethan** erfolgte gemäß [79].

1,4-Dideoxy-1,4-diiodo-2,3-O-isopropyliden-L-threitol wurde nach Literatur [73] hergestellt.

Die Synthese von **Mo(CO)₄NBD** erfolgte gemäß [80].

Tetrakis(trifluormethyl)diphosphan wurde gemäß Literatur [31] synthetisiert.

Käuflich erworbene Substanzen und ihre Herkunft sind Tabelle 3-1 zu entnehmen:

Tabelle 3-1: Käuflich erworbene Substanzen.

Substanz	Herkunft
dppe	Ventron, Karlsruhe
Dichlormethan	Merck, Darmstadt
HBr	Merck-Schuchardt, Hohenbrunn
Bu ₃ SnH	Merck-Schuchardt, Hohenbrunn
Diethylamin	Merck-Schuchardt, Hohenbrunn
PCl ₃	Merck-Schuchardt, Hohenbrunn
Hg(CN) ₂	Aldrich, Steinheim
Me ₃ P	Merck, Darmstadt
[Et ₄ N]CN	Merck-Schuchardt, Hohenbrunn
CBrF ₃	Dupont
Kaliumcyanid	Aldrich, Steinheim
M(CO) ₆	Aldrich, Steinheim
NBD	Aldrich, Steinheim
THF p. a.	Acros
1,4-Ditosyl-2,3- <i>O</i> -isopropyliden-L-threitol	Acros
K[Ag(CN) ₂]	Degussa
EtI	Avocado
CS ₂	Merck-Schuchardt, Hohenbrunn
W(CO) ₆	Acros
(C ₆ H ₅)NCS	Aldrich, Steinheim
18-Krone-6	Merck-Schuchardt, Hohenbrunn
1,3-Bis(trifluormethyl)benzol	Merck-Schuchardt, Hohenbrunn

4.0.0.0. Analyse- und Messmethoden

4.1.0.0. Kernresonanzspektren

Die NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern AC 200, AMX 300 und DRX500 der Firma Bruker, Analytische Meßtechnik GmbH, Karlsruhe aufgenommen. Messfrequenzen und Standardsubstanzen sind in Tabelle 4-1 aufgeführt. Hochfeldverschobene Signale sind mit negativem, tieffeldverschobene Signale mit positivem Vorzeichen relativ zum entsprechenden externen Standard angegeben. Kopplungskonstanten werden ohne Berücksichtigung der Vorzeichen angegeben. Die Simulation der Spektren erfolgte mit dem Programm gNMR 4.1.0 für Windows der Firma Ivory Soft, im Vertrieb der Cherwell Scientific Publishing.

Tabelle 4-1: Messfrequenzen und Standardsubstanzen für die NMR-Spektren

Kern	Messgerät	Messfrequenz [MHz]	Standardsubstanz
^1H	AC 200	200,13	TMS
^{13}C	AC 200	50,32	TMS
^{19}F	AC 200	188,31	CCl_3F
^{19}F	AMX 300	282,35	CCl_3F
^{31}P	AC 200	81,01	H_3PO_4
^{31}P	AMX 300	121,5	H_3PO_4
^{31}P	DRX 500	202,40	H_3PO_4
^{199}Hg	AMX 300	53,51	$\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$

4.2.0.0. Massenspektren

Die EI-Massenspektren wurden mit den Massenspektrometern CH 5 DE und Thermo Quest Finnigan MAT 95 der Firma Finnigan MAT GmbH, Bremen, aufgenommen. Es wurde das Elektronenstoßionisationsverfahren mit 20 eV verwendet. Die Quelltemperatur betrug 160 °C. Die ESI-Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer MAT 900S der Firma Finnigan MAT GmbH, Bremen, aufgenommen (3kV an der Kapillare, Flussrate 2 µl/min.).

4.3.0.0. Infrarot- und Ramanspektren

Die Infrarotspektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer Typ 5PC der Firma Nicolet aufgenommen. Das Gerät arbeitet mit einem 4 mW Laser bei einer Wellenlänge von 632,8 nm.

Die Ramanspektren wurden mit einem Spektrometer FRA 106/s der Firma Bruker aufgenommen. Das Gerät arbeitet mit einem Neodymlaser, welcher eine Wellenlänge von 1064 nm hat.

Die Intensitäten sind relativ zum intensivsten Peak angegeben, der auf den Zahlenwert 100 normiert wurde.

4.4.0.0. Elementaranalysen

Fluor:

Verbrennung der Substanz im sauerstoffgefüllten PE- oder Glaskolben. Anschließend potentiometrische Messung mit einer fluorspezifischen Elektrode (Firma Metrohm, Schweiz), Bezugselektrode und NaF-Standardlösung. Messmethode: Standard-Additionsmethode [81].

Phosphor:

Fällung als $[\text{NH}_4][\text{ZnPO}_4]$ und anschließende komplexometrische Titration [82].

Quecksilber:

Aufschluss mit Schwefelsäure/Salpetersäure, anschließende komplexometrische Titration [83]

Kalium:

Trennung über Ionenaustauscher und anschließende pH-Titration

Die C, H, N-Analysen wurden mit einem Gerät vom Typ CHNO Rapid der Firma Heraeus und einem C,H,N,S Euro Elementaranalysator der Firma Henatech durchgeführt. Beide Geräte arbeiten mit Helium als Trägergas.

4.5.0.0. DTA-Messung

Die DTA-Messungen wurden mit einem Gerät vom Typ STA 409-Skimmer, Ofentyp 6.225.6-03 der Firma NETZSCH-Gerätebau GmbH aufgenommen. Die Messungen wurden unter einer statischen Argon-Atmosphäre und mit einer Aufheizrate von 10 K/min durchgeführt.

4.6.0.0. Röntgenstrukturanalyse

Die Sammlung der Röntgenbeugungsdaten erfolgte mit einem Flächenzähler-Diffraktometer (IPDS und IPDS II, Stoe & Cie., Mo $K\alpha$, $\lambda=71,073$ pm, 50 kV, 40 mA, Graphitmonochromator (002)). Die Datenreduktion schließt eine numerische Absorptionskorrektur ein (Vermessung unter dem Mikroskop und Optimierung mit XSHAPE, Absorptionskorrektur mit XRED).

4.7.0.0. Quantenmechanische Berechnungen

Die quantenmechanischen Berechnungen wurden mit dem Programm Gaussian 98 [27] der Firma Gaussian, Inc., Pittsburgh, USA, unter Verwendung der implementierten Methoden und Basissätze vorgenommen.

5.0.0.0. Experimenteller Teil

Wenn nicht anders angegeben wurden alle Präparationen mit Standardvakuum-Techniken und unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Dafür wurde Stickstoff 5.0, welcher durch einen mit Sicapent[®] gefüllten Trockenturm geleitet wurde, verwendet. Sämtliche Lösungsmittel wurden über Phosphor(V)oxid getrocknet, destilliert und unter einer Stickstoffatmosphäre aufbewahrt. Die eingesetzten Stoffmengen von gasförmigen und flüchtigen Substanzen wurden nach dem Gesetz für ideale Gase berechnet. Die Teilvolumina der verwendeten Apparatur sind bekannt. Der Druck wurde mit einem Manometer DVR 2 der Firma Vacuubrand bestimmt. Wenn nicht anders angegeben wurden alle Arbeiten bei Raumtemperatur durchgeführt. Sämtliche käuflich erworbenen Substanzen wurden ohne weitere Überprüfung verwendet.

5.1.0.0. Bis(trifluormethyl)phosphanid-Synthese

5.1.1.0. Bis(trifluormethyl)phosphanid-Salze

5.1.1.1. Tetraethylammoniumbis(trifluormethyl)phosphanid

0,86 g (5,50 mmol) [NEt₄]CN werden in ca. 5 ml Dichlormethan gelöst. Darauf werden bei -196 °C ca. 20 ml THF und 1,05 g (6,20 mmol) HP(CF₃)₂ aufkondensiert. Dann wird die Reaktionsmischung unter Rühren auf -78 °C erwärmt und weitere 45 Minuten gerührt, wobei die Temperatur -50 °C nicht übersteigen sollte. Danach wird bei -78 °C über einen Zeitraum von 15 Minuten überschüssiges HP(CF₃)₂ im Vakuum abkondensiert. Anschließend werden bei -78 °C unter Rühren ca. 50 ml Diethylether aufkondensiert. Dabei entsteht ein weißer, voluminöser Niederschlag. Nachdem dieser sich abgesetzt hat, wird die überstehende Lösung abpipettiert, und der Feststoff wird weitere dreimal mit Diethylether gewaschen. Dann wird bei -78 °C über Nacht im Vakuum getrocknet, wobei sich das Kältebad langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Produkt ist ein weißer Feststoff.

Ausbeute: 1,64 g (5,50 mmol, 100 % bezogen auf [NEt₄]CN).

Zersetzungspunkt: 140 °C.

Elementaranalyse (berechnet): P 11,0 (10,3); F 40,5 (38,1); N 5,8 (4,6); C 41,5 (40,1); H 6,9 (6,7).

Tabelle 5-1: NMR-spektroskopische Daten von $[\text{NEt}_4][\text{P}(\text{CF}_3)_2]$ ^a.

Kern	δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
^{19}F	-31,4	d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 47$	$[\text{NEt}_4][\text{P}(\text{CF}_3)_2]$
^{31}P	-1,9	sept	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 47$	$[\text{NEt}_4][\text{P}(\text{CF}_3)_2]$
^{13}C	146,5	q,d,q	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 316$ $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 92$ $^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 12$	$[\text{NEt}_4][\text{P}(\text{CF}_3)_2]$

^a DMF; RT.

IR [cm^{-1}] Intensität: 2992 m, 2956 vw, 2358 vw, 1614 vw, 1493 s, 1479 w, 1463 w, 1442 w, 1398 m, 1375 w, 1311 w, 1231 w, 1212 w, 1188 m, 1174 m, 1136 vs, 1087 vs, 1072 s, 999 sh, 897 w, 798 s, 790 s, 721 vw, 582 w, 561 w, 505 vw, 481 vw, 465 w, 450 w, 423 vw.

Raman [cm^{-1}] (Intensität): 2992 (100), 2953 (95), 2897 (35), 2053 (15), 1461 (40), 1303 (15), 1136 (24), 1120 (20), 1069 (22), 1004 (22), 893 (17), 720 (39), 661 (25), 555 (13), 465 (26), 450 (18), 418 (22), 388 (20), 296 (23), 268 (19), 124 (17).

5.1.1.2. 18-Krone-6-kaliumbis(trifluormethyl)phosphanid

0,88 g (2,67 mmol) 18-Krone-6-kaliumcyanid werden in einem Schlenkrohr vorgelegt. Darauf werden bei -78 °C ca. 20 ml Dichlormethan aufkondensiert. Nachdem sich 18-Krone-6-kaliumcyanid vollständig gelöst hat, werden bei -196 °C 0,70 g (4,10 mmol) $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ aufkondensiert. Danach wird im Kältebad (max. -50 °C) eine halbe Stunde nachgerührt und anschließend bei -78 °C über einen Zeitraum von 15 min. überschüssiges $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ im Vakuum abkondensiert. Im Anschluss werden unter Rühren bei -78 °C ca. 50 ml Diethylether

aufkondensiert und einige Minuten gerührt. Es fällt ein weißer Niederschlag aus. Nachdem sich der Feststoff abgesetzt hat, wird die überstehende Lösung abpipettiert und der gesamte Vorgang viermal wiederholt. Zum Schluß wird der Rückstand im Vakuum über Nacht getrocknet, wobei sich das Kältebad langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Produkt ist ein weißer Feststoff.

Kristallisation und Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse siehe S. 10 f.

Ausbeute: 1,26 g (2,67 mmol, 100 % bezogen auf [18C6K]CN).

Zersetzungspunkt: 145 °C.

Elementaranalyse (berechnet): P 7,1 (6,6); F 25,8 (24,1); C 35,4 (35,6); H 4,9 (5,1).

Tabelle 5-2: NMR-spektroskopische Daten von [18C6K][P(CF₃)₂]^a.

Kern	δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
¹⁹ F	-31,4	d	² J(¹⁹ F- ³¹ P) = 47	[18C6K][P(CF ₃) ₂]
³¹ P	-1,9	sept	² J(¹⁹ F- ³¹ P) = 47	[18C6K][P(CF ₃) ₂]
¹ H	3,5	s		[18C6K] [P(CF ₃) ₂]
¹³ C	146,5	q,d,q	¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 316	[18C6K][P(CF ₃) ₂]
			¹ J(¹³ C- ³¹ P) = 92	
			³ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 12	
	70,8			[18C6K] [P(CF ₃) ₂]

^a THF; RT.

IR [cm⁻¹] Intensität: 2906 s, 2831 w, 2802 vw, 2751 w, 2717 vw, 2696 vw, 1977 vw, 1509 vw, 1474 w, 1458 w, 1435 vw, 1354 m, 1329 vw, 1286 w, 1253 m, 1242 w, 1211 vw, 1135 s, 1109 vs, 1071 m, 1057 m, 998 m, 963 s, 840 m, 580 w, 556 w, 525 w, 503 vw, 462 w, 448 w, 419 vw.

Raman [cm⁻¹] (Intensität): 2956 (36), 2895 (100), 2847 (90), 2810 (50), 2786 (16), 2730 (14), 2710 (10), 1479 (55), 1456 (10), 1410 (9), 1274 (40), 1247 (10), 1137 (10), 1081 (8), 999 (7), 947 (6), 867 (40), 832 (20), 719 (26), 549 (12), 462 (8), 447 (8), 292 (26), 269 (26), 102 (8), 78 (10).

