

**Untersuchungen und Vergleich des
Reaktionsverhaltens von *N*-heterocyclisch
Carben stabilisierten Kalium-Arsenideniden zu
ihren Phosphoranaloga**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Hannah Martha Gottschling

aus Ziegenhain

Marburg an der Lahn, 2022

Die vorliegende Dissertation wurde von September 2019 bis Dezember 2022 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Carsten von Hänisch angefertigt.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Hochschulkenziffer 1180) als Dissertation angenommen am 29.11.2022

Erstgutachter: Prof. Dr. Carsten von Hänisch

Zweitgutachter: Dr. Christian Gunnar Werncke

Tag der mündlichen Prüfung: 17.01.2023

Erklärung

Ich erkläre, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation

Untersuchungen und Vergleich des Reaktionsverhaltens von *N*-heterocyclisch Carben stabilisierten Kalium-Arsenideniden zu ihren Phosphoranaloga

selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe Dritter angefertigt und keine andere als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Dritte waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der Dissertation nicht beteiligt, insbesondere habe ich hierfür nicht die Hilfe eines Promotionsberaters in Anspruch genommen. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwendet worden. Mit dem Einsatz von Software zur Erkennung von Plagiaten bin ich einverstanden.

Marburg, 29.11.2022

Ort/Datum

Unterschrift (Hannah Martha Gottschling)

Publikationsliste

M. Balmer, H. Gottschling, C. von Hänisch, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 2659–2661.
“Phosphaalkene-substituted organo-group 15 compounds: synthesis and characterisation of (NHC)P–E*t*Bu₂ (E = P, As, Sb and Bi)“

R. Weller, A. Gonzalez, H. Gottschling, C. von Hänisch, C. G. Werncke, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2022**, *648*, e202100338 (1–6).
“NHC-Stabilized Parent Phosphinidene Adducts of Metall(II) Hexamethyldisilazanides of Manganese – Cobalt and Their Lability in Solution“

H. M. Gottschling, M. Balmer, R.-M. Richter, C. von Hänisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2022**, e202200304.
“Synthesis, characterization and reactivity of (SIDipp)AsK – A NHC-arsinidenyl compound“

„Our greatest weakness lies in giving up.

The most certain way to succeed is always to try just one more time.“

Thomas A. Edison

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	V
Abbildungsverzeichnis.....	VII
Schemataverzeichnis	X
Tabellenverzeichnis.....	XII
Verbindungsverzeichnis	XIV
1 Theoretischer Hintergrund.....	1
1.1 <i>N</i> -heterocyclische Carbene (NHCs)	1
1.1.1 Nomenklatur von <i>N</i> -heterocyclischen Carbenen.....	1
1.1.2 Elektronische Eigenschaften von <i>N</i> -heterocyclischen Carbenen	2
1.1.3 Bestimmung des <i>Tolman electronic parameter</i> (TEP)	4
1.2 Phosphinidene	6
1.3 <i>N</i> -heterocyclisch Carben stabilisierte Phosphinidene [(NHC)PR/H].....	7
1.3.1 NHC-stabilisierte Phosphinidene [(NHC)PR] mit R = Hauptgruppenfragmenten 10	
1.4 Arsenidene	15
1.5 <i>N</i> -heterocyclisch Carben stabilisierte Arsenidene [(NHC)AsR]	17
1.5.1 Darstellung von „ <i>parent</i> Arsenidenen“ [(NHC)AsH]	18
1.5.2 NHC-stabilisierte Arsenidene [(NHC)AsR] mit R = Hauptgruppenfragmenten .	20
2 Ziel dieser Arbeit	23
3 Ergebnisse und Diskussion	25
3.1 Synthese der „ <i>parent</i> Arsenidene“ [(NHC)AsH] (NHC = SIMes, SIDipp).....	26
3.1.1 Theoretischer Hintergrund.....	26
3.1.2 Darstellung und Charakterisierung der „ <i>parent</i> Arsenidene“	26
3.1.3 Bestimmung des <i>Tolman electronic parameters</i> (TEP) von [(SIDipp)AsH] (1) durch Umsetzung mit Ni(CO) ₄	30
3.1.4 Zusammenfassung Kapitel 3.1	34
3.2 Umsetzung des NHC-stabilisierten Arseniden [(SIDipp)AsH] mit <i>Lewis</i> -sauren Verbindungen	34
3.2.1 Theoretischer Hintergrund.....	34
3.2.2 Umsetzungen mit [W(CO) ₅ ·(thf)] und [Fe ₂ (CO) ₉].....	35

3.2.3	Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten von 4 und 5.....	35
3.2.4	Vergleich der Molekülstrukturen im Kristall von 4, 5 und 2.....	36
3.2.5	Vergleich der IR-spektroskopischen Daten der Verbindungen 4, 5 und 2.....	38
3.2.6	Zusammenfassung Kapitel 3.2.....	38
3.3	Synthese des NHC-stabilisierten Kalium-Arsenidenids [(SIDipp)AsK]	39
3.3.1	Theoretischer Hintergrund.....	39
3.3.2	Darstellung und Charakterisierung von [(SIDipp)AsK]	39
3.4	Untersuchung des Reaktionsverhaltens von [(SIDipp)AsK] mit Organo-Gruppe 15 Verbindungen ($t\text{Bu}_2\text{ECl}$; E = P, As, Sb, Bi).....	42
3.4.1	Theoretischer Hintergrund.....	42
3.4.2	Umsetzungen mit Organo-Gruppe 15 Verbindungen $t\text{Bu}_2\text{ECl}$ (E = P, As, Sb, Bi)	42
3.4.3	Vergleich der analytischen Daten.....	43
3.4.4	Zusammenfassung Kapitel 3.3 und 3.4	46
3.5	Untersuchungen und Vergleich des Reaktionsverhaltens von [(SIDipp)AsK] und [(SIDipp)PK] mit Gruppe 16 Elementchloriden und -amiden.....	47
3.5.1	Theoretischer Hintergrund.....	47
3.5.2	Reaktionen von [(SIDipp)PK] und [(SIDipp)AsK] mit Gruppe 16 Chloriden	48
3.5.3	Reaktionen von [(SIDipp)PK] und [(SIDipp)AsK] mit $\text{Se}(\text{hmds})_2$	49
3.5.4	Vergleich der analytischen Daten.....	49
3.5.5	Reaktionen von [(SIDipp)PK] und [(SIDipp)AsK] mit $\text{Te}(\text{hmds})_2$	52
3.5.6	Vergleich der analytischen Daten.....	53
3.5.7	Zusammenfassung Kapitel 3.5.....	55
3.6	Untersuchungen und Vergleich des Reaktionsverhaltens von [(SIDipp)AsK] und [(SIDipp)PK] mit Gruppe 2 bzw. 12 Elementchloriden und -amiden.....	56
3.6.1	Theoretischer Hintergrund.....	56
3.6.2	Reaktionen von [(SIDipp)PK] und [(SIDipp)AsK] mit Gruppe 2 Halogeniden (MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2)	56
3.6.3	Reaktionen von [(SIDipp)PK] und [(SIDipp)AsK] mit $\text{M}(\text{hmds})_2$ (M = Mg, Ca, Sr, Ba)	57
3.6.4	Vergleich der analytischen Daten.....	59

3.6.5	Reaktionen von [(SIDipp)PK] und [(SIDipp)AsK] mit ZnCl ₂ und Zn(hmds) ₂	64
3.6.6	Vergleich der analytischen Daten.....	65
3.6.7	Zusammenfassung Kapitel 3.6.....	68
3.7	Abhängigkeit des Reaktions- und Bindungsverhaltens niedervalenter Gruppe 14 Phosphinidenid-Komplexe vom NHC-Liganden.....	69
3.7.1	Theoretischer Hintergrund.....	69
3.7.2	Synthese von [(^{Me2} IDipp)PK] und Umsetzungen mit (SImes)TX ₂ bzw. T(hmds) ₂ (T = Ge, Sn, Pb; X = Cl, Br).....	69
3.7.3	Vergleich der analytischen Daten der Verbindungen 26–28.....	71
3.7.4	Vergleich der analytischen Daten der Verbindungen 29 und 30.....	76
3.7.5	Synthese von [(^{Me2} IDipp)PRb] und Umsetzungen mit T(hmds) ₂ (T = Ge, Sn, Pb).....	81
3.7.6	Vergleich der analytischen Daten von 30–32.....	82
3.7.7	Umsetzungen von [(SIDipp)AsK] mit (SImes)TX ₂ bzw. T(hmds) ₂ (T = Ge, Sn, Pb; X = Cl, Br).....	87
3.7.8	Vergleich der analytischen Daten.....	88
3.7.9	Zusammenfassung Kapitel 3.7.....	91
4	Zusammenfassung.....	92
5	Summary.....	101
6	Experimenteller Teil.....	110
6.1	Arbeitstechniken und Messmethoden.....	110
6.1.1	Allgemeine Versuchsbedingungen.....	110
6.1.2	Analytische Methoden.....	110
6.1.3	Verwendete Ausgangsverbindungen.....	112
6.2	Synthese des „parent Arseniden“ [(SIDipp)AsH] und Bestimmung des TEP durch Umsetzung mit Ni(CO) ₄	113
6.3	Umsetzung des NHC-stabilisierten Arseniden [(SIDipp)AsH] mit Lewis-sauren Verbindungen.....	115
6.4	Synthese des NHC-stabilisierten Kalium-Arsenidenid [(SIDipp)AsK].....	116
6.5	Umsetzungen von [(SIDipp)AsK] mit Organo-Gruppe 15 Verbindungen (tBu ₂ ECl; E = P, As, Sb, Bi).....	117

6.6	Umsetzungen von [(SIDipp)AsK] und [(SIDipp)PK] mit Gruppe 16 Elementchloriden und -amiden	120
6.7	Umsetzungen von [(SIDipp)AsK] und [(SIDipp)PK] mit Gruppe 2 & 12 Elementchloriden bzw. -amiden	123
6.8	Umsetzungen zu niedervalenten Gruppe 14 Phosphinidenid-Komplexen durch Austausch des NHC-Liganden	131
7	Literaturverzeichnis	142
8	Anhang.....	150
8.1	Tabellen	150
8.2	Kristallographische Daten.....	158
	Lebenslauf.....	192
	Danksagung	193

Abkürzungsverzeichnis

A	Alkalimetall
Ar*	2,6-Bis(diphenylmethyl)-4-methylphenyl
ATR-IR	(eng. <i>attenuated total reflection infrared spectroscopy</i>) – abgeschwächte Totalreflexion Infrarotspektroskopie
BzK	Benzylkalium
bzw.	beziehungsweise
cAAC	cyclisches (Alkyl)(amino)carben
C ₆ D ₆	deutertes Benzol
Ch	Chalkogen (Gruppe 16 Element)
Cp	Cyclopentadien
Cp* ₂	Pentamethylcyclopentadien
Cy	Cyclohexyl
DFT	Dichtefunktionaltheorie
d. h.	das heißt
Dipp	2,6- Di- <i>iso</i> -propylphenyl
E	pniktogen (Gruppe 15 Element)
ELF	Electron Localization Function
hmds	Hexamethyldisilazanid [N(SiMe ₃) ₂]
HOMO	(eng. <i>highest occupied molecular orbital</i>) – höchstes besetztes Molekülorbital
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
<i>i</i> PrIm	1,3-Di- <i>iso</i> -propylimidazolin-2-yliden
LUMO	(eng. <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>) – niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
M	Metall (Gruppe 2, 12 Element)

Me	Methyl
Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
Mg(Cp [*])	Pentamethylcyclopentadienylmagnesium
Mg(Cp) ₂	Bis(η^5 -cyclopentadienyl)magnesium
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NHI	<i>N</i> -heterocyclisches Imin
NHO	<i>N</i> -heterocyclisches Olefin
NRT	Natural Resonance Theory
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
<i>t</i> Bu ₂	Di- <i>tert</i> -Butyl
Pent.	<i>n</i> -Pentan
Ph	Phenyl
Pn	Pniktogen
T	Tetrylen (Gruppe 14 Element)
TEP	<i>Tolmen electronic parameter</i>
THF	Tetrahydrofuran
Tipp/Trip	2,4,6-Tri- <i>iso</i> -propylphenyl
Tol	Toluol
Tol-d ₈	deutiertes Toluol
Trp	9-triptycyl
WBI	<i>Wiberg bond index</i>
z.B.	zum Beispiel

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Beispiele der Nomenklatur der in dieser Arbeit verwendeten NHCs.....	2
Abbildung 2: Grenzorbitale und mögliche Elektronenkonfigurationen von Carbenkohlenstoffatomen.	2
Abbildung 3: Strukturen des Grundgerüsts der am häufigsten verwendeten N-heterocyclischen Carbene mit R = Mesityl (1,3,5-trimethylbenzol), Isopropyl, Phenyl, tert-Butyl, 2,6-diisopropylphenyl usw..	4
Abbildung 4: Ligand-Nickel(0)carbonyl-Komplex (links); Vergleich der Carbonyl-Streckschwingungsfrequenz von elektronenreichen und -armen NHC-Liganden (rechts).....	5
Abbildung 5: Darstellung des Singulett- und Triplett-Zustands in Phosphinidenen und Stabilisierung des Singulett-Zustandes durch Metallkomplexierung (links).	6
Abbildung 6: NHC-stabilisierte 13/15-Cyclen nach VON HÄNISCH et al..	11
Abbildung 7: Strukturformel der NHC-Phosphiniden verbrückten Tetrylene.....	13
Abbildung 8: Chalkogen-substituierte NHC-Phosphinidene nach RADIUS et al..	14
Abbildung 9: Erster synthetisierter Arseniden-Komplex von HUTTNER et al.....	15
Abbildung 10: Terminale „parent Arseniden“-Komplexe von LIDDLE et al. und DRIESS et al...20	
Abbildung 11: Niedervalente NHC-stabilisierte Gr. 15/15 und 13/15 Arseniden Addukte.	21
Abbildung 12: ¹ H-NMR-Spektrum (500 MHz) von 1 in C ₆ D ₆ bei 25 °C.	28
Abbildung 13: Molekülstruktur von 1 im Kristall.	29
Abbildung 14: ¹ H-NMR-Spektrum (300 MHz) von 2 in C ₆ D ₆ bei 25 °C.	31
Abbildung 15: Molekülstrukturen von 2 (links) und 3 (rechts) im Kristall.	32
Abbildung 16: Ausschnitt aus den ATR-Infrarotspektren von 2 (schwarz) und 3 (petrol) bei 25 °C.	33
Abbildung 17: ¹ H-NMR-Spektren (300 MHz) in C ₆ D ₆ bei 25 °C von 4 und 5 im Vergleich. Die mit * gekennzeichneten Signale sind Verunreinigungen durch Lösungsmittel zuzuordnen. ...	36
Abbildung 18: Molekülstrukturen von 4 (links) und 5 (rechts) im Kristall.	37
Abbildung 19: Ausschnitt aus den ATR-Infrarotspektren von 4 (schwarz) und 5 (grün) bei 25 °C.....	38
Abbildung 20: Molekülstruktur eines der beiden unabhängigen Ionenpaare von 6a im Kristall.	41
Abbildung 21: ¹ H-NMR-Spektren (300 MHz) in C ₆ D ₆ bei 25 °C der Verbindungen 7–10 (SIDipp)AsEtBu ₂ (E = P, As, Sb, Bi) im Vergleich.	44
Abbildung 22: Molekülstruktur von 9 (links) und 10 (rechts) im Kristall (Verbindung 7 und 8 sind aufgrund identischer Molekülstrukturen im Kristall nicht abgebildet).	45
Abbildung 23: Molekülstruktur von 11 (links) und 12 (rechts) im Kristall.	50
Abbildung 24: ⁷⁷ Se-NMR-Spektrum (95.5 MHz) von 12 in Tol-d ₈ bei 25 °C.....	52

Abbildung 25: Molekülstruktur von 13 im Kristall.....	53
Abbildung 26: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- (101 MHz, links) und ^{125}Te -NMR-Spektrum (158 MHz, rechts) von Verbindung 13 in C_6D_6 bei 25 °C.	55
Abbildung 27: Molekülstruktur von je einem der Moleküle von 17 (links) und 20 (rechts) im Kristall (das in den Strukturen vorliegend Toluol wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet).	59
Abbildung 28: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) von 17 in C_6D_6 (oben) und 20 in Tol- d_8 (unten) bei 25 °C. Mit * gekennzeichnete Signale sind Lösungsmittelverunreinigungen zugeordnet.	62
Abbildung 29: Molekülstruktur von 18 im Kristall.....	63
Abbildung 30: Molekülstrukturen im Kristall von 22 (links) 23 (mitte) und dem Kation von 24 (rechts).....	66
Abbildung 31: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (101.3 MHz) der μ -Zinkverbrückten Verbindungen 23 und 24 in C_6D_6 bei 25 °C.	68
Abbildung 32: Molekülstruktur von 26 im Kristall (in der Elementarzelle enthaltenes n-Pentan sowie das co-kristalline Carbenfragment sind aus Gründen der Übersicht ausgeblendet). ...	72
Abbildung 33: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (101.3 MHz & 121.5 MHz) der Verbindungen 26–28 in C_6D_6 bei 25 °C (oben), ^{31}P -NMR-Spektren (101.3 MHz & 202.5 MHz) in Tol- d_8 bei 25 °C (unten). Signale, die [$^{125}\text{Te}(\text{Dipp})\text{PH}$] zugeordnet werden können, sind mit # gekennzeichnet.	74
Abbildung 34: UV/Vis-Spektren der Verbindungen 26 (blau) und 28 (grün) in kaltem Toluol (–40 °C) bei 25 °C über einen Spektralbereich von 280–1000 nm.	75
Abbildung 35: Molekülstruktur von 30 im Kristall (in der Elementarzelle enthaltenes n-Pentan ist aus Gründen der Übersicht ausgeblendet).....	76
Abbildung 36: Temperaturabhängige $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (202.5 MHz) von 29 in Tol- d_8 . Signale, die dem protonierten Nebenprodukt [$^{125}\text{Te}(\text{Dipp})\text{PH}$] zugeordnet werden können sind mit # gekennzeichnet.	79
Abbildung 37: Temperaturabhängige $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (202.5 MHz) von 30 in Tol- d_8 . Signale, die dem protonierten Nebenprodukt [$^{125}\text{Te}(\text{Dipp})\text{PH}$] zugeordnet werden können sind mit # gekennzeichnet.	80
Abbildung 38: UV/Vis-Spektren der Verbindungen 29 (blau) und 30 (petrol) in kaltem Toluol (–40 °C) bei 25 °C über einen Spektralbereich von 280–1000 nm.	81
Abbildung 39: Molekülstruktur von 33 im Kristall (in der Elementarzelle enthaltenes n-Pentan ist aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet).....	83
Abbildung 40: Temperaturabhängige $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (202.5 MHz) von 32 in Tol- d_8 . Signale des Nebenprodukts [$^{125}\text{Te}(\text{Dipp})\text{PH}$] sind mit #, die des Nebenprodukts [$^{125}\text{Te}(\text{Dipp})\text{P}$] $_2$ mit * gekennzeichnet.	85

Abbildung 41: Temperaturabhängige $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (202.5 MHz) von 33 in Tol- d_8 . Signale, die dem protonierten Nebenprodukt $[(^{\text{Me}2}\text{IDipp})\text{PH}]$ zugeordnet werden können sind mit # gekennzeichnet.	86
Abbildung 42: UV/Vis-Spektren der Verbindungen 31 (blau), 32 (petrol) und 33 (grün) in kaltem Toluol ($-40\text{ }^\circ\text{C}$) bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Spektralbereich von 280–1000 nm.	87
Abbildung 43: Molekülstrukturen von 34 (links) und 35 (rechts) im Kristall.....	89
Abbildung 44: Molekülstruktur eines der beiden unabhängigen Moleküle von 6a im Kristall.	94
Abbildung 45: Molekülstruktur von 10 im Kristall.....	95
Abbildung 46: Molekülstrukturen von 12 und 13 im Kristall.....	96
Abbildung 47: Molekülstruktur von 28 im Kristall.....	99

Schemataverzeichnis

Schema 1: Darstellung des ersten isolierbaren freien N-heterocyclischen Carbens nach ARDUENGO et al.	1
Schema 2: Push-pull Effekt innerhalb N-heterocyclischer Carbene (NHCs).	3
Schema 3: Synthese des (Phosphino)phosphinidens (XIII) nach BERTRAND et al.	7
Schema 4: Synthese von NHC-Phosphinidenkomplexen nach ARDUENGO und COWLEY et al.	7
Schema 5: Resonanzstrukturen NHC-stabilsierter Phosphinidene und Darstellung ihrer Fähigkeit als $2\sigma,4\pi$ -Elektronendonoren gegenüber Metallen zu agieren.	9
Schema 6: Syntheseroute zur Darstellung des ersten „parent Phosphinidens“ nach ROBINSON et al.	9
Schema 7: Verschiedene Syntheserouten zur Darstellung von „parent Phosphinidenen“ [(NHC)PH].	10
Schema 8: Synthese von Gruppe 14-substituierten NHC-Phosphinidenen mittels [(cAAC)Li] und [(cAAC)PK] nach ROESKY et al.	12
Schema 9: Synthese von Triphenyltetrel substituierten NHC-Phosphinidenen nach ROESKY et al.	12
Schema 10: Synthese von Gruppe 14-substituierten NHC-stabilisierten Phosphinidenid-„at“-Komplexen nach VON HÄNISCH et al.	13
Schema 11: Kationische und radikalische Tripentel-substituierte NHC-Phosphinidene nach GRÜTZMACHER et al.	14
Schema 12: Verschiedene Syntheserouten zur Darstellung von Übergangsmetall-komplexierten Arsenidenen.	16
Schema 13: Syntheserouten zur Darstellung des ersten terminalen Arsenidenes XXVII nach WOLCZANSKI et al. (oben) sowie des sterisch geschützten Arsa-Wittig-Reagenz XXVIII von PROTASIEWICZ et al. (unten).	17
Schema 14: Syntheseroute der ersten NHC-stabilisierten Arsenidene (XXX) von ARDUENGO und COWLEY et al.	17
Schema 15: Darstellung des Bindungsverhaltens in (links) sowie Resonanzstrukturen von NHC-stabilisierten Arsenidenen (rechts).	18
Schema 16: Darstellung der NHC-stabilisierten „parent Arsenidene“ [(NHC)AsH] nach TAMM et al.	19
Schema 17: Synthese eines NHC-stabilisierten Diarsens (XXXVII), Diarsen Radikalkations (XXXVIII) sowie Diarsendikations (XXXIX) nach ROBINSON et al.	21
Schema 18: Synthese der NHC-stabilisierten kationischen Arsenspezies XLVI nach WEIGAND et al.	22
Schema 19: Synthese der Ausgangsverbindung [(SIDipp)AsH] 1	27

Schema 20: Synthese zur Darstellung der (pseudo)-C _{3v} -symmetrische Komplexe 2 und 3 .	30
Schema 21: Resonanzstrukturen des NHC-stabilisierten „parent Arsenidens“ 1	34
Schema 22: Synthesen zur Darstellung der Lewis-Säure-Base-Addukte 4 (links) und 5 (rechts).....	35
Schema 23: Syntheseroute zur Darstellung des Kalium-Arsenidenids [(SIDipp)AsK] 6 .	39
Schema 24: Synthese zur Darstellung des mittels [18]-Krone-6 komplexierten Arsenidenids 6a [K[18]-Krone-6][(SIDipp)As].	40
Schema 25: Synthese zur Darstellung der Verbindungen (SIDipp)AsEtBu ₂ (E = P, As, Sb, Bi) 7–10 .	42
Schema 26: Umsetzungen von [(SIDipp)PK] und [(SIDipp)AsK] 6 mit Gruppe 16 Halogeniden.....	48
Schema 27: Synthese zur Darstellung der Selen-Pniktinidenid Verbindungen 11 und 12	49
Schema 28: Syntheseroute zur Darstellung der Tellur-Phosphinidenid Verbindung 13	52
Schema 29: Synthese zur Darstellung von Erdalkalimetall-verbrückten NHC-Phosphinidenen und -Arsenidenen.....	57
Schema 30: Synthese zur Darstellung der ionischen Verbindungen 14–21 mit kationischen Phosphinidenid- bzw. Arsenidenid-Liganden.....	58
Schema 31: Synthesen zur Darstellung der Zinkverbrückten Bis(pniktinidenid) Verbindungen 22–24 .	65
Schema 32: Syntheserouten zur Darstellung der μ -Tetrylenverbrückten Bis(phosphinidenid) Komplexe 25–29 .	71
Schema 33: Gleichgewicht der K(hmds)-verbrückten und K(hmds)-freien Verbindungen in Lösung.	78
Schema 34: Synthese zur Darstellung der Rb(hmds)-verbrückten Bis(phosphinidenid) Komplexe 31–33 .	82
Schema 35: Synthese zur Darstellung der Verbindungen 34 und 35 .	88
Schema 36: Synthesen zu Darstellung der Lewis-Säure-Base-Addukte 2–5 .	92
Schema 37: Synthese zur Darstellung der E/K-Cluster (14–17 , 19 & 20) und der μ - Kaliumverbrückten Dicarbene (18 & 21).	97
Schema 38: Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Hauptgruppen- substituierten Arsenidene und Phosphinidene.....	98
Schema 39: Synthesen zur Darstellung der Verbindungen 34 [K ₂ (SIDippAsK(hmds))] und [(SIDipp)K(hmds)] ₂ 35 .	100

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von Verbindung 1	29
Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Verbindungen 4 , 5 und 2 im Vergleich.	37
Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von Verbindungen 6a	41
Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Verbindungen 7-10 im Vergleich.	45
Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Verbindungen 11 und 12 im Vergleich.	50
Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von Verbindung 13	54
Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Verbindungen 14-17 , 19 und 20 im Vergleich.	60
Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Verbindungen 18 und 21 im Vergleich.	63
Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Verbindungen 22 , 23 ^[148] und 24 im Vergleich.	66
Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Verbindungen 26-28 im Vergleich.	72
Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Verbindungen 29 und 30 im Vergleich.	76
Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Verbindungen 31-33 im direkten Vergleich.	83
Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von 33 und 34 im direkten Vergleich.	89
Tabelle 14: Strukturelle und spektroskopische Daten von [(SIDipp)AsHM(CO) _x] (M = Ni, Fe, W; x = 2, 4, 5).	93
Tabelle 15: Verwendete Standards für die verschiedenen NMR-spektroskopischen Kerne.	111
Tabelle 16: Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für die Verbindungen 1 und 2-5	150
Tabelle 17: Ausgewählte chemische Verschiebungen [ppm] und IR-Schwingungsbanden [cm ⁻¹] für die Verbindungen 1 und 2-5	150
Tabelle 18: Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für die Verbindungen 6a und 7-10	151
Tabelle 19: Ausgewählte chemische Verschiebungen [ppm] für die Verbindungen 7-10	151
Tabelle 20: Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für die Verbindungen 11-13	152
Tabelle 21: Ausgewählte chemische Verschiebungen [ppm] für die Verbindungen 11-12 . .	152
Tabelle 22: Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für die Verbindungen 14-17	153
Tabelle 23: Ausgewählte chemische Verschiebungen [ppm] für die Verbindungen 14-17 . .	153

Tabelle 24: Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für die Verbindungen 18-21	153
Tabelle 25: Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für die Verbindungen 26-28	154
Tabelle 26: Ausgewählte chemische Verschiebungen [ppm] und UV/Vis-Absorptionen [nm] für die Verbindungen 26-28	154
Tabelle 27: Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für die Verbindungen 29 und 30	155
Tabelle 28: Ausgewählte chemische Verschiebungen [ppm] und UV/Vis-Absorptionen [nm] für die Verbindungen 29 und 30	155
Tabelle 29: Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für die Verbindungen 31-33	156
Tabelle 30: Ausgewählte chemische Verschiebungen [ppm] und UV/Vis-Absorptionen [nm] für die Verbindungen 31-33	156
Tabelle 31: Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für die Verbindungen 34 und 35	157

Verbindungsverzeichnis

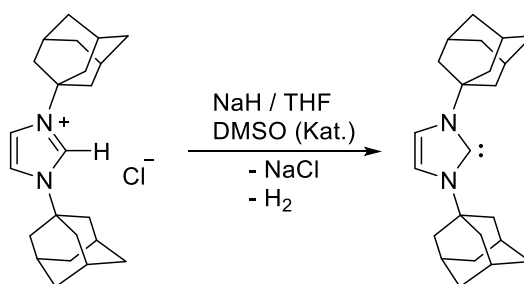
$[(\text{SIDipp})\text{AsH}]$	(1)
$[(\text{SIDipp})\text{AsHNi}(\text{CO})_3]$	(2)
$[(\text{SIDipp})\text{PHNi}(\text{CO})_3]$	(3)
$[(\text{SIDipp})\text{AsHW}(\text{CO})_5]$	(4)
$[(\text{SIDipp})\text{AsHFe}(\text{CO})_4]$	(5)
$[\text{K}([18]\text{Krone-6})][(\text{SIDipp})\text{As}]$	(6a)
$(\text{SIDipp})\text{AsPtBu}_2$	(7)
$(\text{SIDipp})\text{AsAsfBu}_2$	(8)
$(\text{SIDipp})\text{AsSbfBu}_2$	(9)
$(\text{SIDipp})\text{AsBifBu}_2$	(10)
$(\text{SIDipp})\text{PSe}(\text{hmds})$	(11)
$(\text{SIDipp})\text{AsSe}(\text{hmds})$	(12)
$[\text{K}\{(\text{SIDipp})\text{P}\}_2\text{Te}]^+[\text{H}\{\text{N}(\text{hmds})_2\}_2]^-$	(13)
$\{[(\text{SIDipp})\text{P}]_4\text{K}_5\}^+[\text{Mg}(\text{hmds})_3]^-$	(14)
$\{[(\text{SIDipp})\text{P}]_4\text{K}_5\}^+[\text{Ca}(\text{hmds})_3]^-$	(15)
$\{[(\text{SIDipp})\text{P}]_4\text{K}_5\}^+[\text{Sr}(\text{hmds})_3]^-$	(16)
$\{[(\text{SIDipp})\text{P}]_4\text{K}_5\}^+[\text{Ba}(\text{hmds})_3]^-$	(17)
$[(\text{SIDipp})_2\text{K}]^+[\text{Mg}(\text{hmds})_3]^-$	(18)
$\{[(\text{SIDipp})\text{As}]_4\text{K}_5\}^+[\text{Ca}(\text{hmds})_3]^-$	(19)
$\{[(\text{SIDipp})\text{As}]_4\text{K}_5\}^+[\text{Sr}(\text{hmds})_3]^-$	(20)
$[(\text{SIDipp})_2\text{K}]^+[\text{Ba}(\text{hmds})_3]^-$	(21)
$\{[(\text{SIDipp})\text{As}]_2\text{Zn}\}$	(22)
$\{[(\text{SIDipp})\text{P}]_2\text{Zn}\}$	(23)
$[\text{K}_2\{(\text{SIDipp})\text{P}\}_2\text{Zn}]^{2+} 2 [\text{Zn}(\text{hmds})_3]^-$	(24)

$[\{(SIDipp)P\}_2Ge]$	(26)
$[\{(SIDipp)P\}_2Sn]$	(27)
$[\{(SIDipp)P\}_2Pb]$	(28)
$[\{(SIDipp)P\}_2GeK(hmds)]$	(29)
$[\{(SIDipp)P\}_2SnK(hmds)]$	(30)
$[\{(SIDipp)P\}_2GeRb(hmds)]$	(31)
$[\{(SIDipp)P\}_2SnRb(hmds)]$	(32)
$[\{(SIDipp)P\}_2PbRb(hmds)]$	(33)
$[K_2(SIDipp)AsK(hmds)]$	(34)
$[(SIDipp)K(hmds)]_2$	(35)

1 Theoretischer Hintergrund

1.1 *N*-heterocyclische Carbene (NHCs)

Bis zur Synthese des ersten, über Wechselwirkungen mit benachbarten Phosphor- und Siliziumsubstituenten stabilisierten, isolierbaren Carbens 1988 durch BERTRAND *et al.* [1] galten Carbene lange Zeit als nicht isolierbare, instabile und zugleich hoch reaktive zweiwertige Kohlenstoffspezies.[2–5] Die Instabilität dieser beruht auf der Besetzung ihrer Valenzschale mit nur sechs Elektronen.[5] Im Jahr 1991 gelang es ARDUENGO durch Deprotonierung eines Imidazoliumsalzes mit voluminösen Adamantyl-Resten an beiden Stickstoffatomen das erste stabile *N*-heterocyclische Carben (NHC) darzustellen (Schema 1).[6] In der Molekülstruktur dieser Verbindung bewirken die Adamantyl-Reste eine sterische Abschirmung des Reaktionszentrums, wodurch das Carbenzentrum kinetisch stabilisiert und eine Dimerisierung verhindert wird.[6]



Schema 1: Darstellung des ersten isolierbaren freien *N*-heterocyclischen Carbens nach ARDUENGO *et al.*

Seit diesem Bericht erlangten NHCs in den darauffolgenden Jahren an wachsender Bedeutung.[7] Aufgrund ihrer chemischen Stabilität, elektronischen und thermischen Flexibilität sowie der einfachen Synthese finden NHCs heutzutage in vielen Bereichen der chemischen Industrie Verwendung. Aufgrund ihrer ausgeprägten Nucleophilie werden sie beispielsweise als Katalysatorbestandteile in der Homogen- und Organokatalyse genutzt.[8] Zudem erwiesen sie sich als gute Liganden zur Stabilisierung von niedervalenten Hauptgruppenkomplexen (nähere Erläuterung siehe 1.3 und 1.5) sowie von Übergangsmetall-komplexen.[5,7]

1.1.1 Nomenklatur von *N*-heterocyclischen Carbenen

Nachfolgend werden innerhalb dieser Arbeit verschiedene NHCs beschrieben und mit literaturbekannten Abkürzungen benannt. Um eine bessere Übersicht der etablierten Nomenklatur zu gewährleisten, soll diese anhand ausgewählter Beispiele näher erläutert werden. Die Kurzbezeichnung eines NHCs setzt sich aus mehreren Elementen zusammen (Abbildung 1). Im Fall von *IDipp* bzw. *SIDipp* bezieht sich der Großbuchstabe *I* auf den zentralen fünfgliedrigen Imidazol-2-yliden-Ring. Bei gesättigten (*eng. saturated*) Carbenen, d. h. es liegt keine Doppelbindung im Rückgrat des Fünfrings vor, wird dem Großbuchstaben *I* ein *S* vorangestellt „*SI*“ wie in *SIDipp*. Das Suffix *Dipp* gibt Auskunft über die an den

Stickstoffatomen gebundenen Substituenten, was in diesem Beispiel Diisopropylphenylgruppen sind.

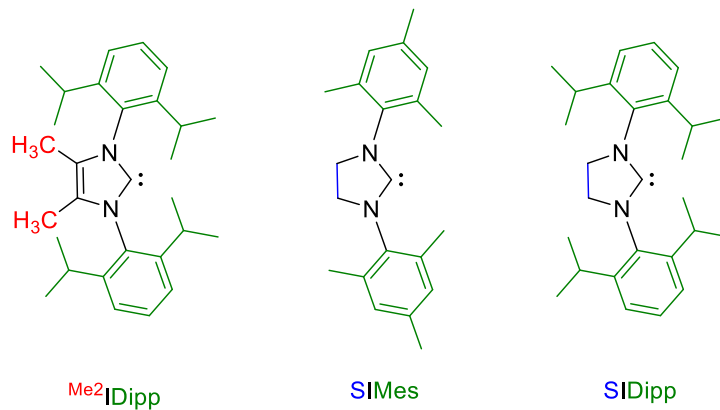


Abbildung 1: Beispiele der Nomenklatur der in dieser Arbeit verwendeten NHCs.

1.1.2 Elektronische Eigenschaften von *N*-heterocyclischen Carbenen

Lineare Carbene liegen allgemein im Triplett-Grundzustand mit einer sp -Hybridisierung sowie zwei entarteten p -Orbitalen des Carbenkohlenstoffatoms vor (Abbildung 2). Im Gegensatz hierzu weisen die meisten Carbene, wie auch NHCs eine gewinkelte Struktur am Carbenkohlenstoffatom und infolgedessen einen elektronischen Singulett-Grundzustand auf. In diesem Zustand liegen beide Elektronen mit gepaartem Spin in einem Orbital am Carbenkohlenstoffatom vor.^[9] Das HOMO (*highest occupied molecular orbital*) und LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) am zentralen Carbenkohlenstoffatom kann demnach formal als sp^2 -hybridisiertes Elektronenpaar und unbesetztes, senkrecht zur Ebene stehendes p -Orbital beschrieben werden. Bedingt durch den schwachen s -Charakter erfährt das gebildete sp^2 -Hybridorbital, welches auch als σ -Orbital bezeichnet wird, relativ zum ehemals vorhandenen $p\pi$ -Orbital eine Stabilisierung (Abbildung 2).^[9]

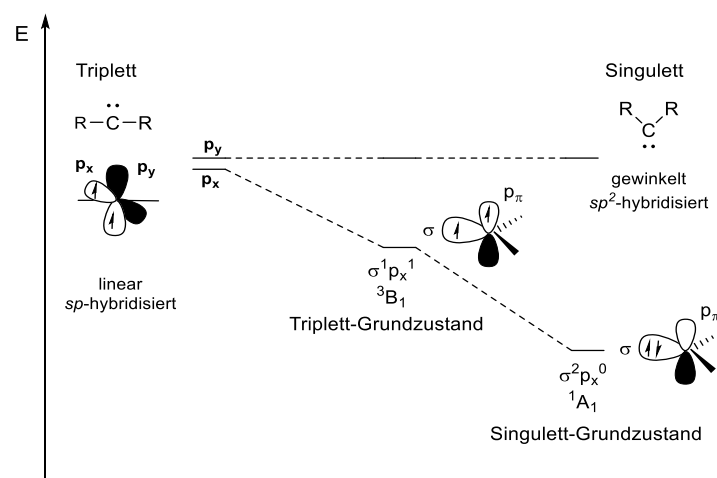
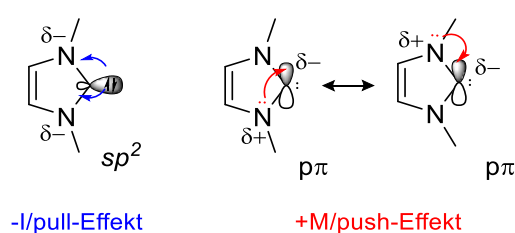


Abbildung 2: Grenzorbitale und mögliche Elektronenkonfigurationen von Carbenkohlenstoffatomen.

Die Multiplizität des Grundzustandes der NHCs ist abhängig von den elektronischen Eigenschaften der Substituenten am Carbenkohlenstoffatom. Elektronenschiebende Substituenten verringern den Energieabstand zwischen dem σ - und p_x -Orbital und stabilisieren den Triplett-Grundzustand ($\sigma^1 p_x^1$, 3B_1). Der Singulett-Grundzustand wird durch elektronenziehende Gruppen stabilisiert. Hierbei wird das σ -Orbital von den freien Elektronen mit antiparallem Spin ($\sigma^2 p_x^0$, 1A_1) besetzt und durch den resultierenden negativen induktiven Effekt energetisch abgesenkt.^[5,10]

Im Gegensatz zu klassischen Carbenen, welche einen Singulett- oder Triplett-Grundzustand besitzen können, liegen NHCs immer im Singulett-Zustand vor.^[4-6] Letzterer wird durch elektronische und kinetische Effekte der zum Carbenkohlenstoff benachbarten Stickstoffsubstituenten bedingt. Diese besitzen eine höhere Elektronegativität im Vergleich zum Carbenkohlenstoffatom und erhöhen infolgedessen die partielle positive Ladung am Kohlenstoffatom durch die Polarität der N–C Bindung (–I-Effekt, Schema 2 blau). Das freie σ -Elektronenpaar am Carbenkohlenstoffatom (HOMO) wird abgesenkt und damit einhergehend auch die Nucleophilie desselben. Zeitgleich treten die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome über das π -System mit dem unbesetzten $p\pi$ -Orbital (LUMO) am Carbenkohlenstoffatom in Wechselwirkung (+M-Effekt, Schema 2 rot). Der Elektronenmangel des $p\pi$ -Orbitals wird ausgeglichen, was eine Absenkung der Elektrophilie des Kohlenstoffatoms zufolge hat.^[4-6] Der resultierende höhere HOMO-LUMO Abstand ist für die Stabilisierung des Singulett-Grundzustandes verantwortlich. Die Existenz eines besetzten σ -Orbitals in Kombination mit einem dazu senkrecht stehenden, unbesetzten p -Orbital macht NHCs zu guten σ -Donor- und gleichzeitig mäßigen π -Akzeptorliganden.^[4,5,11]



Schema 2: *Push-pull* Effekt innerhalb *N*-heterocyclischer Carbene (NHCs).

Desweiteren tragen, neben dem „*push-pull* Effekt“ (Schema 2), auch sterisch anspruchsvolle Substituenten an den beiden Stickstoffatomen zur Stabilisierung des Singulett-Zustandes und somit von NHCs bei. Ungesättigte NHCs (siehe 1.1.1) weisen zudem ein aromatisches System im fünfgliedrigen Stickstoff-Heterocyclus auf. Dieses wirkt zusätzlich stabilisierend, da sich das π -Elektronensystem auf das Carbenrückgrat ausweitet.^[5]

Ausgehend von den zuvor beschriebenen stabilisierenden Effekten zeigten ARDUENGO und Mitarbeiter im Jahr 1995 anhand des 1,3-Di(mesityl)imidazolin-2-yliden (SIMes I, Abbildung 3)

die Stabilisierung eines NHCs durch sterisch anspruchsvolle Mesitylgruppen.^[13] Auf Grundlage intensiver Forschung und Weiterentwicklungen konnten innerhalb der letzten Jahrzehnte unterschiedliche NHC-Liganden dargestellt werden.^[5,14] Diese unterschieden sich u. a. in ihrer thermodynamischen Stabilität oder ihrer Löslichkeit durch die Variation der Substituenten an den Stickstoffatomen, im Carbenrückgrat sowie der vorliegenden Aromatizität im Heterocyclus (Abbildung 3).

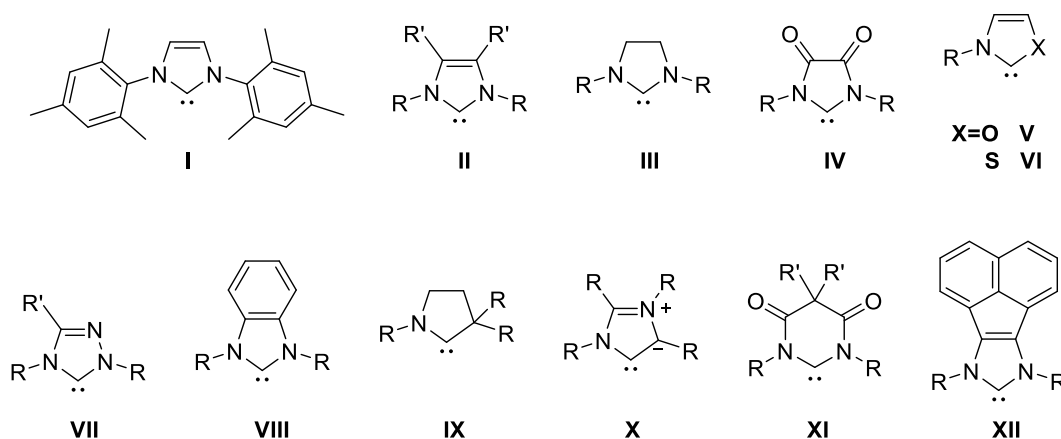


Abbildung 3: Strukturen des Grundgerüsts der am häufigsten verwendeten *N*-heterocyclischen Carbene mit
R = Mesityl (1,3,5-trimethylbenzol), Isopropyl, Phenyl, tert-Butyl, 2,6-diisopropylphenyl usw.

Bei einem Großteil der NHCs handelt es sich um die ungesättigten (**I**, **II**) bzw. gesättigten Imidazol-2-ylidene (**III**). Neben diesen ist eine Vielzahl an NHCs bekannt, die sich in der Anzahl der Stickstoffatome, ihrer Ringgröße und -beschaffenheit sowie ihrer Funktionalisierung strukturell unterscheiden. Die bis heute, vor allem durch die Gruppe um BERTRAND *et al.*, am besten untersuchten NHC-Liganden sind die cAACs (cyclische (Alkyl)(amino)Carbene, Pyrrolidinylidene **IX**).^[15] Weiterhin sind auch schwefel- und sauerstoffhaltige Carbene (Thiazolylidene **VI**, Oxazolylidene **V**), Carbene mit vergrößerten Ringen (**XI**), annulierten aromatischen Systemen (Benzimidazolylidene **VIII**, *N,N'*-Diamidocarbene **XI**, **XII**) sowie Modifikationen des Carben-Rückgrates (**IV**, Triazolylidene **VII**, **X**) bekannt (Abbildung 3).^[5,16]

1.1.3 Bestimmung des Tolman electronic parameter (TEP)

Um die σ -Donorstärke eines Carbens zu ermitteln sind im Allgemeinen zwei Methoden bekannt. In der ersten Methode wird die chemische Verschiebung des Carbenkohlenstoffatoms von BI/Pr, eines Benzimidazolylidene-Palladium(II)-Komplexes [(BI/Pr)PdBr₂(NHC)], innerhalb des ¹³C-NMR-Spektrums genutzt. Die Abschirmung dieses Carbenkohlenstoffatoms erlaubt direkten Rückschluss auf die σ -Donorstärke des NHC-Liganden.^[17] Die zweite Methode stellt die Bestimmung des *Tolman electronic parameter* (TEP) dar. Letzterer basiert auf dem von TOLMAN für Phosphane entwickelten Verfahren der Messung der A₁ Streckschwingung der Carbonylliganden in einem Metallcarbonylkomplex mittels Infrarotspektroskopie (IR).^[17-19] Zu Beginn wurden für diesen Prozess Nickelcarbonyl-

Komplexe der Form $[\text{LNi}(\text{CO})_3]$ verwendet (Abbildung 4).^[18] Innerhalb dieser Komplexe doniert der NHC-Ligand Elektronendichte in das Metallzentrum was zur Besetzung des $\text{C}=\text{O}$ π^* -Orbitals der Carbonylliganden führt. Die $\text{C}=\text{O}$ Bindung bzw. die Kraftkonstante der entsprechenden Valenzschwingung wird geschwächt. Dies führt zu einer Verschiebung der IR-Bande der totalsymmetrischen A_1 Carbonyl-Streckschwingung zu niedrigeren Wellenzahlen.^[18] Somit gilt, je kleiner die Wellenzahl der IR-Bande desto größer die σ -Donorstärke des NHC-Liganden.^[19] Durch die Bestimmung des TEP für zahlreiche Phosphane sowie NHC-Liganden zeigte sich, dass NHCs die stärkeren σ -Donoren im Vergleich zu Phosphanen sind. Im Gegensatz zu klassischen Phosphanen (z.B. PtBu_3 TEP = 2056 cm^{-1}) besitzen NHCs TEP-Werte zwischen 2052 cm^{-1} (IMes = 2,4,6-Trimethylphenyl) und 2050 cm^{-1} (ICy = Cyclohexyl).^[11] Aufgrund der Toxizität von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ werden heutzutage nicht mehr die ursprünglichen Nickel(0)-Komplexe zur Messung des TEP verwendet, sondern Iridium- oder Rhodiumcarbonyl-Komplexe der Form $[\text{Ir/RhCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})]$.^[5,11,20] Aus deren IR-Spektren und unter Zuhilfenahme linearer Regression lassen sich die TEP-Werte der Liganden berechnen.^[20]

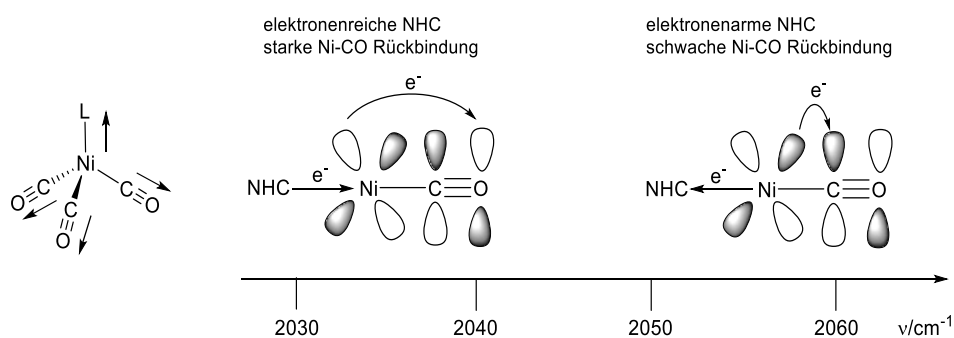


Abbildung 4: Ligand-Nickel(0)carbonyl-Komplex (links); Vergleich der Carbonyl-Streckschwingungsfrequenz von elektronenreichen und -armen NHC-Liganden (rechts).

Die Vorteile dieser Methode sind die vergleichbar leichten Synthesen der benötigten Nickel-/ Rhodium-/ Iridium-Komplexe, die schnelle Vermessung durch IR-Spektroskopie und die gute Vergleichbarkeit mit anderen NHCs sowie weiteren Liganden. Neben diesen Vorteilen zeigen sich jedoch auch einige Schwächen. So sind beispielsweise nur Verbindungen derselben Ligandenklasse untereinander quantitativ vergleichbar, da ansonsten Effekte wie die $d\pi(\text{M})-\sigma^*(\text{PC})$ -Rückbindung und andere Schwingungsmodi mit der A_1 Carbonyl-Streckschwingung wechselwirken. Zudem kann der TEP nicht zwischen Hinbindungs- und Rückbindungscharakter in Bindungen zwischen Ligand und Metallzentrum unterscheiden.^[21] Um die π -Rückbindung, d. h. die π -Akzeptorstärke des Liganden, zu quantifizieren sind bisher nur NMR-spektroskopische Methoden bekannt. Diese kann unter anderem mit Hilfe der Verschiebung von ausgewählten (NHC)-Se-Komplexen im ^{77}Se -NMR bestimmt werden. Je stärker der π -Akzeptorligand, desto größer ist die Tieffeldverschiebung des Signals.^[21,22]

Gleiches gilt im Fall von Phosphinidenkomplexen [(NHC)PPh] innerhalb von ^{31}P -NMR-spektroskopischen Messungen.^[23]

1.2 Phosphinidene

Freie Phosphinidene sind die monokoordinierten, isolobalen Phosphoranaloga der Carbene und Nitrene in denen ein Carben R–C Fragment durch ein isoelektrisches, neutrales Phosphoratom (Oxidationsstufe ± 1) ersetzt wurde.^[24] Äquivalent zu den Carbenen können Phosphinidene ebenfalls im Singulett- oder Triplett-Zustand vorliegen. Hierbei liegen am Phosphoratom im Singulett-Zustand zwei Elektronenpaare sowie ein leeres p -Orbital vor. Im Triplett-Zustand liegen ein Elektronenpaar und zwei einfach besetzte p -Orbitale vor, womit es sich um ein Diradikal handelt (Abbildung 5).^[24] Durch die vorliegende $C_{\infty v}$ -Symmetrie entlang der P–R Bindungsachse sind die senkrecht zu dieser stehenden p_x - und p_y -Orbitale energetisch entartet. Hieraus resultiert im Allgemeinen für Phosphinidene der Triplett-Grundzustand. Phosphinidene im Singulett-Zustand können durch Komplexierung und der daraus hervorgehenden Stabilisierung erhalten werden. Durch die Komplexierung wird die Orbitalentartung aufgehoben und eines der p -Orbitale durch Überführung in ein σ -bindendes Molekülorbital (MO) stabilisiert (Abbildung 5).^[24]

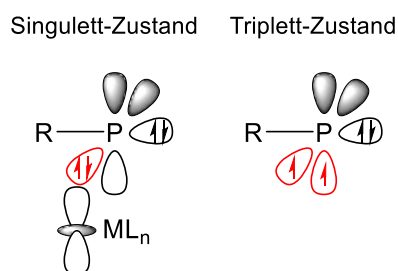
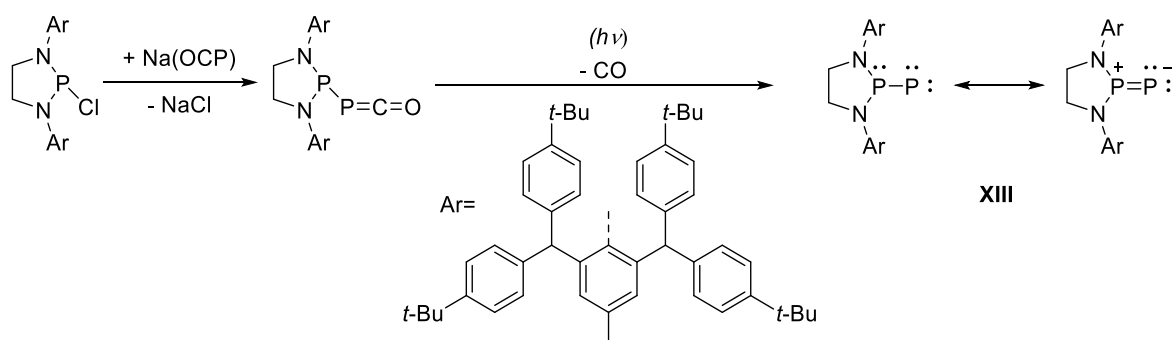


Abbildung 5: Darstellung des Singulett- und Triplett-Zustands in Phosphinidenen und Stabilisierung des Singulett-Zustandes durch Metallkomplexierung (links).

Weiterhin kann diese Substanzklasse in *komplexierte* ($\text{R-P}=\text{ML}_n$) und sogenannte *freie* Phosphinidene (R-P) unterteilt werden. *Freie* Phosphinidene sind im Gegensatz zu den Carbenen nur in der Gasphase oder bei niedrigen Temperaturen in Matrices zu beobachten und liegen ausschließlich im Triplett-Grundzustand vor.^[25] Eine Ausnahme zu letzterem bildet das im Jahr 2016 von BETRAND *et al.* im Singulett-Grundzustand stabilisierte (Phosphino)phosphiniden (**XIII**). Diese Stabilisierung des Singulett-Zustandes des *freien* Phosphinidens gelang durch Verwendung voluminöser, aromatischer Schutzgruppen, welche den Träger-Liganden 1,3,2-Diazaphospholidin vollständig abschirmen (Schema 3).^[26]

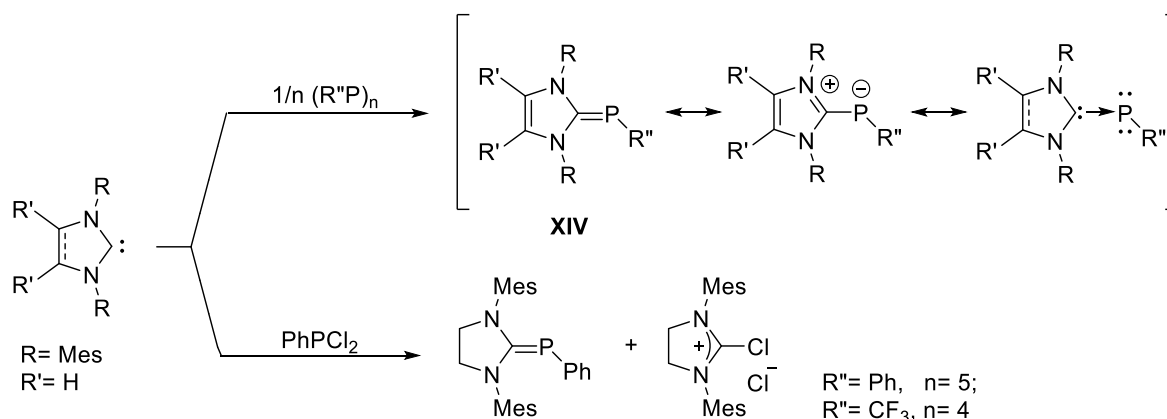


Schema 3: Synthese des (Phosphino)phosphinidens (XIII) nach BERTRAND *et al.*

Endständig *komplexierte* Phosphinidene zeigen elektrophile (Fischer-Typ)^[27] oder nukleophile (Schrock-Typ)^[28] Reaktivität am Phosphoratom, welche hauptsächlich durch den Metallkomplex bzw. Liganden L beeinflusst wird.^[29] Im Fall von Metallkomplexen mit starken σ -Donor-Eigenschaften wird die Elektronendichte und damit einhergehend die Nukleophilie am Phosphoratom erhöht, wohingegen Metallkomplexe mit starken π -Akzeptor-Eigenschaften die Ladungskonzentration am Phosphoratom erniedrigen und Elektrophilie verursachen.^[29] Die M=P Wechselwirkung nimmt hierbei von der ersten bis zur dritten Reihe der Übergangsmetalle zu.^[30] Je nach Art des koordinierenden Übergangsmetalls können komplexierte Phosphinidene somit als Elektronendonoren oder -akzeptoren agieren. Beispiele hierfür sind die in den 1980er Jahren durch MATHEY *et al.* entdeckte elektrophile Phosphiniden-Spezies $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{P}-\text{Ph}]$ ^[31] sowie der isolobale, nukleophile Phosphiniden-Komplex $[\text{Cp}_2\text{W}=\text{P}-\text{Mes}^*]$ von LAPPERT und Mitarbeitern.^[32]

1.3 N-heterocyclisch Carben stabilisierte Phosphinidene [(NHC)PR/H]

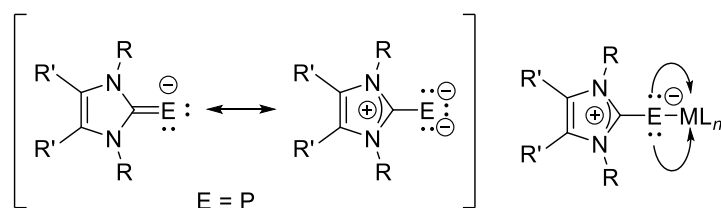
Eine spezielle Gruppe der Phosphinidene stellen die N-heterocyclisch Carben stabilisierten Phosphinidene dar. Diese Phosphor(I)-Verbindungen der Form „(NHC)-PR“ wurden erstmals 1997 von ARDUENGO und COWLEY innerhalb der Reaktionen von NHCs mit oligomeren, cyclischen Phosphinidenen der Form R^nP_n (mit $\text{R}^n = \text{Ph}$, $n = 5$; $\text{R}^n = \text{CF}_3$, $n = 4$)^[33] bzw. Phosphor(III)dichloriden (PhPCl_2) dargestellt (Schema 4).^[34]



Schema 4: Synthese von NHC-Phosphinidenkomplexen nach ARDUENGO und COWLEY *et al.*

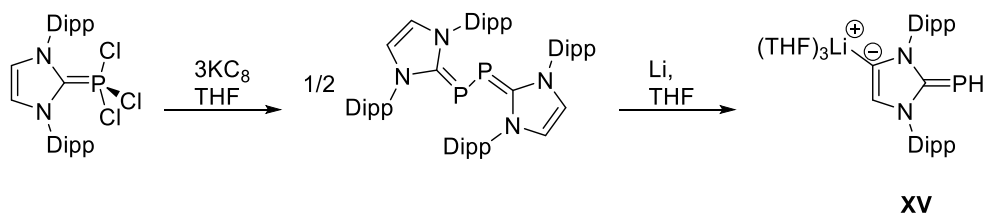
Innerhalb der in Schema 4 gezeigten Reaktionen findet die Koordination des Phosphoratoms an das C-Zentrum des *N*-heterocyclischen Carbens statt.^[34] Die negative Hyperkonjugation eines Elektronenpaares am Phosphoratom in das benachbarte leere *p*-Orbital am Carbenkohlenstoffatom wird durch die Resonanzstruktur (**XIV**), einem invers polarisierten Phosphaalken dargestellt.^[35] Im Vergleich zu gewöhnlichen Phosphaalkenen ($\delta = 230\text{--}420$ ppm) weisen diese Verbindungen im ^{31}P -NMR einen deutlichen *Hochfeldshift* ($\delta = -180$ ppm bis 160 ppm) auf, was für ein elektronenreiches Phosphoratom spricht.^[36] Die chemische Verschiebung im ^{31}P -NMR Spektrum dient als Maß für die π -Akzeptorstärke verschiedener NHC-Liganden.^[11,23,36] Somit gilt: starke π -Akzeptorliganden führen zu Tieffeldverschiebungen bedingt durch die Elektronenabnahme und Erhöhung des Doppelbindungsanteils am Phosphoratom (**XIV**).^[36] Dieser stärkere Doppelbindungsanteil beeinflusst zudem die Multiplizität von Phosphinidenen in ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. Hier weisen ungesättigte Phosphinidene [(IDipp)PPh] einen scharfen Singalsatz für die Stickstoffsubstituenten des NHCs auf. Dahingegen treten für letztere in ^1H -NMR-Spektren ungesättigter Phosphinidene [(SIDipp)PPh] mindestens zwei Signalsätze, aufgrund der gehinderten Rotation der PPh-Einheit um die $\text{C}_{\text{NHC}}\text{--P}$ Bindung, auf.^[23] Die Bestimmung der Energiebarriere für die Rotation um die $\text{C}_{\text{NHC}}\text{--P}$ Bindung erfolgt durch Bestimmung der Koaleszenztemperaturen ($T_{\text{Koal.}}$). Die gesättigte Verbindung [(SIDipp)PPh]: ($T_{\text{Koal.}} = 293$ K, $\Delta G^{\text{Rot.}} = 58$ kJ/mol; [(IDipp)PPh]: $T_{\text{Koal.}} = 180$ K, $\Delta G^{\text{Rot.}} = 34$ kJ/mol) weist, infolge stärkerer π -Akzeptoreigenschaften, eine deutlich höhere Energiebarriere ($\Delta G^{\text{Rot.}}$) auf. Entsprechende Beobachtungen wurden ebenfalls für die Verbindungen [(IMes)PH] ($T_{\text{Koal.}} = 240$ K, $\Delta G^{\text{Rot.}} = 57.6 \pm 4$ kJ/mol) und [(SIMes)PH] ($T_{\text{Koal.}} = 353$ K, $\Delta G^{\text{Rot.}} = 90 \pm 15$ kJ/mol) in der Arbeitsgruppe VON HÄNISCH gemacht.^[37] Der partiell stärkere Doppelbindungsanteil von gesättigten zu ungesättigten NHC-stabilisierten Phosphinidenen kann zudem durch strukturelle Untersuchungen belegt werden. Diese zeigen in NHC-Phosphinidenen längere $\text{C}_{\text{NHC}}\text{--P}$ Bindungen (169.1–179.9 pm) als in klassischen Phosphaalkenen (165–167 pm).^[36,38] Durch Konjugation der Phosphinidene an stärkere NHC- π -Akzeptorliganden wird neben der Verkürzung der $\text{C}_{\text{NHC}}\text{--P}$ Bindung ebenfalls eine Verkleinerung des $\text{N--C}_{\text{NHC}}\text{--P--R}$ Winkels sichtbar ([[(IMes)PPh] $\angle(\text{N--C}_{\text{NHC}}\text{--P--R}) = 26.5(7)^\circ$; [(SIMes)PPh] $\angle(\text{N--C}_{\text{NHC}}\text{--P--R}) = 19.5(5)^\circ$; [($^{\text{Ox}}$ IMes)PPh] $\angle(\text{N--C}_{\text{NHC}}\text{--P--R}) = 0.77^\circ$).^[36]

Im Gegensatz zu Phosphaalkenen besitzen NHC-stabilisierte monoanionische Phosphinidene die Fähigkeit als $2\sigma,4\pi$ -Elektronendonoren gegenüber frühen Übergangsmetallen bzw. Metallen höherer Oxidationsstufen zu agieren und können somit als Isolobalanaloga zu dianionischen Imido-Systemen gesehen werden (siehe Schema 5).^[39]



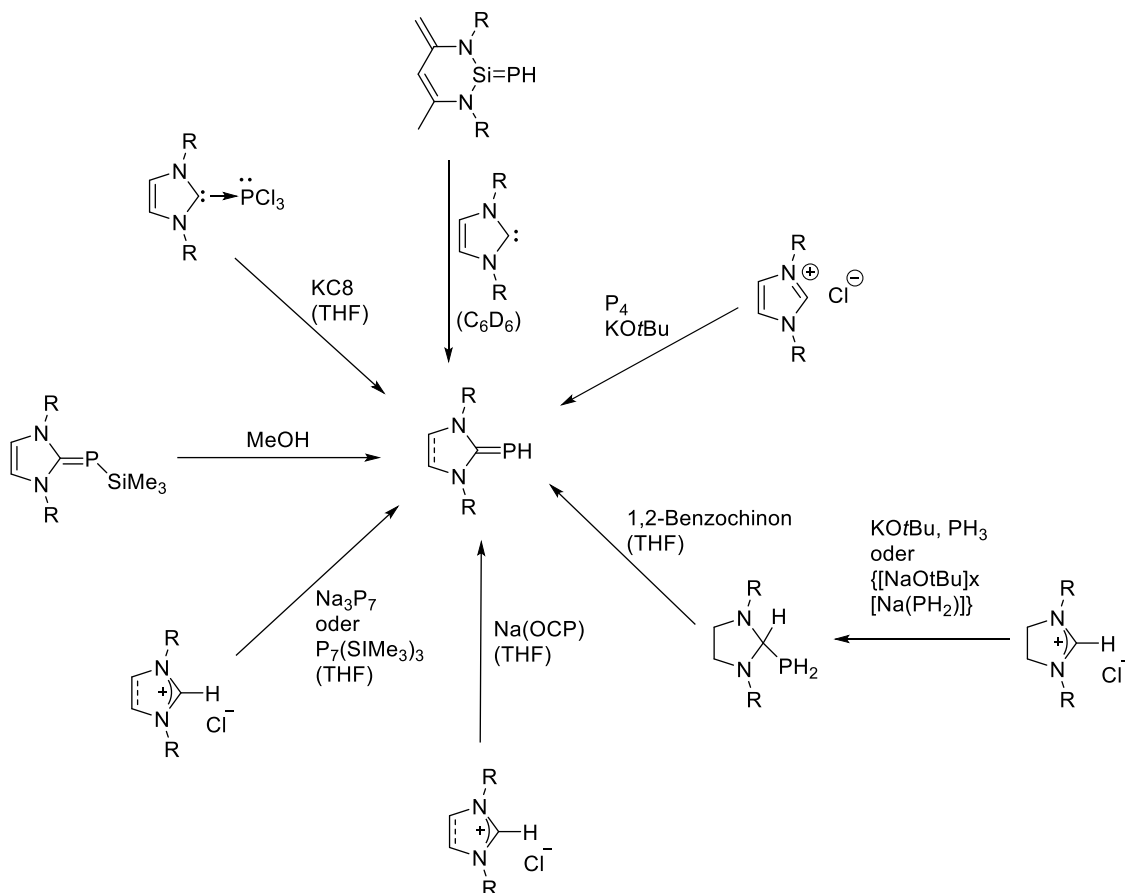
Schema 5: Resonanzstrukturen NHC-stablisierter Phosphinidene und Darstellung ihrer Fähigkeit als $2\sigma,4\pi$ -Elektronendonoren gegenüber Metallen zu agieren.

Ein weiterer Vorteil dieser Verbindungsklasse liegt in der Möglichkeit der Modifikation ihrer sterischen und elektronischen Eigenschaften durch Variation der Substituenten am Phosphoratom bzw. des Carben-Fragments.^[23,40] Unter diesem Aspekt entstanden innerhalb der letzten Jahrzehnte zahlreiche Syntheserouten zur Darstellung NHC-stablisierter Phosphinidene. Neben den allgemeinen Syntheserouten zur Darstellung *N*-heterocyclisch Carben stablisierter Phosphinidene erweckte im Jahr 2010 die erstmalige Synthese des, im Carbenrückgrat lithiierten, „parent Phosphinidens“ [(THF)₃Li(IDipp)PH] (**XV**),^[41] großes Interesse. Dieses wurde von ROBINSON und Mitarbeitern durch die Reduktion mit Lithium unter reduktiver P–P Bindungsspaltung aus dem NHC–P–P–NHC dargestellt (Schema 6).^[41]



Schema 6: Syntheseroute zur Darstellung des ersten „parent Phosphinidens“ nach ROBINSON *et al.*

Innerhalb der folgenden Jahre wurden parallel weitere Synthesemöglichkeiten zur Darstellung neutraler, unmetallierter NHC-Addukte, sogenannter „parent Phosphinidene“ entwickelt, welche in Schema 7 zusammengefasst sind.^[37,41–46]



Schema 7: Verschiedene Syntheserouten zur Darstellung von „parent Phosphinidenen“ [(NHC)PH].

Aufgrund des ylidischen Charakters der $C_{NHC}-P$ Bindung in NHC-Phosphinidenen ist das Phosphoratom stark nukleophil. Diese Nukleophilie wird durch die Lage des HOMO, welches hauptsächlich am Phosphoratom lokalisiert ist^[43], erzeugt und bewirkt die Verfügbarkeit der beiden freien Phosphiniden-Elektronenpaare als Lewis-Basenzentren für Folgereaktionen.^[34] Ein Beispiel hierfür zeigten 1997 ARDUENGO und COWLEY durch die Reaktion von [(IMes)PPh] mit der Lewis-Säure $BH_3 \cdot THF$ unter Bildung des zweikernigen Bis(boran)-Addukts [(IMes)PPh(BH_3)₂].^[47] Weitere homo- bzw. heterobimetallische Verbindungen der Form [(NHC)PPh(MX)₂] wurden von DIAS *et al.* durch die Reaktion von [(IMes)PPh] mit Bis(Gruppe 11 Metall)-Addukten (CuCl, AgCl, AuCl, CuBr) dargestellt.^[48] Neben den bimetallierten Verbindungen konnten auch die monometallierten Spezies der Form [(NHC)PPh(MX)] dargestellt werden.^[48] Die monometallierten NHC-Phosphinidenid-Komplexe [(NHC)PR]M(CO)₅ (M = Cs, Mo, W) konnten über die Reaktion von [(NHC)PR] Phosphinidenen mit [M(CO)₅THF] (M = Cs, Mo, W) erhalten werden.^[42,44,45]

1.3.1 NHC-stabilisierte Phosphinidene [(NHC)PR] mit R = Hauptgruppenfragmenten

Die vorherigen Kapitel gaben bereits einen kleinen Einblick in Synthesen von Phosphinidenen, NHC-stabilisierten Phosphinidenen mit Hauptgruppenfragmenten (z.B. PCl_3 , Li oder BH_3) und Übergangsmetall-Verbindungen (z.B. $M(CO)_5$; M = Cs, Mo, W oder AgCl, AuCl etc.).

Nachfolgend soll nun ein Überblick über bisherige literaturbekannte Synthesen NHC-stabilsierter Phosphinidenen mit Hauptgruppenelementverbindungen gegeben werden.

Innerhalb der letzten fünf bis zehn Jahre wurde ein Großteil der Hauptgruppenelemente des Periodensystems in Form unterschiedlichster (Komplex-)Verbindungen mit NHC-stabilisierten Phosphinidenen umgesetzt. Diese Umsetzungen erfolgten vor allem in den Arbeitsgruppen von TAMM,^[49–53] VON HÄNISCH,^[37,44,54–57] ROESKY^[58,59] und GRÜTZMACHER.^[60–63] In den Arbeitsgruppen VON HÄNISCH und ROESKY wurden die Alkalimetall-Phosphinidenide $[(\text{SiMes})\text{PK}]$,^[37] $[(\text{SIDipp})\text{PK}]$,^[56] $[(\text{cAAC})\text{PLi}]$ ^[64] und $[(\text{cAAC})\text{PK}]$ ^[58] dargestellt. Die kaliumhaltigen Verbindungen wurden durch Deprotonierung des jeweiligen „parent Phosphinidens“ $[(\text{NHC}/\text{cAAC})\text{PH}]$ mit der starken Base Benzylkalium, in Form stark hydrolyseempfindlicher Feststoffe, erhalten.^[37,56,58] Zur Darstellung der lithiierten Verbindung $[(\text{cAAC})\text{PLi}]$ zeigte die Base Methyllithium bereits ausreichende Basizität.^[64] Diese Verbindungen sollten in Folgereaktionen als Präkursoren zur Darstellung neuer NHC-stabilsierter Hauptgruppen- und Übergangsmetall-Phosphiniden Verbindungen dienen.^[37]

Gruppe 13

Die Nutzung der oben beschriebenen Präkursoren zeigte 2017 erstmals die Arbeitsgruppe VON HÄNISCH in Umsetzungen von $[(\text{SiMes})\text{PK}]$ mit unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen der Gruppe 13 Verbindungen $t\text{Bu}_2\text{MCl}$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Al}$).^[37] Durch diese Reaktionen konnten die in Abbildung 6 dargestellten NHC-stabilisierten 13/15-Cyclen erhalten werden, welche die NHC-Liganden nicht am Gruppe 13 sondern am Gruppe 15 Element tragen.^[37]

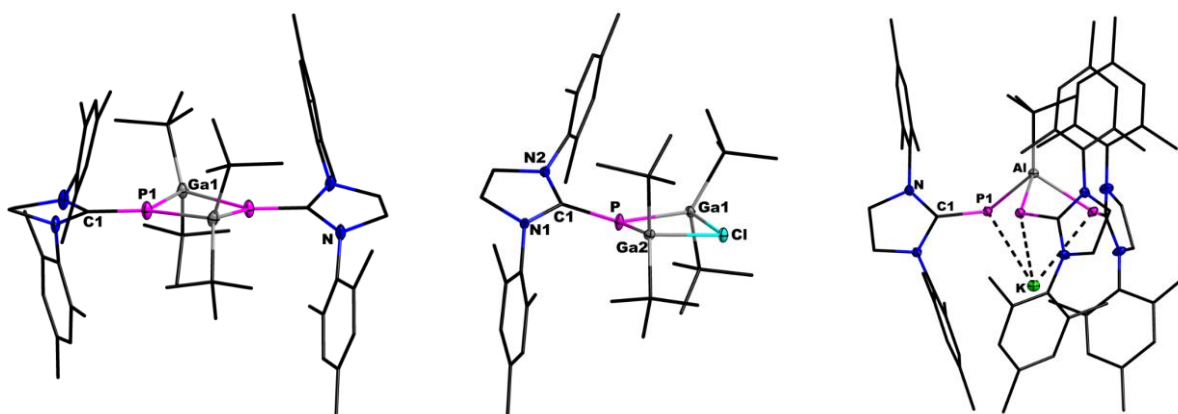
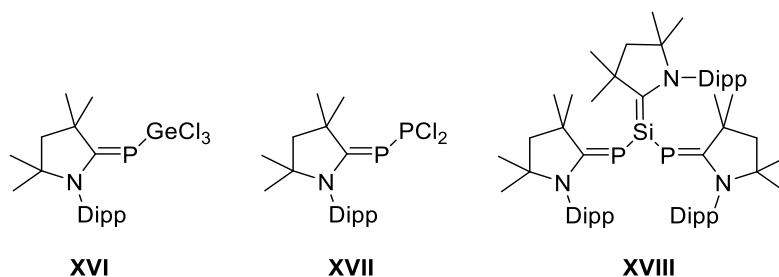


Abbildung 6: NHC-stabilisierte 13/15-Cyclen nach VON HÄNISCH *et al.*

Gruppe 14

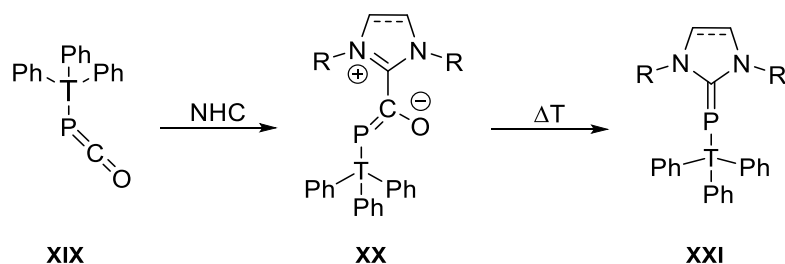
Nur ein Jahr später erhielten ROESKY *et al.* durch die Umsetzung der alkalimetallhaltigen Phosphiniden Verbindungen $[(\text{cAAC})\text{PLi}]$ und $[(\text{cAAC})\text{PK}]$ mit verschiedenen Gruppe 14 und 15 Chloriden (SiCl_4 , GeCl_4 , PCl_3 , CyPCl_2 und Ph_2PCl) diverse Verbindungen der Art $[(\text{cAAC})\text{PECl}_x]$ (Schema 8). Hierbei wurde unter anderem durch Eliminierung von

Lithiumchlorid (LiCl) das erste Germanium-Phosphiniden (**XVI**) synthetisiert.^[64] Des Weiteren konnte durch Reaktion des [(cAAC)PK] mit Siliciumtetrachlorid (SiCl₄) ein Phosphiniden-stabilisiertes Silylen (**XVII**) erhalten werden.^[59] Innerhalb der Synthese wird im ersten Schritt das Kalium-Phosphinidenid in einer zweifachen Salzeliminierungsreaktion mit Siliziumtetrachlorid zum Bisphosphiniden-Si(+IV)Komplex umgesetzt. Anschließend wird durch Reduktion mit zwei Äquivalenten Kaliumgraphit (KC₈) in Gegenwart des freien cAAC (= cyclisches (Alkyl)(amino)Carben) das Silylen (**XVIII**) dargestellt.^[59,64]



Schema 8: Synthese von Gruppe 14-substituierten NHC-Phosphinidenen mittels [(cAAC)Li] und [(cAAC)PK] nach ROESKY *et al.*

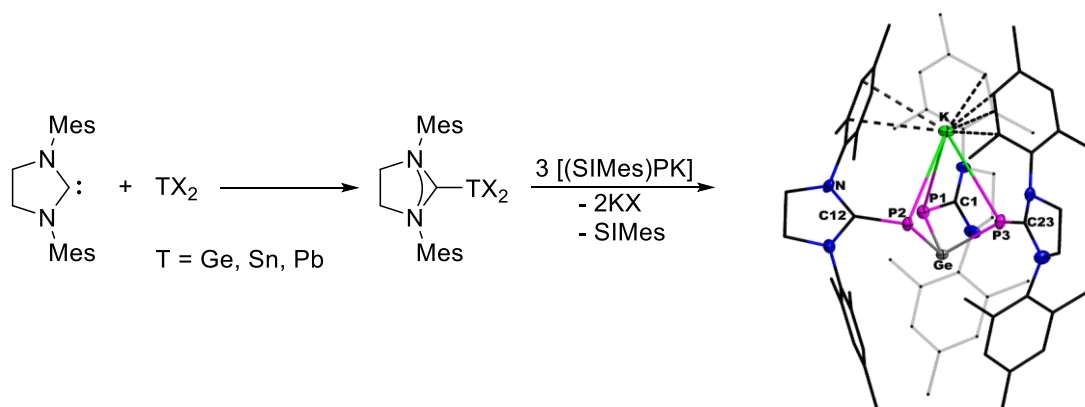
Neben der Gruppe von ROESKY beschäftigten sich auch GRÜTZMACHER und Mitarbeiter mit der Synthese von Gruppe 14 substituierten Phosphinidenen.^[63] Innerhalb der in Schema 9 abgebildeten Syntheseroute wurde zunächst das Triphenyltetrel-substituierte Phosphaketen (**XIX**) durch einen NHC-Liganden koordiniert (**XX**). Im Anschluss wurde durch thermische Abspaltung von Kohlenstoffmonoxid das NHC-stabilisierte Triphenyltetrel-substituierte Phosphiniden (**XXI**) erhalten.^[63]



Schema 9: Synthese von Triphenyltetrel substituierten NHC-Phosphinidenen nach ROESKY *et al.*

2018 wurden von der Arbeitsgruppe VON HÄNISCH durch die Umsetzung des Phosphinidenids [(SiMes)PK] mit unterschiedlichen Organo-Siliciumchloriden, -dichloriden sowie tBu₂SnCl₂ in Salzeliminierungsreaktionen, die Verbindungen [(SiMes)PSi(SiMe)₃], [(SiMes)PSiMe₂Cl], [(SiMes)PSiMe₂]₂, [(SiMes)PSiMe₂SiMe₂]₂O und [(SiMes)PSn^tBu₂Cl] dargestellt.^[54] In der gleichen Arbeitsgruppe wurden einige Jahre später niedervalente Gruppe 14 Phosphinidenid-„at“-Komplexe synthetisiert (Schema 10). Letztere konnten durch Reaktion des Phosphinidenides [(SiMes)PK] mit den Gruppe 14 Carben-Komplexen [(SiMes)ET₂] (E = Ge, Sn, Pb; X = Cl, Br), unter Eliminierung von Kaliumchlorid sowie eines Äquivalents

Carben, dargestellt werden. Die NHC-Gruppe 14 Komplexe dienten hierbei als Zinn-, Germanium- und Blei-Quelle da die reinen Halogenide der Gruppe 14 nur eine geringe Löslichkeit in den zur Synthese verwendeten aromatischen Lösungsmitteln aufwiesen.^[55]



Schema 10: Synthese von Gruppe 14-substituierten NHC-stabilisierten Phosphinidenid-„at“-Komplexen nach VON HÄNISCH *et al.*

Durch die Änderung des Carbenrückgrats des Phosphinidens von (SIMes) zum sterisch anspruchsvolleren (SIDipp) konnten VON HÄNISCH *et al.* in gleichartigen Reaktionen durch Umsetzungen mit den Gruppe 14 Carben-Komplexen $[(\text{SIMes})\text{TX}_2]$ ($\text{T} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) die NHC-Phosphiniden verbrückten Tetrylene $[(\text{SIDipp})\text{P}]_2\text{T}$ darstellen (Abbildung 7).

