

Inhalt

Inhalt.....	i
I Einleitung	1
II Zielsetzung	7
III Synthese und Charakterisierung von α -C-borylsubstituierten Phosphoryliden (α -BCPs).....	10
III.1 Synthese der α -BCPs.....	10
III.1.1 Synthese und Charakterisierung von $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{Me})\text{BEt}_2$	10
III.1.2 Studien zu $\text{Me}_3\text{PC}(\text{H})\text{B}(\text{iBu})_2$	15
III.2 Quantenchemische Betrachtung der Eigenschaften von α -BCPs	18
III.3 Zusammenfassung.....	21
IV Reaktivität von α -BCPs gegenüber kleinen Molekülen	22
IV.1 Reaktivität gegenüber H_2 , CO und NH_3	22
IV.1.1 Umsetzung mit H_2	22
IV.1.2 Umsetzung mit CO	22
IV.1.3 Reaktivität gegenüber NH_3	28
IV.2 Reaktivität gegenüber Heterokumulenen.....	30
IV.2.1 Reaktivität gegenüber CO_2 , COS und CS_2	30
IV.2.2 Reaktivität gegenüber PhNCS und PhNCO	37
IV.3 Weitere Umsetzungen	43
IV.4 Erhöhung der Lewisacidität durch Variation der Substituenten	43
IV.4.1 Erhöhung des Elektronenzuges des Borylsubstituenten.....	43
IV.4.2 Erhöhung des Elektronenzuges des Phosphorans	47
IV.5 Zusammenfassung.....	49
V Reaktivität von α -BCPs in der Metallorganischen Chemie	52
V.1 Koordinationsversuche als Olefin	52
V.2 Koordination als Ylid	57

V.2.1	Umylidierung an Carbonylen	58
V.2.2	Koordination an Aluminiumtribromid	60
V.2.3	Koordination an Münzmetallatome.....	61
V.3	Zusammenfassung	70
VI	Untersuchungen zu α -MCPs.....	72
VI.1	Metallierung von Phosphoryliden.....	73
VI.2	Darstellung von mit Aluminium substituierten Phosphoryliden	80
VI.3	Darstellung von kationischen Gruppe-14-Element substituierten Yliden	100
VI.3.1	Silyliumylid.....	100
VI.3.2	Germlyiumylid	105
VI.4	Zusammenfassung.....	108
VII	Zusammenfassung	110
VIII	Experimentalteil	114
VIII.1	Arbeitstechnik	114
VIII.2	Reagenzien und Lösemittel	114
VIII.3	Analytische und spektroskopische Methoden.....	115
VIII.3.1	Elementaranalyse.....	115
VIII.3.2	Schmelzpunktbestimmung.....	115
VIII.3.3	Massenspektrometrie	115
VIII.3.4	Infrarotspektroskopie.....	115
VIII.3.5	Thermogravimetrie	116
VIII.3.6	Kernresonanzspektroskopie.....	116
VIII.3.7	Elektronenspinresonanzspektroskopie.....	116
VIII.3.8	Kristallstrukturbestimmung	116
VIII.4	Verwendete Programme.....	117
VIII.5	Darstellung der Ausgangsverbindungen	118
VIII.5.1	$\text{Me}_3\text{PC(H)B}(i\text{Bu})_2$ (2).....	118
VIII.5.2	Synthese literaturbekannter Verbindungen	119

VIII.6	Darstellung der Verbindungen	120
VIII.6.1	$\text{Ph}_3\text{PC}(\text{Me})\text{BEt}_2$ (1).....	120
VIII.6.2	$[\text{Ph}_3\text{PC}(\text{Me})\text{COBEt}_2]_2$ (3)	121
VIII.6.3	$\text{Me}_3\text{PC}(\text{H})\text{COB}(\text{iBu})_2 \cdot \text{Me}_3\text{PC}(\text{H})\text{B}(\text{iBu})_2$ (4).....	122
VIII.6.4	$[\text{Ph}_3\text{PC}(\text{Me})(\text{CO}_2)\text{BEt}_2]_2$ (5).....	124
VIII.6.5	$\text{Me}_4\text{P}\{[\text{Me}_3\text{PC}(\text{CO}_2)_2\text{B}(\text{iBu})_2]_2\text{B}(\text{iBu})_2\}$ (6)	125
VIII.6.6	$\text{Ph}_3\text{PC}(\text{Me})(\text{COS})\text{BEt}_2$ (7)	126
VIII.6.7	$\text{Ph}_3\text{PC}(\text{Me})(\text{CS}_2)\text{BEt}_2$ (8).....	127
VIII.6.8	$\text{Ph}_3\text{PC}(\text{Me})(\text{CSN}(\text{Ph}))\text{BEt}_2$ (9)	128
VIII.6.9	$\text{Me}_3\text{PC}(\text{Me})(\text{CSN}(\text{Ph}))\text{B}(\text{iBu})_2$ (10)	129
VIII.6.10	$\text{Ph}_3\text{PC}(\text{Me})(\text{CON}(\text{Ph}))\text{BEt}_2$ (11).....	130
VIII.6.11	$\text{Me}_3\text{PC}(\text{Me})(\text{CON}(\text{Ph}))\text{B}(\text{iBu})_2$ (12).....	131
VIII.6.12	$\text{Ph}_3\text{PC}(\text{H})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (13).....	132
VIII.6.13	$[\text{Pt}\{\text{Ph}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PC}(\text{Me})\}_2]$ (15)	133
VIII.6.14	$[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{Ph}_3\text{PC}(\text{Me})-\eta^1\text{-COBEt}_2)]$ (16).....	134
VIII.6.15	$\text{Ph}_3\text{PC}(\text{Me})\text{C}(\text{BEt}_2)\text{AlBr}_3$ (17)	135
VIII.6.16	$[\text{AuCl}(\text{Ph}_3\text{PC}(\text{Me})\text{BEt}_2)]$ (18).....	136
VIII.6.17	1- $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CHCH}_3)$ -2-(BEt_2)Ph (19).....	137
VIII.6.18	$\text{Ph}_3\text{PC}(\text{Mes})\text{Br}$ (21).....	139
VIII.6.19	$\text{Ph}_3\text{PC}(\text{Me})(\text{AlMe}_2)_2\text{Me}$ (27).....	140
VIII.6.20	$\text{Ph}_3\text{PC}(\text{Ph})\text{BEt}_2$ (29)	141
VIII.6.21	$\text{Ph}_3\text{PC}(\text{Me})\text{SiClMes}_2$ (30)	142
VIII.6.22	$\text{Ph}_3\text{PC}(\text{Me})\text{GeClMes}_2$ (32).....	143
VIII.6.23	$[\text{Ph}_3\text{PC}(\text{Me})\text{GeMes}_2][\text{BArF}]$ (33)	144
VIII.6.24	Allgemeine Vorschrift für Ylid-Alan-Addukte	146
IX	Kristalldaten	147
X	Abkürzungsverzeichnis	159

XI Anhang 162

XII Lebenslauf 168

XIII Veröffentlichungen..... 169

XIV Danksagung 170

XV Literatur 174