5.1.1.3. Umsetzung von Tetraethylammoniumbis(trifluormethyl)phosphanid mit 1,2-Ditosylethan

Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden 0,73 g (2,44 mmol) $[\text{NEt}_4][\text{P}(\text{CF}_3)_2]$ in ca. 10 ml THF vorgelegt. Zu dieser Reaktionsmischung werden 0,37 g (1,10 mmol) 1,2-Ditosylethan gegeben. Diese Mischung wird 20 Stunden gerührt, wobei sie sich langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Ausbeute wurde NMR-spektroskopisch durch die Zugabe von 2,00 mmol der Referenzsubstanz 1,3-Bis(trifluormethyl)benzol und Integration der ^{19}F -NMR-Signale bestimmt.

Ausbeute: 80% bezogen auf 1,2-Ditosylethan (NMR-spektroskopisch).

Tabelle 5-3: NMR-spektroskopische Daten von $(\text{CF}_3)_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{CF}_3)_2$ ^a.

Kern	δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
^{19}F	-54,9	m		$(\text{CF}_3)_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{CF}_3)_2$
^{31}P ^b	-3,2	m	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 71$ $^5\text{J}(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 2$ $^3\text{J}(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 44$	$(\text{CF}_3)_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{CF}_3)_2$

^a THF; RT. ^b Werte für die Kopplungskonstanten aus der Simulation.

5.1.2.0. Bis(trifluormethyl)phosphanidoquecksilber-Komplexe

5.1.2.1. $[\text{Hg}\{(\mu\text{-P}(\text{CF}_3)_2)\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$

0,93 g (1,89 mmol) $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}]$ und 0,20 g (0,79 mmol) $\text{Hg}(\text{CN})_2$ werden in ca. 10 ml DMF gelöst. Die Reaktionslösung wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im Vakuum vollständig (über Nacht) getrocknet. Der gelbe, etwas zähe Feststoff wird mit CH_2Cl_2 gewaschen und abschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute ($[\text{Hg}\{(\mu\text{-P}(\text{CF}_3)_2)\text{W}(\text{CO})_5\}_2] \cdot 2 \text{ DMF}$): 0,34 g (0,26 mmol, 33 % bezogen auf $\text{Hg}(\text{CN})_2$).

Elementaranalyse für $[\text{Hg}\{(\mu\text{-P}(\text{CF}_3)_2)\text{W}(\text{CO})_5\}_2] \cdot 2 \text{ DMF}$ (berechnet): C 18,7 (18,0); H 1,2 (1,1); N 1,1 (2,1).

Elementaranalyse für $[\text{Hg}\{(\mu\text{-P}(\text{CF}_3)_2)\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (berechnet): C 15,1 (14,1); H 0,0 (0,2).

Zersetzungspunkt von $[\text{Hg}\{(\mu\text{-P}(\text{CF}_3)_2)\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$: 204 °C.

Tabelle 5-4: NMR-spektroskopische Daten von $[\text{Hg}\{(\mu\text{-P}(\text{CF}_3)_2)\text{W}(\text{CO})_5\}_2]^a$.

Kern	δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
^{19}F	-48,7	m	$^2\text{J}(^{19}\text{F}\text{-}^{31}\text{P}) = 64$ $^4\text{J}(^{19}\text{F}\text{-}^{31}\text{P}) = 2$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}\text{-}^{199}\text{Hg}) = 105$	$[\text{Hg}\{(\mu\text{-P}(\text{CF}_3)_2)\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$
$^{31}\text{P}^b$	43,1	m	$^1\text{J}(^{31}\text{P}\text{-}^{199}\text{Hg}) = 2685$ $^2\text{J}(^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}) = 111$ $^1\text{J}(^{31}\text{P}\text{-}^{183}\text{W}) = 217$	$[\text{Hg}\{(\mu\text{-P}(\text{CF}_3)_2)\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$

^a CDCl_3 ; RT. ^b Werte für die Kopplungskonstanten aus $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR und der Simulation.

IR [cm^{-1}] Intensität: 2943 w, 2082 s, 1955 vs, 1928 vs sh, 1650 s, 1386 w, 1175 s, 1132 m, 1124 s, 1064 vw, 994 vw, 931 vw, 742 vw, 670 w, 595 m, 571 m, 558 w sh, 550 w sh, 468 w, 457 vw sh, 434 w.

Raman [cm^{-1}] (Intensität): 2946 (7), 2080 (85), 2010 (60), 1996 (60), 1961 (87), 1651 (5), 1149 (5), 1109 (4), 968 (10), 742 (25), 575 (8), 550 (28), 451 (55), 433 (100), 400 (32), 233 (64), 169 (34), 106 (90).

Tabelle 5-5: Massenspektrometrische Daten von $[\text{Hg}\{\mu\text{-P}(\text{CF}_3)_2\text{W}(\text{CO})_5\}_2]\cdot 2 \text{ DMF}$.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
1186	60	$[\text{Hg}\{\text{W}(\text{CO})_5\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2]^+$
861	25	$[\text{Hg}\{\text{W}(\text{CO})_5\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2]^+$
665	20	$[\text{HgW}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CF}_3)_2]^+$
493	80	$\text{W}(\text{CO})_5\text{P}(\text{CF}_3)_2^+$
465	60	$\text{W}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CF}_3)_2^+$
409	30	$\text{W}(\text{CO})_2\text{P}(\text{CF}_3)_2^+$
315	100	$\text{WP}(\text{CF}_3)_2\text{CF}^+$
202	15	Hg
73	19	DMF

5.1.2.2. Dicyano[ethylen-1,2-bis(diphenylphosphan)]quecksilber

2,01 g (5,04 mmol) 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan, dppe, in 50 ml THF werden in einem 100-ml Rundkolben mit 1,33 g (5,26 mmol) $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 20 Minuten gerührt. Dabei fällt ein weißer feinkörniger Niederschlag aus. Die überstehende, gelbe Lösung wird abpipettiert und der Feststoff dreimal mit THF gewaschen. Anschließend wird der Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 3,19 g (4,90 mmol, 97 % bezogen auf dppe).

Zersetzungspunkt: 187 °C.

Elementaranalyse (berechnet): Hg 29,6 (30,8); P 8,7 (9,5); N 3,9 (4,3); C 51,9 (51,6); H 4,2 (3,7).

Tabelle 5-6: NMR-spektroskopische Daten von $[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{dppe})]$ ^a.

Kern	δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
^{13}C	+142,5	s	--	$[\text{Hg}(\text{CN})_2((\text{CH}_2)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)]$
^{13}C	+24,8	m	--	$[\text{Hg}(\text{CN})_2((\text{CH}_2)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)]$
^{13}C	+132,6	m	--	aromat. ortho-C
^{13}C	+131,7	s	--	aromat. para-C
^{13}C	+129,5	m	--	aromat. meta-C
^{13}C	+127,6	m	--	aromat. ipso-C
^{31}P ^b	+11,3	s (d)	$^1J(^{31}\text{P}-^{199}\text{Hg}) = 1817$	$[\text{Hg}(\text{CN})_2((\text{CH}_2)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)]$

^a CDCl_3 ; RT. ^b CDCl_3 ; $-50\text{ }^\circ\text{C}$.

IR [cm^{-1}] Intensität: 3057 m, 2950 m, 5870 m, 1974 w, 1899 w, 1824 w, 1586 w, 1573 w, 1484 s, 1435 vs, 1418 m, 1335 w, 1313 m, 1262 w, 1179 m, 1161 w, 1101 vs, 1068 m, 1027 m, 999 m, 909 vw, 866 vw, 803 vw, 743 vs, 731 vs, 717 s, 693 vs, 625 vw, 541 w, 516 s, 506 s, 474 s, 458 m.

Raman [cm^{-1}] (Intensität): 3085 (100), 2936 (33), 2906 (39), 2875 (20), 2185 (12), 2150 (37), 2139 (28), 1585 (50), 1189 (15), 1160 (21), 1101 (22), 1027 (12), 998 (66), 786 (11), 774 (10), 693 (12), 616 (11), 262 (14), 200 (14), 134 (32), 105 (62), 87 (60).

Tabelle 5-7: Massenspektrometrische Daten von $[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{dppe})]$.

m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
398	100	$\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2^+$
370	30	$\text{Ph}_2\text{PPPh}_2^+$
289	55	$\text{Ph}_2\text{PCPh}(\text{CH}_3)^+$
275	25	$\text{Ph}_2\text{PCPhH}^+$
262	47	Ph_3P^+
254	8	$\text{Hg}(\text{CN})_2^+$
228	3	HgCN^+
213	7	$\text{C}_2\text{H}_4\text{PPh}_2^+$
202	8	Hg^+
185	63	PPh_2^+
108	28	PPh^+
77	2	C_6H_5^+
27	5	HCN^+

5.1.2.3. Ethylen-1,2-bis(diphenylphosphan)bis[bis(trifluormethyl)phosphanido]-quecksilber

1,30 g (2,00 mmol) $[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{dppe})]$ werden in ca. 20 ml Dichlormethan gelöst. Darauf werden bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ 0,49 g (2,90 mmol) $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ aufkondensiert. Unter Rühren wird die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt ist ein hellgrauer Feststoff

Kristallisation und Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse siehe S. 27 f.

Ausbeute: 1,80 g (1,92 mmol, 96 % bezogen auf $[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{dppe})]$).

Zersetzungspunkt: $143\text{ }^\circ\text{C}$.

Elementaranalyse (berechnet): Hg 21,1 (21,4); P 13,0 (13,2); F 24,1 (24,3); C 37,9 (38,5); H 2,7 (2,6).

Tabelle 5-8: NMR-spektroskopische Daten von $[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{dppe})]$.

Kern	δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
^1H	+8,4	m	--	aromat.-H
^1H	+3,8	m	--	aliphat.-H
^{13}C	+133,5	m	--	aromat. ortho-C
^{13}C	+132,3	s	--	aromat. para-C
^{13}C	+130,8	m	--	aromat. ipso-C
^{13}C	+130,2	s	--	aromat. meta-C
^{13}C	+24,3	m	--	$[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}]$
$^{19}\text{F}^a$	-39,4	d (d, d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 54$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 138$	$[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}]$
$^{31}\text{P}^b$	+11,1	t (d, t)	$^2\text{J}(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 44$ $^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{199}\text{Hg}) = 115$	$[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}]$
$^{31}\text{P}^b$	-5,2	sept (d, sept)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 54$ $^2\text{J}(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 44^c$ $^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{199}\text{Hg}) = 619$	$[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}]$
$^{199}\text{Hg}^b$	-293,6	t, t	$^1\text{J}(^{31}\text{P}_{(\text{CF}_3)_2}-^{199}\text{Hg}) = 623$ $^1\text{J}(^{31}\text{P}_{\text{Ph}_2}-^{199}\text{Hg}) = 115$	$[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}]$

^a Diglyme; 0 °C. ^b CH_2Cl_2 ; -60 °C. ^c CH_2Cl_2 ; -90 °C.

IR [cm^{-1}] Intensität: 3061 m, 2917 w, 2361 m, 2343 m, 1575 vw, 1485 m, 1438 s, 1417 w, 1334 vw, 1306 w, 1265 w, 1197 m, 1157 vs, 1117 vs, 1090 vs, 1027 m, 1000 m, 971 w, 866 w, 823 w, 742 s, 692 s, 669 m, 650 w, 617 vw, 563 vw, 520 m, 479 w, 456 m.

Raman [cm^{-1}] (Intensität): 3062 (100), 2975 (18), 2911 (25), 1585 (50), 1098 (20), 1027 (23), 1000 (70), 734 (13), 450 (7), 378 (8), 189 (35), 88 (90).

Tabelle 5-9: Massenspektrometrische Daten von $[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{dppe})]$.

m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
540	8	$\text{Hg}[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2^+$
398	25	$\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2^+$
371	19	$\text{HgP}(\text{CF}_3)_2^+$
289	16	$\text{Ph}_2\text{PCPh}(\text{CH}_3)^+$
275	6	$\text{Ph}_2\text{PCPhH}^+$
262	15	Ph_3P^+
202	2	Hg^+
185	18	PPh_2^+
169	51	$\text{P}(\text{CF}_3)_2^+$
108	23	PPh^+
69	100	CF_3^+
28	7	C_2H_4^+

5.1.2.4. Dicyanobis(trimethylphosphan)quecksilber

2,00 g (7,91 mmol) $\text{Hg}(\text{CN})_2$ werden in 10 ml THF gelöst. Auf diese Lösung werden bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ 1,22 g (16,00 mmol) Me_3P aufkondensiert. Unter Rühren lässt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und trocknet dann im Vakuum. Das Produkt ist ein weißer Feststoff.

Ausbeute: 3,20 g (7,91 mmol, 100 % bezogen auf $\text{Hg}(\text{CN})_2$).

Zersetzungspunkt: 142-143 $^\circ\text{C}$.

Elementaranalyse (berechnet): Hg 48,7 (49,5); P 13,9 (15,3); N 6,8 (6,9); C 24,0 (23,7); H 4,6 (4,5).

Tabelle 5-10: NMR-spektroskopische Daten von $[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{Me}_3\text{P})_2]^{\text{a}}$.

Kern	δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
^{31}P	-20,8	s (d)	$^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{199}\text{Hg}) = 3195$	$[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{Me}_3\text{P})_2]$

^a CH_2Cl_2 , -70 °C.

IR [cm^{-1}] Intensität: 2990 vw, 2974 vw, 2913 vw, 2133 vw, 1434 m, 1427 m, 1293 w, 965 vs, 863 vw, 852 vw, 753 m, 674 vw.

Raman [cm^{-1}] (Intensität): 2984 (50), 2911 (100), 2133 (40), 1417 (8), 750 (10), 681 (10), 259 (10), 155 (17), 84 (12).