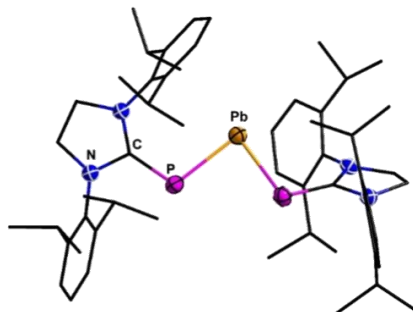
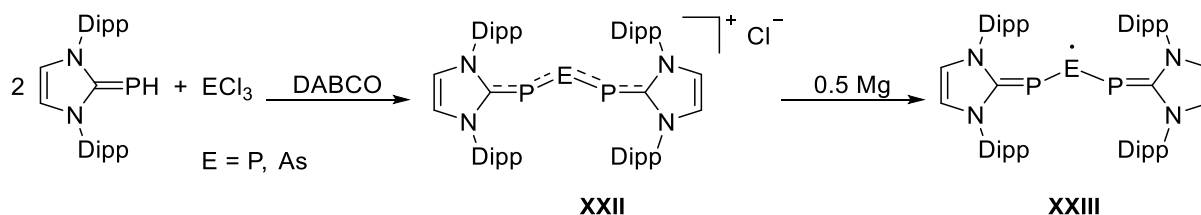


Abbildung 7: Strukturformel der NHC-Phosphiniden verbrückten Tetrylene.

Bei diesen Verbindungen handelt es sich um intensiv violette, kristalline Feststoffe. Die zentrale TP_2 -Einheit weist im Festkörper eine V-förmigen Struktur sowie das Vorliegen von delokalisierten π -Elektronendichte auf.

Gruppe 15

Neben den Gruppe 13 und 14 Verbindungen konnten GRÜTZMACHER und Mitarbeiter in Reaktionen mit Gruppe 15 Chloriden ($\text{PCl}_3, \text{AsCl}_3$), in Anwesenheit von DABCO (= 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) Verbindungen des Typs $[(\text{IDipp})\text{P}]_2\text{E}^+\text{Cl}^-$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) erhalten (Schema 11).^[46]



Schema 11: Kationische und radikalische Tripentel-substituierte NHC-Phosphinidene nach GRÜTZMACHER *et al.*

Die kationischen Tripentel-Allylsysteme (**XXII**) wurden durch Reduktion mit Magnesium in die neutralen Phosphor- bzw. Arsenzentrierten Radikale (**XXIII**) überführt.^[46] Diese intensiv farbigen Feststoffe weisen im Festkörper verlängerte $C_{\text{NHC}}\text{-P}$ Bindungen auf, was auf einen Mehrfachbindungsanteil hindeutet und anhand quantenchemischer Rechnungen bestätigt werden konnte.^[46] Weitere Beispiele für Gruppe 15 substituierte Phosphinidene wurden ebenfalls von VON HÄNISCH *et al.* anhand von Verbindungen des Typs $[(\text{SIMes})\text{PE}t\text{Bu}_2]$ (E = P, As, Sb, Bi) in Salzeliminierungsreaktionen von $[(\text{SIMes})\text{PK}]$ mit $t\text{Bu}_2\text{ECl}$ dargestellt.^[57] Alle diese Beispiele zeigen eine große Vielfalt an Publikationen im Bereich der durch Hauptgruppenfragmente-substituierten Phosphinidene was das steigende Interesse an dieser Verbindungsklasse verdeutlicht. Vor allem in den letzten fünf bis sieben Jahren wurden NHC-stabilisierte Phosphinidene in Verbindung mit praktisch allen Hauptgruppenelementen, in Form verschiedenster anorganischer und organischer Substituenten, synthetisiert und charakterisiert.^[34,38,49] Einzig Chalkogenid-substituierte Phosphiniden-Komplexe sind bisher nur wenig bekannt.

Gruppe 16

Erst kürzlich veröffentlichten RADIUS *et al.* ihre Arbeiten zur Umsetzung des NHC-Phosphinidens $[(i\text{Pr}_2\text{Im})\text{PPh}]$ ($i\text{PrIm} = 1,3\text{-di-iso-propylimidazolin-2-yliden}$) mit den elementaren Chalkogenen O_2 , S_8 , Se (grau) und Te (grau).^[65] Hierbei wurde in den Reaktionen mit trockenem Sauerstoff in Toluol sowie elementarem Schwefel in THF, das jeweilige NHC-Addukt des Phenyldichalkogenophosphorans $i\text{Pr}_2\text{ImP}(\text{O})_2\text{Ph}$ (**XXIV**) und $i\text{Pr}_2\text{ImP}(\text{S})_2\text{Ph}$ (**XXV**) erhalten (Abbildung 8).^[65]

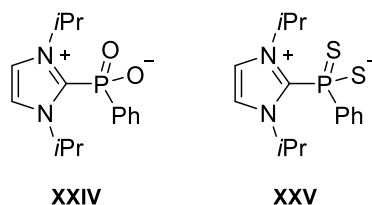


Abbildung 8: Chalkogen-substituierte NHC-Phosphinidene nach RADIUS *et al.*

Für die Umsetzungen des NHC-Phosphinidens mit elementarem grauem Selen und Tellur ist die Synthesestrategie nicht zielführend. Da hierbei die $C_{\text{NHC}}\text{-PPh}$ Bindung unter Erhalt der

NHC-stabilisierten Selen- (iPr_2Im)Se und Tellurverbindungen (iPr_2Im)Te sowie verschiedener Cyclo- und Oligophosphine gespalten wird.^[65]

1.4 Arsenidene

Im Vergleich zu der gut untersuchten Chemie der Phosphinidene, wurde den höheren homologen Arsenidenen deutlich weniger Aufmerksamkeit geschenkt. Dies liegt vor allem an einigen Herausforderungen im Umgang mit Arsenverbindungen, wie z.B. ihrer hohen Reaktivität, ihrer Neigung zur Dimerisierung oder thermischen Zersetzung, ihrer Toxizität sowie Lichtempfindlichkeit.^[66] Arsenidene (IUPAC: Arsandiyle) sind die isoelektronisch schweren Homologen der Carbene (CR_2), Nitrene ($N-R$) und Phosphinidene ($P-R$; siehe 1.2). Am Arsenatom liegt die formale Oxidationsstufe ± 1 sowie ein Valenzelektronensextett vor, welches zur Instabilität dieser Verbindungsklasse im *freien* Zustand ($R-As$) führt.^[49,67,68] Arsenidene können, identisch ihrer niederen Homologen, im Singulett- oder Triplett-Grundzustand (Abbildung 2) sowie in *freier* ($R-As$) oder komplexierter Form ($R-As=ML_n$) vorliegen. *Freie* Arsenidenen ($R-As$) liegen ausschließlich im Triplett-Grundzustand vor, sind demzufolge Diradikale und neigen aufgrund ihrer hohen Reaktivität zur Stabilisierung durch Di- bzw. Oligomerisierung oder Abbau in ihre elementare Form.^[38,69] Im Singulett-Zustand liegen Arsenidene als ungesättigte Teilchen in unbeständiger Form vor. Sie können jedoch, identisch zu den Phosphinidenen, durch Komplexierung mit Metallkomplexfragmenten,^[38,66,70–75] oder *Lewis*-Basen stabilisiert werden (Abbildung 5).^[67,70,76,77] Durch Komplexierung des Phenylarsandiyl (C_6H_5As) mit zwei 16VE- $\{Cr(CO)_5\}$ -Einheiten gelang HUTTNER *et al.* 1976 die Darstellung und Charakterisierung des ersten Arsenidens (Abbildung 9).^[67,70]

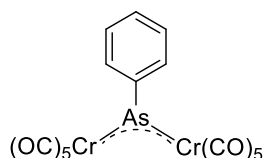
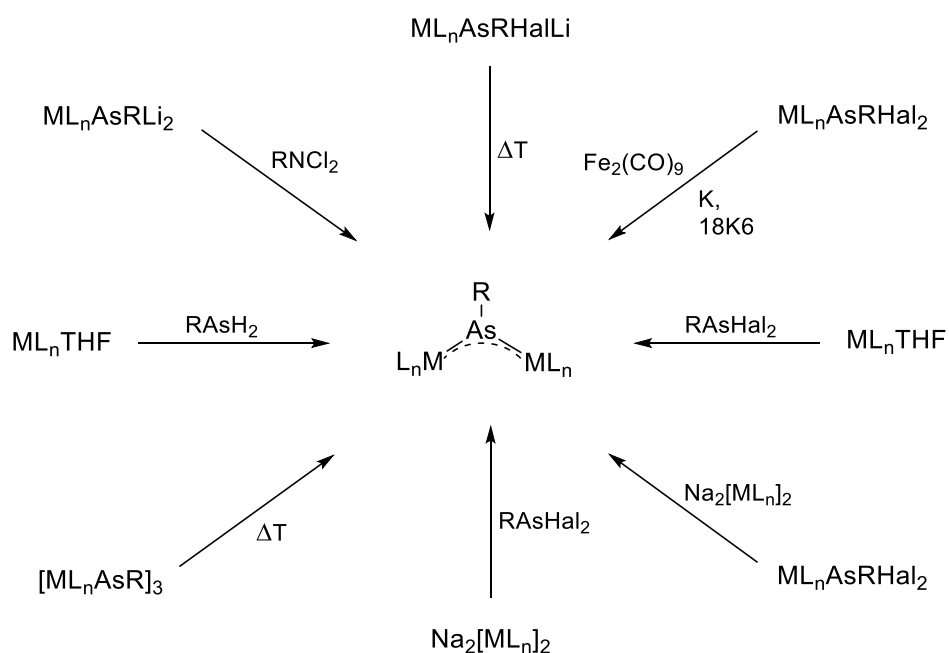


Abbildung 9: Erster synthetisierter Arseniden-Komplex von HUTTNER *et al.*

Die Bindungsverhältnisse innerhalb dieses μ^2 -Arseniden-Komplexes ($L_nM=As(R)=ML_n$) können durch zwei alternative Bindungsverhältnisse beschrieben werden. Zum einen ist der Vier-Elektronen-Ligand C_6H_5As nur mit zwei Elektronen an der Bindung beteiligt. In diesem Fall wird die Edelgaskonfiguration der Chromatome durch je eine Metall-Metall sowie eine Metall-Arsen Bindung erhalten. Zum anderen erlangt das Arsenatom durch Füllen der Elektronenlücken der Chromatome mit den beiden Elektronenpaaren des Arseniden-Liganden ($Cr_d\pi-As_p\pi$ -Rückbindung) das Elektronenoktett. Nach der erstmaligen Synthese und Charakterisierung eines Arsenidenes wurden in den nachfolgenden Jahren viele Synthesewege zur weiteren Darstellung solcher Komplexe entwickelt. Hierbei stellt der häufigste Zugang zu solchen $[L_nM]_2AsR$ -Verbindungen ($ML_n = Cr(CO)_5$, $Mn(CO)_2Cp$, $Fe(CO)_4$,

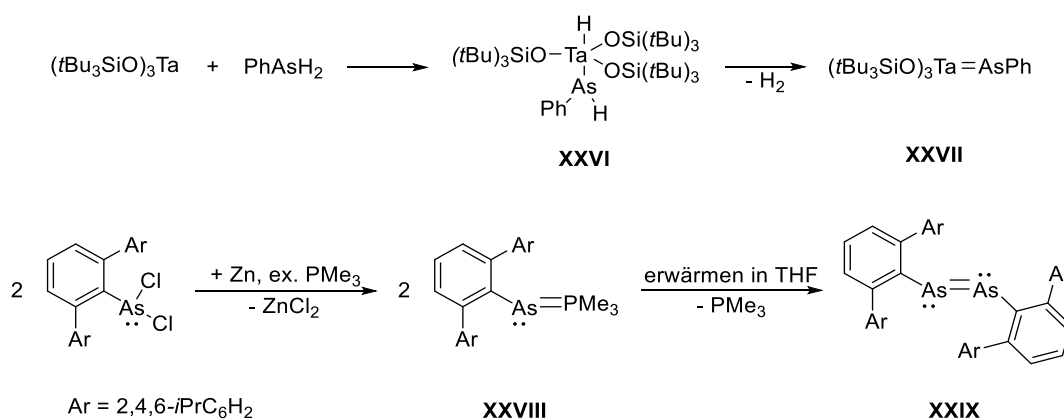
Co(CO)₄, CpCo(CO), Na₂M₂(CO)₁₀ mit M = Cr, Mo, W, etc.) die Eliminierung reaktiver Substituenten A und B (A = B = Hal; A = B = H) an einer pyramidalen Vorstufe RAsAB dar (Schema 12).^[67]



Schema 12: Verschiedene Syntheserouten zur Darstellung von Übergangsmetall-komplexierten Arsenidenen.

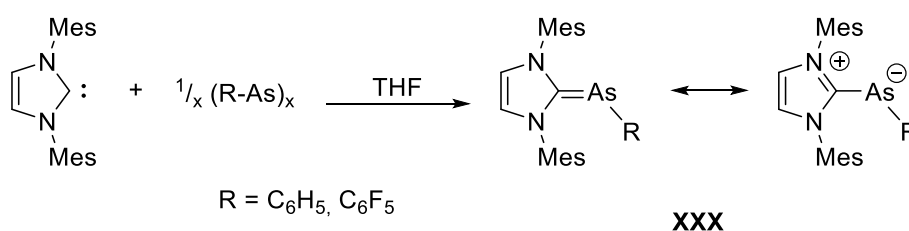
Durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller Gruppen am Arsen- oder Metallatom wird die reaktive Metall-Arsen-Mehrfachbindung kinetisch stabilisiert. Dieses Vorgehen ermöglichte 1994 erstmals die Synthese eines terminalen Arseniden-Komplexes durch WOLCZANSKI und Mitarbeiter.^[66] Innerhalb einer zweistufigen Synthese wurde $(tBu_3SiO)_3Ta$ zunächst mit Phenylarsan zum Arsenidotantalhydrid (**XXVI**) umgesetzt und anschließend unter Verlust von Wasserstoff der endständige Arsenidenkomplex **XXVII** erhalten (Schema 13).^[66]

Neben dem ersten terminalen Arseniden konnten auf diese Weise zudem weitere strukturell sowie elektronisch bedeutsame Arseniden-Verbindungen dargestellt werden. So gelang es PROTASIEWICZ *et al.* durch Reduktion eines sterisch anspruchsvollen 2,6-Trip₂C₆H₃AsCl₂ (Trip = 2,4,6-Tri-*iso*-propylphenyl) mit Zink in Anwesenheit von Trimethylphosphin das sterisch geschützte Arsa-Wittig-Reagenz (Arsanyliden- σ^4 -phosphoran, **XXVIII**) zu synthetisieren.^[78] Dieses bildet aufgrund der hohen Labilität des Addukts **XXVIII** bei Erwärmung unter Eliminierung des freien Phosphins das Arseniden-Dimer **XXIX**.^[78]



Schema 13: Syntheserouten zur Darstellung des ersten terminalen Arsenidenes **XXVII** nach WOLCZANSKI *et al.* (oben) sowie des sterisch geschützten Arsa-Wittig-Reagens **XXVIII** von PROTASIEWICZ *et al.* (unten).

Neben unterschiedlichen, sterisch anspruchsvollen Alkyl- und Arylresten^[38,71,79,80] können Arsenidene zudem durch NHCs oder cAACs stabilisiert werden. Dieses Verfahren nutzten ARDUENGO und COWLEY 1997 um mit Hilfe des *N*-heterocyclisch stabilisierten Carbens (IMes) in Desintegrationsreaktionen mit cyclischen Oligomeren (RAs)_x (R = Ph, C₆F₅) und anschließender Komplexierung die ersten NHC-stabilisierten Arsenidene **XXX** zu synthetisieren (Schema 14).^[33]



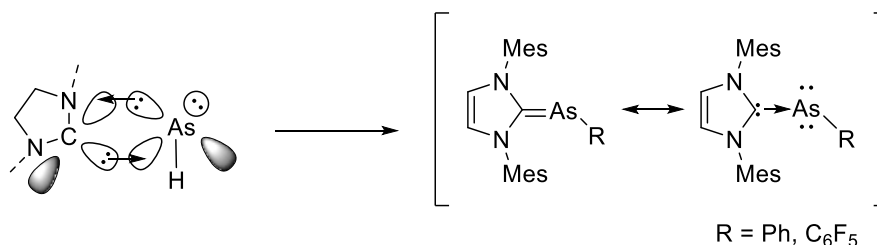
Schema 14: Syntheseroute der ersten NHC-stabilisierten Arsenidene (**XXX**) von ARDUENGO und COWLEY *et al.*

Trotz fortlaufender Forschung und dem innerhalb der letzten Jahre gestiegenen Interesse an der Darstellung und Charakterisierung stabiler Arseniden-Metall Komplexe sind solche mit terminaler Funktionalisierung im Allgemeinen nur wenig bekannt.^[66,72,79–82]

1.5 *N*-heterocyclisch Carben stabilisierte Arsenidene [(NHC)AsR]

Bei *N*-heterocyclisch Carben stabilisierten Arsenidenen (kurz: NHC-Arsenidene) handelt es sich um eine besondere Klasse der mit sterisch anspruchsvollen Substituenten stabilisierten Arsenidene. Diese wurde erstmals 1997 von ARDUENGO und COWLEY synthetisiert (Schema 14).^[33,38] Im Gegensatz zu den niedrigeren Homologen der Gruppe 15 ist das Reaktionsverhalten der NHC-Addukte schwerer Pniktogenatome (As, Sb, Bi) deutlich weniger erforscht. Dies ist im Wesentlichen auf die Abnahme der Stabilität der Pn–C Bindung (Pn = As, Sb, Bi) sowie die Abnahme der effektiven 2pπ–nππ-Wechselwirkungen zurückzuführen, welche für NHC-Addukte mit niederkoordinierten Elementen wichtig sind.^[34,38,49,83] Identisch zu ihren Phosphoranaloga liegt in NHC-stabilisierten Arsenidenen eine Koordination des Arsenatoms

an das C-Zentrum des *N*-heterocyclischen Carbens vor. Das leere *p*-Orbital des Arsenatoms wird über eine σ -Wechselwirkung mit dem des Carbenkohlenstoffatoms in ein σ -bindendes Molekülorbital (MO) überführt und somit stabilisiert. Durch π -Rückbindung des Carbenkohlenstoffatoms zum Arsenatom wird eine polarisierte C=As Doppelbindung erhalten (Schema 15).^[43]



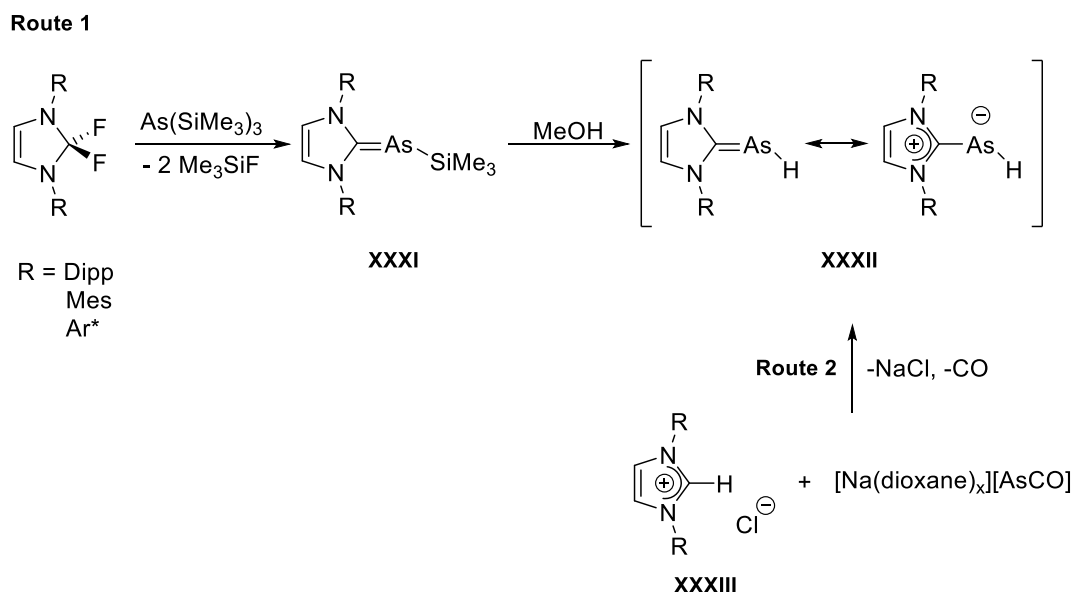
Schema 15: Darstellung des Bindungsverhaltens in (links) sowie Resonanzstrukturen von NHC-stabilisierten Arsenidenen (rechts).

Der partielle Doppelbindungsanteil kann zudem durch strukturelle Untersuchungen verschiedener NHC-stabilsierter Arsenidene belegt werden.^[33,82,83] Diese zeigen allesamt längere C_{NHC}–As Bindungen (183.2–196.7 pm) als herkömmliche acyclische Arsaalkene (181.6–182.7 pm).^[33] Auch die in NHC-Arsenidenen vorliegenden kleinen C–As–C Bindungswinkel von durchschnittlich 97–102° stimmen mit der Bezeichnung von NHC-stabilisierten Arsenidenen als invers polarisierte Arsaalkene überein.^[49] Trotz der großen strukturellen Ähnlichkeiten zwischen NHC-stabilisierten Phosphinidenen und Arsenidenen existiert doch ein nennenswerter Unterschied. Bereits 1997 beschrieben ARDUENGO und COWLEY in ihren Untersuchungen der ersten NHC-stabilisierten Arsenidene ([*(IMes)AsPh*] und [*(IMes)AsC₆F₅*]) eine deutlich schwächere $p\pi$ - $p\pi$ Wechselwirkung des Arsenatoms mit dem Carbenkohlenstoffatom, als in vergleichbaren Phosphorverbindungen.^[33,38] Ein Grund hierfür ist die Verdrehung der Ebene des Imidazolrings zur C–AsR Bindung ([*(IMes)AsPh*]: 27.9°).^[33] Die Bindungsverhältnisse sind in diesem Fall am besten mit der ylidischen Resonanzstruktur zu beschreiben (siehe Schema 14, rechts).^[82] Entsprechende Beobachtungen wurden ebenfalls von TAMM, SCHEER, GOICOECHEA und Mitarbeitern für die NHC-stabilisierten „parent Arsenidene“ [*(IMes)AsH*] und [*(IDipp)AsH*] beschrieben, auf welche im Nachfolgenden näher eingegangen werden soll.^[82]

1.5.1 Darstellung von „parent Arsenidenen“ [(NHC)AsH]

Während für das leichtere Homologe Phosphor bereits seit dem Jahr 2010 unzählige Syntheserouten für die NHC-Addukte des „parent Phosphinidens“ [(NHC)PH] (Schema 7) bekannt sind, wurde das kongenere „parent Arseniden“ erstmals 2017 von TAMM *et al.* dargestellt.^[82] Die Synthese der „parent Arsenidene“ [(NHC)AsH] (NHC = IMes, IDipp, Ar* = 2,6-bis(diphenylmethyl)-4-methylphenyl) erfolgte in Anlehnung an bekannte

Syntheserouten zur Darstellung NHC-stabilsierter „parent Phosphinidene“ und ist in Schema 16 gezeigt.^[82]



Schema 16: Darstellung der NHC-stabilisierten „parent Arsenidene“ [(NHC)AsH] nach TAMM *et al.*

In Route 1 wird 2,2-Difluorimidazolin mit Trimethylsilylarsan zur Darstellung des entsprechenden Trimethylsilylarseniden-Addukts [(NHC)AsSiMe₃] (**XXXI**) umgesetzt. Durch anschließende Desilylierung mit Methanol kann das gewünschte „parent Arseniden“ (**XXXII**) erhalten werden. Alternativ führt auch die Umsetzung des jeweiligen Imidazoliumchloridsalzes (**XXXIII**) mit Natrium Arsaethynolat [Na(dioxane)_x][AsCO] als Transferreagenz zum gewünschten Produkt [(NHC)AsH] (**XXXII**) (Schema 16, Route 2). Dieses zeigt im Festkörper eine gewinkelte Geometrie am As-Zentrum mit C_{NHC}–As–H Bindungswinkeln nahe 90° ([IDipp]AsH): 90(2)°; [(IMes)AsH]: 98(1)°. Letztere weisen auf einen hohen *p*-Charakter der kovalenten Arsen-Element Bindungen und einen hohen *s*-Charakter des freien Elektronenpaares hin.^[82] Die C_{NHC}–As Bindungsabstände liegen mit 188.3(2)–189.6(2) pm im Bereich zwischen den berechneten Werten für Einzel- (H₃CAsH₂: 196.1 pm, WBI = 0.97) und Doppelbindungen (H₂CAsH: 176.6 pm, WBI = 1.93; Ph₂CAsH: 180.3 pm, WBI = 1.62).^[82] Weiterhin konnte über diverse computergestützte Berechnungsverfahren wie DFT-Rechnungen (Dichtefunktionaltheorie, As–C_{NHC}: 185.1–186 pm) oder dem WBI (Wiberg bond index, As–C_{NHC}: 1.26–1.27), das Vorliegen eines partiellen C=As Doppelbindungsanteils innerhalb der Molekülstruktur der „parent Arsenidene“ belegt werden. Demgegenüber zeigten NRT (Natural Resonance Theory) Analysen der Verbindungen, dass im Gegensatz zu ihren Phosphoranaloga, die Ylid-Resonanzstruktur mit 38% (Ylen-Charakter: 33%) überwiegt.^[82]

Vor der Synthese der NHC-„parent Arsenidene“ von TAMM *et al.* beschränkten sich die bis dato bekannten terminal koordinierten „parent Arsenidene“ auf lediglich drei Verbindungen.^[82,84–86] Hierbei handelte es sich zum einen um den anionischen Uran(IV)-Komplex [U(Tren^{TIPS})(AsH)]

(Tren^{TIPS} = N(CH₂CH₂NSi*i*Pr₃)₃) von LIDDLE *et al.* (**XXXIV**), welcher durch Umsetzung von [U(Tren^{TIPS})(THF)][BPh₄] mit [KAsH₂] in kaltem THF (−78°C) erhalten wurde.^[84] Zum anderen um die, aus einer Matrix isolierten und mittels IR-Spektroskopie charakterisierten, Übergangsmetallkomplexe HM=AsH (M = Ti, Zr, Hf).^[85] Die dritte Verbindung stellt das über ein N,N-chelatisiertes Silylen stabilisierte „parent Arseniden“ (**XXXV**) von DRIESS *et al.* dar (Abbildung 10).^[86]

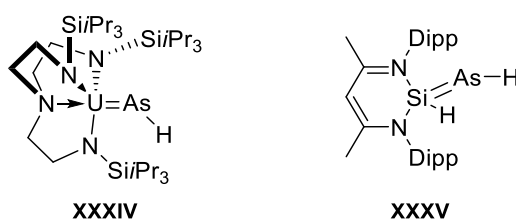


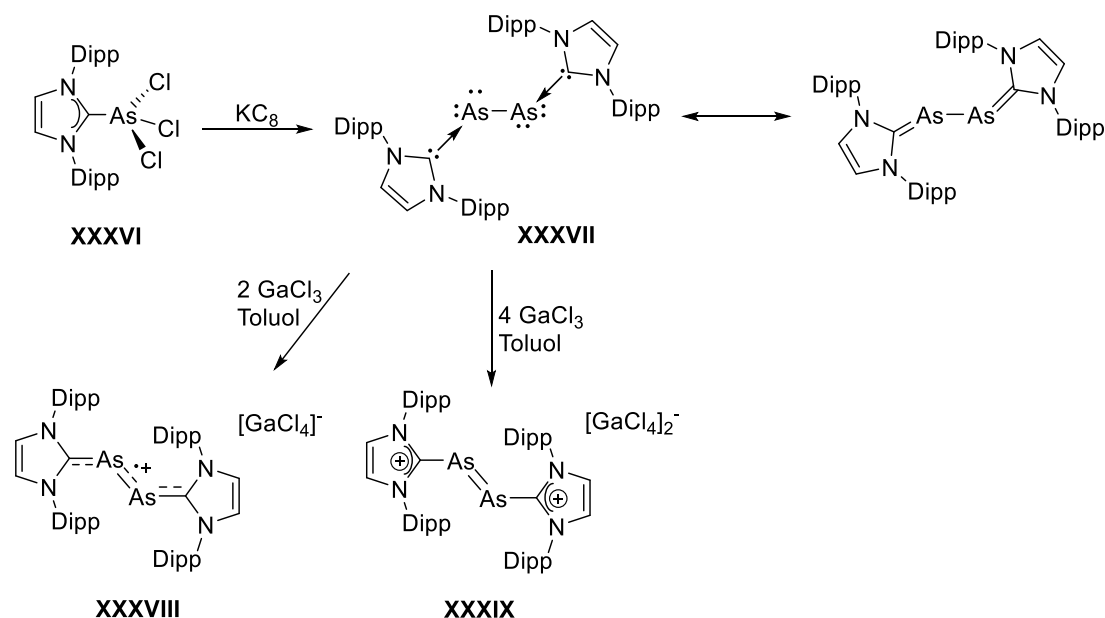
Abbildung 10: Terminale „parent Arseniden“-Komplexe von LIDDLE *et al.* und DRIESS *et al.*

Aufgrund des essentiellen ylidischen Charakters der C_{NHC}–As Bindung weist das Arsenatom in NHC-stabilisierten Arsenidenen einen starken nukleophilen Charakter auf.^[43,82] Daraus hervorgehend sind die beiden freien Elektronenpaare am Arsenatom frei verfügbar und können in Folgereaktionen als *Lewis*-Basenzentren genutzt werden. Im Gegensatz zu ihren Phosphoranaloga (siehe 1.3.1)^[37,41–47,87] ist die Verwendung von NHC-stabilisierten Arsenidenen als Liganden oder Arsentransferreagenzien bis zum heutigen Zeitpunkt äußerst überschaubar. Diesbezüglich wurden in 1.4 und 1.5 bereits ein Einblick der Synthesen von Arsenidenen im Allgemeinen sowie NHC-stabilisierten Arsenidenen mit Übergangsmetallverbindungen gegeben. Im Nachfolgenden soll näher auf bisher bekannten Syntheserouten NHC-stabilsierter Arsenidenen mit Hauptgruppenfragmenten eingegangen werden.

1.5.2 NHC-stabilisierte Arsenidene [(NHC)AsR] mit R = Hauptgruppenfragmenten

Die Forschung im Bereich von NHC-stabilisierten Arsenidenen als Liganden bzw. Arsentransferreagenzien erhielt erst in den vergangenen fünf Jahren einen merklichen Interessensaufschwung. Dies wurde durch einen deutlichen Anstieg an Publikationen in diesem Themengebiet deutlich.^[51–53,81,88–92] So konnten durch Stabilisierung mit NHC-Liganden innerhalb der letzten Jahre vor allem zweiatomige homo- und heteronukleare sowie heteroleptische Hauptgruppen-Arsenidenallotrope dargestellt werden.^[51–53,89,93–95] Verbindungen dieser Art erzeugen vor allem aufgrund ihrer vielversprechenden strukturellen, elektronischen und photophysikalischen Eigenschaften, im Vergleich zu natürlich vorkommenden Ringallotropen und einkernigen Hauptgruppenspezies, großes Interesse.^[83] Folglich synthetisierten ROBINSON *et al.* im Jahr 2011 das erste NHC-stabilisierte Diarsenallotrop.^[93] Hierfür wurde das NHC-Addukt von Arsenrichlorid (**XXXVI**) mit Kaliumgraphit (KC₈) reduziert und so die erste *Lewis*-Base-stabilisierte Diarsenverbindung **XXXVII** erhalten. Weiterführend untersuchten ROBINSON und Mitarbeiter die

Oxidationsreaktion von **XXXVII** mit der Lewis-Säure Galliumtrichlorid. Unterschiedliche Mengenverhältnisse der Edukte führten zu einem zum monokationischen Radikal **XXXVIII** sowie zum dikationischen Addukt **XXXIX** (Schema 17).^[93–95] Neben der Gruppe um ROBINSON untersuchten auch TAMM und Mitarbeiter das Reaktionsverhalten solcher Diarsen-Spezies mit anionischen NHC-Motiven.^[51–53,89]



Schema 17: Synthese eines NHC-stabilisierten Diarsens (**XXXVII**), Diarsen Radikalkations (**XXXVIII**) sowie Diarsendikations (**XXXIX**) nach ROBINSON *et al.*

Niedervalente NHC-Arseniden Addukte der Gruppe 15

Neben den zuvor beschriebenen Arsenidenallotropen wurden in den letzten Jahren zudem niedervalente NHC-Arseniden Addukte, wie das Phosphino-Arseniden (**XL**) von GOICOECHEA *et al.*^[91] oder das Germylidenarsenidene (**XLI**) von DRIESS *et al.* dargestellt.^[81] Erst kürzlich veröffentlichten HERING-JUNGHANS und Mitarbeiter die NHC-Arseniden Addukte (**XLII–XLIV**), die durch Reaktion des Triarsiranes (ArAs)₃ mit freien *N*-heterocyclischen Carbenen bei Raumtemperatur erhalten wurden. Das Triarsiran mit sterisch anspruchsvollen Substituenten dient hierbei als Arseniden-Überträger. Theoretische Studien zu elektronischen und strukturellen Eigenschaften der Verbindungen **XLII–XLIV** ergaben, dass diese einen ausgeprägten Ylencharakter besitzen.^[88]

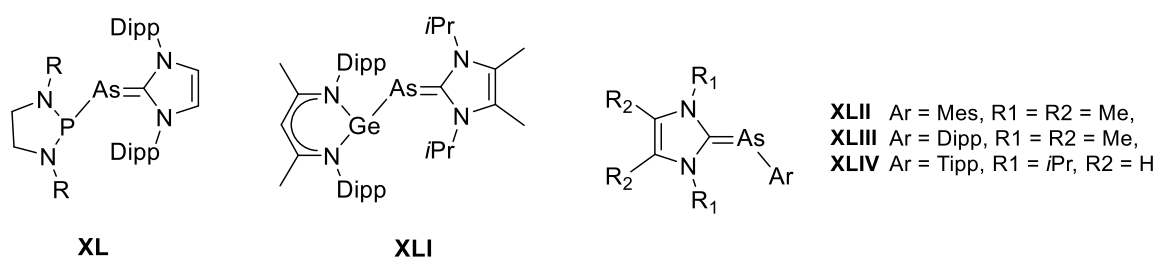
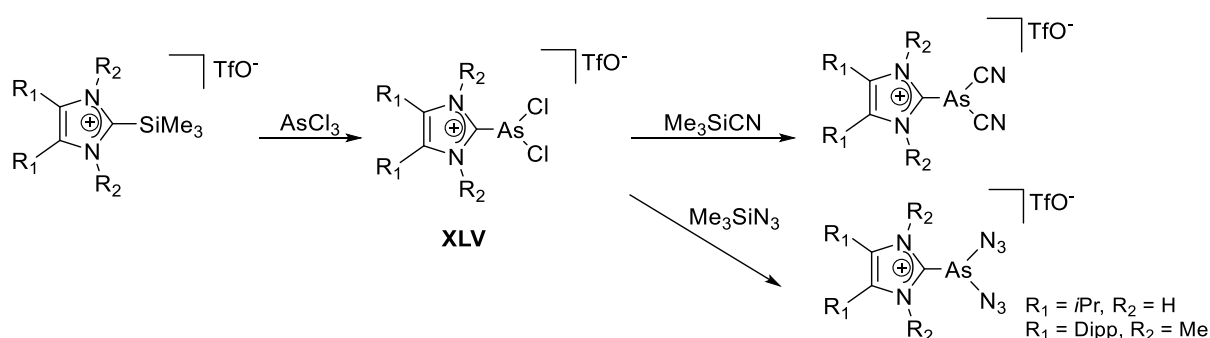


Abbildung 11: Niedervalente NHC-stabilisierte Gr. 15/15 und 13/15 Arseniden Addukte.

NHC-Addukte kationischer Arsenspezies

Diese dritte Gruppe an NHC-stabilisierten Arsenidenen mit Hauptgruppenfragmenten wurde erstmals 2015 durch Arbeiten von WEIGAND und Mitarbeitern bekannt.^[96] Das NHC-stabilisierte monokationische Dichlorarsan **XLV** wurde durch die Umsetzung von 2-Trimethylsilylimidazoliumtriflat mit Arsenrichlorid (AsCl_3) erhalten (Schema 18). Hierbei wirkt das Silylimidazolium-Kation als Imidazoliumyl-Transferreagenz und verhindert die Reduktion von As(III)- zu As(I)-Derivaten in Gegenwart von *Lewis*-Basen.^[96] Als letzte Verbindung dieser Art soll abschließend noch das NHC-stabilisierte As(I) Kation $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_3)(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2)]^-$ von SCHEER *et al.* genannt werden, welches als erstes seiner Art durch die Umsetzung des Tripledecker Sandwichkomplexes $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_2(\mu, \eta^{6:6}\text{-As}_6)]$ mit freiem NHC synthetisiert wurde.



Schema 18: Synthese der NHC-stabilisierten kationischen Arsenspezies **XLVI** nach WEIGAND *et al.*

Anhand der zuvor beschriebenen und bisher bekannten Synthesen zur Darstellung NHC-stabilsierter Arseniden-Hauptgruppenverbindungen wird deutlich, dass es sich hierbei größtenteils um zweiatomige homo- bzw. heteronukleare Pniktogenverbindungen handelt. Neben diesen sind zudem einzelne Umsetzungen von NHC-Arsenidenen mit Gruppe 14 Verbindungen bekannt.^[81] Umsetzungen mit Verbindungen der verbleibenden Hauptgruppenelemente sind bisher ebenso wenig bekannt wie mit Übergangsmetallkomplexen. Auch Untersuchungen zum *Lewis*-Säure-Base-Verhalten von NHC-Arsenidenen wurden bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht durchgeführt. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass im Bereich der NHC-stabilisierten Arsenidene in Bezug auf ihr Bindungsverhalten sowie vorliegende strukturelle und spektroskopische Eigenschaften noch ein breites Forschungsfeld offensteht.

2 Ziel dieser Arbeit

Wie bereits erwähnt, gelang es der Arbeitsgruppe VON HÄNISCH durch die Synthese der Alkalimetall-Phosphinidenide $[(\text{SImes})\text{PK}]^{[37]}$ und $[(\text{SIDipp})\text{PK}]^{[56]}$ einen neuen Zugangsweg zur Darstellung von niedervalenten Hauptgruppen-substituierten Phosphinidenen zu schaffen. Ausgehend von diesen Präkursoren wurden innerhalb der Arbeitsgruppe von VON HÄNISCH im Laufe der letzten Jahre eine Vielzahl an Hauptgruppen-substituierten Phosphinidenen dargestellt.^[37,54–57] Im Gegensatz dazu ist die Darstellung der analogen Arsenidenide bisher nur wenig untersucht (siehe Kapitel 1.5.1).^[83]

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung und Charakterisierung von Arsen-Präkursoren zur Darstellung neuer Hauptgruppen-substituierter Arsenidene und deren struktureller und spektroskopischer Vergleich mit den äquivalenten bereits literaturbekannten, sowie neu synthetisierten, Phosphiniden-Analoga.

Zu diesem Zweck sollen im ersten Teil, in Anlehnung an Arbeiten von TAMM *et al.*,^[82] „parent Arsenidene“ $[(\text{NHC})\text{AsH}]$ mit gesättigten NHC-Liganden dargestellt werden. Durch Umsetzung mit Lewis-sauren Verbindungen, welche sich neben der unterschiedlichen Lewis-Azidität auch in ihrem sterischen Anspruch unterscheiden, (z.B. $[\text{W}(\text{CO})_5 \cdot (\text{thf})]$, $\text{BH}_3(\text{SMe})_2$, etc.) soll gezeigt werden, inwiefern NHC-stabilisierte Arsenidene in der Lage sind mit einem oder beiden freien Elektronenpaaren Lewis-Säure-Base-Addukte zu bilden. Ein weiterer Fokus liegt auf den Umsetzungen mit Nickeltettracarbonyl ($\text{Ni}(\text{CO})_4$). Infolge dieser soll die σ -Donorstärke der neu dargestellten „parent Arsenidene“ $[(\text{NHC})\text{AsH}]$ mit denen der bereits etablierten, äquivalenten „parent Phosphinidene“ durch die Ermittlung des Tolman electronic parameters (TEP) verglichen werden. Des Weiteren sollen ausgehend vom „parent Arseniden“ die entsprechenden Kalium-Arsenidenide $[(\text{NHC})\text{AsK}]$ als Arsen-Präkursoren, in Anlehnung an Vorarbeiten in unserer Arbeitsgruppe von LEMP und BALMER,^[37,56] synthetisiert werden.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit soll die Anwendbarkeit der entwickelten Arsen-Präkursoren $[(\text{NHC})\text{AsK}]$ zur Generierung neuer Hauptgruppen-substituierter Arsenidene untersucht werden. Hierbei wird das Reaktionsverhalten dieser Verbindungen in Salzeliminierungsreaktionen mit Hauptgruppen-Elementhalogeniden sowie -amiden geprüft. Das Hauptaugenmerk liegt auf dem Vergleich von strukturellen sowie spektroskopischen Gemeinsamkeiten bzw. Unterschieden der erhaltenen Arseniden-Verbindungen zu den äquivalenten Phosphiniden-Verbindungen. Hierfür sollen die deprotonierten Arsenidenide $[(\text{NHC})\text{AsK}]$ zum einen in Reaktionen mit Elementhalogeniden und -amiden der 14. und 15. Hauptgruppe umgesetzt werden, wie sie bereits für ihre Phosphoranaloga $[(\text{NHC})\text{PK}]$ durch

Vorarbeiten von BALMER bekannt sind.^[56,57] Zum anderen sollen auch neue Hauptgruppen-substituierte Arseniden- und Phosphiniden-Verbindungen dargestellt werden.

Im letzten Teil wird die Arbeit von BALMER im Bereich der niedervalenten Gruppe 14 Phosphinidenid Komplexe mit P–T $p\pi-p\pi$ -Wechselwirkungen^[56] aufgegriffen. Innerhalb dieser Arbeit wurde über Tetrylenatome verbrückte Phosphiniden-Verbindungen des Typs $[(\text{SIDipp})\text{P}]_2\text{T}$ (T = Ge, Sn, Pb) berichtet (siehe Abbildung 7). Diese intensiv farbigen, tiefvioletten kristallinen Feststoffe weisen im Festkörper eine V-förmige Struktur der zentralen TP_2 -Einheit auf, um welche sich delokalisierte π -Elektronendichte befindet. Zudem zeigen Sie hohe Licht- und Temperaturempfindlichkeit, welche unter anderem durch die vorliegenden instabilen P=T Mehrfachbindungen bedingt wird und zu schneller Zersetzung führt. Innerhalb der vorliegenden Arbeit soll die Stabilität dieser Verbindungen durch Austausch des NHC-Liganden am Phosphiniden erhöht werden. Diese Stabilitätserhöhung könnte durch die Vergrößerung des delokalisierten π -Systems auf den fünfgliedrigen Cyclus des NHC-Grundkörpers erreicht werden. Auf Grundlage dessen stellt der im Rückgrat methylierte, ungesättigte NHC-Ligand (Me^2IDipp) das Mittel der Wahl dar. Letzterer verfügt in der Theorie über ein größeres π -System sowie eine geringere HOMO-LUMO Distanz am Carbenkohlenstoffatom, was zur Erhöhung des P=T-Mehrfachbindungsanteils und Stabilisierung der gesamten Struktureinheit führen könnte. Durch Untersuchungen mittels Kernresonanzspektroskopie, Röntgenstrukturanalyse und UV/Vis-Spektroskopie sollen abschließend die Auswirkungen auf die Bindungssituation des Phosphoratoms im Phosphiniden zum Tetrelatom geklärt werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

Die Diskussion der Ergebnisse teilt sich in die folgenden Unterkapitel auf:

1. Synthese und Charakterisierung der „parent Arsenidene“ [(NHC)AsH] (NHC = SIMes, SIDipp)
2. Umsetzungen des NHC-stabilisierten Arsenidens [(SIDipp)AsH] mit *Lewis*-sauren Verbindungen
3. Darstellung und Charakterisierung des NHC-stabilisierten Arsenidenids [(SIDipp)AsK]
4. Untersuchungen zur Umsetzung von [(SIDipp)AsK] mit Hauptgruppen-Elementhalogeniden und -amiden der 15., 16. und 2./12. Gruppe sowie struktureller und spektroskopischer Vergleich der erhaltenen Verbindungen mit ihren Phosphoranaloga
5. Untersuchung des Reaktions- und Bindungsverhaltens durch Austausch des Carben-Rückgrates von (SIDipp) zu (^{Me2}IDipp) in niedervalenten Gruppe 14 Phosphinidenid Komplexen

Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die verwendeten und in den Verbindungen beschriebenen *N*-heterocyclischen Carbene abgekürzt. In Abbildung 1 ist eine Übersicht dieser NHCs gegeben.

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit und Instabilität der Phosphiniden-Verbindungen, zeigen nahezu alle abgebildeten NMR-Spektren neben den gewünschten Hauptgruppensubstituierten Phosphiniden-Verbindungen das protonierte Zersetzungsprodukt [(SIDipp)PH] (³¹P{¹H} $\delta \approx -116$ ppm bzw. -112 ppm)^[56,97] bzw. [(^{Me2}IDipp)PH] (³¹P{¹H} $\delta \approx -127$ ppm)^[98]. Die Protonen-Signale dieser Zersetzungsprodukte wurden in den abgebildeten ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren mit [#] gekennzeichnet.

Für den Vergleich der spektroskopischen sowie strukturellen Daten sämtlicher innerhalb dieser Arbeit dargestellter Moleküle, befinden sich im Anhang dieser Arbeit Tabellen mit den signifikantesten NMR-Verschiebungen, IR-Bandenlagen sowie Bindungslängen und -winkel.

3.1 Synthese der „parent Arsenidene“ [(NHC)AsH] (NHC = SIMes, SIDipp)

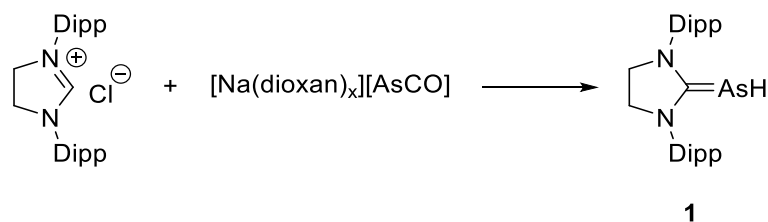
3.1.1 Theoretischer Hintergrund

Die Synthese der terminalen NHC-stabilisierten „parent Phosphinidene“ wurde, seit ihrer erstmaligen Synthese im Jahr 2010 von ROBINSON,^[41] weitgehend erforscht (Schema 7).^[37,41–46,87] Dahingegen sind bis zum heutigen Zeitpunkt nur drei Synthesewege zum höheren Homologen, dem „parent Arseniden“ bekannt.^[82,84,86] Die Synthese des ersten *N*-heterocyclisch Carben stabilisierten „parent Arsenidens“ [(NHC)AsH] (NHC = IMes, IDipp, Ar*) gelangen zuletzt TAMM und Mitarbeitern im Jahr 2017.^[82] In Anlehnung an die Chemie ihrer Phosphoranaloga [(NHC)PH], sollten laut TAMM *et al.*, diese Arsenidenspezies als Ausgangsstoffe zur Synthese arsenhaltiger Hauptgruppenverbindungen dienen und als Arsen-Donorliganden in der Übergangsmetallchemie Verwendung finden.^[82] Diese Erwartungen wurden bisher nur vereinzelt im Rahmen von Synthesen zweiatomiger homo- bzw. heteronuklearen Arseniden-Pniktogenverbindungen, wie in 1.5.1 beschrieben, erfüllt.

Auf Grundlage dessen sollen im ersten Teil der vorliegenden Arbeit durch *N*-heterocyclische Carbene stabilisierte Arsenidene mit gesättigtem Carben-Rückgrat dargestellt werden. Durch nachfolgende strukturelle und spektroskopische Vergleiche mit den literaturbekannten „parent Arsenidenen“^[94] sowie in Umsetzungen mit Nickel-tetracarbonyl sollen die Bindungsverhältnisse und Donor-Akzeptor-Eigenschaften innerhalb der erhaltenen Verbindungen näher untersucht werden.

3.1.2 Darstellung und Charakterisierung der „parent Arsenidene“

Die Darstellung des „parent Arsenidens“ [(SIDipp)AsH] erfolgte nach modifizierter Literaturvorschrift von TAMM *et al.* für [(IDipp)AsH].^[82] Durch Umsetzung von $[\text{Na}(\text{dioxan})_x][\text{AsCO}]$ ($x = 2.3\text{--}3.3$) mit dem Imidazoliumhydrochlorid (SIDippHCl) in Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur wurde, unter Abspaltung von Natriumchlorid und Kohlenstoffmonoxid, das „parent Arseniden“ [(SIDipp)AsH] **1** nach einer Reaktionszeit von vier Tagen erhalten (Schema 19). Nach Austausch des Lösungsmittels zu *n*-Pentan, Abtrennen der Nebenprodukte mittels Filtration und anschließender Kristallisation bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$, wurde **1** nach 24 Stunden als sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlicher kristalliner, beiger Feststoff in Ausbeuten von 15% isoliert. Die geringe Ausbeute ist zum einen auf die Lichtempfindlichkeit der Verbindung und demzufolge der Bildung von Polyarsanen während der Reaktion zurückzuführen. Zum anderen zeigt sich auch bei tiefen Temperaturen, eine sehr gute Löslichkeit von **1** in *n*-Pentan. Dies hat zur Folge, dass die Produktverbindung **1** während der Aufarbeitung unter minimaler Erwärmung erneut in Lösung geht.



Schema 19: Synthese der Ausgangsverbindung [(SIDipp)AsH] **1**.

Die Synthese des „parent Arsenidens“ [(SIMes)AsH] zeigte nur mäßigen Erfolg. Dieses konnte lediglich ein einziges Mal in sehr kleiner Ausbeute synthetisiert werden. Auch zahlreiche Reproduktionsversuche führten nicht zum gewünschten Ergebnis. Aus diesem Grund wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit ausschließlich das „parent Arsenidens“ [(SIDipp)AsH] **1** strukturell und spektroskopisch untersucht sowie als Ausgangsmaterial für Folgereaktionen verwendet.

In Abbildung 12 ist das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des NHC-stabilisierten Arsenidens **1** in deuteriertem Benzol (C_6D_6) dargestellt. Dieses zeigt zwei Signalsätze bei $\delta = 1.23$ ppm ($^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz) und $\delta = 1.54$ ppm für die Methyl-Protonen der Isopropylgruppen (Dipp) des NHC, was auf eine gehinderte Rotation um die C–As Bindung und somit auf das Vorliegen eines Doppelbindungscharakters hindeutet.^[37] Die zentralen Wasserstoffatome der Isopropylgruppen erscheinen als Heptett bei einer chemischen Verschiebung von 3.25 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz). Die Wasserstoffatome in meta und para Position des zentralen Phenylrings der Dipp-Substituenten treten im aromatischen Spektralbereich von $\delta = 7.12$ – 7.25 ppm in Form eines Dubletts ($\delta = 7.13$ ppm; $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz) sowie eines Multipletts ($\delta = 7.21$ – 7.25 ppm) auf. Die Signale der Protonen im Rückgrat des NHC erzeugen ein breites Singulett bei $\delta = 3.45$ ppm. Das Wasserstoffatom der As–H-Einheit in **1** ist als scharfes Singulett bei $\delta = 1.52$ ppm erkennbar und zeigt im Vergleich zu seinem ungesättigten Äquivalent [(IDipp)AsH] ($\delta = 1.43$ ppm)^[82] eine deutliche Tieffeldverschiebung. Diese deutet auf eine stärkere π -Rückbindung vom Arsen zum Carbenkohlenstoffatom hin.^[97]

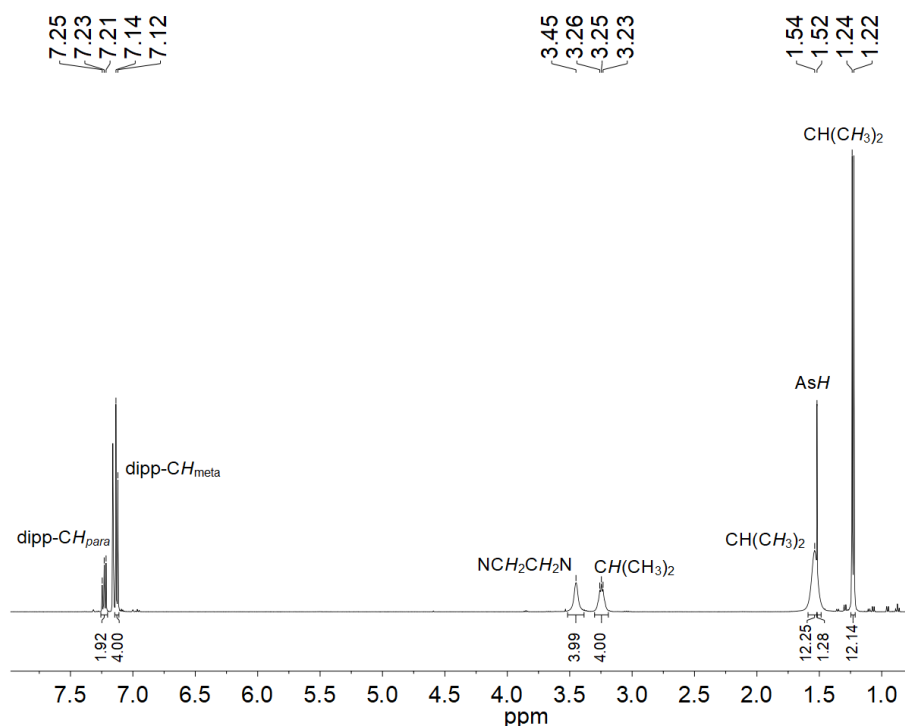
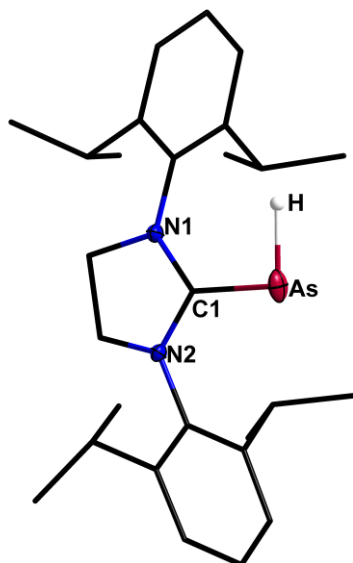


Abbildung 12: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz) von **1** in C_6D_6 bei $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **1** weist ein charakteristisches Resonanzsignal für das Carbenkohlenstoffatom (C1) bei $\delta = 203.2\text{ ppm}$ auf, welches ebenfalls deutlich tieffeldverschoben im Vergleich zum ungesättigten NHC-Arseniden [(IDipp)AsH] ($\delta = 184.5\text{ ppm}$)^[82] ist. Die Entschirmung des α -Kohlenstoffatoms bestätigt in Verbindung mit den unterschiedlichen Protonen-Signalsätzen der Diisopropylgruppen im ^1H -NMR-Spektrum, das Vorliegen einer partiellen As–C Doppelbindung in **1**. Das Infrarotspektrum von [(SIDipp)AsH] zeigt eine charakteristische Bande für die As–H-Streckschwingung bei $\tilde{\nu} = 2102\text{ cm}^{-1}$. Diese ist ähnlich dem Wert des ungesättigten NHC-Arsenidens ($\tilde{\nu} = 2080\text{ cm}^{-1}$).^[82]

Geeignete Kristalle für die Kristallstrukturanalyse von **1** konnten aus *n*-Pentan bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur im Kristall von **1** ist in Abbildung 13 dargestellt. Die nachfolgende Tabelle 1 enthält eine Übersicht der wichtigsten Bindungslängen und -winkel der Verbindung.

Abbildung 13: Molekülstruktur von **1** im Kristall.Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von Verbindung **1**.

Bindungslängen [pm]/ -winkel [°]	[(SIDipp)AsH]
C1–As	187.9(2)
C1–As–H	94.0(2)
N1–C1–N2	107.9(2)
C2–C3 _(Carbenrückgrat)	152.3(3)

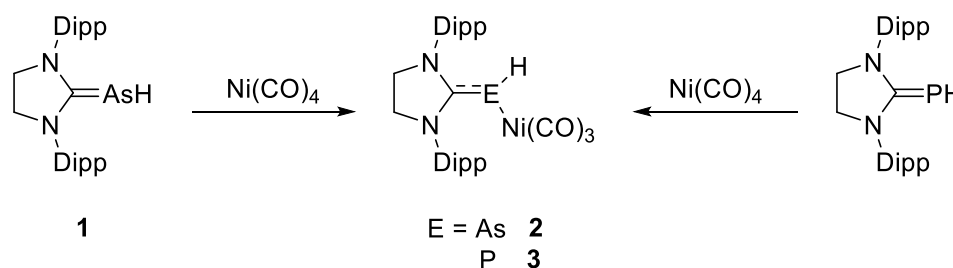
Das NHC-stabilisierte Arseniden **1** zeigt im Festkörper eine gewinkelte Struktur mit einem C1–As–H Bindungswinkel von 94.1(2)°. Dieser weist auf einen hohen p -Charakter der kovalenten Arsen-Element Bindung sowie einen hohen s -Charakter des freien Elektronenpaares am Arsenatom hin.^[82] Die C1–As Bindungslänge ist mit 187.9(2) pm identisch zur der des äquivalenten, ungesättigten [(IDipp)AsH] ($C_{\text{NHC}}\text{–As}$ 188.3(2) pm)^[82] und liegt im Bereich der berechneten Werte für C1–As Einzel- (H_3CAsH_2 : 196.1 pm) und Doppelbindungen (H_2CAsH : 176.6 pm, Ph_2CAsH : 180.3 pm).^[82]

3.1.3 Bestimmung des *Tolman electronic parameters* (TEP) von [(SIDipp)AsH] (**1**) durch Umsetzung mit Ni(CO)₄

Neben der Struktur von Verbindung **1** sollte deren σ -Donorstärke bestimmt werden. Dies erfolgte durch Bestimmung des *Tolman electronic parameter* (TEP), der einen Vergleich der Donorstärke mit anderen Liganden (z.B. NHCs, Phosphanen) ermöglicht. Hierzu wird der Ligand mit Nickeltriacarbonyl umgesetzt und pseudo-C_{3v}-symmetrische Komplexes des Typs [LNi(CO)₃] dargestellt. Durch anschließende Charakterisierung des Komplexes mittels Infrarotspektroskopie kann der TEP bestimmt werden. Dieser ist identisch der Wellenzahl der A₁ Streckschwingung der Carbonylgruppen des [LNi(CO)₃]-Komplexes (für nähere Erläuterungen, siehe 1.1.3).^[17–19] Um einen direkten Vergleich mit der analogen Phosphorverbindung zu ermöglichen wurde dieser Komplex sowohl mit **1** als auch mit der Verbindung [(SIDipp)PH] hergestellt und untersucht.

3.1.3.1 Synthese und NMR-spektroskopische Charakterisierung von [(SIDipp)AsHNi(CO)₃] (**2**) und [(SIDipp)PHNi(CO)₃] (**3**)

Die Reaktion von **1** und [(SIDipp)PH] mit Nickeltriacarbonyl in Toluol bei 0 °C und anschließendem Auftauen der Reaktion über Nacht, lieferte die gewünschten (pseudo)-C_{3v}-symmetrischen, sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlichen Komplexe [(SIDipp)AsHNi(CO)₃] **2** und [(SIDipp)PHNi(CO)₃] **3** (Schema 20).



Schema 20: Synthese zur Darstellung der (pseudo)-C_{3v}-symmetrische Komplexe **2** und **3**.

Die chemischen Verschiebungen der Protonensignale des Carben-Liganden innerhalb der ¹H-NMR-Spektren von **2** und **3** sind nahezu identisch zu jenen der Ausgangsverbindungen **1** (Abbildung 12) und [(SIDipp)PH].^[97,98] Dem ausgenommen sind die Methyl-Protonen der Dipp-Substituenten von **2**, welche eine Aufspaltung in fünf Dubletts ($\delta = 1.11, 1.15, 1.23, 1.43$ und 1.53 ppm; $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{--}6.9$ Hz) aufweisen. Diese Aufspaltung ist zum einen mit der Rotationsbarriere der Dipp-Substituenten um die C–As Bindung, zum anderen durch die Verschiebung der Diisopropylgruppe am N2-Stickstoffatom in Richtung des Ni(CO)₃-Liganden zu erklären (Abbildung 15). Das Signal des arsengebundenen Wasserstoffatoms ($\delta = 1.63$ ppm) ist im Vergleich zur Ausgangsverbindung **1** ($\delta = 1.52$ ppm) tieffeldverschoben, was auf eine Koordination hindeutet.^[99] Das Auffinden des charakteristischen Resonanzsignals des Carbonylliganden bei $\delta = 199.2$ ppm sowie des

Carbenkohlenstoffatoms ($\delta = 197.8$ ppm) im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2** beweisen zusätzlich die erfolgreiche Koordination.

Auch das Wasserstoffatom der P–H-Einheit in **3** ($\delta = 2.28$ ppm, $^1J_{\text{PH}} = 218.2$ Hz) zeigt im Vergleich zu dem der Ausgangsverbindung [(SIDipp)PH] ($\delta = 1.82$ ppm, $^1J_{\text{PH}} = 163.5$ Hz) eine deutliche Tieffeldverschiebung, sowie eine größere $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante. Letztere gibt die Erhöhung der Koordinationszahl am Phosphoratom an und weist auf einen C–P Einzelbindungscharakter hin. In Verbindung mit dem, im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektierten charakteristischen Resonanzsignal des Carbonylliganden ($\delta = 197.6$ ppm), kann die erfolgreiche Koordination desselbigen bestätigt werden. Infolge der Koordination von **3** an $\text{Ni}(\text{CO})_3$ findet, durch die stark elektronenziehenden Carbonylgruppen, eine Entschirmung des Phosphoratoms statt. Eine Verschiebung des Dubletts von -113 ppm^[97] zu höherem Feld ($\delta = -124$ ppm) wird sichtbar.

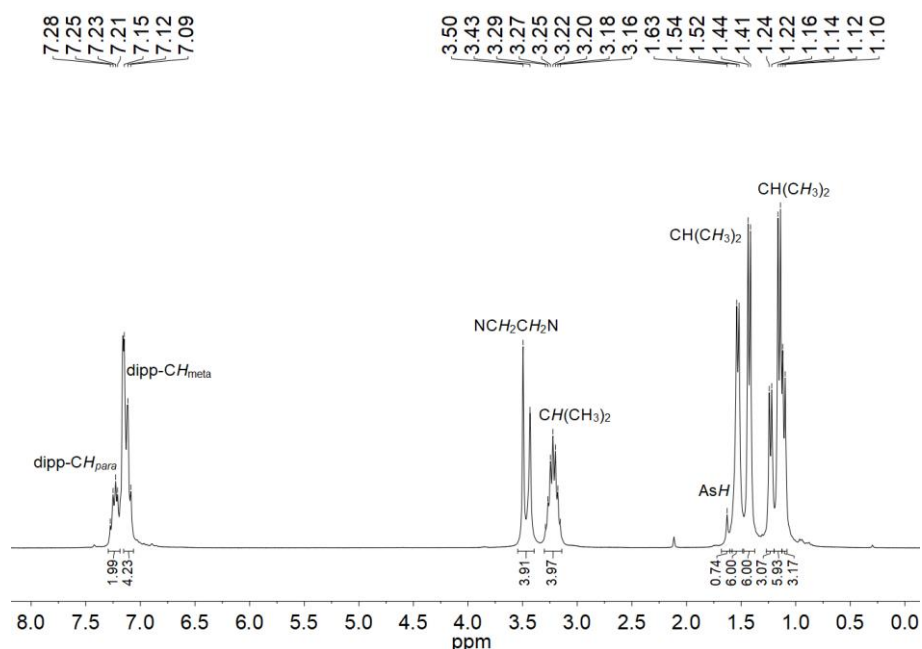


Abbildung 14: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) von **2** in C_6D_6 bei 25 °C.

3.1.3.2 Vergleich der Molekülstrukturen im Kristall von **2** und **3**

Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindung **2** und **3** konnten aus Toluol bei -32 °C in Form farbloser Blöcke erhalten werden. Beider Verbindungen kristallisieren isostrukturell in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstrukturen im Kristall der Verbindungen **2** und **3** sind in Abbildung 15 gezeigt.

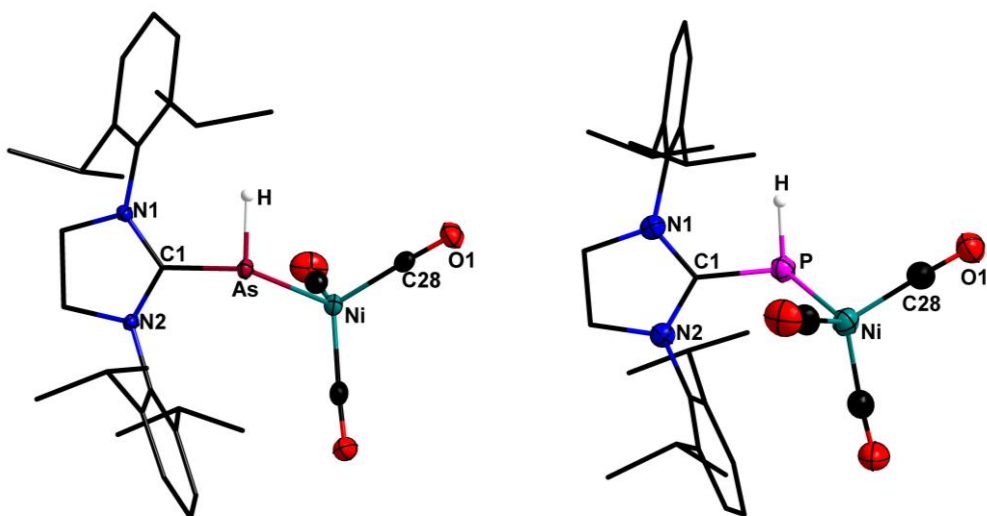


Abbildung 15: Molekülstrukturen von **2** (links) und **3** (rechts) im Kristall.

Beide Verbindungen zeigen im Festkörper eine trigonale Koordination des zentralen Arsen- bzw. Phosphoratoms mit einem C1–As–Ni Bindungswinkel von $109.21(4)^\circ$ sowie einem C1–P–Ni Winkel von $112.8(1)^\circ$. Der in **3** vorliegende größere C1–P–Ni Bindungswinkel ist bedingt durch die kürzere P–Ni Bindungslänge ($229.5(1)$ pm, **2**: $240.16(4)$ pm) und der daraus folgenden stärkeren sterischen Abstoßung des Phosphinidenligandens zur Ni(CO)₃-Gruppe. Die C1–E (E = P, As) Bindungslängen sind mit Werten von $178.4(2)$ pm (**3**) und $192.4(1)$ pm (**2**) ähnlich zu Einfachbindungen (C–P: ~ 175 – 183 pm, C–As: ~ 190 – 198 pm).^[82] Dieser messbare Verlust des C1–E Doppelbindungsanteils ist auf die Schwächung der π -Rückbindung vom Arsenatom zum Carbenkohlenstoffatom durch den stark elektronenziehenden Ni(CO)₃-Liganden zurückzuführen. Die C1–E–H Bindungswinkel (**2**: $89.6(7)^\circ$; **3**: $90.9(16)^\circ$) von **2** und **3** zeigen keine nennenswerten Unterschiede zu denen der Edukte **1** und [(SIDipp)PH].^[97] Anhand der Differenz der gemittelten Ni–(C=O) Bindungslängen kann eine Aussage über die Donor-Akzeptor-Eigenschaften der dargestellten Verbindungen getroffen werden.^[100,101] Diese beträgt bei literaturbekannten Verbindungen wie [Ph₂PHNi(CO)₃] 113.9 pm^[102] oder dem NHC-Komplex [(SIDipp)Ni(CO)₃] 114.3 pm,^[103] sowie 114.1 pm für **2** und 114.5 pm für **3**. Aufgrund der nur geringfügigen Unterschiede zu den Literaturverbindungen besitzen der Arseniden-Ligand [(SIDipp)AsH] und der Phosphiniden-Liganden [(SIDipp)PH] demnach entsprechend gute Donoreigenschaften wie NHC-Liganden oder Phosphane.^[100,101]

3.1.3.3 Bestimmung und Vergleich des *Tolman electronic parameter* von **2** und **3**

Zur Bestätigung der für Verbindung **2** und **3** in 3.1.3.2 ermittelten guten Donoreigenschaften, wurden zur Bestimmung des *Tolman electronic parameter* (TEP) die in Abbildung 16 dargestellten Infrarotspektren von **2** und **3** aufgenommen.

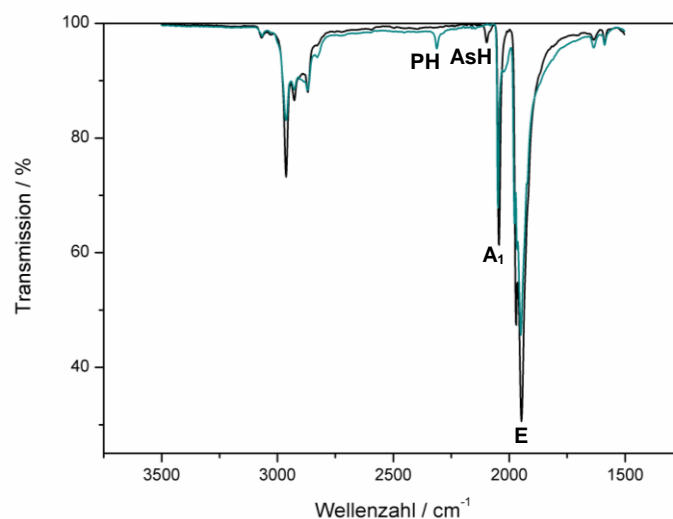
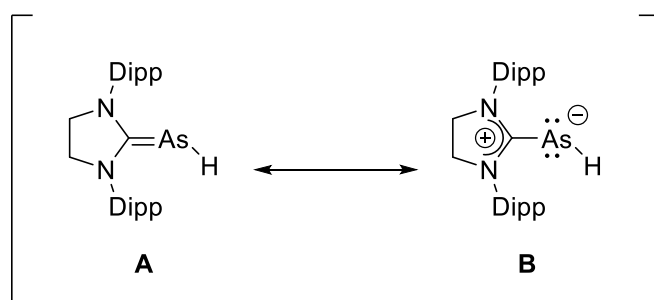


Abbildung 16: Ausschnitt aus den ATR-Infrarotspektren von **2** (schwarz) und **3** (petrol) bei 25 °C.

Die beiden Arseniden- und Phosphiniden-Nickelkomplexe **2** und **3** besitzen lokal am Nickelatom eine tetraedrische Struktur, an welcher der Arseniden- bzw. Phosphiniden-Ligand eine axiale Koordination einnimmt. Daraus ergibt sich eine (pseudo)- C_{3v} -Symmetrie, welche im IR-Spektrum zu zwei Valenzschwingungsmodi der C=O-Liganden (A_1 und E) im Bereich von 1940 cm^{-1} und 2050 cm^{-1} führt. Es zeigt sich, dass die Schwingungsbanden der totalsymmetrischen A_1 ($\tilde{\nu}$ C=O) Streckschwingung für **2** ($\tilde{\nu} = 2044\text{ cm}^{-1}$) und **3** ($\tilde{\nu} = 2048\text{ cm}^{-1}$) sehr ähnlich sind. Hierbei ist im Vergleich zu [Phosphan-Ni(CO)₃]-Komplexen ($\tilde{\nu} \geq 2056\text{ cm}^{-1}$)^[11,19] eine Verschiebung der A_1 Streckschwingung zu niedrigeren Wellenzahlen zu beobachten, was für eine höhere Elektronendichte am Metall und somit stärkere σ -Donoreigenschaften spricht. Der Vergleich von **2** und **3** mit [(NHC)Ni(CO)₃]-Komplexen ($2045\text{--}2089\text{ cm}^{-1}$)^[11,19] zeigt nahezu identische TEP-Werte, was den Arseniden- [(SIDipp)AsH] sowie den Phosphiniden-Liganden [(SIDipp)PH] analog zu NHCs als starke σ -Donoren deklariert.^[11,19,104] Die vorherige Einstufung der σ -Donorstärke der Liganden von **2** und **3** anhand der Differenz der gemittelten Ni–(C=O) Bindungslängen, wird folglich durch den *Tolman electronic parameter* bestätigt.

3.1.4 Zusammenfassung Kapitel 3.1

Die erfolgreiche Synthese des gesättigten „parent Arsenidens“ [(SIDipp)AsH] **1** konnte anhand diverser spektroskopischer Analyseverfahren (IR, ^1H -, ^{13}C -NMR) nachgewiesen werden. Zudem konnte mittels Kristallstrukturanalyse die Molekülstruktur von **1** im Kristall bestätigt und vergleichend zur literaturbekannten Verbindung [(IDipp)AsH] von TAMM *et al.*^[94] untersucht werden. Identisch zum ungesättigten NHC-stabilisierten Arseniden von TAMM^[94] sowie der phosphoranalogen Verbindung [(SIDipp)PH]^[97] kann auch **1** entweder als Arseniden (Arsaalken-Struktur **A**) oder Ylid-Struktur (**B**) beschrieben werden (Schema 21).



Schema 21: Resonanzstrukturen des NHC-stabilisierten „parent Arsenidens“ **1**.

Die in den spektroskopischen und strukturellen Untersuchungen von **1** erlangten Erkenntnisse über die Bindungsverhältnisse des Arsenatoms zum NHC-Liganden, ermöglichen dessen Einordnung als invers polarisiertes Arsaalken. Somit ist **1** strukturell genau im Übergang der beiden in Schema 21 gezeigten Resonanzstrukturen **A** und **B** einzuordnen. Weiterhin wurden die Pnictiniden-Nickelkomplexe **2** und **3** durch Umsetzung von **1** bzw. [(SIDipp)PH] mit Nickeltetraacarbonyl dargestellt und vollständig charakterisiert. Mit Hilfe der IR-Spektren von **2** und **3** konnten die TEP-Werte und somit die σ -Donorstärke des Phosphiniden- [(SIDipp)PH] und Arseniden-Liganden **1** bestimmt werden. Hierbei zeigte sich das **1** ($\tilde{\nu} = 2044\text{ cm}^{-1}$), verglichen mit dem Phosphiniden-Liganden ($\tilde{\nu} = 2048\text{ cm}^{-1}$), der geringfügig stärkere σ -Donor ist. Beide Liganden zeigen vergleichbare σ -Donoreigenschaften zu NHC-Liganden ($\tilde{\nu} = 2045\text{--}2089\text{ cm}^{-1}$) und sind gegenüber Phosphanen ($\tilde{\nu} \geq 2056\text{ cm}^{-1}$) bedeutend stärkere σ -Donoren.

3.2 Umsetzung des NHC-stabilisierten Arseniden [(SIDipp)AsH] mit Lewis-sauren Verbindungen

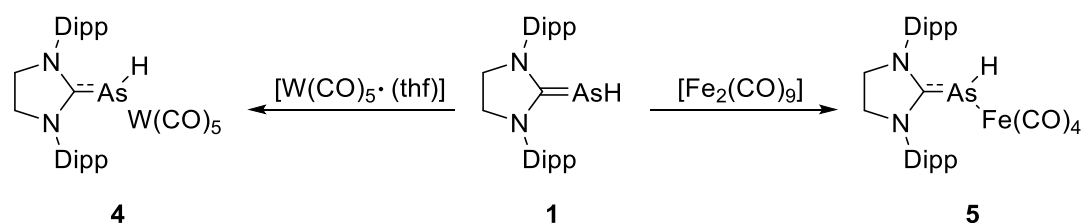
3.2.1 Theoretischer Hintergrund

NHC-stabilisierte Arsenidene können, wie ihre Phosphoranaloga, als *Lewis*-Basen mit einem oder zwei freien Elektronenpaaren formuliert werden (siehe 1.3, Schema 5) und sind in der Lage mit *Lewis*-Säuren zu reagieren. Anders als im Fall der NHC-stabilisierten Phosphinidene wurde die Koordinationsfähigkeit von NHC-stabilisierten Arsenidene zu *Lewis*-Säuren bisher nicht untersucht. Aus diesem Grund soll nachfolgend überprüft werden, inwiefern Reaktionen

von **1** mit *Lewis*-sauren Verbindungen möglich sind und ob die Koordination dieser über ein oder beide freien Elektronenpaare am Arsenatom stattfindet. Als *Lewis*-saure Verbindungen wurden, in Anlehnung an das zur Bestimmung des *Tolman electronic parameter* verwendete $\text{Ni}(\text{CO})_4$, die Übergangsmetallcarbonylkomplexe $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ und $[\text{W}(\text{CO})_5 \cdot (\text{thf})]$ gewählt. Wie in 3.1.3.3 kann die Betrachtung der Arseniden-Wolfram- und Eisenkomplexe zusätzliche Rückschlüsse auf die Eigenschaften des Arseniden-Liganden **1** geben.

3.2.2 Umsetzungen mit $[\text{W}(\text{CO})_5 \cdot (\text{thf})]$ und $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$

Durch die in Schema 22 abgebildeten Reaktionen einer $[\text{W}(\text{CO})_5 \cdot (\text{thf})]$ -Lösung und **1** in Tetrahydrofuran sowie **1** mit $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ in Toluol bei 0 °C und anschließendem Auftauen der Reaktion auf Raumtemperatur über Nacht, wurden die sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlichen *Lewis*-Säure-Base-Addukte **4** und **5** dargestellt.



Schema 22: Synthesen zur Darstellung der *Lewis*-Säure-Base-Addukte **4** (links) und **5** (rechts).

Umsetzungen im Verhältnis 2:1 der $[\text{W}(\text{CO})_5 \cdot (\text{thf})]$ -Lösung bzw. $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ mit $[(\text{SIDipp})\text{AsH}]$ **1** zeigten ein identisches Reaktionsverhalten unter Bildung der Verbindungen **4** und **5**. In allen Fällen konnte nur die Verwendung eines der zwei freien Elektronenpaare am NHC-stabilisierten Arseniden zur Bindung an die *Lewis*-sauren Carbonylverbindungen beobachtet werden. Umsetzungen mit dem zu $\text{W}(\text{CO})_5$ isolobalen BH_3SMe_2 waren nicht zielführend. Hierbei wurde einzig die Zersetzung der Edukte unter Bildung des Bor-substituierten Carbens $[(\text{SIDipp})\text{BH}_3]$, welches röntgenkristallographisch nachgewiesen werden konnte, sowie weiterer nicht identifizierbarer Zerfallsprodukte beobachtet.^[37]

3.2.3 Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten von **4** und **5**

Das ^1H -NMR-Spektrum von **4** zeigt eine ähnliche Aufspaltung der Resonanzsignale wie das der Verbindung **1** (Abbildung 12). Die Protonen des *N*-heterocyclischen Carben-Liganden von **4** treten alle im hierfür typischen Bereich der chemischen Verschiebung auf. Einzig das Signal des arsengebundenen Wasserstoffatoms konnte nicht detektiert werden. Die erfolgreiche Koordination des NHC-stabilisierten Arsenidens an das Metallzentrum des Wolframcarbonyl-Fragments, kann anhand des Auftretens des charakteristischen Resonanzsignals der CO-Liganden ($\delta = 201.4$ ppm) im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4** nachgewiesen werden. Die ^1H -NMR-Spektren von **4** und **5** in deuteriertem Benzol sind in Abbildung 17 dargestellt.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **5** (Abbildung 17, unten) zeigt nahezu identische Aufspaltungen und Detektionsbereiche der Resonanzsignale für die Methyl-Protonen und die aromatischen Protonen in meta- und para-Position der Isopropylgruppen wie Verbindung **4**. Weiterhin zeigt sich eine Überlagerung der Resonanzsignale der Protonen des Carbenrückgrates mit den zentralen Wasserstoffatome der Isopropyl-Substituenten in Form eines breiten Multipletts ($\delta = 3.30$ ppm) mit einem Integral von acht. Auch für Verbindung **5** ist die Detektion des arsengebundenen Wasserstoffatoms nicht möglich. Die Koordination des Eisencarbonyls an das NHC-stabilisierten Arseniden, kann auch in diesem Fall anhand des charakteristischen Resonanzsignals des Carbonylliganden im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 217$ ppm nachgewiesen werden.

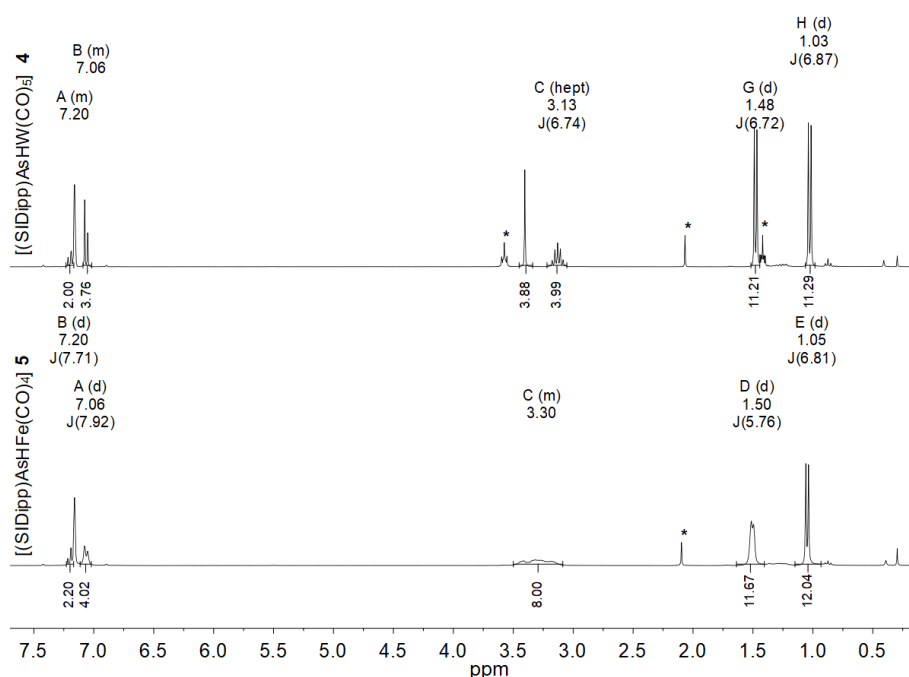
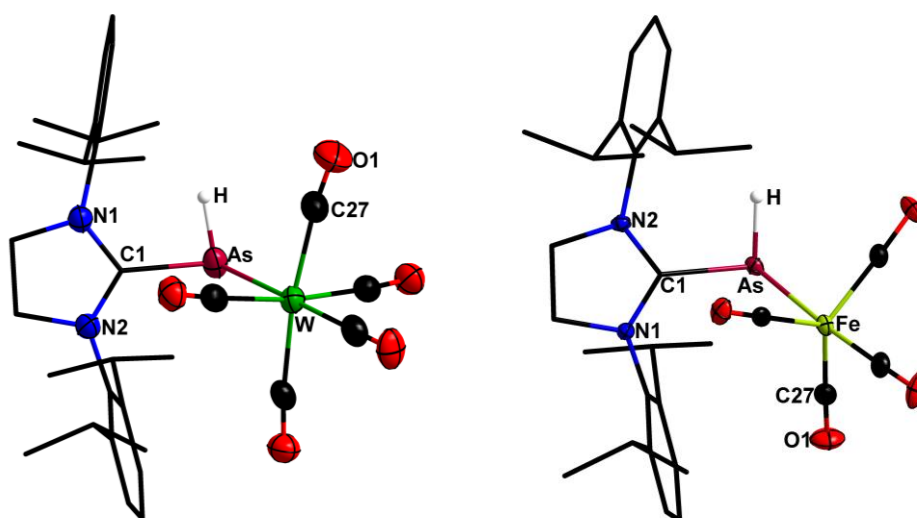


Abbildung 17: ^1H -NMR-Spektren (300 MHz) in C_6D_6 bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ von **4** und **5** im Vergleich. Die mit * gekennzeichneten Signale sind Verunreinigungen durch Lösungsmittel zuzuordnen.

3.2.4 Vergleich der Molekülstrukturen im Kristall von **4**, **5** und **2**

Geeignete Kristalle für die Kristallstrukturanalyse von **4** und **5** konnten aus Tetrahydrofuran bzw. Toluol bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$ in Form gelber Blöcke erhalten werden. Die Verbindung **4** $[(\text{SIDipp})\text{AsHW}(\text{CO})_5]$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Verbindung **5** $[(\text{SIDipp})\text{AsHFe}(\text{CO})_4]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstrukturen im Kristall der Verbindungen **4** und **5** sind in Abbildung 18 gezeigt. In Tabelle 2 ist eine Auflistung der wichtigsten Bindungslängen und -winkel von **4**, **5** sowie **2** im direkten Vergleich gegeben.

Abbildung 18: Molekülstrukturen von **4** (links) und **5** (rechts) im Kristall.Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Verbindungen **4**, **5** und **2** im Vergleich.

Bindungslängen [pm]/ Winkel [°]	4 (M = W)	5 (M = Fe)	2 (M = Ni)
C1–As	195.1(4)	196.4(1)	192.5(1)
As–M	270.04(7)	243.31(5)	240.16(4)
C1–As–H	82.4(23)	89.9(11)	89.6(7)
C1–As–M	112.5(1)	108.79(6)	109.21(4)
N1–C1–N2	110.2(4)	110.5(1)	109.7(1)

In der Molekülstruktur im Kristall liegt bei **4** und **5**, identisch zu **2**, eine verzerrt trigonal pyramidale Koordination des zentralen Arsenatoms vor. Das Wolframatom ist verzerrt oktaedrisch, das Eisenatom verzerrt trigonal-bipyramidal von den umliegenden Carbonylliganden, sowie von dem Arseniden-Liganden koordiniert (Abbildung 18). In Verbindung **5** nimmt der Arsen-Ligand eine axiale Position ein. Die As–M (M = W, Fe) Bindungsabstände in **4** und **5** zeigen jeweils gute Übereinstimmung mit literaturbekannten Verbindungen, wie dem AsH₂-verbrückten Komplex [(PPh₃)₂Pt(H)-{(μ-AsH₂)W(CO)₅}] (268.67(9) pm) von SCHEER *et al.*^[105] oder dem Arsaalkenkomplex {(Me₂N)₂C=As}Fe(Cp*)(CO)₂ (244.3(2) pm) von WEBER *et al.*^[106] Zudem zeigt sich, dass die As–M Abstände mit zunehmendem Ionenradius des Übergangsmetalls von Nickel bis Wolfram (Ni: 124 pm, Fe: 126 pm, W: 137 pm)^[107] zunehmen. Auch die C1–As–M Bindungswinkel zeigen eine Aufweitung von **5** (108.79(6)°) bzw. **2** (109.21(4)°) bis hin zu **4** (112.5(1)°). Weiterhin deutet der Anstieg der erhaltenen C1–As Bindungen von 195.1(4) pm für den

Wolframkomplex **4** und 196.4(1) pm für den Eisenkomplex **5**, wie der des N1–C1–N2 Bindungswinkels (**4**: 110.2(4)°, **5**: 110.5(1)°) im Vergleich zur Ausgangsverbindung **1** (Tabelle 1) auf den Verlust des Doppelbindungscharakters der C–As Bindung hin.^[82]

3.2.5 Vergleich der IR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **4**, **5** und **2**

Wie für Verbindung **2**, wurden auch für die Verbindungen **4** und **5** Infrarotspektren aufgenommen (Abbildung 19). Verbindung **4** besitzt eine verzerrt oktaedrische Struktur. Hieraus ergibt sich lokal am Wolframatom eine C_{4v} -Symmetrie, die im IR-Spektrum zu zwei Carbonyl-Valenzschwingungen (A_{1eq} : 2013 cm^{-1} , A_{1ax} : 1896 cm^{-1}) führt. Im Gegensatz hierzu besitzt Verbindung **5** eine trigonal-bipyramidale Struktur, in der der Arseniden-Ligand eine axiale Koordination einnimmt. Es ergibt sich lokal am Eisenatom die Punktgruppe C_{3v} mit zwei Carbonyl-Valenzschwingungen (A_1 : 1956 cm^{-1} , E : 1867 cm^{-1}). Im Vergleich zu literaturbekannten Arsen-Wolframcarbonyl-Verbindungen ($AsH_3W(CO)_5$: A_{1eq} : 2070, E : 1978, A_{1ax} : 1939; $(C_6H_5)_3AsW(CO)_5$: A_{1eq} : 2078, E : 1982, 1948, A_{1ax} : 1917)^[108] und Arsen-Eisencarbonylkomplexen ($(\{IDipp\}C(Ph))AsFe(CO)_4$: A_{1eq} : 2011, E : 1972, A_{1ax} : 1917; $(\{Me_2IDipp\}C(Ph))AsFe(CO)_4$: A_{1eq} : 2009, E : 1970, A_{1ax} : 1915)^[109] weisen Verbindung **4** und **5** eine A_1 Streckschwingung bei deutlich kleineren Wellenzahlen auf. Dies bestätigt das, in 3.1.3.3 mit Hilfe des TEP ermittelte Ergebnis, welches das NHC-stabilisierte Arseniden **1** als starken σ -Donor charakterisiert.

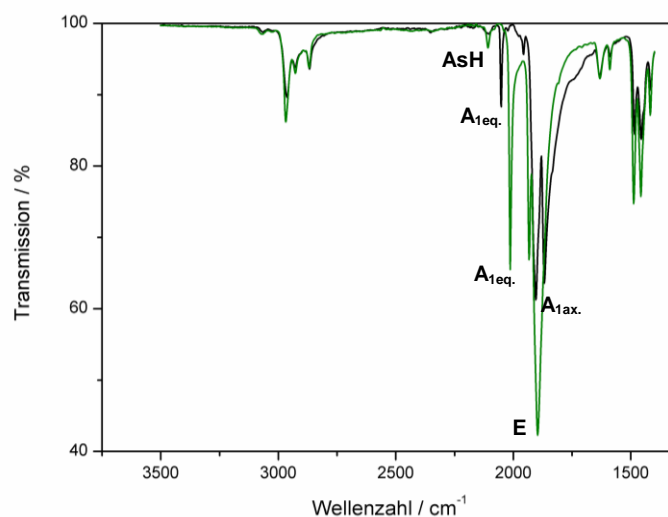


Abbildung 19: Ausschnitt aus den ATR-Infrarotspektren von **4** (schwarz) und **5** (grün) bei 25 °C.

3.2.6 Zusammenfassung Kapitel 3.2

Durch Umsetzung von Verbindung **1** mit den Lewis-Säuren $[W(CO)_5(thf)]$ und $[Fe_2(CO)_9]$ konnten die Arseniden-Übergangsmetallcarbonylkomplexe **4** und **5** erfolgreich synthetisiert und im Anschluss mittels NMR-, Infrarotspektroskopie, Elementar- sowie Kristallstrukturanalyse vollständig charakterisiert werden. Es konnte gezeigt werden, dass eine Koordination des NHC-stabilisierten Arsenidens **1** an Lewis-saure Verbindungen grundsätzlich

möglich ist. Anhand der deutlich verlängerten C1–As Bindungslänge von **4** und **5** kann hier auf das Vorliegen der Verbindungen in der ylidischen Form (Schema 21 **B**) geschlossen werden. Zudem wurde mit Hilfe der Infrarotspektren anhand der A₁ Carbonyl-Valenzschwingungen das σ -Donor-/ π -Akzeptorvermögen der Verbindungen beurteilt. Der Vergleich der A₁ Streckschwingungen von **4** und **5** mit dem TEP-Wert der Verbindung **2**, sowie ähnlichen literaturbekannten Verbindungen, bestätigt die Charakterisierung des NHC-stabilisierten Arsenidens **1** als starken σ -Donor und schwächeren π -Akzeptor.

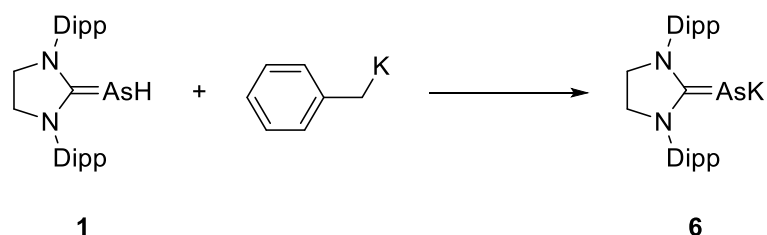
3.3 Synthese des NHC-stabilisierten Kalium-Arsenidenids [(SIDipp)AsK]

3.3.1 Theoretischer Hintergrund

Die Verwendung von NHC-stabilisierten Arsenidenen als Arsentransferreagenzien, identisch zu ihren Phosphoranaloga, erweckte erst in den letzten fünf Jahren zunehmendes Interesse und ist bis dato in der Literatur auf einige wenige Verbindungen begrenzt (siehe 1.5.1). Innerhalb unserer Arbeitsgruppe, im Rahmen der Dissertationen von LEMP und BALMER,^[37,56] konnten sich die metallierten NHC-Phosphinidenide [(SIMes)PK] und [(SIDipp)PK] als Phosportransferreagenzien zur Darstellung zahlreicher Hauptgruppen-substituierter Phosphinidene etablieren. Im nachfolgenden Teil dieser Arbeit sollen die, durch LEMP und BALMER entwickelten Syntheserouten zur Darstellung dieser metallierten Phosphiniden Verbindungen,^[37,56] auf das höhere Homolog Arsen übertragen werden. Ein Zugang zu neuen Hauptgruppen-substituierten Arseniden Verbindungen soll damit geschaffen werden. Zu diesem Zweck wird das „parent Arseniden“ [(SIDipp)AsH] **1** als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Kalium-Arsenidenid [(SIDipp)AsK] verwendet.

3.3.2 Darstellung und Charakterisierung von [(SIDipp)AsK]

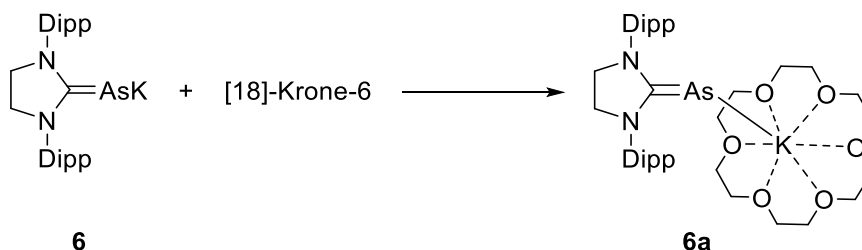
Die Synthese des Arsenidenids [(SIDipp)AsK] **6** erfolgte nach leicht modifizierter Literaturvorschrift von LEMP und BALMER.^[37,56] Durch Deprotonierung von **1** mit der starken Base Benzylkalium (BzK) in Toluol bei –70 °C entsteht Verbindung **6** als unlöslicher Feststoff (Schema 23). Nach Auftauen der Reaktionslösung über Nacht auf Raumtemperatur, anschließender Filtration und Trocknung im Vakuum, wurde **6** in Form eines roten, pyrophoren, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Feststoffes mit 62% Ausbeute isoliert.



Schema 23: Syntheseroute zur Darstellung des Kalium-Arsenidenids [(SIDipp)AsK] **6**.

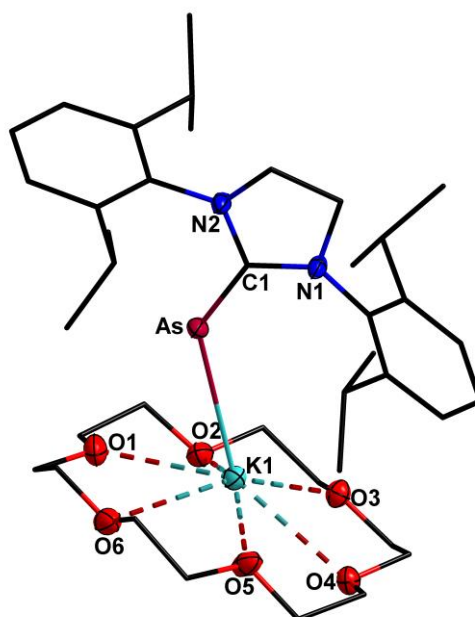
Verbindung **6** zeigt, identisch den Phosphoranalogen Verbindungen [(SIMes)PK]^[37] und [(SIDipp)PK]^[56] eine schlechte Löslichkeit in den üblichen aromatischen sowie aliphatischen Lösungsmitteln und besitzt eine hohe Tendenz mit Ethern jeglicher Art bei Temperaturen über -70 °C unter Zersetzung zu reagieren. Aufgrund der Unlöslichkeit erfolgte eine Charakterisierung zunächst über die gängigen Verfahren zur Feststoffanalyse. Die Darstellung der Verbindung **6** konnte mittels Elementaranalyse (berechnet: C 64.26, H 7.59, N 5.55; gefunden: C 63.85, H 7.18, N 5.33) und ATR-Infrarotspektroskopie, durch Abwesenheit der charakteristischen As–H Streckschwingung ($\tilde{\nu} = 2102\text{ cm}^{-1}$) des protonierten Arsenidens **1** (siehe 3.1.2), belegt werden.

PEDERSEN *et al.* zeigten im Jahr 1972, dass unlösliche Substanzen durch Reaktionen mit makrocyclischen Polyethern in lösliche Komplexe umgewandelt werden können.^[110] Abhängig von der Anzahl an Sauerstoffatomen und C₂H₄-Brücken und somit von der Größe des Kronenethers, können Kationen von unterschiedlichem Ionenradius gebunden werden. Im Fall von Kalium (K⁺, 152 pm) wird in der Literatur [18]-Krone-6 verwendet.^[110] Vor diesem Hintergrund wurde zum Nachweis der molekularen Struktur von **6**, die beschriebene Möglichkeit zur Verbesserung der Löslichkeit, in Umsetzungen mit [18]-Krone-6 untersucht (Schema 24). Aufgrund der beschriebenen schnellen Zersetzung von **6** bei Raumtemperatur in Ethern, wurde die Komplexierung von [(SIDipp)AsK] mit [18]-Krone-6 bei -78 °C in Toluol durchgeführt. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde bei -78 °C wurde die rote Reaktionssuspension mit *n*-Pentan überschichtet und bei -76 °C zur Kristallisation gelagert.



Schema 24: Synthese zur Darstellung des mittels [18]-Krone-6 komplexierten Arsenidenids
6a [K[18]-Krone-6][(SIDipp)As].

Extrem temperaturempfindliche Kristalle, geeignet für die Kristallstrukturanalyse von **6a** [K([18]-Krone-6)][(SIDipp)As] konnten aus dieser Lösung bei -76 °C in Form roter Blöcke isoliert werden. Verbindung **6a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei unabhängigen Ionenpaaren in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur eines der Ionenpaare von **6a** im Kristall ist in Abbildung 20 gezeigt. Tabelle 3 enthält eine Auflistung der wichtigsten Bindungslängen und -winkel der Verbindung.

Abbildung 20: Molekülstruktur eines der beiden unabhängigen Ionenpaare von **6a** im Kristall.Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von Verbindungen **6a**.

Bindungslängen [pm]/ -winkel [°]	[K[18]-Krone-6[(SIDipp)As]
C1–As	183.9(2); 183.4(2)
As–K	330.06(9); 330.35(8)
K–O	277.0(2)–297.5(2)
C1–As–K	135.47(8); 128.09(8)
N1–C1–N2	103.5(2); 103.5(2)

Die Molekülstruktur im Kristall von **6a** zeigt eine Chelatisierung des Kaliumkations durch die sechs Sauerstoffatome des Kronenethers (K–O 277.0(2)–297.5(2) pm) sowie eine Bindung an das Arsenatom mit einer As–K Bindungslänge von 330.06(9) pm bzw. 330.35(8) pm. Verbindung **6a** zeigt nur geringe Abweichungen der beschriebenen Bindungslängen im Vergleich zur literaturbekannten Arsen-Kalium-[18]-Krone-6 Verbindung [K([18]-Krone-6)₂As₄] (K–O 284.4(2)–309.4(2) pm; As–K 349.58(6)–369.03(6) pm) von KRAUS *et al.*^[111] Die C1–As Bindungen sind mit 183.9(2) pm bzw. 183.4(2) pm gegenüber denen des gesättigten „parent Arsenidens“ [(SIDipp)AsH] (187.9(2) pm) und des literaturbekannten ungesättigten „parent Arsenidens“ [(IDipp)AsH] (188.3(2) pm) geringfügig kürzer. Dies ist erklärbar mit der Zunahme der Elektronendichte am Arsenatom durch die Bindung an das Kaliumatom und damit einhergehend die Stärkung der π -Rückbindung. In **6a** besitzt die C1–As Bindung demzufolge einen höheren Doppelbindungsanteil (C=As 176.6–180.3 pm)^[82] als in der Ausgangsverbindung **1**.

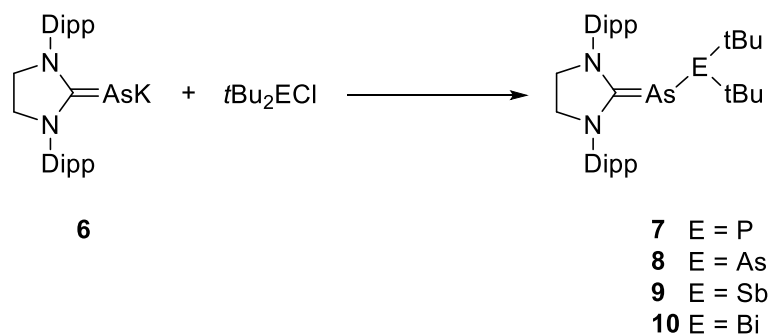
3.4 Untersuchung des Reaktionsverhaltens von [(SIDipp)AsK] mit Organo-Gruppe 15 Verbindungen ($t\text{Bu}_2\text{ECl}$; E = P, As, Sb, Bi)

3.4.1 Theoretischer Hintergrund

Reaktionen von NHC-stabilisierten Arsenidenen mit Organo-Gruppe 15 Verbindungen sowie Gruppe 15 Halogeniden sind, wie in 1.5.1 beschrieben, in der Literatur weit verbreitet. Zahlreiche Beispiele von Gruppe 15/15 Verbindungen, hauptsächlich für die niederen Homologen Arsen und Phosphor, zeigen die guten Reaktions- sowie Charakterisierungseigenschaften dieser Verbindungsklasse.^[51–53,88,89,91,93,94] Aus diesem Grund soll nachfolgend das erfolgreich synthetisierte Kalium-Arsenidenid [(SIDipp)AsK] **6** in Umsetzungen mit den Di-*tert*-butylchloropniktogenen $t\text{Bu}_2\text{ECl}$ (E = P, As, Sb, Bi) auf dessen Anwendbarkeit als Arsen-Präkursor zur Generierung neuer einfachgebundener, niedervalenter Arsen-Hauptgruppenelementkomplexe untersucht werden. Insbesondere mit der Synthese der Arseniden-Antimon und -Bismut Verbindung, könnte die geringe Anzahl der höher homologen Gruppe 15/15 Verbindungen um zwei weitere Exemplare ergänzt werden.^[112–116] Die erhaltenen Verbindungen sollen im Anschluss spektroskopisch sowie strukturell auf Gemeinsamkeiten und Unterschiede, im Vergleich zu literaturbekannten Phosphoranaloga wie (SIMes)PE $t\text{Bu}_2$ (E = P, As, Sb, Bi) von BALMER, untersucht werden.

3.4.2 Umsetzungen mit Organo-Gruppe 15 Verbindungen $t\text{Bu}_2\text{ECl}$ (E = P, As, Sb, Bi)

In Salzeliminierungsreaktionen wurde **6**, unter Abspaltung von Kaliumchlorid mit $t\text{Bu}_2\text{ECl}$ (E = P, As, Sb, Bi) in Toluol bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt. Anschließend wurden die Nebenprodukte durch Zentrifugation abgetrennt und die Reaktionslösung im Vakuum eingeeengt. Nach Lagerung bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$ zur Kristallisation, wurden die gewünschten Verbindungen **7–10** (SIDipp)AsE $t\text{Bu}_2$ in Form gelb bis orange-roter kristalliner Blöcke erhalten (Schema 25).



Schema 25: Synthese zur Darstellung der Verbindungen (SIDipp)AsE $t\text{Bu}_2$ (E = P, As, Sb, Bi) **7–10**.

Identisch zu den phosphoranalogen Verbindungen (SIMes)PE $t\text{Bu}_2$ ^[57] zeigen die Verbindungen **7–10** vor allem in Lösung hohe Empfindlichkeiten gegenüber Temperatur, Luft und Feuchtigkeit. Im festen Zustand erhöht sich die Stabilität der Verbindungen und diese können mehrere Tage bei Raumtemperatur bzw. mehrere Monate bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert werden. Die

Bismut-substituierte Phosphorverbindung und die Arsen-Bismut Verbindung **10** weisen deutliche Stabilitätsunterschiede zueinander auf. Die Phosphoranalogue Verbindung zeigt neben den zuvor genannten Empfindlichkeiten außerdem eine hohe Lichtempfindlichkeit und ist weder in Lösung noch als Feststoff lagerbar. Die Lichtempfindlichkeit der Arsen-Bismut Verbindung **10** hingegen ist stark konzentrationsabhängig. Verdünnte Lösungen (ca. $c = 0.025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) können mehrere Tage im Licht gelagert werden, ohne Anzeichen von Zersetzung. Stark konzentrierte Lösungen zeigen (z.B. für NMR-Messungen) bereits nach wenigen Tagen die Bildung eines schwarzen Niederschlags, bei dem es sich um elementares Bismut handelt.

3.4.3 Vergleich der analytischen Daten

3.4.3.1 Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften von 7–10 mit den Phosphorverbindungen (SIMes)PEtBu₂ (E = P, As, Sb, Bi)

Die ¹H-NMR-Spektren von Verbindung 7–10 zeigen alle eine ähnliche Aufspaltung der Resonanzsignale zueinander, sowie zu denen des „parent Arsenidens“ **1** (Abbildung 12). Die Resonanzsignale der Wasserstoffatome der *N*-heterocyclischen Carben-Liganden treten demnach alle im hierfür typischen Bereich der chemischen Verschiebung auf. Die ¹H-NMR-Spektren von Verbindung **8** (SIDipp)AsAs*t*Bu₂, **9** (SIDipp)AsSb*t*Bu₂ und **10** (SIDipp)AsBi*t*Bu₂, zeigen je ein Singulett im Bereich von 1.26 ppm bis 1.91 ppm für die Wasserstoffatome der *tert*-Butyl-Substituenten. Einzig das ¹H-NMR-Spektrum von **7** zeigt, aufgrund der Kopplung zum Phosphoratom, ein Dublett für die Protonen der *tert*-Butyl-Substituenten ($\delta = 1.20 \text{ ppm}$; $^3J_{\text{PH}} = 10.7 \text{ Hz}$). Im Vergleich zu Verbindung **1** ($\delta_{(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N})} = 3.45 \text{ ppm}$) sowie 7–10 zueinander, weisen die Protonensignale des NHC-Rückgrates sowie der *tert*-Butyl-Substituenten in den ¹H-NMR-Spektren einen *Tieffeldshift* von den leichteren (P $\delta_{(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N})} = 3.47 \text{ ppm}$; $\delta_{(\text{tBu}_2)} = 1.20 \text{ ppm}$; As $\delta_{(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N})} = 3.49 \text{ ppm}$; $\delta_{(\text{tBu}_2)} = 1.26 \text{ ppm}$) zu den schwereren Pniktogenatomen (Sb $\delta_{(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N})} = 3.52 \text{ ppm}$; $\delta_{(\text{tBu}_2)} = 1.36 \text{ ppm}$; Bi $\delta_{(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N})} = 3.56 \text{ ppm}$; $\delta_{(\text{tBu}_2)} = 1.91 \text{ ppm}$) auf. Dieses Verhalten der chemischen Verschiebungen der Protonensignale ist in guter Übereinstimmung zu denen der literaturbekannten Phosphorverbindungen (SIMes)PE*t*Bu₂ (E = P, As, Sb, Bi).^[57] Die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen 7–10 in deuteriertem Benzol sind in Abbildung 21 dargestellt.

Das ³¹P-¹H gekoppelte NMR-Spektrum von **7** zeigt ein Multipllett bei 33.2 ppm mit einer $^3J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von 10.7 Hz für das *tert*-Butyl-substituierte Phosphoratom. Diese sind vergleichbar mit den Messwerten der Literaturverbindung *t*Bu₂PAs(H)*t*Bu ($\delta = 43.1 \text{ ppm}$, $^3J_{\text{PH}} = 11.2 \text{ Hz}$).^[112]

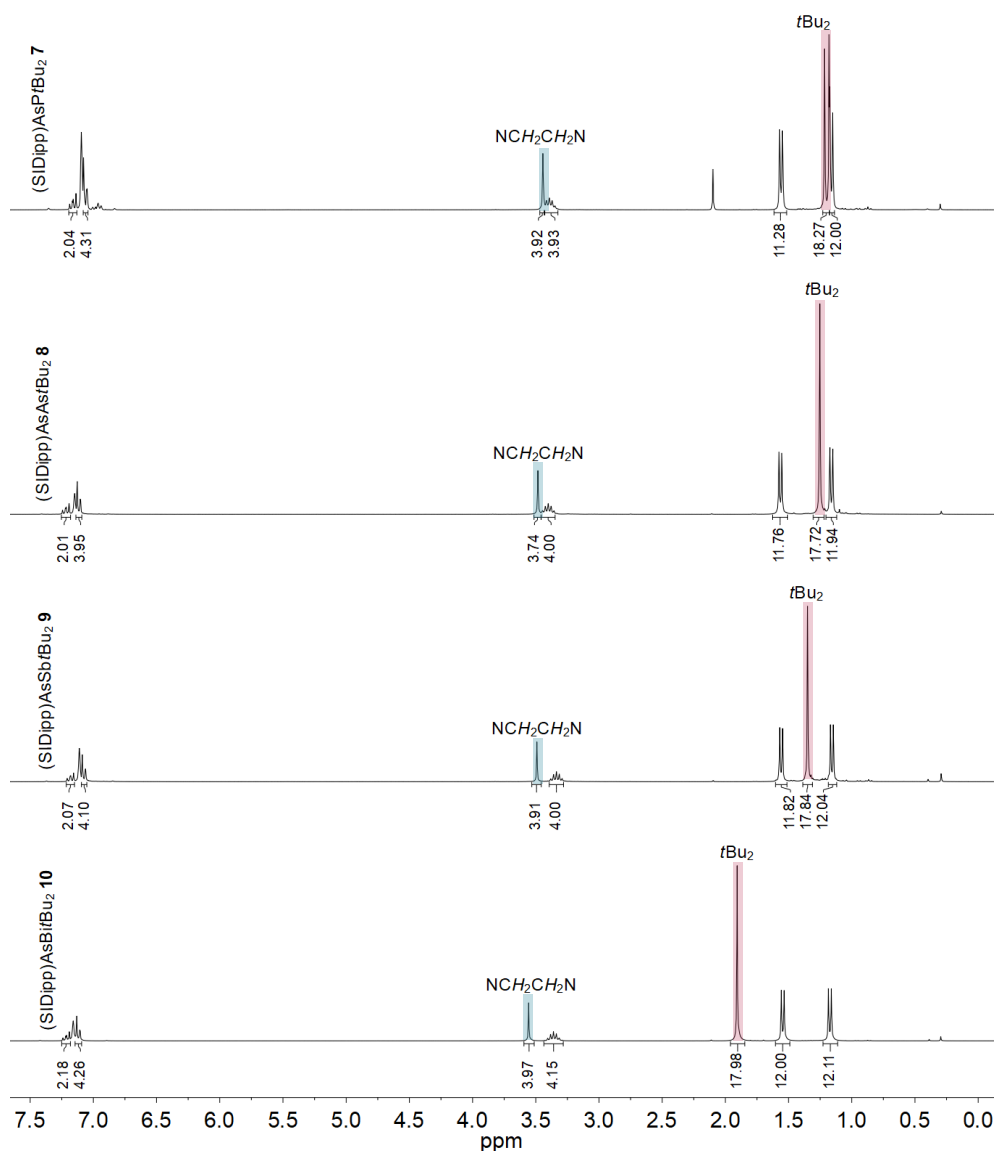


Abbildung 21: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (300 MHz) in C_6D_6 bei 25 °C der Verbindungen **7–10** ($(\text{SIDipp})\text{AsEtBu}_2$ ($\text{E} = \text{P, As, Sb, Bi}$)) im Vergleich.

3.4.3.2 Vergleich der Molekülstrukturen im Kristall von **7–10** mit den phosphoranalogen Verbindungen $(\text{SIMes})\text{PEtBu}_2$ ($\text{E} = \text{P, As, Sb, Bi}$)

Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von Verbindung **7–10** konnten aus Toluol bei -32 °C in Form gelber bis orange-roter Blöcke erhalten werden. Verbindung **8** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle. Die Verbindungen **7**, **9** und **10** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier (**7**) bzw. zwei (**9** und **10**) Formeleinheiten pro Elementarzelle. Abbildung 22 zeigt die Molekülstrukturen von Verbindung **9** und **10** im Kristall. In Tabelle 4 ist eine Auflistung der wichtigsten Bindungslängen und -winkel von $(\text{SIDipp})\text{AsEtBu}_2$ **7–10** im direkten Vergleich gegeben.

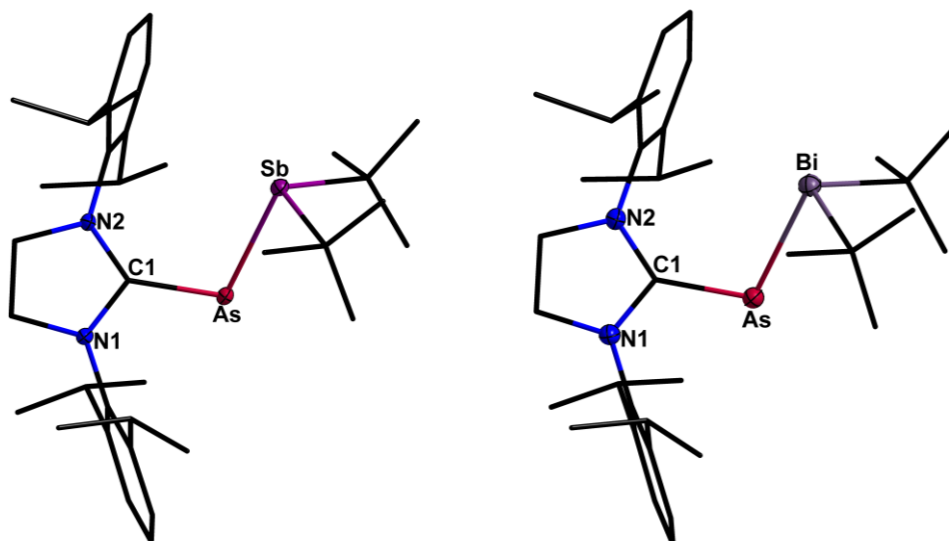


Abbildung 22: Molekülstruktur von **9** (links) und **10** (rechts) im Kristall (Verbindung **7** und **8** sind aufgrund identischer Molekülstrukturen im Kristall nicht abgebildet).

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Verbindungen **7–10** im Vergleich.

Bindungslängen [pm]/ -winkel [°]	7 (E = P)	8 (E = As)	9 (E = Sb)	10 (E = Bi)
C1–As	188.4(3)	187.6(5); 188.6(5)	189.1(2)	188.8(4)
As–E	231.15(9)	241.74(8); 241.44(8)	259.22(2)	268.29(4)
C1–As–E	101.3(1)	100.9(1); 100.4(2)	102.79(5)	103.0(1)
N1–C1–N2	107.9(2)	107.6(4); 108.3(4)	107.5(1)	107.3(3)

Die Molekülstrukturen von Verbindung **7–10** zeigen im Festkörper eine verzerrt V-förmige Umgebung des Arsenzentrums. Die C1–As Bindungslängen liegen mit Werten von 187.6(5) pm bis 189.1(2) pm im typischen Bereich zwischen C–As Einfach- (~196.1–196.4 pm)^[82] und Doppelbindungen (~176.6–180.3 pm)^[82] und sind für alle Verbindungen annähernd identisch. Die C1–As Bindungslängen von **7–10** zeigen somit gute Übereinstimmung mit den für Carben-Arseniden-Addukten, wie [(IMes)AsPh] (189.9(3) pm),^[33] [(IDipp)AsH] (188.3 pm)^[82] sowie dem „parent Arseniden“ [(SIDipp)AsH] (187.9(2) pm), etablierten Werten. Die As–E Bindungsabstände (E = P, As, Sb, Bi) nehmen mit zunehmendem Ionenradius des Pniktogenatoms von Phosphor bis Bismut zu (P: 58 pm, As: 72 pm, Sb: 90 pm, Bi: 117 pm).^[107] Die C1–As–E Bindungswinkel zeigen eine leichte Aufweitung von **7** (101.3(1)°) bis hin zu **10** (103.0(1)°).

Verbindung **7** (SIDipp)AsPtBu₂ ist eine Arsenmonophosphid-Spezies, die von einem N-heterocyclischen Carben am Arsen- sowie *tert*-Butylgruppen am Phosphoratom koordiniert wird. Die As–P Bindungslänge beträgt 231.15(9) pm und ist somit nahezu identisch mit dem

P–As Abstand der Verbindung (SIMes)PAsfBu₂ (231.33(4) pm).^[57] Sehr ähnliche Bindungslängen zwischen Phosphor und Arsen werden auch in anderen literaturbekannten Spezies mit As–P Einfachbindungen, wie dem Arsenmonophosphid [(IMes)AsP(IDipp)] (231.49(8) pm) von DODDI *et al.*, beschrieben.^[49]

Die Arsenverbindung **8** (SIDipp)AsAsfBu₂ ist ein Beispiel für ein Diarsan mit der formalen Oxidationsstufe +2, aber unterschiedlichen Koordinationszahlen an beiden Arsenatomen. Vergleichbare Diarsanverbindungen besitzen homoleptische Strukturen, weisen daher keine unterschiedlichen Koordinationszahlen der Arsenatome auf, was **8** zur ersten ihrer Art macht. Der zentrale As–As Bindungsabstand von **8** ist mit 241.74(8) pm und 241.44(8) pm in guter Übereinstimmung mit dem anderer Diarsane ([(IDipp)C(Ph)} As]₂[GaCl₄]₂: 241.9(1) pm).^[117] Der As–As Bindungsabstand stimmt gut mit der Summe der kovalenten Radien der Arsen-Einfachbindung (242 pm) überein.^[118]

Die As–Sb Bindungslänge in **9** (SIDipp)AsSbfBu₂ (259.22(2) pm) ist im Vergleich zu literaturbekannten neutralen ([Et₃AsSbCl₃]: 268.03(10) pm) und ionischen Komplexen (266.76(4)–269.91(3) pm)^[112,119] deutlich kürzer. Dies ist mit den unterschiedlichen Bindungsarten und niedrigeren Koordinationszahlen erklärbar. Die zyklische Verbindung [Sb₄(AsSiPr₃)₄] (260.1(2)–261.6(2) pm) zeigt ähnliche As–Sb Bindungslängen wie **9**.^[114]

Der As–Bi Bindungsabstand von **10** (SIDipp)AsBifBu₂ ist mit 268.29(4) pm in guter Übereinstimmung mit denen literaturbekannter kovalent gebundener Arsen-Bismut-Verbindungen (271.7(9)–275.75(9) pm)^[112,115] und entspricht der Summe der Kovalenzradien für Arsen und Bismut (273 pm).^[118]

3.4.4 Zusammenfassung Kapitel 3.3 und 3.4

Die erfolgreiche Synthese des Kalium-Arsenidenids [(SIDipp)AsK] **6** konnte mittels Infrarotspektroskopie und Elementaranalyse nachgewiesen werden. Zusätzlich konnten, durch Tieftemperaturreaktion mit [18]-Krone-6 in Toluol, unter vollständigem Ausschluss von Luft, Feuchtigkeit sowie Temperaturen über –76 °C, erstmals auch Einkristalle von **6** als dessen Ether-Komplex **6a** erhalten und mittels Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Die Molekülstruktur von **6a** zeigt eine Verkürzung der C1–As Bindungslänge (183.9(2) pm bzw. 183.4(2) pm) im Vergleich zur Ausgangsverbindung **1** (187.9(2) pm). Diese ist bedingt durch die Bindung des Arsenatoms zum Kaliumatom. Hieraus resultiert eine Erhöhung der Elektronendichte am Arsenatom sowie die Stärkung der π -Rückbindung zum Carbenkohlenstoffatom. Der C=As Doppelbindungscharakter wird somit deutlich verstärkt.

In anschließenden Salzeliminierungsreaktionen wurde die Anwendbarkeit des Arsenidenids [(SIDipp)AsK] als Arsen-Präkursor zur Darstellung neuer Arsenidenyl-substituierter Verbindungen untersucht und durch die erfolgreiche Synthese der

Interpniktogenverbindungen **7–10** belegt. Durch Umsetzungen von **6** mit Di-*tert*-butylchlorophosphan bis -bismutan ($t\text{Bu}_2\text{EC}$; E = P, As, Sb, Bi), wurden zwei neuen Verbindungen innerhalb der seltenen Klasse der kovalent gebundenen Verbindungen der schweren Gruppe 15 (**9** und **10**) synthetisiert und vollständig charakterisiert. Überdies wurde auch die erste Diarsenspezies mit der formalen Oxidationsstufe +2 sowie unterschiedlichen Koordinationszahlen an beiden Arsenatomen dargestellt. Der zusammenfassende spektroskopische und strukturelle Vergleich der dargestellten Arseniden-Interpniktogenverbindungen **7–10** mit den phosphoranalogen Verbindungen (SIMes)PE*t*Bu₂ zeigt zum einen identische strukturelle Aufbauten. Zum anderen folgen die vorliegenden strukturellen Parameter identischen Trends und entsprechen weitgehend anderen literaturbekannten Verbindungen.

3.5 Untersuchungen und Vergleich des Reaktionsverhaltens von [(SIDipp)AsK] und [(SIDipp)PK] mit Gruppe 16 Elementchloriden und -amiden

3.5.1 Theoretischer Hintergrund

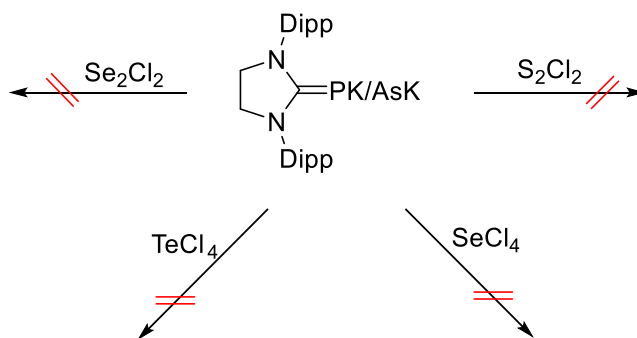
Reaktionen von Chalkogenen mit unterschiedlichen Phosphanen sind bereits seit den 80er Jahren in der Literatur beschrieben.^[120–127] Umsetzungen mit den höheren homologen Arsenen sind hingegen bis heute nur vereinzelt bekannt.^[117,128–130] Bei einem Großteil der beschriebenen Reaktionen handelt es sich um Umsetzungen mit den elementaren Chalkogenen, wie gelbem Schwefel (S₈), grauem Selen, Tellur, oder Chalkogeniden (Na₂Ch; Ch = S, Se, Te). Organo-Gruppe 16 Verbindungen, wie z.B. TrpSeLi (Trp = 9-triptycyl), PhSeCl oder (PhCh)₂ (Ch = S, Se, Te), finden in Reaktionen mit Phosphanen und Arsenen nur selten Verwendung. Während sich die Zahl an Phosphor-Schwefel, -Selen und -Tellur Verbindungen nahezu ausgleicht, zeigt sich im Fall der Arsen-Chalkogen Verbindungen ein deutlicher Abfall der Anzahl an Verbindungen vom Schwefel bis hin zum höchsten Homolog Tellur. Arsen-Tellur Verbindungen wurden zumeist in Form von Arsenaten (Te₂As₂²⁻)^[131] bzw. Arseniden (As₂Te₃, AsTe₂)^[132,133] synthetisiert. Eine der ersten Organo-Tellur-Arsen Verbindungen wurde 2019 von GHADWAL *et al.*, durch Umsetzung des NHO-stabilisierten Diarsans [(IDipp)C}As]₂ (NHO = *N*-heterocyclische Olefine) mit (PhTe)₂ unter As=As Bindungsspaltung dargestellt.^[117] Neben den Umsetzungen unterschiedlicher Arsen- und Phosphor-Verbindungen mit Chalkogenen sind bis dato solche mit NHC-stabilisierten Arsenidenen gänzlich unbekannt. Auch die Reaktionen von NHC-stabilisierten Phosphinidenen mit Chalkogenen sind kaum beschrieben. Zu nennen ist an dieser Stelle eine Veröffentlichung von RADIUS *et al.*, in welchem das NHC-Phosphiniden [(*i*Pr₂Im)PPh] mit elementarem Schwefel (S₈) zum NHC-Addukt von Phenyldithiophosphoran [(*i*Pr₂Im)P(S)₂Ph], sowie mit grauem Selen und

Tellur unter C=P Bindungsspaltung zum Schwefel- bzw. Tellur-substituierten Carben $[(\text{Pr}_2\text{Im})\text{Ch}]$ (Ch = Se, Te) und verschiedenen cyclischen Oligophosphanen reagiert.^[65]

Um die Klasse der NHC-stabilisierten Phosphiniden- und Arseniden-substituierten Hauptgruppenverbindungen um die Gruppe 16 zu erweitern, wird im nachfolgenden Kapitel über Reaktionen verschiedener Gruppe 16 Elementhalogenide und -amide mit den Kalium-Pniktinideniden $[(\text{SIDipp})\text{AsK}]$ **6** und $[(\text{SIDipp})\text{PK}]$ berichtet.

3.5.2 Reaktionen von $[(\text{SIDipp})\text{PK}]$ und $[(\text{SIDipp})\text{AsK}]$ mit Gruppe 16 Chloriden

Zur Darstellung von Chalkogen-Phosphiniden bzw. -Arseniden Verbindungen des Typs $[(\text{SIDipp})\text{E}]_x\text{Ch}_x$, $(\text{SIDipp})\text{ECh}_x\text{Cl}_x$ bzw. $[(\text{SIDipp})\text{E}]_2\text{ChCl}_x$ (E = P, As; Ch = S, Se, Te; x = 1,2) wurden die in Schema 26 abgebildeten Umsetzungen von ein bis zwei Äquivalenten $[(\text{SIDipp})\text{PK}]$ bzw. $[(\text{SIDipp})\text{AsK}]$ mit Chloriden der Gruppe 16 bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol sowie *n*-Pentan und anschließendem Auftauen der Reaktion über Nacht durchgeführt.



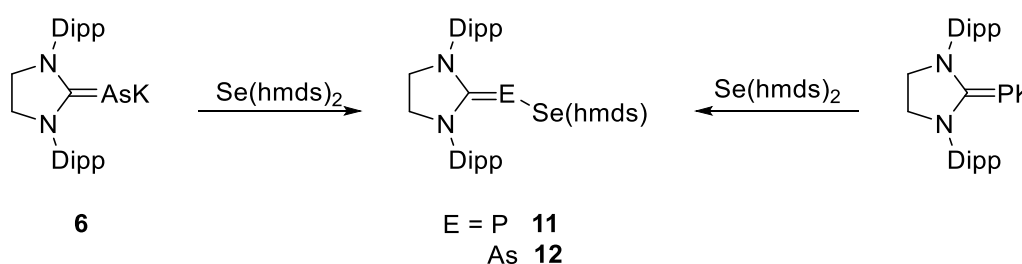
Schema 26: Umsetzungen von $[(\text{SIDipp})\text{PK}]$ und $[(\text{SIDipp})\text{AsK}]$ **6** mit Gruppe 16 Halogeniden.

Hierbei wurden für die Reaktionen von **6** und $[(\text{SIDipp})\text{PK}]$ mit TeCl_4 und SeCl_4 keine Umsetzungen innerhalb der ^1H - bzw. ^{31}P -NMR-Spektren beobachtet. In den ^1H -NMR-Spektren der Reaktionslösungen wurden einzig die Protonensignale des Carben-Liganden detektiert während in den ^{31}P -NMR-Spektren wurden keine Signale detektiert. Die ^1H - bzw. ^{31}P -NMR-Spektren der Umsetzungen mit Se_2Cl_2 und S_2Cl_2 zeigten, neben den Resonanzsignalen der protonierten Zersetzungsprodukte $[(\text{SIDipp})\text{AsH}]$ bzw. $[(\text{SIDipp})\text{PH}]$, Signale für das Redoxprodukt $(\text{SIDipp})\text{P}=\text{P}(\text{SIDipp})$ (^{31}P : $\delta \approx -48$ ppm) sowie je zwei bis drei neue Spezies. Diese konnten aufgrund niedriger Kristallisationsneigung bisher nicht identifiziert werden. Zusätzlich wiesen mehrere der ^1H -NMR-Spektren ein Protonensignal für Wasser bei $\delta = 0.3$ ppm auf. Dieses führt in Reaktion mit den stark hydrolyseempfindlichen Gruppe 16 Chloriden zu deren Zersetzung unter Bildung von Salzsäure. Letztere bedingt ein saures Reaktionsmilieu, welches die Protonierung der Kalium-Pniktinidenide unter Bildung von $[(\text{SIDipp})\text{AsH}]$ bzw. $[(\text{SIDipp})\text{PH}]$ bedingt. Ausgehend von diesen Beobachtungen wurden wasserfreie, stabilere Verbindungen der Gruppe 16 in Form ihrer Bis(trimethylsilyl)amide $\text{S}_2(\text{hmds})_2$, $\text{Se}(\text{hmds})_2$, $\text{Se}_2(\text{hmds})_2$ und $\text{Te}(\text{hmds})_2$ nach bekannten Literatursynthesen

dargestellt.^[134–136] Identisch der in Schema 26 gezeigten Umsetzungen führten auch jene mit $\text{S}_2(\text{hmds})_2$ und $\text{Se}_2(\text{hmds})_2$ nicht zum gewünschten Ergebnis. Die ^1H - bzw. ^{31}P -NMR-Spektren dieser Umsetzungen zeigen neben den Resonanzsignalen der protonierten Zersetzungsprodukte $[(\text{SIDipp})\text{PH}]$ und $[(\text{SIDipp})\text{AsH}]$ die Bildung von je zwei bis drei neuen Produktspezies. Diese konnten jedoch aufgrund unzureichender Kristallisationsneigung nicht näher identifiziert werden. Erfolgreich waren hingegen die Reaktionen von **6** und $[(\text{SIDipp})\text{PK}]$ mit den Chalkogen-bis(trimethylsilyl)amiden $\text{Se}(\text{hmds})_2$ und $\text{Te}(\text{hmds})_2$, die im nachfolgenden näher erläutert werden.

3.5.3 Reaktionen von $[(\text{SIDipp})\text{PK}]$ und $[(\text{SIDipp})\text{AsK}]$ mit $\text{Se}(\text{hmds})_2$

Die Reaktion von $[(\text{SIDipp})\text{PK}]$ und **6** mit $\text{Se}(\text{hmds})_2$ in Toluol bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ und anschließendem Auftauen der Reaktionslösungen über Nacht auf $0\text{ }^\circ\text{C}$, lieferte unter Abspaltung von $\text{K}(\text{hmds})$ die Verbindungen **11** $(\text{SIDipp})\text{PSe}(\text{hmds})$ und **12** $(\text{SIDipp})\text{AsSe}(\text{hmds})$. Diese wurden nach Kristallisation bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$ in Form gelber, kristalliner Blöcke isoliert (Schema 27).



Schema 27: Synthese zur Darstellung der Selen-Phosphinidenid Verbindungen **11** und **12**.

Beide Verbindungen weisen eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Temperatur, Sauerstoff und Feuchtigkeit auf. Dies zeigt sich primär in Lösung über einen Zeitraum von fünf bis acht Stunden bei Temperaturen über $0\text{ }^\circ\text{C}$, durch den Ausfall eines rötlichen Niederschlags bei dem es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um rotes Selen handelt. Insbesondere Verbindung **11** neigt während der Aufarbeitung der Kristalle aus Lösung zur Zersetzung bzw. Weiterreaktion. Dies zeigt sich im ^1H -NMR-Spektrum von **11**, in welchem neben den Protonensignalen der Produktverbindung eine Vielzahl weiterer Signale vorliegt. Diese konnten den Wasserstoffatomen von $\text{Se}(\text{hmds})_2$, HHMDS sowie dem Phosphiniden-Dimer $(\text{SIDipp})\text{P}=\text{P}(\text{SIDipp})$ zugeordnet werden.^[136] Letzteres tritt ebenfalls als Singulett im ^{31}P -NMR-Spektrum von **11** bei einer chemischen Verschiebung von -48 ppm auf. Im festen Zustand sind **11** und **12** bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$ für mehrere Monate lagerbar.

3.5.4 Vergleich der analytischen Daten

3.5.4.1 Vergleich der Molekülstrukturen im Kristall von **11** und **12**

Geeignete Kristalle für die Kristallstrukturanalyse von **11** und **12** wurden aus Toluol bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$ in Form gelber bis orangefarbener Blöcke erhalten. Verbindung **11** $(\text{SIDipp})\text{PSe}(\text{hmds})$

kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Verbindung **12** (SIDipp)AsSe(hmde) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstrukturen von **11** und **12** im Kristall sind in Abbildung 23 gezeigt. Tabelle 5 enthält eine Auflistung der wichtigsten Bindungslängen und -winkel der Selen-Phosphiniden und -Arseniden Verbindungen im direkten Vergleich.

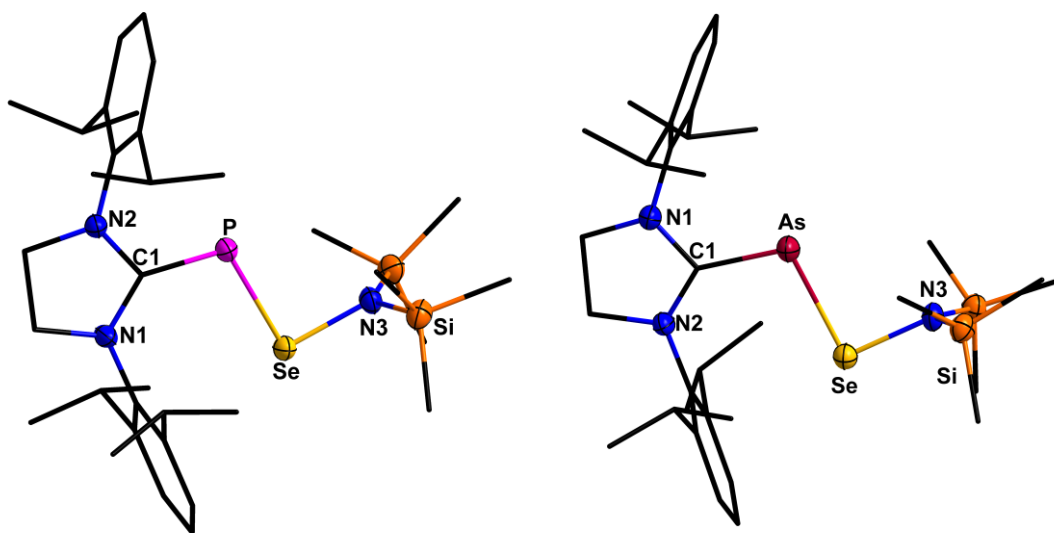


Abbildung 23: Molekülstrukturen von **11** (links) und **12** (rechts) im Kristall.

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Verbindungen **11** und **12** im Vergleich.

Bindungslängen [pm]/ -winkel [°]	11 (E = P)	12 (E = As)
C1–E	173.1(2); 173.2(2)	187.4(2)
E–Se	229.39(4); 229.89(7)	241.13(5)
C1–E–Se	106.69(6); 105.29(6)	103.38(7)
C–E–Se–N	174.72(7); 173.34(9)	171.8(1)

Beide Verbindungen zeigen im Festkörper einen identischen Aufbau der Molekülstrukturen. Die C1–E Bindungslängen (E = P, As) sind mit 173.1(2) pm bzw. 173.2(2) pm für **11** und 187.4(2) pm für **12** ähnlich zu denen der Ausgangsverbindungen [(SIDipp)PH] (174.3(2) pm) und **6** (187.9(2) pm).^[82,97] Die E–Se Bindungsabstände in **11** und **12** (Tabelle 5) nehmen mit größer werdendem Radius der beteiligten Ionen (P: 58 pm, As: 72 pm)^[107] von der Selen-Phosphiniden- zur Selen-Arseniden-Verbindung zu. Weiterhin zeigen letztere gute Übereinstimmungen zu Literaturverbindungen mit E–Se Einfachbindungen, wie den Selen-Phosphor Komplexen [tBu{(NMe₂)CN}₂PSePh]⁺Cl[–] (230.27(9); 229.53(9) pm) und (Me₃Si)₂C=PSeTrp (230.1(1); 227.6(1) pm)^[120,122] oder dem Selen-Arsen Komplex

$\{(\text{IDipp})\text{C}(\text{Ph})\}\text{As}(\text{SePh})_2$ (242.1(3); 242.7(3) pm) von GHADWAL *et al.*^[137] Der C1–E–Se Bindungswinkel weist für **11** (106.69(6); 105.29(6)°) eine leichte Aufweitung im Vergleich zu **12** (103.38(7)°) auf. Diese kann mit der deutlich kürzeren P–Se Bindungslänge im Vergleich zur As–Se Bindungslänge und der daraus hervorgehenden größeren sterischen Abstoßung des Phosphiniden-Ligandens zur Se(hmds)-Gruppe erklärt werden. Zudem liegen die C1–E–Se Bindungswinkel im Bereich ähnlicher literaturbekannter Verbindungen (C–P–Se: 101.5(6)–108.2(1)°; C–As–Se: 92.3(1)–105.1(1)°).^[120,122,128,137] Die C–E–Se–N Torsionswinkel von **11** und **12** betragen mit 174.72(7)° bzw. 173.34(9)° (**11**) und 171.8(1)° (**12**) nahe 180°. Dies spricht für eine Konjugation des π - bzw. π^* -Orbitals der C=E-Einheit (E = As, P) mit dem freien p -Elektronenpaar der Se(hmds)-Einheit über n - π -4- bzw. n - π^* -2-Elektronen-Wechselwirkungen.^[121] Diese Konjugationen werden durch die in Verbindung **11** und **12** vorliegenden C–E Bindungen, welche sowohl Einzel- als auch Doppelbindungen entsprechen (siehe 3.1.4), bedingt.^[121]

3.5.4.2 Vergleich der spektroskopischen Daten von **11** und **12**

Im ^1H -NMR-Spektrum von **11** wird die in 3.5.3 beschriebene Zersetzung der Verbindung sichtbar. Neben den Protonensignalen des NHC-Liganden von **11** tritt ein zweiter Signalsatz für die Wasserstoffatome des Phosphiniden-Dimers (SIDipp)P=P(SIDipp) ($\delta = 1.23$ – 1.54 ppm CH(CH₃)₂, 3.48–3.56 ppm CH(CH₃)₂, 7.02–7.19 ppm dipp-CH, meta/para) auf. Zudem wurden Protonensignale für Se(hmds)₂ ($\delta = 0.32$ ppm) und HHMDS ($\delta = 0.10$ ppm) detektiert. Die Wasserstoffatome der HMDS-Gruppen der Produktverbindung **11** sind einem Singulett bei $\delta = 0.26$ ppm zuzuordnen. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **11** tritt das charakteristische Resonanzsignal des Carbenkohlenstoffatoms bei $\delta = 183.5$ ppm mit einer deutlichen Hochfeldverschiebung im Vergleich zum „parent Phosphiniden“ [(SIDipp)PH] ($\delta = 195.1$ ppm)^[97] auf. Diese Hochfeldverschiebung resultiert aus der Konjugation des π^* -Orbitals der P=C-Einheit mit dem freien p -Elektronenpaar der Se(hmds)-Einheit. Aufgrund dieser wird die Elektronendichte am Phosphoratom und somit in der P–C-Einheit erhöht. Hieraus resultiert der C=P Doppelbindungsanteil, welcher sich in der Molekülstruktur im Kristall von **11** widerspiegelt (siehe 3.5.4.1). Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **11** zeigt ein scharfes Singulett bei 21.4 ppm, welches der Produktverbindung zuzuordnen ist. Neben diesem liegt ein weiteres Singulett für das Phosphiniden-Dimer ($\delta \approx -48$ ppm) vor. Die Messung des ^{77}Se -NMR-Spektrums der Verbindung war nicht erfolgreich. Hierbei konnte über einen Messbereich von +1500 ppm bis –1500 ppm kein Selensignal detektiert werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **12** zeigt ähnliche chemische Verschiebungen der Protonensignale sowie eine Aufspaltung dieser wie jenes des „parent Arsenidens“ **1** (Abbildung 12). Das Singulett bei $\delta = 0.07$ ppm ist den Protonen der HMDS-Gruppen zuzuordnen. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **12** tritt das charakteristische Resonanzsignal des

Carbenkohlenstoffatoms (C1) bei $\delta = 185.4$ ppm auf, welches im Vergleich zu Verbindung **1** ($\delta = 203.2$ ppm) einen sichtbaren *Hochfeldshift* aufweist. Identisch zu **11**, resultiert der beschriebene *Hochfeldshift* aus der Überlappung des π^* -Orbitals der As=C-Einheit mit dem freien *p*-Elektronenpaar der Se(hm₂s)-Einheit (siehe 3.5.4.1). Damit einhergehend erhöht sich die Elektronendichte am Arsenatom und in der As–C-Einheit. Das ^{77}Se -NMR-Spektrum der Verbindung **12** ist in Abbildung 24 dargestellt und weist ein Singulett bei 221.4 ppm auf. Dieses kann der Produktverbindung **12** zugeordnet werden, da das Edukt Se(hm₂s)₂ laut Literatur bei $\delta = 1130$ ppm als Singulett auftritt.^[136]

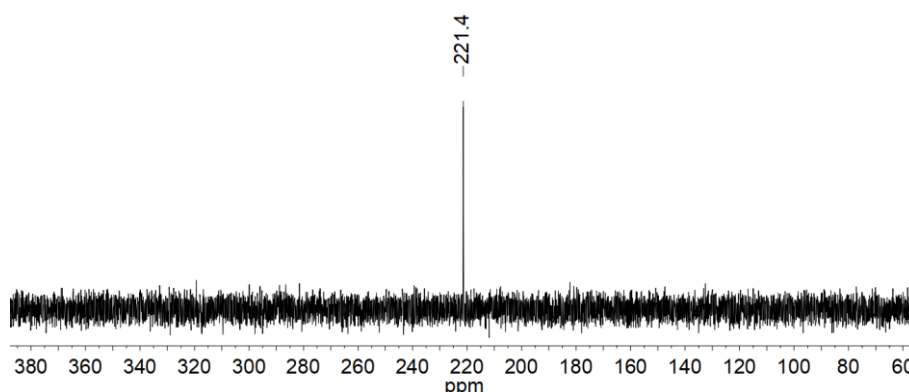
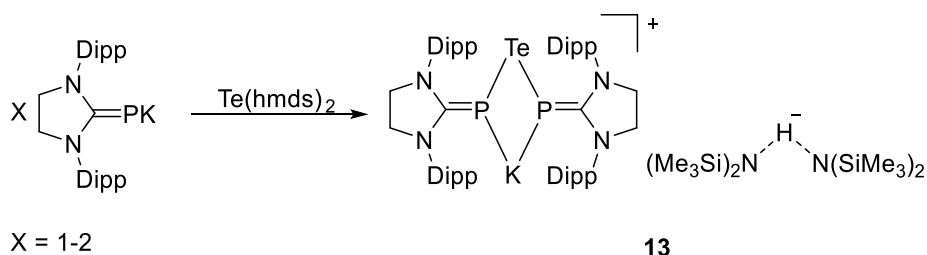


Abbildung 24: ^{77}Se -NMR-Spektrum (95.5 MHz) von **12** in Tol-*d*₈ bei 25 °C.

3.5.5 Reaktionen von [(SIDipp)PK] und [(SIDipp)AsK] mit Te(hm₂s)₂

Ein bis zwei Äquivalente [(SIDipp)PK] wurden mit einem Äquivalent Te(hm₂s)₂ in *n*-Pentan, unter Abspaltung von K(hm₂s) bei -70 °C umgesetzt (Schema 28). Nach dem Auftauen der Reaktionslösung auf 0 °C über Nacht wurden die Nebenprodukte mittels Filtration abgetrennt und die Tellur-Phosphiniden Verbindung **13** [K{(SIDipp)P}₂Te]⁺[H{N(hm₂s)₂}₂]⁻ nach Lagerung bei -32 °C zur Kristallisation in Form roter Blöcke erhalten.



Schema 28: Syntheseroute zur Darstellung der Tellur-Phosphinidenid Verbindung **13**.

Anders als zunächst erwartet kommt es bei dieser Reaktion nicht zu einer vollständigen Abspaltung von K(hm₂s). Stattdessen wird eines der Kaliumionen in die Molekülstruktur des μ -Tellurverbrückten Bis(phosphinidens) eingebaut. Als Gegenion weist die Kristallstruktur von **13** zwei über ein Wasserstoffatom verbrückte Bis(trimethylsilyl)amid Einheiten auf. Verbindung **13** weist identisch zu **11** und **12** eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Temperatur, Luft und Feuchtigkeit auf. Diese wird durch Ausfall von schwarz-braunem Feststoff nach mehreren

Stunden bei Temperaturen über 0 °C sichtbar. Nach Aufarbeitung der Kristalle ist Verbindung **13** in fester Form bei –32 °C über mehrere Monate lagerbar.

Die Umsetzung von **6** mit $\text{Te}(\text{hmds})_2$ führte nicht zum gewünschten Ergebnis. Es wurde einzig die Reaktion der Edukte unter Spaltung der $\text{C}=\text{As}$ und $\text{Te}-[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ Bindungen, Ausfall von metallischem Arsen und Tellur sowie die Bildung eines Kaliumverbrückten Dicarbens $[(\text{SIDipp})_2\text{K}]^{[138]}$ beobachtet. Letzteres konnte mittels Kristallstrukturanalyse nachgewiesen werden. Das zugehörige Anion war in diesem Fall nicht eindeutig identifizierbar.

3.5.6 Vergleich der analytischen Daten

3.5.6.1 Vergleich der Molekülstruktur im Kristall

Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **13** wurden aus *n*-Pentan bei –32 °C in Form rot-orangefarbener Blöcke erhalten. Diese kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Cc* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Abbildung 25 zeigt die Molekülstruktur im Kristall von **13**. Wichtige Bindungslängen und -winkel der Verbindung sind in Tabelle 6 gegeben.

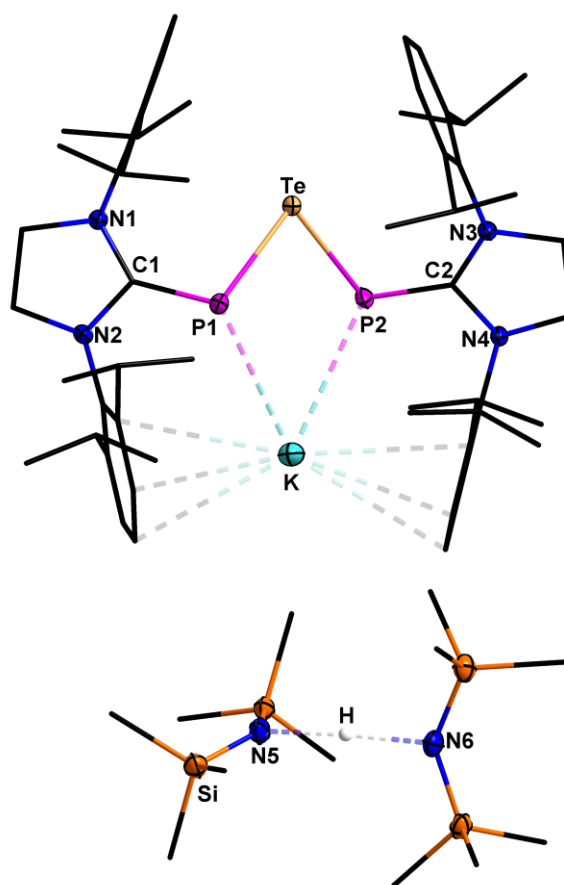


Abbildung 25: Molekülstruktur von **13** im Kristall.

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von Verbindung **13**.

Bindungslängen [pm]/ -winkel [°]	$[K\{(SIDipp)P\}_2Te]^+[H\{N(hmds)_2\}_2]^-$
C1–P	174.7(4)–175.2(4)
P–Te	246.04(9)–246.9(1)
P–K	336.6(1)–338.4(1)
P...P	332.3(1)
C1/2–P–Te	106.3(1)–108.9(1)
P–Te–P	84.78(3)
P–K–P	59.02(2)

Im Festkörper werden das Tellur- und das Kaliumion über zwei Phosphoratome innerhalb einer verzerrt rautenförmigen Struktur koordiniert. Das Kaliumion wird zusätzlich über das π -System der Dipp-Substituenten des NHC koordinativ abgesättigt. Als Anion liegen zwei über ein Wasserstoffatom verbrückte HMDS-Einheiten vor. Die C1–P Bindungslängen (174.7(4)–175.2(4) pm) zeigen gute Übereinstimmungen mit den für Carben-Phosphiniden-Addukte etablierten Werten wie z.B. [(SIDipp)PH] (174.3(2) pm).^[97] Die P–Te Bindungsabstände sind mit 246.04(9) pm und 246.9(1) pm etwas kürzer als in vergleichbaren Literaturverbindungen mit P–Te Einfachbindungen ((Mes₂P)₂Te: 251.02(6)–251.40(8) pm; [((CH₃)₂CHN)₂P]₂Te: 250.5(2)–255.2(2) pm; [(H₂C)₂(NDipp)₂P]₂Te: 258.4(7)–258.7(8) pm).^[125–127] Sie entsprechen jedoch nahezu der Summe der Kovalenzradien von Tellur und Phosphor (245 pm).^[118] Ein Vergleich des P–Te–P Winkels von **13** (84.78(3)°) mit denen der Literaturverbindungen (Mes₂P)₂Te (98.94(2)–99.47(2)°) und [((CH₃)₂CHN)₂P]₂Te (94.87(8)°) zeigt einen deutlich spitzeren Winkel. Dieser ist mit der größeren Entfernung der sterisch anspruchsvolleren Dipp-Substituenten in **13**, sowie zwischen den Phosphoratomen vorliegenden *Van-der-Waals* Wechselwirkungen (P...P 332.3(1) pm)^[139] erklärbar. Einen strukturell ähnlichen Aufbau zu **13** zeigt die Verbindung [(H₂C)₂(NDipp)₂P]₂Te von GIFFIN *et al.* Letztere weist zudem einen nahezu identischen P–Te–P Winkel (83.0(2)°) auf.^[126] Die K–P Bindungslängen (336.6(1)–338.4(1) pm) sowie der P–K–P Bindungswinkel (59.02(2)°) von Verbindung **13** ähneln den Bindungsparametern der Gruppe 14-„at“-Komplexe von BALMER. Diese weisen K–P Bindungsabstände von 318.1(4)–322.2(4) pm sowie P–K–P Bindungswinkel zwischen 60.49(6)–66.7(3)° auf. Das Kaliumion ist hier ebenfalls durch Phosphoratome sowie das aromatische π -System der NHC-Liganden koordiniert.^[55]

3.5.6.2 Vergleich der spektroskopischen Daten

Im ¹H-NMR-Spektrum von **13** weisen die Resonanzsignale der Wasserstoffatome der NHC-Liganden eine identische Aufspaltung sowie chemische Verschiebung zu denen des „parent Phosphinidens“ [(SIDipp)PH] auf.^[97] Alle Protonensignale treten demnach im hierfür

typischen Spektralbereich auf. Die Detektion zweier Dubletts für die Methyl-Protonen der Isopropylgruppen ($\delta = 1.17$ ppm und 1.42 ppm) zeigt die chemische Isochronie der beiden NHC-Liganden in **13**. Die Wasserstoffatome der HMDS-Gruppen des Anions sind zwei unabhängig voneinander vorliegenden Singulett bei $\delta = 0.10$ ppm und 0.15 ppm zuzuordnen. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **13** treten die charakteristischen Resonanzsignale der Carbenkohlenstoffatome (C1, C2) als Singulett bei chemischen Verschiebungen von 184.9 ppm und 185.9 ppm auf. Im Vergleich zum „parent Phosphiniden“ [(SIDipp)PH] ($\delta = 195.1$ ppm)^[97] liegt hier, identisch zu **11**, ein erkennbarer *Hochfeldshift* vor. Dieser deutet auf eine erhöhte Elektronendichte innerhalb der C=P-Einheit durch Bindung des Phosphoratoms zum Telluratom, sowie einem erhöhten Doppelbindungscharakter der C=P Bindung hin.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei $\delta = -40.4$ ppm für **13**. Im ^{125}Te -NMR-Spektrum liegt ein Triplett bei $\delta = -133.5$ ppm, als Ergebnis der $^1J_{^{125}\text{TeP}}$ -Kopplung (315.8 Hz), vor. Dieses Signal ist im Vergleich zu ähnlichen literaturbekannten Verbindungen (z.B. $(t\text{Bu}_2\text{P}_2)\text{Te}$; $\delta = -151.3$ ppm, $^1J_{\text{TeP}} = 451$ Hz)^[140] eindeutig Verbindung **13** zuzuordnen.

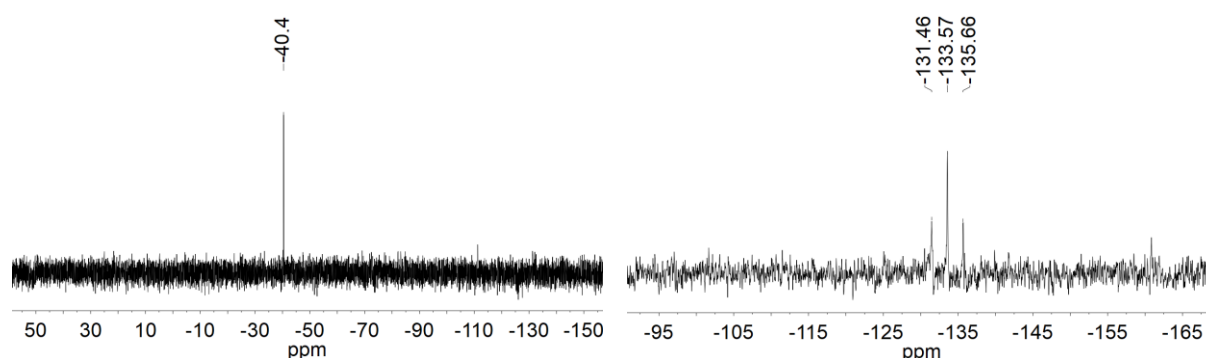


Abbildung 26: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- (101 MHz, links) und ^{125}Te -NMR-Spektrum (158 MHz, rechts) von Verbindung **13** in C_6D_6 bei 25°C .

3.5.7 Zusammenfassung Kapitel 3.5

Die Chalkogen-Phosphiniden- und -Arseniden Verbindungen **11** (SIDipp)PSe(hm_{ds}), **12** (SIDipp)AsSe(hm_{ds}) und **13** $[\text{K}\{(\text{SIDipp})\text{P}\}_2\text{Te}]^+[\text{H}\{\text{N}(\text{hm}_{\text{ds}})_2\}_2]^-$, wurden durch Reaktionen von Verbindung **6** und [(SIDipp)PK] mit den Chalkogen-bis(trimethylsilyl)amiden $\text{Se}(\text{hm}_{\text{ds}})_2$ und $\text{Te}(\text{hm}_{\text{ds}})_2$ erfolgreich synthetisiert. Mit den Verbindungen **11** und **12** wurden zudem zwei der ersten (Organoseleno)phosphiniden bzw. -arseniden Verbindungen dargestellt. Verbindung **13** ist nach aktuellem Wissensstand die erste ionische μ -Tellurverbrückte Phosphiniden Verbindung und wurde mittels NMR-, Infrarotspektroskopie, Elementar- und Röntgenstrukturanalyse vollständig charakterisiert. Anhand der C1–E (E = P, As) Bindungslängen, welche mit $173.1(2)$ pm bzw. $173.3(2)$ pm für **11**, $187.4(2)$ pm für **12** und $174.7(4)$ – $175.2(4)$ pm für **13** im Bereich zwischen C–P und C–As Einzel- und

Doppelbindungen liegen,^[82,97] kann in allen Verbindungen auf das Vorliegen eines erhöhten C=P bzw. C=As Doppelbindungsanteils geschlossen werden.

3.6 Untersuchungen und Vergleich des Reaktionsverhaltens von [(SIDipp)AsK] und [(SIDipp)PK] mit Gruppe 2 bzw. 12 Elementchloriden und -amiden

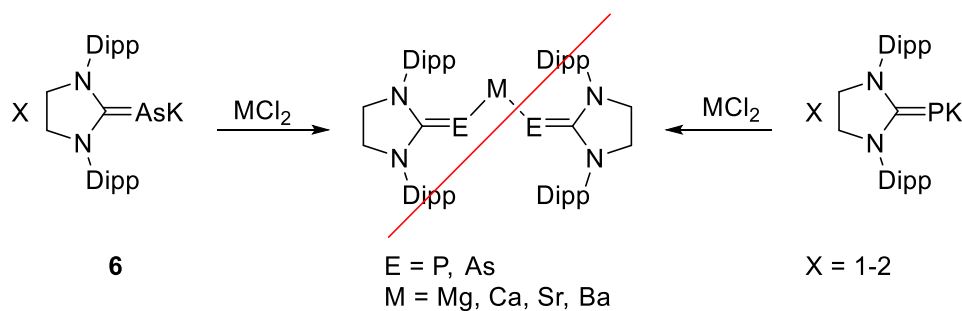
3.6.1 Theoretischer Hintergrund

Reaktionen von Erdalkalimetallen sowie ihrer Bis(trimethylsilyl)amid-Verbindungen mit Silylphosphanen bzw. -arsanen und Phosphidokomplexen sind in der Literatur seit dem Jahr 2000 bekannt.^[141–143] Durch diese Reaktionen konnten WESTERHAUSEN und Mitarbeiter Erdalkalimetall-Arsen- und -Phosphor-Käfigverbindungen darstellen. Reaktionen von NHC-stabilisierten Phosphiniden und Arseniden mit Gruppe 2 Elementhalogeniden oder -amiden sind innerhalb der Literatur bisher gänzlich unbekannt. Auch Reaktionen des, zum Magnesium(+II) elektronisch ähnlichen Zinks(+II), sowie jeglicher Elemente der Gruppe 12 mit NHC-stabilisierten Phosphiniden und Arseniden, beschränken sich auf die Synthese der linearen Bis(phosphiniden) Quecksilber(II)Verbindungen [(IDippP)₂Hg] und [(SIDippP)₂Hg] von BISPINGHOFF *et al.*^[97]

Aufgrund des Mangels an NHC-stabilisierten Gruppe 2 und 12 substituierten Phosphiniden und Arseniden Verbindungen, werden in diesem Kapitel verschiedene Gruppe 2 und 12 Elementchloride und -amide mit den Kalium-Pniktinideniden [(SIDipp)PK] und [(SIDipp)AsK] in Salzeliminierungsreaktionen umgesetzt.

3.6.2 Reaktionen von [(SIDipp)PK] und [(SIDipp)AsK] mit Gruppe 2 Halogeniden (MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂)

In Salzeliminierungsreaktionen von ein bis zwei Äquivalenten **6** bzw. [(SIDipp)PK] mit dem jeweiligen Erdalkalimetallchlorid in Toluol bei –70 °C und anschließendem Auftauen der Reaktion über Nacht, sollen μ -Erdalkalimetallverbrückte Phosphinidene und Arsenidene des Typs [{"(SIDipp)E"}₂M] (E = P, As; M= Mg, Ca, Sr, Ba) dargestellt werden (Schema 29). Als Vorbild diente hierfür die Synthese des Magnesiumverbrückten Diphosphinids [{"(SIDipp)P"}₂Mg] von BALMER, welches durch Umsetzung von ein bis zwei Äquivalenten [(SIDipp)PK] mit einem Äquivalent Pentamethylcyclopentadienylmagnesium (MgCp*₂) oder Bis(η^5 -cyclopentadienyl)magnesium (Mg(Cp)₂) in Toluol bei –70 °C erhalten wurde.

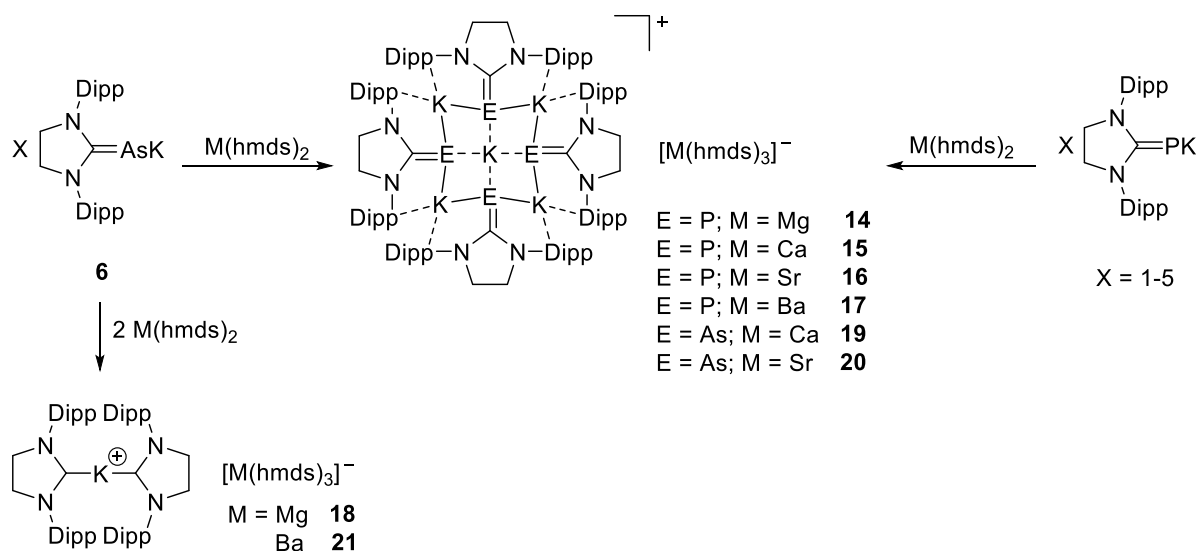


Schema 29: Synthese zur Darstellung von Erdalkalimetall-verbrückten NHC-Phosphinidenen und -Arsenidenen.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit der NHC-stabilisierten Pniktinidenide [(SIDipp)PK] und [(SIDipp)AsK] als auch der Erdalkalichloride in unpolaren Lösungsmitteln, wurden innerhalb der in Schema 29 gezeigten Synthesen, keine Reaktionen festgestellt. Auch die Umsetzung der Erdalkalichloride in THF zu den jeweiligen besser löslichen THF-Addukten, sowie die Umsetzung mit Pentamethylcyclopentadienylcalcium ($CaCp^*_2$), in Anlehnung an die zuvor beschriebene Synthese von BALMER, führten nicht zum gewünschten Ergebnis. Aus diesem Grund wurden für weitere Synthesen die gut in unpolaren Lösungsmitteln löslichen Bis(trimethylsilyl)amide der Erdalkalimetalle von Magnesium bis Strontium nach literaturbekannten Vorschriften synthetisiert.^[144–146]

3.6.3 Reaktionen von [(SIDipp)PK] und [(SIDipp)AsK] mit $M(hmds)_2$ ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$)

Die Reaktion von einem bis fünf Äquivalenten der Verbindung **6** bzw. [(SIDipp)PK] mit einem Äquivalent des jeweiligen Erdalkalimetall-bis(trimethylsilyl)amids $M(hmds)_2$ ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$) in Toluol bei -70 °C und anschließendem Auftauen der Reaktionslösung über Nacht auf 25 °C , lieferte die ionischen Verbindungen **14–21** (Schema 30). Diese weisen eine hohe Sauerstoff- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit auf und sind in fester Form für mehrere Monate bei -32 °C lagerbar. Zudem zeigen alle Verbindungen eine geringe Löslichkeit in den üblichen aromatischen sowie aliphatischen Lösungsmitteln.