Tabelle 5-11: Massenspektrometrische Daten von $[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{Me}_3\text{P})_2]$.

m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
254	10	$\text{Hg}(\text{CN})_2^+$
228	2	HgCN^+
202	8	Hg^+
76	71	$\text{P}(\text{CH}_3)_3^+$
61	100	$\text{P}(\text{CH}_3)_2^+$

5.1.2.5. Bis[bis(trifluormethyl)phosphanido]bis(trimethylphosphan)quecksilber

0,71 g (1,75 mmol) $[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{Me}_3\text{P})_2]$ werden in 10 ml Dichlormethan vorgelegt. Darauf werden bei -196 °C 0,82 g (4,82 mmol) $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ aufkondensiert. Unter Rühren wird die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend im Vakuum getrocknet. Das Produkt fällt als weißer Feststoff an.

Ausbeute: 1,09 g (1,58 mmol, 90 % bezogen auf $[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{Me}_3\text{P})_2]$).

Zersetzungspunkt: 157 °C.

Elementaranalyse (berechnet): Hg 28,9 (29,0); P 17,8 (17,9); F 33,0 (33,0); C 17,6 (17,4)
H 2,7 (2,7).

Tabelle 5-12: NMR-spektroskopische Daten von $[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{Me}_3\text{P})_2]$.

Kern	δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
$^{19}\text{F}^{\text{a}}$	-39,0	d (d, d, q)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 51$ $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 317$ $^4\text{J}(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 8$	$[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{Me}_3\text{P})_2]$
		(d, d)	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 103$	
$^{13}\text{C}^{\text{a}}$	+138,3	q, d, q	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 317$ $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 55$ $^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 8$	$[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{Me}_3\text{P})_2]$
$^{31}\text{P}^{\text{b}}$	-7,3	sept	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 50$	$[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{Me}_3\text{P})_2]$
$^{31}\text{P}^{\text{b}}$	-21,9	s (d)	$^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{199}\text{Hg}) = 1526$	$[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{Me}_3\text{P})_2]$
$^{199}\text{Hg}^{\text{c}}$	-192,3	t, m	$^1\text{J}(^{31}\text{P}_{\text{Me}_3}-^{199}\text{Hg}) = 1509$	$[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{Me}_3\text{P})_2]$

^a C_6D_6 ; RT.

^b CH_2Cl_2 ; -30 °C.

^c C_6D_6 ; -50 °C.

IR [cm^{-1}] Intensität: 2983 w, 2918 w, 2816 w, 2161 w, 1425 s, 1297 s, 1214 s, 1151 vs, 1106 vs, 1081 vs, 952 vs, 865 vw, 803 vw, 744 m, 732 w, 671 vw, 583 vw, 559 w, 506 vw, 456 m.

Raman [cm^{-1}] (Intensität): 2985 (31), 2915 (100), 2809 (10), 1423 (12), 1145 (6), 1106 (6), 1085 (7), 952 (6), 745 (16), 733 (17), 673 (20), 454 (8), 373 (9), 328 (7), 289 (11), 261 (12), 176 (33), 149 (24), 81 (17).

Tabelle 5-13: Massenspektrometrische Daten von $[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{Me}_3\text{P})_2]$.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
540	32	$\text{Hg}(\text{P}(\text{CF}_3)_2)_2^+$
371	77	$\text{HgP}(\text{CF}_3)_2^+$
202	2	Hg^+
169	42	$\text{P}(\text{CF}_3)_2^+$
119	10	FPCF_3^+
100	19	PCF_3^+
76	75	$\text{P}(\text{CH}_3)_3^+$
69	95	CF_3^+
61	100	$\text{P}(\text{CH}_3)_2^+$
45	16	PCH_2^+

5.1.2.6. Umsetzung von $[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{dppe})]$ mit Iodethan

In einem NMR-Rohr wird eine Lösung von $[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{dppe})]$ in DMF mit EtI versetzt.

Tabelle 5-14: NMR-spektroskopische Daten von $\text{EtP}(\text{CF}_3)_2^{\text{a}}$.

Kern	δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
^{19}F	-54,9	d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 69$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2$
^{31}P	5,2	sept, q	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 69$ $^3\text{J}(^1\text{H}_{\text{CH}_3}-^{31}\text{P}) = 18$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2$

^a DMF, RT

Lit.: $\delta(^{19}\text{F}) = -55,2$; $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 71,2$ Hz [25].

5.1.2.7. Umsetzung von $[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{Me}_3\text{P})_2]$ mit Iodethan

In einem NMR-Rohr wird eine Lösung von $[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{Me}_3\text{P})_2]$ in DMF mit EtI versetzt.

Tabelle 5-15: NMR-spektroskopische Daten von $\text{EtP}(\text{CF}_3)_2^{\text{a}}$.

Kern	δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
^{19}F	-54,9	d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 69$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2$
^{31}P	5,2	sept, q	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 69$ $^3\text{J}(^1\text{H}_{\text{CH}_3}-^{31}\text{P}) = 18$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2$

^a DMF, RT

Lit.: $\delta (^{19}\text{F}) = -55,2$; $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 71,2$ Hz [25].

5.1.3.0. Bis[bis(trifluormethyl)phosphanido]argentate**5.1.3.1. 18-Krone-6-kaliumbis[bis(trifluormethyl)phosphanido]argentat**

1,89 g (4,08 mmol) [18C6K][Ag(CN)₂] werden in ca. 20 ml Aceton vorgelegt. Darauf werden bei -196 °C 1,75 g (10,28 mmol) HP(CF₃)₂ kondensiert. Die Reaktionsmischung wird im Kältebad (-78 °C) gerührt und langsam erwärmt, bis eine klare Lösung entsteht. Anschließend wird im Vakuum getrocknet. Es bleibt ein farbloses Öl zurück, das mit Hexan aufgerührt wird, bis ein weißer Feststoff ausfällt. Die überstehende Lösung wird abpipettiert, und der Feststoff wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,45 g (3,27 mmol, 80 % bezogen auf [18C6K][Ag(CN)₂]; Raman-Spektrum zeigt geringe Mengen Cyanide).

Elementaranalyse (berechnet): C 25,5 (25,6); H 3,4 (3,2).

Tabelle 5-16: NMR-spektroskopische Daten von [18C6K][Ag{P(CF₃)₂}₂]^a.

Kern	δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
¹⁹ F	-39,4	d	² J(¹⁹ F- ³¹ P) = 57	[18C6K][Ag{P(CF ₃) ₂ } ₂]
³¹ P	2,8	sept	² J(¹⁹ F- ³¹ P) = 58	[18C6K][Ag{P(CF ₃) ₂ } ₂]

^a THF, RT

IR [cm⁻¹] Intensität: 3854 vw, 3445 w, 2891 s, 2829 m, 2748 vw, 1720 w, 1475 m, 1456 m, 1435 w, 1354 s, 1286 m, 1251 s, 1163 vs, 1109 vs, 962 s, 839 m, 734 vw, 559 w, 530 w, 459 m.

Raman [cm⁻¹] (Intensität): 2956 (2), 2917 (5), 2889 (100), 2848 (27), 2811 (13), 2150 (20), 2136 (6), 1476 (44), 1274 (37), 1246 (11), 1183 (7), 1146 (17), 1068 (10), 873 (30), 832 (18), 736 (64), 549 (15), 534 (2), 465 (22), 294 (13), 275 (36), 240 (5), 140 (4), 105 (29).

Tabelle 5-17: Massenspektrometrische Daten von $[^{18}\text{C6K}][\text{Ag}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2]^{-}$ ^a.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
998	38	$[\text{Ag}_3\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_4]^{-}$
722	100	$[\text{Ag}_2\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2]^{-}$
573	18	$[\text{Ag}_2\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2\text{F}]^{-}$
445	35	$[\text{Ag}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2]^{-}$
315	57	$[\text{Ag}_2\text{PCF}_3]^{-}$
201	26	$[\text{AgPCF}_2\text{CF}]^{-}$

^a neg. ESI.**5.1.3.2. $[^{18}\text{C6K}][\text{Ag}\{(\text{m-P}(\text{CF}_3)_2)\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$**

1,06 g (2,14 mmol) $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{PH}(\text{CF}_3)_2\}]$ und 0,48 g (1,02 mmol) $[^{18}\text{C6K}][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ werden in ca. 10 ml DMF gelöst. Die klare Reaktionslösung wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im Vakuum vollständig getrocknet. Das Produkt ist ein graugrüner Feststoff

Ausbeute : 0,99 g (0,71 mmol, 70 % bezogen auf $[^{18}\text{C6K}][\text{Ag}(\text{CN})_2]$).

Zersetzungspunkt: 247 °C.

Elementaranalyse (berechnet): N 0,1 (0,0); C 22,6 (22,4); H 1,8 (1,7).

Tabelle 5-18: NMR-spektroskopische Daten von $[18C6K][Ag\{\mu-P(CF_3)_2W(CO)_5\}_2]^-$.

Kern	δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
$^{19}F^a$	-48,5	d	$^2J(^{19}F-^{31}P) = 58$	$[Ag\{\mu-P(CF_3)_2W(CO)_5\}_2]^-$
$^{31}P^b$	13,8	m	$^1J(^{31}P-^{107}Ag) = 369$ $^1J(^{31}P-^{109}Ag) = 425$ $^1J(^{31}P-^{183}W) = 156$ $^2J(^{31}P-^{31}P) = 101$	$[Ag\{\mu-P(CF_3)_2W(CO)_5\}_2]^-$

^a Et₂O, RT ^b Werte für die Kopplungskonstanten aus der Simulation und $^{31}P\{^{19}F\}$ -NMR, CDCl₃/DMF, RT.

IR [cm⁻¹] Intensität: 3435 m, 2914 w, 2072 m, 2017 w, 1981 m, 1946 vs, 1931 vs, 1903 vs, 1630 w, 1475 vw, 1456 vw, 1353 w, 1286 vw, 1251 w, 1168 s, 1110 s, 1086 m, 963 w, 841 vw, 598 m, 578 m, 469 w, 459 w, 428 w.

Tabelle 5-19: Massenspektrometrische Daten von $[18C6K][Ag\{\mu-P(CF_3)_2W(CO)_5\}_2]^-$ ^a.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
1094	100	$[Ag\{\mu-P(CF_3)_2W(CO)_5\}_2]^-$

^a neg. ESI.

5.1.4.0. Das Pentacarbonylbis(trifluormethyl)phosphanidowolframat-Ion

5.1.4.1. Pentacarbonylbis(trifluormethyl)phosphanwolfram

5,44 g (15,46 mmol) $W(CO)_6$ werden in ca. 250 ml THF gelöst. Diese Lösung wird mit einer Hg-Mitteldrucklampe 3,5 Stunden belichtet, während ein konstanter N_2 -Strom durch die Lösung geleitet wird. Dann werden bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ 3,08 g (18,12 mmol) $HP(CF_3)_2$ aufkondensiert. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt, wobei sie sich auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend im Vakuum bis zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird mit Hexan extrahiert, und die filtrierte Hexanlösung wird mehrere Stunden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Es fällt ein gelblicher Feststoff aus, der im Vakuum getrocknet und anschließend durch Sublimation im Vakuum bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ gereinigt wird.

Ausbeute: 4,43 g (8,97 mmol, 58 % bezogen auf $W(CO)_6$).

Elementaranalyse (berechnet): C 17,13 (17,02); H 0,3 (0,2).

Tabelle 5-20: NMR-spektroskopische Daten von $[W(CO)_5\{PH(CF_3)_2\}]^a$.

Kern	δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
^{19}F	-54,9	d,d	$^2J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 72$ $^3J(^1\text{H}-^{19}\text{F}) = 6$	$[W(CO)_5\{PH(CF_3)_2\}]$
^{31}P	1,7	d,sept (d,d,sept)	$^2J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 72$ $^1J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 359$ $^1J(^{31}\text{P}-^{183}\text{W}) = 269$	$[W(CO)_5\{PH(CF_3)_2\}]$
^1H	6,5			$[W(CO)_5\{PH(CF_3)_2\}]$
^{13}C	124,5	d,q,d	$^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 319$ $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 66$ $^3J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 4$	$[W(CO)_5\{PH(CF_3)_2\}]$
		d (d,d)	$^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 7$ $^1J(^{13}\text{C}-^{183}\text{W}) = 125$	$[W(\text{C}_{\text{cis}}\text{O})_5\{PH(CF_3)_2\}]$
		d	$^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 32$	$[W(\text{C}_{\text{trans}}\text{O})_5\{PH(CF_3)_2\}]$

^a $CDCl_3$, RT.

IR [cm^{-1}] Intensität: 2388 w, 2342 w, 2095 m, 2070 m, 2051 w, 1971 vs, 1638 w, 1287 vw, 1215 s, 1205 s, 1198 m, 1162 m, 1152 m, 1137 m, 1123 s, 871 w, 868 m, 854 sh, 592 w, 558 sh, 464 m, 456 w, 412 w.

Raman [cm^{-1}] (Intensität): 2386 (7), 2115 (1), 2092 (24), 2046 (1), 1991 (100), 1958 (8), 1934 (3), 1169 (1), 1154 (1), 1135 (2), 1115 (2), 867 (5), 749 (6), 559 (3), 469 (4), 435 (18), 283 (4), 210 (2), 106 (31).

Kristallisation und Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse siehe S. 34.