Schema 30: Synthese zur Darstellung der ionischen Verbindungen **14–21** mit kationischen Phosphinidenid- bzw. Arsenidenid-Liganden.

Anders als zunächst erwartet erfolgte innerhalb der Reaktion von **6** bzw. [(SIDipp)PK] mit den Erdalkalimetall-bis(trimethylsilyl)amiden nicht die Abspaltung von K(hmnds) unter Bildung der μ -Erdalkalimetallverbrückten Spezies $[(\text{SIDipp})_2\text{E}]\text{M}$ (E = P, As; M = Mg, Ca, Sr, Ba). Stattdessen wurden, in den Reaktionen von [(SIDipp)PK] mit allen Erdalkalimetall-HMDS Verbindungen sowie von **6** mit Ca(hmnds)₂ und Sr(hmnds)₂, die ionischen Komplexe **14–17**, **19** und **20** $[(\text{SIDipp})_3\text{E}]\text{K}_3^+[\text{M}(\text{hmnds})_3]^-$ (E = P, As; M = Mg, Ca, Sr, Ba) gebildet. In diesen liegt das Phosphinidenid bzw. Arsenidenid als kationischer, verzerrt fensterartiger Cluster mit dem jeweiligen Erdalkalimetall-Trisamid als Anion vor (Schema 30). Der Aufbau der Kationen in Verbindung **14–17** sowie **19** und **20** erinnert stark an das Kation der Literaturverbindung $[(\text{SIMesP})_4\text{K}_5]^+[\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]^-$ von BALMER.^[55] Die Umsetzung von **6** mit Mg(hmnds)₂ und Ba(hmnds)₂ liefert, unter Bildung eines rot-braunen amorphen Niederschlags (= vermutlich Polyarsane), die ionischen Verbindungen **18** und **21** $[(\text{SIDipp})_2\text{K}]^+[\text{M}(\text{hmnds})_3]^-$ (M = Mg, Ba) (Schema 30). Letztere sind identisch mit den Literaturverbindungen $[\text{M}(\text{IDipp})_2]^+[\text{M}'(\text{hmnds})_3]^-$ (M = Li, Na, K; M' = Mg, Ca, Sr, Ba) von HILL *et al.* Diese wurden durch Reaktionen von Gruppe 1 und 2 Silylamiden mit zwei Äquivalenten des ungesättigten Carbens (IDipp) synthetisiert.^[138]

Die Bildung der dargestellten ionischen Verbindungen **14–21** kann mit Hilfe der Affinität der Erdalkalimetall-bis(trimethylsilyl)amide zur Bildung von Trisamiden der Form $[\text{ML}_3]^-$ erklärt werden.^[147] In Reaktionen von Erdalkalimetallen mit sterisch anspruchsvollen Bis(trimethylsilyl)amid-Liganden und großen abschirmenden Co-Liganden (hier: (SIDipp)-stabilisierte Arsenidene bzw. Phosphinidene) wird die Bildung von trigonalen Metallaten nach dem HSAB-Konzept (Harte-Weiche-Säure-Base-Konzept) begünstigt.^[138] Die härteren Erdalkalimetall-bis(trimethylsilyl)amide $\text{M}(\text{hmnds})_2$; M = Mg, Ca, Sr, Ba) reagieren mit sich selbst bzw. mit einem weiteren Äquivalent des harten Amid-Donors (= HMDS).^[138] Durch

Bildung der kationischen Arsenidenid bzw. Phosphinidenid Cluster wird das weniger harte Kalium durch die großen, sterisch anspruchsvollen Dipp-Substituenten abgeschirmt. Eine Konkurrenzreaktion der harten Kaliumionen mit den harten Bis(trimethylsilylamid)-Liganden kann somit unterbunden werden. Die gezielte Nutzung dieser affinitätsabhängigen Konkurrenzreaktionen beschreiben HILL und Mitarbeiter zur Darstellung der zuvor erwähnten ladungsseparierten Gruppe 1/2 Spezies $[M(\text{IDipp})_2]^+[M'(\text{hmds})_3]^-$.^[138]

3.6.4 Vergleich der analytischen Daten

3.6.4.1 Vergleich der Molekülstrukturen im Kristall von 14–17 mit 19 und 20

Geeignete Kristalle für die Kristallstrukturanalyse von **14–17** sowie **19** und **20** wurden aus konzentrierten Toluol-Lösungen bei 6 °C in Form gelb-orangefarbener Blöcke (**14–17**) bzw. roter Blöcke (**19** und **20**) erhalten. Verbindung **14** und **15** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Verbindungen **16**, **17** und **21** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Verbindung **19** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Weiterhin liegen in allen Verbindungen acht Moleküle Toluol pro Elementarzelle vor. Die Molekülstrukturen eines der Moleküle von **17** und **20** im Kristall sind exemplarisch für die P/K bzw. As/K Cluster in Abbildung 27 dargestellt. Tabelle 7 enthält eine Auflistung der wichtigsten Bindungslängen und -winkel der Verbindungen im direkten Vergleich.

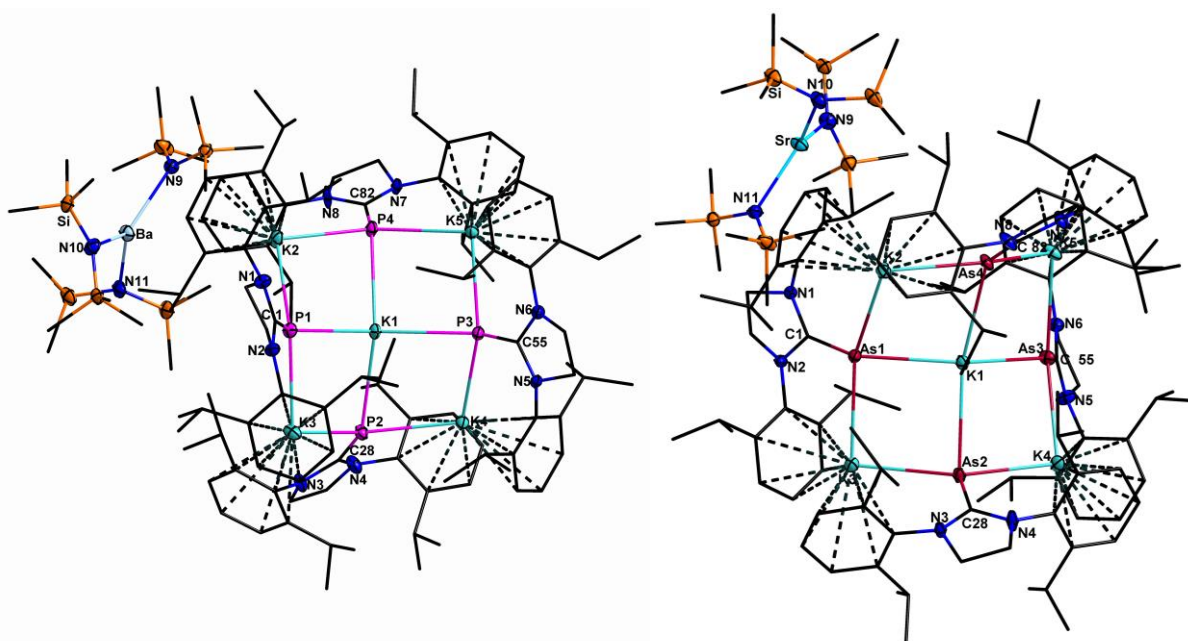


Abbildung 27: Molekülstrukturen von je einem der Moleküle von **17** (links) und **20** (rechts) im Kristall (das in den Strukturen vorliegende Toluol wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet).

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Verbindungen **14–17**, **19** und **20** im Vergleich.

Bindungslängen [pm]/ -winkel [°]	14 (E = P)	15 (E = P)	16 (E = P)	17 (E = P)	19 (E = As)	20 (E = As)
C–E	171.0(2)– 171.8(2)	171.0(2)– 171.7(2)	170.4(3)– 171.6(3)	170.8(3)– 171.7(3)	183.9(7)– 185.1(7)	183.2(3)– 184.1(2)
E–K1	325.9(7)– 327.7(8)	326.2(7)– 328.6(9)	322.1(1)– 337.1(1)	326.1(1)– 333.7(1)	331.2(2)– 337.4(2)	325.9(9)– 338.9(1)
E–K _{2–5}	321.0(7)– 326.5(9)	321.5(8)– 326.2(1)	318.9(1)– 324.7(1)	318.2(1)– 326.6(1)	326.6(2)– 328.9(2)	325.9(9)– 338.9(1)
E–K1–E	94.81(2)– 142.52(2)	95.18(2)– 142.18(2)	92.02(3)– 145.86(4)	94.12(3)– 146.24(3)	93.14(4)– 152.33(5)	91.07(2)– 149.29(3)
M–N	202.2(2)– 202.5(1)	230.6(2)– 231.7(2)	246.1(3)– 248.9(3)	262.2(2)– 264.4(2)	231.1(1)– 236.1(9)	247.1(2)– 249.4(2)

Die Anionen der Verbindungen **14–17**, **19** und **20** bestehen aus drei Bis(trimethylsilyl)amid-Liganden, welche in einer trigonalen Anordnung um das jeweilige Metallzentrum (M = Mg, Ca, Sr, Ba) koordiniert sind. Die Kationen der P/K- **14–17** und As/K Cluster **19** und **20** besteht aus jeweils fünf Kaliumatomen, welche durch vier NHC-stabilisierte Phosphor- (**14–17**) bzw. Arsenatome (**19** und **20**) in einer verzerrt fensterartigen Struktur koordiniert sind. Die Kaliumatome an den Ecken werden von je zwei Phosphor- bzw. Arsenatomen sowie zwei Dipp-Gruppen koordiniert. Das zentrale Kaliumatom (K1) wird von vier Phosphor- bzw. Arsenatomen koordiniert. Alle Verbindungen zeigen einen identischen Aufbau des Kations zu dem der Literaturverbindung $[(\text{SiMesP})_4\text{K}_5]^+[\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]^-$ von BALMER.^[55] Die P–K1–P Bindungswinkel (92.02(3)–97.49(3)°; 141.23(2)–146.24(3)°) in Verbindung **14–17** sowie die As–K1–As Bindungswinkel (91.07(2)–96.74(2)°; 148.39(3)–152.33(5)°) in Verbindung **19** und **20** um das zentrale Kaliumatom (K1), liegen im Bereich zwischen tetraedrischer und quadratisch-planarer Koordination. Diese zeigen allesamt gute Übereinstimmungen mit den Werten der Literaturverbindung $[(\text{SiMesP})_4\text{K}_5]^+[\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]^-$ (91.90(5)–97.60(5)° und 140.90(5)–151.15(5)°).^[55] Die durchschnittlichen P–K Bindungslängen (P_{1–4}–K_{2–5}) innerhalb der P/K Cluster **14–17** sind mit 322.9–323.9 pm deutlich kürzer, als diejenigen zum zentralen Kaliumatom K1 (P_{1–4}–K1: 326.8–329.3 pm). Ein identisches Verhalten zeigt sich ebenfalls innerhalb der Literatur (P_{1–4}–K_{2–5}: 322.2 pm; P_{1–4}–K1: 330.5 pm)^[55] sowie für die As–K Bindungslängen innerhalb der As/K Cluster **19** und **20** (P_{1–4}–K_{2–5}: 327.7–328.1 pm; P_{1–4}–K1: 332.5–334.6 pm). Die C=P (170.4(3)–171.8(2) pm) bzw. C=As Bindungsabstände (183.2(3)–185.1(7) pm) der Pnictinidenid-Kalium Cluster sind im Vergleich zu denen des „parent Phosphinidens“ $[(\text{SiDipp})\text{PH}]$ (174.3(2) pm) und „parent Arsenidens“ $[(\text{SiDipp})\text{AsH}]$ **1** (187.9(2) pm) deutlich verkürzt. Diese

Bindungsverkürzung, in Zusammenhang mit dem Aufspaltungsmuster der Methyl-Protonen der Dipp-Substituenten in den ^1H -NMR-Spektren (Abbildung 28), weist auf das Vorliegen eines erhöhten C=P (169–173 pm)^[97] bzw. C=As (176–180 pm)^[82] Doppelbindungsanteils hin.

3.6.4.2 Vergleich der spektroskopischen Daten von 14–17 mit 19 und 20

Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **14–17** weisen für die Resonanzsignale der NHC-Liganden ähnliche chemische Verschiebungen sowie Multiplizitäten, identisch dem „parent Phosphiniden“ [(SIDipp)PH], auf.^[97] Die Aufspaltung der Methyl-Protonensignale der Dipp-Substituenten in drei bis vier Signalsätze, resultiert aus der gehinderten Rotation um die C–P Bindung, das Vorliegen eines C=P Doppelbindungscharakters^[37] sowie die Koordination des π -Systems der Dipp-Substituenten zum Kaliumion. Die Singulets für die Wasserstoffatome der HMDS-Gruppen der Verbindungen **14–17** treten bei chemischen Verschiebungen von $\delta \approx 0.1$ ppm auf. Das ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **17** in deuteriertem Benzol ist exemplarisch für die ionischen Phosphinidenid-Kalium Cluster (**14–17**) in Abbildung 28 (oben) dargestellt.

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **14–17** zeigen Singulets bei $\delta = -5.2$ ppm (**14**), -5.5 ppm (**15**), -6.3 ppm (**16**) und -6.6 ppm (**17**). Diese zeigen mit wachsendem metallischem Charakter des Erdalkalimetalls im Anion eine stetig zunehmende Verschiebung des Phosphorsignals in Richtung Hochfeld.

In den ^1H -NMR-Spektren der kationischen Arsenidenid-Kalium Verbindungen **19** und **20** zeigt sich ein ähnliches Verhalten der Multiplizitäten bzw. der Aufspaltung, wie für **14–17** beschrieben. Die Protonensignale von **19** und **20** treten außerdem bei ähnlichen chemischen Verschiebungen wie jene des „parent Arsenidens“ [(SIDipp)AsH] (Abbildung 12) auf. Die Resonanzsignale der Wasserstoffatome der HMDS-Gruppen von **19** und **20** sind den Singulets bei $\delta = 0.08$ ppm bzw. 0.1 ppm zuzuordnen. Abbildung 28 (unten) zeigt exemplarisch für die ionischen Arsenidenid-Kalium Cluster das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **20** in deuteriertem Toluol.

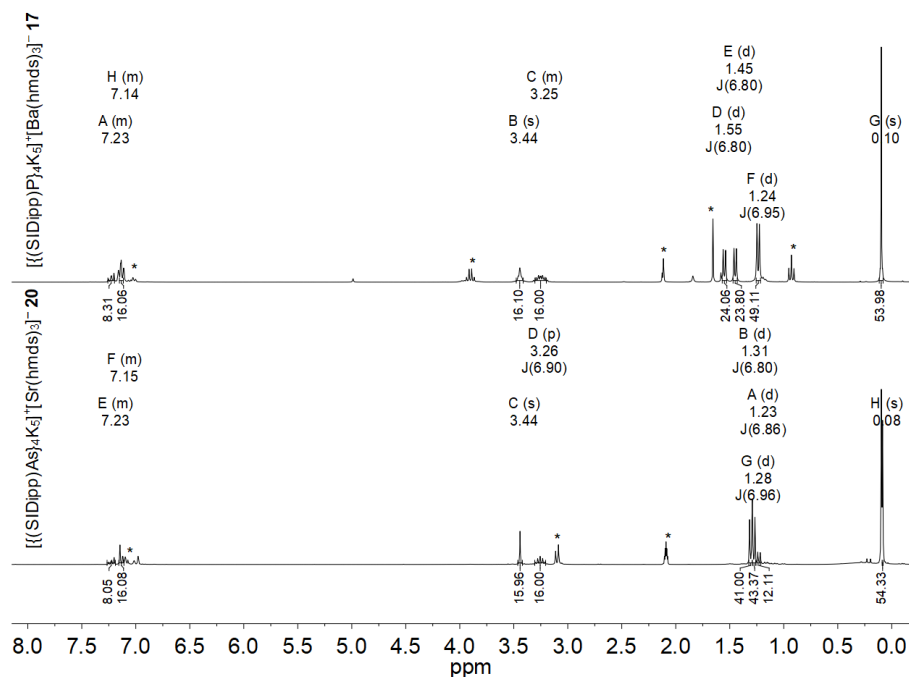
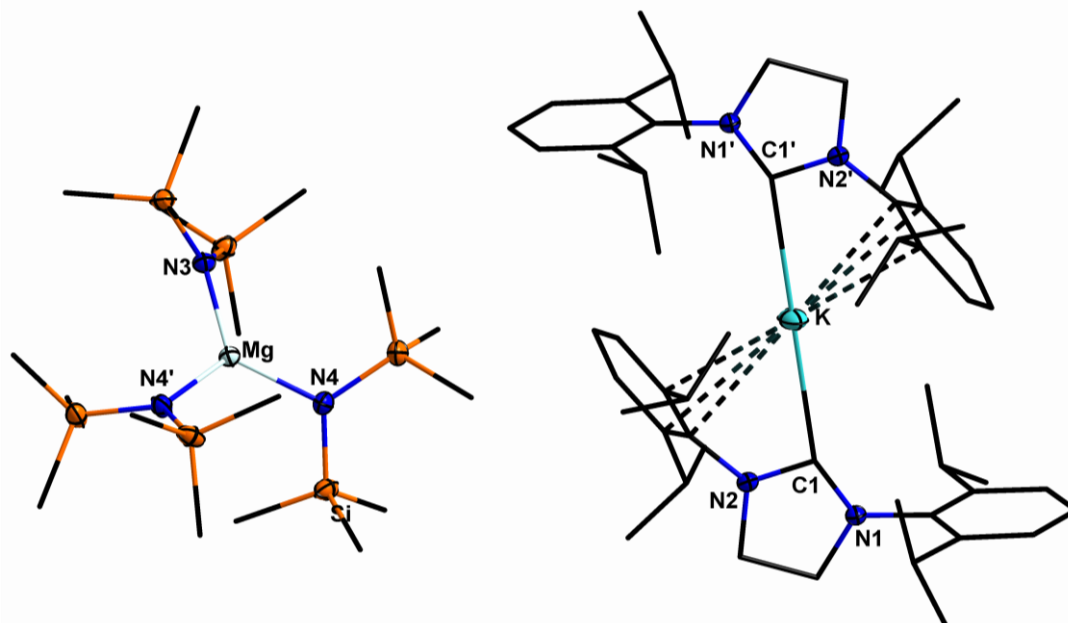


Abbildung 28: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz) von **17** in C₆D₆ (oben) und **20** in Tol-d₈ (unten) bei 25 °C. Mit * gekennzeichnete Signale sind Lösungsmittelverunreinigungen zugeordnet.

3.6.4.3 Vergleich der Molekülstrukturen im Kristall von **18** und **21**

Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **18** und **21** wurden in Form roter Nadel aus konzentrierten Toluol-Lösungen bei 6 °C erhalten. Verbindung **18** und **21** kristallisieren isostrukturell zu ihren gleichartigen ungesättigten Literaturverbindungen $[(\text{IDipp})_2\text{K}]^+[\text{Mg}(\text{hmds})_3]^-$: monoklin $C2/c$ und $[(\text{IDipp})_2\text{K}]^+[\text{Ba}(\text{hmds})_3]^-$: monoklin $P2_1/n$.^[138] Im Gegensatz zu letzteren zeigen die Molekülstrukturen von **18** und **21** ein Inversionszentrum am Kalium- und Magnesiumatom. Die Molekülstruktur im Kristall von **18** ist exemplarisch in Abbildung 29 dargestellt. In Tabelle 8 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel der beiden Verbindungen im direkten Vergleich mit den Literaturverbindungen aufgeführt.

Abbildung 29: Molekülstruktur von **18** im Kristall.Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Verbindungen **18** und **21** im Vergleich.

Bindungslängen [pm]/ -winkel [°]	18	$[\text{K}(\text{IDipp})_2]^+$ $[\text{Mg}(\text{hmds})_3]^-$	21	$[\text{K}(\text{IDipp})_2]^+$ $[\text{Ba}(\text{hmds})_3]^-$
C1–K	290.8(2)	286.1(2)	287.9(2); 281.1(2)	282.5(2)
C1–K–C1'	179.98	180.0	179.99; 180.0	180.0
N–C1–K	86.59(3); 101.5(2)	153.7(1); 104.0(1)	105.8(1); 102.7(1); 145.8(2); 107.8(1)	105.3(2); 152.5(2)
N1–C1–N2	106.4(1)	-	106.3(2)	-
M–N	202.3(1)– 202.6(1)	202.4(2)– 203.3(2)	261.6(2)– 264.1(2)	262.3(2)– 262.9(2)

Die Anionen der Verbindungen **18** $[(\text{SIDipp})_2\text{K}]^+[\text{Mg}(\text{hmds})_3]^-$ und **21** $[(\text{SIDipp})_2\text{K}]^+[\text{Ba}(\text{hmds})_3]^-$ weisen einen identischen trigonalen Aufbau der Bis(trimethylsilyl)amid Einheiten um das zentrale Erdalkalimetallatom, wie bereits in Verbindung **14-17**, **19** und **20**, auf. Die Kationen der Verbindungen **18** und **21** zeigen einen identischen strukturellen Aufbau, in welchem das zentrale Kaliumion linear von zwei Carben Einheiten koordiniert wird. Beide Verbindungen sind somit strukturell identisch zu dem literaturbeschriebenen Kaliummagnesiats bzw. Kaliumbariums von HILL *et al.*^[138] Die Bindungslängen und -winkel der Anionen von **18** und **21** stimmen mit denen der Literaturverbindungen exakt überein.^[138] Einzig die Bindungslängen und -winkel der

Kationen weisen, aufgrund der Verwendung des gesättigten Carbens (SIDipp) für **18** und **21** im Vergleich zum ungesättigten Carben (IDipp) in den Verbindungen von HILL *et al.*, geringe Unterschiede der N–C–M Bindungswinkel sowie M–C Bindungsabstände auf (Tabelle 8).

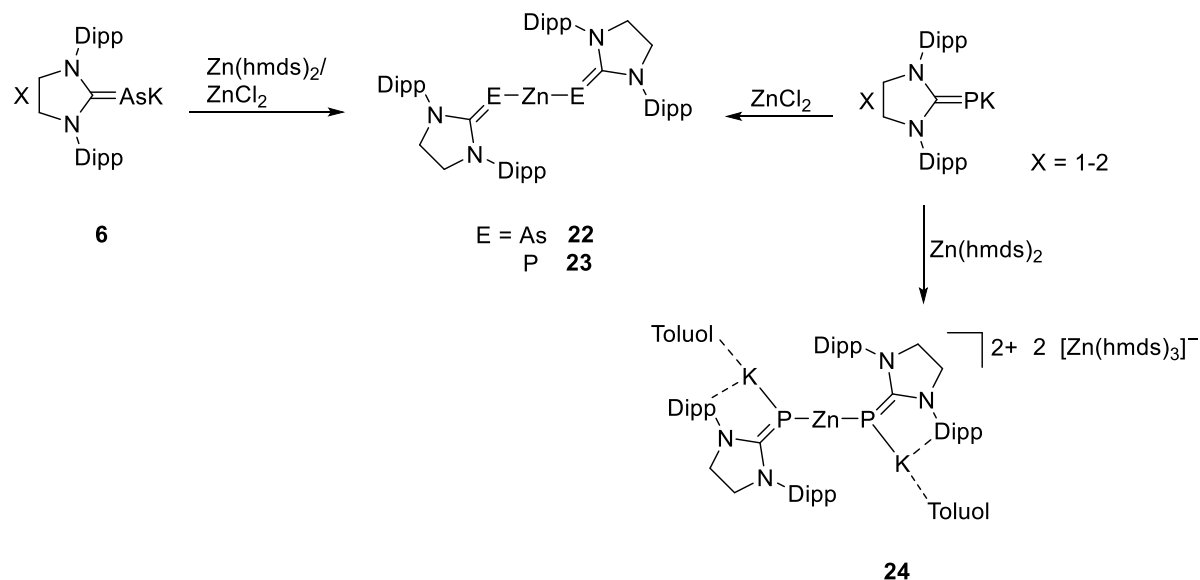
3.6.4.4 Vergleich der spektroskopischen Daten von **18** und **21**

Die Protonensignale der NHC-Liganden von **18** $[(\text{SIDipp})_2\text{K}]^+[\text{Mg}(\text{hmDS})_3]^-$ und **21** $[(\text{SIDipp})_2\text{K}]^+[\text{Ba}(\text{hmDS})_3]^-$ weisen innerhalb ihrer $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ähnliche chemische Verschiebungen zu denen der As/K-Cluster **19** und **20**, sowie des „parent Arsenidens“ **1** auf. Anders als in **19** und **20** zeigen die Protonen der HMDS-Gruppen der Trisamid-Anionen eine Aufspaltung in je zwei unabhängige Singulets ($\delta = 0.1$ ppm und 0.6 ppm für **18**; 0.1 ppm und 0.18 ppm für **21**). Auch die Methyl-Protonen der Isopropyl-Substituenten der NHC-Liganden weisen eine deutlich geringere Aufspaltung in ein Triplett ($\delta = 1.28$ ppm, $^3J_{\text{HH}} = 6.90$ Hz) für **18** sowie zwei Dubletts ($\delta = 1.29$ ppm und 1.34 ppm, $^3J_{\text{HH}} = 6.80\text{--}7.00$ Hz) für Verbindung **21** auf. Dies deutet auf eine gehinderte Rotation eines der Dipp-Substituenten um die C–K Bindung hin, welche durch Koordination des Dipp- π -Systems zum verbrückenden Kaliumatom in der Molekülstruktur belegt wird (Abbildung 29).

3.6.5 Reaktionen von $[(\text{SIDipp})\text{PK}]$ und $[(\text{SIDipp})\text{AsK}]$ mit ZnCl_2 und $\text{Zn}(\text{hmDS})_2$

Aufgrund der ähnlichen elektronischen Eigenschaften von Magnesium(+II) und Zink(+II) wurden in Reaktionen von $[(\text{SIDipp})\text{AsK}]$ und $[(\text{SIDipp})\text{PK}]$ mit $\text{Zn}(\text{hmDS})_2$, die Möglichkeit zur Bildung identischer bzw. ähnlicher E/K Cluster (E = P, As) wie in 3.6.3 untersucht. Außerdem sollten in Reaktionen mit ZnCl_2 μ -Zinkverbrückte Spezies, identisch den Quecksilber(II)bis(phosphiniden) Verbindungen von BISPINGHOFF *et al.*,^[97] dargestellt werden. Die in Schema 31 abgebildeten Reaktionen der NHC-stabilisierten Pniktinidenide mit $\text{Zn}(\text{hmDS})_2$, führten jedoch nicht zur Bildung clusterartiger Verbindungen. Dahingegen wurden sowohl in den Umsetzungen mit $\text{Zn}(\text{hmDS})_2$ sowie mit ZnCl_2 in Toluol bei -70 °C in allen Fällen die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen μ -Zinkverbrückten Spezies **22–24** erhalten (Schema 31). Die Reaktionen von **6** mit $\text{Zn}(\text{hmDS})_2$ und ZnCl_2 führten zur Bildung der identischen Spezies **22** $[\{(\text{SIDipp})\text{As}\}_2\text{Zn}]$. Die zu letzterem analoge Phosphinidenverbindung **23** $[\{(\text{SIDipp})\text{P}\}_2\text{Zn}]$ wurde nur durch Umsetzung von $[(\text{SIDipp})\text{PK}]$ mit Zink(II)chlorid erhalten und parallel zu dieser Arbeit ebenfalls innerhalb der Mastarbeit von J. WINKLER dargestellt.^[148] Reaktionen von $[(\text{SIDipp})\text{PK}]$ mit $\text{Zn}(\text{hmDS})_2$ führten zur Bildung der ladungsseparierten Verbindung **24** $[\text{K}_2\{(\text{SIDipp})\text{P}\}_2\text{Zn}]^{2+} 2 [\text{Zn}(\text{hmDS})_3]^-$, in welcher zwei Zink-Trisamide als Anionen und ein μ -Zinkverbrücktes Kaliumbis(phosphinidenid) als Kation vorliegen (Abbildung 30, rechts). Die Bildung dieser ionischen Verbindung ist auf die Affinität des verwendeten Edukts Bis[-bis(trimethylsilyl)amino]-Zink zur Bildung trigonaler Metallate der Form $[\text{ML}_3]^-$ zurückzuführen. Diese Neigung wird unter Verwendung sterisch anspruchsvoller Liganden innerhalb der Reaktion, wie in diesem Fall durch das Dipp-Carben, sowie der

niedrigen Basizität von HMDS begünstigt.^[147] Treffen all diese Gegebenheiten innerhalb einer Reaktion mit $\text{Zn}(\text{hmds})_2$ aufeinander, so bildet sich nach FORBES *et al.* anstelle des gewünschten $[\text{M}(\text{hmds})_2\text{X}]$ -Fragments (X = sterisch anspruchsvoller Ligand) das trigonale Zink-Trisamid $[\text{Zn}(\text{hmds})_3]^-$.^[147]



Schema 31: Synthesen zur Darstellung der Zinkverbrückten Bis(pniktinidenid) Verbindungen **22–24**.

Verbindung **23** zeigt nach Aufarbeitung und Isolierung in Form farbloser kristalliner Blöcke eine schlechte Löslichkeit in den gängigen aromatischen sowie aliphatischen Lösungsmitteln. Ein identisches Löslichkeitsverhalten wurde ebenfalls für die ionischen Pniktinidenid-Clustern **14–17,19** und **20** sowie für das Kalium-Magnesiat **19** bzw. -Bariat **21** beschrieben. Auf Grundlage dessen ist davon auszugehen, dass die schlechte Löslichkeit in Zusammenhang mit den in allen Verbindungen vorliegenden Trisamid-Anionen steht.

3.6.6 Vergleich der analytischen Daten

3.6.6.1 Vergleich der Molekülstruktur im Kristall von **22–24**

Geeignete Kristalle für die Kristallstrukturanalyse von **22–24** wurden in Form farbloser bis blassgelber Blöcke aus Toluol bei -32 °C erhalten. Alle drei Verbindungen kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit (**22** und **23**) bzw. vier Formeleinheiten und vier Molekülen Toluol (**24**) pro Elementarzelle, sowie je einem Inversionszentrum der Molekülstruktur am zentral-verbrückenden Zinkatom. Abbildung 30 zeigt die Molekülstrukturen im Kristall der Verbindungen **22**, **23** und **24**. In der nachfolgenden Tabelle 9 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel der drei Verbindungen im direkten Vergleich abgebildet.

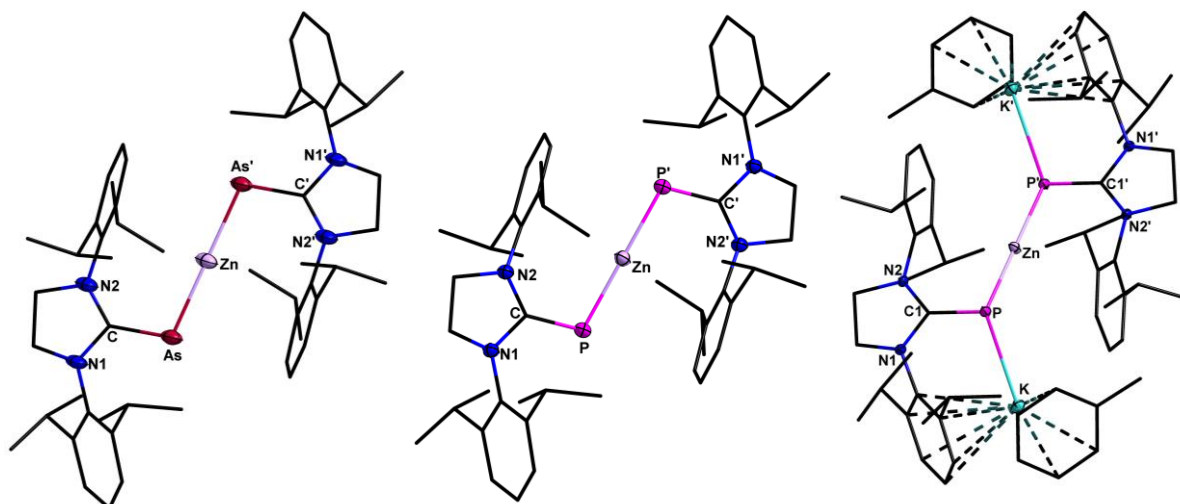


Abbildung 30: Molekülstrukturen im Kristall von **22** (links) **23** (mitte) und dem Kation von **24** (rechts).

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Verbindungen **22**, **23**^[148] und **24** im Vergleich.

Bindungslängen [pm]/ -winkel [°]	22 (E = As)	23 ^[148] (E = P)	24 (E = P)
C1–E	188.0(5)	174.2(2)	174.7(2)
E–Zn	236.8(1)	227.05(4)	224.70(4)
P–K	-	-	324.33(5)
C–E–Zn	101.90(1)	104.19(5)	105.26(5)
E–Zn–E	180	180	180
Zn–N	-	-	195.6(1)–198.3(2)

Alle drei Verbindungen zeigen einen ähnlichen strukturellen Aufbau wie die Quecksilber(II)verbindung von BISPINGHOFF *et al.*^[97] Die Zink(II)zentren sind linear von zwei Phosphiniden- bzw. Aseiden-Einheiten koordiniert. Die C1–E (E = P, As) Bindungsabstände sind mit 188.0(5) pm für **22**, 174.2(2) pm für **23** und 174.7(2) pm für **24** im Vergleich zu den „parent Pniktinidenen“ [(SIDipp)AsH] (187.9(2) pm) und [(SIDipp)PH] (174.3(2) pm) leicht verlängert, liegen jedoch im typischen Bereich zwischen C–E Einfach- (C–P: ~175–183 pm; C–As: ~190–198 pm)^[82,97] und Doppelbindung (C=P: ~169–173 pm; C=As: ~176–180 pm).^[82,97] Zudem zeigen sie im Allgemeinen gute Übereinstimmungen mit den C–E Bindungslängen der in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Hauptgruppen-substituierten Aseiden und Phosphiniden Verbindungen. Die P–Zn Bindungslänge in **23** (227.05(4) pm) und **24** (224.70(4) pm) weisen gegenüber dem Quecksilber(II)bis(phosphinidenid) (240.7(1) pm)^[97] eine Verlängerung der ÜM–P Bindung mit steigendem Ionenradius von Zink (74 pm) zu Quecksilber (92 pm) auf.^[107] Im Vergleich zu literaturbekannten Verbindungen mit verzerrt trigonal-planar koordinierten Zinkzentren, wie die

Bis(phosphido)zink Verbindung $\{\text{Zn}[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ (229.5(1) pm) von GOEL *et al.*,^[149] sind die P–Zn Bindungen in **23** und **24** deutlich verkürzt. Dies ist auf die unterschiedliche strukturelle Koordination des Phosphoratoms zum Zinkatom innerhalb der Verbindungen zurückzuführen. **22** weist einen As–Zn Bindungsabstand von 236.8(1) pm auf. Dieser ist im Vergleich zu literaturbekannten tetraedrisch koordinierten As–Zn Verbindungen (242–253 pm) deutlich kürzer. Aufgrund der unterschiedlichen strukturellen Umgebungen der Literaturverbindungen zu jener in **22**, ergibt ein Vergleich dieser nur bedingt Sinn. Nach bestem Wissen ist Verbindung **22** die erste lineare Zink(II)bis(arsenidenid) Verbindung, was einen Vergleich der As–Zn Bindungslänge verhindert.

3.6.6.2 Vergleich der spektroskopischen Daten von 22–24

Die ^1H -NMR-Spektren der μ -Zinkverbrückten Bis(pniktinidenid) Verbindungen **22–24** zeigen alle eine identische Aufspaltung sowie chemische Verschiebung der Protonensignale der NHC-Liganden, ähnlich zu denen der „parent Pniktinidene“ $[(\text{SIDipp})\text{PH}]$ ^[97] und $[(\text{SIDipp})\text{AsH}]$ (siehe Abbildung 12). Im ^1H -NMR-Spektrum der ionischen Verbindung **23** wurden, anders als auf Basis der Molekülstruktur im Kristall erwartet (Abbildung 30, rechts), keine Resonanzsignale für die Protonen der HMDS-Gruppen des Zink-Trisamid Anions sowie der an die Kaliumionen koordinierenden Toluolmoleküle detektiert. Dies ist zum einen mit der schlechten Löslichkeit der Verbindung zu erklären. Nach Zugabe des deuterierten Benzols zu den isolierten Kristallen von **23** zeigt sich die unvollständige Löslichkeit des Produkts durch Absetzen eines farblosen, leicht viskosen Rückstandes. Im Fall dieses Rückstandes handelt es sich um das Zink-Trisamid, welches aus diesem Grund im ^1H -NMR-Spektrum von **23** nicht detektiert werden kann. Zum anderen ist davon auszugehen, dass die Koordination der Kaliumionen zum Toluol in Lösung dissoziieren. Somit liegt in der NMR-Lösung nur die μ -Zinkverbrückte Spezies des Typs $\{[(\text{SIDipp})\text{P}]_2\text{Zn}\}$ vor. Die charakteristischen Resonanzsignale der Carbenkohlenstoffatome konnten innerhalb der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **22–24** in einem Bereich von –200 ppm bis +200 ppm nicht nachgewiesen werden.

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **23** und **24** zeigen jeweils ein Singulett bei kongruenter chemischer Verschiebung ($\delta = -79.0$ ppm (**23**) bzw. -79.2 ppm (**24**)) (Abbildung 31). Die im ^1H -NMR-Spektrum von **23** beobachtete Dissoziation der ionischen Verbindung $[\text{K}_2\{[(\text{SIDipp})\text{P}]_2\text{Zn}\}^{2+} 2 [\text{Zn}(\text{hmds})_3]^-]$ zur neutralen Spezies $\{[(\text{SIDipp})\text{P}]_2\text{Zn}\}$ wird somit bestätigt. Im Vergleich zum „parent Phosphiniden“ $[(\text{SIDipp})\text{PH}]$ ($\delta = -116.7$ ppm)^[97] liegt eine Verschiebung des Phosphorsignals von **23** und **24** um +38 ppm zu höheren Frequenzen vor. Letztere spiegelt den höheren metallischen Charakter, durch Austausch der P–K Bindung durch eine P–Zn Bindung, und die damit einhergehende Erhöhung der Elektronendichte am Phosphoratom wider.

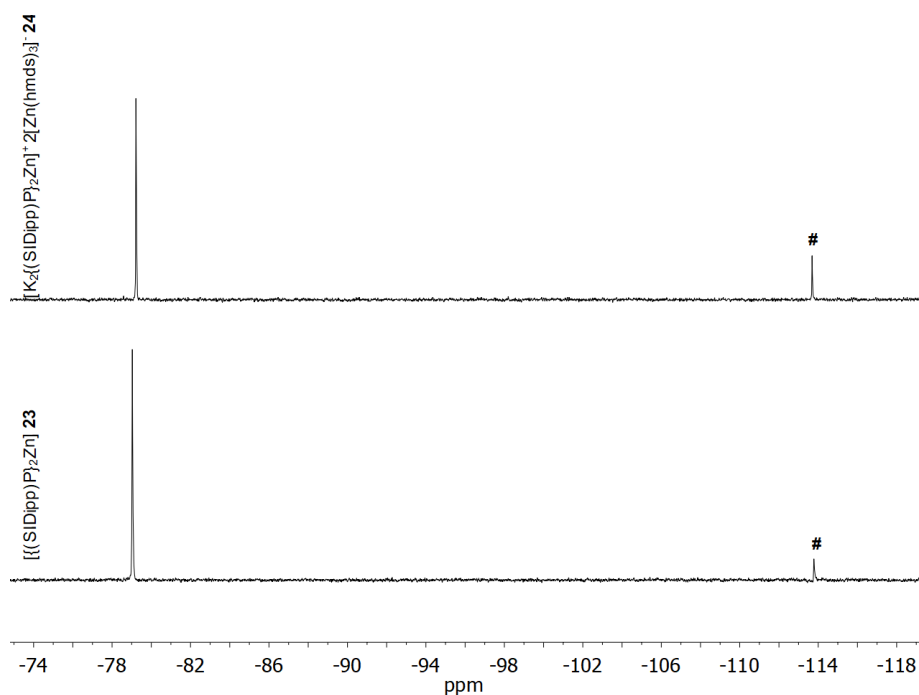


Abbildung 31: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (101.3 MHz) der μ -Zinkverbrückten Verbindungen **23** und **24** in C_6D_6 bei $25\text{ }^\circ\text{C}$.

3.6.7 Zusammenfassung Kapitel 3.6

Die gewünschten μ -Erdalkalimetallverbrückten Phosphiniden und Arseniden Verbindungen des Typs $[\{(\text{SIDipp})\text{E}\}_2\text{M}]$ wurden, aufgrund der schlechten Löslichkeit der Erdalkalimetallchloride sowie der Kalium-Pniktinidenide $[(\text{SIDipp})\text{PK}]$ und $[(\text{SIDipp})\text{AsK}]$ in Toluol und *n*-Pentan, nicht erhalten. Auch die Umsetzung der Kalium-Pniktinidenide mit den Erdalkalimetall-bis(trimethylsilyl)amiden zeigten nicht die gewünschten Reaktionen. Die Affinität der Erdalkalimetall-HMDS Verbindungen zur Bildung trigonaler Metallate des Typs $[\text{ML}_3]^-$ führte zur Bildung der ionischen Verbindungen **14–21**. Letztere wurden anschließend vollständig mittels NMR-, Infrarotspektroskopie, Elementar- sowie Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Durch die Synthese dieser NHC-P/K Clusterverbindungen **14–17** $[\{(\text{SIDipp})\text{P}\}_4\text{K}_5]^+[\text{M}(\text{hmnds})_3]^-$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) wurde eine weitere Route zur Darstellung, der im Jahr 2019 erstmalig beschriebenen Spezies kationischer Phosphinidenid Verbindungen,^[55] erschlossen. Zudem konnte gezeigt werden, dass auch mit dem sterisch anspruchsvolleren Dipp-Liganden die Bildung solcher kationischer Clusterverbindungen möglich ist. Die mittels **6** und $\text{Ca}(\text{hmnds})_2$ bzw. $\text{Sr}(\text{hmnds})_2$ synthetisierten NHC-As/K Cluster **19** $[\{(\text{SIDipp})\text{As}\}_4\text{K}_5]^+[\text{Ca}(\text{hmnds})_3]^-$ und **20** $[\{(\text{SIDipp})\text{As}\}_4\text{K}_5]^+[\text{Sr}(\text{hmnds})_3]^-$ sind nach unserem Wissen die ersten Verbindungen mit Arsenidenid-Liganden in einer kationischen Struktur.

Die infolge der elektronischen Ähnlichkeit von Magnesium(+II) und Zink(+II) durchgeführten Reaktionen von $[(\text{SIDipp})\text{PK}]$ und $[(\text{SIDipp})\text{AsK}]$ mit Zink(II)chlorid und $\text{Zn}(\text{hmnds})_2$, führten zur erfolgreichen Bildung der μ -Zinkverbrückter Verbindungen **22–24**. Hierbei zeigte sich im Fall von **6**, dass sowohl die Umsetzung mit Zink(II)chlorid als auch $\text{Zn}(\text{hmnds})_2$ zum identischen

Produkt **22** $[\{(SIDipp)As\}_2Zn]$ führt. Im Gegensatz hierzu wurde die neutrale μ -Zinkverbrückten Phosphorspezies **23** $[\{(SIDipp)P\}_2Zn]$ einzig in der Reaktion von $[(SIDipp)PK]$ mit Zink(II)chlorid erhalten.^[148] Die Umsetzung mit $Zn(hmds)_2$ führte zur Bildung der ionischen Verbindung **23** $[K_2\{(SIDipp)P\}_2Zn]^{2+} \cdot 2 [Zn(hmds)_3]^-$. Verbindung **22** konnte als erstes Beispiel eines linearen μ -Zinkverbrückten Bis(arsenidenids) dargestellt und vollständig charakterisiert werden. Verbindung **23**^[148] und **24** stellen die ersten erfolgreich synthetisierten und charakterisierten linearen Zink(II)bis(phosphinidenid) Verbindungen in neutraler sowie ionischer Form dar.

3.7 Abhängigkeit des Reaktions- und Bindungsverhaltens niedervalenter Gruppe 14 Phosphinidenid-Komplexe vom NHC-Liganden

3.7.1 Theoretischer Hintergrund

Im letzten Kapitel dieser Arbeit, soll die Vorarbeit von BALMER im Bereich niedervalenter Gruppe 14 Phosphinidenid Komplexe mit P–T $p\pi$ - $p\pi$ -Wechselwirkungen^[56] aufgegriffen werden. Innerhalb dieser Arbeit konnten μ -Tetrylenverbrückte Bis(phosphinidenid) Verbindungen des Typs $[\{(SIDipp)P\}_2T]$ (T = Ge, Sn, Pb) dargestellt werden. Diese zeichnen sich insbesondere durch eine, an der zentralen TP₂-Einheit vorliegende, delokalisierte π -Elektronendichte aus infolge dessen P=T Mehrfachbindungsanteile vorliegen. Durch diese P=T Mehrfachbindungsanteile zeigen Verbindungen dieses Typs eine auffällige intensive violette Farbe, sowohl im Festkörper als auch in Lösung. Zudem weisen diese Verbindungen hohe Licht- und Temperaturempfindlichkeit auf, welche unter anderem in Zusammenhang mit den vorliegenden, instabilen P=T Mehrfachbindungen stehen.

Ziel dieses letzten Kapitels war die Stabilisierung des P=T Mehrfachbindungsanteils der μ -Tetrylenverbrückten Bis(phosphinidenid) Verbindungen. Diese erhöhte Stabilität kann durch Vergrößerung des delokalisierten π -Systems auf den fünfgliedrigen Cyclus des NHC-Grundkörpers erreicht werden. Hierfür wurde im Nachfolgenden der NHC-Ligand am Phosphiniden, vom bisher verwendeten gesättigten (SIDipp) gegen den im Rückgrat methylierten, ungesättigten (^{Me2}IDipp)-Liganden ausgetauscht. Dieser verfügt in der Theorie über ein größeres π -System sowie einer geringeren Distanz zwischen HOMO und LUMO am Carbenkohlenstoffatom, was zu schwächeren π -Akzeptor- sowie stärkeren σ -Donoreigenschaften führt. Diese könnten den Mehrfachbindungsanteil der P=T Bindung erhöhen und somit die gesamte Struktureinheit verstärken.

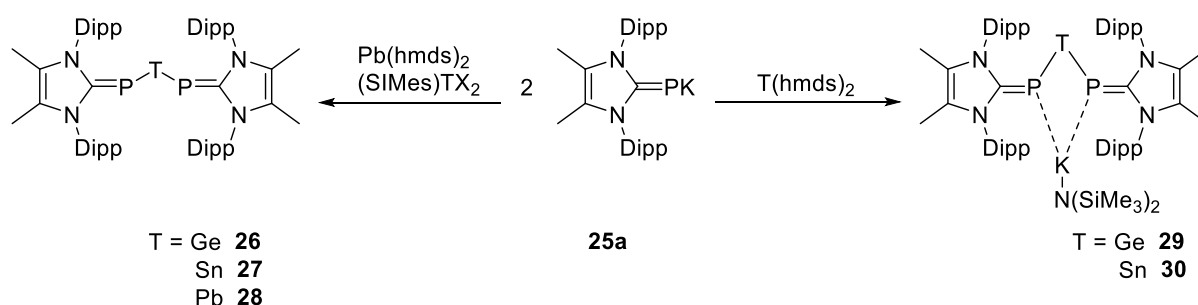
3.7.2 Synthese von $[(^{Me2}IDipp)PK]$ und Umsetzungen mit $(SIMes)TX_2$ bzw. $T(hmds)_2$ (T = Ge, Sn, Pb; X = Cl, Br)

Die Synthese des Kalium-Phosphinidenids $[(^{Me2}IDipp)PK]$ **25a** erfolgte, identisch der Synthese von Verbindung **6**, nach leicht modifizierter Literaturvorschrift von LEMP und BALMER.^[37,56]

Durch Deprotonierung des NHC-stabilisierten Phosphinidens $[(\text{Me}_2\text{IDipp})\text{PH}]^{[98,150,151]}$ mit der starken Base Benzylkalium in Toluol bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$, Auftauen der Reaktion auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht und anschließendem Erhitzen der dunkelroten Lösung für acht Stunden auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ unter Bildung einer Suspension, wurde das Phosphinidenid $[(\text{Me}_2\text{IDipp})\text{PK}]$ **25a** erhalten. Nach Abtrennen der Reaktionslösung mittels Filtration und anschließender Trocknung im Vakuum, konnte **25a** in Form eines dunkelroten, pyrophoren, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Feststoffes mit 75% Ausbeute isoliert werden. Identisch zu Verbindung **6** $[(\text{SIDipp})\text{AsK}]$, sowie den literaturbekannten Verbindungen $[(\text{SIMes})\text{PK}]^{[37]}$ und $[(\text{SIDipp})\text{PK}]^{[56]}$ zeigt auch Verbindung **25a** eine schlechte Löslichkeit in den gängigen aromatischen und aliphatischen Lösungsmitteln. Aufgrund dessen erfolgte die Charakterisierung über die gängigen Verfahren zur Feststoffanalyse. Verbindung **25a** konnte mittels Elementaranalyse (berechnet: C 71.56, H 8.28, N 5.76; gefunden: C 71.09, H 8.24, N 5.85) und ATR-Infrarotspektroskopie, durch Abwesenheit der charakteristischen P–H Streckschwingung ($\tilde{\nu} = 2300\text{ cm}^{-1}$)^[98] des protonierten Phosphinidens $[(\text{Me}_2\text{IDipp})\text{PH}]$ verifiziert werden.

Nach erfolgreicher Synthese des Kalium-Phosphinidenid $[(\text{Me}_2\text{IDipp})\text{PK}]$ **25a** wurde dieses in Salzeliminierungsreaktionen mit den, durch SIMes komplexierten Tetrel(II)-dihalogeniden TX_2 (T = Ge, Pb; X = Cl, Br) sowie SnCl_2 im Verhältnis 2:1 bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol umgesetzt. Anschließend wurden die Nebenprodukte (KCl bzw. KBr, SIMes) durch Zentrifugation und den Austausch des Lösungsmittels zu *n*-Pentan bei tiefen Temperaturen ($-20\text{ }^\circ\text{C}$ bis $-10\text{ }^\circ\text{C}$) abgetrennt. Hierbei zeigte sich in den Reaktionen von **25a** mit $(\text{SIMes})\text{PbBr}_2$ eine geringe Selektivität zur Bildung der gewünschten Spezies und eine hohe Instabilität, was sich durch die Entfärbung der Reaktionslösung von tiefgrün zu blassgelb äußerte, sowie ein schlechtes Kristallisationsverhalten. Um die genannten Eigenschaften zu verbessern, wurde in weiteren Reaktionen $\text{Pb}(\text{hmds})_2$ als Blei(II)quelle verwendet. Die erhaltenen Reaktionslösungen wiesen höhere Stabilität, sowie ein besseres Kristallisationsverhalten auf. Eine höhere Selektivität konnte im Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren beider Reaktionen nicht festgestellt werden. In beiden Fällen wurde jedoch ein Phosphorsignal bei derselben chemischen Verschiebung detektiert. Aufgrund dieser Beobachtung sollte **25a** ebenfalls mit $\text{Ge}(\text{hmds})_2$ und $\text{Sn}(\text{hmds})_2$ im Verhältnis 2:1 umgesetzt werden. Im Fall der Umsetzung mit $\text{Ge}(\text{hmds})_2$ und $\text{Sn}(\text{hmds})_2$ führten die Reaktionen jedoch nicht zur Bildung der identischen Produktspezies wie zuvor bei den Reaktionen mit $(\text{SIMes})\text{GeCl}_2$ und SnCl_2 . Neben dem beschriebenen Resonanzsignal von je einer bis zwei neuen Spezies pro Reaktion zeigten alle ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektren der Reaktionslösungen erhebliche Mengen $[(\text{Me}_2\text{IDipp})\text{PH}]$. Letzteres konnte auch nach Kristallisation bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$ nicht vollständig abgetrennt werden. Der Versuch der Abtrennung durch mehrere Kristallisationsschritte blieb ergebnislos. Bereits ein zweiter Kristallisationsschritt zeigte eine deutliche Entfärbung der Reaktionslösungen von tiefblau/-grün zu hellblau/-grün sowie die Vergrößerung des Phosphorsignals von $[(\text{Me}_2\text{IDipp})\text{PH}]$.

Letztendlich konnten geringe Mengen der Tetrylenverbrückten Bis(phosphinidenid) Komplexe **26–28** in Form einkristalliner tiefblauer bis -grüner Blöcke in kristallinen Ausbeuten von 9.5–18% erhalten werden (Schema 32, links). Durch Kristallisation der Reaktionslösungen von **25a** mit $\text{Ge}(\text{hmds})_2$ bzw. $\text{Sn}(\text{hmds})_2$ wurden die verzerrt rautenförmigen $\text{K}(\text{hmds})$ -verbrückten Verbindungen **29** und **30** als tiefblaue bis -grüne Blöcke in kristallinen Ausbeuten von 5–16% erhalten (Schema 32, rechts). Die geringe Ausbeute ist zum einen durch die in den Reaktionslösungen vorliegende große Menge des Nebenprodukts $[(\text{Me}^2\text{IDipp})\text{PH}]$ zu erklären. Zum anderen durch die hohe Instabilität der Produktverbindungen **26–30** in Lösung, welche einen zweiten Kristallisationsschritt zur Erhöhung der Ausbeute verhindert.



Schema 32: Syntheserouten zur Darstellung der μ -Tetrylenverbrückten Bis(phosphinidenid) Komplexe **25–29**.

Alle Verbindungen weisen hohe Sauerstoff-, Feuchtigkeits-, Licht- und Temperaturempfindlichkeit auf. Diese hohen Empfindlichkeiten zeigen sich insbesondere in schwachkonzentrierten Lösungen (z.B. für UV/Vis-Messungen). Bereits nach wenigen Minuten (10–20 Min.; **26–28** und **30**) bzw. Stunden (30 Min.–1.5 h; **29**) unter direkter Lichteinstrahlung und Temperaturen über 0 °C, zeigt sich ein Farbumschlag von blau bzw. grün nach blassgelb. In hochkonzentrierten Lösungen (z.B. für NMR-Messungen) zeigt insbesondere die $\text{K}(\text{hmds})$ -verbrückte Spezies **29** eine erhöhte Stabilität (12–24 Stunden). Dahingegen zeigt sich für die Verbindungen **26–28** und **30** in konzentrierten Lösungen der beschriebene Farbumschlag unter Ausfall des jeweiligen Metalls als grau-schwarzer Niederschlag bereits nach acht bis zwölf Stunden. Nach Abtrennen der Reaktionslösung und Aufarbeitung der Kristalle bei tiefen Temperaturen (–20 °C bis –10 °C) sind die Verbindungen **26–30** in fester Form bei –32 °C unter Lichtausschluss über mehrere Monate lagerstabil.

3.7.3 Vergleich der analytischen Daten der Verbindungen **26–28**

Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindungen **26–28** wurden in Form tiefblauer (**26** und **27**) bis -grüner Blöcke (**28**) aus *n*-Pentan bei –32 °C erhalten. Verbindung **27** $[\{(\text{Me}^2\text{IDipp})\text{P}\}_2\text{Sn}]$ und **28** $[\{(\text{Me}^2\text{IDipp})\text{P}\}_2\text{Pb}]$ kristallisieren isostrukturell in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten und zwei Molekülen *n*-Pentan pro Elementarzelle. Verbindung **26** $[\{(\text{Me}^2\text{IDipp})\text{P}\}_2\text{Ge}]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten, zwei Molekülen *n*-Pentan sowie einem co-kristallinen Carbenfragment pro

Elementarzelle. Der tatsächliche strukturelle Aufbau des hier vorliegenden Carbenfragments konnte bisher aufgrund eines unzureichenden Datensatzes nicht eindeutig geklärt werden. Zudem gelang die Kristallisation von **25** nur ein einziges Mal unter Bildung der in Abbildung 32 gegebenen Molekülstruktur im Kristall. Diese ist exemplarisch für die μ -Tetrylenverbrückten Bis(phosphinidenid) Komplexe **26–28** abgebildet. Tabelle 10 enthält die wichtigsten Bindungslängen und -winkel der Verbindungen im direkten Vergleich.

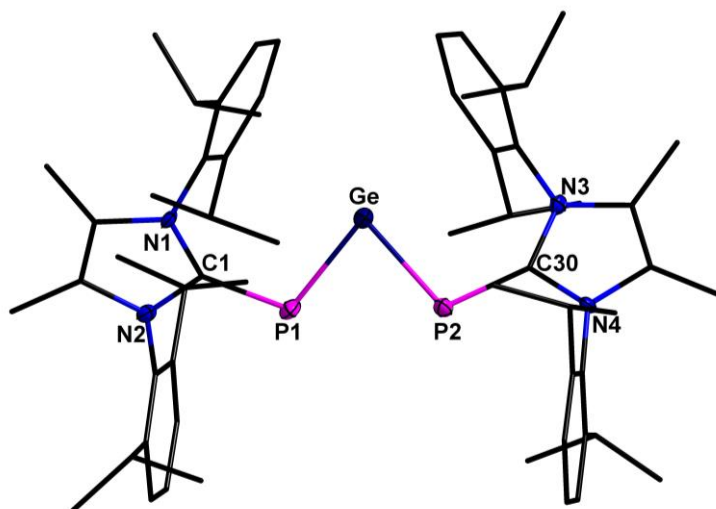


Abbildung 32: Molekülstruktur von **26** im Kristall (in der Elementarzelle enthaltenes *n*-Pentan sowie das co-kristalline Carbenfragment sind aus Gründen der Übersicht ausgeblendet).

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Verbindungen **26–28** im Vergleich.

Bindungslängen [pm]/ -winkel [°]	26 (T = Ge)	27 (T = Sn)	28 (T = Pb)
C–P	176.3(5)–177.0(6)	177.8(2)–178.1(2)	177.4(4)–177.5(4)
P–T	228.6(2)–230.1(2)	247.3(2)–252.5(2)	258.1(1)–261.0(1)
P...P	308.4(2)	345.49(6)	355.7(2)
C–P–T	106.7(2)–106.9(2)	108.53(7)–109.51(7)	108.3(1)–109.3(1)
P–T–P	84.50(6)	87.46(7)	86.51(4)

Die Molekülstrukturen von **26–28** im Festkörper zeigen alle eine V-förmigen Geometrie der TP₂-Zentren (T = Ge, Sn, Pb) mit P–T–P Winkel von 84.50(6)° (**26**), 87.46(7)° (**27**) und 86.51(4)° (**28**), die mit zunehmender Ordnungszahl und Ionenradius des Tetrelatoms (Ge: 67 pm, Sn: 83 pm; Pb: 92 pm)^[107] einer stetigen Aufweitung unterliegen. Ein identisches Verhalten ist ebenfalls für die C–P–T Winkeln (**26**: 106.7(2)–106.9(2)°; **27**: 108.53(7)–109.51(7)°; **28**: 108.3(1)–109.3(1)°) sowie die P–T Bindungslängen (Tabelle 10) der drei Verbindungen zu beobachten. Der Vergleich mit strukturell ähnlichen Verbindungen

zeigt, dass diese zumeist deutlich größere P–T–P Bindungswinkel aufweisen ($[(\text{Dipp})_2\text{P}]_2\text{Ge}$: $107.40(4)^\circ$; $[(\text{Tripp})_2\text{P}]_2\text{Ge}$: $103.98(8)^\circ$; $[(\text{Dipp})_2\text{P}]_2\text{Sn}$: $106.20(3)^\circ$; $[(\text{Tripp})_2\text{P}]_2\text{Sn}$ ($90.50(3)^\circ$); $\{[(\text{Tripp})(t\text{Bu})(\text{F})\text{-Si}]\{t\text{Pr}_3\text{Si}\}\text{P}\}_2\text{Pb}$: $97.88(4)^\circ$).^[152–155] Die vergleichsweise spitzen P–T–P Bindungswinkel in **26–28** resultieren aus der vorliegenden Koordination der Tetrelatome mit den π -Systemen der großen Dipp-Substituenten sowie der sterischen Abschirmung des P–T–P Zentrums durch diese. Die C–P Bindungslängen sind mit $176.3(5)$ – $177.0(6)$ pm für **26**, $177.8(2)$ – $178.1(2)$ pm für **27** und $177.4(4)$ – $177.5(4)$ pm für **28** nahezu identisch zu denen der analogen (SIDipp)-substituierten Komplexe (Ge: $177.0(2)$ – $177.3(2)$ pm; Sn: $176.5(4)$ – $176.8(5)$ pm; Pb: $174.3(10)$ – $175.4(10)$ pm)^[56] sowie zu jener des „parent Phosphiniden“ $[(\text{Me}_2\text{IDipp})\text{PH}]$ ($176.1(2)$ pm).^[56,98,150] Auch die P–T Bindungslängen von **26–28** (siehe Tabelle 10) sind in guter Übereinstimmung mit jenen der (SIDipp)-substituierten Literaturverbindungen (Ge: $229.6(1)$ – $230.2(1)$ pm; Sn: $249.2(2)$ – $249.9(2)$ pm; Pb: $258.0(3)$ – $258.2(3)$ pm).^[56] Demzufolge weisen sie in Analogie zu letzteren^[56] und den vergleichbaren Bis(phosphatetrylenen) $[(\text{Dipp})_2\text{P}]_2\text{Ge}$ ($223.1(2)$ – $236.7(2)$ pm) und $[(\text{Dipp})_2\text{P}]_2\text{Sn}$ ($244.58(8)$ – $257.57(7)$ pm von IZOD *et al.*,^[153] ebenfalls einen erhöhten Mehrfachbindungsanteil auf. Letzterer geht, in Zusammenhang mit der intensiv blauen bzw. grünen Farbigkeit der Verbindungen **26–28**, aus dem Vorliegen von delokalierter π -Elektronendichte bzw. von $p\pi$ - $p\pi$ Wechselwirkungen über der zentralen $\text{TP}_2(\text{C}_2)$ -Einheit (T = Ge, Sn, Pb) hervor.^[56]

Diese delokalisierte π -Elektronendichte zeigt sich ebenfalls in den ^{31}P -NMR-Spektren in deuteriertem Toluol bzw. den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in deuteriertem Benzol der Verbindungen **26–28**, anhand stark ins Tieffeld verschobener Signale (Abbildung 33). Diese sind mit 121.6 ppm ($^1J_{119\text{SnP}} = 1009.1$ Hz) für **27** und 117.8 ppm (C_6D_6) bzw. 107.3 ppm ($^1J_{207\text{PbP}} = 1017.1$ Hz, Tol- d_8) für **28** nahezu identisch zu denen der analogen (SIDipp)-Literaturverbindungen (Sn: $\delta = 121.4$ ppm Pb: $\delta = 116.8$ ppm).^[56] Einzig das Phosphorsignal des Germylen-Bis(phosphinidenids) **26** zeigt mit einer chemischen Verschiebung von 139.5 ppm (C_6D_6) bzw. 138.8 ppm (Tol- d_8) im Vergleich zur Literaturverbindung (Ge: $\delta = 145.2$ ppm) eine geringere Tieffeldverschiebung.^[56] Die für **26–28** vorliegenden starken Tieffeldverschiebungen lassen sich mit der Entschirmung der Phosphorkerne durch die Verschiebung der π -Elektronendichte vom Phosphor- zum Tetrelatom erklären. Infolge dieser Elektronendichtenverlagerung wird der Mehrfachbindungsanteil der P=T Bindungen durch Zunahme der π -Elektronendichte an der zentralen $\text{TP}_2(\text{C}_2)$ -Einheit erhöht.^[56,98] Weiterhin zeigt die gegebene Singulett-Multiplizität der Phosphorsignale in Abbildung 33 die chemische und magnetische Äquivalenz der beiden Phosphoratome in den Verbindungen **26–28**. Diese Äquivalenz gibt die Beteiligung beider Phosphoratome an der $p\pi$ - $p\pi$ Wechselwirkung im $\text{TP}_2(\text{C}_2)$ -Zentrum an.^[153,154] Die zuvor, auf Grundlage gleicher P–T Bindungslängen in den Molekülstrukturen von **26–28** und den

Literaturverbindungen, getroffenen Annahme des Vorliegens von delokalierter π -Elektronendichte um die zentrale Einheit wird somit bestätigt.

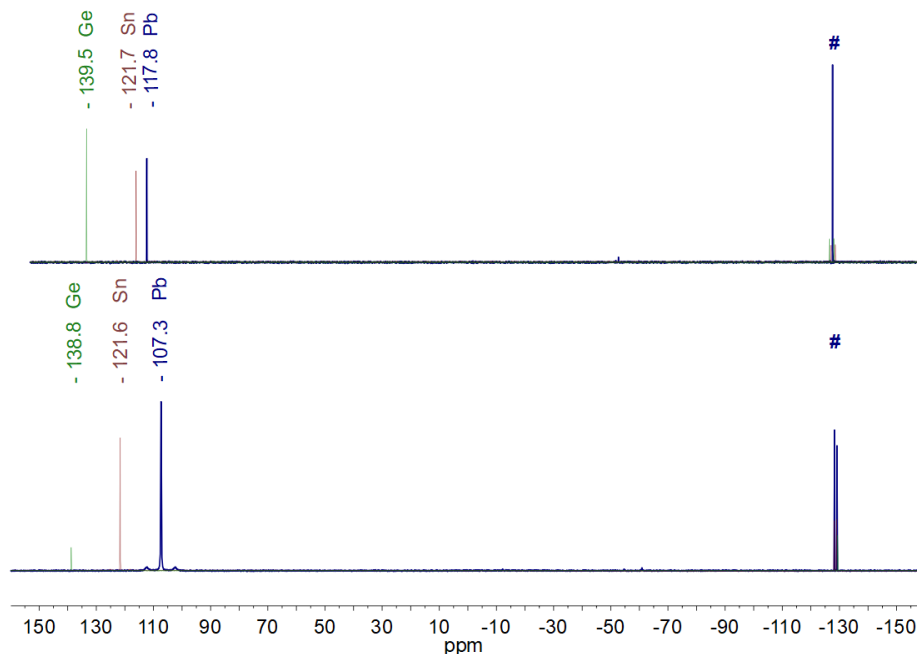


Abbildung 33: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (101.3 MHz & 121.5 MHz) der Verbindungen **26–28** in C_6D_6 bei 25 °C (oben), ^{31}P -NMR-Spektren (101.3 MHz & 202.5 MHz) in ToI-d_8 bei 25 °C (unten). Signale, die $[(^{\text{Me}2}\text{IDipp)}\text{PH}]$ zugeordnet werden können, sind mit # gekennzeichnet.

3.7.3.1 Vergleich der UV/Vis-spektroskopischen Daten von **26** und **28**

Ein weiterer Indikator für die Existenz der $p\pi$ - $p\pi$ Wechselwirkungen bzw. der delokalisierten π -Elektronendichte in der zentralen $\text{TP}_2(\text{C}_2)$ -Einheit ($\text{T} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) ist die starke Farbigkeit der Verbindungen. Diese Farbigkeit entsteht durch die Fähigkeit der dargestellten Verbindungen Licht einer bestimmten Wellenlänge im VIS-Bereich (595–700 nm, orange-rot) zu absorbieren. Der nicht absorbierte Teil des Lichts ist für das menschliche Auge als Komplementärfarbe sichtbar (480–500 nm, grünblau/blaugrün). Anhand der Absorption werden Elektronen tieferliegender, besetzter Orbitale zu höherliegenden, un-/teilbesetzten Orbitalen angeregt.

Anhand der UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen der analogen (SIDipp)-substituierten Literaturverbindungen^[56] wurden, nach der Theorie und auf Grundlage der intensiv violetten Farbigkeit der Verbindungen mit Absorptionsmaxima zwischen 542.5–569 nm, $p\pi \rightarrow \pi^*$ Anregungen ermittelt. Mithilfe von (DT)DFT-Rechnungen wurden die $p\pi \rightarrow \pi^*$ Elektronenübergänge näher analysiert und präzisiert. Infolgedessen wurden Singulett-Anregungen der Elektronen aus dem p -Orbitale der Phosphoratome (= HOMO–1 = π -C–P Bindung) in die p -Orbitale der Tetrelatome (= LUMO) bestimmt.

Im Unterschied zu den intensiv violetten Literaturverbindungen von BALMER^[56] besitzen die hier dargestellten Verbindungen **26–28** sowohl in Lösung als auch im Feststoff eine tiefblaue bis -grüne Farbe. Diese spiegelt sich auch in den in Abbildung 34 gegebenen UV/Vis-Spektren von **26** und **28**, anhand der vorliegenden Absorptionsmaxima im höherwelligen Spektralbereich, wider (**26**: $\lambda_{\text{max}} = 617.5 \text{ nm}$, $\varepsilon = 2176.04 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$; **28**: $\lambda_{\text{max}} = 652.5 \text{ nm}$, $\varepsilon = 3468.21 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Verbindung **27** zeigte in stark verdünnten Lösungen ($c = 0.564 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) unter Licht und Temperaturen über $0 \text{ }^\circ\text{C}$ eine schnelle Zersetzung, was die Aufnahme eines UV/Vis-Spektrums verhinderte. Auf Grundlage der zuvor beschriebenen strukturellen und NMR-spektroskopischen Analogien von **26** und **28** zu den (SIDipp)-substituierten Literaturverbindungen^[56] ist davon auszugehen, dass auch in diesen Singulett- $p\pi-p\pi^*$ -Anregungen von den p -Orbitalen der Phosphoratome zum p -Orbital des jeweiligen Tetrelatom vorliegen.^[56] Für das Auftreten der Absorptionsmaxima bei hohen Wellenlängen durch geringe Anregungsenergie und den daraus resultierenden Farbunterschied von **26–28** zu den Literaturverbindungen ist jedoch alleinig ein geringerer HOMO-LUMO Abstand verantwortlich. Dieser wird durch die Vergrößerung des π -Systems im ungesättigten Carben-Liganden (^{Me}2IDipp) durch die Methylgruppen und Doppelbindung im Rückgrat bedingt.

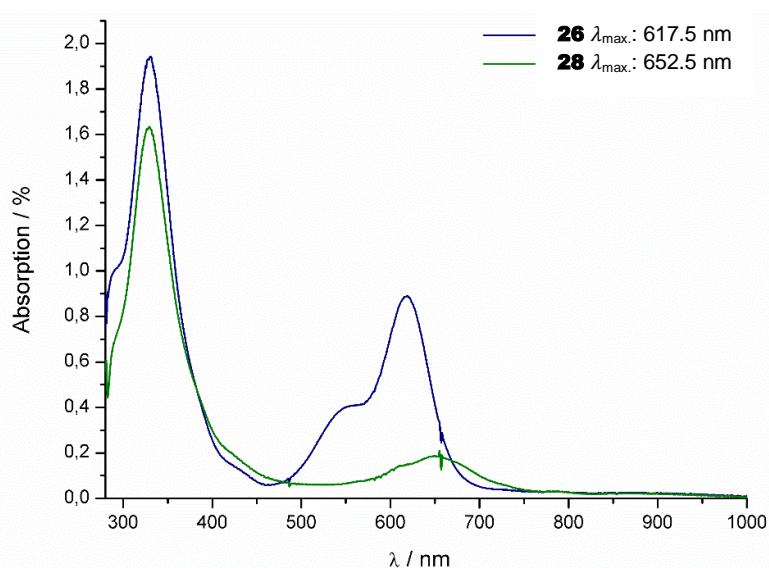


Abbildung 34: UV/Vis-Spektren der Verbindungen **26** (blau) und **28** (grün) in kaltem Toluol ($-40 \text{ }^\circ\text{C}$) bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ über einen Spektralbereich von 280–1000 nm.

Weiterhin zeigt der Vergleich der UV/Vis-Spektren mit steigender Ordnungszahl eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums. Diese resultiert aus der Abnahme der energetischen Position der p -Orbitale des Tetrelatoms von Germanium zu Blei und führt in gleicher Richtung zu abnehmenden Energien und somit zu abnehmenden Anregungsenergien.

3.7.4 Vergleich der analytischen Daten der Verbindungen **29** und **30**

Geeignete Kristalle für die Kristallstrukturanalyse von **29** und **30** wurden aus *n*-Pentan bei -32 °C in Form tiefblauer (**29**) und -grüner (**30**) Blöcke erhalten. Verbindung **29** $[\{(\text{Me}^2\text{IDipp})\text{P}\}_2\text{GeK}(\text{hm})\text{ds}]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten und zwei Molekülen *n*-Pentan pro Elementarzelle. Verbindung **30** $[\{(\text{Me}^2\text{IDipp})\text{P}\}_2\text{SnK}(\text{hm})\text{ds}]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten und zwei Molekülen *n*-Pentan pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **29** im Kristall ist exemplarisch in Abbildung 35 gezeigt. Die nachfolgende Tabelle 11 enthält eine Auflistung der wichtigsten Bindungslängen und -winkel von **29** und **30** im direkten Vergleich.

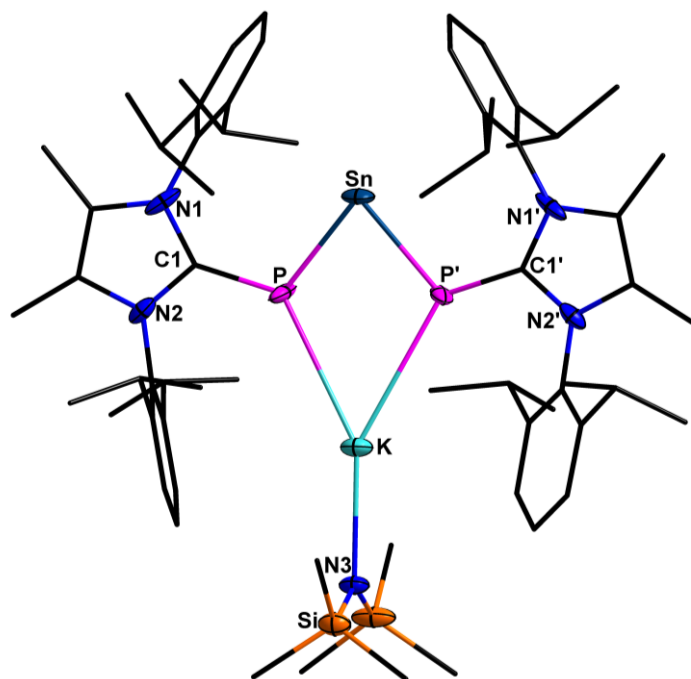


Abbildung 35: Molekülstruktur von **30** im Kristall (in der Elementarzelle enthaltenes *n*-Pentan ist aus Gründen der Übersicht ausgeblendet).

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Verbindungen **29** und **30** im Vergleich.

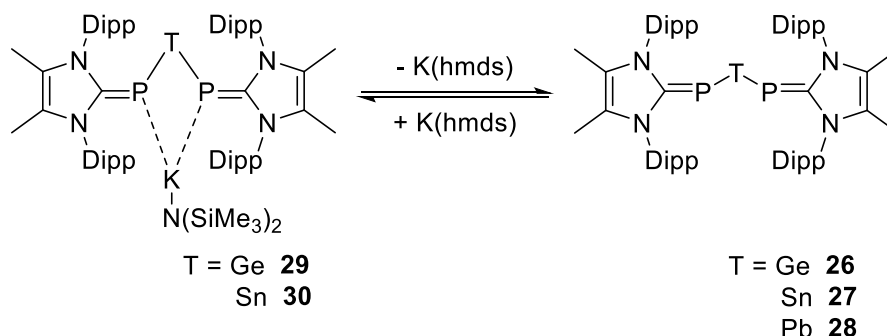
Bindungslängen [pm]/ -winkel [°]	29 (T = Ge)	30 (T = Sn)
C–P	177.3(3)–177.6(3)	177.5(5)
P–T	229.7(1)–230.91(9)	249.7(1)
P–K	336.5(1)–336.9(1)	336.3(1)
P...P	299.5(1)	317.3(2)
C–P–T	109.3(1)–110.5(1)	110.4(2)
P–T–P	81.12(3)	78.89(4)
P–K–P	52.8(2)	56.3(3)

Beide Verbindungen zeigen im Festkörper einen identischen Aufbau der Molekülstrukturen, welche eine starke Ähnlichkeit zu Verbindung **13** aufweisen. Die zentrale Einheit bildet eine verzerrte Raute, deren obere Spitzen das jeweilige Tetrelatom, die untere Spitze das Kaliumatom bilden. Letzteres wird zusätzlich über das π -System der Dipp-Substituenten der NHC koordinativ abgesättigt. Das Germanium- bzw. Zinnatom ist über zwei Phosphoratome mit P–T–P Winkeln (T = Ge, Sn) von $81.12(3)^\circ$ (**29**) und $78.89(4)^\circ$ (**30**) koordiniert. Im Vergleich zu **26–28** (**26**: $84.50(6)^\circ$; **27**: $87.46(7)^\circ$; **28**: $86.51(4)^\circ$) sowie den analogen Literaturverbindungen (Ge: $87.4(1)^\circ$; Sn: $85.8(3)$; Pb: $84.6(1)^\circ$)^[56] ist hier eine deutliche Verkleinerung der P–T–P Winkel erkennbar. Dieser bedingt zudem die Verkleinerung der P...P Abstände der beiden Verbindungen (**29**: $299.5(1)^\circ$; **30**: $317.3(2)^\circ$) im Vergleich zu **26–28** (Tabelle 10). Die P–K–P Bindungswinkel (**29**: $52.8(2)^\circ$; **30**: $56.3(3)^\circ$) und P–K Bindungsabstände (**29**: $336.5(1)$ – $336.9(1)$ pm; **30**: $336.3(1)$ ppm) der beiden Verbindungen weisen nur minimale Unterschiede zueinander auf und sind in guter Übereinstimmung mit denen der strukturell ähnlichen Tellur-substituierten Phosphinidenid Verbindung **13** (P–K: $336.6(1)$ – $338.4(1)$ pm; P–K–P: $59.02(2)^\circ$). Die C–P Bindungslängen in **29** und **30** (Tabelle 11) zeigen, im Rahmen der Messungenauigkeiten, keine großen Unterschiede zueinander sowie zu denen der Verbindungen **26–28** und dem „parent Phosphiniden“ $[(\text{Me}_2\text{IDipp})\text{PH}]$ ($176.1(2)$ pm) auf.^[56,98,150] Auch die P–T Bindungsabstände (T = Ge, Sn, Tabelle 11) entsprechen denen der Verbindungen **26–28** und zeigen eine gute Übereinstimmung mit denen der (SIDipp)-substituierten Literaturverbindungen von BALMER^[56] sowie der Bis(phosphatetrylene) (siehe 3.7.3) von IZOD *et al.*^[153] Infolgedessen, sowie aufgrund der intensiven Farbigkeit der Komplexe, ist auch im Fall von **29** und **30** vom Vorliegen delokalierter π -Elektronendichte um die zentralen $\text{TP}_2(\text{C}_2)$ -Einheit auszugehen.

Ein weiterer Hinweis für das Vorliegen partieller $p\pi$ - $p\pi$ Wechselwirkungen in **29** und **30** wird in den NMR-spektroskopischen Daten sichtbar. Identisch zu **26–28** sowie den analogen (SIDipp)-substituierten Verbindungen^[56] zeigen die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren einen starken *Tieffeldshift* der Phosphorsignale (**29**: $\delta = 137.5$ ppm; **30**: $\delta = 103$ ppm). Es ist jedoch anzumerken, dass in den hier vorliegenden Verbindungen auch die Koordination der Phosphoratome zum Kaliumatom von Relevanz ist. Letztere führt zu einer Erhöhung der Koordinationszahl und damit einhergehend zu einer Verringerung der Elektronendichte an den Phosphoratomen. Diese beeinflusst die chemische Verschiebung der Phosphorsignale der Verbindungen **29–30** und führt im Vergleich zu den nur Tetrylenverbrückten Verbindungen **26–28** zu geringeren Tieffeldverschiebungen.