Tabelle 5-21: Massenspektrometrische Daten von $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{PH}(\text{CF}_3)_2\}]$.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
494	100	$[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{PH}(\text{CF}_3)_2\}]^+$
466	8	$[\text{W}(\text{CO})_4\{\text{PH}(\text{CF}_3)_2\}]^+$
425	5	$[\text{W}(\text{CO})_5\text{PHCF}_3]^+$
397	9	$[\text{W}(\text{CO})_4\text{PHCF}_3]^+$
369	5	$[\text{W}(\text{CO})_3\text{PHCF}_3]^+$
354	9	$[\text{WPH}(\text{CF}_3)_2]^+$
324	18	$[\text{W}(\text{CO})_4\text{P}]^+$
296	23	$[\text{W}(\text{CO})_3\text{P}]^+$
268	17	$[\text{W}(\text{CO})_3]^+$
240	16	$[\text{W}(\text{CO})_2]^+$
151	30	$[\text{HPCF}_3\text{CF}_2]^+$
131	16	$[\text{PCF}_3\text{CF}]^+$
113	12	$[\text{PCF}_3\text{CH}]^+$
69	8	$[\text{CF}_3]^+$

5.1.4.2. 18-Krone-6-kaliumpentacarbonylbis(trifluormethyl)phosphanidowolframat

Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden in einem Schlenkrohr 0,84 g (1,70 mmol) $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}]$ in 50 ml CH_2Cl_2 suspendiert. Bei dieser Temperatur wird langsam eine Lösung von 0,56 g (1,70 mmol) $[\text{18C6K}]\text{CN}$ in 50 ml CH_2Cl_2 dazu gegeben. Es bildet sich eine klare gelbe Lösung, die zunächst langsam auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und dann wieder auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt wird. Anschließend wird so viel Hexan zugegeben, dass ein Feststoff ausfällt, und 10 Minuten kräftig gerührt. Die überstehende Lösung wird abpipettiert, der Feststoff zweimal mit Hexan gewaschen und abschließend im Vakuum getrocknet.

Kristallisation und Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse siehe S. 36 f.

Ausbeute: 0,48 g (0,60 mmol, 35% bezogen auf $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}]$).

Zersetzungspunkt: $255\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Elementaranalyse (berechnet): C 28,7 (28,7); H 3,1 (3,0).

Tabelle 5-22: NMR-spektroskopische Daten von $[\text{18C6K}][\text{W}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}(\text{CO})_5]$.

Kern	δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
$^{19}\text{F}^{\text{a}}$	-42,8	d (d,d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 50$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{183}\text{W}) = 7$	$[\text{18C6K}][\text{W}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}(\text{CO})_5]$
$^{31}\text{P}^{\text{a}}$	15,0	sept (d,sept)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 50$ $^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{183}\text{W}) = 103$	$[\text{18C6K}][\text{W}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}(\text{CO})_5]$
$^{13}\text{C}^{\text{b}}$	138,2	q,d,q	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 320$ $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 58$ $^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 8$	$[\text{18C6K}][\text{W}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}(\text{CO})_5]$
	198,9	d (d,d)	$^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3$ $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{183}\text{W}) = 125$	$[\text{18C6K}][\text{W}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}(\text{C}_{\text{cis}}\text{O})_5]$
	203,6	d	$^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 12$	$[\text{18C6K}][\text{W}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}(\text{C}_{\text{trans}}\text{O})_5]$

^a CH_2Cl_2 , RT.

^b CDCl_3 , RT.

IR [cm^{-1}] Intensität: 2953 w, 2919 m, 2890 m, 2861 w, 2830 w, 2799 vw, 2749 vw, 2066 m, 1971 s, 1917 vs, 1865 vs, 1829 m, 1476 w, 1454 w, 1435 vw, 1352 m, 1287 w, 1250 w, 1238 w, 1150 s, 1136 m, 1109 vs, 1067 s, 1057 s, 962 m, 837 w, 729 vw, 669 vw, 598 m, 582 m, 556 w, 529 w, 457 w, 449 w, 438 vw, 417 w.

Raman [cm^{-1}] (Intensität): 2955 (9), 2918 (18) 2897 (17), 2879 (16), 2849 (16), 2810 (8), 2754 (3), 2729 (3), 2064 (36), 1979 (100), 1946 (13), 1915 (13), 1869 (45), 1476 (9), 1454 (3), 1410 (3), 1292 (2), 1275 (7), 1248 (5), 1146 (5), 1111 (3), 1082 (4), 1072 (3), 1061 (2), 951 (2), 872 (6), 831 (5), 729 (6), 548 (4), 532 (3), 455 (6), 438 (22), 407 (2), 475 (10), 376 (4), 289 (5), 280 (5), 255 (3), 235 (3), 201 (4), 114 (23), 93 (39).

Tabelle 5-23: Massenspektrometrische Daten von $[\text{18C6K}][\text{W}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}(\text{CO})_5]^{-}$ ^a.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
883	2	$[\text{W}_2\text{P}_2(\text{CF}_3)_3\text{CF}_2(\text{CO})_7]^{-}$
744	4	$[\text{W}_2\text{P}_2(\text{CF}_3)_3\text{CF}_2(\text{CO})_2]^{-}$
493	10	$[\text{WP}(\text{CF}_3)_2(\text{CO})_5]^{-}$
465	36	$[\text{WP}(\text{CF}_3)_2(\text{CO})_4]^{-}$
437	16	$[\text{WP}(\text{CF}_3)_2(\text{CO})_3]^{-}$
409	100	$[\text{WP}(\text{CF}_3)_2(\text{CO})_2]^{-}$
381	13	$[\text{WP}(\text{CF}_3)_2(\text{CO})]^{-}$
353	18	$[\text{WP}(\text{CF}_3)_2]^{-}$
315	16	$[\text{WF}(\text{CO})_4]^{-}$
287	20	$[\text{WF}(\text{CO})_3]^{-}$

^a neg. ESI.

5.1.4.3. Umsetzung von 18-Krone-6-kaliumpentacarbonylbis(trifluormethyl)-phosphanidowolframat mit Ethyltosylat

Eine Lösung von $[18C6K][W(CO)_5\{P(CF_3)_2\}]$ in $CHCl_3$ wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit Ethyltosylat versetzt. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Das Produkt wird durch Umkondensation bei Raumtemperatur gereinigt. Es wird ein farbloses, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch reines Öl erhalten.

Tabelle 5-24: NMR-spektroskopische Daten von $[W(CO)_5P(CH_2CH_3)(CF_3)_2]$.

Kern	δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
$^{19}\text{F}^a$	-60,0	d (d,d)	$^2J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 70$ $^3J(^{19}\text{F}-^{183}\text{W}) = 21,8$	$[W(CO)_5P(CH_2CH_3)(CF_3)_2]$
$^{31}\text{P}^b$	15,0	sept (d,sept)	$^2J(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 70$ $^1J(^{31}\text{P}-^{183}\text{W}) = 267$ $^3J(^{31}\text{P}-^1\text{H}) = 20$ $^2J(^{31}\text{P}-^1\text{H}) = 8$	$[W(CO)_5P(CH_2CH_3)(CF_3)_2]$

^a CH_2Cl_2 , RT.

^b $CHCl_3$, RT.

Tabelle 5 - 25: Massenspektrometrische Daten von $[W(CO)_5P(CH_2CH_3)(CF_3)_2]$.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
522	100	$[W(CO)_5P(CH_2CH_3)(CF_3)_2]^+$
494	23	$[W(CO)_4P(CH_2CH_3)(CF_3)_2]^+$
453	8	$[W(CO)_5P(CH_2CH_3)(CF_3)]^+$
438	32	$[W(CO)_2P(CH_2CH_3)(CF_3)_2]^+$
410	24	$[W(CO)P(CH_2CH_3)(CF_3)_2]^+$
382	44	$[WP(CH_2CH_3)(CF_3)_2]^+$

5.1.5.0. Stabilisierung des Bis(trifluormethyl)phosphanid-Ions in Gegenwart schwacher Lewis-Säuren

5.1.5.1. Kaliumbis(trifluormethyl)phosphanyldithioformiat

In einem Schlenkrohr werden 0,31 g (4,73 mmol) KCN vorgelegt. Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden zunächst ca. 50 ml THF und anschließend 0,59 g (7,75 mmol) CS_2 aufkondensiert. Danach werden bei $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1,28 g (7,53 mmol) $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ aufkondensiert. Die Reaktionsmischung wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ca. 1 Stunde gerührt. Dabei färbt sie sich orangerot. Anschließend wird im Vakuum getrocknet. Es verbleibt ein rotes Öl, das mehrmals mit Pentan aufgerührt wird, bis ein ein rotoranger, an Luft zerfließender Feststoff resultiert. Aufgrund der stark hygroskopischen Eigenschaft wurde keine Schmelzpunktbestimmung vorgenommen.

Ausbeute: 1,31 g (4,61 mmol, 97 % bezogen auf KCN).

Elementaranalyse (berechnet): C 13,3 (12,7).

Tabelle 5-26: NMR-spektroskopische Daten von $\text{K}[\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CS}_2]$.

Kern	δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
$^{19}\text{F}^{\text{a}}$	-54,5	d	$^2\text{J}(\text{^{19}F-^{31}P}) = 47$	$\text{K}[\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CS}_2]$
$^{31}\text{P}^{\text{a}}$	8,9	sept	$^2\text{J}(\text{^{19}F-^{31}P}) = 47$	$\text{K}[\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CS}_2]$
$^{13}\text{C}^{\text{b}}$	128,2	q,d,q	$^1\text{J}(\text{^{13}C-^{19}F}) = 322$	$\text{K}[\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CS}_2]$
			$^1\text{J}(\text{^{13}C-^{31}P}) = 46$	
			$^3\text{J}(\text{^{13}C-^{19}F}) = 5$	
			$^1\text{J}(\text{^{13}C-^{31}P}) = 41$	
	239,9	d,sept	$^3\text{J}(\text{^{13}C-^{19}F}) = 2$	$\text{K}[\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CS}_2]$

^a Aceton, $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$.

^b Aceton- d_6 , $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$.

IR und Raman siehe Tabelle 2-14. Das Raman-Spektrum zeigt zusätzlich ein schwaches Signal bei 2077 cm^{-1} , welches Cyanid zugeordnet wurde.

5.1.5.2. 18-Krone-6-kaliumbis(trifluormethyl)phosphanyldithioformiat

In einem Schlenkrohr werden 0,75 g (1,58 mmol) $[18C6K][P(CF_3)_2]$ vorgelegt. Darauf werden bei -78 °C zunächst ca. 20 ml Aceton und anschließend 0,52 g (6,82 mmol) CS_2 kondensiert. Dabei verfärbt sich die klare Lösung von gelb nach dunkel orangerot. Die Lösung wird 30 min. bei -78 °C gerührt und anschließend im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Es verbleibt ein gelboranger Feststoff.

Ausbeute: 0,87 g (1,58 mmol, 100% bezogen auf $[18C6K][P(CF_3)_2]$).

Zersetzungspunkt: 320 °C .

Elementaranalyse (berechnet): K 7,59 (7,13); S 11,73 (11,69); P 5,23 (5,65); F 20,27 (20,78); C 33,27 (32,84); H 5,03 (4,41).

Tabelle 5-27: NMR-spektroskopische Daten von $[18C6K][P(CF_3)_2(CS_2)]$.

Kern	δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
$^{19}F^a$	-54,6	d	$^2J(^{19}F-^{31}P) = 46$	$[18C6K][P(CF_3)_2(CS_2)]$
$^{31}P^a$	8,2	sept	$^2J(^{19}F-^{31}P) = 46$	$[18C6K][P(CF_3)_2(CS_2)]$
$^{13}C^b$	128,2	q,d,q	$^1J(^{13}C-^{19}F) = 323$	$[18C6K][P(CF_3)_2(CS_2)]$
			$^1J(^{13}C-^{31}P) = 48$	
			$^3J(^{13}C-^{19}F) = 5$	
			$^1J(^{13}C-^{31}P) = 41$	
	239,9	d,sept	$^3J(^{13}C-^{19}F) = 2$	$[18C6K][P(CF_3)_2(CS_2)]$

^a Aceton, -30 °C .

^b Aceton- d_6 , -30 °C .

IR [cm^{-1}] Intensität: 2951 m, 2905 s, 2829 w, 2799 vw, 2748 vw, 2715 vw, 2692 vw, 1474 m, 1456 w, 1434 vw, 1353 s, 1327 vw, 1286 w, 1251 m, 1211 m, 1239 sh, 1176 vs, 1136 vs, 1107 vs, 1058 sh, 1038 s, 1001 w, 962 s, 839 m, 740 br, 565 vw, 553 w, 536 vw, 527 w, 504 w, 482 w, 443 m, 411 w.

Raman [cm^{-1}] (Intensität): 2950 (14), 2913 (90), 2891 (100), 2846 (89), 2811 (46), 2788 (10), 2752 (6), 2730 (8), 2702 (7), 2683 (5), 1473 (53), 1455 (4), 1410 (9), 1274 (38), 1247 (25), 1137

(16), 1108 (8), 1080 (13), 1038 (9), 868 (36), 850 (36), 829 (21), 736 (18), 720 (4), 564 (6), 548 (19), 533 (sh), 504 (15), 483 (8), 443 (3), 412 (12), 364 (sh), 351 (10), 282 (21), 271 (sh), 238 (19) (3), 179 (18).

5.1.5.3. 18-Krone-6-kaliumdecacarbonyl-1k⁵C,2k⁵C-m-[bis(trifluormethyl)-phosphanyldithioformiato-1k¹P:2k¹S]diwolframmat

Auf eine bei -196 °C eingefrorene Lösung von 2,00 g (4,23 mmol) $[18C6K][P(CF_3)_2]$ in 20 ml Aceton werden 0,56 g (7,36 mmol) CS_2 kondensiert. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Bei -78 °C wird eine Lösung von 2,80 g (7,96 mmol) $W(CO)_6$ in 250 ml THF, die 3,5 Stunden mit einer Hg-Mitteldrucklampe belichtet wurde, zugegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend im Vakuum getrocknet. Es bleibt ein dunkelrotes, fast schwarzes Öl zurück, welches in ca. 50 ml Diethylether aufgenommen wird. Durch die Zugabe von Hexan wird ein dunkelroter Feststoff gefällt, der nochmals aus Diethylether/Hexan umgefällt und abschließend im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 3,203 g (verunreinigt mit $[18C6K][W\{P(CF_3)_2\}(CO)_5]$ und $[18C6K][\{W(CO)_5\}_2P(CF_3)_2CS_2]$).

Elementaranalyse (berechnet): S 6,5 (5,4); P 2,8 (2,6); F 11,7 (9,5); C 26,9 (25,1); H 2,7 (2,0).