Weiterhin wurde in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **29** und **30** in den Messungen bei Raumtemperatur für beide Verbindungen ein einzelnes, stark verbreitertes Singulett detektiert.

Diese starken Signalverbreiterungen deuten auf eine hohe Fluktuation der K(hmde)-Einheit in den Verbindungen in Lösung hin (Schema 33). Um diese zu unterbinden wurden für beide Verbindungen temperaturabhängige $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in geschlossenen, abgeschmolzenen NMR-Röhrchen, in einem Temperaturbereich von $-40\text{ }^\circ\text{C}$ bis $30\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen (Abbildung 36 und Abbildung 37).



Schema 33: Gleichgewicht der K(hmde)-verbrückten und K(hmde)-freien Verbindungen in Lösung.

Der Vergleich der Spektren von **29** [$\{(\text{Me}_2\text{IDipp})\text{P}\}_2\text{GeK}(\text{hmde})$] untereinander zeigt bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ zwei scharfe Singulets bei 135.7 ppm und 116.4 ppm. Diese weisen mit steigender Temperatur eine Verbreiterung sowie geringe Verschiebung in Richtung Tieffeld auf, sodass bei $10\text{ }^\circ\text{C}$ ein breites Singulett bei 137.1 ppm vorliegt. Oberhalb dieser Temperatur verbreitert sich dieses Signal weiter und löst sich bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ im Untergrundrauschen des Spektrums auf. Das größere der beiden Singulets ($\delta = 135.7\text{ ppm}$, $-40\text{ }^\circ\text{C}$) ist im Rahmen der Messdifferenz identisch dem Phosphorsignal von **26** ($\delta = 138.8\text{ ppm}$). In Lösung liegt demzufolge sowohl die K(hmde)-verbrückte Verbindung **29** ($\delta = 116.4\text{ ppm}$) als auch die K(hmde)-freie Verbindung **26** ($\delta = 135.7\text{ ppm}$) vor. Die zu Beginn beschriebene, vergleichbar starke und langlebige Farbigkeit der Reaktionslösungen von **29** ist somit vermutlich auf das Vorliegen dieser zwei Spezies (**29** und **26**) in Lösung zurückzuführen. Die Instabilität und langsame Zersetzung von **29** und **26** über andauernde Zeiträume bei Temperaturen über $-10\text{ }^\circ\text{C}$ bis $0\text{ }^\circ\text{C}$, wird zum einen durch die fortschreitende Verbreiterung der Signale und abnehmende Intensität zu höheren Temperaturen sichtbar. Zum anderen tritt mit letzteren eine Intensitätserhöhung des Phosphorsignals des protonierten Nebenprodukts [$(\text{Me}_2\text{IDipp})\text{PH}$] (= #, Abbildung 36) in Verbindung mit der Farbänderung der Reaktionslösungen von intensiv blau zu braun-gelb auf. Diese bestätigt in Zusammenhang mit dem Ausfall von metallischem Germanium die Zersetzung der Produktverbindung **29**.

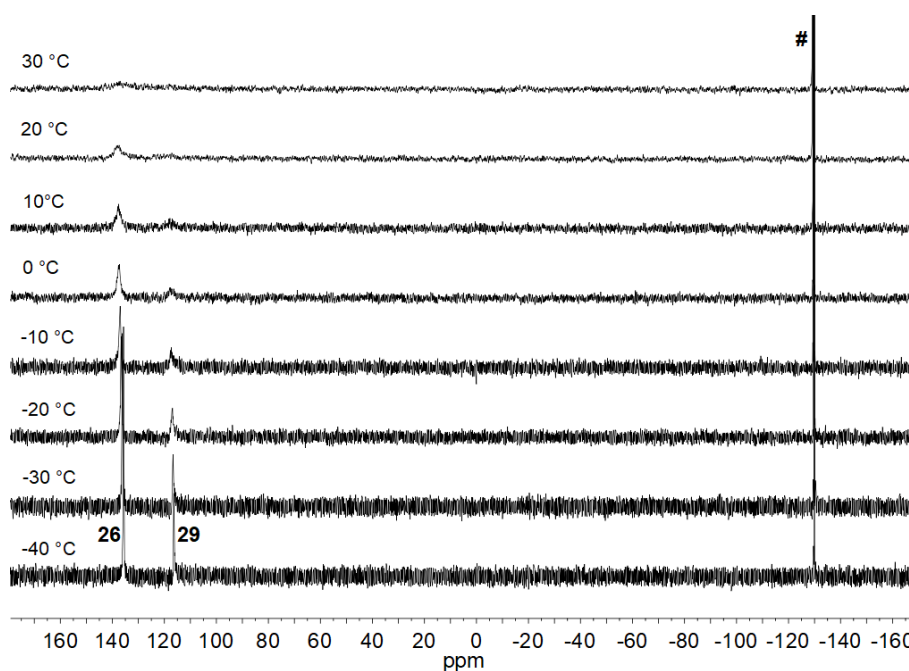


Abbildung 36: Temperaturabhängige $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (202.5 MHz) von **29** in Tol- d_8 . Signale, die dem protonierten Nebenprodukt $[(^{\text{Me}}\text{2IDipp})\text{PH}]$ zugeordnet werden können, sind mit # gekennzeichnet

Die Resonanzsignale in den temperaturabhängigen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **30** zeigen ein identisches Verhalten zu denen von **29**. Im Fall von **30** liegt jedoch ausschließlich die K(hmds)-verbrückte Spezies in Lösung vor. Dies ist anhand des neuen und einzigen Singulett bei 97.9 ppm (-40 °C) zu erkennen (Abbildung 37). Die im Vergleich zu **27** sowie den (SIDipp)-substituierten Verbindungen^[56] gegebene geringere Tieffeldverschiebung deutet, in Zusammenhang mit der zuvor beschriebenen Koordination an das Kaliumatom der K(hmds)-Einheit, auf schwächere P–T Mehrfachbindungsanteile hin. Das, sowie die stetige Verbreiterung und Verringerung der Intensität des Phosphorsignals von **30** zu höheren Temperaturen, belegt die höhere Instabilität der K(hmds)-verbrückten Verbindungen im Vergleich zu den K(hmds)-freien **26** und **27** sowie den Literaturverbindungen von BALMER.^[56] Zudem zeigt die Reaktionslösung von **30** nach der Messung der ^{31}P -NMR-Temperaturreihe eine Farbänderung von intensiv blau zu braun-gelb unter Ausfall von metallischem Zinn.

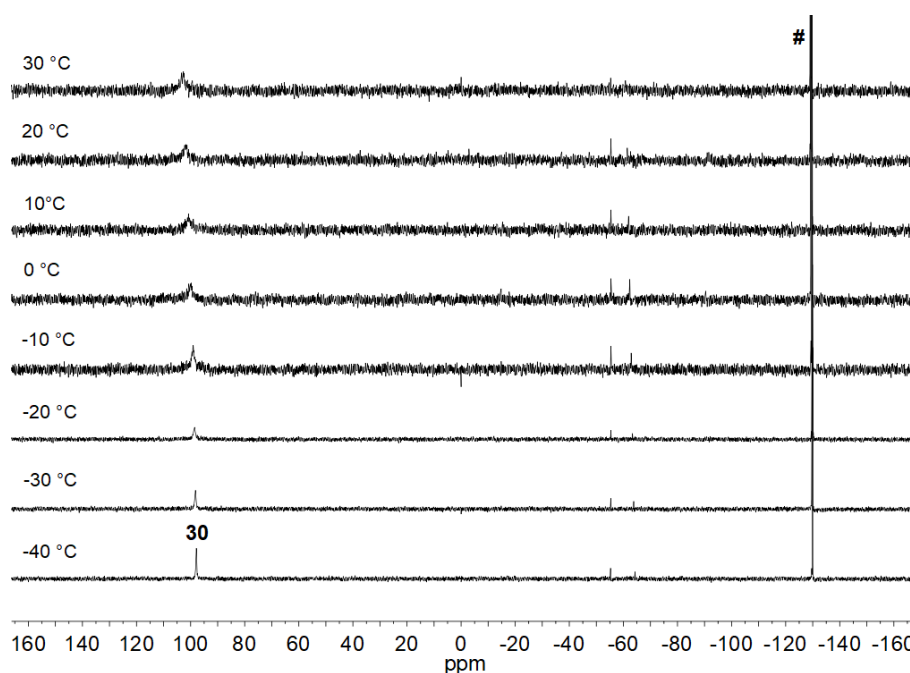


Abbildung 37: Temperaturabhängige $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (202.5 MHz) von **30** in Tol- d_8 . Signale, die dem protonierten Nebenprodukt [$^{\text{Me}2}\text{IDipp}\text{PH}$] zugeordnet werden können, sind mit # gekennzeichnet.

3.7.4.1 Vergleich der UV/Vis-spektroskopischen Daten von **29** und **30**

Die Absorptionsmaxima der UV/Vis-Spektren der K(hm d_s)-verbrückten Verbindungen **29** ($\lambda_{\text{max}} = 617 \text{ nm}$; $\epsilon = 2517.48 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und **30** ($\lambda_{\text{max}} = 635.5 \text{ nm}$; $\epsilon = 1078.07 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) sind im Vergleich zu denen der gesättigten Literaturverbindungen von BALMER^[56] um +100 nm zu höheren Wellenlängen verschoben. Sie weisen ein identisches Verhalten zu denen der Verbindungen **26** und **28** auf (Abbildung 34) und zeigen somit ebenfalls die erwartete Verkleinerung des HOMO-LUMO Abstandes durch die Änderung des Carbenrückgrates vom gesättigten (SIDipp) zum ungesättigten ($^{\text{Me}2}\text{IDipp}$).^[56]

Das UV/Vis-Spektrum von **29** zeigt einen identischen Verlauf zu jenem der Verbindung **26**. Die stetige Verringerung der Intensität der Phosphorsignale innerhalb der temperaturabhängigen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren, sowie der zu beobachtende Farbumschlag während der Messung, zeigt die hohe Instabilität von **29**. Diese Analogie bestätigt den innerhalb der temperaturabhängigen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **29** beobachteten Zerfall bei Raumtemperatur unter Dissoziation der K(hm d_s)-Einheit in Lösung (Abbildung 36). Demnach ist das Absorptionsmaximum im UV/Vis-Spektrum von **29** der K(hm d_s)-freien Spezies **26** zuzuordnen. Das UV/Vis-Spektrum von **30** zeigt eine Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{max}} = 635.5 \text{ nm}$; ($\epsilon = 1078.07 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Letztere stimmt mit der Beobachtung nur eines Phosphorsignals innerhalb der temperaturabhängigen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindung überein (Abbildung 37).

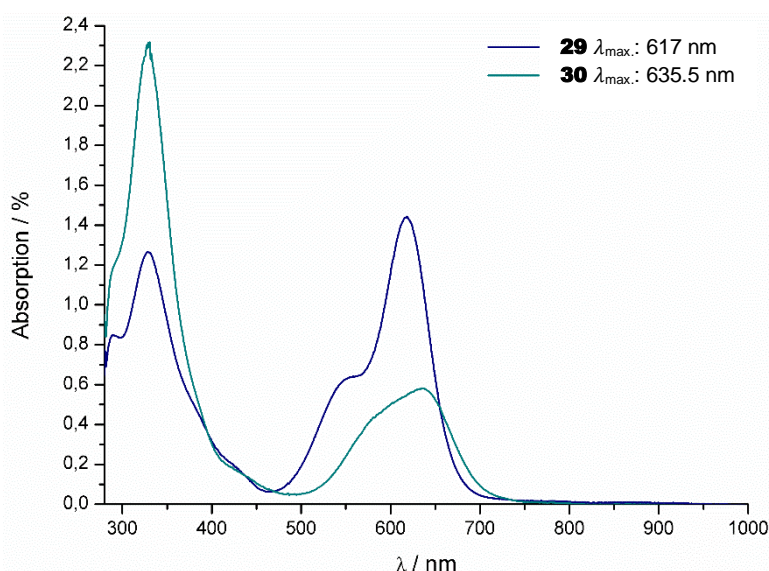


Abbildung 38: UV/Vis-Spektren der Verbindungen **29** (blau) und **30** (petrol) in kaltem Toluol (-40 °C) bei 25 °C über einen Spektralbereich von 280–1000 nm.

Innerhalb der in Abbildung 38 gegebenen UV/Vis-Spektren zeigt sich, wie zuvor in 3.7.3.1, eine bathochrome Verschiebung von Germanium zu Zinn mit steigender Ordnungszahl.^[56]

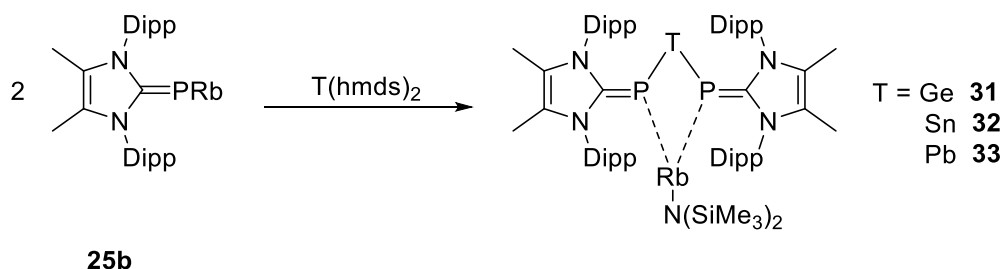
3.7.5 Synthese von [(^{Me}2IDipp)PRb] und Umsetzungen mit T(hm₂)₂ (T = Ge, Sn, Pb)

Innerhalb der Umsetzung von [(^{Me}2IDipp)PK] mit Pb(hm₂)₂ wurde die zu **29** und **30** analoge Plumblylen-K(hm₂)-verbrückte Spezies nicht erhalten. Um trotz allem einen Vergleich der Stabilität dieser mit der HMDS-freien Verbindung **28** zu ermöglichen, wurde parallel zur Synthese der Verbindungen **29** und **30** das Rubidium-Phosphinidenid [(^{Me}2IDipp)PRb] dargestellt. Durch den größeren Ionenradius von Rubidium, unter Aufweitung des Pb...Rb Abstandes des zentralen Vierrings, sollte die Darstellung der Plumblylen-Rb(hm₂)-verbrückten Spezies ermöglicht werden.

Die Darstellung von [(^{Me}2IDipp)PRb] **25b** erfolgte identisch zu **25a**. Das Rubidium-Phosphinidenid **25b** ist ein roter, pyrophorer, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff und kann in 77% Ausbeute isoliert werden. Die Charakterisierung erfolgte identisch zu **6a** und **25a** mittels Elementaranalyse (berechnet: C 65.34, H 7.56, N 5.25; gefunden: C 65.48, H 7.26, N 5.50) und ATR-Infrarotspektroskopie.^[56,156]

Anschließend wurde das [(^{Me}2IDipp)PRb] **25b**, analog den in 3.7.2 für **25a** beschriebenen Reaktionen, mit den Tetrel-Bis(trimethylsilyl)amiden Ge(hm₂)₂, Sn(hm₂)₂ und Pb(hm₂)₂ in Toluol bei -70 °C umgesetzt. Nach Abtrennen der Nebenprodukte, Austausch des Lösungsmittels zu *n*-Pentan und Lagerung bei -32 °C, wurden die Rb(hm₂)-verbrückten Verbindungen **31–33** [(^{Me}2IDipp)P]₂TRb(hm₂) (T = Ge, Sn, Pb) (Schema 34) erhalten. Die kristallinen Ausbeuten betragen auch hier, aufgrund der zuvor beschriebenen Problematik, zwischen 14–18%. Die dargestellten Verbindungen weisen erhöhte Sauerstoff-,

Feuchtigkeits-, Licht- und Temperaturempfindlichkeit auf. Allerdings zeigt sich bereits für schwachkonzentrierte Lösungen (z.B. für UV/Vis-Messungen) eine deutlich langsamere Zersetzung. Demnach tritt der Farbumschlag von blau bzw. grün zu blassgelb erst nach einem Zeitraum von ca. 30–45 Minuten, bei Lagerung unter Licht und Temperaturen über -10 °C bis 0 °C auf. Nach Abtrennen der Reaktionslösung und Aufarbeitung der Kristalle bei tiefen Temperaturen (-20 °C bis -10 °C) sind die Verbindungen **31–33** im Festkörper bei -32 °C unter Lichtausschluss über mehrere Monate lagerstabil.



Schema 34: Synthese zur Darstellung der Rb(hmde)-verbrückten Bis(phosphinidenid) Komplexe **31–33**.

3.7.6 Vergleich der analytischen Daten von **30–32**

Geeignete Kristalle für die Kristallstrukturanalyse von **30–32** wurden in Form tiefblauer (**31** und **32**) bis -grüner (**33**) Blöcke aus *n*-Pentan bei -32 °C erhalten. Die Verbindungen **31–33** kristallisieren isostrukturell in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit je vier Formeleinheiten sowie zwei Molekülen *n*-Pentan pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **33** $[\{(^{\text{Me}_2}\text{IDipp})\text{P}\}_2\text{PbRb}(\text{hmde})]$ im Kristall ist exemplarisch in Abbildung 39 dargestellt. In Tabelle 12 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **31–33** im direkten Vergleich gegeben.

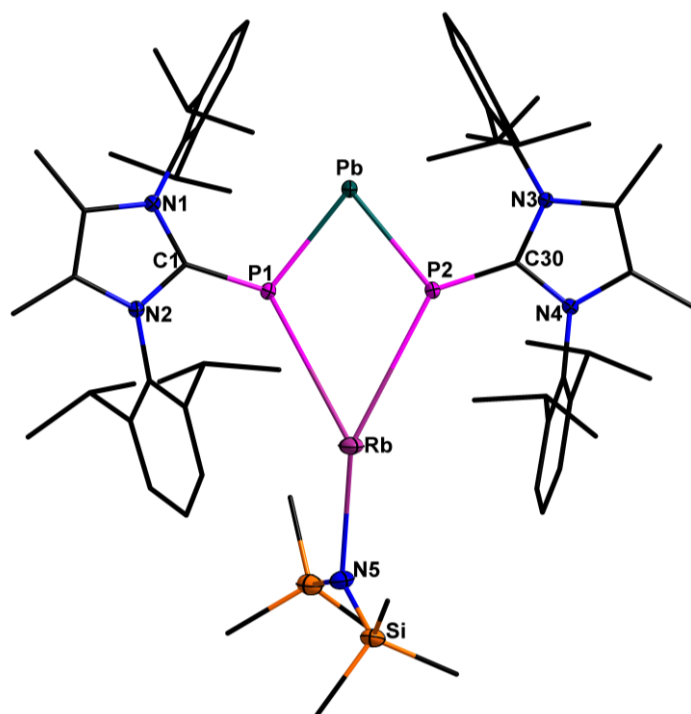


Abbildung 39: Molekülstruktur von **33** im Kristall (in der Elementarzelle enthaltenes *n*-Pentan ist aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet).

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Verbindungen **31–33** im direkten Vergleich.

Bindungslängen [pm]/ -winkel [°]	31 (T = Ge)	32 (T = Sn)	33 (T = Pb)
C–P	177.7(2)–178.1(2)	176.4(2)–177.4(2)	176.8(1)–176.6(1)
P–T	229.57(8)–230.51(8)	249.37(8)–249.95(8)	258.38(8)–258.96(8)
P–Rb	346.36(8)–348.59(8)	346.70(8)–347.44(8)	347.22(8)–347.48(8)
P...P	299.47(7)	317.71(7)	325.18(7)
C–P–T	109.46(6)–111.16(6)	109.74(6)–111.22(6)	109.37(5)–110.72(5)
P–T–P	81.22(2)	79.03(2)	77.89(2)
P–Rb–P	51.05(2)	54.48(2)	55.82(2)

Im Festkörper sind Verbindung **31–33** strukturell analog zu **29** und **30** aufgebaut. Anstelle der K(hmnds)-Einheit liegt hier eine Rb(hmnds)-Einheit innerhalb der zentralen, verzerrten Raute im Zentrum der Molekülstrukturen vor. Diese wird ebenfalls über das π -System der Dipp-Substituenten der NHCs koordinativ abgesättigt. Die C–P sowie P–T Bindungslängen (T = Ge, Sn, Pb) der Verbindungen **31–33** (Tabelle 12) sind nahezu identisch zu jenen der zuvor dargestellten Verbindungen **26–30** (vgl. Tabelle 10 und Tabelle 11), sowie zu denen der gesättigten (SIDipp)-substituierten Literaturverbindungen von BALMER.^[56] Folglich ist davon auszugehen, dass auch in diesen Fällen $p\pi$ - $p\pi$ Wechselwirkungen an der zentralen

TP₂(C₂)-Einheit vorliegen. Ein weiteres Indiz hierfür stellt die zuvor erwähnte, intensive Farbigkeit dar. Die C–P–T Winkel (\varnothing : 109.37(5)–111.22(6)°) sind vergleichbar mit denen der Verbindungen **29** und **30**. Die Verkleinerung der P–T–P Winkel von Germanium zu Blei (**31**: 81.22(2)°; **32**: 79.03(2)°; **33**: 77.89(2)°) lässt sich mit den sterischen Ansprüchen der innerhalb der verzerrt rautenförmigen Strukturen gegenüberliegenden Ionen (Rb und Ge, Sn, Pb) erklären. Dieser nimmt mit zunehmendem Ionenradius der Tetrelatome (Ge: 67 pm; Sn: 83 pm; Pb: 92 pm)^[107] zu, wodurch die verzerrte Raute zusammengeschoben wird. Dies wird ebenfalls anhand der Verkürzung der P...P Abstände, der Verlängerung der P–Rb Bindungen, sowie der Aufweitung der P–Rb–P Winkel im Vergleich zu den analogen Kaliumverbindungen **29** und **30** sichtbar.

Zur Bestätigung der vorliegenden $p\pi-p\pi$ Wechselwirkungen in **31–33** wurden, unter Berücksichtigung des Einflusses der Rb(hmds)-Koordination, wie in 3.7.4 beschrieben, NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Innerhalb der ³¹P{¹H}-NMR-Messungen bei Raumtemperatur treten stark verbreiterte sowie ins Tieffeld verschobene Phosphorsignale (**31**: δ = 136.6 ppm; **32**: δ = 110.6 ppm; **33**: δ = 113.3 ppm) auf. Diese weisen auf eine hohe Fluktuation der Rb(hmds)-Einheiten innerhalb der Verbindungen in Lösung hin. Zur Unterbindung dieser Fluktuation wurden temperaturabhängige ³¹P{¹H}-NMR-Spektren von –40 °C bis 30 °C in geschlossenen, abgeschmolzenen NMR-Röhrchen aufgenommen. Hierbei zeigen die temperaturabhängigen ³¹P{¹H}-NMR-Spektren von Verbindung **31** [$\{(\text{Me}^2\text{IDipp})\text{P}\}_2\text{GeRb}(\text{hmds})$] keine nennenswerten Unterschiede der chemischen Verschiebung und der Aufspaltung der Resonanzsignale zu denen der analogen K(hmds)-verbrückten Verbindung **29** (siehe Abbildung 36).

Der Vergleich der temperaturabhängigen ³¹P{¹H}-NMR-Spektren von [$\{(\text{Me}^2\text{IDipp})\text{P}\}_2\text{SnR}(\text{hmds})$] (**32**) zeigt bei –40 °C zwei scharfe Singulettts bei 103.1 ppm und 118.1 ppm. Mit steigender Temperatur tritt eine Verbreiterung der Signale sowie geringe Verschiebung dieser zueinander auf, sodass zwischen 10 °C und 20 °C ein einzelnes, breites Singulett bei δ = ~110 ppm vorliegt. Bei höheren Temperaturen (20–30 °C) wird eine fortschreitende Verbreiterung dieses Singulettts sichtbar, welches mit Abnehmender Intensität im Untergrundrauschen des Spektrums verschwindet (Abbildung 40). Das kleinere der beiden Singulettts (δ = 118.1 ppm, –40 °C), ist im Rahmen der Messungenauigkeiten, dem Phosphorsignal der Verbindung **27** (δ = 121.6 ppm) zuzuordnen. In Lösung liegt demzufolge, identisch zu **29**, sowohl die Rb(hmds)-verbrückte Verbindung **32** (δ = 103.1 ppm) als auch die Rb(hmds)-freie Verbindung **27** (δ = 121.6 ppm) vor. Der Austausch der Rb(hmds)-Einheit zwischen diesen beiden Spezies in Lösung wird mit steigender Temperatur schneller. Dies zeigt sich anhand der zunehmenden Verbreiterung und letztendlichen Überlagerung der beiden Signale (δ = 110.6 ppm, 20 °C). Wie in 3.7.4 zeigt sich die Zersetzung der

Produktverbindung **32** durch Zunahme der Signalintensität von $[(\text{Me}^2\text{IDipp})\text{PH}]$ (= #, Abbildung 40) unter Farbänderung von intensiv blau zu braun-gelb und Ausfall von metallischem Zinn. Die zu Beginn beschriebene langanhaltende und intensive Farbigkeit der Reaktionslösung von **32** ist auf das Vorliegen beider Spezies (**27** und **32**) in Lösung zurückzuführen.

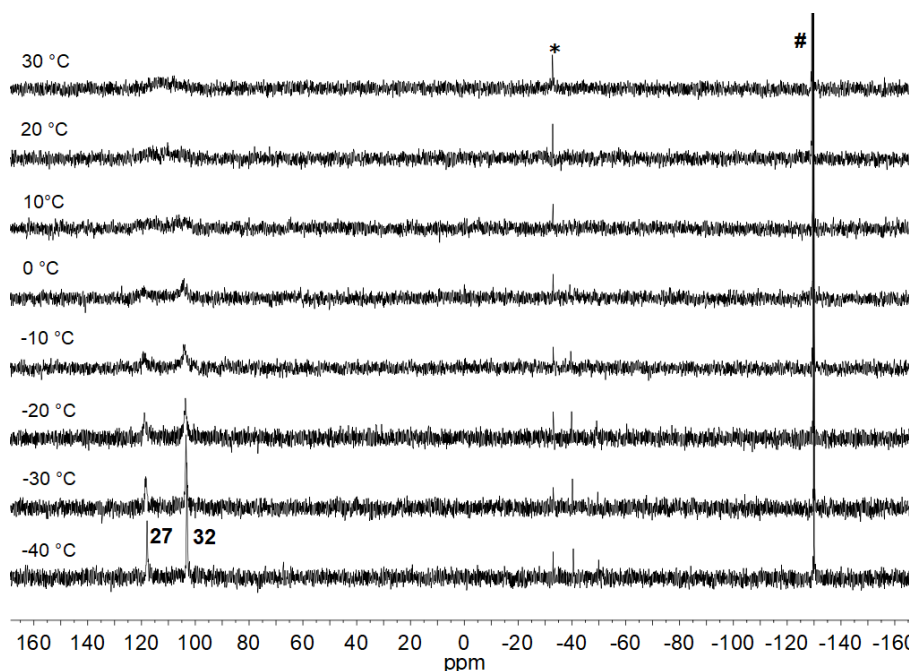


Abbildung 40: Temperaturabhängige $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (202.5 MHz) von **32** in Tol-d₈. Signale des Nebenprodukts $[(\text{Me}^2\text{IDipp})\text{PH}]$ sind mit #, die des Nebenprodukts $[(\text{Me}^2\text{IDipp})\text{P}]_2$ mit * gekennzeichnet.

Die temperaturabhängigen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **33** $\{[(\text{Me}^2\text{IDipp})\text{P}]_2\text{PbR}(\text{hmds})\}$ sind in Abbildung 41 dargestellt. Im Spektrum, welches bei einer Temperatur von -40 °C gemessen wurde, liegen zwei Singulets bei 107.2 ppm und 113.4 ppm vor. Aufgrund der zur $\text{Rb}(\text{hmds})$ -freien Verbindung **28** ($\delta = 107.3\text{ ppm}$) identischen chemischen Verschiebung, kann das kleinere der beiden Signale dieser Verbindung zugeordnet werden. Weiterhin zeigt sich auch hier in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren eine Verbreiterung, Intensitätsverringern und letztendliche Überlagerung der Signale mit zunehmenden Temperaturen von -40 °C bis 30 °C . Dies weist, in Zusammenhang mit der gleichzeitigen Intensitätserhöhung des Signals von $[(\text{Me}^2\text{IDipp})\text{PH}]$ (= #, Abbildung 41), auf die Zersetzung der Produktverbindung **33** hin. Letztere wird zudem durch den Farbumschlag der Reaktionslösung von intensiv grün zu braun-gelb unter Ausfall von metallischem Blei bestätigt.

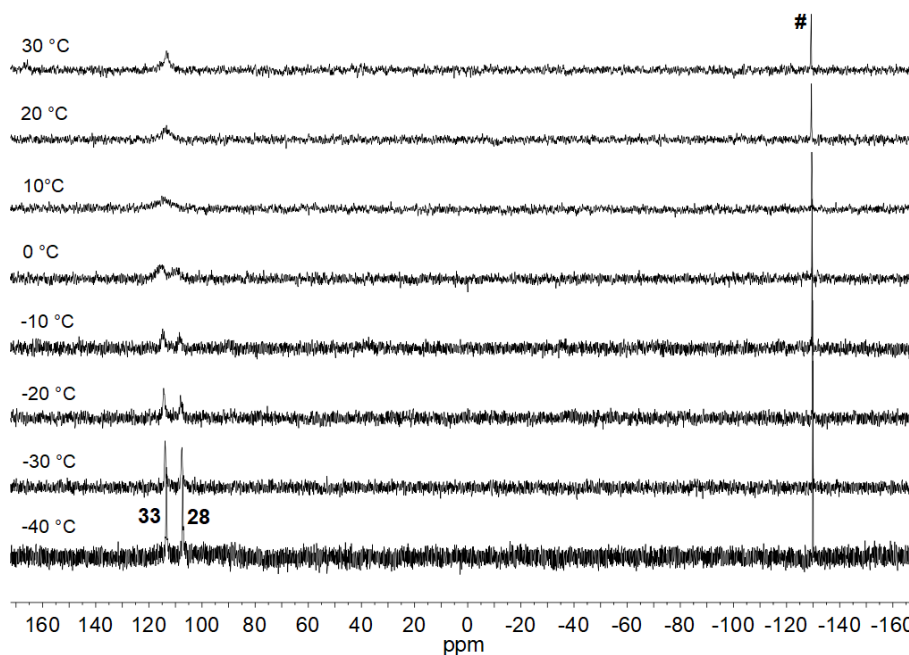


Abbildung 41: Temperaturabhängige $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (202.5 MHz) von **33** in Tol- d_8 . Signale, die dem protonierten Nebenprodukt [$^{(\text{Me}_2\text{IDipp})\text{PH}}$] zugeordnet werden können, sind mit # gekennzeichnet.

3.7.6.1 Vergleich der UV/Vis-spektroskopischen Daten von **31–33**

Die UV/Vis-Spektren der Bis(phosphinidenid) Komplexe **31–33** sind in Abbildung 42 dargestellt. Diese weisen, identisch zu denen der Verbindungen **26–30**, eine Verschiebung um +100 nm zu höheren Wellenlängen gegenüber den (SIDipp)-substituierten Literaturverbindungen von BALMER auf.^[56] Im Vergleich zu Letzteren liegen auch im Fall von **31–33** die jeweiligen Absorptionsmaxima bei deutlich höheren Wellenlängen (**31**: $\lambda_{\text{max}} = 617.5 \text{ nm}$, $\varepsilon = 2176.04 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$; **32**: $\lambda_{\text{max}} = 652.5 \text{ nm}$, $\varepsilon = 3468.21 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$; **33**: $\lambda_{\text{max}} = 617.5 \text{ nm}$, $\varepsilon = 2176.04 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und niedrigeren Anregungsenergien vor. Dieses Verhalten weist erneut auf das Vorliegen von $p\pi \rightarrow r\pi^*$ Anregungen sowie der gewünschten Verringerung des HOMO-LUMO Abstandes durch die Änderung des Carbenrückgrates, vom gesättigten (SIDipp) zum ungesättigten ($^{(\text{Me}_2\text{IDipp})}$), hin.^[56]

Das UV/Vis-Spektrum von **31** zeigt ein identisches Verhalten zu dem der analogen K(hmds)-verbrückten Spezies **29**. Das Absorptionsmaximum liegt auch in diesem Fall bei einer Wellenlänge von 617.5 nm und entspricht somit der Rb(hmds)-freien Verbindung **26**.

Innerhalb der UV/Vis-Spektren der Verbindungen **32** ($\lambda_{\text{max}} = 633.5 \text{ nm}$) und **33** ($\lambda_{\text{max}} = 651.5 \text{ nm}$) liegt jeweils nur ein Absorptionsmaximum vor. Gleichwohl die temperaturabhängigen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren dieser Verbindungen je zwei Singulets und somit das Vorliegen der Rb(hmds)-verbrückten (**32** und **33**) sowie Rb(hmds)-freien Spezies (**27** und **28**) nebeneinander in Lösung aufzeigen. Die Abwesenheit einer Nebenabsorption erklärt sich durch die Umwandlung der beiden in Lösung vorliegenden Spezies bei Raumtemperatur ineinander (siehe Abbildung 40 und Abbildung 41). Die hier vorliegenden

Absorptionsmaxima sind demnach, aufgrund der Messungen bei Raumtemperatur und der hier vorliegenden Dissoziation der Rb(hmds)-Einheiten in Lösung, den Rb(hmds)-freien Spezies **27** und **28** zuzuordnen.

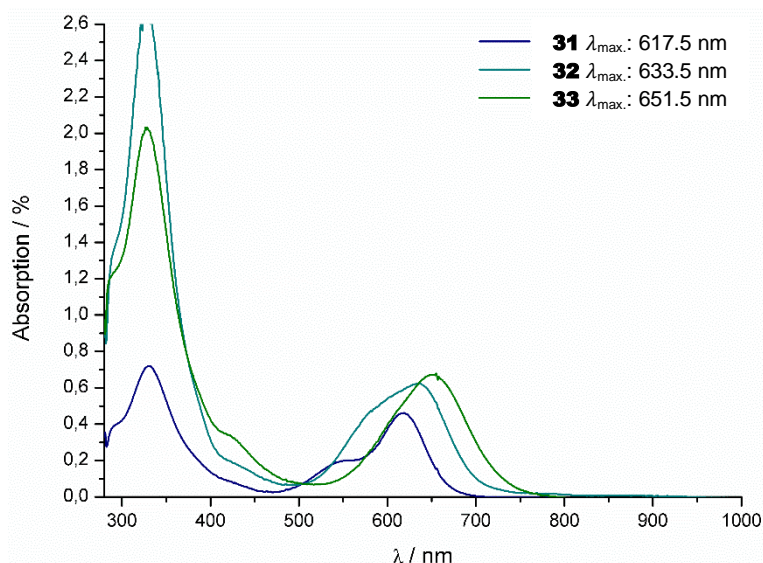


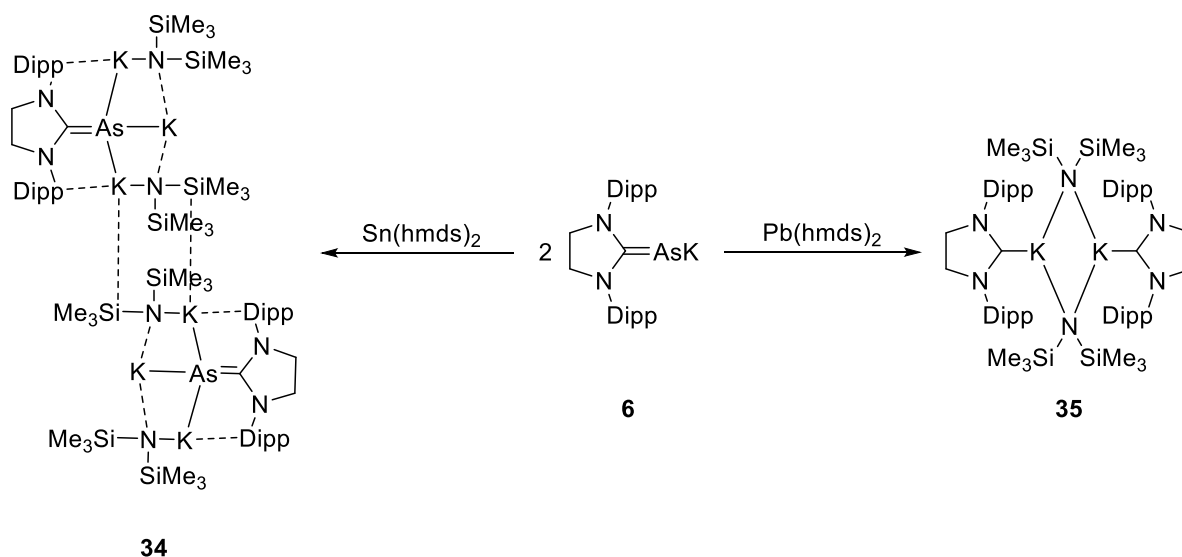
Abbildung 42: UV/Vis-Spektren der Verbindungen **31** (blau), **32** (petrol) und **33** (grün) in kaltem Toluol (-40 °C) bei 25 °C über einen Spektralbereich von 280–1000 nm.

3.7.7 Umsetzungen von [(SIDipp)AsK] mit (SIMes)TX₂ bzw. T(hmds)₂ (T = Ge, Sn, Pb; X = Cl, Br)

Zum Abschluss sollten, durch Umsetzung des NHC-stabilisierten Arsenidenids **6** mit den Bis(trimethylsilyl)amiden der Gruppe 14, ebenfalls Tetrel-substituierte Arseniden Verbindungen des Typs [((SIDipp)As)₂T] (T = Ge, Sn, Pb) dargestellt werden. Anhand dieser sollte anschließend ein Vergleich der strukturellen und analytischen Eigenschaften zu den analogen Phosphinidenid-Verbindungen [((SIDipp)P)₂T]^[56] von BALMER erfolgen.

Die Umsetzung von zwei Äquivalenten [(SIDipp)AsK] **6** mit einem Äquivalent des jeweiligen Tetrel-Bis(trimethylsilyl)amid T(hmds)₂ (T = Sn, Pb) in Toluol bei -70 °C und anschließendem Auftauen der Reaktion auf 0 °C über Nacht, führte zur Bildung eines schwarz-braunen Niederschlags, bei welchem es sich vermutlich um metallisches Arsen, Zinn bzw. Blei handelt. Nach dem Abtrennen der unlöslichen Nebenprodukte durch Zentrifugation und Austausch des Lösungsmittels zu *n*-Pentan bei tiefen Temperaturen (-20 °C bis -10 °C), wurden blassgelbe Lösungen erhalten. Aus diesen wurden, durch Lagerung und Kristallisation bei -32 °C, die in Schema 35 abgebildeten Verbindungen **34** und **35** in kristallinen Ausbeuten von 7–13% erhalten. Diese lassen auf C=As Bindungsspaltungen sowie die Zersetzung des T(hmds)₂, unter Ausfall von metallischem Zinn bzw. Blei und Arsen in den Reaktionen von **6** mit T(hmds)₂, schließen. Zudem ist Verbindung **35** identisch mit der dimeren Verbindung [K(IDipp){N(SiMe₃)₂]₂, welche von HILL *et al.* 2011 als Nebenprodukt in der Reaktionen von

Ba(hm₂s)₂ mit dem ungesättigten Carben (IDipp) und K(hm₂s) erhalten wurde.^[138] Beide Verbindungen sind Sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich und nach Aufarbeitung in fester, kristalliner Form über mehrere Monate bei –32 °C sowie bei Raumtemperatur lagerbar.



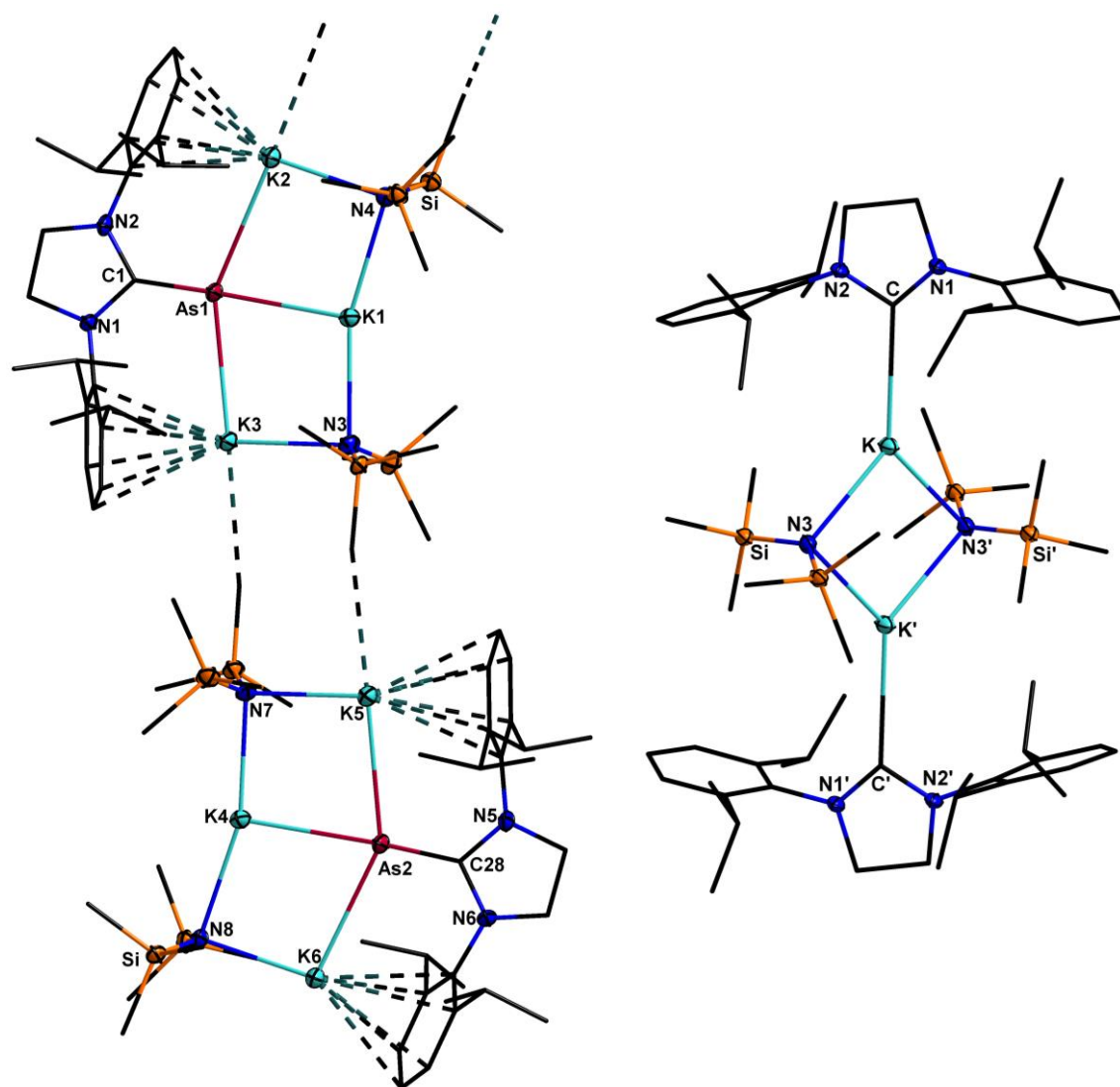
Schema 35: Synthese zur Darstellung der Verbindungen **34** und **35**.

Umsetzungen mit Ge(hm₂s)₂, den SIMes komplexierten Tetrel(II)-dihalogeniden TX₂ (T = Ge, Pb; X = Cl, Br) sowie SnCl₂ waren nicht zielführend. In allen Fällen wurde während der Reaktion der Ausfall eines braun-schwarzen Niederschlags (= vermutlich metallisches Arsen, Germanium, Zinn, Blei) unter Erhalt einer farblosen bis blassgelben Lösung nach der Aufarbeitung beobachtet. Innerhalb der erhaltenen Lösungen konnte auch nach Monaten keine Kristallisation von Reaktionsprodukten beobachtet werden. Überdies zeigte auch ein mehrmaliges Erhöhen der Konzentration im Vakuum kein Ergebnis.

3.7.8 Vergleich der analytischen Daten

3.7.8.1 Vergleich der Molekülstrukturen im Kristall von **34** und **35**

Aus *n*-Pentan wurden durch Kristallisation bei –32 °C für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **34** und **35** in Form farbloser Platten (**34**) und Blöcke (**35**) erhalten. Verbindung **34** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Verbindung **35** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstrukturen von **34** und **35** sind in der nachfolgenden Abbildung 43 gezeigt. Tabelle 13 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel der beiden Verbindungen im direkten Vergleich.

Abbildung 43: Molekülstrukturen von **34** (links) und **35** (rechts) im Kristall.Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **33** und **34** im direkten Vergleich.

Bindungslängen [pm]/ -winkel [°]	34	35
C–As	181.7(6); 184.0(5)	-
C–K	-	303.6(2)
As–K	315.6(1)–330.9(1); 317.8(1)–332.5(1)	-
K–N	274.3(3)–281.3(3); 273.7(4)–282.2(3)	273.1(2)–286.0(2)
C–As–K1/4	176.2(2); 173.8(2)	-
C–As–K	104.1(1)–104.7(1); 104.9(1)–105.7(1)	-
C–K–N	-	132.0(6)–137.11(6)
N–C–K	-	120.4(2)–133.3(2)
N–K–N	-	90.47(6)

Die Molekülstruktur von Verbindung **34** zeigt im Festkörper eine verzerrte leiterartige Struktur, in welcher die beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit übereinander angeordnet sind. Das zweite Molekül liegt hierbei um 180° verdreht zu Ersterem vor. Die beiden Moleküle sind über die Kaliumionen an den Ecken (K3 und K5) mit den jeweils gegenüberliegenden Methylgruppen der HMDS-Einheiten über $K \cdots (H_3C)Si$ agostische Wechselwirkungen koordinativ abgesättigt. Die C–As Bindungslängen in **34** sind mit 181.7(6) pm und 184.0(5) pm gegenüber der des „parent Arseniden“ [(SIDipp)AsH] **6** (187.9(2) pm) etwas verkürzt. Dies weist auf einen deutlich höheren Doppelbindungsanteil (C=As: 176.6–180.3 pm)^[82] hin. Zudem zeigen die C–As Abstände in **34** gute Übereinstimmung mit denen vergleichbarer Verbindungen, wie den zuvor dargestellten As/K Clustern **19** und **20** (183.2(3)–185.1(7) pm) oder dem [18]-Krone-6 komplexierten Arsenidenid [K[18]-Krone-6][(SIDipp)As] **6a** (183.9(2) pm und 183.4(2) pm). Auch die As–K Bindungslängen (315.6(1)–332.5(1) pm) sowie die C–As–K Bindungswinkel von Verbindung **34** (Tabelle 13) ähneln den Bindungsparametern, welche innerhalb der As/K Cluster **19** und **20** $\{[(SIDipp)As]_4K_5\}^+[M(hmnds)_3]^-$ (M = Ca (**19**), Sr (**20**)) beobachtet wurden. Letztere weisen As–K Bindungsabstände von 322.65(9)–338.87(1) pm sowie C–As–K Bindungswinkel zwischen 102.6(7)–106.5(7)° (C–As–K₂₋₅) und 128.0(7)–138.2(2)° (C–As–K₁) auf. Identisch zu diesen Verbindungen sind auch in **34** die Kaliumionen durch ein Arsenatom sowie das aromatische π -System der NHC-Liganden koordiniert.

Im Festkörper weist Verbindung **3** eine, über ein Inversionszentrum in der Mitte des K₂N₂-Quadrates gebildete, zentrale leicht verzerrte quadratische Einheit auf. Deren obere und untere Ecken bildet das symmetrieäquivalente Kaliumatom. Die rechte und linke Ecke wird durch die symmetrieäquivalente HMDS-Einheit gebildet. Verbindung **35** ist somit strukturell identisch dem literaturbeschriebenen, dimeren (IDipp)-Addukt [K(IDipp){N(SiMe₃)₂}]₂ von HILL *et al.*^[138] Die Bindungslängen und -winkel weisen, aufgrund der Verwendung des gesättigten Carbens (SIDipp) für **35** im Vergleich zum ungesättigten Carben (IDipp), im Fall der Verbindungen von HILL geringe Unterschiede der N–C–K (133.08(11)°)^[138], C–K–N (131.00(5)–136.54(4)°)^[138] sowie N–K–N Bindungswinkel (92.26(4)°)^[138] auf (vgl. Tabelle 13).

3.7.8.2 Vergleich der spektroskopischen Daten von **34** und **35**

Die ¹H-NMR-Spektren von **34** und **35** bestätigen die Darstellung der in Abbildung 43 gezeigten Verbindungen. Diese zeigen die für das (Dipp)-Carben typischen Aufspaltungen der Resonanzsignale, welche identische chemische Verschiebungen zu denen des „parent Arsenidens“ **1** (siehe Abbildung 12) aufweisen. Zudem treten im ¹H-NMR-Spektrum von **34** bei $\delta = 0.1$ ppm vier stark überlagernde Singulets mit Integralen zwischen 6 und 24, sowie einer Summe von 72 für die Wasserstoffprotonen der HMDS-Gruppen auf. Letztere

können im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **35** zwei unabhängig voneinander vorliegenden Singulets bei $\delta = 0.1$ ppm und 0.3 ppm, mit Integralen von jeweils 18, zugeordnet werden.

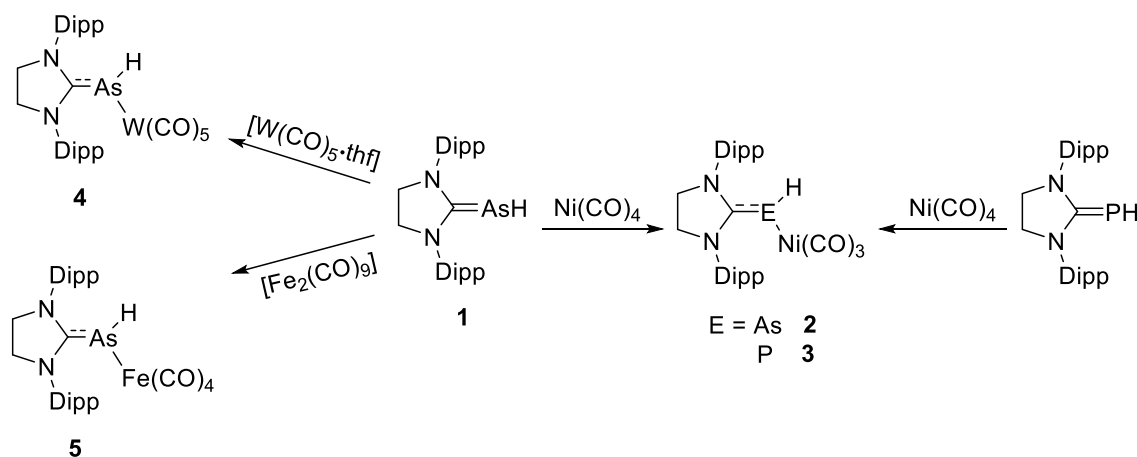
3.7.9 Zusammenfassung Kapitel 3.7

Um die Stabilität der literaturbekannten Tetrylen-Bis(phosphinidenid) Komplexe von BALMER^[56] zu erhöhen wurde der gesättigte Carben-Ligand– (SIDipp) gegen den ungesättigten ($^{\text{Me}2}\text{IDipp}$) ausgetauscht. In Umsetzungen von [$^{\text{Me}2}\text{IDipp}$]PK] **25a** mit SnCl_2 sowie den SIMes komplexierten Tetrel(II)-halogeniden (SIMes)TX₂ (T = Ge, Pb; X = Cl, Br), wurden die gewünschten Verbindungen **26–28** [$\{^{\text{Me}2}\text{IDipp}\}_2\text{T}$] (T = Ge, Sn, Pb) erfolgreich dargestellt. Die Synthese des Plumbylen-Komplexes **28** gelang gleichermaßen durch die Umsetzung von **25a** mit $\text{Pb}(\text{hmds})_2$, wobei sich hier eine höhere Stabilität der Reaktionslösung zeigte. Aufgrund dessen wurden analoge Reaktionen von **25a** sowie dem Rubidium-Phosphinidenid [$^{\text{Me}2}\text{IDipp}$]PRb] **25b** mit $\text{T}(\text{hmds})_2$ (T = Ge, Sn, Pb) durchgeführt und die K/Rb(hmds)-verbrückten Verbindungen **29–33** [$\{^{\text{Me}2}\text{IDipp}\}_2\text{TA}(\text{hmds})$] (T = Ge, Sn, Pb; A = K, Rb) erhalten. Diese weisen in Lösung, im Vergleich zu **26–28**, deutlich langlebigere Farbigkeit und folglich höhere Stabilitäten bei Temperaturen über -10 °C bis 0 °C auf. Hierbei zeigte sich, dass die Farbigkeit und Stabilität durch das Vorliegen zweier Spezies sowie dem Austausch der HMDS-Einheit zwischen diesen in Lösung bedingt wird. Die in diesem Kapitel analysierten strukturellen und $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopischen Daten der Verbindungen **26–28** sind im Rahmen von Messungenauigkeiten und vorliegenden Nebenprodukten nahezu identisch mit jenen der gesättigten Literaturverbindungen von BALMER.^[56] Sie bestätigten somit das Vorliegen von P–T Mehrfachbindungsanteilen sowie $p\pi-p\pi$ Wechselwirkungen an der zentralen $\text{TP}_2(\text{C}_2)$ -Einheit. Letztere wurden anhand der gegebenen P–T Bindungslängen sowie den starken Tieffeldverschiebungen innerhalb der $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren belegt. Die für Verbindung **29–33** geringer ausfallenden Tieffeldverschiebungen der Phosphorsignale beruhen auf der Koordination der Phosphoratome an die K/Rb(hmds)-Einheit und der daraus hervorgehenden verringerten Elektronendichte an den Phosphoratomen sowie der P–T Bindungsstärke. Auf Grundlage dieser Messwert-Analogien zu den gesättigten Literaturverbindungen resultieren die in den UV/Vis-Spektren von **26–33** detektierten geringeren Anregungsenergien, höherwelligen Absorptionsmaxima sowie der Farbunterschied aus der Verringerung des HOMO-LUMO Abstandes. Letzterer wird bedingt durch die Vergrößerung des π -Systems des ungesättigten Carben-Liganden ($^{\text{Me}2}\text{IDipp}$) infolge der Doppelbindung und Methylgruppen im Rückgrat. Die gewünschte Stabilisierung der Tetrylen-Bis(phosphinidenid) Komplexe durch die Stärkung der P=T Bindungen und Erweiterung des delokalisierten π -Elektronensystems von der $\text{TP}_2(\text{C}_2)$ -Einheit auf den zentralen NHC-Cyclus wurde nicht eindeutig beobachtet.

4 Zusammenfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit gelang es, nach modifizierter Literaturvorschrift von TAMM *et al.*, das gesättigte *N*-heterocyclisch Carben stabilisierte „parent Arseniden“ [(SIDipp)AsH] **1** darzustellen. Dieses unterscheidet sich zu seinem ungesättigten Analogon [(IDipp)AsH] vorwiegend durch den höheren Doppelbindungsanteil der C1–As Bindung. Letzterer macht sich durch eine höhere elektronische Abschirmung des Protons der As–H-Einheit im ^1H -NMR-Spektrum sowie einer gehinderten Rotation um die C1–As Bindung bemerkbar. Diese wurde ^1H -NMR-spektroskopisch anhand der Aufspaltung der Methyl-Protonen der Dipp-Substituenten in zwei Signalsätze nachgewiesen.

Zusätzlich erfolgte die Bestimmung der σ -Donorstärke von **1**, im direkten Vergleich mit der phosphoranalogen Verbindung [(SIDipp)PH], durch die Bestimmung des *Tolman electronic parameter* anhand der Lage der totalsymmetrischen CO-Streckschwingung der [(SIDipp)ENi(CO)₃]-Komplexe **2** und **3** (E = As, P) (Schema 36). Die Lage dieser CO-Banden der beiden Komplexe **2** ($\tilde{\nu} = 2044\text{ cm}^{-1}$) und **3** ($\tilde{\nu} = 2048\text{ cm}^{-1}$) im Vergleich zueinander zeigt, dass der Arseniden-Ligand **2** der geringfügig stärkerer σ -Donor ist. Im Vergleich zu Phosphanen ($\tilde{\nu} \geq 2056\text{ cm}^{-1}$) und *N*-heterocyclischen Carbenen ($\tilde{\nu} = 2045\text{--}2089\text{ cm}^{-1}$) liegen für **2** und **3** Verschiebungen der totalsymmetrischen A₁ Streckschwingungen zu niedrigeren Wellenzahlen und somit stärkere bzw. äquivalente σ -Donoreigenschaften vor. Strukturell unterscheiden sich die beiden Nickel-Komplexe **2** und **3**, nur geringfügig. Die im Vergleich zu **1** sowie [(SIDipp)PH] deutlich verlängerten C1–As bzw. C1–P Bindungslängen weisen auf deren Verlust des Doppelbindungsanteils hin, was mit dem sterisch anspruchsvollen, stark elektronenziehenden Ni(CO)₃-substituenten unter Schwächung der π -Rückbindung einhergeht. Diese elektronischen Eigenschaften spiegeln sich durch eine Tieffeldverschiebung der Protonen der As/P–H-Einheiten in den ^1H -NMR-Spektren zusätzlich zu einer Hochfeldverschiebung der Carbenkohlenstoffatome in den ^{13}C -NMR-Spektren wider.



Schema 36: Synthesen zur Darstellung der Lewis-Säure-Base-Addukte **2–5**.

Ein ähnliches Verhalten zeigten auch die, durch Umsetzungen von **1** mit den *Lewis*-Säuren $[\text{W}(\text{CO})_5\text{-thf}]$ und $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ erhaltenen, *Lewis*-Säure-Base-Addukte $[(\text{SIDipp})\text{AsHW}(\text{CO})_5]$ **4** und $[(\text{SIDipp})\text{AsFe}(\text{CO})_4]$ **5** (Schema 36). Im strukturellen Vergleich dieser mit dem Nickel-Komplex **2** wurde erwartungsgemäß die Vergrößerung der As–M Bindungslängen, sowie die Aufweitung der C1–As–M Bindungswinkel mit steigendem Atomradius des Übergangsmetalls sichtbar. Ausgewählte strukturelle und spektroskopische Daten in Tabelle 14 bieten einen Überblick.

Tabelle 14: Strukturelle und spektroskopische Daten von $[(\text{SIDipp})\text{AsHM}(\text{CO})_x]$ (M = Ni, Fe, W; x = 2, 4, 5).

M =	Ni (2)	Fe (5)	W (4)
d (C1–As) / pm	192.5(1)	196.4(1)	195.1(4)
d (As–M) / pm	240.16(4)	243.31(5)	270.04(7)
\sphericalangle (C1–As–M) / °	109.21(4)	108.79(6)	112.5(1)
δ ^{13}C -NMR / ppm (CO)	199.2	201.4	217
A_1 (CO) $\bar{\nu}$ [cm^{-1}]	2044	1956	2013

Weiterhin wurde auf Grundlage der zuvor beschriebenen Umsetzungen die *Lewis*-basische Verbindung $[(\text{SIDipp})\text{AsH}]$ **1** als solche charakterisiert sowie deren Affinität zur Verwendung nur eines der beiden freien Elektronenpaare zur Bildung einkerniger Arseniden-Komplexe (**2**, **4** und **5**) bestimmt. Die Lage der A_1 Streckschwingungen der CO-Banden von **4** und **5** im IR-Spektrum bestätigten den TEP-Wert des Arseniden-Nickel-Komplexes **2**.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurde das Kalium-Arsenidenid $[(\text{SIDipp})\text{AsK}]$ **6**, nach modifizierter Literaturvorschrift von LEMP und BALMER, durch Deprotonierung von **1** mit der starken metallorganischen Base Benzylkalium erfolgreich dargestellt. Es handelt sich um einen roten Feststoff, welcher in üblichen aromatischen und aliphatischen Lösungsmitteln unlöslich ist und mit Ethern jeglicher Art bei Temperaturen über -70 °C unter Zersetzung reagiert. Die Charakterisierung von **6** erfolgte zunächst mittels gängiger Feststoffanalysen (CHN, IR). Durch Umsetzung mit [18]-Krone-6 und weiterer Handhabung bei tiefen Temperaturen (-76 °C) in Toluol wurde erstmalig für diese Verbindungsklasse der lösliche Kronenetherkomplex $[\text{K}([18]\text{-Krone-6})][(\text{SIDipp})\text{As}]$ **6a** (Abbildung 44) dargestellt und mittels Kristallstrukturanalyse charakterisiert.

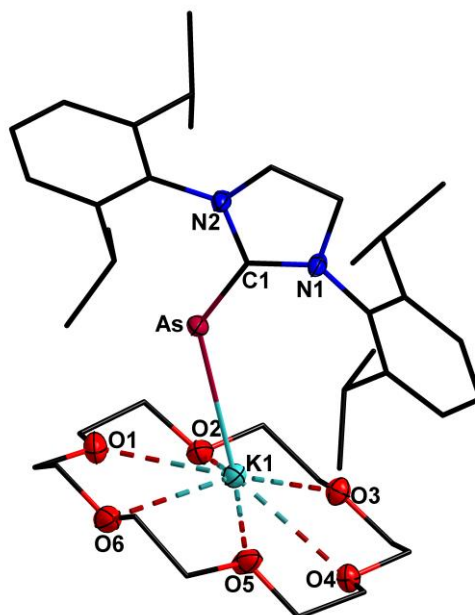


Abbildung 44: Molekülstruktur eines der beiden unabhängigen Moleküle von **6a** im Kristall.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde die Anwendbarkeit des zuvor synthetisierten Kalium-Arsenidenids **6** als Arsen-Präkursor in Reaktionen mit Elementhalogeniden und -bis(trimethylsilyl)amiden der Gruppen 2 bzw. 12, 14, 15 und 16 zur Darstellung Hauptgruppen-substituierter, niedervalenter Arsenidene untersucht. Weiterhin wurde ein direkter struktureller und analytischer Vergleich dieser Hauptgruppen-substituierten Arsenidene mit den literaturbekannten phosphoranalogen Verbindungen gezogen, sofern verfügbar. Bisher nicht vorliegende phosphoranaloge Verbindungen wurden synthetisiert. Eine Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Hauptgruppen-substituierten Arsenidene und Phosphinidene ist in Schema 38 dargestellt

Reaktionen mit Halogeniden der Gruppe 15

Als Ausgangspunkt in diesem Kapitel wird das Reaktionsverhalten von **6** gegenüber den Di-*tert*-butylelementchloriden der 15. Gruppe $t\text{Bu}_2\text{ECl}$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) untersucht. Die in diesen Salzeliminierungsreaktionen erhaltenen Verbindungen des Typs $(\text{SIDipp})\text{AsEtBu}_2$ **7–10** (**10** als Beispiel in Abbildung 45) wurden mittels ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR-, IR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Kristallstrukturanalyse charakterisiert und die erhaltenen Messwerte mit den analogen Phosphorverbindungen verglichen. Hierbei zeigten sich identische strukturelle Aufbauten der Molekülstrukturen im Kristall sowie kohärente Trends der strukturellen und spektroskopischen Parameter. Diese weisen erwartungsgemäß mit zunehmendem Ionenradius von E ($= \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$), eine Verlängerung der As–E Bindungslängen und damit einhergehend die Aufweitung der C1–As–E Bindungswinkel auf. Zudem tritt in den ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **7–10** eine minimale Verschiebung der

Protonen der *t*Bu₂-Einheiten und der Wasserstoffatome im Carbenrückgrat mit steigender Ordnungszahl des Pniktogenatoms in Richtung Tieffeld auf.

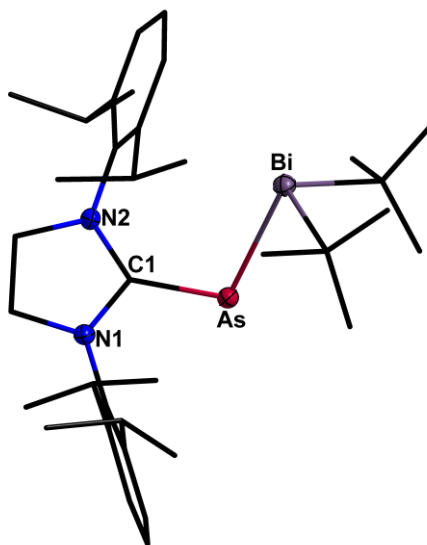


Abbildung 45: Molekülstruktur von **10** im Kristall.

Die C1–As Bindungslängen der Verbindungen **7-10** werden, identisch den C–P Bindungen ihrer Phosphoranaloga und im Unterschied zu den *Lewis*-Säure-Base Addukten **2,4** und **5**, durch Substitution am Arsenatom nicht beeinflusst.

Reaktionen mit Halogeniden und Bis(trimethylsilyl)amiden der Gruppe 16

In Umsetzungen von [(SIDipp)AsK] **6** und [(SIDipp)PK] mit den Gruppe 16-Chloriden S₂Cl₂, Se₂Cl₂, SeCl₄ und TeCl₄ stellten sich jene als ungeeignet heraus, aufgrund eines zu hohen Wasseranteils in Reaktionen mit den Kalium-Pniktinidenen. Neben, aufgrund ausbleibender Kristallisation, undefinierbaren Produktspezies wurde die erneute Protonierung des Arsenidens bzw. Phosphinidens beobachtet. Nachfolgende Vergleichsreaktionen mit den Bis(trimethylsilyl)amiden der Gruppe 16 (Se(hmds)₂ & Te(hmds)₂) führten zu dem Selen-substituierten Arseniden **12** sowie den beiden Chalkogen-substituierten Phosphinidenen **11** und **13**. Mit diesen drei Verbindungen gelang es die seltene Klasse der (Organoseleno)pniktinidenide (SIDipp)ESe(hmds) um zwei Derivate (**11** und **12**) zu erweitern, sowie das erste ionische μ -Tellurverbrückte Phosphiniden (**13**) darzustellen. Die anschließende vollständige Charakterisierung dieser Verbindungen und der Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen zeigt für **11** und **12** einen identischen strukturellen Aufbau. Der in beiden Verbindungen vorliegende C–E–Se–N Torsionswinkeln (E = As, P) nahe 180° deutet auf eine Überlappung des π^* -Orbitals der jeweiligen C–E-Einheiten mit dem freien *p*-Orbitalen der Se(hmds)-Einheit hin. Das zentrale Motiv des Kations der ionischen Verbindung **13** ist eine TeP₂K verzerrte Raute, in welcher das Kaliumion zur Absättigung seiner Koordinationssphäre in Wechselwirkung mit dem π -System der Dipp-Substituenten tritt. Als

Anion liegen zwei über ein Wasserstoffatom gebundene HMDS-Einheiten vor. Die C=P Doppelbindung wird kaum durch die Substitution mit Tellur beeinflusst.

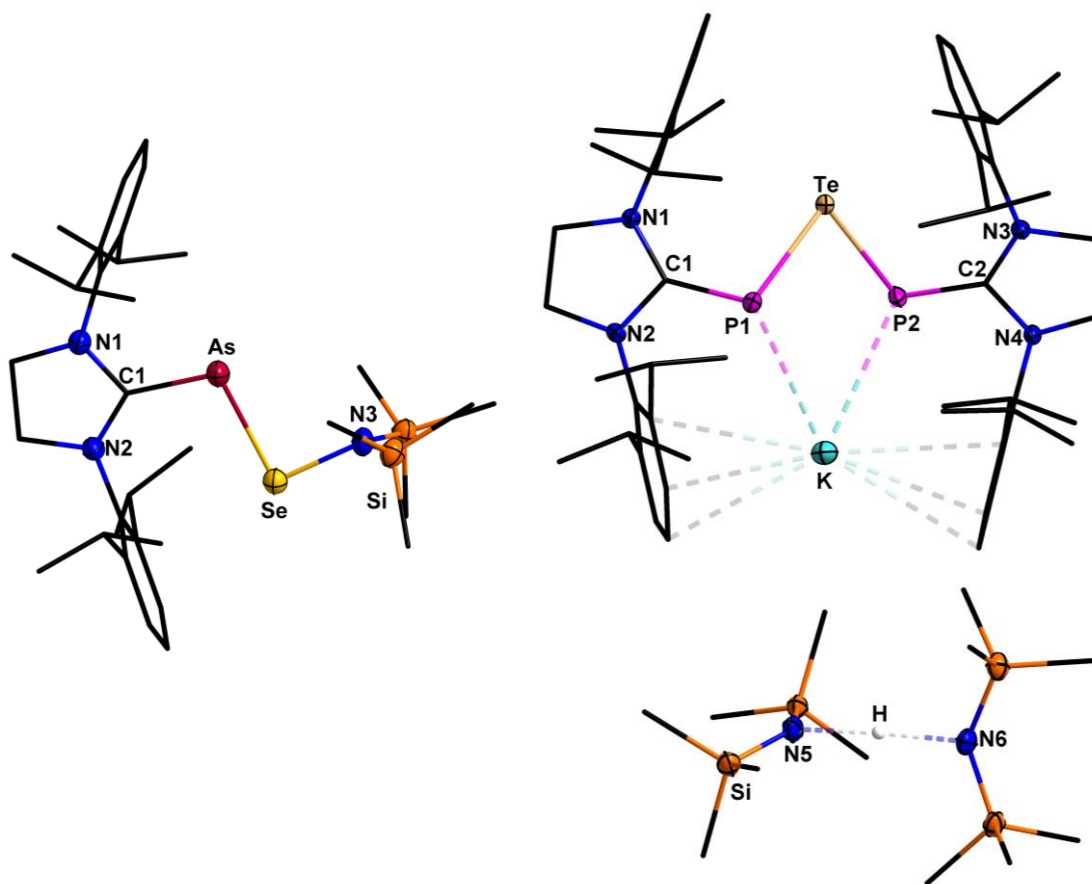
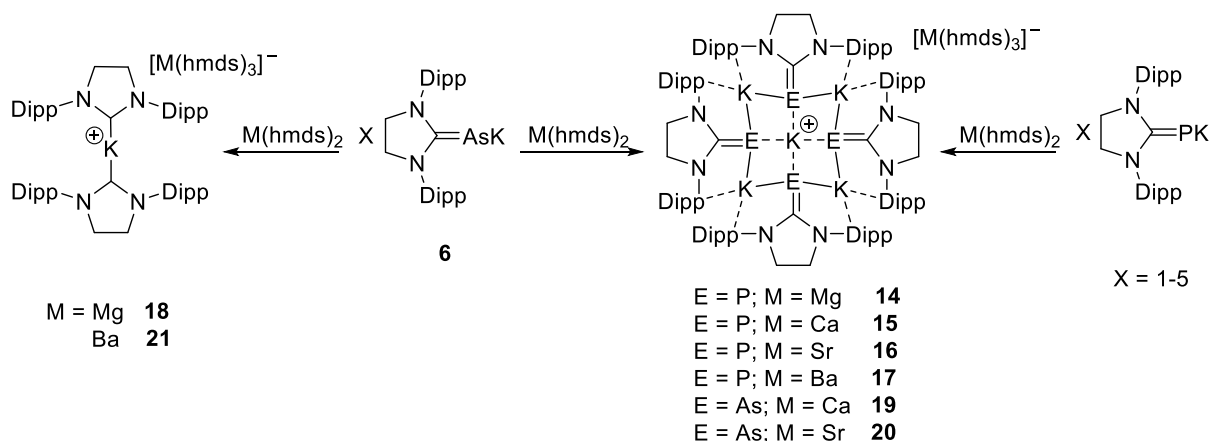


Abbildung 46: Molekülstrukturen von **12** und **13** im Kristall.

Reaktionen mit Halogeniden und Bis(trimethylsilyl)amiden der Gruppen 2 und 12

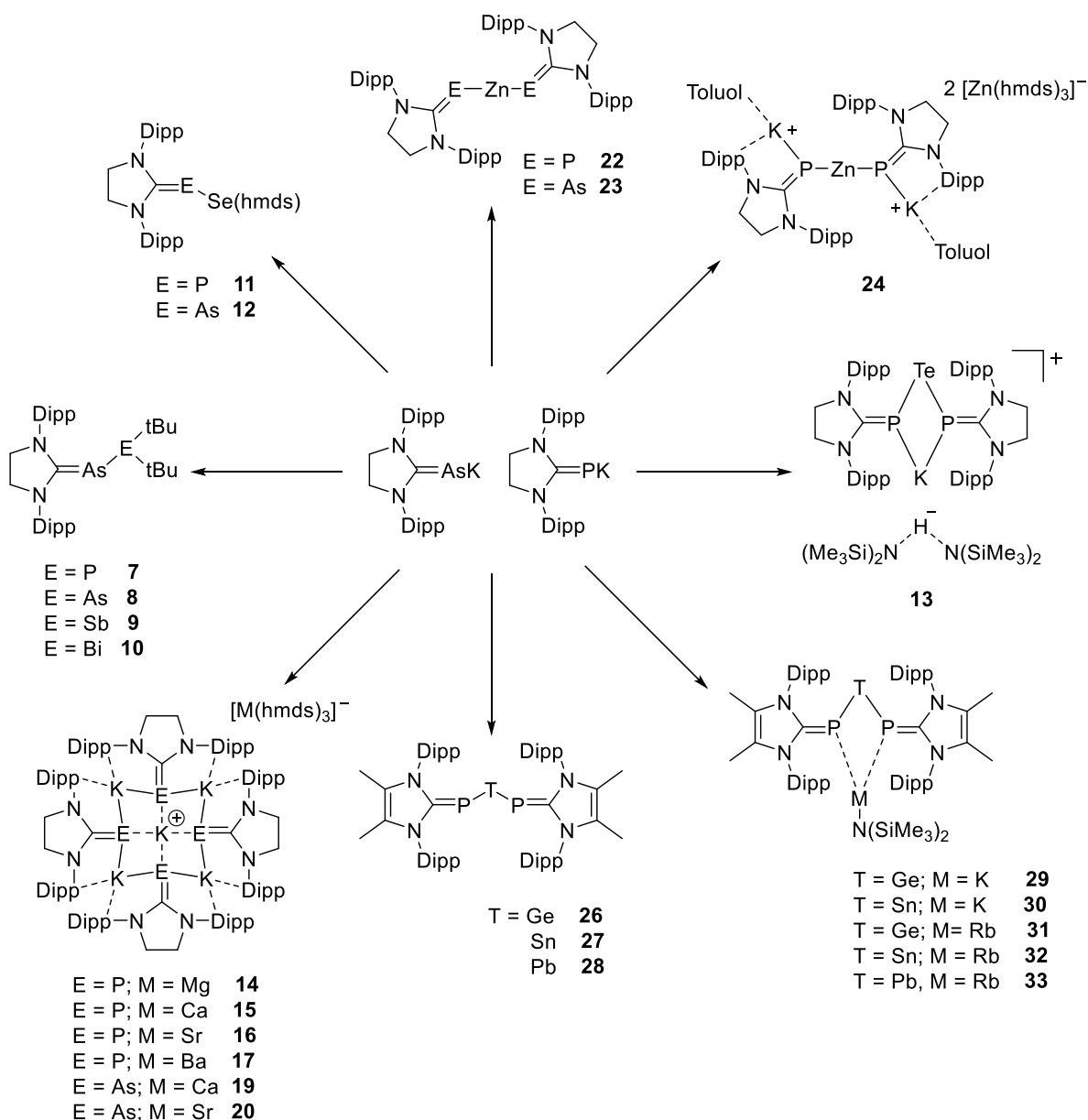
Zur Synthese μ -verbrückter Gruppe 2 und 12 Arseniden und den analogen Phosphiniden Verbindungen wurde das Reaktionsverhalten zunächst gegenüber Gruppe 2-Dichloriden untersucht. Diese wiesen, identisch für [(SIDipp)AsK] und [(SIDipp)PK], in Toluol sowie *n*-Pentan ungenügende Löslichkeit auf, sodass keine Reaktionen beobachtet wurden. Infolge dessen wurden zur Darstellung der gewünschten Verbindungen des Typs $[(\text{SIDipp})\text{E}]_2\text{M}$ (E = P, As; M = Mg, Ca, Sr, Ba), Umsetzungen von **6** und [(SIDipp)PK] mit den gut löslichen Bis(trimethylsilyl)amiden $\text{M}(\text{hmds})_2$ der Gruppe 2 durchgeführt. Auf Grundlage der Affinität letzterer zur Bildung von Trisamiden ($[\text{M}(\text{hmds})_3]^-$), begünstigt durch das HSAB-Konzept, wurden anstelle der μ -verbrückten Spezies die ionischen NHC-stabilisierte K/P- bzw. K/As-Cluster $[(\text{SIDipp})\text{E}]_4\text{K}_5^+[\text{M}(\text{hmds})_3]^-$ (**14–17**, **19** und **20**) gebildet (Schema 37). Das zentrale Motiv des Kations dieser Cluster ist ein verzerrtes Fenster. Auffällig ist, dass in Umsetzungen von **6** mit $\text{Mg}(\text{hmds})_2$ und $\text{Ba}(\text{hmds})_2$ unter C=As Bindungsbruch, die zu den Literaturverbindungen von HILL *et al.* identischen, ionischen μ -Kaliumverbrückten Dicarbene

$[(\text{SIDipp})_2\text{K}]^+[\text{M}(\text{hmds})_3]^-$ (**18** und **21**, Schema 37) erhalten wurden. Die strukturellen und spektroskopischen Daten der ionischen Verbindungen **14–21** stimmen gut mit denen der jeweils analogen Literaturverbindungen überein. Einzig die Phosphorsignale von **14–17** zeigen im ^{31}P -NMR-Spektrum mit wachsendem metallischem Charakter des Erdalkalimetalls im Trisamid-Anion eine stetig zunehmende Hochfeldverschiebung.



Schema 37: Synthese zur Darstellung der E/K-Cluster (**14–17**, **19** & **20**) und der μ -Kaliumverbrückten Dicarbene (**18** & **21**).

Auf Grundlage der ähnlichen elektronischen Eigenschaften von Magnesium(+II) und Zink(+II) wurden in Reaktionen der Kalium-Pniktinidenide mit ZnCl_2 sowie $\text{Zn}(\text{hmds})_2$ die linearen Zinkverbindungen **22** $[\{(\text{SIDipp})\text{As}\}_2\text{Zn}]$, **23** $[\{(\text{SIDipp})\text{P}\}_2\text{Zn}]$ und **24** $[\text{K}_2\{(\text{SIDipp})\text{P}\}_2\text{Zn}]^{2+} 2 [\text{Zn}(\text{hmds})_3]^-$ dargestellt. **22** und **23** zeigen einen äquivalenten Aufbau der Molekülstrukturen im Kristall zu den Quecksilber(II)bis(phosphiniden) Verbindungen von BISPINGHOFF *et al.* Auffällig ist, dass das μ -Zinkverbrückte Bis(phosphinidenid) **24** eine unzureichende Löslichkeit in den gängigen aromatischen oder aliphatischen Lösungsmitteln zeigt, was die Vermutung bestärkt, dass diese durch das vorliegende Trisamid-Anion hervorgerufen wird. Der strukturelle Vergleich der Verbindungen miteinander sowie mit literaturbekannten analogen Verbindungen ergab einen identischen Aufbau der Molekülstrukturen mit linearen ($\sim 180^\circ$) E–Z–E Bindungswinkeln (E = As, P). Auch die weiteren Strukturwerte zeigten gute Übereinstimmung mit den zuvor dargestellten sowie literaturbekannten Verbindungen.



Schema 38: Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Hauptgruppen-substituierten Arsenidene und Phosphinidene.

Im letzten Teil dieser Arbeit wurde die Stabilisierung der niedervalenten Gruppe 14 Phosphinidenid Komplexe des Typs $[(NHC)P_2T]$ ($T = Ge, Sn, Pb$) mit $P-T$ $\rho\pi$ - $\rho\pi^*$ Wechselwirkungen durch Austausch des Carben-Liganden vom gesättigten (SIDipp) zum ungesättigten, methylierten ($^{Me_2}IDipp$) untersucht. Hierfür wurde das Kalium-Phosphinidenid $[(^{Me_2}IDipp)PK]$ **25a** mit $(SiMes)GeCl_2$ und $(SiMes)PbBr_2$ sowie $SnCl_2$ und $Pb(hmde)_2$ umgesetzt. Es wurden die gewünschten ($^{Me_2}IDipp$)-substituierten Tetrylenkomplexe $[(^{Me_2}IDipp)P_2T]$ ($T = Ge, Sn, Pb$) **26–28** (Abbildung 47) in Form intensiv blauer bis grüner Feststoffe erhalten. Beim Vergleich der strukturellen und analytischen Daten dieser Verbindungen mit jenen der Literaturverbindungen zeigten sich nahezu identische Bindungslängen und -winkel sowie stark tieffeldverschobene Phosphorsignale, welche das

Vorliegen von P–T Mehrfachbindungsanteilen sowie $p\pi-p\pi^*$ Wechselwirkungen an den zentralen TP₂(C₂)-Einheit bestätigten. Dies widerlegt die stärkere Stabilisierung der Verbindungen durch Austausch des Carben-Liganden. Die innerhalb der UV/Vis-Spektren von **27** und **28** durch geringe Anregungsenergien detektierten Absorptionsmaxima bei hohen Wellenlängen und der daraus resultierende Farbunterschied zu den Literaturverbindungen resultieren demnach aus der Vergrößerung des π -Systems des Carben-Liganden durch die Methylgruppen und Doppelbindung im Rückgrat von (^{Me2}IDipp).

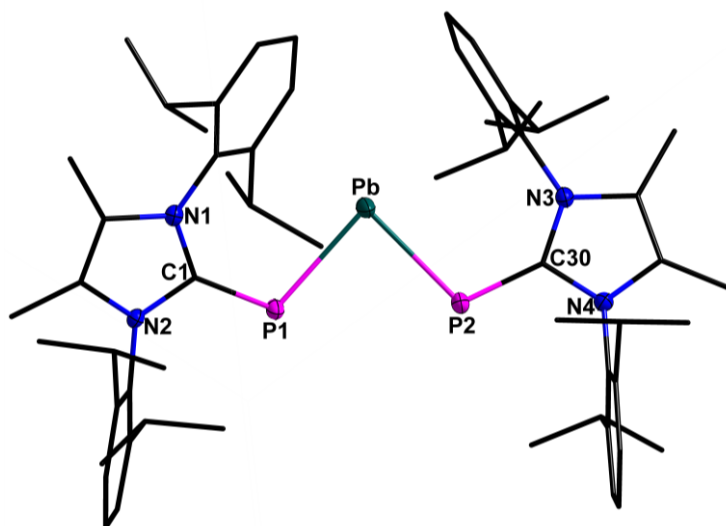
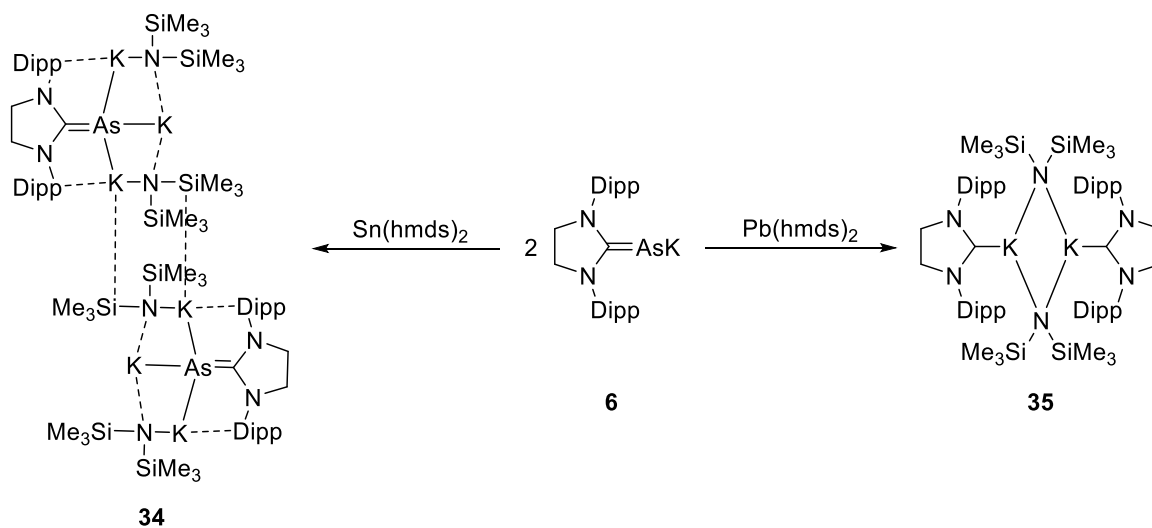


Abbildung 47: Molekülstruktur von **28** im Kristall.

Neben den Verbindungen **26–28** wurden in Reaktionen von **25a** und dem analogen Rubidium-Phosphinidenid [^{(Me2)IDipp}PRb] **25b** mit Ge(hmds)₂, Sn(hmds)₂ und Pb(hmds)₂ Verbindungen des Typs [{"Me2}IDipp]P₂A(hmds)] (A = K, Rb) **29–33** dargestellt. Die strukturellen und UV/Vis-spektroskopischen Daten dieser Verbindungen zeigen ausnahmslos gute Übereinstimmungen mit denen von **26–28**. Auffällig ist das Auftreten von zwei Phosphorsignalen in den ³¹P-NMR-Spektren von **29–33**, welche sowohl das Vorliegen der Tetrylenverbrückten Spezies **26–28** sowie der K(hmds) bzw. Rb(hmds) enthaltenden Verbindungen **29–33** in Lösung zeigen.

Abschließend ist ein Vergleich der Literaturverbindungen [{"SIDipp}P₂T] (T = Ge, Sn, Pb) mit den analogen Arseniden-Verbindungen [{"SIDipp}As₂T] hinsichtlich ihrer strukturellen und analytischen Eigenschaften erfolgt. Hierfür erfolgte die Umsetzung des Arsenidenids [{"SIDipp}AsK] **6** mit Sn(hmds)₂ und Pb(hmds)₂. Diese führten jedoch nicht zur Bildung der gewünschten Verbindungen, sondern zur Entstehung der Verbindungen [K₂(SIDippAsK(hmds))] **34** und [(SIDipp)K(hmds)]₂ **35** unter Ausfall von metallischem Arsen, Zinn bzw. Blei sowie C=As Bindungsspaltung innerhalb der Reaktionen (Schema 39). Das zentrale Motiv von **34** ist am besten als verzerrt leiterartige Struktur zu beschreiben, in welcher die beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit über agostische Wechselwirkungen des

Kaliumatome zum Wasserstoffatom der gegenüberliegenden HMDS-Einheit koordinativ gebunden vorliegen. Die strukturellen und spektroskopischen Daten von **33** weisen gute Übereinstimmungen mit ähnlichen Verbindungen aus dieser Arbeit sowie der Literatur auf.



Schema 39: Synthesen zur Darstellung der Verbindungen **34** $[\text{K}_2(\text{SIDippAsK}(\text{hmnds}))]$ und $[(\text{SIDipp})\text{K}(\text{hmnds})]_2$ **35**.

5 Summary

In the first part of the present work, the unsaturated *N*-heterocyclic carbene stabilized “parent arsenide” [(SIDipp)AsH] **1** was successfully synthesized according to the slightly modified literature known synthesis by TAMM *et al.* **1** differs from its unsaturated analogue [(IDipp)AsH] mainly in the higher ratio of double bond character at the C1–As bond. The latter is given by a higher electronic shielding of the proton at the AsH unit in the ^1H NMR spectrum as well as hindered rotation around the C1–As bond, which is indicated by the splitting of the methyl protons at the Dipp substituents into two sets of signals in the ^1H NMR spectrum.

In addition, the σ -donor strength of **1** was determined in direct comparison with the phosphorus analogue [(SIDipp)PH] by determination of the *electronic Tolman parameter*. This is based on the position of the CO vibrational modes of the totally symmetric A_1 stretching of the [(SIDipp)ENi(CO) $_3$] complexes **2** and **3** (E = As, P) (Figure 1). When comparing the two complexes **2** ($\tilde{\nu} = 2044\text{ cm}^{-1}$) and **3** ($\tilde{\nu} = 2048\text{ cm}^{-1}$), the position of these CO bands shows that the arsinidene ligand **2** is the slightly stronger σ -donor. Compared to phosphines ($\tilde{\nu} \geq 2056\text{ cm}^{-1}$) and *N*-heterocyclic carbenes ($\tilde{\nu} = 2045\text{--}2089\text{ cm}^{-1}$), the totally symmetric A_1 stretching frequencies for **2** and **3** are shifted to lower wavenumbers and to stronger σ -donor properties. Structurally, the two nickel complexes differ only slightly within the measurement differences of arsenic and phosphorus. The significantly longer C1–As and C1–P bond lengths compared to **1** and [(SIDipp)PH] indicate the loss of double bond character in these compounds (E = As, P), which is consistent with the sterically demanding strong electron donating abilities of Ni(CO) $_3$ substituents by weakening the π -backbonding. These electronic properties are also reflected in a downfield shift of the protons of the E–H units in the ^1H NMR spectra in combination with an upfield shift of the carbene carbon atoms in the ^{13}C NMR spectra.

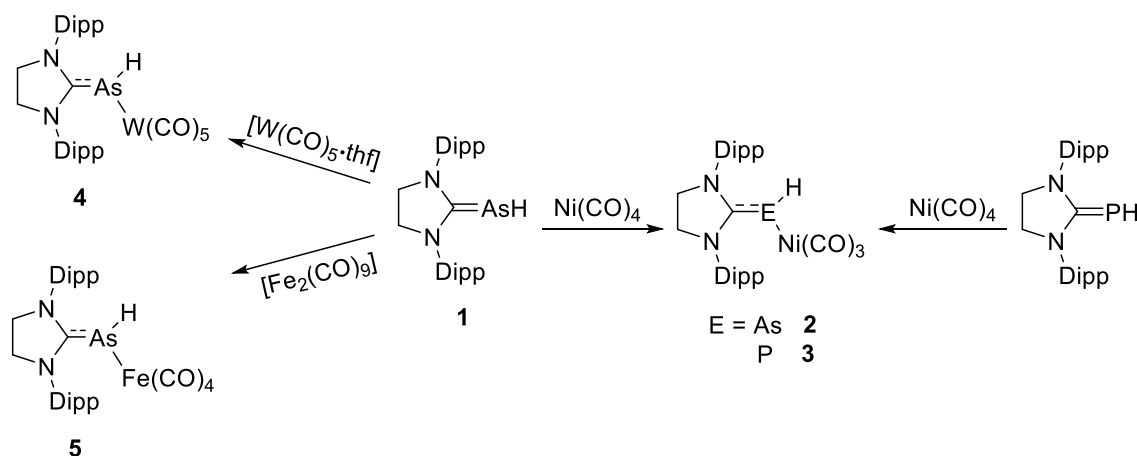


Figure 1: Synthesis of the Lewis acid-base adducts **2–5**.

A similar behavior of the structural and spectroscopic data was also observed for the *Lewis* acid-base adducts [(SIDipp)AsHW(CO)₅] **4** and [(SIDipp)AsFe(CO)₄] **5** (Figure 1). As expected, the structural comparison with the nickel complex **2** showed an increase in the As–M bond lengths and a broadening of the C1–As–M bond angles with increasing atomic radius of the transition metal. Selected structural and spectroscopic data in Table 1 provide an overview.

Table 1: Structural and spectroscopic data of [(SIDipp)AsHM(CO)_x] (M = Ni, Fe, W; x = **2**, **4**, **5**).

M =	Ni (2)	Fe (5)	W (4)
d (C1–As) / pm	192.5(1)	196.4(1)	195.1(4)
d (As–M) / pm	240.16(4)	243.31(5)	270.04(7)
∠ (C1–As–M) / °	109.21(4)	108.79(6)	112.5(1)
δ ¹³ C-NMR / ppm (CO)	199.2	201.4	217
A ₁ (CO) $\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	2044	1956	2013

Furthermore, based on the reactions described above, the *Lewis* basic compound [(SIDipp)AsH] **1** as such and its affinity to use only one of the two lone pairs to form mononuclear arsenide complexes (**2**, **4**, and **5**) was determined. The position of the A₁ stretches of the CO bands of **4** and **5** in the IR spectrum compared to similar known compounds showed that the arsinidene ligand has a higher back-donating ability than the CO ligand and is therefore a stronger σ -donor. This confirmed the TEP values of the arsenide nickel complex **2**.

Later on in this work, the potassium arsinidenide [(SIDipp)AsK] **6** was synthesized by deprotonation of **1** with the strong base benzylpotassium according to a slightly modified literature known synthesis by LEMP and BALMER. It is a red solid that is insoluble in common aromatic/aliphatic solvents and decomposes upon reaction with ethers at temperatures above –70 °C. The characterization of **6** was initially carried out using common solid-state analyzes (CHN, IR). By reaction with [18]-crown-6 at low temperatures (–76 °C) in toluene and constant handling and storage at the same temperature, the soluble crown ether complex [K([18]-crown-6)][(SIDipp)As] **6a** was received as the first time example in this compound class. This also enabled characterization by means of crystal structure analysis. The molecular structure of [K([18]-crown-6)][(SIDipp)As] **6a** is shown in Figure 2.

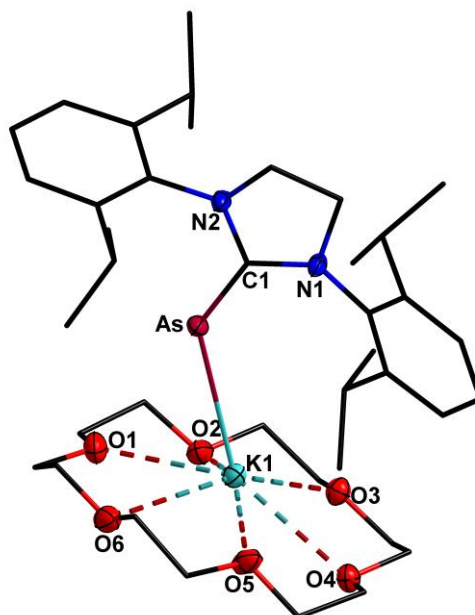


Figure 2: Crystal structure of one of the two independent molecules of **6a**.

The molecular structure of **6a** shows a slight shortening of the C1–As bond length compared to the starting compound [(SIDipp)AsH] **1**. As a result to the increase in electron density on the arsenic atom by binding to the less electronegative potassium atom and the resulting stronger π -backbonding.

The second part of this work deals with the applicability of the previously synthesized potassium arsinidene **6** as an arsenic precursor in reactions with element halides and -bis(trimethylsilyl)amides of groups 2 or 12, 14, 15 and 16, for the preparation of main-group substituted low valent arsinidenes. Furthermore, a direct structural and analytical comparison of these main-group substituted arsinidenes with the phosphinidene analogous compounds was drawn, which were either literature known or prepared within this work.

Reactions with Group 15 halides

As starting point in this chapter, the reaction behavior of **6** towards the di-*tert*-butylelement chlorides of group 15 $t\text{Bu}_2\text{ECl}$ (E = P, As, Sb, Bi) is examined. The compounds of the type (SIDipp)AsEtBu₂ **7–10** obtained in salt elimination reactions were characterized by means of ¹H, ¹³C, ³¹P NMR, IR spectroscopy, elemental analysis and crystal structure analysis and the measured values obtained were related to those of the phosphorus compounds. Analogous to the latter, identical molecular structures in the crystal as well as similar trends of the structural and analytical parameters were observed. As expected, these results show that with an increasing radius of E, the As–E bond lengths and consequently the C1–As–E bond angles also increase. Furthermore, the ¹H NMR spectra of compounds **7–10** show a minimal downfield shift of the protons of the *t*Bu₂ units and of the hydrogen atoms in the carbene backbone with increasing atomic number.

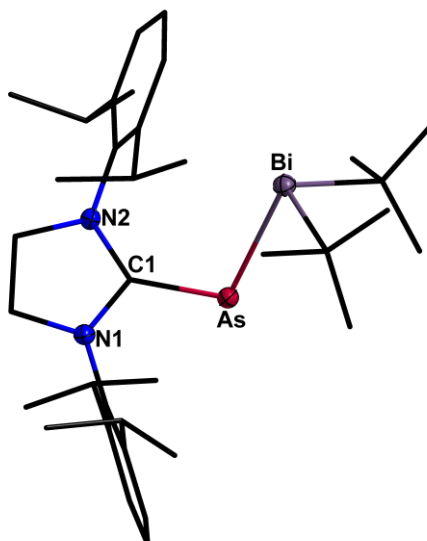


Figure 3: Molecular structure of **10** in the crystal.

The C1–As bond lengths of compounds **7–10**, identically to the C–P bonds of their phosphorus analogues are unaffected by substitution at the arsenic atom. This is in contrast to the *Lewis* acid–base adducts **2,4**, and **5**.

Reactions with Group 16 halides and bis(trimethylsilyl)amides

Reactions of [(SIDipp)AsK] **6** and [(SIDipp)PK] with the Group 16-chlorides S_2Cl_2 , Se_2Cl_2 , $SeCl_4$, and $TeCl_4$ turned out to be ineffective for reactions with potassium pnictinides because of the high residual water content of the Group 16 reactants. In addition to the product species that cannot be defined due to the lack of crystallization, renewed protonation of the arsenide or phosphinidene was observed. Subsequent comparative reactions of the potassium pnictinidenides with Group 16 bis(trimethylsilyl)amides ($Se(hmds)_2$ & $Te(hmds)_2$) led to the selenium-substituted arsenide **12**, as well as the two chalcogen-substituted phosphinidenes **11** and **13** were received. With these three compounds it was possible to expand the rare class of (organoseleno)pnictinidenides by two derivatives (**11** and **12**) and to prepare the first ionic μ -tellurium-bridged phosphinidene (**13**). The subsequent full characterization of these compounds and the comparison with literature known compounds showed that the selenium-substituted pnictinidenides (SIDipp)ESe(hmds) **11** and **12** have an identical structural configuration. The C–E–Se–N torsion angles (E = As, P) in both compounds close to 180° indicate an overlap of the π^* -orbital of the respective C–E units with the vacant p^* -orbital of Se(hmds) unit. The central motif of the cation of the ionic phosphinide compound **13** is a TeP_2K distorted diamond shape, in which the potassium ion interacts with the π -system of the Dipp substituents to saturate its coordination sphere. Two hmds units bonded via a hydrogen atom are present as the anion. The C=P double bond is not affected by the substitution with tellurium.

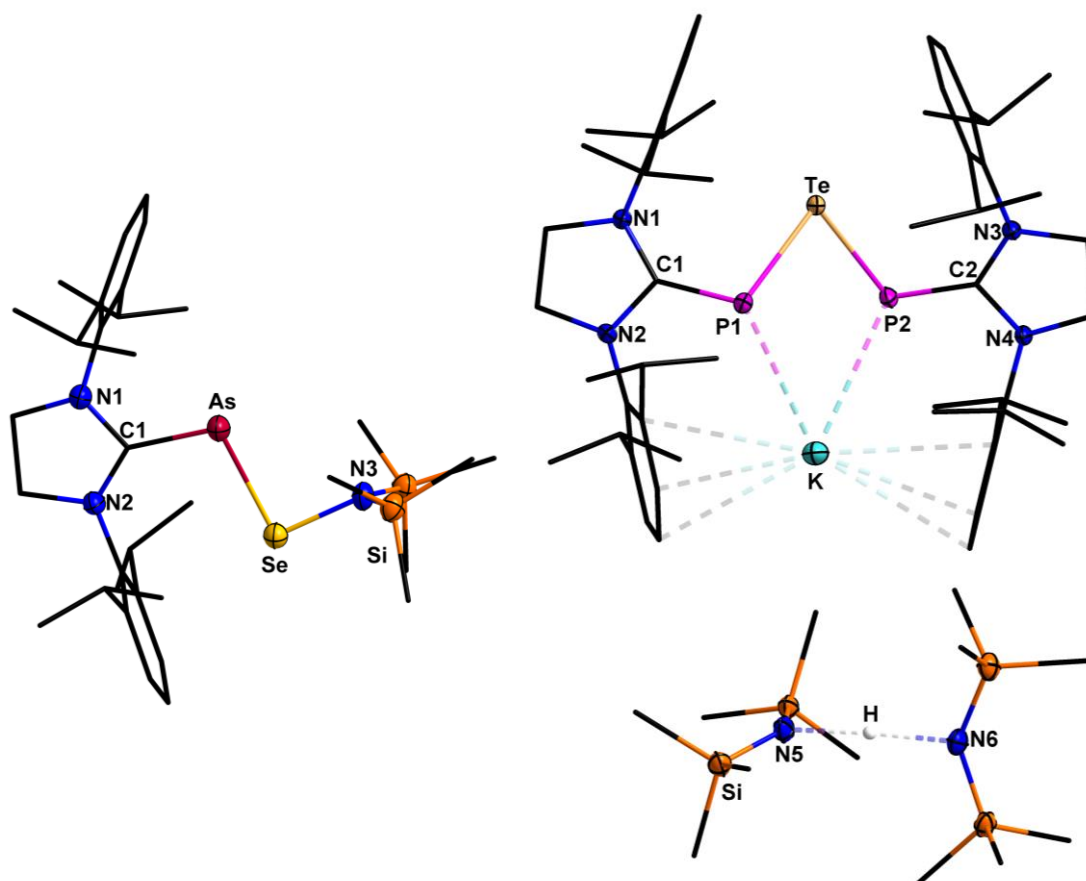


Figure 4 : Molecular structures of **12** and **13** in the crystal.

Reactions with Group 2 and Group 12 halides and bis(trimethylsilyl)amides

For the synthesis of μ -bridged arsinidenes of groups 2 and 12 and the analogous phosphinide compounds, the reaction behavior towards dichlorides of group 2 was investigated. These, identical to [(SIDipp)AsK] and [(SIDipp)PK], showed insufficient solubility in toluene and *n*-pentane, so no reactions were observed. Hence, reactions of **6** and [(SIDipp)PK] with the easily soluble group 2 bis(trimethylsilyl)amides $M(\text{hmDs})_2$ were performed. Owing to the affinity of the latter for the formation of trisamides ($[M(\text{hmDs})_3]^-$) favored by the HSAB concept, the ionic NHC-stabilized K/P or K/As clusters were synthesized instead of the μ -bridged species $[\{(\text{SIDipp})E\}_4K_5]^+[M(\text{hmDs})_3]^-$ (**14–17**, **19**, and **20**) (Figure 5). The central motif of the cation of these clusters - a distorted window. It is noticeable that reactions of **6** with $\text{Mg}(\text{hmDs})_2$ and $\text{Ba}(\text{hmDs})_2$ along with C=As bond cleavage are leading to ionic μ -potassium-bridged dicarbenes $[(\text{SIDipp})_2K]^+[M(\text{hmDs})_3]^-$, identical to the literature compounds synthesized by HILL *et al.* (**18** and **21**, Figure 5). In addition, the clusters **14–20** shown only insufficient solubility in the usual aromatic/aliphatic solvents, which is probably due to the trisamide anion. The structural and spectroscopic data of the ionic compounds **14–21** agree well with those of the analogous literature compounds. Only the phosphorus signals of **14–17** show a steadily

increasing upfield shift with increasing metal character of the alkaline earth metal in the trisamide anion.

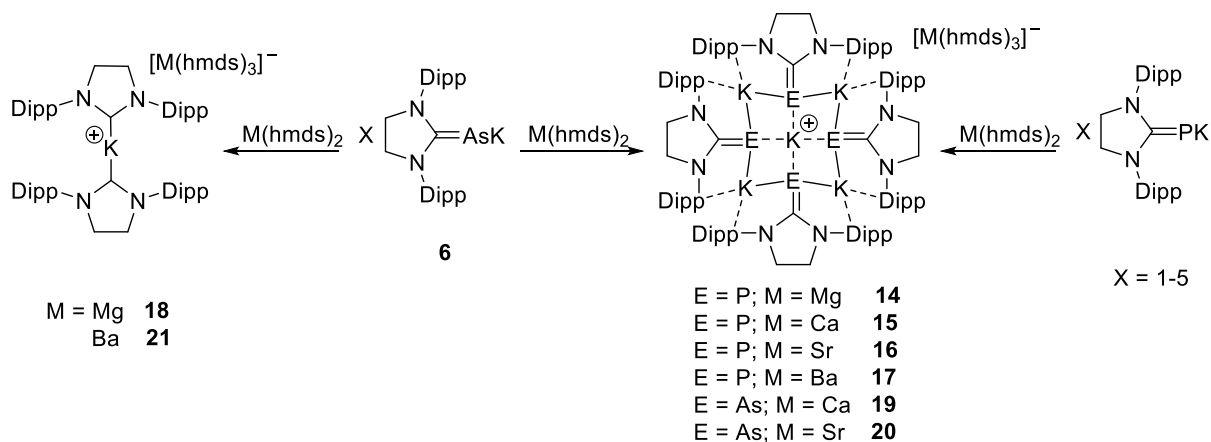


Figure 5: Synthesis for the E/K clusters (**14–17**, **19** & **20**) and the μ -potassium-bridged dicarbenes (**18** and **21**).

Based on the similar electronic properties of magnesium(II) and zinc(II), the linear zinc compounds **22** $[\{(SIDipp)As\}_2Zn]$, **23** $[\{(SIDipp)P\}_2Zn]$ and **24** are $[K_2\{(SIDipp)P\}_2Zn]^{2+} 2 [Zn(hmnds)_3]^-$ were obtained from reactions of the potassium pnictinidenides with $ZnCl_2$ and $Zn(hmnds)_2$. In the crystal, **22** and **23** show equivalent molecular structures to the mercury(II) bis(phosphinide) compounds of BISPINGHOFF *et al.* Remarkably, the μ -zinc-bridged bis(phosphinidenide) **23** shows insufficient solubility in common aromatic/aliphatic solvents, suggesting that this is caused by the presence of the trisamide anion. The structural comparison of the compounds with each other and with analogous literature known compounds revealed an identical molecular structure with linear ($\sim 180^\circ$) E–Z–E bond angles (E = As, P). The other structural values also are in good agreement with the compounds presented above and known from the literature.

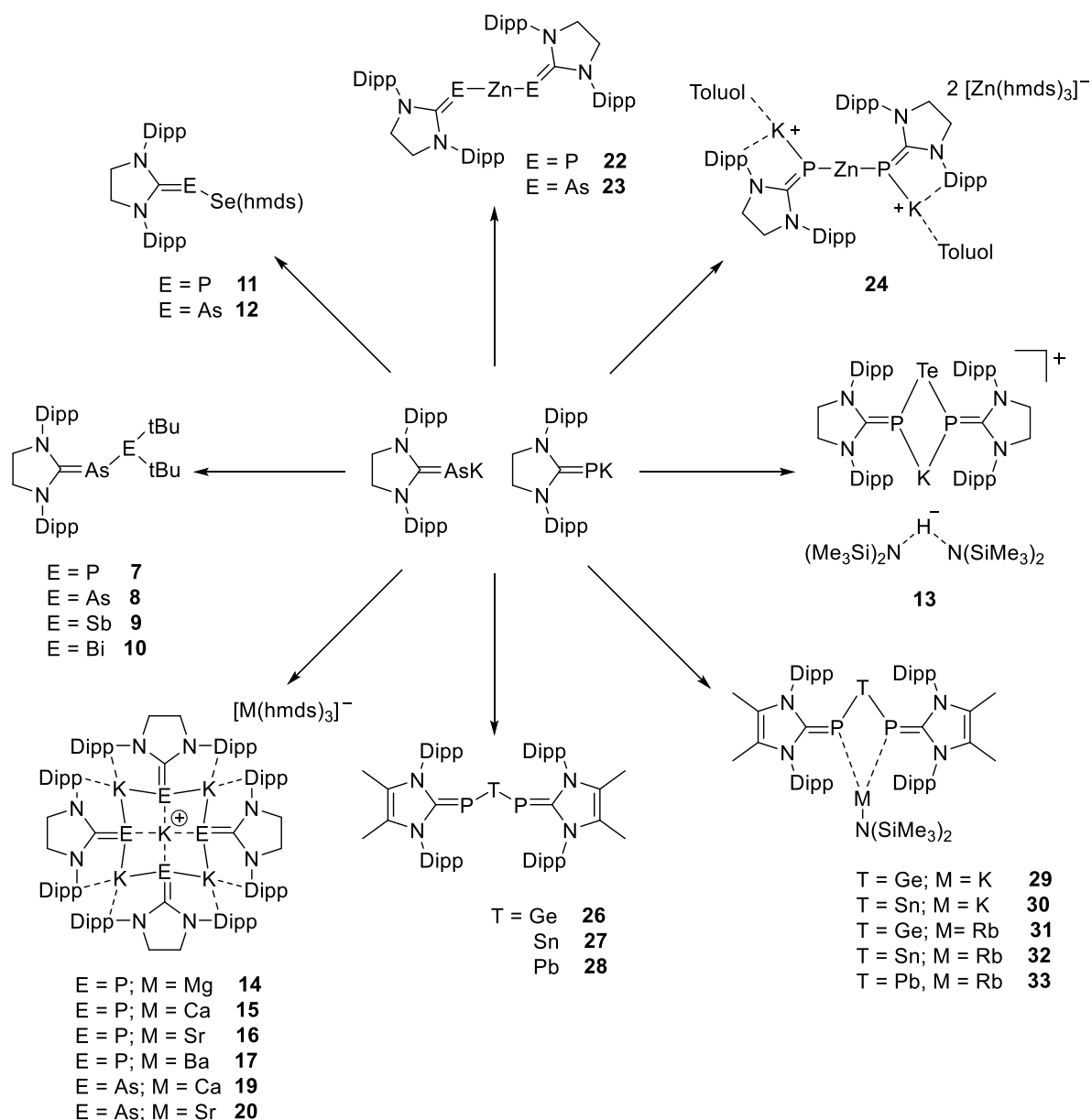


Figure 6: Overview of the main-group substituted arsinidenes and phosphinidenes presented in this work.

The last part of this work deals with the stabilization of low-valent group 14 phosphinidenide complexes of the type $[\{(\text{NHC})\text{P}\}_2\text{T}]$ ($\text{T} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) with $\text{P}-\text{T}$ and $p\pi-p\pi$ interactions by the exchange of the carbene ligand from saturated (SIDipp) to unsaturated, methylated ($^{\text{Me}2}\text{IDipp}$). Therefore, the potassium phosphinidenide $[(^{\text{Me}2}\text{IDipp})\text{PK}]$ **25a** was treated with $(\text{SiMe}_3)\text{GeCl}_2$, $(\text{SiMe}_3)\text{PbBr}_2$, SnCl_2 and $\text{Pb}(\text{hmds})_2$. The desired ($^{\text{Me}2}\text{IDipp}$)-substituted tetrylene complexes $[\{(^{\text{Me}2}\text{IDipp})\text{P}\}_2\text{T}]$ ($\text{T} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) **26–28** (Figure 7) were obtained as intense blue to green solids. When comparing the structural and analytical data of these compounds with those of the literature known compounds, almost identical bond lengths and angles as well as strongly downfield shifted phosphorus signals are observed, which indicate the presence of $\text{P}-\text{T}$ multiple bond character and $p\pi-p\pi$ interactions at the central $\text{TP}_2(\text{C}_2)$ center. This refutes the stronger stabilization of the compounds by replacing the carbene ligand. The absorption

maxima detected at high wavelengths within the UV/Vis spectra of **27** and **28** due to low excitation energies and the resulting color differences compared to the literature compounds therefore result from the enlargement of the π -system of the carbene ligand by the methyl groups and double bond in the backbone of (^{Me2}IDipp).

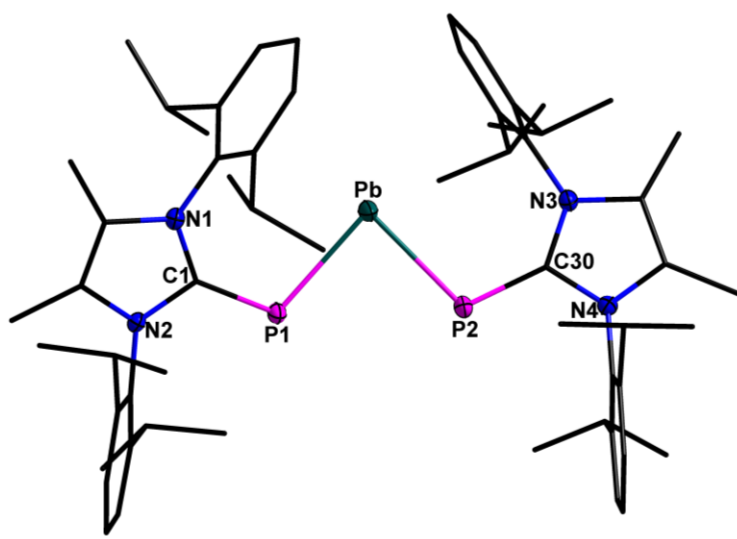


Figure 7: Molecular structure of **28** in the crystal.

In addition to compounds **26–28**, reactions of **25a** and the analogous rubidium phosphinidenide [^{Me2}IDipp)PRb] **25b** with Ge(hmds)₂, Sn(hmds)₂, and Pb(hmds)₂ gave compounds of the type [({^{Me2}IDipp)P₂A(hmds)}] (A=K,Rb) **29–33**. The structural and UV/Vis spectroscopic data of these compounds are in good agreement with those of **26–28**. Noticeable, the appearance of two phosphorus signals in the ³¹P NMR spectra of **29–33** indicate both the presence of the tetrylene-bridged species **26–28** and the K(hmds)- and Rb(hmds)-containing compounds **29–33** in solution.

Finally, the literature compounds [({SIDipp)P₂T}] (T = Ge, Sn, Pb) were compared with the analogous arsenide compounds [({SIDipp)As₂T}] with regard to their structural and analytical properties. For this purpose, the arsinidenide [(SIDipp)AsK] **6** was reacted with Sn(hmds)₂ and Pb(hmds)₂. However, this did not lead in the formation of the desired compounds, but to the formation of the compounds [K₂(SIDipp)AsK(hmds)] **34** and [(SIDipp)K(hmds)]₂ **35** with precipitation of metallic arsenic, tin and lead and C=As bond cleavage within the reaction (Figure 8). The central motif of **34** is best described as a distorted ladder-like structure in which the two molecules of the asymmetric unit are coordinated through agostic interactions of the potassium atom with the hydrogen atom of the opposite hmds unit. The structural and spectroscopic data of **33** are in good agreement with similar compounds reported in this work and in the literature.

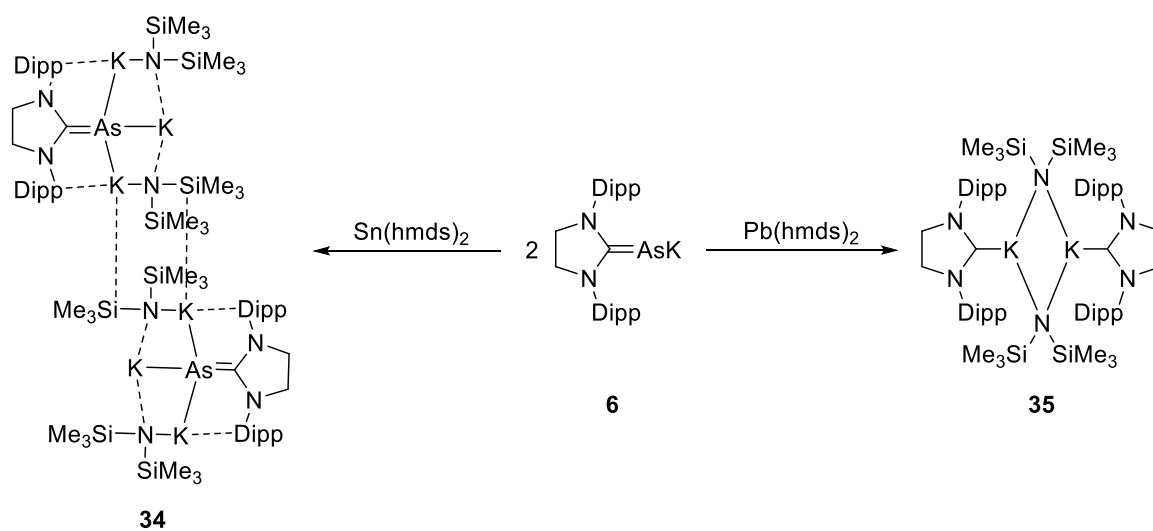


Figure 8: Synthesis for the preparation of the compounds [K₂(SIDipp)AsK(hm₃ds)] **34** and [(SIDipp)K(hm₃ds)]₂ **35**.

6 Experimenteller Teil

6.1 Arbeitstechniken und Messmethoden

6.1.1 Allgemeine Versuchsbedingungen

Die durchgeführten Synthesen wurden, aufgrund der Oxidations- und Hydrolyse-Empfindlichkeit der Substanzen, mithilfe der Schlenktechnik unter Ausschluss von Luft und Wasser durchgeführt. Alle verwendeten Glasgeräte und Apparaturen wurden vor Gebrauch im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und unter Argonatmosphäre (Reinheitgrad 5.0 der Firma PRAXAIR) gesetzt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden frisch getrocknet, destilliert und unter Argonatmosphäre gelagert.^[157] Gleiches gilt auch für das Lösungsmittel HPLC grade Toluol, welches zudem nach Destillation über Molekularsieb (3 Å) gelagert wurde.

Für die Einwaage, Lagerung und Probenvorbereitung von Feststoffen wurden Gloveboxen des Typs *Labstar* der Firma MBRAUN sowie *MEGA* der Firma GS GLOVEBOX SYSTEMTECHNIK verwendet.

Die aufgeführten Ausbeuten beziehen sich, wenn nicht anders vermerkt, auf die Menge des Produktes nach dem dreimaligen Waschen mit *n*-Pentan.

6.1.2 Analytische Methoden

Infrarotspektroskopie

Die Detektion der FT-Infrarotspektren erfolgte in einer Glovebox der Firma MBRAUN an einem *Alpha ATR-FT-IR-Spektrometer* der Firma BRUKER in einem Bereich von 500–4000 cm⁻¹ aus dem Feststoff. Die Lage der Absorptionsbanden wird in Wellenzahlen (cm⁻¹) angegeben. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm *OPUS*.^[158] Die Intensitäten der Absorptionsbanden werden durch folgende Abkürzungen beschrieben: vw (very weak), w (weak), m (medium), s (strong) sowie br (broad) für besonders breite Banden.

Elementaranalyse

Die Gehaltsbestimmung der Elemente Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H) und Stickstoff (N) in den Proben wurde von der Serviceabteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg an einem CHN(S)-Analysator *vario MICRO TUBE* der Firma ELEMENTAR durchgeführt. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

Kernresonanzspektroskopie

Die Messung der NMR-Spektren erfolgte, wenn nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur und wurde durch die Serviceabteilung der Philipps-Universität Marburg an den Geräten

Avance II 300, *Avance III HD 300*, *Avance III HD 500* und *Avance III 500* der Firma BRUKER durchgeführt. Die chemische Verschiebung δ wird in ppm angegeben und bezieht sich auf die in Tabelle 15 angegebenen chemischen Standards.^[159]

Tabelle 15: Verwendete Standards für die verschiedenen NMR-spektroskopischen Kerne.

Kern	Standard
^1H	SiMe_4 (< 1%) in CDCl_3
^{13}C	SiMe_4 (< 1%) in CDCl_3
^{29}Si	SiMe_4 (1%) in CDCl_3
^{31}P	H_3PO_4 (85%) in D_2O
^{77}Se	Me_2Se
^{125}Te	Me_2Te (90%) in C_6D_6

Die ^1H -breitbandenkoppelten ^{13}C -Spektren, ^{29}Si -Spektren und die ^1H -breitbandenkoppelten ^{31}P -Spektren sind mit dem Zusatz { ^1H } versehen. Für die Beschreibung der Signalformen und Multiplizitäten werden die im Nachfolgenden angegebenen Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), quint. (Quintett), hept. (Heptett), dec. (Decett), m (Multipllett). Die Auswertung der Spektren erfolgte mithilfe des Programms *MestReNova*.^[160]

Kristallstrukturanalyse

Die Einkristallstrukturanalyse erfolgte durch die Serviceabteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg mit Hilfe der Einkristall-Diffraktometer *D8 Quest* (Mo- $K\alpha$ -Quelle, 0.71073 Å) der Firma BRUKER und *StadiVari* (Mo- $K\alpha$ -Quelle oder Cu- $K\alpha$ -Quelle, 0.154186 Å) der Firma STOE. Ein weiterer Teil der Molekülstrukturen im Einkristall wurden von C. RITTER, T. DUNAJ und L. ERLEMEIER an einem *IPDS(2)* der Firma STOE (Mo- $K\alpha$ -Quelle, 0.71073 Å) vermessen. Verbindung **6a** wurde von R.-M. RICHTER an dem bereits genannten BRUKER *D8 Quest* vermessen. Die Proben wurden für die Messung in Öl unter Schutzgasatmosphäre auf dem Goniometerkopf angebracht. Für die Strukturlösung und -verfeinerung der Kristalldatensätze wurden die Programme *APEX3*, *X-Area 1.81* und *Olex2*, unter Anwendung des SHELXT-2015 bzw. SHELXL-2018 Softwarepakets verwendet.^[161–163] Alle Atome, bis auf die Wasserstoffatome, wurden anisotrop verfeinert und die Position der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurde idealisiert berechnet. Die an Heteroatome gebundenen Wasserstoffatome wurden frei verfeinert.

Die innerhalb dieser Arbeit dargestellten Schemata wurden mithilfe des Programms *ChemDraw Professional 17.1*^[164], die Abbildungen der Molekülstrukturen im Kristall mit dem Programm *Diamond 3.0* dargestellt.^[165] Die gezeigten Reaktionsgleichungen dienen einzig der

Veranschaulichung und entsprechen in einigen Fällen nicht der exakten Stöchiometrie. Innerhalb der Abbildungen der Molekülstrukturen im Einkristall wurde zur Übersichtlichkeit eine Mischung aus Ellipsoiddarstellung für die Heteroatome, mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, und „Sticks and Wires“ für die organischen Kohlenstoffgerüste verwendet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden ausgeblendet. An Heteroatome gebundene Wasserstoffatome wurden als Kugeln (*globe*) dargestellt.

UV/Vis Spektroskopie

UV/Vis-Spektren wurden auf einem ANALYTIKJENA SPECORD S600-212C426 Spektrophotometer in Toluol und *n*-Pentan aufgenommen. Die Messungen erfolgten mittels der Software *winASPECT.Ink* anhand eines zyklischen Standard-Messprogramms ohne Lampenseparation, über einen Wellenlängenbereich von 181.5-1020 nm mit einer Integrationszeit von 50 ms und einer Akkumulationszeit von 30 ms. Für die Auswertung der Messungen und Auftragung der Spektren in einem Graph wurde die Software *OriginPro8* verwendet.

6.1.3 Verwendete Ausgangsverbindungen

Die verwendeten Ausgangsverbindungen (SIMes)PbBr₂, (SIMes)GeCl₂, Sn(hm₂s)₂, SnCl₂, [18]Krone-6 (99.85%, der Firma BLDPharmatech Ltd.), *t*Bu₂PCl, *t*Bu₂AsCl, *t*Bu₂SbCl, *t*Bu₂BiCl, Ca(hm₂s)₂, ZnCl₂ (99%, der Firma Grüssing GmbH), [W(CO)₆] (99%, der Firma Acros Organics), [Fe₂(CO)₉] (98%, der Firma Sigma Aldrich), Ni(CO)₄ (1 mol/l in Toluol), BH₃(SMe₂) (der Firma abcr), SeCl₄ (99.5%, der Firma Alfa Aesar), TeCl₄ (99%, der Firma Acros Organics), S₂Cl₂ (98%, der Firma Merck) standen zur Verfügung.

Die folgenden Verbindungen wurden nach leicht modifizierten Literaturvorschriften synthetisiert: [Na(dioxan)_x][PCO],^[166] [Na(dioxan)_x][AsCO],^[167] (Me₂IDipp)HCl,^[150] (SIDipp)HCl,^[168] [(Me₂IDipp)PH],^[98,150] [(SIDipp)PH],^[97] [(SIDipp)PK],^[37,56] [(SIDipp)PRb],^[37,56] Ge(hm₂s)₂,^[169] Pb(hm₂s)₂,^[170] Mg(hm₂s)₂,^[144] Sr(hm₂s)₂,^[145] Ba(hm₂s)₂,^[146] Zn(hm₂s)₂,^[171] [W(CO)₅·(thf)],^[172] S₂(hm₂s)₂,^[134] Se₂Cl₂,^[173] Se(hm₂s)₂,^[135] Se₂(hm₂s)₂,^[136] Te(hm₂s)₂.^[135]

6.2 Synthese des „parent Arseniden“ [(SIDipp)AsH] und Bestimmung des TEP durch Umsetzung mit Ni(CO)₄

6.2.1 Synthese von [(SIDipp)AsH]

0.79 g (SIDipp)HCl (1.85 mmol, 1 eq) werden in 20 mL Tetrahydrofuran (THF) suspendiert und unter Rühren langsam und portionsweise 1.15 g [Na(dioxan)_x][AsCO] (2.775 mmol, 1.5 eq) bei Raumtemperatur zugegeben. Die zuvor beige Suspension verfärbt sich nach wenigen Minuten und vollständiger Zugabe von [Na(dioxan)_x][AsCO] dunkelbraun. Diese wird für 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt, anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der braun-orangefarbene Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen. Nach Filtration über Celite wird das Filtrat im Vakuum eingeeengt und bei –32 °C zur Kristallisation gelagert. Im Anschluss wird überschüssiges Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das kristalline, beige-braune Produkt **1** (0.13 g, 0.279 mmol, 15%) mit kaltem *n*-Pentan gewaschen.

Elementaranalyse:

Berechnet für C₂₇H₃₉As₁N₂: C, 69.51%, H, 8.43 %, N, 6.00%.

Gefunden für C₂₇H₃₉As₁N₂: C, 69.34%, H, 8.09%, N, 6.15%.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = 1.23 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 12 H, CH(CH₃)₂), 1.52 (s, 1 H, AsH), 1.54 (s (br), 12 H, CH(CH₃)₂), 3.25 (hept., ³J_{HH} = 7.5 Hz, 4 H, CH(CH₃)₂), 3.45 (s (br), 4 H, NCH₂CH₂N), 7.13 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 4 H, dipp-CH, meta), 7.21–7.25 (m, 2 H, dipp-CH, para).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = 25.1 (s, CH(CH₃)₂), 29.1 (s, CH(CH₃)₂), 51.8 (s, NCH₂CH₂N), 125 (s, CH_{arom.} meta), 128.4 (s, C_{arom.} ortho), 129.6 (s, C_{ipso}), 148.4 (s, CH_{arom.} para), 203.2 (s, NCN).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3065 (vw), 3028 (vw), 2959 (m), 2924 (w), 2865 (m), **2102** (m, **AsH**), 1667 (vw), 1661 (vw), 1634 (w), 1586 (vw), 1454 (m), 1422 (m), 1383 (m), 1361 (m), 1326 (m), 1269 (s), 1183 (m), 1103 (w), 1052 (m), 979 (vw), 936 (m), 898 (vw), 874 (vw), 799 (s), 753 (s), 705 (w), 617 (w), 569 (vw), 549 (m), 524 (vw), 450 (m), 416 (w).

6.2.2 Synthese von [(SIDipp)AsHNi(CO)₃]

93 mg [(SIDipp)AsH] (0.2 mmol, 1 eq) werden langsam bei –70 °C zu einer Lösung von 2 mL Ni(CO)₄ (0.1 M in Toluol) in 8 mL Toluol gegeben und über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur aufgetaut. Die braune Suspension wird, nach Zentrifugation und abtrennen der Lösung, im Vakuum eingeeengt und bei –32 °C zur Kristallisation gelagert. Nach dem Waschen mit kaltem *n*-Pentan werden 35 mg des Produkts **2** (0.057 mmol, 28%) in Form farbloser Blöcke erhalten.

Elementaranalyse:

Berechnet für $C_{30}H_{39}As_1N_2Ni_1O_3$: C, 59.04%, H, 6.45%, N, 4.60%.

Gefunden für $C_{30}H_{39}As_1N_2Ni_1O_3$: C, 60.46%, H, 6.66%; N, 4.80%.

1H -NMR (300.2 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 1.11 (d, $^3J_{HH} = 6.90$ Hz, 3 H, $CH(CH_3)_2$), 1.15 (d, $^3J_{HH} = 6.90$ Hz, 6 H, $CH(CH_3)_2$), 1.23 (d, $^3J_{HH} = 6.90$ Hz, 3 H, $CH(CH_3)_2$), 1.43 (d, $^3J_{HH} = 6.80$ Hz, 6 H, $CH(CH_3)_2$), 1.53 (d, $^3J_{HH} = 6.60$ Hz, 6 H, $CH(CH_3)_2$), 1.63 (s, 1 H, *AsH*), 3.22 (hept., $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 4 H, $CH(CH_3)_2$), 3.46 (m, 4 H, NCH_2CH_2N), 7.13–7.15 (m, 4 H, dipp-*CH*, meta), 7.21–7.28 (m, 2 H, dipp-*CH*, para).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 23.8 (s, $CH(CH_3)_2$), 24.0 (s, $CH(CH_3)_2$), 25.1 (s, $CH(CH_3)_2$), 26.0 (s, $CH(CH_3)_2$), 26.1 (s, $CH(CH_3)_2$), 28.7 (s, $CH(CH_3)_2$), 29.1 (d, $CH(CH_3)_2$), 53.0 (s, NCH_2CH_2N), 53.3 (s, NCH_2CH_2N), 124.8 (s, $CH_{arom. meta}$), 125.0 (s, $CH_{arom. para}$), 125.3 (s, $CH_{arom. para}$), 129.5 (s, $CH_{arom. meta}$), 138.3 (s, C_{ipso}), 147.2 (s $C_{arom. ortho}$), 197.8 (s, NCN) 199.2 (s, $Ni(CO)_3$).

IR (ATR) $\tilde{\nu}(cm^{-1}) = 3068$ (vw), 2963 (m), 2927 (w), 2868 (w), **2097** (w, *AsH*), **2044** (s, $A_1 C=O, sym$), **1971** (s, $E C=O, asym$), **1948** (s, $E C=O, asym$), 1635 (w), 1588 (w), 1479 (m), 1454 (m), 1421 (m), 1406 (m), 1382 (m), 1364 (m), 1323 (m), 1270 (s), 1242 (m), 1180 (w), 1105 (w), 1056 (w), 1019 (w), 952 (vw), 934 (w), 902 (vw), 840 (m), 799 (m), 753 (w), 730 (w), 708 (w), 632 (w), 619 (w), 602 (w), 577 (w), 548 (w), 520 (w), 492 (w), 450 (s), 424 (m).

6.2.3 Synthese von [(SIDipp)PHNi(CO)₃]

85 mg [(SIDipp)PH] (0.2 mmol, 1 eq) werden langsam bei -70 °C zu einer Lösung von 2 mL $Ni(CO)_4$ (0.1 M in Toluol) in 10 mL Toluol gegeben und über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur aufgetaut. Die braune Suspension wird, nach Zentrifugation und abtrennen der Lösung, im Vakuum eingeeengt und bei -32 °C zur Kristallisation gelagert. Nach dem Waschen mit kaltem *n*-Pentan werden 28 mg des Produkts **3** (0.050 mmol, 25%) in Form farbloser Blöcke erhalten.

Elementaranalyse:

Berechnet für $C_{30}H_{39}N_2Ni_1O_3P_1$: C, 63.74%, H, 6.95%, N, 4.96%.

Gefunden für $C_{30}H_{39}N_2Ni_1O_3P_1$: C, 62.85%, H, 6.83%, N, 4.94%.

1H -NMR (300.2 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 1.13 (d, $^3J_{HH} = 6.50$ Hz, 9 H, $CH(CH_3)_2$), 1.24 (d, $^3J_{HH} = 6.40$ Hz, 2 H, $CH(CH_3)_2$), 1.51 (d, $^3J_{HH} = 6.20$ Hz, 12 H, $CH(CH_3)_2$), 2.28 (d, $^3J_{P-H} = 218.2$ Hz, 1 H, *PH*), 3.22 (m, 4 H, $CH(CH_3)_2$), 3.42 (s, 4 H, NCH_2CH_2N), 7.09–7.11 (m, 4 H, dipp-*CH*, meta), 7.21–7.24 (m, 2 H, dipp-*CH*, para).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 24.1 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.8 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.8 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.0 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 52.6 (s, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 125.4 (s, $\text{CH}_{\text{arom. meta}}$), 130.3 (s, $\text{CH}_{\text{arom. para}}$), 134.6 (s, C_{ipso}), 147.4 (s $\text{C}_{\text{arom. ortho}}$), 197.6 (s, NCN) 197.7 (s, $\text{Ni}(\text{CO})_3$).

^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = -124 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.3 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = -124 (d, $^1J_{\text{P-H}} = 218.2$ Hz, PH).

IR (ATR) $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ = 3066 (vw), 2964 (w), 2927 (w), 2869 (w), **2313** (w, PH), **2048** (s, $\text{A}_1 \text{C}=\text{O}$, sym) **1977** (s, $\text{E C}=\text{O}$, asym), **1966** (s, $\text{E C}=\text{O}$, asym), **1950** (s, $\text{E C}=\text{O}$, asym), 1635 (w), 1589 (w), 1479 (m), 1453 (m), 1435 (m), 1397 (m), 1363 (m), 1341 (m), 1322 (s), 1291 (s), 1273 (m), 1180 (m), 1149 (m), 1107(m), 1051 (m), 1024 (m), 952 (m), 935 (w), 921 (w), 902 (w), 798 (s), 752 (s), 731 (w), 707 (w), 623 (w), 590 (w), 577 (w), 564 (w), 545 (s), 487 (s), 446 (s), 430 (s).

6.3 Umsetzung des NHC-stabilisierten Arseniden $[(\text{SIDipp})\text{AsH}]$ mit Lewis-sauren Verbindungen

6.3.1 Synthese von $[(\text{SIDipp})\text{AsHW}(\text{CO})_5]$

65 mg $[(\text{SIDipp})\text{AsH}]$ (0.14 mmol, 1 eq) werden bei 0 °C in 10 mL einer Lösung von 0.014 M $[\text{W}(\text{CO})_5]$ in Tetrahydrofuran (THF) gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die braun-gelbe Lösung wird zentrifugiert, im Vakuum eingeeengt und bei -32 °C zur Kristallisation gelagert. Nach dem Waschen mit kaltem *n*-Pentan werden 35 mg (0.044 mmol, 31%) von **4** in Form farbloser Plättchen erhalten.

Elementaranalyse:

Berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{As}_1\text{N}_2\text{O}_5\text{W}_1$: C, 48.63%, H, 4.97%, N, 3.54%.

Gefunden für $\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{As}_1\text{N}_2\text{O}_5\text{W}_1$: C, 49.84%, H, 5.50%, N, 3.44%.

^1H -NMR (300.2 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 1.03 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.48 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.13 (hept., $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 4 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.4 (s, 4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.05–7.08 (m, 4 H, dipp- CH , meta), 7.19–7.22 (m, 2 H, dipp- CH , para).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 23.7 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.8 (s, CH_2 von THF), 26.4 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.1 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 53.3 (s, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 67.8 (s, CH_2 von THF), 125.7 (s, $\text{CH}_{\text{arom. meta}}$), 130.8 (s, $\text{CH}_{\text{arom. para}}$), 134.1 (s, C_{ipso}), 146.6 (s $\text{C}_{\text{arom. ortho}}$), 200.8 (s, NCN), 201.4 (s, $\text{W}(\text{CO})_5$).

IR (ATR) $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3064$ (vw), 2964 (w), 2928 (w), 2867 (w), **2107** (vw, **AsH**), **2052** (w, **A₁ C=O**, sym), 1956 (w), **1903** (s, **E C=O**, asym), **1867** (s, **E C=O**, asym), 1635 (w), 1588 (w), 1485 (m), 1456 (m), 1415 (w), 1384 (w), 1364 (w), 1323 (w), 1280 (m), 1260 (w), 1195 (w), 1177 (w), 1150 (w), 1105 (w), 1059 (w), 991 (w), 932 (w), 906 (w), 804 (w), 758 (w), 709 (w), 621 (w), 595 (w), 576 (w), 548 (w), 524 (w), 486 (w), 456 (w), 439 (w), 420 (w).

6.3.2 Synthese von [(SIDipp)AsHFe(CO)₄]

Eine Mischung aus 66 mg [Fe₂CO₉] (0.182 mmol, 1 eq.) in 10 mL Toluol wird auf 0 °C abgekühlt, mit 85 mg [(SIDipp)AsH] (0.182 mmol, 1 eq) versetzt und über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach Zentrifugation wird die orangefarbene Lösung abgetrennt, diese im Vakuum eingengt und bei –32 °C zur Kristallisation gelagert. Nach dem Waschen mit kaltem *n*-Pentan werden 20 mg (0.0315 mmol, 17%) des Produkts **5** in Form gelber Blöcke erhalten.

Elementaranalyse:

Berechnet für C₃₁H₃₉As₁Fe₁N₂O₄: C, 58.69%, H, 6.20%, N, 4.42%.

Gefunden für C₃₁H₃₉As₁Fe₁N₂O₄: C, 58.68%, H, 6.16%, N, 4.52%.

¹H-NMR (300.2 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = 1.05 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12 H, CH(CH₃)₂), 1.50 (d, ³J_{HH} = 5.8 Hz, 12 H, CH(CH₃)₂), 3.30 (m, 8 H, CH(CH₃)₂ & NCH₂CH₂N), 7.06 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 4 H, dipp-CH, meta), 7.20 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2 H, dipp-CH, para).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = 23.9 (s, CH(CH₃)₂), 26.1 (s, CH(CH₃)₂), 29.0 (s, CH(CH₃)₂), 53.3 (s, NCH₂CH₂N), 100.4 (s, C_{ipso}), 127.5 (s, CH_{arom.} meta), 131.2 (s, CH_{arom.} ortho), 133.6 (s, C_{arom.} para), 217.0 (s, Fe(CO)₄). Nicht zu beobachten: NCN.

IR (ATR) $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3068$ (vw), 2698 (w), 2927 (w), 2869 (w), **2108** (w, **AsH**), **2013** (m, **A₁ C=O**, sym), **1932** (s, **E C=O**, asym), **1896** (s, **E C=O**, asym), 1631 (w), 1590 (w), 1488 (m), 1458 (m), 1417 (w), 1385 (w), 1365 (w), 1323 (w), 1290 (w), 1275 (m), 1264 (w), 1182 (w), 1151 (w), 1104 (w), 1050 (w), 1018 (w), 986 (w), 957 (w), 934 (w), 882 (w), 803 (m), 756 (m), 731 (w), 708 (w), 624 (s), 592 (m), 567 (w), 545 (w), 525 (w), 505 (w), 480 (w), 454 (w), 438 (w).

6.4 Synthese des NHC-stabilisierten Kalium-Arsenidenid [(SIDipp)AsK]

6.4.1 Synthese von [(SIDipp)AsK]

0.502 g (3.858 mmol, 1.2 eq) Benzylkalium werden langsam zu einer Suspension aus 1.5 g [(SIDipp)AsH] (3.215 mmol, 1 eq.) in 20 mL Toluol bei –78 °C gegeben und über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach Bildung einer dunkelroten Lösung bei etwa –15 °C, fällt nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur ein roter Niederschlag aus,

welcher filtriert und mit 5 mL *n*-Pentan gewaschen wird. Nach trocknen im Vakuum können 1.01 g von SIDipp(AsK) **6** (2.001 mmol, 62%) als roter, unlöslicher Feststoff erhalten werden.

Elementaranalyse:

Berechnet für $C_{27}H_{38}As_1K_1N_2$: C, 64.26%, H, 7.59%, N, 5.55%.

Gefunden für $C_{27}H_{38}As_1K_1N_2$: C, 63.85%, H, 7.182%, N, 5.33%.

IR (ATR) $\tilde{\nu}(cm^{-1}) = 3065$ (vw), 2954 (m), 2922 (w), 2858 (w), 1583 (w), 1493 (vw), 1467 (m), 1450 (m), 1379 (w), 1361 (m), 1328 (w), 1276 (w), 1251 (w), 1222 (s), 1179 (s), 1146 (w), 1104 (w), 1091 (w), 1055 (w), 967 (w), 934 (w), 901 (w), 799 (s), 755 (m), 728 (w), 694 (w), 619 (w), 549 (m), 492 (w), 460 (m), 427 (w), 413 (w).

6.4.2 Synthese von [K([18]Krone-6)][(SIDipp)As]

Zu einer Suspension aus 37 mg [18]Krone-6 (0.139 mmol, 1 eq) in 10 mL Toluol werden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam 70 mg [(SIDipp)AsK] (0.139 mmol, 1 eq) zugegeben. Die rote Suspension wird für 2 Stunden bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, anschließend in Flüssigstickstoff eingefroren und mit *n*-Pentan zur Kristallisation überschichtet. Nach langsamen auftauen auf $-76\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Lagerung bei gleicher Temperatur, können nach mehreren Tagen 15 mg (0.019 mmol, 13%) **6a** in Form dunkelroter Blöcke erhalten werden.

IR (ATR) $\tilde{\nu}(cm^{-1}) = 3057$ (vw), 3021 (vw), 2954 (w), 2887 (m), 2861 (m), 2743 (w), 1601 (vw), 1580 (vw), 1465 (w), 1451 (w), 1350 (m), 1272 (w), 1248 (m), 1219 (m), 1170 (m), 1103 (s), 1058 (s), 1010 (m), 959 (m), 904 (w), 836 (m), 793 (m), 750 (m), 730 (m), 693 (w), 657 (w), 634 (w), 619 (w), 583 (w), 551 (w), 530 (w), 487 (w), 455 (w), 435 (w), 417 (w), 406 (w).

Aufgrund der extrem hohen Empfindlichkeit und der schnellen Zersetzung der Kristalle in Lösung bei Temperaturen über $-76\text{ }^{\circ}\text{C}$ sowie im Festkörper bei Raumtemperatur (\emptyset 2 Tage), war bisher eine Charakterisierung werde mittels Elementaranalyse noch NMR-Spektroskopie möglich.

6.5 Umsetzungen von [(SIDipp)AsK] mit Organo-Gruppe 15 Verbindungen (*t*Bu₂ECl; E = P, As, Sb, Bi)

6.5.1 Synthes von (SIDipp)AsP*t*Bu₂

Zu einer Lösung aus 29 mg *t*Bu₂PCl (0.158 mmol, 1 eq) in 10 mL Toluol werden bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 80 mg [(SIDipp)AsK] (0.158 mmol, 1 eq) gegeben und über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur aufgetaut. Die zuvor orange-rote Suspension verfärbt sich während des Auftauvorgangs gelb. Die Lösung wird zentrifugiert, abgetrennt und im Vakuum eingeeengt. Nach Lagerung bei $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Kristallisation und waschen mit kaltem *n*-Pentan, werden 22 mg (0.036 mmol, 23%) von **7** in Form gelber Blöcke erhalten.

Elementaranalyse:

Gefunden für $C_{35}H_{56}As_1N_2P_1$: C, 68.83%, H, 9.24%, N, 4.59%.

Berechnet für $C_{35}H_{56}As_1N_2P_1$: C, 69.20%, H, 9.04%, N, 4.64%.

1H -NMR (300.2 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 1.17 (d, $^3J_{HH} = 6.98$ Hz, 12 H, $CH(CH_3)_2$), 1.20 (d, $^3J_{P-H} = 10.67$ Hz, 18 H, $P(C(CH_3)_3)_2$), 1.57 (d, $^3J_{HH} = 6.75$ Hz, 12 H, $CH(CH_3)_2$), 3.40 (m, 4 H, $CH(CH_3)_2$), 3.47 (s, 4 H, NCH_2CH_2N), 7.11–7.14 (m, 4 H, dipp- CH , meta), 7.20–7.25 (m, 2 H, dipp- CH , para).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 24.0 (s, $CH(CH_3)_2$), 26.1 (s, $CH(CH_3)_2$), 29.1 (s, $CH(CH_3)_2$), 31.9 (s, $P(C(CH_3)_3)_2$), 32.4 (s, $P(C(CH_3)_3)_2$), 53.4 (s, NCH_2CH_2N), 124.7 (s, $CH_{arom. para}$), 129.1 (s, $CH_{arom. meta}$), 147.8 (s, $C_{arom. ortho}$), 199.6 (s, NCN). Nicht zu beobachten: C_{ipso} .

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 33.2 (dec, $^3J_{P-H} = 10.7$ Hz, $P(C(CH_3)_3)_2$).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121.5 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 32.7 (s).

IR (ATR) $\tilde{\nu}(cm^{-1})$ = 3063 (vw), 3027 (vw), 2961 (m), 2926 (m), 2883 (w), 2863 (m), 1615 (w), 1583 (w), 1495 (w), 1464 (m), 1444 (m), 1394 (m), 1378 (m), 1358 (m), 1323 (w), 1301 (m), 1274 (s), 1251 (w), 1204 (m), 1174 (w), 1104 (w), 1055 (w), 1031 (w), 1015 (w), 985 (w), 932 (w), 901 (w), 847 (w), 803 (s), 758 (m), 732 (s), 695 (m), 621 (w), 601 (w), 582 (w), 551 (m), 460 (m), 433 (w), 414 (w).

6.5.2 Synthese von (SIDipp)AsAsfBu₂

76 mg [(SIDipp)AsK] (0.151 mmol, 1 eq) werden bei -70 °C zu einer Lösung aus 34 mg tBu_2AsCl (0.151 mmol, 1 eq) in 10 mL Toluol gegeben. Das rote Reaktionsgemisch wird unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach Zentrifugation und abtrennen der gelb-orangefarbene Lösung, wird diese im Vakuum eingeengt und bei -32 °C zur Kristallisation gelagert. Nach dem Waschen mit kaltem *n*-Pentan können 19 mg (0.029 mmol, 19%) des Produkts **8** in Form gelber Blöcke erhalten werden.

Elementaranalyse:

Berechnet für $C_{35}H_{56}As_2N_2$: C, 64.21%, H, 8.62%, N, 4.28%.

Gefunden für $C_{35}H_{56}As_2N_2$: C, 64.04%, H, 8.47%, N, 4.43%.

1H -NMR (300.2 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 1.17 (d, $^3J_{HH} = 6.89$ Hz, 12 H, $CH(CH_3)_2$), 1.26 (s, 18 H, $As(C(CH_3)_3)_2$), 1.57 (d, $^3J_{HH} = 6.76$ Hz, 12 H, $CH(CH_3)_2$), 3.40 (m, 4 H, $CH(CH_3)_2$), 3.49 (s, 4 H, NCH_2CH_2N), 7.11–7.14 (m, 4 H, dipp- CH , meta), 7.20–7.25 (m, 2 H, dipp- CH , para).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 24.0 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.1 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.1 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.9 (s, $\text{As}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 32.4 (s, $\text{As}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 53.4 (s, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 124.7 (s, $\text{CH}_{\text{arom. para}}$), 129.1 (s, $\text{CH}_{\text{arom. meta}}$), 147.8 (s, $\text{C}_{\text{arom. ortho}}$), 199.6 (s, NCN). Nicht zu beobachten: C_{ipso} .

IR (ATR) $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ = 3064 (vw), 3025 (vw), 2959 (m), 2625 (m), 2866 (m), 2843 (m), 1678 (w), 1587 (w), 1458 (m), 1399 (m), 1379 (m), 1358 (m), 1325 (w), 1301 (w), 1259 (s), 1205 (w), 1160 (m), 1106 (w), 1051 (m), 1031 (w), 933 (w), 899 (w), 882 (w), 795 (s), 751 (m), 728 (w), 695 (w), 619 (w), 569 (w), 619 (w), 569 (w), 547 (m), 532 (w), 457 (m), 417 (w).

6.5.3 Synthese von (SIDipp)AsSb tBu_2

85 mg [(SIDipp)AsK] (0.168 mmol, 1 eq) werden zu einer Lösung aus 46 mg tBu_2SbCl (0.168 mmol, 1 eq) bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ gegeben und über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach Zentrifugation und abtrennen der orangefarbenen Lösung, wird diese im Vakuum eingengt und bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$ zur Kristallisation gelagert. Nach dem Waschen mit kaltem *n*-Pentan werden 21 mg (0.032 mmol, 19%) von **9** in Form gelber Blöcke erhalten.

Elementaranalyse:

Berechnet für $\text{C}_{35}\text{H}_{56}\text{As}_1\text{N}_2\text{Sb}_1$: C, 59.92%, H, 8.05%, N, 3.99%.

Gefunden für $\text{C}_{35}\text{H}_{56}\text{As}_1\text{N}_2\text{Sb}_1$: C, 59.65%, H, 7.94%, N, 4.15%.

^1H -NMR (300.2 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 1.17 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.89\text{ Hz}$, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.36 (s, 18 H, $\text{Sb}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 1.57 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.77\text{ Hz}$, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.36 (hept, $^3J_{\text{HH}} = 6.84\text{ Hz}$, 4 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.52 (s, 4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.11–7.14 (m, 4 H, dipp-CH, meta), 7.21–7.26 (m, 2 H, dipp-CH, para).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 24.2 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.4 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.0 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.1 (s, $\text{Sb}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 32.9 (s, $\text{Sb}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 53.3 (s, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 125.0 (s, $\text{CH}_{\text{arom. para}}$), 129.3 (s, $\text{CH}_{\text{arom. meta}}$), 147.8 (s, $\text{C}_{\text{arom. ortho}}$). Nicht zu beobachten: C_{ipso} , NCN .

IR (ATR) $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ = 3066 (vw), 3023 (vw), 2959 (m), 2926 (m), 2864 (m), 2832 (m), 2692 (w), 1587 (w), 1452 (m), 1402 (m), 1380 (m), 1358 (m), 1337 (w), 1324 (w), 1307 (s), 1258 (s), 1246 (w), 1181 (m), 1147 (w), 1107 (m), 1051 (w), 1013 (w), 986 (w), 952 (m), 932 (w), 898 (w), 881 (s), 793 (m), 750 (w), 727 (w), 696 (w), 619 (w), 587 (w), 570 (w), 545 (m), 499 (w), 456 (m), 420 (w).

6.5.4 Synthese von (SIDipp)AsBi*t*Bu₂

Zu einer Lösung aus 46 mg *t*Bu₂BiCl (0.159 mmol, 1 eq) in 10 mL Toluol werden bei –70 °C 80 mg [(SIDipp)AsK] (0.159 mmol, 1 eq) gegeben und über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur aufgetaut. Die orangefarbene Lösung wird zentrifugiert, abgetrennt und im Vakuum eingeeengt. Nach Lagerung bei –32 °C zur Kristallisation und waschen mit kaltem *n*-Pentan, werden 23 g (0.029 mmol, 18%) **10** in Form orangefarbener Blöcke erhalten.

Elementaranalyse:

Berechnet für C₃₅H₅₆As₁N₂Bi₁: C, 53.30%, H, 7.16%, N, 3.55%.

Gefunden für C₃₅H₅₆As₁N₂Bi₁: C, 53.47%, H, 7.01%, N, 3.76%.

¹H-NMR (300.2 MHz, C₆D₆) δ(ppm) = 1.17 (d, ³J_{HH} = 6.90 Hz, 12 H, CH(CH₃)₂), 1.55 (d, ³J_{HH} = 6.78 Hz, 12 H, CH(CH₃)₂), 1.91 (s, 18 H, Bi(C(CH₃)₃)₂), 3.36 (hept, ³J_{HH} = 6.76 Hz, 4 H, CH(CH₃)₂), 3.56 (s, 4 H, NCH₂CH₂N), 7.10–7.13 (m, 4 H, dipp-CH, meta), 7.19–7.24 (m, 2 H, dipp-CH, para).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆) δ(ppm) = 24.5 (s, CH(CH₃)₂), 25.9 (s, CH(CH₃)₂), 29.2 (s, CH(CH₃)₂), 34.0 (s, Bi(C(CH₃)₃)₂), 53.1 (s, NCH₂CH₂N), 125.1 (s, CH_{arom.} para), 129.3 (s, CH_{arom.} meta), 137.9 (s, C_{ipso}), 148.1 (s, C_{arom.} ortho), 198.1 (s, NCN).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3065 (vw), 3024 (vw), 2959 (m), 2624 (m), 2864 (m), 2822 (s), 2698 (w), 1587 (w), 1451 (m), 1399 (m), 1380 (m), 1358 (m), 1337 (w), 1324 (w), 1307 (w), 1257 (s), 1234 (s), 1161 (w), 1136 (s), 1106 (w), 1051 (m), 1011 (m), 932 (m), 899 (w), 881 (w), 840 (w), 794 (m), 751 (m), 727 (w), 693 (w), 619 (w), 587 (w), 566 (w), 545 (m), 456 (m), 422 (w).

6.6 Umsetzungen von [(SIDipp)AsK] und [(SIDipp)PK] mit Gruppe 16 Elementchloriden und -amiden

6.6.1 Synthese von (SIDipp)PSe(hmds)

120 mg [(SIDipp)PK] (0.261 mmol, 1 eq) werdem bei –70 °C zu einer Lösung aus 104 mg Se(hmds)₂ (0.261 mmol, 1 eq) in 10 mL Toluol gegeben. Das orange-rote Reaktionsgemisch wird unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach Zentrifugation und abtrennen der dunkelorangefarbene Lösung, wird diese im Vakuum eingeeengt und bei –32 °C zur Kristallisation gelagert. Nach dem Waschen mit kaltem *n*-Pentan können 20 mg (0.031 mmol, 12%) von **11** in Form orange-gelber Blöcke erhalten werden.

Das identische Produkt (SIDipp)PSe(hmds) (**11**) wird ebenfalls bei einer Reaktion von 2:1 Äquivalenten [(SIDipp)PK] zu Se(hmds)₂ erhalten.

Elementaranalyse:

Berechnet für $C_{36}H_{55}N_3P_1Se_1Si_2$: C, 59.97%, H, 8.54%, N, 6.36%.

Gefunden für $C_{36}H_{55}N_3P_1Se_1Si_2$: C, 59.52%, H, 9.03%, N, 5.83%.

1H -NMR (300 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = (300.2 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = 0.1 (s, 4 H, $Si(CH_3)_3$ HHMDS), 0.14 (s, 14 H, $Si(CH_3)_3$ HHMDS), 0.26 (s, 18 H, $Si(CH_3)_3$), 0.32 (s, 18 H, $Si(CH_3)_3$ Se(hm ds) $_2$), 1.21 (m, 12 H, $CH(CH_3)_2$), 1.59 (d, $^3J_{HH}$ = 6.30 Hz, 6 H, $CH(CH_3)_2$), 1.69 (d, $^3J_{HH}$ = 6.60 Hz, 6 H, $CH(CH_3)_2$), 3.33–3.39 (m, 4H, $CH(CH_3)_2$), 3.44 (s, 4 H, NCH_2CH_2N), 7.05–7.14 (m, 6 H, dipp- CH , meta & dipp- CH , para).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = 3.0 (s, $Si(CH_3)_3$), 4.1 (s, $Si(CH_3)_3$), 24.1 (s, $CH(CH_3)_2$), 25.5 (s, $CH(CH_3)_2$), 25.9 (s, $CH(CH_3)_2$), 29.4 (s, $CH(CH_3)_2$), 52.4 (s, NCH_2CH_2N), 124.7 (d, $CH_{arom.}$ meta), 127.9 (s, $CH_{arom.}$ para), 137.6 (s, $C_{arom.}$ ortho), 149.8 (s, C_{ipso}), 183.5 (s, NCN).

^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 21.4 (s).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (101.3 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 21.4 (s).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (99.4 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = 10.0 (s), 11.8 (s).

^{77}Se -NMR (95.4 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = von –500 ppm bis +1500 ppm kein Signal zu beobachten.

IR (ATR) $\tilde{\nu}(cm^{-1})$ = 2936 (m), 2888 (w), 2868 (w), 1595 (vw), 1494 (w), 1464 (w), 1449 (w), 1404 (w), 1382 (w), 1233 (s), 1152 (m), 1106 (s), 983 (m), 955 (m), 873 (m), 812 (s), 753 (s), 727 (m), 705 (m), 649 (m), 603 (m), 553 (m), 508 (m), 476 (m), 432 (w).

6.6.2 Synthese von (SIDipp)AsSe(hm ds)

80 mg [(SIDipp)AsK] (0.118 mmol, 1 eq) werden bei –70 °C zu einer Lösung aus 47 mg Se(hm ds) $_2$ (0.118 mmol, 1 eq) in 10 mL Toluol gegeben und über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur aufgetaut. Die zuvor orangefarbene Suspension verfärbt sich über Nacht gelb. Die gelbe Lösung wird zentrifugiert, abgetrennt und im Vakuum eingeeengt. Nach Lagerung bei –32 °C zur Kristallisation und dem Waschen mit kaltem *n*-Pentan, werden 13 mg (0.015 mmol, 13%) von **12** in Form orangefarbener Blöcke erhalten.

Elementaranalyse:

Berechnet für $C_{33}H_{56}As_1N_3Se_1Si_2$: C, 56.23%, H, 8.01%, N, 5.96%.

Gefunden für $C_{33}H_{56}As_1N_3Se_1Si_2$: C, 56.18%, H, 7.91%, N, 5.90%.

$^1\text{H-NMR}$ (300.2 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = 0.07 (s, 18 H, Si(CH $_3$) $_3$), 1.23 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.00$ Hz, 12 H, CH(CH $_3$) $_2$), 1.48 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.80$ Hz, 12 H, CH(CH $_3$) $_2$), 3.12 (hept., $^3J_{\text{HH}} = 6.80$ Hz, 4 H, CH(CH $_3$) $_2$), 3.47 (s, 4 H, NCH $_2$ CH $_2$ N), 7.02–7.07 (m, 4 H, dipp-CH, meta), 7.16–7.22 (m, 2 H, dipp-CH, para).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = 3.0 (s, Si(CH $_3$) $_3$), 4.2 (s, Si(CH $_3$) $_3$), 25.1 (s, CH(CH $_3$) $_2$), 29.9 (s, CH(CH $_3$) $_2$), 51.8 (s, NCH $_2$ CH $_2$ N), 124.9 (d, CH $_{\text{arom. meta}}$), 129.8 (s, CH $_{\text{arom. para}}$), 136.5 (s, C $_{\text{ipso}}$), 147.9 (s, C $_{\text{arom. ortho}}$), 185.4 (s, NCN).

$^{77}\text{Se-NMR}$ (95.4 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = 221.3 (s).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm $^{-1}$) = 3068 (vw), 2958 (m), 2934 (m), 2868 (w), 1587 (w), 1478 (m), 1454 (m), 1432 (w), 1402 (w), 1383 (w), 1364 (w), 1344 (w), 1325 (s), 1276 (s), 1235 (w), 1180 (s), 1076 (w), 987 (w), 936 (m), 875 (s), 803 (m), 760 (m), 734 (w), 702 (w), 684 (m), 650 (w), 622 (w), 603 (m), 565 (w), 553 (w), 528 (m), 458 (w), 430 (w), 410 (w).

6.6.3 Synthese von $[\text{K}\{(\text{SIDipp})\text{P}\}_2\text{Te}]^+[\text{H}\{\text{N}(\text{hmds})_2\}_2]^-$

70 mg [(SIDipp)PK] (0.152 mmol, 1 eq) werden bei -70 °C zu einer Lösung aus 68 mg Te(hmds) $_2$ (0.152 mmol, 1 eq) in 10 mL *n*-Pentan gegeben und über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur aufgetaut. Die orangefarbene Suspension wird zentrifugiert, die Lösung abgetrennt und im Vakuum eingeeengt. Nach Lagerung bei -32 °C zur Kristallisation und dem Waschen mit kaltem *n*-Pentan, werden 20 mg (0.015 mmol, 10%) von **13** in Form roter Blöcke erhalten.

Elementaranalyse:

Berechnet für C $_{66}$ H $_{113}$ K $_1$ N $_6$ P $_2$ Si $_4$ Te $_1$: C, 59.53%, H, 8.55%, N, 6.31%.

Gefunden für C $_{66}$ H $_{113}$ K $_1$ N $_6$ P $_2$ Si $_4$ Te $_1$: C, 60.49%, H, 8.19%, N, 5.85%.

$^1\text{H-NMR}$ (500.2 MHz, C $_6$ D $_6$) δ (ppm) = 0.10 (s, 18 H, Si(CH $_3$) $_3$), 0.15 (s, 18 H, Si(CH $_3$) $_3$), 1.17 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.90$ Hz, 24 H, CH(CH $_3$) $_2$), 1.42 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.80$ Hz, 24 H, CH(CH $_3$) $_2$), 3.24 (m, 8 H, CH(CH $_3$) $_2$), 3.37 (s, 8 H, NCH $_2$ CH $_2$ N), 7.05 (d, 8 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.70$ Hz, dipp-CH, meta), 7.20–7.23 (m, 4 H, dipp-CH, para).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C $_6$ D $_6$) δ (ppm) = 2.6 (s, Si(CH $_3$) $_3$), 7.2 (s, Si(CH $_3$) $_3$), 24.5 (s, CH(CH $_3$) $_2$), 25.4 (s, CH(CH $_3$) $_2$), 29.0 (s, CH(CH $_3$) $_2$), 124.7 (d, CH $_{\text{arom. meta}}$), 128.4 (s, CH $_{\text{arom. para}}$), 129.0 (s, C $_{\text{arom. ortho}}$), 136.9 (s, C $_{\text{ipso}}$), 148.4 (s, NCH $_2$ CH $_2$ N), 185.4 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 119.8$ Hz, NCN).

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, C $_6$ D $_6$) δ (ppm) = -40.4 (s).

$^{125}\text{Te-NMR}$ (157.9 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = -133.48 (s).

IR (ATR) $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ = 3062 (vw), 2936 (m), 2886 (w), 2867 (w), 1594 (vw), 1464 (w), 1447 (w), 1414 (w), 1382 (w), 1350 (w), 1326 (w), 1234 (s), 1186 (w), 1102 (s), 1055 (s), 933 (w), 877 (m), 805 (s), 754 (m), 729 (m), 650 (s), 603 (m), 558 (m), 502 (w), 476 (w), 432 (w), 420 (w), 412 (w).

6.7 Umsetzungen von [(SIDipp)AsK] und [(SIDipp)PK] mit Gruppe 2 & 12 Elementchloriden bzw. -amiden

6.7.1 Synthese von $\{[(\text{SIDipp})\text{P}]_4\text{K}_5\}^+[\text{Mg}(\text{hmds})_3]^-$

80 mg [(SIDipp)PK] (0.174 mmol, 1 eq) werden bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Lösung aus 60 mg $\text{Mg}(\text{hmds})_2$ (0.174 mmol, 1 eq) in 10 mL Toluol gegeben und über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur aufgetaut. Die orangefarbene Suspension wird zentrifugiert, die Lösung abgetrennt und im Vakuum eingeengt. Nach Lagerung bei $6\text{ }^\circ\text{C}$ zur Kristallisation und dem Waschen mit kaltem *n*-Pentan, werden 18 mg (0.008 mmol, 5%) von **14** in Form gelber Blöcke erhalten.