Tabelle 5-28: NMR-spektroskopische Daten von $[18C6K][\{W(CO)_5\}_2P(CF_3)_2CS_2]^a$.

Kern	δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	rel. Int.	Zuordnung
¹⁹ F	-56,4	d	² J(¹⁹ F- ³¹ P) = 55	100	$[\{W(CO)_5\}_2P(CF_3)_2CS_2]^-$
	-42,2	d	² J(¹⁹ F- ³¹ P) = 52	12	$[W\{P(CF_3)_2\}(CO)_5]^-$
	-51,2	d	² J(¹⁹ F- ³¹ P) = 47	9	$[\{W(CO)_5\}_2P(CF_3)_2CS_2]^-$
³¹ P	61,0	sept (d,sept)	² J(¹⁹ F- ³¹ P) = 54 ¹ J(³¹ P- ¹⁸³ W) = 266	100	$[\{W(CO)_5\}_2P(CF_3)_2CS_2]^-$
	15,5	sept	² J(¹⁹ F- ³¹ P) = 54	31	$[W\{P(CF_3)_2\}(CO)_5]^-$
	27,9	sept (d,sept)	² J(¹⁹ F- ³¹ P) = 49 ¹ J(³¹ P- ¹⁸³ W) = 174	30	$[\{W(CO)_5\}_2P(CF_3)_2CS_2]^-$

^a Aceton, RT.

Kristallisation und Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse siehe S.45 f.

IR [cm^{-1}] Intensität: 2916 w, 2829 vw, 2083 m, 2062 s, 1998 m, 1958 vs, 1940 vs, 1921 vs, 1886 s, 1849 m, 1637 w, 1473 w, 1454 w, 1352 m, 1286 w, 1250 w, 1180 m, 1138 m, 1109 s, 1041 w, 964 m, 837 w, 592 m, 574 m, 565 m, 497 w, 470 w.

5.1.5.4. [18C6K][P(CF₃)₂{C(S)NC₆H₅}]

In einem Schlenkrohr werden 0,45 g (0,96 mmol) [18C6K][P(CF₃)₂] vorgelegt. Darauf werden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ca. 20 ml Aceton kondensiert. Die Lösung wird bei $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingefroren, und es werden 0,3 ml (2,74 mmol) C₆H₅NCS zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 1 Stunde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend im Vakuum getrocknet. Auf das zurückgebliebene gelbe Öl wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ Diethylether kondensiert und die Mischung wird kräftig gerührt. Es fällt ein gelblicher Niederschlag aus, der zweimal mit Diethylether gewaschen und abschließend im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 0,46 g (0,76 mmol, 79 % bezogen auf [18C6K][P(CF₃)₂]).

Elementaranalyse (berechnet): N 2,5 (2,3); C 41,2 (41,5); H 4,9 (4,8).

Tabelle 5-29: NMR-spektroskopische Daten von [18C6K][P(CF₃)₂{C(S)NC₆H₅}]^a.

Kern	δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
¹⁹ F	-52,5	d	² J(¹⁹ F- ³¹ P) = 46	[18C6K][P(CF ₃) ₂ {C(S)NC ₆ H ₅ }]
³¹ P	-16,6	sept	² J(¹⁹ F- ³¹ P) = 46	[18C6K][P(CF ₃) ₂ {C(S)NC ₆ H ₅ }]
¹ H	3,6	s		[18C6K][P(CF ₃) ₂ {C(S)NC ₆ H ₅ }]
¹³ C	70,4	s		[18C6K][P(CF ₃) ₂ {C(S)NC ₆ H ₅ }]

^a Aceton, $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$.

IR [cm^{-1}] Intensität: 2903 s, 2829 m, 2750 w, 2048 m, 1836 m, 1757 m, 1593 m, 1496 s, 1473 s, 1456 s, 1354 s, 1327 m, 1286 s, 1250 s, 1238 s, 1211 m, 1174 s, 1109 vs, 962 s, 839 m, 763 m, 696 w, 603 w, 571 w.

5.1.5.5. 2-Bis(trifluormethyl)phosphanyl-2-bis(trifluormethyl)phosphinityl-propan

In einem Schlenkrohr werden 0,17 g (0,51 mmol) [18C6K]CN vorgelegt. Darauf werden bei $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ zunächst 0,38 g (6,54 mmol) Aceton und danach 2,54 g (7,51 mmol) Tetrakis(trifluormethyl)diphosphan kondensiert. Die Reaktionsmischung wird gerührt, bis sie sich auf Raumtemperatur erwärmt hat. Das Produkt wird durch mehrmalige fraktionierte Kondensation gereinigt und bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ in einer Kühlfalle aufgefangen. Es wird eine klare, farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 1,97 g (4,97 mmol, 76 % bezogen auf Aceton).

Tabelle 5-30: NMR-spektroskopische Daten von $(\text{CF}_3)_2\text{PC}(\text{CH}_3)_2\text{OP}(\text{CF}_3)_2$ ^a.

Kern	δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
¹⁹ F	-49,15	d	$^2\text{J}(\text{}^{19}\text{F}-\text{}^{31}\text{P}) = 73$	$(\text{CF}_3)_2\text{PC}(\text{CH}_3)_2\text{OP}(\text{CF}_3)_2$
	-63,9	d	$^2\text{J}(\text{}^{19}\text{F}-\text{}^{31}\text{P}) = 87$	$(\text{CF}_3)_2\text{PC}(\text{CH}_3)_2\text{OP}(\text{CF}_3)_2$
³¹ P	79,2	sept	$^2\text{J}(\text{}^{19}\text{F}-\text{}^{31}\text{P}) = 87$	$(\text{CF}_3)_2\text{PC}(\text{CH}_3)_2\text{OP}(\text{CF}_3)_2$
	23,3	sept,sept,d	$^2\text{J}(\text{}^{19}\text{F}-\text{}^{31}\text{P}) = 73$	$(\text{CF}_3)_2\text{PC}(\text{CH}_3)_2\text{OP}(\text{CF}_3)_2$
			$^1\text{J}(\text{}^{31}\text{P}-\text{}^1\text{H}) = 14$	
			$^2\text{J}(\text{}^{31}\text{P}-\text{}^{31}\text{P}) = 5$	

^a Aceton, RT.

Tabelle 5 - 31: Massenspektrometrische Daten von $(\text{CF}_3)_2\text{PC}(\text{CH}_3)_2\text{OP}(\text{CF}_3)_2$.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
396	58	$(\text{CF}_3)_2\text{PC}(\text{CH}_3)_2\text{OP}(\text{CF}_3)_2^+$
227	95	$(\text{CF}_3)_2\text{PC}(\text{CH}_3)_2\text{O}^+$
211	100	$(\text{CF}_3)_2\text{PC}(\text{CH}_3)_2^+$
170	24	$(\text{CF}_3)_2\text{PH}^+$
98	40	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CF}^+$
83	45	CH_2CF_3^+
69	12	CF_3^+
58	36	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}^+$
43	38	CH_3CO^+

5.1.5.6. Dichloro[2-bis(trifluormethyl)phosphanyl-2-bis(trifluormethyl)phosphinitylpropan]platin

1,19 g (3,00 mmol) $(\text{CF}_3)_2\text{PC}(\text{CH}_3)_2\text{OP}(\text{CF}_3)_2$ werden in ca. 2 ml CH_2Cl_2 gelöst. Dazu werden 0,70 g (2,63 mmol) PtCl_2 gegeben. Die Suspension wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die überstehende Lösung abpipettiert und dann im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Es bleibt ein bräunlicher Feststoff zurück (NMR-spektroskopisch rein).

Ausbeute: 1,73 g (2,61 mmol, 99 % bezogen auf PtCl_2).

Tabelle 5-32: NMR-spektroskopische Daten von $[\text{PtCl}_2\{(\text{CF}_3)_2\text{PC}(\text{CH}_3)_2\text{OP}(\text{CF}_3)_2\}]$.

Kern	δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
$^{19}\text{F}^{\text{a}}$	-50,5	d (d,d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 87$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 39$	$[\text{PtCl}_2\{(\text{CF}_3)_2\text{PC}(\text{CH}_3)_2\text{OP}(\text{CF}_3)_2\}]$
	-60,9	d (d,d)	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 109$ $^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{195}\text{Pt}) = 35$	$[\text{PtCl}_2\{(\text{CF}_3)_2\text{PC}(\text{CH}_3)_2\text{OP}(\text{CF}_3)_2\}]$
$^{31}\text{P}^{\text{a,c}}$	105,7	sept,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 109$ $^2\text{J}(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 15$	$[\text{PtCl}_2\{(\text{CF}_3)_2\text{PC}(\text{CH}_3)_2\text{OP}(\text{CF}_3)_2\}]$
		(d,sept,d)	$^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 3653$	
	80,2	sept,d	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{31}\text{P}) = 87$ $^2\text{J}(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 15$	$[\text{PtCl}_2\{(\text{CF}_3)_2\text{PC}(\text{CH}_3)_2\text{OP}(\text{CF}_3)_2\}]$
		(d,sept,d)	$^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 3496$	
$^1\text{H}^{\text{b}}$	1,9	d	$^3\text{J}(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 13$	$[\text{PtCl}_2\{(\text{CF}_3)_2\text{PC}(\text{CH}_3)_2\text{OP}(\text{CF}_3)_2\}]$
$^{13}\text{C}^{\text{b}}$	25,1	breit		$[\text{PtCl}_2\{(\text{CF}_3)_2\text{PC}(\text{CH}_3)_2\text{OP}(\text{CF}_3)_2\}]$

^a Aceton, RT.

^b CDCl_3 , RT.

¹H entkoppelt.

Tabelle 5-33: Massenspektrometrische Daten von $[\text{PtCl}_2\{(\text{CF}_3)_2\text{PC}(\text{CH}_3)_2\text{OP}(\text{CF}_3)_2\}]$.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
662	100	$\text{PtCl}_2(\text{CF}_3)_2\text{PC}(\text{CH}_3)_2\text{OP}(\text{CF}_3)_2^+$
627	50	$\text{PtCl}(\text{CF}_3)_2\text{PC}(\text{CH}_3)_2\text{OP}(\text{CF}_3)_2^+$
604	4	$\text{PtCl}_2(\text{CF}_3)_2\text{PP}(\text{CF}_3)_2^+$
590	18	$\text{Pt}(\text{CF}_3)_2\text{PC}(\text{CH}_3)_2\text{OP}(\text{CF}_3)_2^+$
535	6	$\text{PtCl}_2(\text{CF}_3)_2\text{PP}(\text{CF}_3)^+$
458	25	$\text{PtCl}(\text{CF}_3)_2\text{PC}(\text{CH}_3)_2\text{O}^+$
440	7	$\text{PtCl}_2\text{CH}_3\text{COP}_2\text{CF}_3^+$
404	11	$\text{PtCl}_2\text{CH}_3\text{COPCF}_3^+$
331	26	PtHOPCF_3^+
314	12	$\text{PtCH}_3\text{CP}(\text{CF})_2$
69	14	CF_3^+
43	46	CH_3CO^+

5.2.0.0. Chirale, zweizählige Bis(trifluormethyl)phosphan-Liganden

5.2.1.0. 1,4-Dideoxy-1,4-bis[bis(trifluormethyl)phosphanyl]-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol

4,84 g (10,24 mmol) [18C6K][P(CF₃)₂] werden bei –78 °C in ca. 50 ml Aceton gelöst. Bei dieser Temperatur werden 0,95 g (2,49 mmol) in 20 ml Aceton gelöstes 1,4-Dideoxy-1,4-diiodo-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol zugegeben. Diese Reaktionsmischung wird 3 Tage bei –23 °C gerührt und anschließend im Vakuum getrocknet. Der Rückstand wird mit 250 ml Hexan extrahiert, filtriert, und das Filtrat wird im Vakuum getrocknet. Der ölige Rückstand wird in ca. 20 ml Aceton gelöst, und es wird ein großer Überschuss einer konzentrierten NaI-Lösung in Aceton dazugegeben. Diese Lösung wird kurz gerührt und dann im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird mit Hexan extrahiert. Die Hexanlösung wird filtriert und abschließend im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Es bleibt ein farbloses Öl zurück.

Ausbeute: 0,61 g (1,31 mmol, 53 % bezogen auf 1,4-Dideoxy-1,4-diiodo-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol).

Elementaranalyse (berechnet): C 26,9 (28,3); 2,7 (2,6).

Tabelle 5-34: NMR-spektroskopische Daten von $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2(\text{CH})_2(\text{CH}_2)_2(\text{P}(\text{CF}_3)_2)_2$ ^a.