Elementaranalyse:

Berechnet für $\text{C}_{126}\text{H}_{206}\text{K}_5\text{Mg}_1\text{N}_{11}\text{P}_4\text{Si}_6$: C, 63.39%, H, 8.70%, N, 6.45%.

Gefunden für $\text{C}_{126}\text{H}_{206}\text{K}_5\text{Mg}_1\text{N}_{11}\text{P}_4\text{Si}_6$: C, 63.28%, H, 8.93%, N, 6.62%.

$^1\text{H-NMR}$ (500.2 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 0.10 (s, 54 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.28 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.00$ Hz, 42 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.33 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.80$ Hz, 42 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.46 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.80$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.56 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.80$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.26 (hept., 16 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.80$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.35 (s, 16 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.17–7.19 (m, 16 H, dipp-CH, meta), 7.25–7.28 (m, 8 H, dipp-CH, para).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 2.7 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 7.4 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 23.7 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.4 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.0 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 53.7 (s, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 124.1 (s, $\text{C}_{\text{arom. meta}}$), 139.3 (s, C_{ipso}), 147.4 (s, $\text{C}_{\text{arom. ortho}}$). Nicht zu beobachten: $\text{C}_{\text{arom. para}}$, NCN.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = -5.2 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101.3 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = -5.3 (s).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = -9.8 (s), 2.1 (s).

IR (ATR) $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3062$ (vw), 3029 (m), 2958 (w), 2866 (m), 1580 (vw), 1462 (m), 1445 (m), 1413 (w), 1383 (m), 1357 (m), 1327 (m), 1297 (w), 1271 (m), 1228 (s), 1183 (m), 1108 (w), 1093 (w), 1055 (w), 1002 (s), 933 (w), 875 (m), 825 (s), 803 (s), 778 (m), 758 (m), 694 (m), 659 (w), 618 (m), 609 (w), 573 (w), 560 (m), 543 (w), 500 (m), 464 (w), 424 (m).

6.7.2 Synthese von $[(\text{SiDipp})\text{P}]_4\text{K}_5^+[\text{Ca}(\text{hmds})_3]^-$

Zu einer Suspension aus 63 mg $\text{Ca}(\text{hmds})_2$ (0.174 mmol, 1 eq) in 10 mL Toluol werden bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ 80 mg $[(\text{SiDipp})\text{PK}]$ (0.174 mmol, 1 eq) gegeben und das Gemisch über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach Zentrifugation und abtrennen der gelb-orangefarbene Lösung, wird diese im Vakuum eingeeengt und bei $6\text{ }^\circ\text{C}$ zur Kristallisation gelagert. Nach dem Waschen mit kaltem *n*-Pentan wird **15** (43 mg, 0.018 mmol, 11%) in Form orangefarbener Blöcke erhalten.

Elementaranalyse:

Berechnet für $\text{C}_{126}\text{H}_{206}\text{Ca}_1\text{K}_5\text{N}_{11}\text{P}_4\text{Si}_6$: C, 62.98%, H, 8.64%, N, 6.41%.

Gefunden für $\text{C}_{126}\text{H}_{206}\text{Ca}_1\text{K}_5\text{N}_{11}\text{P}_4\text{Si}_6$: C, 63.13%, H, 8.32%, N, 6.12%.

$^1\text{H-NMR}$ (300.2 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 0.10 (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.20 (s, 48 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.90$ Hz, 46 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.38 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.80$ Hz, 18 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.46 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.80$ Hz, 17 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.56 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.80$ Hz, 16 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.25 (m, 16 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.44 (s, 16 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.00–7.07 (m, 16 H, dipp-CH, meta & dipp-CH para).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 2.7 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 5.9 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 24.8 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.1 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.5 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.1 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 51.2 (s, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 68.6 (s, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 124.9 (d, $\text{CH}_{\text{arom. meta}}$), 129.3 (s, $\text{CH}_{\text{arom. para}}$), 129.9 (s, C_{ipso}), 148.6 (s, $\text{C}_{\text{arom. ortho}}$). Nicht zu beobachten: NCN.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, Tol) δ (ppm) = -5.5 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101.3 MHz, Tol) δ (ppm) = -5.6 (s).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (59.7 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = -10.2 (s), 10.2 (s).

IR (ATR) $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3058$ (vw), 3024 (vw), 2957 (m), 2865 (w), 1604 (vw), 1578 (vw), 1495 (vw), 1463 (m), 1443 (m), 1382 (w), 1358 (w), 1327 (w), 1268 (w), 1226 (s), 1184 (s), 1108 (w), 1093 (w), 1054 (s), 932 (w), 875 (m), 821 (s), 803 (s), 759 (m), 731 (m), 695 (w), 658 (m), 621 (w), 604 (w), 588 (w), 574 (w), 561 (w), 500 (w), 465 (w), 446 (w), 431 (w).

6.7.3 Synthese von $[(\text{SIDipp})\text{P}]_4\text{K}_5]^+[\text{Sr}(\text{hmds})_3]^-$

71 mg $\text{Sr}(\text{hmds})_2$ (0.153 mmol, 1 eq) werden in 10 mL Toluol gelöst und auf -70°C abgekühlt. 80 mg $[(\text{SIDipp})\text{PK}]$ werden zugegeben und die orangefarbene Suspension über Nacht, unter Rühren, auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach Zentrifugation und abtrennen der Lösung wird diese im Vakuum eingeengt und bei 6°C zur Kristallisation gelagert. 60 mg (0.024 mmol, 14%) des Produkts **16** werden in Form gelber Blöcke nach waschen mit kaltem *n*-Pentan erhalten.

Elementaranalyse:

Berechnet für $\text{C}_{126}\text{H}_{206}\text{K}_5\text{N}_{11}\text{P}_4\text{Si}_6\text{Sr}_1$: C, 61.76%, H, 8.47%, N, 6.29%.

Gefunden für $\text{C}_{126}\text{H}_{206}\text{K}_5\text{N}_{11}\text{P}_4\text{Si}_6\text{Sr}_1$: C, 62.24%, H, 8.06%, N, 5.84%.

$^1\text{H-NMR}$ (300.2 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 0.10 (s, 54 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.00$ Hz, 32 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.27-1.31 (m, 31 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.33-1.39 (m, 33 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.12 (s, 4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.23-3.30 (m, 16 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.35 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.8$ Hz, 12 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.14 (m, 8 H, dipp-CH, para), 7.20–7.30 (m, 16 H, dipp-CH, meta).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 2.7 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 23.7 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.8 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.4 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.0 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.1 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 124.1 (s, $\text{CH}_{\text{arom. meta}}$), 124.9 (s, $\text{CH}_{\text{arom. meta}}$), 147.4 (s, $\text{C}_{\text{arom. ortho}}$). Nicht zu beobachten: $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $\text{C}_{\text{ipso CH}_{\text{arom. para}}}$, NCN .

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, Tol) δ (ppm) = -6.3 (s)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101.3 MHz, Tol) δ (ppm) = -6.3 (s).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (59.7 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = -10.2 (s), 10.2 (s).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3059 (vw), 3025 (vw), 2957 (m), 2865 (w), 1603 (vw), 1578 (vw), 1495 (vw), 1462 (m), 1443 (m), 1381 (w), 1358 (w), 1326 (w), 1268 (w), 1226 (s), 1183 (s), 1077 (s), 1054 (m), 1029 (w), 932 (w), 875 (m), 818 (s), 803 (s), 758 (m), 731 (m), 695 (w), 656 (m), 621 (w), 603 (w), 574 (m), 561 (m), 500 (w), 465 (w), 430 (w), 411 (w).

6.7.4 Synthese von $[(\text{SIDipp})\text{P}]_4\text{K}_5]^+[\text{Ba}(\text{hmds})_3]^-$

60 mg $\text{Ba}(\text{hmds})_2$ (0.174 mmol, 1 eq) werden in 10 mL Toluol gelöst, auf -70°C abgekühlt und mit 60 mg $[(\text{SIDipp})\text{PK}]$ versetzt. Das rot-orangefarbene Reaktionsgemisch wird über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur aufgetaut, anschließend zentrifugiert, die orangefarbene Lösung abgetrennt und diese im Vakuum eingeengt. Nach Lagerung bei 6°C zur Kristallisation und waschen mit kaltem *n*-Pentan, werden 31 mg (0.012 mmol, 7%) von **17** in Form gelber Blöcke erhalten.

Elementaranalyse:

Berechnet für $C_{126}H_{206}Ba_1K_5N_{11}P_4Si_6$: C, 60.53%, H, 8.30%, N, 6.16%.

Gefunden für $C_{126}H_{206}Ba_1K_5N_{11}P_4Si_6$: C, 60.78%, H, 7.86%, N, 5.72%.

1H -NMR (300.2 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 0.10 (s, 54 H, $Si(CH_3)_3$), 1.24 (d, $^3J_{HH} = 6.90$ Hz, 48 H, $CH(CH_3)_2$), 1.45 (d, $^3J_{HH} = 6.80$ Hz, 24 H, $CH(CH_3)_2$), 1.55 (d, $^3J_{HH} = 6.80$ Hz, 24 H, $CH(CH_3)_2$), 3.24 (m, 16 H, $CH(CH_3)_2$), 3.44 (t, $^3J_{HH} = 4.80$ Hz, 16 H, NCH_2CH_2N), 7.14 (m, 16 H, dipp-CH, meta), 7.20–7.25 (m, 8 H, dipp-CH, para).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 2.7 (s, $Si(CH_3)_3$), 24.8 (s, $CH(CH_3)_2$), 25 (d, $CH(CH_3)_2$), 25.1 (s, $CH(CH_3)_2$), 29.1 (s (br), $CH(CH_3)_2$), 51.2 (s, NCH_2CH_2N), 52.1 (d, NCH_2CH_2N), 124.9 (d, $CH_{arom. meta}$), 129.6 (s, $CH_{arom. para}$), 135.7 (s, C_{ipso}), 136.8 (s, C_{ipso}), 148.6 (s (br), $C_{arom. ortho}$), 195.1 (d, $^1J_{PC} = 72.7$ Hz, $NCN/ C=P$).

^{31}P -NMR (101.3 MHz, Tol) δ (ppm) = -6.6 (s).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (101.3 MHz, Tol) δ (ppm) = -6.7 (s).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (59.7 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = -10.0 (s), 10.0 (s).

IR (ATR) $\tilde{\nu}(cm^{-1})$ = 3061 (vw), 3025 (vw), 2960 (m), 2929 (w), 2866 (w), 1620 (vw), 1603 (vw), 1579 (vw), 1495 (m), 1463 (m), 1444 (w), 1417 (w), 1382 (w), 1359 (w), 1326 (m), 1268 (s), 1227 (s), 1184 (s), 1086 (m), 1054 (w), 1030 (w), 933 (m), 873 (s), 817 (s), 803 (m), 752 (s), 729 (m), 694 (m), 655 (m), 620 (w), 602 (w), 561 (m), 502 (w), 464 (w), 428 (w).

6.7.5 Synthese von $[(SIDipp)_2K]^+[Mg(hmds)_3]^-$

70 mg $[(SIDipp)AsK]$ (0.139 mmol, 1 eq) werden bei -70 °C zu einer Lösung aus 48 mg $Mg(hmds)_2$ (0.139 mmol, 1 eq) in 10 mL Toluol gegeben und über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur aufgetaut. Die rote Suspension wird zentrifugiert, die Lösung abgetrennt und im Vakuum eingeeengt. Nach Lagerung bei 6 °C zur Kristallisation und dem Waschen mit kaltem *n*-Pentan, werden 14 mg (0.011 mmol, 9%) von **18** in Form roter Nadeln erhalten.

Elementaranalyse:

Berechnet für $C_{72}H_{132}K_1Mg_1N_7Si_6$: C, 65.13%, H, 10.2%, N, 7.38%.

Gefunden für $C_{72}H_{132}K_1Mg_1N_7Si_6$: C, 65.05%, H, 9.63%, N, 6.91%.

$^1\text{H-NMR}$ (300.2 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 0.10 (s, 27 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.60 (s, 18 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.28 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.90$ Hz, 48 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.20 (m, 8 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.33 (s, 8 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.17 (s (br), 8 H, dipp-CH, meta), 7.24–7.29 (m, 4 H, dipp-CH, para).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 2.7 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 7.4 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 23.7 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.4 (d, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.0 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 53.7 (s, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 124.1 (d, $\text{C}_{\text{arom. meta}}$), 147.4 (s, $\text{C}_{\text{arom. ortho}}$), 186.0 (s, NCN). Nicht zu beobachten: $\text{C}_{\text{arom. para}}$, C_{ipso} .

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (59.7 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = -4.9 (s), 4.9 (s).

IR (ATR) $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ = 2962 (m), 2940 (w), 2888 (w), 2871 (w), 1464 (m), 1445 (w), 1416 (m), 1402 (w), 1385 (w), 1362 (w), 1325 (w), 1233 (s), 1180 (w), 1153 (w), 1118 (w), 1055 (w), 998 (s), 937 (w), 875 (m), 825 (s), 806 (s), 779 (m), 762 (m), 749 (m), 711 (w), 660 (m), 612 (m), 547 (w), 506 (w), 483 (w), 448 (w), 424 (m).

6.7.6 Synthese von $\{[(\text{SIDipp})\text{As}]_4\text{K}_5\}^+[\text{Ca}(\text{hmds})_3]^-$

55 mg $\text{Ca}(\text{hmds})_2$ (0.153 mmol, 1 eq) werden in 10 mL Toluol gelöst und auf -70 °C abgekühlt. 77 mg $[(\text{SIDipp})\text{AsK}]$ werden zugegeben und die rote Suspension über Nacht, unter Rühren, auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach Zentrifugation und abtrennen der roten Lösung wird diese im Vakuum eingeeengt und bei 6 °C zur Kristallisation gelagert. 45 mg (0.018 mmol, 12%) des Produkts **19** werden in Form roter Blöcke nach waschen mit kaltem *n*-Pentan erhalten.

Elementaranalyse:

Berechnet für $\text{C}_{126}\text{H}_{206}\text{As}_1\text{Ca}_1\text{K}_5\text{N}_{11}\text{Si}_6$ (+ 3 Tol): C, 61.64%, H, 8.12%, N, 5.40%.

Gefunden für $\text{C}_{126}\text{H}_{206}\text{As}_1\text{Ca}_1\text{K}_5\text{N}_{11}\text{Si}_6$: C, 61.95%, H, 8.11%, N, 5.65%.

$^1\text{H-NMR}$ (300.2 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = 0.1 (s, 54 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.21 (m, 40 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.28 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.90$ Hz, 45 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.30 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.70$ Hz, 11 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.26 (quint., $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 16 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.52 (s, 16 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 6.92–6.98 (m, 16 H, dipp-CH, meta), 7.07–7.18 (m, 8 H, dipp-CH, para).

IR (ATR) $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ = 3059 (vw), 3026 (vw), 2958 (m), 2865 (w), 1604 (vw), 1578 (vw), 1495 (vw), 1462 (m), 1444 (m), 1422 (w), 1381 (m), 1367 (m), 1327 (w), 1269 (m), 1223 (s), 1180 (s), 1105 (w), 1053 (s), 932 (w), 875 (m), 820 (s), 803 (s), 758 (m), 730 (m), 695 (w), 658 (m), 619 (w), 604 (w), 588 (w), 558 (w), 548 (w), 463 (m), 408 (w).

6.7.7 Synthese von $[(\text{SIDipp})\text{As}]_4\text{K}_5^+[\text{Sr}(\text{hmds})_3]^-$

Zu einer Suspension aus 69 mg $\text{Sr}(\text{hmds})_2$ (0.168 mmol, 1 eq) in 10 mL Toluol werden bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ 85 mg $[(\text{SIDipp})\text{AsK}]$ (0.168 mmol, 1 eq) gegeben und das Gemisch über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach Zentrifugation und abtrennen der roten Lösung, wird diese im Vakuum eingeeengt und bei $6\text{ }^\circ\text{C}$ zur Kristallisation gelagert. Nach dem Waschen mit kaltem *n*-Pentan wird **20** (44 mg, 0.017 mmol, 10%) in Form roter Blöcke erhalten.

Elementaranalyse:

Berechnet für $\text{C}_{126}\text{H}_{206}\text{As}_1\text{K}_5\text{N}_{11}\text{Si}_6\text{Sr}_1$ (+ 2 Tol): C, 59.83%, H, 7.96%, N, 5.48%.

Gefunden für $\text{C}_{126}\text{H}_{206}\text{As}_1\text{K}_5\text{N}_{11}\text{Si}_6\text{Sr}_1$: C, 59.99%, H, 7.45%, N, 5.18%.

$^1\text{H-NMR}$ (300.2 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = 0.08 (s, 54 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.23 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.90$ Hz, 11 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.28 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.00$ Hz, 45 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.31 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.80$ Hz, 40 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.26 (quint., $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 16 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.44 (s, 16 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.12–7.15 (m, 16 H, dipp-CH, meta), 7.20–7.25 (m, 8 H, dipp-CH, para).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = 2.6 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 7.1 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 23.7 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.4 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.4 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.0 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 53.7 (s, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 123.9 (d, $\text{C}_{\text{arom. meta}}$), 139.3 (s, C_{ipso}), 147.3 (s (br), $\text{C}_{\text{arom. ortho}}$). Nicht zu beobachten: $\text{C}_{\text{arom. para}}$, NCN.

IR (ATR) $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3061$ (vw), 3025 (vw), 2957 (m), 2865 (w), 1579 (vw), 1495 (vw), 1462 (m), 1445 (m), 1369 (w), 1347 (w), 1327 (w), 1251 (m), 1223 (s), 1180 (s), 1072 (s), 1018 (w), 932 (w), 876 (m), 818 (s), 802 (s), 756 (m), 729 (m), 694 (w), 656 (m), 620 (w), 603 (w), 575 (w), 549 (w), 521 (w), 462 (m), 422 (w), 410 (w).

6.7.8 Synthese von $[(\text{SIDipp})_2\text{K}]^+[\text{Ba}(\text{hmds})_3]^-$

60 mg $[(\text{SIDipp})\text{AsK}]$ (0.119 mmol, 1 eq) werden bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Lösung aus 55 mg $\text{Ba}(\text{hmds})_2$ (0.119 mmol, 1 eq) in 10 mL Toluol gegeben und über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur aufgetaut. Die rote Suspension wird zentrifugiert, die Lösung abgetrennt und im Vakuum eingeeengt. Nach Lagerung bei $6\text{ }^\circ\text{C}$ zur Kristallisation und dem Waschen mit kaltem *n*-Pentan, werden 31 mg (0.022 mmol, 18%) von **21** in Form roter Nadeln erhalten.

Elementaranalyse:

Berechnet für $\text{C}_{72}\text{H}_{132}\text{Ba}_1\text{K}_1\text{N}_7\text{Si}_6$: C, 60.02%, H, 9.23%, N, 6.81%.

Gefunden für $\text{C}_{72}\text{H}_{132}\text{Ba}_1\text{K}_1\text{N}_7\text{Si}_6$: C, 59.74%, H, 8.83%, N, 6.23%.

¹H-NMR (300.2 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = 0.10 (s, 18 H, Si(CH₃)₃), 0.18 (s, 31 H, Si(CH₃)₃), 1.29 (d, ³J_{HH} = 7.00 Hz, 24 H, CH(CH₃)₂), 1,34 (d, ³J_{HH} = 6.80 Hz, 24 H, CH(CH₃)₂), 3.28 (m, 8 H, CH(CH₃)₂), 3.37 (s, 8 H, NCH₂CH₂N), 7.18 (m, 8 H, dipp-CH, meta), 7.25–7.30 (m, 4 H, dipp-CH, para).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = 2.7 (s, Si(CH₃)₃), 6.9 (s, Si(CH₃)₃), 23.7 (s, CH(CH₃)₂), 25.4 (d, CH(CH₃)₂), 29.0 (s, CH(CH₃)₂), 53.8 (s, NCH₂CH₂N), 124.1 (d, CH_{arom.} meta), 129.3 (s, CH_{arom.} para), 139.4 (s, C_{ipso}), 147.4 (s, C_{arom.} ortho). Nicht zu beobachten: NCN.

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3062 (vw), 3025 (vw), 2959 (m), 2930 (m), 2866 (w), 2082 (vw), 1708 (w), 1668 (w), 1604 (vw), 1588 (vw), 1462 (m), 1395 (w), 1382 (w), 1364 (w), 1327 (w), 1268 (m), 1251 (m), 1224 (s), 1180 (s), 1087 (s), 1055 (w), 1015 (w), 932 (w), 873 (w), 814 (s), 803 (s), 756 (m), 729 (s), 694 (m), 654 (m), 619 (w), 602 (w), 562 (w), 463 (m), 416 (w).

6.7.9 Synthese von [(SIDipp)As]₂Zn

Route 1: Eine Lösung aus 25 mg Zn(hmds)₂ (0.065 mmol, 1 eq) und 10 mL Toluol wird auf –70 °C abgekühlt und 65 mg [(SIDipp)AsK] (0.129 mmol, 2 eq) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach Zentrifugation und abtrennen der orangefarbenen Lösung, wird diese im Vakuum eingeeengt und bei –32 °C zur Kristallisation gelagert. Nach entfernen des überschüssigen Lösungsmittels werden 14 mg (0.014 mmol, 11%) von **22** in Form blassgelber Blöcke erhalten.

Route 2: 16 mg ZnCl₂ (0.119 mmol, 1 eq) werden in 10 mL Toluol auf –70 °C abgekühlt und 60 mg [(SIDipp)AsK] (0.119 mmol, 1 eq) zugegeben. Die rote-orangefarbene Suspension wird über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach Zentrifugation und abtrennen der gelben Lösung, wird diese im Vakuum eingeeengt und bei –32 °C zur Kristallisation gelagert. Das Produkt **22** wird nach entfernen des überschüssigen Lösungsmittels in Form blassgelber Blöcke (20 mg, 0.021 mmol, 17%) erhalten.

Elementaranalyse:

Berechnet für C₅₄H₇₆As₂Zn₁: C, 65.09%, H, 7.69%, N, 5.62%.

Gefunden für C₅₄H₇₆As₂Zn₁: C, 65.13%, H, 7.64%, N, 5.74%.

¹H-NMR (300.2 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = 1.17 (d, ³J_{HH} = 6.90 Hz, 24 H, CH(CH₃)₂), 1.60 (d, ³J_{HH} = 6.70 Hz, 24 H, CH(CH₃)₂), 3.17 (hept., ³J_{HH} = 6.70 Hz, 8 H, CH(CH₃)₂), 3.37 (s, 8 H, NCH₂CH₂N), 7.07–7.09 (d, ³J_{HH} = 7.60 Hz, 8 H, dipp-CH, meta), 7.18–7.24 (m, 4 H, dipp-CH, para).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 25.1 (d, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.1 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 52.1 (s, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 125.6 (d, $\text{CH}_{\text{arom. meta}}$), 130.0 (s, $\text{CH}_{\text{arom. para}}$), 137.7 (s, C_{ipso}), 147.6 (s, $\text{C}_{\text{arom. ortho}}$). Nicht zu beobachten: NCN.

IR (ATR) $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ = 3070 (vw), 3021 (vw), 2957 (m), 2924 (w), 2863 (m), 1680 (vw), 1660 (vw), 1635 (vw), 1587 (w), 1464 (m), 1449 (m), 1400 (m), 1380 (m), 1360 (w), 1342 (w), 1324 (w), 1271 (m), 1231 (s), 1145 (m), 1102 (w), 1056 (m), 986 (w), 935 (w), 901 (w), 796 (m), 752 (m), 726 (w), 700 (w), 619 (w), 547 (m), 453 (m), 423 (w).

6.7.10 Synthese von $[\{(\text{SIDipp})\text{P}\}_2\text{Zn}]$

11.86 mg ZnCl_2 (0.087 mmol, 1 eq) werden in 10 mL Toluol auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und 80 mg $[(\text{SIDipp})\text{PK}]$ (0.174 mmol, 2 eq) zugegeben. Die rote-orangefarbene Suspension wird über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach Zentrifugation und abtrennen der gelben Lösung, wird diese im Vakuum eingeengt und bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$ zur Kristallisation gelagert. Das Produkt **23** wird nach entfernen des überschüssigen Lösungsmittels in Form blassgelber Blöcke (25 mg, 0,028 mmol, 16%) erhalten.

^1H -NMR (300.2 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 1.21 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.00\text{ Hz}$, 24 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.50 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.80\text{ Hz}$, 24 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.20 (hept., $^3J_{\text{HH}} = 7.00\text{ Hz}$, 8 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.40 (s, 8 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.14–7.20 (m, 8 H, dipp-CH, meta), 7.17–7.29 (m, 4 H, dipp-CH, para).

^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = -79.2 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.3 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = -79.2 (s).

IR (ATR) $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ = 3069 (vw), 3022 (vw), 2957 (m), 2926 (w), 2863 (w), 1585 (vw), 1464 (w), 1448 (w), 1379 (m), 1359 (w), 1347 (w), 1323 (w), 1293 (w), 1234 (s), 1205 (m), 1177 (m), 1145 (w), 1094 (w), 1058 (m), 988 (w), 955 (w), 936 (w), 899 (w), 874 (w), 796 (m), 753 (m), 728 (w), 700 (w), 653 (w), 621 (w), 559 (m), 495 (m), 436 (w).

6.7.11 Synthese von $[\text{K}_2\{(\text{SIDipp})\text{P}\}_2\text{Zn}]^{2+} \cdot 2 [\text{Zn}(\text{hmds})_3]^-$

53 mg $\text{Zn}(\text{hmds})_2$ (0.137 mmol, 1 eq) werden in 10 mL Toluol vorgelegt und auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. 126 mg $[(\text{SIDipp})\text{PK}]$ (0.274 mmol, 2 eq) werden zugegeben und das orangefarbene Reaktionsgemisch über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach Zentrifugation, abtrennen der gelben Lösung und einengen im Vakuum, wird diese bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$ zur Kristallisation gelagert. 25 mg (0.015 mmol, 5%) des Produkts **24** werden nach dem Waschen mit kaltem *n*-Pentan in Form farbloser Blöcke erhalten.

Elementaranalyse:

Berechnet für $C_{87}H_{145}K_2N_7P_2Si_6Zn_2$: C, 60.45%, H, 8.46%, N, 5.67%.

Gefunden für $C_{87}H_{145}K_2N_7P_2Si_6Zn_2$: C, 59.74%, H, 7.81%, N, 6.25%.

1H -NMR (300.2 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 1.18 (d, $^3J_{HH} = 6.90$ Hz, 24 H, $CH(CH_3)_2$), 1.55 (d, $^3J_{HH} = 6.80$ Hz, 24 H, $CH(CH_3)_2$), 3.17 (hept., $^3J_{HH} = 6.70$ Hz, 8 H, $CH(CH_3)_2$), 3.38 (s, 8 H, NCH_2CH_2N), 7.08–7.10 (d, $^3J_{HH} = 7.30$ Hz, 8 H, dipp-CH, meta), 7.17–7.22 (m, 4 H, dipp-CH, para). Nicht zu beobachten: $Si(CH_3)_3$.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 25.0 (s, $CH(CH_3)_2$), 29.0 (s, $CH(CH_3)_2$), 51.4 (s, NCH_2CH_2N), 125.6 (d, $CH_{arom. meta}$), 130.0 (s, $CH_{arom. para}$), 137.6 (s, C_{ipso}), 147.9 (s, $C_{arom. ortho}$). Nicht zu beobachten: $Si(CH_3)_3$, NCN.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = –79.0 (s).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (101.3 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = –79.1 (s).

IR (ATR) $\tilde{\nu}(cm^{-1})$ = 3069 (vw), 3022 (vw), 2957 (m), 2926 (w), 2863 (w), 1585 (vw), 1464 (w), 1448 (w), 1379 (m), 1359 (w), 1347 (w), 1323 (w), 1293 (w), 1234 (s), 1205 (m), 1177 (m), 1145 (w), 1094 (w), 1058 (m), 988 (w), 955 (w), 936 (w), 899 (w), 874 (w), 796 (m), 753 (m), 728 (w), 700 (w), 653 (w), 621 (w), 559 (m), 495 (m), 436 (w).

6.8 Umsetzungen zu niedervalenten Gruppe 14 Phosphinidenid-Komplexen durch Austausch des NHC-Liganden

6.8.1 Synthese von $[(Me^2IDipp)PK]$ und $[(Me^2IDipp)PRb]$

1.5 g des „parent“ Phosphiniden $[(Me^2IDipp)PH]^{[98]}$ (3.344 mmol, 1 eq) werden bei –70 °C mit 0.435 g Benzylkalium (3.338 mmol, 0.96 eq) in 20 mL Toluol langsam und portionsweise versetzt und die rote Suspension über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur aufgetaut. Während des Auftauens wird ein Farbumschlag von rot zu dunklerot sichtbar. Anschließend wird die dunkelrote Lösung für 8 h unter Rühren auf 60 °C erhitzt und nach Ausfall eines dunkelroten Feststoffes, unter Erhalt einer Suspension, auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Nach dem Waschen mit *n*-Pentan und trocknen im Vakuum, wird $[(Me^2IDipp)PK]$ **25a** als roter, unlöslicher Feststoff (1.22 g, 2.507 mmol, 75%) erhalten.

Elementaranalyse:

Berechnet für $C_{29}H_{40}K_1N_2P_1$: C, 71.56%, H, 8.28%, N, 5.76%.

Gefunden für $C_{29}H_{40}K_1N_2P_1$: C, 71.09%, H, 8.24%, N, 5.85%.

IR (ATR) $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3067$ (vw), 2960 (m), 2919 (m), 2863 (w), 1581 (w), 1468 (m), 1393 (w), 1380 (w), 1349 (s), 1251 (s), 1221 (s), 1180 (s), 1161 (s), 1145 (m), 1100 (m), 1059 (w), 972 (w), 935 (w), 816 (w), 804 (m), 792 (w), 762 (s), 742 (w), 653 (s), 634 (w), 618 (w), 591 (w), 541 (w), 528 (w), 496 (w), 468 (m), 428 (w).

$[(^{\text{Me}_2}\text{IDipp)PRb}]$ (**25b**: 1.82 g, 3.414 mmol, 77%) wurde identisch zu $[(^{\text{Me}_2}\text{IDipp)PK}]$ (**24a**) aus dem „parent“ Phosphiniden $[(^{\text{Me}_2}\text{IDipp)PH}]$ (2.00 g, 4.458 mmol, 1 eq.) durch Deprotonierung mit der starken Base Benzylrubidium (0.787 g, 4.458 mmol, 1 eq.), in Anlehnung an literaturbekannte Phosphinidenide-Synthesen, dargestellt.^[37]

Elementaranalyse:

Berechnet für $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{P}_1\text{Rb}_1$: C, 65.34%, H, 7.56%, N, 5.25%.

Gefunden für $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{P}_1\text{Rb}_1$: C, 65.48%, H, 7.26%, N, 5.50%.

IR (ATR) $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3064$ (vw), 3022 (vw), 2958 (m), 2917 (m), 2856 (m), 1581 (w), 1466 (m), 1454 (m), 1393 (m), 1380 (m), 1347 (m), 1326 (s), 1250 (s), 1219 (s), 1176 (m), 1146 (w), 1100 (w), 1059 (w), 1003 (w), 988 (w), 971 (w), 936 (w), 903 (w), 885 (m), 816 (s), 792 (w), 763 (s), 742 (w), 696 (w), 634 (w), 616 (w), 592 (w), 541 (w), 527 (w), 497 (w), 468 (m), 428 (w), 411 (w).

6.8.2 Synthese von $[(^{\text{Me}_2}\text{IDipp)P}]_2\text{Ge}$

46 mg (SIMes)GeCl₂ (0.103 mmol, 1 eq) werden in 10 mL Toluol auf –70 °C abgekühlt und langsam mit 100 mg $[(^{\text{Me}_2}\text{IDipp)PK}]$ (0.205 mmol, 2 eq) versetzt. Die tiefblaue Suspension wird über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut, anschließend auf –20 °C abgekühlt und zentrifugiert. Nach abtrennen der Lösung wird diese im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in kaltem *n*-Pentan (–10 °C) aufgenommen, erneut zentrifugiert, die abgetrennte dunkelblaue Lösung im Vakuum eingengt und bei –32 °C zur Kristallisation gelagert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels werden 35 mg (0.036 mmol, 18%) von **26** in Form dunkelblauer Blöcke erhalten.

Elementaranalyse:

Berechnet für $\text{C}_{87}\text{H}_{122}\text{Ge}_1\text{N}_7\text{P}_2$: C, 74.61%, H, 8.78%, N, 7.00%.

Gefunden für $\text{C}_{87}\text{H}_{122}\text{Ge}_1\text{N}_7\text{P}_2$: C, 74.20%, H, 8.78%, N, 6.85%.

¹H-NMR (300.2 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = 1.13 (d, ³J_{HH} = 7.10 Hz, 24 H, CH(CH₃)₂), 1.32 (d, ³J_{HH} = 6.80 Hz, 24 H, CH(CH₃)₂), 1.53 (s, 12 H, NCH(CH₃)CH(CH₃)₃N), 2.91 (hept., ³J_{HH} = 7.00 Hz, 8 H, CH(CH₃)₂), 7.04–7.07 (d, ³J_{HH} = 7.60 Hz, 4 H, dipp-CH, para), 7.18–7.26 (m, 8 H, dipp-CH, meta).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 9.8 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}$), 23.0 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.9 (d, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.9 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.9 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 123.7 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}$), 124.0 (s, $\text{C}_{\text{arom. ortho}}$), 128.9 (s, $\text{CH}_{\text{arom. para}}$), 133.7 (s, C_{ipso}), 146.8 (s, $\text{CH}_{\text{arom. meta}}$), Nicht zu beobachten: NCN.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 139.5 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.3 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 139.5 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = 138.8 (s).

IR (ATR) $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ = 3071 (vw), 3025 (vw), 2959 (m), 2866 (w), **2273 (vw, PH)**, 2255 (vw), 1676 (w), 1591 (w), 1468 (m), 1393 (w), 1381 (w), 1352 (m), 1283 (m), 1269 (m), 1256 (m), 1180 (w), 1163 (w), 1099 (w), 1059 (w), 1045 (w), 1031 (w), 1001 (w), 964 (w), 936 (w), 885 (w), 852 (w), 804 (m), 786 (w), 763 (s), 738 (w), 694 (w), 680 (w), 595 (w), 577 (w), 538 (w), 498 (w), 447 (m), 418 (w).

UV/Vis: $\lambda(\text{nm})$ = 617.5 (Maximum), 553.5 (Schulter), 330 (Toluol), 292.5 (Schulter).

6.8.3 Synthese von $[(^{\text{Me}_2}\text{IDipp})\text{P}]_2\text{Sn}$

Ein Gemisch aus 39 mg SnCl_2 (0.206 mmol, 1 eq) in 10 mL Toluol wird auf -70°C abgekühlt und langsam mit 200 mg $[(^{\text{Me}_2}\text{IDipp})\text{PK}]$ (0.411 mmol, 2 eq) versetzt. Die dunkelblaue Suspension wird über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut und anschließend erneut auf -20°C abgekühlt. Nach Zentrifugation und abtrennen der Lösung wird diese im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der blaue Rückstand wird in kaltem *n*-Pentan (-10°C) aufgenommen, erneut zentrifugiert, die abgetrennte dunkelblaue Lösung im Vakuum eingengt und bei -32°C zur Kristallisation gelagert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels werden 39 mg (0.039 mmol, 9.5%) von **27** in Form dunkelblauer Blöcke erhalten.

Elementaranalyse:

Berechnet für $\text{C}_{58}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{P}_2\text{Sn}_1$: C, 68.70%, H, 7.95%, N, 5.53%.

Gefunden für $\text{C}_{58}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{P}_2\text{Sn}_1$: C, 69.67%, H, 8.15%, N, 5.50%.

^1H -NMR (500.2 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = 1.12 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.90$ Hz, 24 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.29 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.80$ Hz, 24 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.57 (s, 12 H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_3\text{N}$), 2.91 (hept., $^3J_{\text{HH}} = 6.90$ Hz, 8 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.11–7.24 (m, 12 H, dipp-CH, meta/para).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = 9.9 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}$), 24.2 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.9 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.1 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 123.0 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}$), 125.0 (d, $\text{C}_{\text{arom. ortho}}$), 129.9 (s, $\text{CH}_{\text{arom. para}}$), 134.1 (s, C_{ipso}), 147.9 (s, $\text{CH}_{\text{arom. meta}}$), Nicht zu beobachten: NCN.

$^{31}\text{P-NMR}$ (202.5 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = 121.7 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.5 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = 121.6 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101.3 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 121.7 (s).

IR (ATR) $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ = 3066 (vw), 3030 (vw), 2957 (m), 2923 (w), 2864 (w), 1659 (w), 1589 (w), 1456 (m), 1380 (w), 1359 (m), 1277 (s), 1236 (m), 1186 (m), 1146 (w), 1098 (w), 1059 (w), 1045 (w), 1008 (w), 961 (m), 937 (w), 894 (m), 804 (m), 788 (w), 760 (m), 735 (w), 725 (w), 677 (w), 647 (w), 631 (w), 593 (w), 536 (w), 492 (w), 454 (m), 417 (w).

UV/Vis: Messung nicht möglich.

6.8.4 Synthese von $\{[(\text{Me}^2\text{IDipp})\text{P}]_2\text{Pb}\}$

Route 1: 54 mg $\text{Pb}(\text{hmds})_2$ (0.103 mmol, 1 eq) werden in 10 mL Toluol auf -70°C abgekühlt und langsam mit 100 mg $[(\text{Me}^2\text{IDipp})\text{PK}]$ (0.205 mmol, 2 eq) versetzt. Die smaragdgrüne Suspension wird über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut, anschließend auf -20°C abgekühlt und zentrifugiert. Nach abtrennen der Lösung wird diese im Vakuum bis zur Trockene eingeengt. Der grüne Rückstand wird in kaltem *n*-Pentan (-10°C) aufgenommen, erneut zentrifugiert, die abgetrennte smaragdgrüne Lösung im Vakuum eingeengt und bei -32°C zur Kristallisation gelagert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels werden 27 mg (0.024 mmol, 12%) des Produkts **28** in Form dunkelgrüner Blöcke erhalten.

Route 2: 60.4 mg $(\text{SiMes})\text{PbBr}_2$ (0.103 mmol, 1 eq) werden in 10 mL Toluol auf -70°C abgekühlt und langsam mit 100 mg $[(\text{Me}^2\text{IDipp})\text{PK}]$ (0.205 mmol, 2 eq) versetzt. Die smaragdgrüne Suspension wird über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut, anschließend auf -20°C abgekühlt und zentrifugiert. Nach abtrennen der Lösung wird diese im Vakuum bis zur Trockene eingeengt. Der grüne Rückstand wird in kaltem *n*-Pentan (-10°C) aufgenommen, erneut zentrifugiert, die abgetrennte smaragdgrüne Lösung im Vakuum eingeengt und bei -32°C zur Kristallisation gelagert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels werden 21 mg (0.021 mmol, 10%) des Produkts **28** in Form dunkelgrüner Blöcke erhalten.

Elementaranalyse:

Berechnet für $\text{C}_{58}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{P}_2\text{Pb}_1$: C, 63.19%, H, 7.31%, N, 5.08%.

Gefunden für $\text{C}_{58}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{P}_2\text{Pb}_1$: C, 63.01%, H, 7.55%, N, 4.96%.

$^1\text{H-NMR}$ (500.2 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = 1.08 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.90$ Hz, 24 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.12 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.80$ Hz, 24 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.59 (s, 12 H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$), 2.71 (hept., $^3J_{\text{HH}} = 6.80$ Hz, 8 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.11–7.21 (m, 8 H, dipp-CH, meta), 7.48–7.51 (m, 4 H, dipp-CH, para).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = 10.3 (s, NC(CH₃)C(CH₃)N), 24.4 (s, CH(CH₃)₂), 25.2 (s, CH(CH₃)₂), 29.5 (s, CH(CH₃)₂), 123.8 (s, NC(CH₃)C(CH₃)N), 125.7 (s, CH_{arom.} meta), 131.7 (s, CH_{arom.} para), 133.8 (s, C_{ipso}), 147.7 (s, C_{arom.} ortho), Nicht zu beobachten: NCN.

^{31}P -NMR (202.5 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = 107.4 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = 107.3 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = 117.8 (s).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3068 (wv), 3028 (vw), 2959 (m), 2924 (m), 2865 (w), 1658 (w), 1588 (w), 1466 (m), 1380 (w), 1361 (m), 1277 (s), 1262 (s), 1234 (m), 1184 (m), 1124 (m), 1058 (w), 1018 (w), 962 (m), 935 (w), 883 (w), 804 (s), 762 (w), 739 (m), 677 (m), 642 (w), 595 (m), 553 (w), 534 (w), 491 (w), 453 (m).

UV/Vis: λ (nm) = 652.5 (Maximum), 329 (Toluol), 290.5 (Schulter).

6.8.5 Synthese von $[(^{\text{Me}2}\text{IDipp})\text{P}]_2\text{GeK}(\text{hmds})$

80 mg [$^{\text{Me}2}\text{IDipp}$]PK] (0.164 mmol, 2 eq) werden langsam zu einem Gemisch aus 32 mg Ge(hmds)₂ (0.082 mmol, 1 eq) in 10 mL *n*-Pentan bei -70 °C gegeben. Ein Farbwechsel der Suspension von dunkelrot zu tiefblau wird sichtbar. Die Suspension wird über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut und anschließend erneut auf -20 °C abgekühlt. Nach Zentrifugation und abtrennen der Lösung wird diese im Vakuum eingeeengt und bei -32 °C zur Kristallisation gelagert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels werden 32 mg (0.027 mmol, 16%) von **29** in Form dunkelblauer Blöcke erhalten.

Elementaranalyse:

Berechnet für C₆₄H₉₈Ge₁K₁N₅P₂Si₂: C, 65.85%, H, 8.46%, N, 6.00%.

Gefunden für C₆₄H₉₈Ge₁K₁N₅P₂Si₂: C, 65.59%, H, 8.31%, N, 5.47%.

^1H -NMR (500.2 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = 0.08 (s, 18 H, Si(CH₃)₃), 1.10 (d, ³J_{HH} = 7.00 Hz, 24 H, CH(CH₃)₂), 1.19 (d, ³J_{HH} = 7.00 Hz, 24 H, CH(CH₃)₂), 1.54 (s, 12 H, NCH(CH₃)CH(CH₃)₃N), 2.79 (hept., ³J_{HH} = 6.80 Hz, 8 H, CH(CH₃)₂), 7.06–7.07 (d, ³J_{HH} = 7.70 Hz, 8 H, dipp-CH, meta), 7.09–7.11 (m, 4 H, dipp-CH, para).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = 2.6 (s, Si(CH₃)₃), 9.5 (s, NC(CH₃)C(CH₃)N), 23.0 (s, CH(CH₃)₂), 24.1 (s, CH(CH₃)₂), 28.8 (s, CH(CH₃)₂), 123.9 (s, NC(CH₃)C(CH₃)N), 125.4 (s, CH_{arom.} para), 128.2 (s, CH_{arom.} meta), 129.2 (s, C_{arom.} ortho), 146.9 (s, C_{ipso}), 217.2 (s, NCN).

^{31}P -NMR (202.5 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = 116.4 (s, P-GeK(hmds)-P), 135.7 (s, P-Ge-P).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = 135.7(s, $P\text{-Ge-P}$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.4 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = -5.0 (s), 2.2 (s).

IR (ATR) $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ = 3067 (vw), 3030 (vw), 2960 (m), 2926 (w), 2866 (w), 1656 (w), 1590 (w), 1455 (m), 1377 (m), 1348 (w), 1290 (s), 1233 (m), 1187 (m), 1126 (m), 1059 (w), 1046 (w), 1010 (w), 9634 (m), 935 (w), 884 (m), 805 (s), 760 (w), 739 (m), 684 (w), 647 (m), 595 (w), 557 (w), 537 (w), 494 (w), 453 (w), 424 (m), 405 (w).

UV/Vis: $\lambda(\text{nm})$ = 617 (Maximum), 552.5 (Schulter), 329 (Toluol), 290.5 (Schulter).

6.8.6 Synthese von $[\{(\text{Me}^2\text{IDipp})\text{P}\}_2\text{SnK}(\text{hmds})]$

42 mg $\text{Sn}(\text{hmds})_2$ (0.097 mmol, 1 eq) werden in 10 mL Toluol auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und langsam mit 94 mg $[(\text{Me}^2\text{IDipp})\text{PK}]$ (0.193 mmol, 2 eq) versetzt. Die tiefblaue Suspension wird über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut, anschließend auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und zentrifugiert. Nach abtrennen der Lösung wird diese im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in kaltem *n*-Pentan ($-10\text{ }^\circ\text{C}$) aufgenommen, erneut zentrifugiert, die abgetrennte dunkelblaue Lösung im Vakuum eingengt und bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$ zur Kristallisation gelagert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels werden 11 mg (0.009 mmol, 5%) von **30** in Form dunkelblauer Blöcke erhalten.

Elementaranalyse:

Berechnet für $\text{C}_{64}\text{H}_{98}\text{K}_1\text{N}_5\text{P}_2\text{Si}_2\text{Sn}_1$: C, 63.35%, H, 8.14%, N, 5.77%.

Gefunden für $\text{C}_{64}\text{H}_{98}\text{K}_1\text{N}_5\text{P}_2\text{Si}_2\text{Sn}_1$: C, 62.81%, H, 8.02%, N, 5.41%.

^1H -NMR (500.1 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = 0.08 (s, 18 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.08 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.90\text{ Hz}$, 24 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.24 (d, $^3J_{\text{H}} = 6.90\text{ Hz}$, 24 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.55 (s, 12 H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_3\text{N}$), 2.71 (hept., $^3J_{\text{HH}} = 7.10\text{ Hz}$, 8 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.12–7.13 (m, 4 H, dipp-CH, para), 7.18–7.24 (m, 8 H, dipp-CH, meta).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = 2.6 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 7.2 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 9.5 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}$), 24.8 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.8 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 123.7 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}$), 131.2 (s, $\text{CH}_{\text{arom. para}}$), 133.5 (s, C_{ipso}), 147.0 (s, $\text{C}_{\text{arom. ortho}}$). Nicht zu beobachten: $\text{CH}_{\text{arom. meta}}$, NCN.

^{31}P -NMR (202.5 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = 97.9 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = 103.0 (s).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.4 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = 2.0 (s).

IR (ATR) $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3068$ (vw), 3028 (vw), 2959 (m), 2924 (m), 2866 (w), 1657 (w), 15889 (w), 14556 (m), 1377 (m), 1345 (w), 1284 (s), 1234 (m), 1182 (m), 1125 (m), 1058 (w), 1045 (w), 1007 (vw), 961 (w), 935 (w), 883 (w), 804 (s), 760 (w), 739 (m), 681 (w), 642 (m), 596 (w), 553 (w), 533 (w), 491 (w), 427 (m).

UV/Vis: $\lambda(\text{nm}) = 635.5$ (Maximum), 586 (Schulter), 329.5 (Toluol), 291.5 (Schulter).

6.8.7 Synthese von $[(^{\text{Me}_2}\text{IDipp})\text{P}]_2\text{GeRb}(\text{hmds})$

Ein Gemisch aus 30 mg $\text{Ge}(\text{hmds})_2$ (0.075 mmol, 1 eq) in 10 mL *n*-Pentan wird auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und langsam mit 80 mg $[(^{\text{Me}_2}\text{IDipp})\text{PRb}]$ (0.150 mmol, 2 eq) versetzt. Die dunkelblaue Suspension wird über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut und anschließend erneut auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Nach Zentrifugation und abtrennen der Lösung wird diese im Vakuum eingeeengt und bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$ zur Kristallisation gelagert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels werden 33 mg (0.027 mmol, 18%) des Produkts **31** in Form dunkelblauer Blöcke erhalten.

Elementaranalyse:

Berechnet für $\text{C}_{64}\text{H}_{98}\text{Ge}_1\text{N}_5\text{P}_2\text{Rb}_1\text{Si}_2$: C, 63.33%, H, 8.14%, N, 5.77%.

Gefunden für $\text{C}_{64}\text{H}_{98}\text{Ge}_1\text{N}_5\text{P}_2\text{Rb}_1\text{Si}_2$: C, 63.88%, H, 8.18%, N, 5.39%.

$^1\text{H-NMR}$ (500.2 MHz, Tol- d_8) $\delta(\text{ppm}) = 0.09$ (s, 18 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.10 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.90$ Hz, 24 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.25 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.80$ Hz, 24 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.54 (s, 12 H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_3\text{N}$), 2.78 (hept., $^3J_{\text{HH}} = 7.10$ Hz, 8 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.08–7.09 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.70$ Hz, 8 H, dipp-CH, meta), 7.33 (s(br), 4 H, dipp-CH, para).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, Tol- d_8) $\delta(\text{ppm}) = 2.6$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 7.5 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 9.5 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}$), 22.9 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.7 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.8 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 123.4 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}$), 123.8 (s, $\text{C}_{\text{arom. para}}$), 125.0 (s, $\text{C}_{\text{arom. meta}}$), 130.6 (s, C_{ipso}) 146.9 (s, $\text{C}_{\text{arom. ortho}}$). Nicht zu beobachten: NCN

$^{31}\text{P-NMR}$ (202.5 MHz, Tol- d_8) $\delta(\text{ppm}) = 121.6$ (s, $\text{P-GeRb}(\text{hmds})\text{-P}$), 135.7 (s, P-Ge-P).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.5 MHz, Tol- d_8) $\delta(\text{ppm}) = 135.6$ (s, P-Ge-P).

IR (ATR) $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3068$ (vw), 3027 (vw), 2959 (m), 2925 (m), 2865 (w), **2300** (vw, **PH**), 1656 (w), 1590 (w), 1467 (m), 1455 (m) 1376 (m), 1336 (m), 1284 (s), 1180 (m), 1141 (w), 1099 (w), 1059 (w), 1012 (w), 962 (m), 934 (w), 883 (w), 840 (w), 804 (s), 794 (s), 761 (w), 738 (s), 682 (w), 644 (m), 596 (w), 536 (w), 494 (w), 453 (m) 422 (w).

UV/Vis: $\lambda(\text{nm}) = 617.5$ (Maximum), 543 (Schulter), 329.5 (Toluol), 291.5 (Schulter).

6.8.8 Synthese von $[(\text{Me}^2\text{IDipp})\text{P}]_2\text{SnRb}(\text{hmds})$

80 mg $[(\text{Me}^2\text{IDipp})\text{PRb}]$ (0.150 mmol, 2 eq) werden langsam zu einem Gemisch aus 33 mg $\text{Sn}(\text{hmds})_2$ (0.075 mmol, 1 eq) in 10 mL Toluol bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ gegeben und über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut. Anschließend erneut auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt, zentrifugiert und nach abtrennen der Lösung, wird diese im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird in kaltem *n*-Pentan ($-10\text{ }^\circ\text{C}$) aufgenommen, erneut zentrifugiert, die abgetrennte dunkelblaue Lösung im Vakuum eingeeengt und bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$ zur Kristallisation gelagert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels werden 30 mg (0.024 mmol, 16%) von **32** in Form dunkelblauer Blöcke erhalten.

Elementaranalyse:

Berechnet für $\text{C}_{64}\text{H}_{98}\text{N}_5\text{P}_2\text{Rb}_1\text{Si}_2\text{Sn}_1$: C, 61.02%, H, 7.84%, N, 5.56%.

Gefunden für $\text{C}_{64}\text{H}_{98}\text{N}_5\text{P}_2\text{Rb}_1\text{Si}_2\text{Sn}_1$: C, 61.88%, H, 7.49%, N, 5.01%.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = 0.08 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.50 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.08 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.00\text{ Hz}$, 24 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.80\text{ Hz}$, 24 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.57 (s, 12 H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_3\text{N}$), 2.76 (hept., $^3J_{\text{HH}} = 6.50\text{ Hz}$, 8 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.11–7.16 (m, 12 H, dipp-CH, para & dipp-CH, meta).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = 2.6 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 7.5 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 9.5 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}$), 24.8 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.2 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.8 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 123.5 (d, $\text{NC}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}$), 129.3 (s, $\text{C}_{\text{arom. meta}}$), 131.1 (s, C_{ipso}), 133.7 (s, $\text{C}_{\text{arom. para}}$), 147.1 (s, $\text{C}_{\text{arom. ortho}}$). Nicht zu beobachten: NCN.

$^{31}\text{P-NMR}$ (202.5 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = 118.1 (s, *P-Sn-P*), 103.1 (*P-SnRb(hmds)-P*).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.5 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = 112.2 (s). (Mischfraktion)

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (99.4 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = 2.0 (s).

IR (ATR) $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ = 3066 (vw), 3024 (vw), 2960 (m), 2925 (m), 2866 (w), 1655 (w), 1603 (vw), 1588 (w), 1495 (vw), 1456 (m), 1368 (m), 1285 (s), 1233 (m), 1182 (m), 1131 (m), 1059 (w), 1045 (w), 1027 (w), 962 (m), 936 (w), 883 (w), 805 (s), 761 (w), 740 (s), 730 (s), 695 (m), 643 (m), 595 (w), 554 (w), 535 (w), 492 (w), 454 (m).

UV/Vis: $\lambda(\text{nm})$ = 633.5 (Maximum), 332 (Toluol), 291 (Schulter).

6.8.9 Synthese von $[(\text{Me}^2\text{IDipp})\text{P}]_2\text{PbRb}(\text{hmds})$

80 mg $[(\text{Me}^2\text{IDipp})\text{PRb}]$ (0.150 mmol, 2 eq) werden langsam zu einem Gemisch aus 40 mg $\text{Pb}(\text{hmds})_2$ (0.075 mmol, 1 eq) in 10 mL *n*-Pentan bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ gegeben. Ein Farbwechsel der Suspension von dunkelrot über violett zu tiefgrün-blau wird sichtbar. Die Suspension wird über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut und anschließend erneut auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Nach Zentrifugation und abtrennen der smaragdgrünen Lösung wird diese im Vakuum eingeeengt und bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$ zur Kristallisation gelagert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels werden 28 mg (0.021 mmol, 14%) von **33** in Form smaragdgrüner Blöcke erhalten.

Elementaranalyse:

Berechnet für $\text{C}_{64}\text{H}_{98}\text{N}_5\text{P}_2\text{Pb}_1\text{Rb}_1\text{Si}_2$: C, 57.01%, H, 7.33%, N, 5.19%.

Gefunden für $\text{C}_{64}\text{H}_{98}\text{N}_5\text{P}_2\text{Pb}_1\text{Rb}_1\text{Si}_2$: C, 57.41%, H, 7.57%, N, 4.86%.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = 0.09 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.53 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.09 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.00\text{ Hz}$, 24 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.22 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.90\text{ Hz}$, 24 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.61 (s, 12 H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH})_3\text{N}$), 2.80 (hept., $^3J_{\text{HH}} = 6.90\text{ Hz}$, 8 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.10–7.26 (m, 12 H, dipp-CH, para & dipp-CH, meta).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = 2.6 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 7.6 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 9.5 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}$), 24.8 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.8 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 123.4 (d, $\text{NC}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}$), 130.7 (s, C_{ipso}), 133.7 (s, $\text{CH}_{\text{arom. para}}$), 147.6 (s, $\text{C}_{\text{arom. ortho}}$). Nicht zu beobachten: $\text{CH}_{\text{arom. meta}}$, NCN.

$^{31}\text{P-NMR}$ (202.5 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = 107.2 (s, *P*-Pb-*P*), 113.4 (s, *P*-PbRb(hmds)-*P*).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.5 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = 113.4 (s, *P*-PbRb(hmds)-*P*).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (99.4 MHz, Tol- d_8) δ (ppm) = 2.0 (s).

IR (ATR) $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ = 3068 (vw), 3026 (vw), 2959 (m), 2925 (m), 2865 (m), 1657 (w), 1588 (w), 1455 (m), 1362 (m), 1279 (s), 1233 (m), 1182 (m), 1134 (m), 1058 (w), 1045 (w), 1022 (w), 995 (w), 962 (m), 935 (w), 883 (s), 805 (w), 761 (m), 740 (w), 695 (w), 676 (m), 644 (m), 596 (w), 550 (w), 535 (w), 492 (w), 454 (m).

UV/Vis: $\lambda(\text{nm})$ = 651.5 (Maximum), 421.5, 328 (Toluol), 289 (Schulter).

6.8.10 Synthese von $[K_2(SiDipp)AsK(hmde)]$

Route 1: 26 mg $Sn(hmde)_2$ (0.059 mmol, 1 eq) werden in 10 mL Toluol auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und langsam mit 60 mg $[(SiDipp)AsK]$ (0.119 mmol, 2 eq) versetzt. Die rote Suspension wird über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut und anschließend zentrifugiert. Nach abtrennen der braunen Lösung wird diese im Vakuum bis zur Trockene eingedunstet. Der Rückstand wird in kaltem *n*-Pentan ($-10\text{ }^\circ\text{C}$) aufgenommen, erneut zentrifugiert, die abgetrennte blassbraune Lösung im Vakuum eingedunstet und bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$ zur Kristallisation gelagert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels werden 15 mg (0.017 mmol, 14%) von **34** in Form farbloser Blöcke erhalten.

Route 2: 80 mg $[(SiDipp)AsK]$ (0.159 mmol, 1 eq) werden langsam zu einem Gemisch aus 95 mg $K(hmde)$ (0.477 mmol, 3 eq) in 10 mL Toluol bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ gegeben und über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut. Die orange-rote Suspension wird zentrifugiert und nach abtrennen der Lösung, diese im Vakuum eingedunstet und bei $-32\text{ }^\circ\text{C}$ zur Kristallisation gelagert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels werden 19 mg (0.021 mmol, 13%) von **33** in Form farbloser Blöcke erhalten.

Elementaranalyse:

Berechnet für $C_{78}H_{148}As_2K_6N_8Si_8$: C, 51.84%, H, 8.25%, N, 6.20%.

Gefunden für $C_{78}H_{148}As_2K_6N_8Si_8$: C, 51.40%, H, 8.08%, N, 5.92%.

$^1\text{H-NMR}$ (300.2 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 0.1 (s/m, 72 H, $Si(CH_3)_3$), 1.25 (d, $^3J_{HH} = 7.00$ Hz, 12 H, $CH(CH_3)_2$), 1.31 (d, $^3J_{HH} = 6.80$ Hz, 12 H, $CH(CH_3)_2$), 3.24 (hept., $^3J_{HH} = 6.90$ Hz, 4 H, $CH(CH_3)_2$), 3.33 (s, 4 H, NCH_2CH_2N), 7.13–7.14 (m, 4 H, dipp-CH, meta), 7.21–7.26 (m, 2 H, dipp-CH, para).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 2.7 (s, $Si(CH_3)_3$), 7.2 (s, $Si(CH_3)_3$), 23.7 (s, $CH(CH_3)_2$), 25.5 (s, $CH(CH_3)_2$), 29.0 (s, $CH(CH_3)_2$), 53.8 (s, NCH_2CH_2N), 124.1 (d, $CH_{arom.}$ meta), 139.4 (s, $C_{arom.}$ ortho), 147.4 (s, C_{ipso}), nicht zu beobachten: NCN.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99.4 MHz, C_6D_6) δ (ppm) = 2.1 (s).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3503 (vw), 3070 (vw), 3025 (vw), 2958 (s), 2927 (m), 2866 (m), 1666 (vw), 1586 (vw), 1464 (s), 1454 (s), 1390 (s), 1360 (m), 1327 (m), 1256 (m), 1232 (s), 1189 (m), 1155 (m), 1103 (m), 1057 (m), 980 (m), 935 (w), 901 (w), 859 (w), 803 (s), 755 (s), 700 (w), 616 (m), 549 (w), 507 (w), 480 (m), 442 (m).

6.8.11 Synthese von [(SIDipp)K(hmds)]₂

42 mg Pb(hmds)₂ (0.080 mmol, 1 eq) werden in 10 mL Toluol auf –70 °C abgekühlt und langsam mit 80 mg [(SIDipp)AsK] (0.159 mmol, 2 eq) versetzt. Die dunkelrote Suspension wird über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut und anschließend zentrifugiert. Nach abtrennen der braun-gelben Lösung wird diese im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird in kaltem *n*-Pentan (–10 °C) aufgenommen, erneut zentrifugiert, die abgetrennte blässgelbe Lösung im Vakuum eingeeengt und bei –32 °C zur Kristallisation gelagert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels werden 14 mg (0.0119 mmol, 7%) von **35** in Form farbloser Plättchen erhalten.

Elementaranalyse:

Berechnet für C₆₆H₁₁₄K₂N₆Si₄: C, 67.05%, H, 9.72%, N, 7.11%.

Gefunden für C₆₆H₁₁₄K₂N₆Si₄: C, 66.76%, H, 9.12%, N, 6.79%.

¹H-NMR (300.2 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = 0.10 (s, 18 H, Si(CH₃)₃), 0.13 (s, 18 H, Si(CH₃)₃), 1.29 (d, ³J_{HH} = 7.00 Hz, 24 H, CH(CH₃)₂), 1.34 (d, ³J_{HH} = 6.80 Hz, 24 H, CH(CH₃)₂), 3.2 (hept., ³J_{HH} = 6.90 Hz, 8 H, CH(CH₃)₂), 3.37 (s, 8 H, NCH₂CH₂N), 7.17–7.20 (m, 8 H, dipp-CH, meta), 7.25–7.30 (m, 4 H, dipp-CH, para).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = 2.7 (s, Si(CH₃)₃), 7.2 (s, Si(CH₃)₃), 23.7 (s, CH(CH₃)₂), 25.5 (s, CH(CH₃)₂), 29.0 (s, CH(CH₃)₂), 53.8 (s, NCH₂CH₂N), 124.1 (s, CH_{arom.} meta), 139.4 (s, C_{arom.} ortho), 147.4 (s, C_{ipso}), nicht zu beobachten: NCN.

²⁹Si{¹H}-NMR (99.4 MHz, C₆D₆) δ (ppm) = 2.1 (s).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3070 (vw), 3029 (vw), 2959 (m), 2929 (w), 2867 (w), 1588 (vw), 1535 (vw), 1465 (m), 1455 (m), 1396 (m), 1361 (w), 1325 (w), 1261 (w), 1230 (m), 1187 (w), 1118 (w), 1086 (w), 1057 (w), 999 (vw), 935 (w), 868 (w), 802 (s), 755 (s), 731 (m), 651 (w), 615 (w), 605 (w), 548 (vw), 485 (w), 443 (w), 414 (w).

7 Literaturverzeichnis

- [1] A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463–6466.
- [2] A. J. Arduengo, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913–921.
- [3] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, *Chemie unserer Zeit* **1998**, *32*, 6–14.
- [4] T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7094–7107.
- [5] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485–496.
- [6] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [7] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342–1363.
- [8] K. M. Hindi, M. J. Panzner, C. A. Tessier, C. L. Cannon, W. J. Youngs, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3859–3884.
- [9] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–91.
- [10] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166–3216.
- [11] H. V. Huynh, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9457–9492.
- [12] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485–496.
- [13] A. J. Arduengo, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027–11028.
- [14] C. A. Gaggioli, G. Bistoni, G. Ciancaleoni, F. Tarantelli, L. Belpassi, P. Belanzoni, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 7558–7569.
- [15] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709.
- [16] V. César, N. Lugan, G. Lavigne, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 361–365.
- [17] H. V. Huynh, Y. Han, R. Jothibas, J. A. Yang, *Organometallics* **2009**, *28*, 5395–5404.
- [18] C. A. Tolman, *Chem. Soc. Rev.* **1972**, *1*, 337–353.
- [19] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2956–2965.
- [20] A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2003**, *22*, 1663–1667.
- [21] R. Kalescky, E. Kraka, D. Cremer, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 478–495.
- [22] A. Liske, K. Verlinden, H. Buhl, K. Schaper, C. Ganter, *Organometallics* **2013**, *32*, 5269–5272.
- [23] O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2939–2943.
- [24] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, R. Alsfasser, *Riedel Moderne Anorganische Chemie*, De Gruyter, **2012**.
- [25] H. -F Grützmacher, W. Silhan, U. Schmidt, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 3230–3232.

- [26] L. Liu, D. A. Ruiz, D. Munz, G. Bertrand, *Chem* **2016**, *1*, 147–153.
- [27] V. E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner, H. Lorenz, *Angew. Chem.* **1973**, *14*, 618–620.
- [28] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796–6797.
- [29] A. W. Ehlers, E. J. Baerends, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2831–2838.
- [30] H. Aktas, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Angew. Chem.* **2010**, *49*, 2102–2113.
- [31] A. Marinetti, Francois Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4484–4485.
- [32] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1282–1283.
- [33] A. J. Arduengo, J. C. Calabrese, A. H. Cowley, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, B. Riegel, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2151–2158.
- [34] V. Nesterov, D. Reiter, P. Bag, P. Frisch, R. Holzner, A. Porzelt, S. Inoue, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9678–9842.
- [35] K. Schwedtmann, G. Zanoni, J. J. Weigand, *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, 1388–1405.
- [36] T. Krachko, J. C. Slootweg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2732–2732.
- [37] O. Lemp, M. Balmer, K. Reiter, F. Weigend, C. Von Hänisch, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 7620–7623.
- [38] L. Dostál, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *353*, 142–158.
- [39] A. Doddi, D. Bockfeld, T. Bannenberg, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13568–13572.
- [40] R. R. Rodrigues, C. L. Dorsey, C. A. Arceneaux, T. W. Hudnall, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 162–164.
- [41] Y. Wang, Y. Xie, M. Y. Abraham, R. J. Gilliard, P. Wei, H. F. Schaefer, P. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Organometallics* **2010**, *29*, 4778–4780.
- [42] M. Bispinghoff, H. Grützmacher, *Chimia (Aarau)*. **2016**, *70*, 279–283.
- [43] K. Hansen, T. Szilvási, B. Blom, S. Inoue, J. Epping, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11795–11798.
- [44] O. Lemp, C. Von Hänisch, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2016**, *191*, 659–661.
- [45] L. Liu, D. A. Ruiz, F. Dahcheh, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12732–12735.
- [46] A. M. Tondreau, Z. Benkó, J. R. Harmer, H. Grützmacher, *Chem. Sci.* **2014**, 1545–1554.
- [47] A. J. Arduengo III, C. J. Carmalt, J. A. C. Clyburne, A. H. Cowley, R. Pyati, *Chem. Commun.* **1997**, 981–982.
- [48] V. A. K. Adiraju, M. Yousufuddin, H. V. Rasika Dias, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 4449–4454.

- [49] A. Doddi, M. Peters, M. Tamm, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 6994–7112.
- [50] A. J. Arduengo, F. Davidson, R. Krafczyk, W. J. Marshall, M. Tamm, *Organometallics* **1998**, *17*, 3375–3382.
- [51] D. Bockfeld, M. Tamm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *646*, 866–872.
- [52] L. P. Ho, M. K. Zaretske, T. Bannenberg, M. Tamm, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 10709–10712.
- [53] L. P. Ho, A. Nasr, P. G. Jones, A. Altun, F. Neese, G. Bistoni, M. Tamm, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 18922–18932.
- [54] M. Balmer, C. von Hänisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 1143–1148.
- [55] M. Balmer, F. Weigend, C. von Hänisch, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 4914–4919.
- [56] M. Balmer, Y. J. Franzke, F. Weigend, C. von Hänisch, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 192–197.
- [57] M. Balmer, H. Gottschling, C. Von Hänisch, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 2659–2661.
- [58] S. Kundu, S. Sinhababu, A. V. Luebben, T. Mondal, D. Koley, B. Dittrich, H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 151–154.
- [59] S. Kundu, S. Sinhababu, M. M. Siddiqui, V. Anna, B. Dittrich, T. Yang, G. Frenking, H. W. Roesky, S. Kundu, S. Sinhababu, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 9409–9412.
- [60] A. M. Tondreau, Z. Benkő, J. R. Harmer, H. Grützmacher, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1545–1554.
- [61] M. Cicač-Hudi, J. Bender, S. H. Schlindwein, M. Bispinghoff, M. Nieger, H. Grützmacher, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 649–658.
- [62] A. Beil, R. J. Gilliard, H. Grützmacher, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 2044–2052.
- [63] Z. Li, X. Chen, Y. Li, C. Y. Su, H. Grützmacher, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 11343–11346.
- [64] S. Kundu, S. Sinhababu, A. V. Luebben, T. Mondal, D. Koley, B. Dittrich, H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 151–154.
- [65] L. Werner, G. Horrer, M. Philipp, K. Lubitz, M. W. Kuntze-Fechner, U. Radius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2021**, 881–895.
- [66] J. B. Bonanno, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11159–11160.
- [67] G. Huttner, K. Evertz, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 406–413.
- [68] N. Kuhn, A. Al-Sheikh, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 829–857.
- [69] A. J. Dimaio, A. L. Rheingold, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 169–190.
- [70] G. Huttner, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 585–596.
- [71] L. Weber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4095–4117.
- [72] N. C. Mösch-Zanetti, R. R. Schrock, W. M. Davis, K. Wanninger, S. W. Seidel, M. B. O'Donoghue, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11037–11048.

- [73] L. Weber, M. H. Scheffer, H. Stammler, B. Neumann, *Inorganica Chim. Acta* **2000**, *291*, 311–316.
- [74] L. Weber, P. Bayer, H. G. Stammler, B. Neumann, *Chem. Commun.* **2005**, *2*, 1595–1597.
- [75] L. Weber, P. Bayer, G. Noveski, H. G. Stammler, B. Neumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2299–2305.
- [76] J. Von Seyerl, U. Moering, A. Wagner, G. Huttner, A. Frank, *Angew. Chemie* **1978**, *90*, 912–912.
- [77] G. Huttner, H.-G. Schmid, *Angew. Chem.* **1975**, *12*, 454–455.
- [78] R. C. Smith, P. Gantzel, A. L. Rheingold, J. D. Protasiewicz, *Organometallics* **2004**, *23*, 5124–5126.
- [79] E. B. Hulley, J. B. Bonanno, P. T. Wolczanski, T. R. Cundari, E. B. Lobkovsky, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8524–8544.
- [80] A. H. Cowley, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 445–451.
- [81] S. Yao, Y. Grossheim, A. Kostenko, E. Ballesterro-Martínez, S. Schutte, M. Bispinghoff, H. Grützmacher, M. Driess, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 7573–7577.
- [82] A. Doddi, M. Weinhart, A. Hinz, D. Bockfeld, J. M. Goicoechea, M. Scheer, M. Tamm, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 6069–6072.
- [83] R. Deka, A. Orthaber, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 8540–8556.
- [84] B. M. Gardner, G. Balázs, M. Scheer, F. Tuna, E. J. L. McInnes, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 582–590.
- [85] L. Andrews, H. G. Cho, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8786–8793.
- [86] D. C. Präsang, M. Stoelzel, S. Inoue, A. Meltzer, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10002–10005.
- [87] A. Doddi, D. Bockfeld, T. Bannenberg, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13568–13572.
- [88] A. Schumann, J. Bresien, M. Fischer, C. Hering-Junghans, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 1014–1017.
- [89] A. Doddi, D. Bockfeld, M. K. Zaretske, T. Bannenberg, M. Tamm, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 13119–13123.
- [90] M. Piesch, S. Reichl, M. Seidl, G. Balázs, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 16563–16568.
- [91] A. Hinz, M. M. Hansmann, G. Bertrand, J. M. Goicoechea, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 9514–9519.
- [92] J. W. Dube, Y. Zheng, W. Thiel, M. Alcarazo, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6869–6877.
- [93] Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326–12327.
- [94] M. Y. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, H. F. Schaefer, P. R. Von Schleyer, G. H. Robinson, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 432–435.

- [95] M. Y. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, R. J. Gilliard, P. Wei, B. J. Vaccaro, M. K. Johnson, H. F. Schaefer, P. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2486–2488.
- [96] M. Donath, M. Bodensteiner, J. J. Weigand, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 17306–17310.
- [97] M. Bispinghoff, A. M. Tondreau, H. Grützmacher, C. A. Faradji, P. G. Pringle, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 5999–6003.
- [98] M. Balmer, Durch N-Heterozyklische Carbene Stabilisierte Kalium-Phosphinidenide Zur Synthese von Hauptgruppen-Substituierten Phosphinidenen, Philipps-Universität Marburg, **2019**.
- [99] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [100] H. Schumann, L. Rösch, H. -J Kroth, J. Pickardt, H. Neumann, B. Neudert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *430*, 51–60.
- [101] Z. Wang, S. Li, W. J. Teo, Y. T. Poh, J. Zhao, T. S. A. Hor, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *775*, 188–194.
- [102] D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, *28*, 763–770.
- [103] D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, *28*, 6458–6461.
- [104] D. Setiawan, R. Kalescky, E. Kraka, D. Cremer, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 2332–2344.
- [105] U. Vogel, M. Scheer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1593–1598.
- [106] L. Weber, O. Kaminski, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 223–226.
- [107] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [108] E. O. Fischer, W. Bathelt, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1815–1821.
- [109] M. K. Sharma, B. Neumann, H. G. Stammler, D. M. Andrada, R. S. Ghadwal, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 14669–14672.
- [110] C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, *11*, 16–25.
- [111] F. Kraus, T. Hanauer, N. Korber, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1117–1123.
- [112] C. Ritter, N. Michel, A. Rinow, B. Ringler, C. von Hänisch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 2514–2522.
- [113] A. R. J. Genge, N. J. Hill, W. Levason, G. Reid, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **2001**, 1007–1012.
- [114] D. Nikolova, C. Von Hänisch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *4*, 378–382.
- [115] S. Traut, A. P. Hähnel, C. Von Hänisch, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1365–1371.
- [116] E. Conrad, N. Burford, R. McDonald, M. J. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5066–5067.
- [117] M. K. Sharma, S. Blomeyer, B. Neumann, H. Stammler, M. Gastel, A. Hinz, R. S. Ghadwal, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 17763–17767.
- [118] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.

- [119] J. G. Stevens, J. M. Trooster, H. F. Martens, H. A. Meinema, *Inorganica Chim. Acta* **1986**, *115*, 197–201.
- [120] J. Münchenberg, O. Böge, H. Thönnessen, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 655–660.
- [121] K. Sugamata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 95–96.
- [122] W.-W. du Mont, R. Hensel, W. McFarlane, I. J. Colquhoun, M. L. Ziegler, O. Serhadli, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 37–41.
- [123] J. Laube, S. Jäger, C. Thöne, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1983–1992.
- [124] T. Kimura, T. Murai, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 952–959.
- [125] S. Yogendra, S. S. Chitnis, F. Hennersdorf, M. Bodensteiner, R. Fischer, N. Burford, J. J. Weigand, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1854–1860.
- [126] N. A. Giffin, A. D. Hendsbee, T. L. Roemmele, M. D. Lumsden, C. C. Pye, J. D. Masuda, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11837–11850.
- [127] H. Westermann, M. Nieger, E. Niecke, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 13–16.
- [128] H. Steffenfauseweh, Y. V. Vishnevskiy, B. Neumann, H. G. Stammler, D. M. Andrada, R. S. Ghadwal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, 1–5.
- [129] J. W. Anderson, J. E. Drake, R. T. Hemmings, D. L. Nelson, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1975**, *11*, 233–237.
- [130] A. G. Osborne, R. E. Hollands, *J. Organometal. Chem.* **1985**, *288*, 207–217.
- [131] A. Ugrinov, A. Sen, A. C. Reber, M. Qian, S. N. Khanna, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 782–783.
- [132] S. Dalgic, M. Colakogullari, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **2009**, *11*, 2074–2078.
- [133] S. V. Badalov, A. Kandemir, H. Sahin, *ChemPhysChem* **2018**, *19*, 2176–2182.
- [134] J. Siivari, A. Maaninen, E. Haapaniemi, R. S. Laitinen, T. Chivers, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50b*, 1575–1578.
- [135] M. Björgvinsson, H. W. Roesky, F. Pauer, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5140–5143.
- [136] A. Haas, J. Kasproski, K. Angermund, P. Betz, C. Krüger, Y.-H. Tsay, S. Werner, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1895–1906.
- [137] M. K. Sharma, S. Blomeyer, B. Neumann, H. G. Stammler, R. S. Ghadwal, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 8249–8253.
- [138] M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, D. J. MacDougall, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5234–5241.
- [139] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806–5812.
- [140] C. H. W. Jones, R. D. Sharma, *Organometallics* **1987**, *6*, 1419–1423.
- [141] M. Westerhausen, C. Birg, H. Piotrowski, T. Habereeder, M. Suter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 882–890.
- [142] M. Westerhausen, C. Birg, M. Krofta, N. Makropoulos, S. Schneiderbauer,

- Phosphorus, Sulfur Silicon Realt. Elem.* **2001**, 168, 173–178.
- [143] M. Westerhausen, S. Weinrich, G. Kramer, H. Piotrowski, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 7072–7076.
- [144] L. M. Engelhardt, B. S. Jolly, P. C. Junk, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1986**, 39, 1337–1345.
- [145] M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 96–101.
- [146] T. M. Cameron, X. Chongying, A. G. Dipasquale, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2008**, 27, 1596–1604.
- [147] G. C. Forbes, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, B. A. Roberts, R. B. Rowlings, *Organometallics* **2002**, 21, 5115–5121.
- [148] J. Winkler, Untersuchungen Zur Reaktivität von NHC-Stabilisiertem Phosphiniden Gegenüber Mg- Und Zn-Verbindungen, Philipps-Universität Marburg, **2021**.
- [149] S. C. Goel, M. Y. Chiang, D. J. Rauscher, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 160–169.
- [150] H. Wang, G. Lu, G. J. Sormunen, H. A. Malik, P. Liu, J. Montgomery, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 9317–9324.
- [151] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, 55, 14523–14534.
- [152] M. Driess, S. Rell, H. Pritzkow, R. Janoschek, *Chem. Commun.* **1996**, 2, 305–306.
- [153] K. Izod, P. Evans, P. G. Waddell, M. R. Probert, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 10510–10522.
- [154] K. Izod, J. Stewart, E. R. Clark, W. Clegg, R. W. Harrington, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 4698–4707.
- [155] K. Izod, D. G. Rayner, S. M. El-Hamruni, R. W. Harrington, U. Baisch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 3636–3640.
- [156] O. Lemp, M. Balmer, K. Reiter, F. Weigend, C. Von Hänisch, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 7620–7623.
- [157] P. Kreitmeier, S. Hünig, G. Märkl, J. Sauer, *Trocknen von Feststoffen, Lösungen Und Lösungsmitteln*, Universität Regensburg, Würzburg, **2001**.
- [158] *OPUS 7.2*, Bruker Optik GmbH, Ettingen, **2012**.
- [159] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176–2179.
- [160] *MestReNova*, Mestrelab Reserch S.L., Santiago, **2009**.
- [161] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, 71, 3–8.
- [162] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Cryst.* **2011**, 44, 1281–1284.
- [163] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **2009**, 42, 339–341.
- [164] *ChemDraw 20.0*, CambridgeSoft Corporation-PerkinElmer, Massachusetts, **2020**.

- [165] K. Brandenburg, *Diamond 4.0*, Crystal Impact GbR, Bonn, **2014**.
- [166] D. Heift, Sodium Phosphaethynolate as a Building Block, ETH Zürich, **2013**.
- [167] S. Yao, Y. Grossheim, A. Kostenko, E. Ballester-Martínez, S. Schutte, M. Bispinghoff, H. Grützmacher, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7465–7469.
- [168] K. M. Kuhn, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2075–2077.
- [169] T. Heidemann, S. Mathur, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 506–510.
- [170] C. Erk, A. Berger, J. H. Wendorff, S. Schlecht, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 11248–11254.
- [171] A. H. Cowley, *Inorganic Syntheses Volume 31*, Inorganic Syntheses, Inc., **1997**.
- [172] P. Junker, Z. W. Qu, T. Kalisch, G. Schnakenburg, A. Espinosa Ferao, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 739–745.
- [173] G. Bauer, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, Volume 1*, Academic Press, New York, London, **1963**.

8 Anhang

8.1 Tabellen

Alle in den Tabellen gegebenen Bindungslängen und -winkel wurden mit Hilfe des Programms *Diamond 20.0* bestimmt.

Tabelle 16: Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für die Verbindungen **1** und **2-5**.

	1	2	3	4	5
C1–As	187.9(2)		-	195.1(4)	196.4(1)
C1–P	-	192.5(1)	178.5(2)	-	-
As–H	147.9(23)		-	140(5)	149.6(19)
P–H	-	147.8(14)	140.9(19)	-	-
As–M	-		-	270.04(7)	243.31(5)
P–M	-	240.16(4)	229.6(1)	-	-
C2–C3	152.3(3)	152.8(2)	152.8(4)	151.2(7)	152.2(3)
∅ C=O	-	114.08	114.46	113.8	115.24
C1–As–H	94.0(2)		-	82.4(23)	89.9(11)
C1–P–H	-	89.6(7)	90.9(16)	-	-
C1–As–M	-		-	112.5(1)	108.79(6)
C1–P–M	-	109.21(4)	112.8(1)	-	-
N1–C1–N2	107.9(2)	109.7(1)	109.1(2)	110.2(4)	110.5(1)

Tabelle 17: Ausgewählte chemische Verschiebungen [ppm] und IR-Schwingungsbanden [cm⁻¹] für die Verbindungen **1** und **2-5**.