Kern	δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
¹⁹ F	-54,2	d	² J(¹⁹ F- ³¹ P) = 69	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2(\text{CH})_2(\text{CH}_2)_2(\text{P}(\text{CF}_3)_2)_2$
³¹ P	0,2	sept	² J(¹⁹ F- ³¹ P) = 69	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2(\text{CH})_2(\text{CH}_2)_2(\text{P}(\text{CF}_3)_2)_2$
¹ H	1,6	s		$(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2(\text{CH})_2(\text{CH}_2)_2(\text{P}(\text{CF}_3)_2)_2$
	2,6-3,1	m		$(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2(\text{CH})_2(\text{CH}_2)_2(\text{P}(\text{CF}_3)_2)_2$
	4,5	m		$(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2(\text{CH})_2(\text{CH}_2)_2(\text{P}(\text{CF}_3)_2)_2$
¹³ C	22,8	d,sept	¹ J(¹³ C- ³¹ P) = 14 ³ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 3	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2(\text{CH})_2(\text{CH}_2)_2(\text{P}(\text{CF}_3)_2)_2$
	26,9	s		$(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2(\text{CH})_2(\text{CH}_2)_2(\text{P}(\text{CF}_3)_2)_2$
	77,9	t	³ J(¹³ C- ³¹ P) = 11	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2(\text{CH})_2(\text{CH}_2)_2(\text{P}(\text{CF}_3)_2)_2$
	129,7	q,d,q	¹ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 318 ¹ J(¹³ C- ³¹ P) = 24 ³ J(¹³ C- ¹⁹ F) = 6	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2(\text{CH})_2(\text{CH}_2)_2(\text{P}(\text{CF}_3)_2)_2$

^a Aceton-d₆, RT.Tabelle 5-35: Massenspektrometrische Daten von $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2(\text{CH})_2(\text{CH}_2)_2(\text{P}(\text{CF}_3)_2)_2$.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
451	100	$\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{CH})_2(\text{CH}_2)_2(\text{P}(\text{CF}_3)_2)_2^+$
409	35	$\text{OCH}(\text{CH}_2)_3(\text{P}(\text{CF}_3)_2)_2^+$
397	50	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2(\text{CH})_2(\text{CH}_2)_2\text{PCF}_3\text{P}(\text{CF}_3)_2^+$
391	16	$\text{CCH}(\text{CH}_2)_2(\text{P}(\text{CF}_3)_2)_2^+$
339	25	$\text{O}(\text{CH})_2(\text{CH}_2)_2\text{PCF}_3\text{P}(\text{CF}_3)_2^+$
297	8	$\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{CH})_2(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CF}_3)_2^+$
222	13	$\text{OCHCH}_2\text{CH}_3\text{PCF}_2\text{CF}_3^+$
85	42	$\text{O}_2(\text{CH})_3\text{CH}_2^+$
59	8	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}^+$
43	22	CH_3CO^+

5.2.2.0. Tetracarbonyl{1,4-dideoxy-1,4-bis[bis(trifluormethyl)phosphanyl]-2,3-O-isopropyliden-L-threitol}molybdän

0,24 g (0,51 mmol) 1,4-Dideoxy-1,4-bis[bis(trifluormethyl)phosphanyl]-2,3-O-isopropyliden-L-threitol werden in 20 ml CH₂Cl₂ gelöst. Dann wird die Lösung auf -78 °C abgekühlt, und es werden langsam 0,14 g (0,47 mmol) in ca. 20 ml CH₂Cl₂ gelöstes (CO)₄MoNBD zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 5 Tage bei 0 °C gerührt und anschließend im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in Pentan aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Es bleibt ein hellgelber Feststoff zurück (¹⁹F- und ³¹P-NMR-spektroskopisch rein).

Kristallisation und Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse siehe S. 53 f.

Ausbeute: 0,16 g (verunreinigt mit (CO)₄MoNBD).

Tabelle 5-36: NMR-Daten von [Mo(CO)₄{(CH₃)₂CO₂(CH)₂(CH₂)₂(P(CF₃)₂)₂}]^a.

Kern	δ	Aufspaltung	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
¹⁹ F	-59,1	m		[Mo(CO) ₄ {(CH ₃) ₂ CO ₂ (CH) ₂ (CH ₂) ₂ (P(CF ₃) ₂) ₂ }]
	-61,5	m		
³¹ P	79,2	sept	² J(¹⁹ F- ³¹ P) = 73	[Mo(CO) ₄ {(CH ₃) ₂ CO ₂ (CH) ₂ (CH ₂) ₂ (P(CF ₃) ₂) ₂ }]

^a CDCl₃, -35 °C.

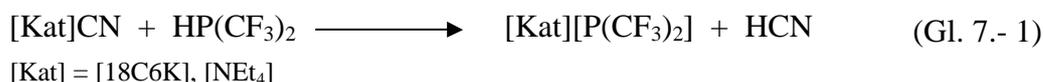
Tabelle 5-37: Massenspektr. Daten von $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2(\text{CH})_2(\text{CH}_2)_2(\text{P}(\text{CF}_3)_2)_2\}]$.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
674	100	$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2(\text{CH})_2(\text{CH}_2)_2(\text{P}(\text{CF}_3)_2)_2^+$
659	35	$\text{Mo}(\text{CO})_4\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{CH})_2(\text{CH}_2)_2(\text{P}(\text{CF}_3)_2)_2^+$
646	32	$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2(\text{CH})_2(\text{CH}_2)_2(\text{P}(\text{CF}_3)_2)_2^+$
618	10	$\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2(\text{CH})_2(\text{CH}_2)_2(\text{P}(\text{CF}_3)_2)_2^+$
577	24	$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2(\text{CH})_2(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CF}_3)\text{P}(\text{CF}_3)_2^+$
560	5	$\text{MoCOCO}_2(\text{CH})_2(\text{CH}_2)_2(\text{P}(\text{CF}_3)_2)_2^+$
532	34	$\text{MoCO}_2(\text{CH})_2(\text{CH}_2)_2(\text{P}(\text{CF}_3)_2)_2^+$
412	31	$\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2(\text{CH})_2(\text{CH}_2)_2\text{P}_2\text{CF}_3^+$
383	57	$\text{MoCO}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2(\text{CH})_2(\text{CH}_2)_2\text{P}_2\text{CF}_3^+$
355	65	$\text{Mo}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2(\text{CH})_2(\text{CH}_2)_2\text{P}_2\text{CF}_3^+$
302	10	$\text{MoNBD}(\text{CO})_4^+$
274	6	$\text{MoNBD}(\text{CO})_3^+$
246	7	$\text{MoNBD}(\text{CO})_2^+$
218	5	MoNBDCO^+
190	23	MoNBD^+

6.0.0.0. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese eines chiralen, zweizähligen Bis(trifluormethyl)phosphan-Liganden durch S_N2 -Reaktion von chiralen Ditosylaten mit einem Bis(trifluormethyl)phosphanid-Übertragungsreagenz. Dazu war es zunächst notwendig, ein präparativ nutzbares Synthon für das Bis(trifluormethyl)phosphanid-Anion herzustellen.

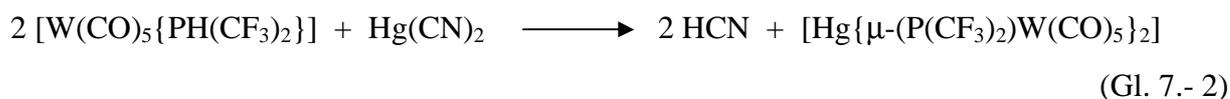
Durch die Verwendung der wenig fluorophilen Kationen $[18C6K]^+$ und $[NEt_4]^+$ konnten erstmalig die Bis(trifluormethyl)phosphanid-Salze, $[18C6K][P(CF_3)_2]$ und $[NEt_4][P(CF_3)_2]$, hergestellt und in quantitativen Ausbeuten isoliert werden. Die Synthese erfolgte durch die Reaktion von $HP(CF_3)_2$ mit den entsprechenden Cyanid-Salzen.



Durch die Reaktion von $[NEt_4][P(CF_3)_2]$ mit 1,2-Ditosylethan, bei der $(CF_3)_2PC_2H_4P(CF_3)_2$ gebildet wird, konnte gezeigt werden, dass die Nukleophilie des $[P(CF_3)_2]^-$ -Anions für eine S_N2 -Reaktion mit Ditosylaten ausreichend ist. Lösungen der Bis(trifluormethyl)phosphanid-Salze in CH_2Cl_2 und THF sind jedoch nur bis ca. $-30\text{ }^\circ\text{C}$ thermisch stabil.

Als weiteres potentiell bis(trifluormethyl)phosphanid-Übertragungsreagenz wurde die Quecksilber-Verbindung synthetisiert. $Hg[P(CF_3)_2]_2$ ist stabiler als die nicht fluorierten Organylphosphanido-Verbindungen. Allerdings zerfällt es bei Raumtemperatur langsam unter Bildung von Tetrakis(trifluormethyl)diphosphan, $(CF_3)_2PP(CF_3)_2$, und elementarem Quecksilber, wodurch es für einen präparativen Einsatz nur wenig geeignet erscheint. Eine Möglichkeit Phosphanidoquecksilber-Verbindungen zu stabilisieren, besteht in der Koordination der Phosphoratome an Übergangsmetallcarbonyle.

Durch die Reaktion von $Hg(CN)_2$ mit $[W(CO)_5\{PH(CF_3)_2\}]$ konnte das thermisch wesentlich stabilere $[Hg\{\mu-(P(CF_3)_2)W(CO)_5\}_2]$ hergestellt und eindeutig charakterisiert werden.

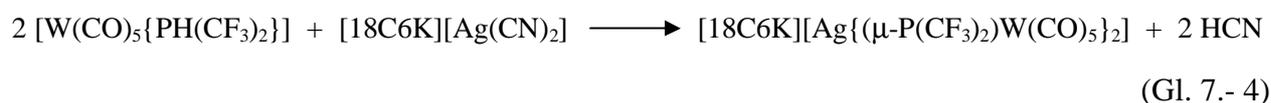


Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass die Stabilität von $\text{Hg}[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$ mit zunehmender Donatorstärke des verwendeten Lösungsmittels ansteigt. Diese Erkenntnisse waren der Ausgangspunkt für die Überlegung, $\text{Hg}[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$ durch Donator-Liganden zu stabilisieren. Die Verbindungen $[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{dppe})]$ und $[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{Me}_3\text{P})_2]$ konnten durch Reaktion von $[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{dppe})]$ bzw. $[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{Me}_3\text{P})_2]$ mit $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ synthetisiert werden. Sie stellen die ersten isolierten Komplexe mit zwei terminalen $\text{P}(\text{CF}_3)_2$ -Gruppen dar. $[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{dppe})]$ und $[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{Me}_3\text{P})_2]$ eignen sich, wie es z. B. durch die Reaktion mit EtI zum $\text{EtP}(\text{CF}_3)_2$ verifiziert werden konnte, zur nukleophilen $\text{P}(\text{CF}_3)_2$ -Gruppen-Übertragung. Die Nukleophilie der $\text{P}(\text{CF}_3)_2$ -Gruppen von $[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{dppe})]$ und $[\text{Hg}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{Me}_3\text{P})_2]$ erwies sich aber als nicht ausreichend für die Substitution von Tosylaten, wie es für die geplante Synthese chiraler, zweizähliger Bis(trifluormethyl)phosphan-Liganden notwendig ist.

Eine hohe Stabilität gegenüber Fluorideliminierung bei gleichzeitig hoher Nukleophilie sollten Bis[bis(trifluormethyl)phosphanido]argentate aufweisen. Das 18-Krone-6-kaliumbis[bis(trifluormethyl)phosphanido]argentat, $[18\text{C}6\text{K}][\text{Ag}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}_2]$, konnte durch die Reaktion von $[18\text{C}6\text{K}][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ mit $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ hergestellt werden.



Die eindeutig charakterisierte Verbindung ist in Lösung bei Raumtemperatur stabil. Allerdings erweist sie sich als wenig nukleophil. So konnte keine Reaktion mit Iodethan beobachtet werden. Dieses Verhalten kann durch das Vorliegen von Bis(trifluormethyl)phosphanido-verbrückten Silber-Komplexen erklärt werden. Eine Möglichkeit, solche Assoziationen zu unterdrücken, liegt darin, die freie Valenz am Phosphoratom zu blockieren. Dazu wurde $[18\text{C}6\text{K}][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ mit $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{PH}(\text{CF}_3)_2\}]$ zur Reaktion gebracht.

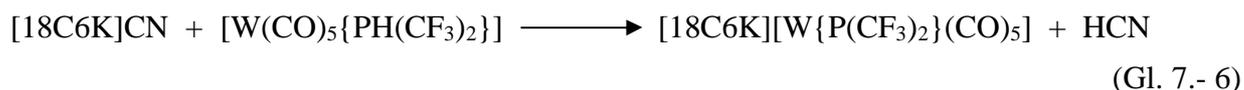


Es hat sich gezeigt, dass durch die Anbindung an Übergangsmetallcarbonyle nicht nur eine Stabilisierung von Bis(trifluormethyl)phosphan-Verbindungen erreicht wird. Auch der Einfluss auf die elektronische Struktur (und damit auf die Nukleophilie) der Bis(trifluormethyl)phosphan-Einheit ist nur gering. Dies konnte am Beispiel des Bis(trifluormethyl)phosphanid-Ions nachgewiesen werden. Für die Synthese wurde zunächst durch die Reaktion von $[\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}]$

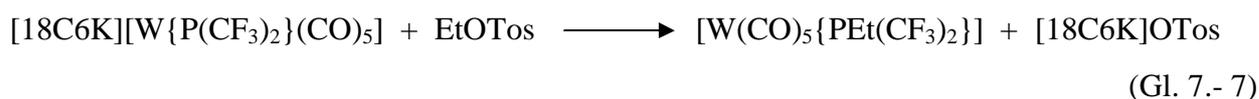
mit $\text{HP}(\text{CF}_3)_2 [\text{W}(\text{CO})_5\{\text{PH}(\text{CF}_3)_2\}]$ hergestellt.



Für die Darstellung von $[\text{18C6K}][\text{W}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}(\text{CO})_5]$ wurde $[\text{18C6K}]\text{CN}$ mit $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{PH}(\text{CF}_3)_2\}]$ zur Reaktion gebracht.

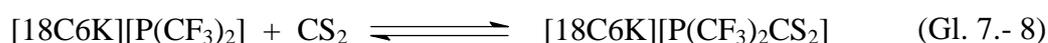


Die unverkennbare Nucleophilie des $[\text{W}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}(\text{CO})_5]^-$ -Anions äußert sich in der Reaktion von $[\text{18C6K}][\text{W}\{\text{P}(\text{CF}_3)_2\}(\text{CO})_5]$ mit Ethyltosylat, bei der glatt $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{PEt}(\text{CF}_3)_2\}]$ gebildet wird.



Für eine präparative Anwendung wäre es besser, das Bis(trifluormethyl)phosphanid-Anion mit einer schwachen Lewis-Säure zu stabilisieren, die nach einer nucleophilen Substitution entweder selbständig vom Substrat absplittet oder leicht zu entfernen ist.

Es konnte beobachtet werden, dass durch die Zugabe von CS_2 zu einer Bis(trifluormethyl)phosphanid-Lösung eine deutliche thermische Stabilisierung auftritt.

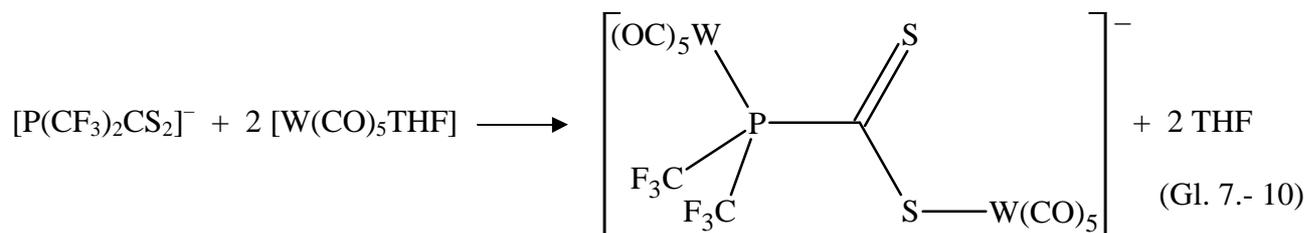


Neben dem $[\text{18C6K}][\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CS}_2]$ konnte in einer Eintopfreaktion auch das äußerst hygroskopische $\text{K}[\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CS}_2]$ hergestellt werden.



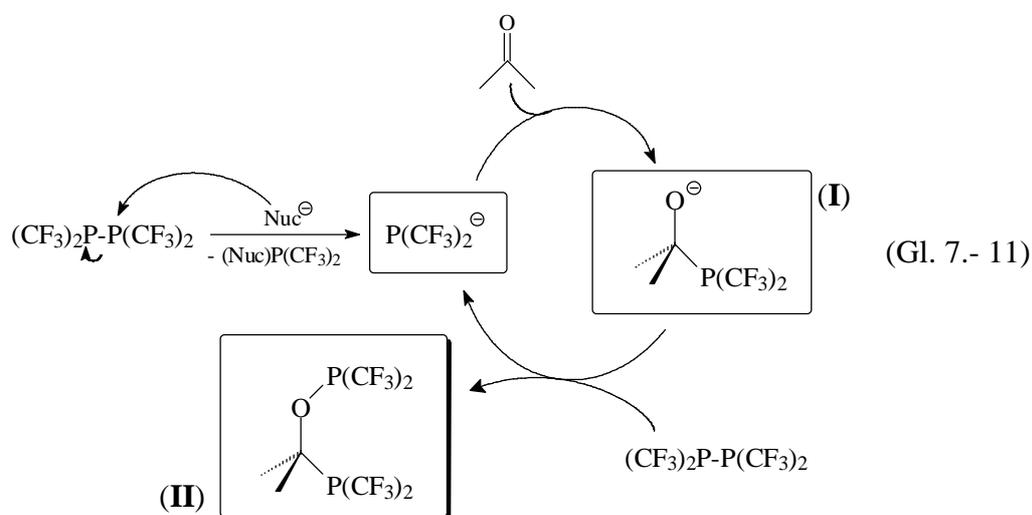
Die Struktur des $[\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CS}_2]^-$ -Ions konnte bislang nicht bestimmt werden. Aber wie bereits gezeigt wurde, werden die strukturellen Parameter einer $\text{P}(\text{CF}_3)_2$ -Einheit nur wenig durch eine Komplexierung mit $\text{W}(\text{CO})_5$ beeinflusst. So konnte durch die Reaktion von $[\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}]$ mit $[\text{18C6K}][\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CS}_2]$ der dimetallische Komplex $[\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2\{\mu\text{-}(\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CS}_2\text{-}1\kappa^1\text{P:}2\kappa^1\text{S})\}]^-$

hergestellt werden.



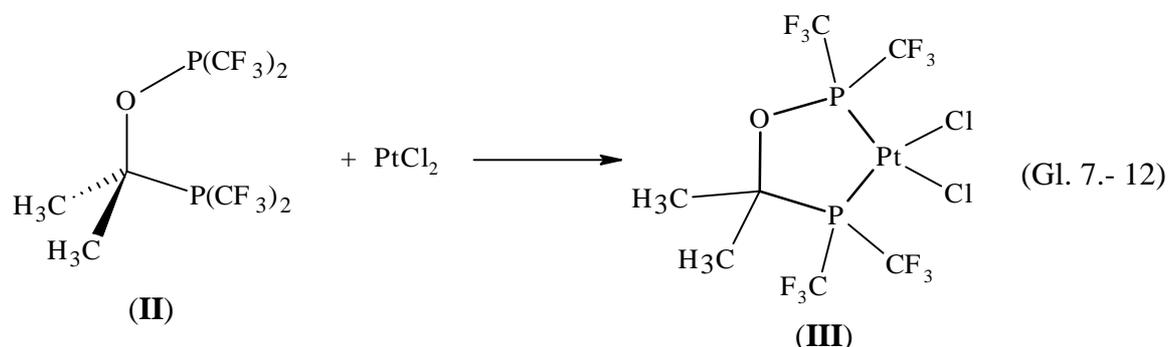
Lösungen der $[\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CS}_2]^-$ -Salze reagieren aufgrund des erwähnten Gleichgewichts (Gl. 7.- 8) als $[\text{P}(\text{CF}_3)_2]^-$ -Quelle. Die Erhöhung der thermischen Stabilität in Lösung durch Zugabe von CS_2 geht allerdings mit einer Erniedrigung der Nucleophilie von $[\text{P}(\text{CF}_3)_2]^-$ einher.

Es hat sich gezeigt, dass die schwache Lewis-Säure Aceton das $[\text{P}(\text{CF}_3)_2]^-$ -Anion nicht nur stabilisiert, sondern auch dessen Nucleophilie nur wenig beeinflusst. Die Stabilisierung kann auf die intermediäre Bildung eines Aceton-Adduktes (**I**) zurückgeführt werden, welches durch die Reaktion von $[\text{18C6K}][\text{P}(\text{CF}_3)_2]$ mit Tetrakis(trifluormethyl)diphosphan, $(\text{CF}_3)_2\text{P}-\text{P}(\text{CF}_3)_2$, auf chemischem Weg nachgewiesen werden konnte.



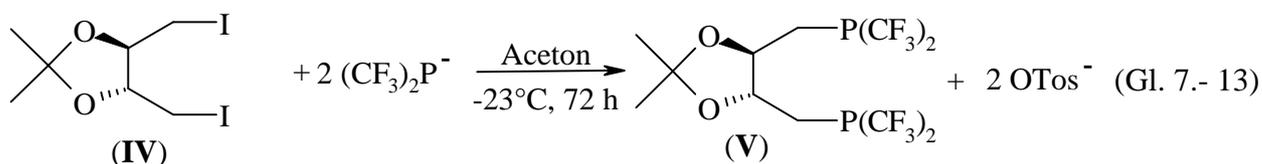
Das neuartige Phosphan-Phosphinit-System (**II**) konnte gezielt durch die Reaktion von Aceton mit $(\text{CF}_3)_2\text{P}-\text{P}(\text{CF}_3)_2$ in Gegenwart nukleophiler Reagenzien synthetisiert und mit einer Ausbeute von 75 % isoliert und vollständig charakterisiert werden.

Die Komplexeigenschaften dieses unsymmetrischen, zweizähligen Phosphor-Liganden konnten durch die Reaktion mit festem Platin(II)chlorid in Dichlormethan demonstriert werden, bei welcher der Platin(II)-Komplex **(III)** gebildet wird.



Die Reaktion chiraler Ditosylate mit dem in Aceton stabilisierten $[\text{P}(\text{CF}_3)_2]^-$ -Ion führte in keinem Experiment zu präparativ verwertbaren Ergebnissen. Aus diesem Grund musste der nächste Schritt auf dem Weg zu einem chiralen, zweizähligen Bis(trifluormethyl)phosphan-Liganden eine Variation der Abgangsgruppe des chiralen Reaktionspartners sein.

Durch die Reaktion von $[\text{18C6K}][\text{P}(\text{CF}_3)_2]^-$ mit 1,4-Dideoxy-1,4-diiodo-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol **(IV)** gelang die erstmalige Synthese eines chiralen, zweizähligen Bis(perfluororganyl)phosphan-Derivates **(V)**.



Inwieweit dieses eine Rolle als Ligand in der asymmetrischen Synthese spielen kann, wird Gegenstand kommender Untersuchungen sein.

7.0.0.0. Literatur

- [1] D. E. C. Corbridge, Phosphorus, An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology (Fourth Edition), Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo (1990), S. 311.
- [2] N. N. Greenwood und A. Earnshaw, Übers. von K. Hückmann, Chemie der Elemente, 1. korrigierter Nachdr. d. 1. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1990), S. 625.
- [3] D. E. C. Corbridge, Phosphorus, An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology (Fourth Edition), Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo (1990), S. 318.
- [4] D. J. Burton und Z.-Y. Yang, *Tetrahedron*, **48** (1992) 189.
- [5] J. Huheey, E. Keiter und R. Keiter, Anorganische Chemie, Prinzipien von Struktur und Reaktivität, 2. neubearb. Aufl., übersetzt und erweitert von R. Steudel, de Gruyter, Berlin; New York (1995), S. 221.
- [6] F. W. Bennett, H. J. Emeléus und R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, (1953) 1565.
- [7] R. N. Haszeldine und B. O. West, *J. Chem. Soc.*, (1956) 3631.
- [8] W. Volbach und I. Ruppert, *Tetrahedron Lett.*, **24** (1983) 5509.
- [9] A. A. Kolomeitsev, M. Görg, U. Dieckbreder, E. Lork und G. V. Rösenthaller, *Phosphorous, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **109-110** (1996) 597.
- [10] M. Görg, G. V. Rösenthaller und A. A. Kolomeitsev, *J. Fluorine Chem.*, **79** (1996) 105.
- [11] R. P. Singh und J. M. Shreeve, *Tetrahedron*, **56** (2000) 7613; P. Panne, D. Naumann und B. Hoge, *J. Fluorine Chem.*, **112** (2001) 283; I. Tworowska, W. Dabkowski und J. Michalski, *Angew. Chem.*, **113** (2001) 2982.
- [12] J. Apel und J. Grobe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **453** (1979) 28.
- [13] J. Apel und J. Grobe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **453** (1979) 53.
- [14] M. F. Ernst und D. M. Roddick, *Inorg. Chem.*, **28** (1989) 1624; I. G. Phillips, R. G. Ball und R. G. Cavell, *Inorg. Chem.*, **27** (1988) 4038.
- [15] A. B. Burg und G. B. Street, *Inorg. Chem.*, **5** (1966) 1532.
- [16] R. Steudel, Chemie der Nichtmetalle, de Gruyter, Berlin; New York (1998), S. 420.
-

- [17] E. P. Kündig, B. Bourdin und G. Bernardinelli, *Angew. Chem.*, **106** (1994) 1931; M. E. Bruin und E. P. Kündig, *Chem. Commun.*, (1998) 2635; E. P. Kündig, C. M. Saudan und G. Bernardinelli, *Angew. Chem.*, **111** (1999) 1298.
- [18] L. Manojlovic-Muir, D. Millington, K. W. Muir und D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 999; I. Macleod, L. Manojlovic-Muir, D. Millington, K. W. Muir, D. W. A. Sharp und R. Walker, *J. Organomet. Chem.*, **97** (1975) C7.
- [19] A. Togni und L. M. Venanzi, *Angew. Chem.*, **106** (1994) 517.
- [20] J. Köttner und G. Greber, *Chem. Ber.*, **113** (1980) 2323.
- [21] I. Tóth und B. E. Hanson, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1** (1990) 895.
- [22] R. Minkwitz und A. Liedtke, *Inorg. Chem.*, **28** (1989) 1627.
- [23] A. B. Burg, *Inorg. Chem.*, **20** (1981) 2739.
- [24] B. Hoge und C. Thösen, *Inorg. Chem.*, **40** (2001) 3113.
- [25] J. Dyer und J. Lee, *J. Chem. Soc. B.* (1970) 409.
- [26] B. Hoge, C. Thösen, T. Herrmann und I. Pantenburg, *Inorg. Chem.*, (2003) im Druck.
- [27] Gaussian 98, Revision A.9, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (1998).
- [28] J. B. Foresman, Æ. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Method*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA (1994).
- [29] A. H. Lowrey, C. George, P. D'Antonio und J. Karle, *J. Mol. Struct.*, **63** (1980) 243.
- [30] H. Oberhammer, W. Gombler und H. Willner, *J. Mol. Struct.*, **70** (1981) 273.
- [31] G. Becker, W. Golla, J. Grobe, K. W. Klinkhammer, D. L. Van, A. H. Maulitz, O. Mundt, H. Oberhammer und M. Sachs, *Inorg. Chem.*, **38** (1999) 1099.
- [32] E. J. Magnusson, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 11.
-

- [33] G.-V. Röschenthaler, O. Shyshkov, A. Kolomeitsev und B. Hoge, *16th Winter Fluorine Conference*, St. Pete Beach, Florida, USA, **Paper 54** (2003).
- [34] H. Bürger, J. Cichon, J. Grobe und R. Demuth, *Spectrochim. Acta*, **29A** (1973) 47.
- [35] K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 3379; W. B. Farnham B. E. Smart, W. J. Middleton, J. C. Calabrese und D. A. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 4565; J. S. Francisco und I. H. William, *Mol. Phys.*, **52** (1984) 743; F. Grein und L. J. Lawlor, *Theor. Chim. Acta*, **63** (1983) 161; K. O. Christe, E. C. Curtis und C. J. Schack, *Spectrochim. Acta*, **31A** (1975) 1035.
- [36] W. Gombler, *Z. Naturforsch.*, **36b** (1981) 535.
- [37] B. Hoge, C. Thösen und I. Pantenburg, *Inorg. Chem.*, **40** (2001) 3084.
- [38] R. Eujen und B. Hoge, *J. Organomet. Chem.*, **503** (1995) C51; M. A. Guerra, T. R. Bierschenk und R. J. Lagow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 1550; H. Lange, D. Naumann, *J. Fluorine Chem.*, **27** (1985) 299.
- [39] W. Malisch, R. Maisch, I. J. Colquhoun und W. McFarlane, *J. Organomet. Chem.*, **220** (1981) C1.
- [40] J. Grobe und R. Haubold, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **534** (1986) 121.
- [41] R. C. Dobbie, M. J. Hopkins und D. Whittaker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 1030.
- [42] J. Grobe und R. Haubold, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **522** (1985) 159.
- [43] J. Grobe und R. Rau, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **414** (1975) 19.
- [44] J. Grobe und R. Rau, *J. Fluorine Chem.*, **11** (1978) 265.
- [45] J. Grobe und R. Demuth, *Angew. Chem.*, **84** (1972) 1153.
- [46] M. Baudler und A. Zarkadas, *Chem. Ber.*, **105** (1972) 3844.
- [47] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton und R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, California, (1987) S. 75 f.
- [48] R. T. Baker, J. F. Whitney und S. S. Wreford, *Organometallics*, **2** (1983) 1049.
- [49] K. A. Malmoud, A. J. Rest, M. Luksza, K. Jörg und W. Malish, *Organometallics*, **3** (1984) 501.
- [50] S. C. Goel, M. Y. Chiang, C. D. Rauscher und W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 160.
- [51] M. A. Matchett, M. Y. Chiang und W. E. Buhro, *Inorg. Chem.*, **33** (1994) 1109.
- [52] J. R. Rogers, T. P. S. Wagner und D. S. Marynick, *Inorg. Chem.*, **33** (1994) 3104.
-

- [53] P. Peringer und J. Eichbichler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 667.
- [54] T. C. Jao, I. Scott und D. Steele; *J. Mol. Spectrosc.*, **92** (1982) 1.
- [55] H. Borrmann, I. Persson, M. Sandström und C. M. V. Stålhandske, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2** (2000) 393.
- [56] B. Wrackmeyer, R. Contreras, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, **24** (1992) 267.
- [57] P. Dehnert, R. Demuth und J. Grobe, *Spectrochimica Acta*, **36 A** (1980) 3.
- [58] Zum Beispiel: L. Manojlovic-Muir, D. Millington, K. W. Muir, D. W. A. Sharp, W. E. Hill, J. V. Quagliano und L. M. Vallarino, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 999; I. MacLeod, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, D. W. A. Sharp und R. Walker, *J. Organomet. Chem.*, **97** (1975) C7.
- [59] S. C. Goel, M.Y. Chiang, D. J. Rauscher und W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 160.
- [60] H. B. Bürgi, E. Fischer, R. W. Kunz, M. Parvez und P. S. Pregosin, *Inorg. Chem.*, **21** (1982) 1246.
- [61] J. Huheey, E. Keiter und R. Keiter, *Anorganische Chemie, Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 2. neubearb. Aufl., übersetzt und erweitert von R. Steudel, de Gruyter, Berlin New York (1995), S. 335 f.
- [62] M. Camalli, F. Caruso und L. Zambonelli, *Acta Cryst.*, **B 38** (1982) 2468.
- [63] J. Eisenmann, D. Fenske und F. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621** (1995) 1681; A. Eichhöfer, J. Eisenmann, D. Fenske und F. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619** (1993) 1360.
- [64] B. Hoge, T. Herrmann, C. Thösen und I. Pantenburg, *Inorg. Chem.*, (2003) im Druck.
- [65] J. Grobe, D. Le Van und W. Meyring, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **586** (1990) 149.
- [66] J. G. Smith und D. T. Thompson, *J. Chem. Soc.*, (1967) 1694.
- [67] K. Huber und G. P. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York (1979).
- [68] R. C. Woods, R. J. Saykally, T. G. Anderson, T. A. Dixon und P. G. Szanto, *J. Chem. Phys.*, **75** (1981) 4256.
- [69] M. E. Jacox, *J. Phys. Chem. Ref. Data. Monogr.*, **No. 3** (1994).
- [70] B. Hoge, C. Thösen, T. Herrmann und I. Pantenburg, *Inorg. Chem.*, **41** (2002) 2260.
- [71] K. Diemert, T. Hahn und W. Kuchen, *Phosphorous, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **60** (1991) 287.
-

-
- [72] B. Hoge und C. Thösen, *Phosphorous, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **177** (2002) 2151.
- [73] S. P. Khanapure, N. Najafi, S. Manna, J.-J. Yang und J. Rokach, *J. Org. Chem.*, **60** (1995) 7548.
- [74] K. Burgess, M. J. Ohlmeyer und K. H. Whitmire, *Organometallics*, **11** (1992) 3588.
- [75] H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, **299** (1986) 169.
- [76] J. P. van Linthoudt, E. V. van den Berghe und G. P. van der Kelen, *Spectrochim. Acta*, **36A** (1980) 315.
- [77] S. Ansari und J. Grobe, *Z. Naturforsch.*, **30 b** (1975) 651.
- [78] A. Schmidpeter, G. Burget, F. Zwaschka und W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **527** (1985) 17.
- [79] Organikum, 16. bearbeitete Aufl., VEB, Berlin (1986), S. 559.
- [80] M. A. Bennett, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1961) 2037.
- [81] A. D. Campbell und P. A. Dawson, *Microchimica Acta*, **I** (1983) 489.
- [82] H. Buss, H. W. Kohlschütter und M. Preiss, *Z. Analyt. Chem.*, **193** (1963) 264.
- [83] Komplexometrische Titrationsen mit Titriplex, E. Merck, Darmstadt, S. 50 f.
-

Erklärung

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; daß sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. D. Naumann betreut worden.

Teilpublikationen:

- B. Hoge und C. Thösen, *Inorg. Chem.*, **40** (2001) 3113.
- B. Hoge, C. Thösen, T. Herrmann und I. Pantenburg, *Inorg. Chem.*, (2003) im Druck.
- B. Hoge, C. Thösen und I. Pantenburg, *Inorg. Chem.*, **40** (2001) 3084.
- B. Hoge, T. Herrmann, C. Thösen und I. Pantenburg, *Inorg. Chem.*, (2003) im Druck.
- B. Hoge, C. Thösen, T. Herrmann und I. Pantenburg, *Inorg. Chem.*, **41** (2002) 2260.
- B. Hoge und C. Thösen, *Phosphorous, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **177** (2002) 2151.

Kurzzusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese eines chiralen, zweizähligen Bis(trifluormethyl)phosphan-Liganden durch S_N2 -Reaktion von chiralen Ditosylaten mit einem Bis(trifluormethyl)phosphanid-Übertragungsreagenz. Dazu war es zunächst notwendig, ein präparativ nutzbares Synthon für das Bis(trifluormethyl)phosphanid-Anion herzustellen. Durch die Reaktion von $HP(CF_3)_2$ mit ionischen Cyaniden konnten die Salze $[18C6K][P(CF_3)_2]$ und $[NEt_4][P(CF_3)_2]$ in quantitativen Ausbeuten synthetisiert werden. Diese neuen Salze wurden mittels Elementaranalyse, multinuklearer NMR-Spektroskopie, Schwingungsspektroskopie, Massenspektrometrie und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. In Lösung weist das $[P(CF_3)_2]^-$ -Anion aufgrund negativer Hyperkonjugation eine niedrige thermische Stabilität auf. Eine deutlich höhere thermische Stabilität zeigen die erstmals in nahezu quantitativen Ausbeuten synthetisierten Verbindungen $[Hg\{P(CF_3)_2\}_2(dppe)]$ und $[Hg\{P(CF_3)_2\}_2(Me_3P)_2]$. Sie reagieren prinzipiell als nukleophile $P(CF_3)_2$ -Gruppen-Überträger, sind für die Substitution von Tosylaten aber zu wenig reaktiv.

Durch die Anbindung an Übergangsmetallcarbonyle konnte eine Stabilisierung des $[P(CF_3)_2]^-$ -Ions bei gleichzeitigem Erhalt der Reaktivität erzielt werden. Der Einfluss von $W(CO)_5$ auf die strukturellen und elektronischen Eigenschaften von $P(CF_3)_2$ -Verbindungen wurde eingehend geklärt. In diesem Zusammenhang konnten die Verbindungen $[W(CO)_5\{PH(CF_3)_2\}]$, $[Hg\{\mu-P(CF_3)_2\}W(CO)_5\}_2]$, $[18C6K][Ag\{\mu-P(CF_3)_2\}W(CO)_5\}_2]$ und $[18C6K][W\{P(CF_3)_2\}(CO)_5]$ synthetisiert und vollständig charakterisiert werden.

Durch Adduktbildung mit schwachen Lewissäuren konnte ebenfalls eine deutliche Erhöhung der thermischen Stabilität des $[P(CF_3)_2]^-$ -Anions erreicht werden. Die daraus resultierende Erniedrigung der Reaktivität konnte durch Variation der verwendeten Lewissäuren ausgeglichen werden. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden die Verbindungen $[18C6K][P(CF_3)_2CS_2]$, $K[P(CF_3)_2CS_2]$, $[18C6K][\{W(CO)_5\}_2\{\mu-(P(CF_3)_2CS_2-1\kappa^1P:2\kappa^1S)\}]$, $(CF_3)_2PC(CH_3)_2OP(CF_3)_2$ und $[PtCl_2\{(CF_3)_2PC(CH_3)_2OP(CF_3)_2\}]$ synthetisiert.

Auf diesen Ergebnissen aufbauend konnte mit 1,4-Dideoxy-1,4-bis[bis(trifluormethyl)phosphanyl]-2,3-*O*-isopropyliden-L-threitol, das erste chirale, zweizählige Bis(trifluormethyl)phosphan-Derivat synthetisiert werden.

Abstract

The synthesis of a chiral, bidentate bis(trifluoromethyl)phosphine ligand by reacting chiral tosylates with a $P(CF_3)_2$ -group transfer reagent in a S_N2 type reaction was the purpose of this work. First of all it was necessary to prepare a $[P(CF_3)_2]^-$ -synthon. The stable compounds $[NEt_4][P(CF_3)_2]$ and $[(18C6)K][P(CF_3)_2]$ were synthesized in quantitative yields by treatment of $HP(CF_3)_2$ with ionic cyanides at low temperature. These novel salts were characterized by multinuclear NMR spectroscopy, elemental analysis, mass spectrometry, vibrational spectroscopy and crystal structure determination. Because of a negative hyperconjugation a decrease of thermal stability in solution is observed for the $[P(CF_3)_2]^-$ -ion. The novel compounds $[Hg\{P(CF_3)_2\}_2(Me_3P)_2]$ and $[Hg\{P(CF_3)_2\}_2(dppe)]$, which have been isolated in almost quantitative yields show an increase of thermal stability. These compounds react as nucleophilic $P(CF_3)_2$ -group transfer reagents, but a substitution of tosylates was not observed.

Coordination of the $[P(CF_3)_2]^-$ -ion to transition metal carbonyls results in an enhanced thermal stability in solution maintaining a distinct nucleophilicity. The influence of $W(CO)_5$ on the structural and electronic properties of $P(CF_3)_2$ compounds has been investigated. Associated with this investigations the compounds $[W(CO)_5\{PH(CF_3)_2\}]$, $[Hg\{\mu-P(CF_3)_2\}W(CO)_5]$, $[18C6K][Ag\{\mu-P(CF_3)_2\}W(CO)_5]$ and $[18C6K][W\{P(CF_3)_2\}(CO)_5]$ have been synthesized and completely characterized.

In presence of a weak Lewis acid an increase of the thermal stability of the $[P(CF_3)_2]^-$ -ion was observed. The resulting decrease in reactivity was equalized by variation of the Lewis acids. In association with these investigations the compounds $[18C6K][P(CF_3)_2CS_2]$, $K[P(CF_3)_2CS_2]$, $[18C6K][\{W(CO)_5\}_2\{\mu-(P(CF_3)_2CS_2-1\kappa^1P:2\kappa^1S)\}]$, $(CF_3)_2PC(CH_3)_2OP(CF_3)_2$ and $[PtCl_2\{(CF_3)_2PC(CH_3)_2OP(CF_3)_2\}]$ have been synthesized.

Finally the first chiral, bidentate bis(trifluoromethyl)phosphine compound, 1,4-Dideoxy-1,4-bis[bis(trifluoromethyl)phosphino]-2,3-*O*-isopropylidene-L-threitol, has been synthesized and characterized.

Lebenslauf

Name: Thösen
Vorname: Christoph
Geburtsdatum: 18.04.1966
Geburtsort: Köln
Familienstand: Ledig
Staatsangehörigkeit: Deutsch

Schule:

08/1972 bis 07/1976	Städt. Gemeinschaftsgrundschule Manderscheider Platz in Köln
08/1976 bis 06/1985	Städt. Gesamtschule Köln Raderthal-Zollstock

Wehrdienst:

07/1985 bis 09/1986	3. Pz. Gren. Batallion 173 in Hamburg
---------------------	---------------------------------------

Studium:

10/1986 bis 06/2000	Diplomstudium Chemie an der Universität zu Köln Diplomarbeit bei Prof. Dr. D. Naumann
01/2000 bis 07/2000	Anstellung als studentische Hilfskraft am Institut für anorganische Chemie der Universität zu Köln
07/2000 bis 07/2003	Dissertation unter der Leitung von Prof. Dr. D. Naumann
08/2000 bis 12/2000	Anstellung als wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für anorganische Chemie der Universität zu Köln
seit 01/2001	Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für anorganische Chemie der Universität zu Köln