		1	2	3	4	5
¹ H-NMR	AsH	1.52	1.63	-	-	-
	PH	-	-	2.28	-	-
¹³ C-NMR	NCN	203.2	197.8	197.6	200.8	-
	ÜM(CO) _n		199.2	197.7	201.4	217.0
IR	AsH	2101.85	2097.96	-	2107.79	2051.74
	PH	-	-	2312.68	-	-
	A _{1 eq.} (νC=O)	-	2043.99	2047.91	2013.17	1955.83
	E(νC=O)	-	1970.26	1976.91	1932.46	1902.68
	A _{1 ax.} (νC=O)	-	1947.08	1949.64	1896.21	1867.25

Tabelle 18: Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für die Verbindungen **6a** und **7-10**.

	6a	7	8	9	10
C1–As	183.9(2); 183.3(2)	188.4(3)	187.6(5); 188.6(5)	189.1(2)	188.8(4)
As–K	330.06(9); 330.35(8)	-	-	-	-
As–E	-	231.15(9)	241.74(8); 241.44(8)	259.22(2)	268.29(4)
∅ K–O	277.0(2)- 297.5(2)	-	-	-	-
C2–C3	151.3(3); 151.3(3)	152.9(6)	153.5(8); 152.6(7)	152.6(3)	152.1(5)
C1–As–K	135.47(8); 128.09(8)	-	-	-	-
C1–As–E	-	101.3(1)	100.9(1); 100.4(2)	102.79(5)	103.0(1)
∅ K–O–K	57.37(6)- 59.08(6)	-	-	-	-
N1–C1–N2	103.5(2); 103.5(2)	107.9(2)	107.6(4); 108.3(4)	107.5(1)	107.3(3)

Tabelle 19: Ausgewählte chemische Verschiebungen [ppm] für die Verbindungen **7-10**.

		7	8	9	10
¹ H-NMR	tBu ₂	1.20	1.26	1.36	1.91
	NCH ₂ CH ₂ N	3.47	3.49	3.52	3.56
¹³ C-NMR	NCN	199.6	199.6	-	198.1-
³¹ P-NMR	P(tBu ₂)	33.2	-	-	-

Tabelle 20: Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für die Verbindungen 11-13.

	11	12	13
C1-As	-	187.4(2)	-
C1-P	173.1(2); 173.2(2)	-	174.7(4)–175.2(4)
As-Ch	-	241.13(5)	-
P-Ch	229.39(4); 229.89(7)	-	246.04(9)–246.9(1)
C2-C3	151.7(2); 151.2(3)	152.9(4)	151.9(5)–153.3(5)
C1-As-Ch	-	103.38(7)	-
C1-P-Ch	106.69(6); 105.29(6)	-	106.3(1)–108.9(1)
As-Ch-N3	-	92.55(7)	-
P-Ch-N3	92.43(5); 95.25(8)	-	-
N1-C1-N2	106.9(1); 106.9(1)	107.1(2)	107.7(3)–108.1(3)
C-As-Se-N	171.8(1)	-	-
C-P-Se-N	174.72(7); 173.34(9)	-	-
P-Te-P	-	-	84.78(3)
P-K-P	-	-	59.02(2)
C-P-K	-	-	121.7(1)–117.9(1)
P-K	-	-	338.4(1)–336.6(1)
P...P	-	-	332.3(1)
N...H...N	-	-	174.8(21)
N...H	-	-	187.0(4); 189.0(4)

Tabelle 21: Ausgewählte chemische Verschiebungen [ppm] für die Verbindungen 11-12.

	11	12	13
¹³ C-NMR	183.5	185.4	184.9; 185.9
³¹ P-NMR	21.4	-	-40.4
⁷⁷ Se-NMR	-	221.4	-
¹²⁵ Te-NMR	-	-	133.5
(¹ J _{TeP}) [Hz]	-	-	(451)

Tabelle 22: Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für die Verbindungen **14-17**.

	14	15	16	17
C1-P	171.0(2)–171.8(2)	171.0(2)–171.7(2)	170.4(3)–171.6(3)	170.8(3)–171.7(3)
P-K1	325.9(7)–327.7(8)	326.2(7)–328.6(9)	322.1(1)–337.1(1)	326.1(1)–333.7(1)
P-K ₂₋₅	321.0(7)–326.5(9)	321.5(8)–326.2(1)	318.9(1)–324.7(1)	318.2(1)–326.6(1)
C2-C3	150.5(2)–152.8(2)	151.3(2)–152.4(2)	149.6(3)–152.3(3)	148.1(4)–152.4(4)
M-N	202.2(2)–202.5(1)	230.6(2)–231.7(2)	246.1(3)–248.9(3)	262.2(2)–264.4(2)
N-C-N	103.5(1)–103.9(1)	103.4(2)–104.1(2)	103.4(2)–103.8(2)	103.1(2)–103.9(2)
K-P-K	94.8(2)–142.5(2)	95.2(2)–142.2(2)	92.0(3)–145.9(4)	93.0(3)–146.2(3)

Tabelle 23: Ausgewählte chemische Verschiebungen [ppm] für die Verbindungen **14-17**.

		14	15	16	17
¹ H-NMR	HMDS	0.1	0.1; 0.2	0.1	0.1
³¹ P-NMR		–5.3	–5.5	–6.3	–6.6

Tabelle 24: Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für die Verbindungen **18-21**.

	19	21	18	21
C1-As	183.9(7)–185.1(7)	183.2(3)–184.1(2)	-	-
As-K1	331.2(2)–337.4(2)	325.9(9)–338.9(1)	-	-
As-K ₂₋₅	326.6(2)–328.9(2)	322.7(9)–330.4(9)	-	-
C2-C3	150.9(2)–154.3(2)	149.7(3)–152.1(3)	153.2(6)	153.3(3)–153.4(3)
M-N	231.1(1)–236.1(9)	247.1(2)–149.4(2)	202.3(1)–202.6(1)	261.5(2)–264.1(2)
C-K	-	-	290.8(1)	281.1(2)–288.0(2)
N-C-N	103.9(6)–105.5(6)	104.2(2)–104.6(2)	106.4(1)	106.3(2)
K-As-K	93.1(4)–152.3(5)	91.1(2)–149.9(3)	-	-
C1-As-K	103.7(2)–138.2(2)	102.6(7)–128.0(7)	-	-
N-C1-K	-	-	101.5(8)–152.0(8)	-

Tabelle 25: Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für die Verbindungen **26-28**.

	26	27	28
C–P	176.3(5)–177.0(6)	177.8(2)–178.1(2)	177.4(4)–177.5(4)
P–T	228.6(2)–230.6(2)	247.3(2)–252.5(2)	261.0(1)–258.1(1)
P...P	308.4(2)	345.49(6)	355.7(2)
C2–C3	133.0(7)–134.1(8)	134.3(2)–134.3(2)	133.3(6)–133.8(6)
C–P–T	106.7(2)–106.9(2)	108.53(7)–109.51(7)	108.3(1)–109.3(1)
P–T–P	84.5(6)	87.46(7)	86.51(4)
N–C–P	120.9(3)–135.2(4)	121.2(1)–135.3(1)	121.4(3)–134.9(3)
N–C–N	103.0(5)–103.7(4)	102.9(1)–103.4(1)	103.3(3)–103.6(3)

Tabelle 26: Ausgewählte chemische Verschiebungen [ppm] und UV/Vis-Absorptionen [nm] für die Verbindungen **26-28**.

		26	27	28
³¹ P-NMR	C ₆ D ₆		121.7	117.8
	Tol-d ₈	139.5	121.6	107.4
	(¹ J _{T(= 119Sn, 207Pb)P}) [Hz]	138.8	(1009.1)	(1017.1)
UV/Vis	λ _{max}	617.5	-	652.5

Tabelle 27: Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für die Verbindungen **29** und **30**.

	29	30
C–P	177.3(3)–177.6(3)	177.5(5)
P–T	229.7(1)–230.9(9)	249.7(1)
P...P	299.5(1)	317.3(2)
P–K(hm ₂ s)	336.5(1)–336.9(1)	336.3(1)
C2–C3	134.5(5)–134.8(5)	135.0(6)
C–P–T	109.3(1)–110.5(1)	110.4(2)
P–T–P	81.12(3)	78.89(4)
N–C–P	120.5(2)–136.0(2)	121.4(3)–134.7(3)
N–C–N	103.5(2)–103.8(2)	103.9(4)
P–K–P	52.8(2)	56.3(3)
C–P–K	129.5(1)–136.7(1)	133.8(1)

Tabelle 28: Ausgewählte chemische Verschiebungen [ppm] und UV/Vis-Absorptionen [nm] für die Verbindungen **29** und **30**.

			29	30
³¹ P-NMR	Tol-d ₈	–40 °C	116.4	97.9
		10 °C	117.0	100.8
		25 °C	137.4	103.0
UV/Vis	λ _{max}		617	635.5

Tabelle 29: Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für die Verbindungen **31-33**.

	31	32	33
C–P	177.7(2)–178.1(2)	176.7(2)–177.4(2)	176.6(1)–176.8.(1)
P–T	229.6(8)–230.5(8)	249.4(8)–250.0(8)	258.4(8)–259.0(8)
P...P	299.5(7)	317.7(7)	325.2(7)
P–Rb(hm ₂ s)	346.4(8)–348.6(8)	346.7(8)–347.5(8)	347.2(8)–347.5(8)
C2–C3	134.6(3)–134.9(3)	134.5(3)–134.6(3)	134.6(2)–134.9(2)
C–P–T	109.5(6)–111.2(6)	109.7(6)–111.2(6)	109.4(5)–110.7(5)
P–T–P	81.2(2)	79.0(2)	77.9(2)
N–C–P	121.0(1)–134.8(1)	121.5(1)–134.4(1)	121.9(1)–134.1(1)
N–C–N	104.1(1)–104.2(1)	103.8(1)–104.0(1)	103.8(2)–103.9(2)
P–Rb–P	51.1(2)	54.5(2)	55.8(2)
C–P–Rb	133.2(6)–134.8(6)	134.1(6)–134.9(6)	134.3(5)–134.9(5)

Tabelle 30: Ausgewählte chemische Verschiebungen [ppm] und UV/Vis-Absorptionen [nm] für die Verbindungen **31-33**.

			31	32	33
³¹ P-NMR	Tol-d ₈	–40 °C	121.6	103.1	113.4
		10 °C	136.6	110.6	115.1
		25 °C	133.5	112.2	113.5
UV/Vis	λ _{max}		617.5	633.5	651.5

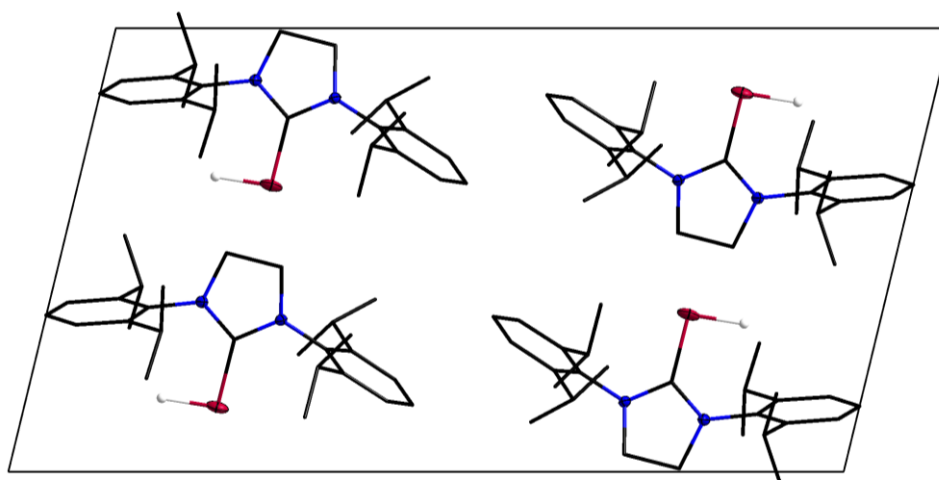
Tabelle 31: Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für die Verbindungen **34** und **35**.

	34	35
C–As	181.7(6)	-
C–K	-	303.6(2)
As–K	315.6(1)–330.9(1)	-
K–N	274.3(3)–281.3(3)	273.1(2)–286.0(2)
C2–C3	151.3(7)	152.3(4)
N–Si(CH) ₃	166.6(5)–167.4(5)	166.5(2)–167.3(2)
N–K–N	-	89.5(6)–90.5(6)
N–C–N	102.9(3)	105.5(2)
C–As–K	104.7(1)–106.1(1) 176.2(2)	-
C–K–N	-	132.0(6)–137.1(6)
N–C–As	127.7(4)–129.4(4)	-
N–C–K	-	120.4(2)–133.3(2)

8.2 Kristallographische Daten

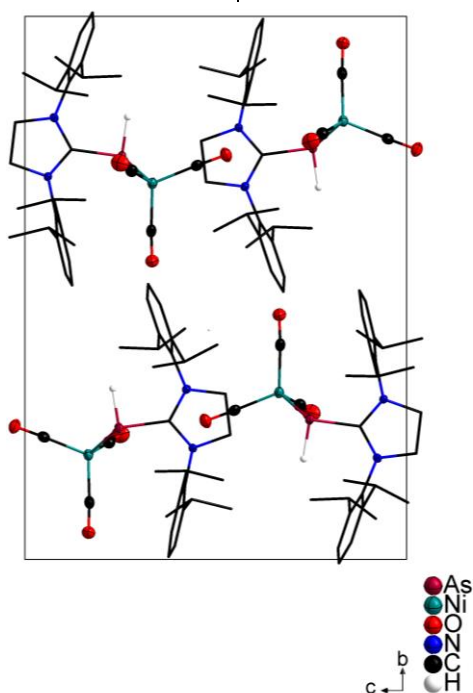
8.2.1 [(SIDipp)AsH] (1)

Summenformel	$C_{27}H_{39}As_1N_2$
Molare Masse [$g \cdot mol^{-1}$]	466.54
Farbe und Habitus	Farblose Platte
Kristallgröße [mm^{-3}]	0.427 x 0.2 x 0.186
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Temperatur [K]	100
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge λ [Å]	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)
Zellkonstanten [pm] bzw. [°]	$a = 22.3426(12)$ $\alpha = 90$ $b = 10.5939(5)$ $\beta = 103.635(2)$ $c = 12.1922(6)$ $\gamma = 90$
Volumen [Å ³]	2804.5(2)
Z	4
D_{calc} [$g \cdot cm^{-3}$]	1.209
μ [mm^{-1}]	1.234
F(000)	1088.0
Winkelbereich 2θ [°]	4.278 bis 50.864
Anzahl der Reflexe	39637
Unabhängige Reflexe	5175
Data / restraints / parameters	5175 / 0 / 310
Gütefaktor (Goof)	1.122
R_1 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0420, 0.0565
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0930, 0.0977
Restelektronendichte (max/min) [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0.58 / -0.57



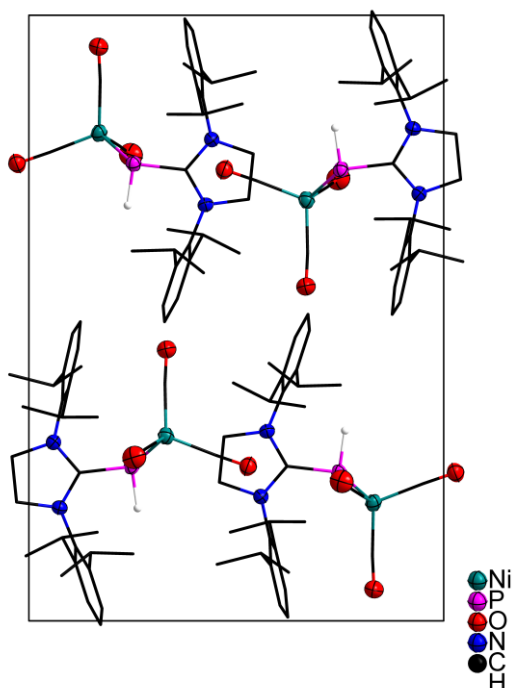
8.2.2 [(SIDipp)AsHNi(CO)₃] (2)

Summenformel	C ₃₀ H ₃₉ As ₁ N ₂ Ni ₁ O ₃
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	609.26
Farbe und Habitus	Farbloser Block
Kristallgröße [mm ⁻³]	0.063 x 0.122 x 0.177
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Temperatur [K]	100
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge λ [Å]	Mo Kα (λ = 0.71073)
Zellkonstanten [pm] bzw. [°]	<i>a</i> = 10.5744(3) α = 90 <i>b</i> = 20.1197(6) β = 109.3040(10) <i>c</i> = 14.9384(4) γ = 90
Volumen [Å ³]	2999.51(15)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	1.349
μ [mm ⁻¹]	1.773
F(000)	1272.0
Winkelbereich 2θ [°]	2.074 bis 29.622
Anzahl der Reflexe	97359
Unabhängige Reflexe	8422
Data / restraints / parameters	8422 / 1 / 346
Gütefaktor (GooF)	1.083
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>), alle Daten]	0.0263, 0.0375
<i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>), alle Daten]	0.0613, 0.0631
Restelektronendichte (max/min) [e·Å ⁻³]	0.411 / -0.331



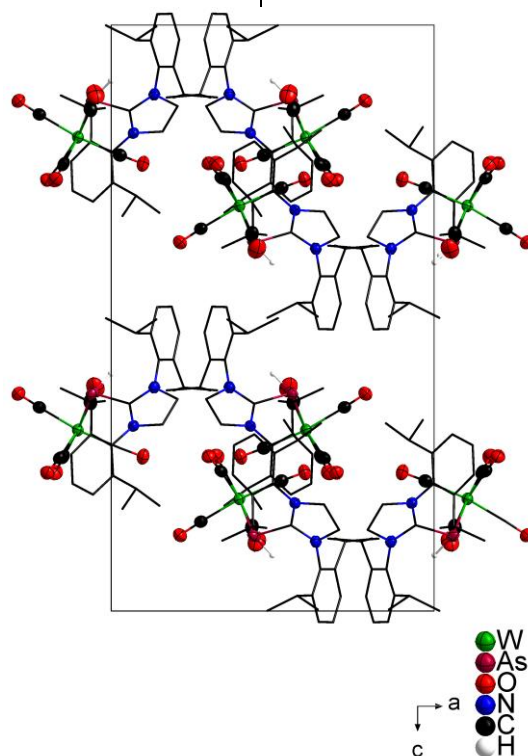
8.2.3 [(SIDipp)PHNi(CO)₃] (3)

Summenformel	C ₃₀ H ₃₉ N ₂ Ni ₁ O ₃ P ₁
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	565.31
Farbe und Habitus	Farbloser Block
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ / <i>n</i>
Temperatur [K]	100
Diffraktometertyp	Stoe StadiVari
Wellenlänge λ [Å]	Cu Kα (λ = 1.54186)
Zellkonstanten [pm] bzw. [°]	<i>a</i> = 10.5691(7) α = 90 <i>b</i> = 20.248(1) β = 109.098(5) <i>c</i> = 14.6517(8) γ = 90
Volumen [Å ³]	2963.0(3)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	1.267
μ [mm ⁻¹]	1.704
F(000)	1200.0
Winkelbereich 2θ [°]	7.736 bis 152.35
Anzahl der Reflexe	33028
Unabhängige Reflexe	6123
Data / restraints / parameters	6123 / 1 / 490
Gütefaktor (GooF)	1.047
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>), alle Daten]	0.0531, 0.1280
<i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>), alle Daten]	0.0745, 0.1403
Restelektronendichte (max/min) [e·Å ⁻³]	0.32 / -0.44



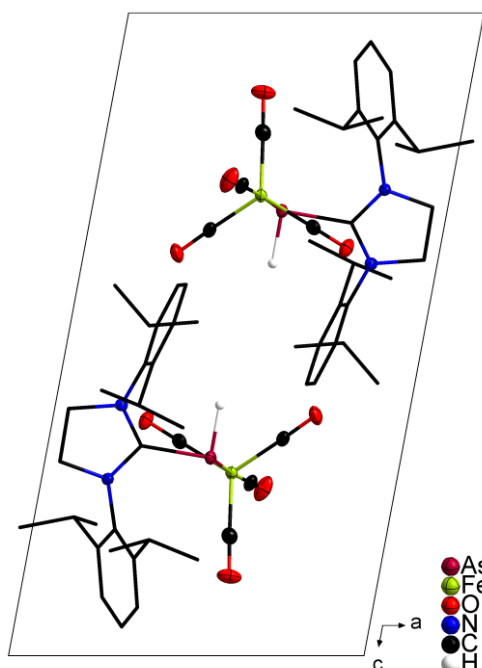
8.2.4 [(SIDipp)AsHW(CO)₅] (4)

Summenformel	C ₃₂ H ₃₉ As ₁ N ₂ O ₅ W ₁	
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	790.42	
Farbe und Habitus	Gelber Block	
Kristallsystem	Orthorombisch	
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	
Temperatur [K]	100	
Diffraktometertyp	Stoe IPDS	
Wellenlänge λ [Å]	Mo Kα (λ = 0.71073)	
Zellkonstanten [pm] bzw. [°]	<i>a</i> = 14.6337(3)	<i>α</i> = 90
	<i>b</i> = 118.9119(5)	<i>β</i> = 90
	<i>c</i> = 26.5300(5)	<i>γ</i> = 90
Volumen [Å ³]	7342.2(3)	
<i>Z</i>	8	
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	1.430	
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	4.077	
F(000)	3136.0	
Winkelbereich 2θ [°]	3.07 bis 52	
Anzahl der Reflexe	40239	
Unabhängige Reflexe	7212	
Data / restraints / parameters	7212 / 0 / 382	
Gütefaktor (Goof)	0.984	
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>), alle Daten]	0.0444, 0.0584	
<i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>), alle Daten]	0.1140, 0.1193	
Restelektronendichte (max/min) [e·Å ⁻³]	1.75 / -1.17	



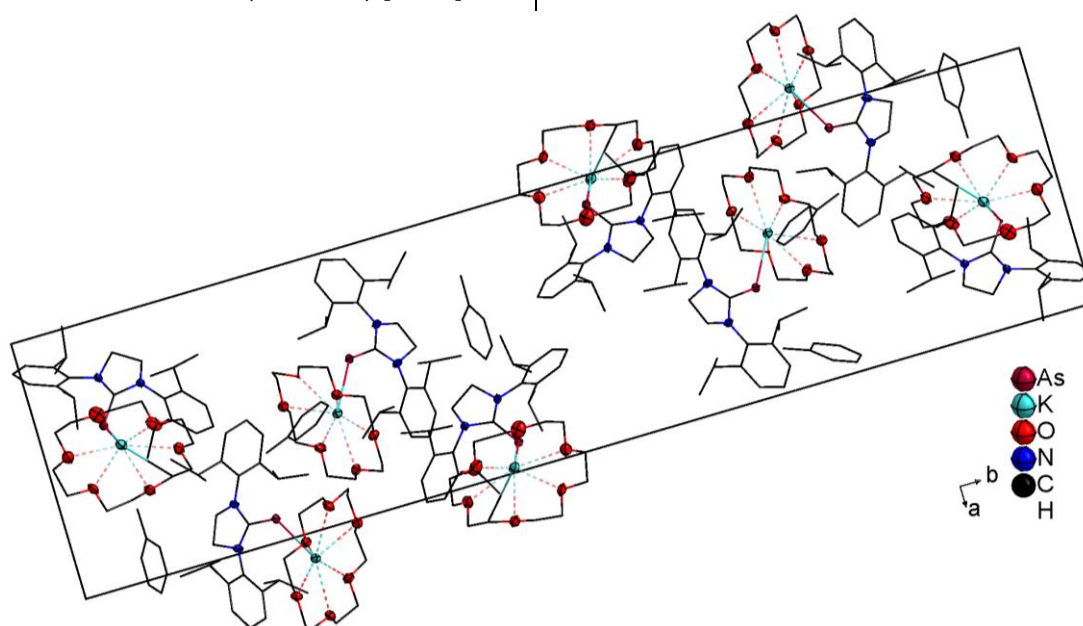
8.2.5 [(SIDipp)AsHFe(CO)₄] (5)

Summenformel	C ₃₁ H ₃₉ As ₁ Fe ₁ N ₂ O ₄
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	634.41
Farbe und Habitus	Gelber Block
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Temperatur [K]	100
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge λ [Å]	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)
Zellkonstanten [pm] bzw. [°]	$a = 10.0197(5)$ $\alpha = 106.132(2)$ $b = 10.8542(5)$ $\beta = 97.680(2)$ $c = 19.0095(9)$ $\gamma = 98.421(1)$
Volumen [Å ³]	1931.23(16)
Z	2
D_{calc} [g·cm ⁻³]	1.091
μ [mm ⁻¹]	1.270
F(000)	660.0
Winkelbereich 2θ [°]	3.938 bis 67.504
Anzahl der Reflexe	63343
Unabhängige Reflexe	7587
Data / restraints / parameters	7587 / 1 / 364
Gütefaktor (Goof)	1.053
R_1 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0407, 0.0652
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0976, 0.1040
Restelektronendichte (max/min) [e·Å ⁻³]	0.42 / -0.45



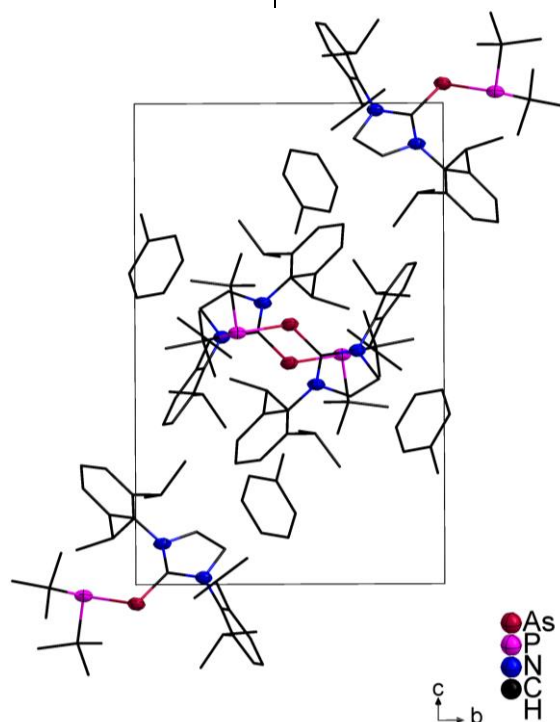
8.2.6 [K([18]Krone-6)][(SIDipp)As] (6)

Summenformel	$C_{46}H_{70}As_1K_1N_2O_6$
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	861.06
Farbe und Habitus	Dunkelroter Block
Kristallgröße [mm ⁻³]	0.233 x 0.224 x 0.172
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Temperatur [K]	100
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge λ [Å]	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)
Zellkonstanten [pm] bzw. [°]	$a = 13.0276(7)$ $\alpha = 90$ $b = 51.455(3)$ $\beta = 93.086(2)$ $c = 16.1773(8)$ $\gamma = 90$
Volumen [Å ³]	10828.5(10)
Z	8
D_{calc} [g·cm ⁻³]	1.056
μ [mm ⁻¹]	0.744
F(000)	3680.0
Winkelbereich 2θ [°]	3.992 bis 50.996
Anzahl der Reflexe	432190
Unabhängige Reflexe	20163
Data / restraints / parameters	20163 / 0 / 1027
Gütefaktor (GooF)	1.073
R_1 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0539, 0.0669
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.1087, 0.1122
Restelektronendichte (max/min) [e·Å ⁻³]	0.78 / -0.63



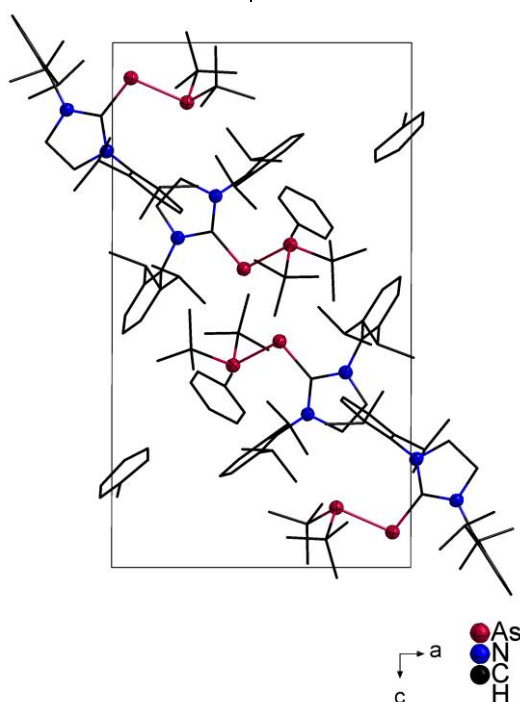
8.2.7 (SIDipp)AsP(*t*Bu)₂ (7)

Summenformel	C ₃₅ H ₅₆ As ₁ N ₂ P ₁ [+ C ₇ H ₈]
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	610.74
Farbe und Habitus	Gelber Block
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Temperatur [K]	100
Diffraktometertyp	Stoe StadiVari
Wellenlänge λ [Å]	Cu Kα (λ = 1.54186)
Zellkonstanten [pm] bzw. [°]	<i>a</i> = 19.440(3) α = 90 <i>b</i> = 11.5103(11) β = 116.843(11) <i>c</i> = 20.096(3) γ = 90
Volumen [Å ³]	4012.1(10)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	1.164
μ [mm ⁻¹]	1.728
F(000)	1512.0
Winkelbereich 2θ [°]	8.824 bis 152.172
Anzahl der Reflexe	44671
Unabhängige Reflexe	8272
Data / restraints / parameters	8272 / 0 / 430
Gütefaktor (GooF)	1.032
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>), alle Daten]	0.0591, 0.0769
<i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>), alle Daten]	0.1638, 0.1779
Restelektronendichte (max/min) [e·Å ⁻³]	0.84 / -0.60



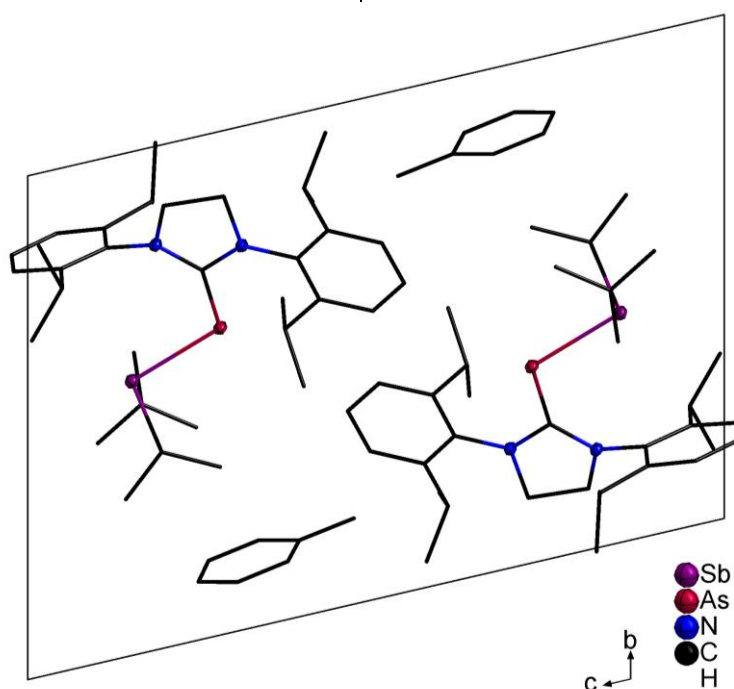
8.2.8 (SIDipp)AsAs(tBu)₂ (8)

Summenformel	C ₃₅ H ₅₆ As ₂ N ₂ [+ C ₇ H ₈]	
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	654.69	
Farbe und Habitus	Gelbe Platte	
Kristallgröße [mm ⁻³]	0.237 x 0.044 x 0.04	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Temperatur [K]	100	
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest	
Wellenlänge λ [Å]	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)	
Zellkonstanten [pm] bzw. [°]	$a = 11.5974(14)$	$\alpha = 86.812(4)$
	$b = 17.690(2)$	$\beta = 89.555(4)$
	$c = 20.077(2)$	$\gamma = 79.881(4)$
Volumen [Å ³]	4048.5(8)	
Z	4	
D_{calc} [g·cm ⁻³]	1.224	
μ [mm ⁻¹]	1.680	
F(000)	1584.0	
Winkelbereich 2θ [°]	2.231 bis 25.599	
Anzahl der Reflexe	27235	
Unabhängige Reflexe	16803	
Data / restraints / parameters	16809 / 38 / 817	
Gütefaktor (GooF)	1.034	
R_1 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0606, 0.1263	
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.1132, 0.1300	
Restelektronendichte (max/min) [e·Å ⁻³]	0.92 / -0.73	



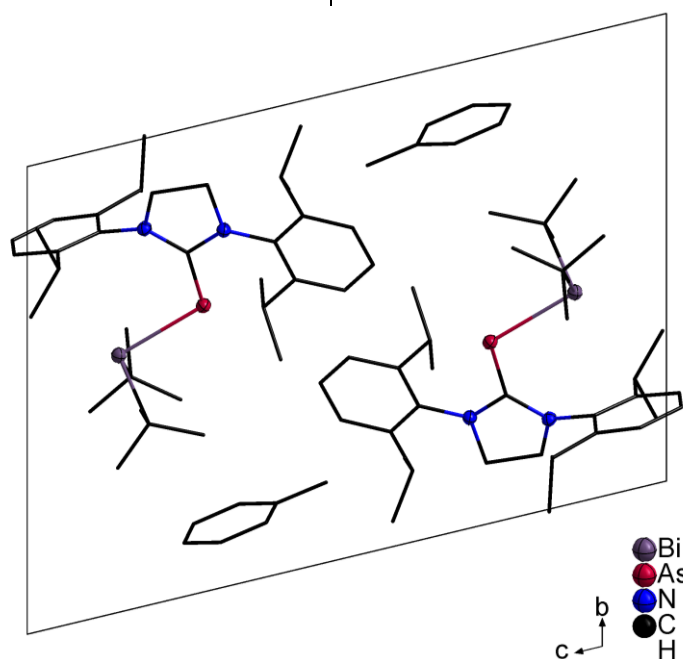
8.2.9 (SIDipp)AsSb(tBu)₂ (9)

Summenformel	C ₃₅ H ₅₆ As ₁ N ₂ Sb ₁ [+ C ₇ H ₈]
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	701.53
Farbe und Habitus	Gelber Block
Kristallgröße [mm ⁻³]	0.332 x 0.131 x 0.062
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Temperatur [K]	100
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge λ [Å]	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)
Zellkonstanten [pm] bzw. [°]	$a = 9.1454(5)$ $\alpha = 100.954(2)$ $b = 12.8435(6)$ $\beta = 99.449(2)$ $c = 18.1583(9)$ $\gamma = 100.216(2)$
Volumen [Å ³]	2017.12(18)
Z	2
D_{calc} [g·cm ⁻³]	1.307
μ [mm ⁻¹]	1.527
F(000)	828.0
Winkelbereich 2θ [°]	4.458 bis 60.208
Anzahl der Reflexe	76753
Unabhängige Reflexe	11750
Data / restraints / parameters	11750 / 0 / 430
Gütefaktor (GooF)	1.080
R_1 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0287, 0.0453
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0605, 0.0624
Restelektronendichte (max/min) [e·Å ⁻³]	0.51 / -0.69



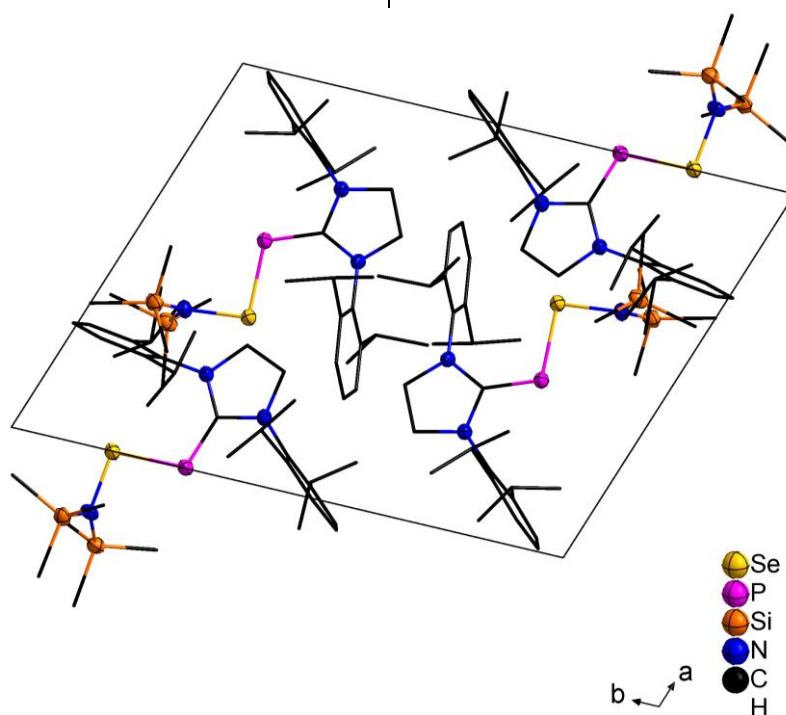
8.2.10 (SIDipp)AsBi(*t*Bu)₂ (10)

Summenformel	C ₃₅ H ₅₆ As ₁ N ₂ Bi ₁ [+ C ₇ H ₈]
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	788.75
Farbe und Habitus	Orange-Gelbe Nadel
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Temperatur [K]	100
Diffraktometertyp	Stoe IPDS
Wellenlänge λ [Å]	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)
Zellkonstanten [pm] bzw. [°]	$a = 9.1596(5)$ $\alpha = 101.404(4)$ $b = 12.9584(7)$ $\beta = 99.414(4)$ $c = 18.1516(10)$ $\gamma = 100.150(4)$
Volumen [Å ³]	2033.9(2)
Z	2
D_{calc} [g·cm ⁻³]	1.438
μ [mm ⁻¹]	5.171
F(000)	892.0
Winkelbereich 2θ [°]	3.284 bis 58.416
Anzahl der Reflexe	55970
Unabhängige Reflexe	10914
Data / restraints / parameters	10914 / 0 / 430
Gütefaktor (Goof)	1.043
R_1 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0343, 0.0409
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0838, 0.0857
Restelektronendichte (max/min) [e·Å ⁻³]	2.62 / -1.38



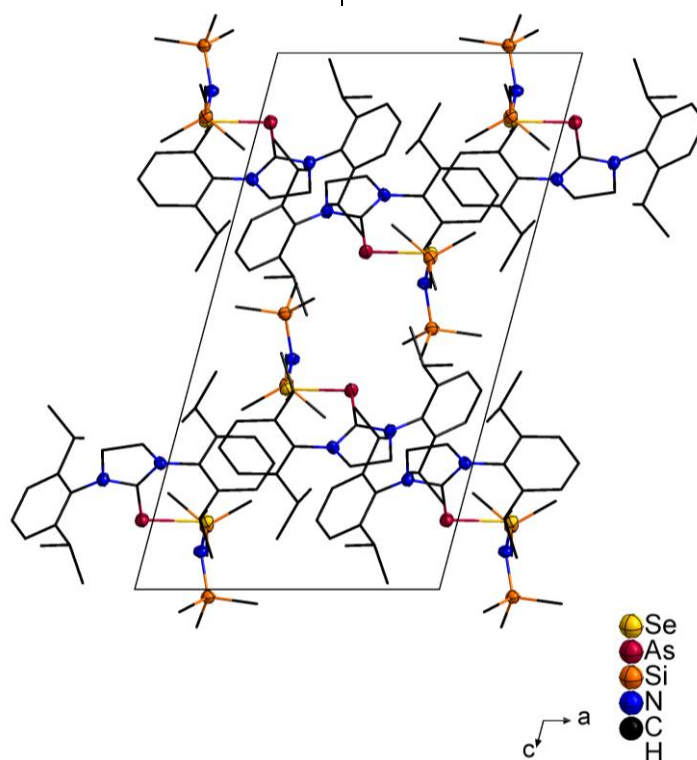
8.2.11 (SIDipp)PSe(hmds) (11)

Summenformel	$C_{33}H_{56}N_3P_1Se_1Si_2$	
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	660.91	
Farbe und Habitus	Gelber Block	
Kristallgröße [mm ⁻³]	0.206 x 0.164 x 0.0	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Temperatur [K]	100	
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest	
Wellenlänge λ [Å]	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)	
Zellkonstanten [pm] bzw. [°]	$a = 12.4463(5)$	$\alpha = 108.216(2)$
	$b = 17.2104(8)$	$\beta = 93.339(2)$
	$c = 19.7571(8)$	$\gamma = 107.059(2)$
Volumen [Å ³]	3790.4(3)	
Z	4	
D_{calc} [g·cm ⁻³]	1.158	
μ [mm ⁻¹]	1.120	
F(000)	1408.0	
Winkelbereich 2θ [°]	3.976 bis 67.336	
Anzahl der Reflexe	126457	
Unabhängige Reflexe	14888	
Data / restraints / parameters	14888 / 18 / 850	
Gütefaktor (GooF)	1.100	
R_1 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0321, 0.0537	
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0778, 0.0805	
Restelektronendichte (max/min) [e·Å ⁻³]	0.56 / -0.58	



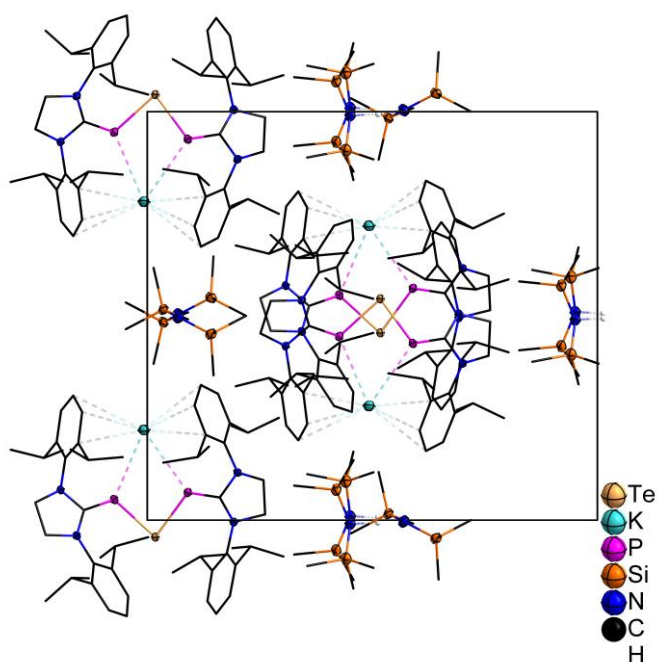
8.2.12 (SIDipp)AsSe(hmds) (12)

Summenformel	$C_{33}H_{56}As_1N_3Se_1Si_2$
Molare Masse [$g \cdot mol^{-1}$]	704.86
Farbe und Habitus	Gelber Block
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Temperatur [K]	100
Diffraktometertyp	Stoe StadiVari
Wellenlänge λ [Å]	Cu K α ($\lambda = 1.54186$)
Zellkonstanten [pm] bzw. [°]	$a = 11.2281(11)$ $\alpha = 90$ $b = 16.7594(15)$ $\beta = 104.931(8)$ $c = 20.458(2)$ $\gamma = 90$
Volumen [Å ³]	3719.7(6)
Z	4
D_{calc} [$g \cdot cm^{-3}$]	1.259
μ [mm^{-1}]	3.146
F(000)	1480.0
Winkelbereich 2θ [°]	3.457 bis 76.240
Anzahl der Reflexe	41894
Unabhängige Reflexe	7642
Data / restraints / parameters	7642 / 0 / 375
Gütefaktor (GooF)	1.102
R_1 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0417, 0.0469
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.1162, 0.1199
Restelektronendichte (max/min) [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0.441 / -0.916



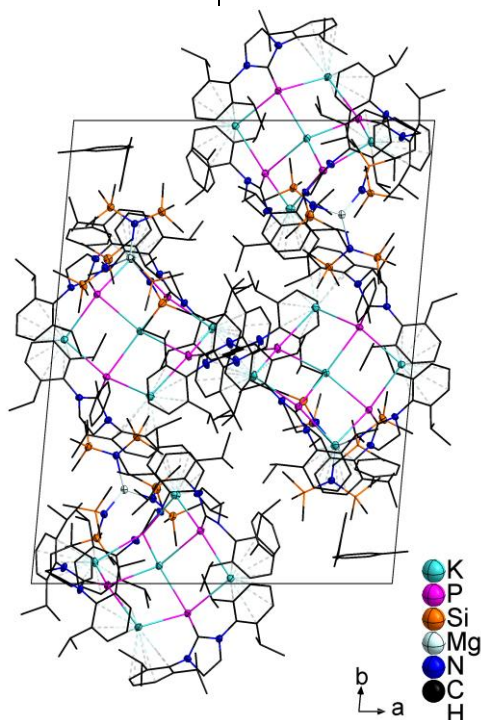
8.2.13 $[\text{K}\{(\text{SIDipp})\text{P}\}_2\text{Te}]^+[\text{H}\{\text{N}(\text{hmds})_2\}_2]^-$ (13)

Summenformel	$\text{C}_{66}\text{H}_{113}\text{K}_1\text{N}_6\text{P}_2\text{Si}_4\text{Te}_1$
Molare Masse $[\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	1331.61
Farbe und Habitus	Rot-oranger Block
Kristallgröße $[\text{mm}^{-3}]$	0.166 x 0.163 x 0.095
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>Cc</i>
Temperatur [K]	100
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge λ [Å]	Mo $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$)
Zellkonstanten [pm] bzw. [°]	$a = 20.5165(7)$ $\alpha = 90$ $b = 18.0248(6)$ $\beta = 104.491(2)$ $c = 21.1943(8)$ $\gamma = 90$
Volumen [Å ³]	7588.4(5)
Z	4
D_{calc} $[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$	1.165
μ $[\text{mm}^{-1}]$	0.591
F(000)	2828.0
Winkelbereich 2θ [°]	1.985 bis 26.00
Anzahl der Reflexe	108267
Unabhängige Reflexe	14215
Data / restraints / parameters	14215 / 2 / 750
Gütefaktor (GooF)	1.067
R_1 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0283, 0.0299
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0773, 0.0768
Restelektronendichte (max/min) $[\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}]$	3.041 / -0.214



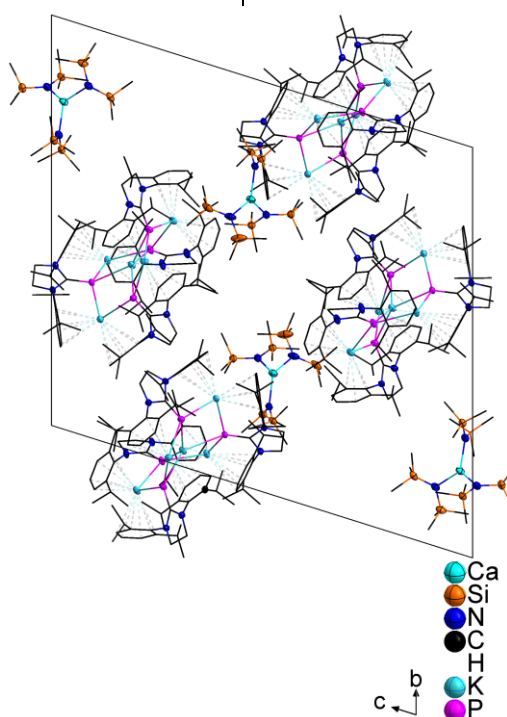
8.2.14 $[(\text{SIDipp})\text{P}]_4\text{K}_5^+[\text{Mg}(\text{hmds})_3]^-$ (14)

Summenformel	$\text{C}_{126}\text{H}_{206}\text{K}_5\text{Mg}_1\text{N}_{11}\text{P}_4\text{Si}_6$ [+ 3 (C ₇ H ₈)]
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	2663.64
Farbe und Habitus	Gelber Block
Kristallgröße [mm ⁻³]	0.297 x 0.206 x 0.11
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Temperatur [K]	100
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge λ [Å]	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)
Zellkonstanten [pm] bzw. [°]	$a = 20.8265(13)$ $\alpha = 71.729(2)$ $b = 28.1207(16)$ $\beta = 83.562(2)$ $c = 30.2159(18)$ $\gamma = 83.025(2)$
Volumen [Å ³]	16628.0(17)
Z	4
D_{calc} [g·cm ⁻³]	1.064
μ [mm ⁻¹]	0.264
F(000)	5760.0
Winkelbereich 2θ [°]	2.37 bis 30.14
Anzahl der Reflexe	356110
Unabhängige Reflexe	65391
Data / restraints / parameters	65391 / 0 / 3239
Gütefaktor (GooF)	1.131
R_1 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0386, 0.0542
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.1004, 0.1052
Restelektronendichte (max/min) [e·Å ⁻³]	0.843 / -0.380



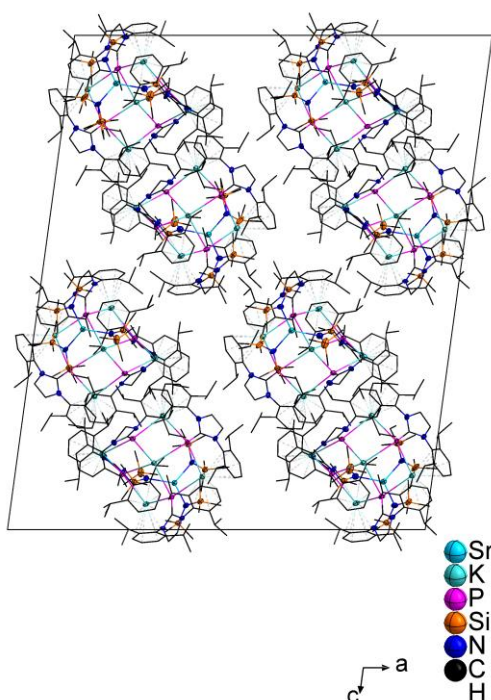
8.2.15 $\{[(\text{SIDipp})\text{P}]_4\text{K}_5\}^+[\text{Ca}(\text{hmds})_3]^-$ (15)

Summenformel	$\text{C}_{126}\text{H}_{206}\text{Ca}_1\text{K}_5\text{N}_{11}\text{P}_4\text{Si}_6$
Molare Masse $[\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	2403.01
Farbe und Habitus	Gelber Block
Kristallgröße $[\text{mm}^{-3}]$	0.391 x 0.154 x 0.102
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Temperatur [K]	100
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge λ [Å]	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)
Zellkonstanten [pm] bzw. [°]	$a = 20.8959(15)$ $\alpha = 71.911(2)$ $b = 28.187(2)$ $\beta = 83.339(2)$ $c = 30.256(2)$ $\gamma = 82.878(3)$
Volumen [Å ³]	16753.0(2)
Z	4
D_{calc} $[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$	0.953
μ $[\text{mm}^{-1}]$	0.283
F(000)	5192.0
Winkelbereich 2θ [°]	2.18 bis 28.62
Anzahl der Reflexe	380942
Unabhängige Reflexe	65859
Data / restraints / parameters	65859 / 0 / 2855
Gütefaktor (GooF)	1.093
R_1 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0482, 0.0761
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.1112, 0.1169
Restelektronendichte (max/min) $[\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}]$	0.357 / -0.338



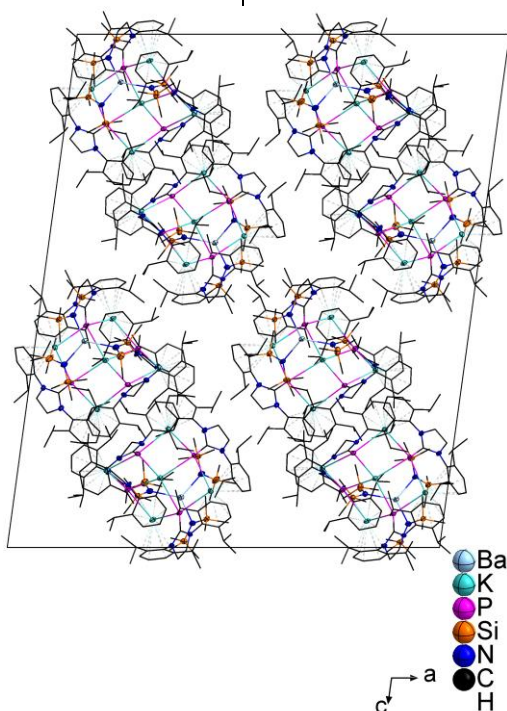
8.2.16 $[(\text{SIDipp})\text{P}_4\text{K}_5]^+[\text{Sr}(\text{hmds})_3]^-$ (16)

Summenformel	$\text{C}_{126}\text{H}_{206}\text{K}_5\text{N}_{11}\text{P}_4\text{Si}_6\text{Sr}_1$
Molare Masse $[\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	2450.55
Farbe und Habitus	Gelber Block
Kristallgröße $[\text{mm}^{-3}]$	0.211 x 0.144 x 0.076
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Temperatur [K]	100
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge λ [Å]	Mo $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$)
Zellkonstanten [pm] bzw. [°]	$a = 35.165(2)$ $\alpha = 90$ $b = 22.4957(14)$ $\beta = 97.732(2)$ $c = 42.032(3)$ $\gamma = 90$
Volumen [Å ³]	32947.0(4)
Z	8
D_{calc} $[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$	0.988
μ $[\text{mm}^{-1}]$	0.577
F(000)	10528.0
Winkelbereich 2θ [°]	3.764 bis 52
Anzahl der Reflexe	692203
Unabhängige Reflexe	64696
Data / restraints / parameters	64696 / 0 / 2931
Gütefaktor (GooF)	1.054
R_1 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0618, 0.1148
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.1459, 0.1585
Restelektronendichte (max/min) $[\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}]$	0.42 / -0.64



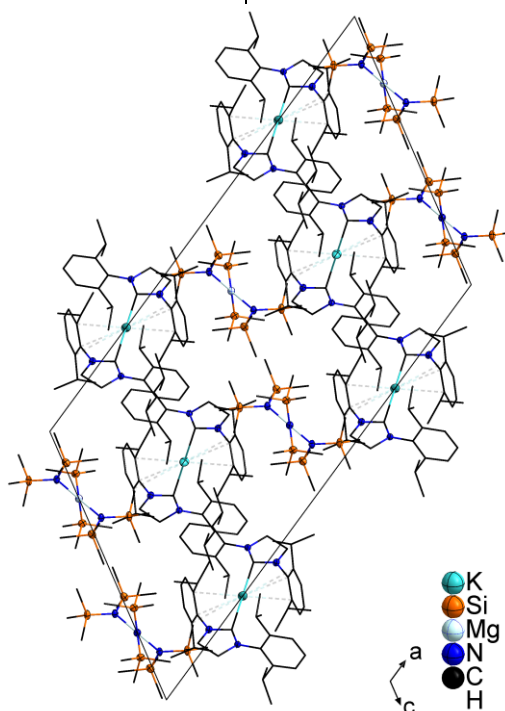
8.2.17 $[(\text{SIDipp})\text{P}]_4\text{K}_5]^+[\text{Ba}(\text{hmds})_3]^-$ (17)

Summenformel	$\text{C}_{126}\text{H}_{206}\text{Ba}_1\text{K}_5\text{N}_{11}\text{P}_4\text{Si}_6$
Molare Masse $[\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	2500.27
Farbe und Habitus	Oranger Block
Kristallgröße $[\text{mm}^{-3}]$	0.239 x 0.162 x 0.062
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Temperatur [K]	100
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge λ [Å]	Mo $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$)
Zellkonstanten [pm] bzw. [°]	$a = 35.227(2)$ $\alpha = 90$ $b = 22.5975(14)$ $\beta = 97.764(2)$ $c = 42.257(3)$ $\gamma = 90$
Volumen [Å ³]	33330.0(4)
Z	8
D_{calc} $[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$	0.997
μ $[\text{mm}^{-1}]$	0.485
F(000)	10672.0
Winkelbereich 2θ [°]	2.17 bis 26.91
Anzahl der Reflexe	704076
Unabhängige Reflexe	65478
Data / restraints / parameters	65478 / 0 / 2854
Gütefaktor (GooF)	1.105
R_1 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0501, 0.0859
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.1176, 0.1250
Restelektronendichte (max/min) $[\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}]$	0.715 / -0.754



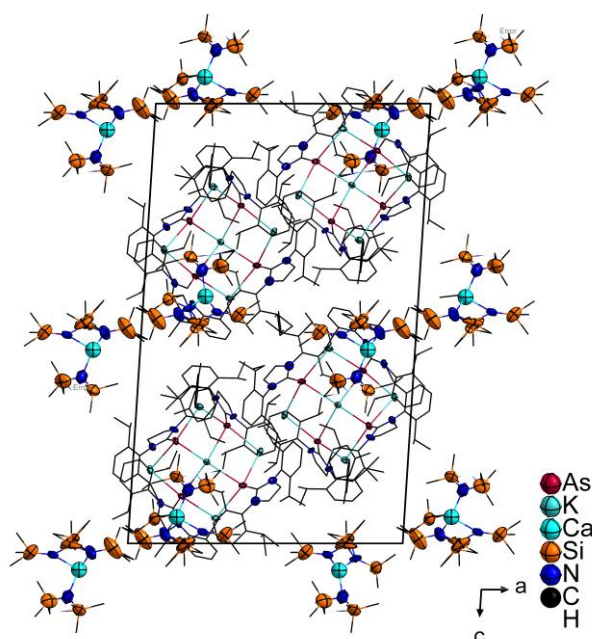
8.2.18 [(SIDipp)₂K]⁺[Mg(hmds)₃]⁻ (18)

Summenformel	C ₇₂ H ₁₃₀ Mg ₁ K ₁ N ₇ Si ₆	
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	1325.77	
Farbe und Habitus	Rote Nadel	
Kristallgröße [mm ⁻³]	0.297 x 0.206 x 0.11	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2c	
Temperatur [K]	100	
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest	
Wellenlänge λ [Å]	Mo Kα (λ = 0.71073)	
Zellkonstanten [pm] bzw. [°]	a = 30.4672(13)	α = 90
	b = 18.3188(7)	β = 120.275(2)
	c = 17.3101(8)	γ = 90
Volumen [Å ³]	8343.5(6)	
Z	4	
D _{calc} [g·cm ⁻³]	1.055	
μ [mm ⁻¹]	0.198	
F(000)	2904.0	
Winkelbereich 2θ [°]	2.18 bis 28.997	
Anzahl der Reflexe	79419	
Unabhängige Reflexe	11097	
Data / restraints / parameters	11097 / 0 / 412	
Gütefaktor (GooF)	1.045	
R ₁ [I > 2σ(I), alle Daten]	0.0367, 0.0486	
wR ₂ [I > 2σ(I), alle Daten]	0.0995, 0.1033	
Restelektronendichte (max/min) [e·Å ⁻³]	0.890 / -0.315	



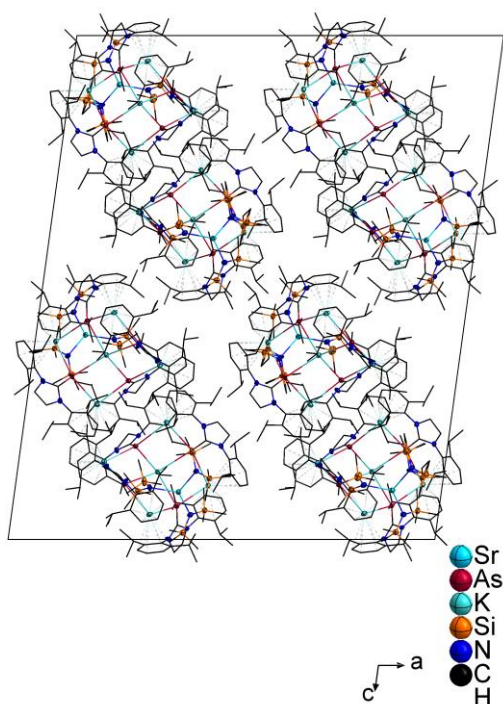
8.2.19 $[(\text{SIDipp})\text{As}]_4\text{K}_5^+[\text{Ca}(\text{hmds})_3]^-$ (19)

Summenformel	$\text{C}_{252}\text{H}_{412}\text{As}_8\text{Ca}_2\text{K}_{10}\text{N}_{22}\text{Si}_{12}$
Molare Masse $[\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	2882.10
Farbe und Habitus	Roter Block
Kristallgröße $[\text{mm}^{-3}]$	0.091 x 0.119 x 0.142
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Temperatur [K]	100
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge λ [Å]	Mo $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$)
Zellkonstanten [pm] bzw. [°]	$a = 21.3128(8)$ $\alpha = 90$ $b = 22.2452(9)$ $\beta = 93.6560(10)$ $c = 34.1273(12)$ $\gamma = 90$
Volumen [Å ³]	16147.1(11)
Z	4
D_{calc} $[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$	1.186
μ $[\text{mm}^{-1}]$	1.113
F(000)	6068.0
Winkelbereich 2θ [°]	1.831 bis 26.00
Anzahl der Reflexe	31714
Unabhängige Reflexe	21056
Data / restraints / parameters	21056 / 0 / 1656
Gütefaktor (GooF)	1.100
R_1 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0993, 0.1432
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.2826, 0.3076
Restelektronendichte (max/min) $[\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}]$	2.909 / -2.632



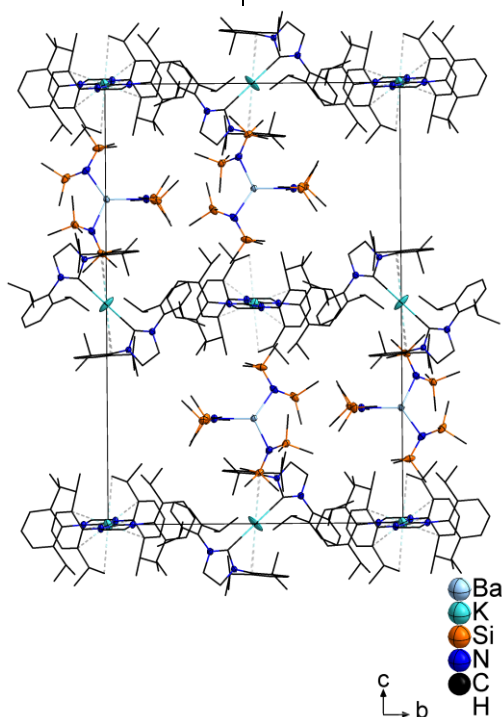
8.2.20 $\{[(\text{SIDipp})\text{As}]_4\text{K}_5\}^+[\text{Sr}(\text{hmds})_3]^-$ (20)

Summenformel	$\text{C}_{252}\text{H}_{412}\text{As}_8\text{K}_{10}\text{N}_{22}\text{Si}_{12}\text{Sr}_2$
Molare Masse $[\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	2621.63
Farbe und Habitus	Roter Block
Kristallgröße $[\text{mm}^{-3}]$	0.282 x 0.233 x 0.16
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Temperatur [K]	100
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge λ [Å]	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)
Zellkonstanten [pm] bzw. [°]	$a = 35.4068(16)$ $\alpha = 90$ $b = 22.6055(10)$ $\beta = 97.780(2)$ $c = 42.2484(18)$ $\gamma = 90$
Volumen [Å ³]	33504.0(3)
Z	4
D_{calc} $[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$	1.039
μ $[\text{mm}^{-1}]$	1.313
F(000)	11067.0
Winkelbereich 2θ [°]	3.742 bis 52
Anzahl der Reflexe	745901
Unabhängige Reflexe	65814
Data / restraints / parameters	65814 / 0 / 3014
Gütefaktor (GooF)	1.132
R_1 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0402, 0.0653
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0953, 0.1000
Restelektronendichte (max/min) $[\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}]$	0.65 / -0.49



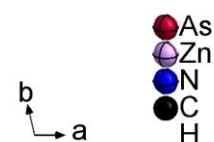
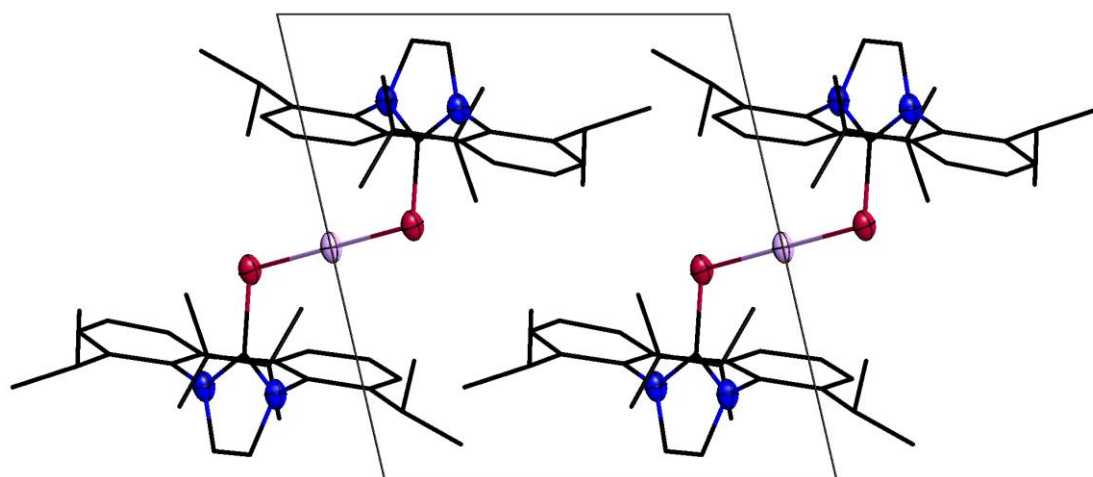
8.2.21 [(SIDipp)₂K]⁺[Ba(hmds)₃]⁻ (21)

Summenformel	C ₁₄₄ H ₂₅₈ Ba ₂ K ₂ N ₁₄ Si ₁₂	
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	2875.59	
Farbe und Habitus	Dunkelrote Nadel	
Kristallgröße [mm ⁻³]	0.396 x 0.182 x 0.17	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	
Temperatur [K]	100	
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest	
Wellenlänge λ [Å]	Mo Kα (λ = 0.71073)	
Zellkonstanten [pm] bzw. [°]	<i>a</i> = 16.2611(6)	<i>α</i> = 90
	<i>b</i> = 19.3535(7)	<i>β</i> = 100.461(2)
	<i>c</i> = 29.4250(10)	<i>γ</i> = 90
Volumen [Å ³]	9106.4(6)	
<i>Z</i>	2	
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	1.049	
μ [mm ⁻¹]	0.598	
F(000)	3076.0	
Winkelbereich 2θ [°]	2.015 bis 26.00	
Anzahl der Reflexe	146865	
Unabhängige Reflexe	17883	
Data / restraints / parameters	17883 / 0 / 832	
Gütefaktor (GooF)	1.063	
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>), alle Daten]	0.0320, 0.0387	
<i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>), alle Daten]	0.0811, 0.0833	
Restelektronendichte (max/min) [e·Å ⁻³]	1.161 / -0.518	



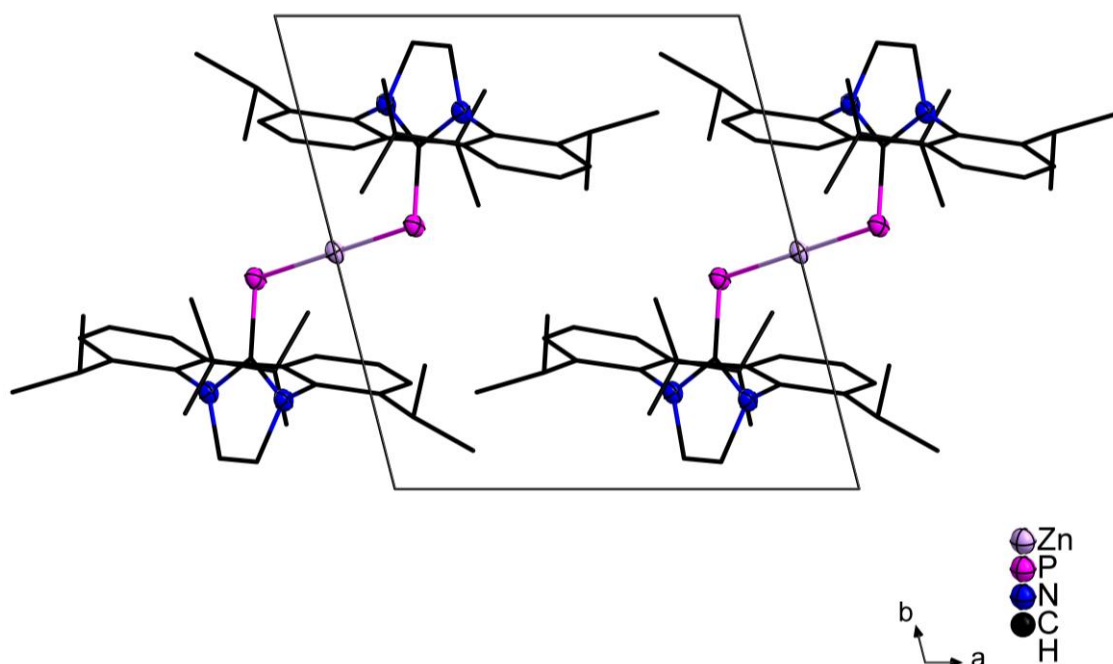
8.2.2 [((SIDipp)As)₂Zn] (22)

Summenformel	C ₅₄ H ₇₆ As ₂ N ₂ Zn ₁
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	996.39
Farbe und Habitus	Gelber Block
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Temperatur [K]	100
Diffraktometertyp	Stoe IPDS II
Wellenlänge λ [Å]	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)
Zellkonstanten [pm] bzw. [°]	$a = 10.776(3)$ $\alpha = 103.68(3)$ $b = 10.985(4)$ $\beta = 110.85(2)$ $c = 12.281(3)$ $\gamma = 96.91(3)$
Volumen [Å ³]	1286.1(8)
Z	1
D_{calc} [g·cm ⁻³]	1.287
μ [mm ⁻¹]	1.792
F(000)	524.0
Winkelbereich 2θ [°]	1.81 bis 27.94
Anzahl der Reflexe	11559
Unabhängige Reflexe	5059
Data / restraints / parameters	5059 / 0 / 285
Gütefaktor (Goof)	1.013
R_1 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0693, 0.0946
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.1668, 0.1814
Restelektronendichte (max/min) [e·Å ⁻³]	1.970 / -1.305



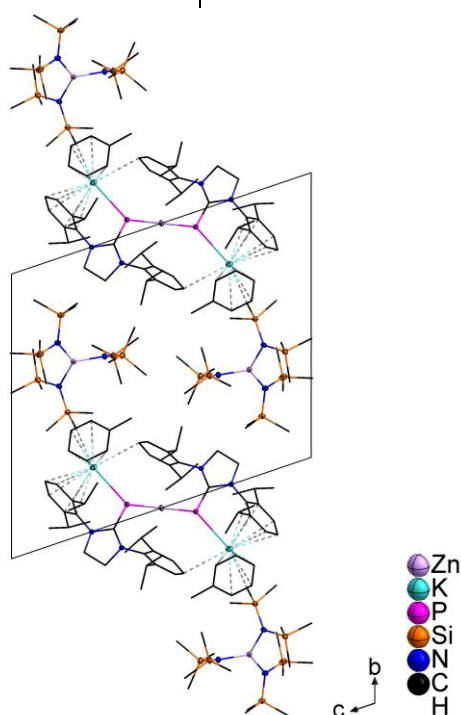
8.2.23 [$\{(\text{SIDipp})\text{P}\}_2\text{Zn}$] (23)

Summenformel	$\text{C}_{54}\text{H}_{76}\text{N}_2\text{P}_2\text{Zn}_1$
Molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	932.80
Farbe und Habitus	Farbloser Block
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Temperatur [K]	100
Diffraktometertyp	Stoe IPDS II
Wellenlänge λ [Å]	Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0.71073$)
Zellkonstanten [pm] bzw. [°]	$a = 10.8225(5)$ $\alpha = 104.357(4)$ $b = 10.9704(5)$ $\beta = 110.963(3)$ $c = 12.2373(6)$ $\gamma = 97.691(4)$
Volumen [Å ³]	1273.97(11)
Z	1
D_{calc} [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.216
μ [mm^{-1}]	10.596
F(000)	500.0
Winkelbereich 2θ [°]	3.762 bis 58.78
Anzahl der Reflexe	25289
Unabhängige Reflexe	12019
Data / restraints / parameters	12019 / 0 / 285
Gütefaktor (GooF)	1.067
R_1 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0387, 0.0501
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.1096, 0.1159
Restelektronendichte (max/min) [$\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$]	0.93 / -0.48



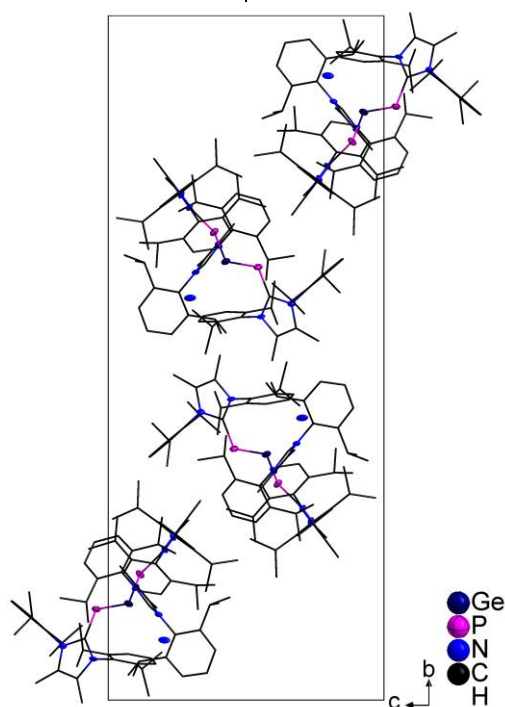
8.2.24 $[\text{K}_2(\text{SIDippP})_2\text{Zn}]^+ 2 [\text{Zn}(\text{hmds})_3]_2^-$ (24)

Summenformel	$\text{C}_{104}\text{H}_{200}\text{K}_2\text{N}_{10}\text{P}_2\text{Si}_{12}\text{Zn}_3$ [+ 2 (C ₇ H ₈)]
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	2264.13
Farbe und Habitus	Farbloser Block
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Temperatur [K]	100
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge λ [Å]	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)
Zellkonstanten [pm] bzw. [°]	$a = 10.4879(4)$ $\alpha = 108.370(2)$ $b = 17.4429(8)$ $\beta = 94.270(2)$ $c = 19.3832(8)$ $\gamma = 93.253(2)$
Volumen [Å ³]	3343.8(2)
Z	4
D_{calc} [g·cm ⁻³]	1.124
μ [mm ⁻¹]	0.770
F(000)	1220.0
Winkelbereich 2θ [°]	3.818 bis 65.168
Anzahl der Reflexe	120352
Unabhängige Reflexe	22825
Data / restraints / parameters	22825 / 0 / 628
Gütefaktor (Goof)	1.118
R_1 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0352, 0.0651
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0792, 0.0835
Restelektronendichte (max/min) [e·Å ⁻³]	0.44 / -0.34



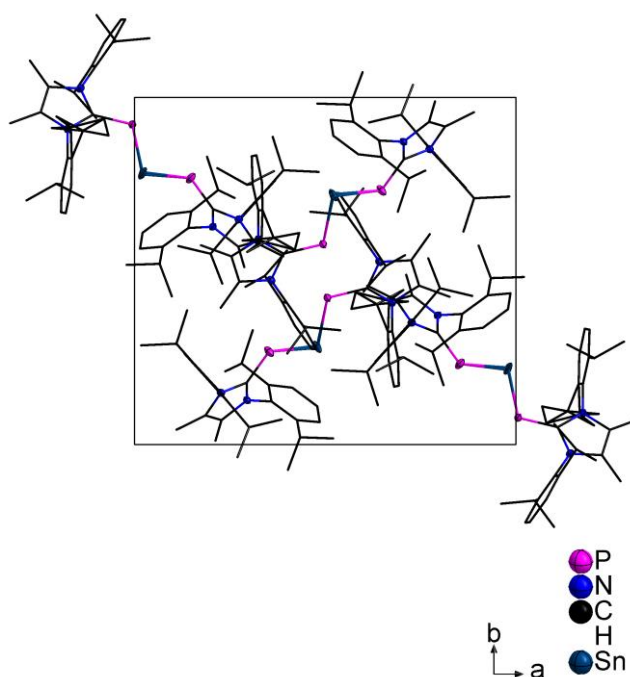
8.2.25 [$(\text{Me}^2\text{IDipp})\text{P}$] $_2\text{Ge}$ (26)

Summenformel	$\text{C}_{87}\text{H}_{120}\text{Ge}_1\text{N}_7\text{P}_2$
Molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	1398.42
Farbe und Habitus	Dunkelblaue Nadel
Kristallgröße [mm^{-3}]	0.24 x 0.073 x 0.051
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Temperatur [K]	100
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge λ [Å]	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)
Zellkonstanten [pm] bzw. [°]	$a = 16.570(3)$ $\alpha = 90$ $b = 37.653(6)$ $\beta = 116.360(3)$ $c = 16.916(3)$ $\gamma = 90$
Volumen [Å ³]	9457.0(3)
Z	4
D_{calc} [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	0.982
μ [mm^{-1}]	0.398
F(000)	3012.0
Winkelbereich 2θ [°]	2.37 bis 20.969
Anzahl der Reflexe	126392
Unabhängige Reflexe	18574
Data / restraints / parameters	18574 / 0 / 892
Gütefaktor (GooF)	0.963
R_1 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0943, 0.1862
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.1892, 0.2154
Restelektronendichte (max/min) [$\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$]	0.543 / -1.375



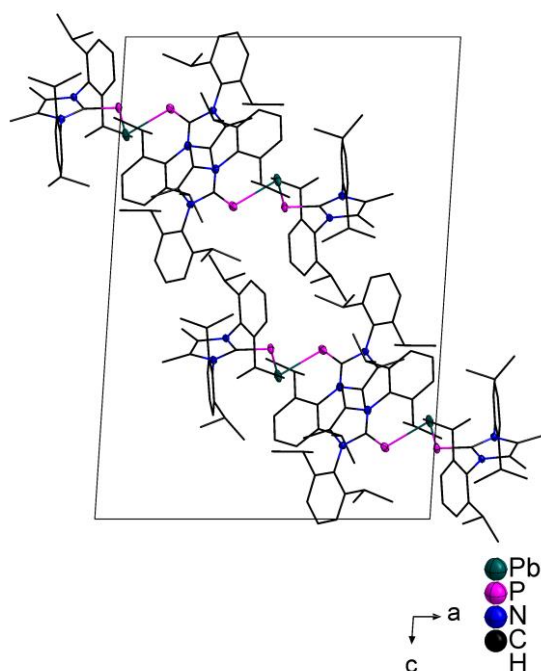
8.2.26 [Me^2IDipp] P_2Sn (27)

Summenformel	$\text{C}_{58}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{P}_2\text{Sn}_1$
Molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	1013.97
Farbe und Habitus	Blauer Block
Kristallgröße [mm^{-3}]	0.33 x 0.273 x 0.078
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Temperatur [K]	100
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge λ [Å]	Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0.71073$)
Zellkonstanten [pm] bzw. [°]	$a = 16.6237(9)$ $\alpha = 90$ $b = 15.1107(9)$ $\beta = 93.563(2)$ $c = 24.0981(13)$ $\gamma = 90$
Volumen [Å ³]	6041.6(6)
Z	4
D_{calc} [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.115
μ [mm^{-1}]	0.511
F(000)	2144.0
Winkelbereich 2θ [°]	4.328 bis 57
Anzahl der Reflexe	184565
Unabhängige Reflexe	15310
Data / restraints / parameters	15310 / 0 / 648
Gütefaktor (GooF)	1.042
R_1 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0380, 0.0848
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0520, 0.0882
Restelektronendichte (max/min) [$\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$]	0.39 / -0.64



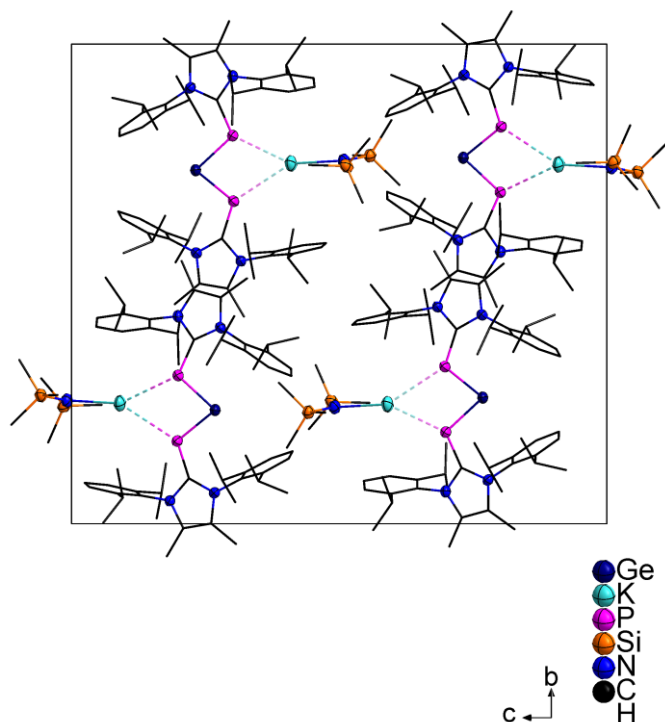
8.2.27 [Me_2IDippP] $_2\text{Pb}$ (28)

Summenformel	$\text{C}_{58}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{P}_2\text{Pb}_1$
Molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	1102.39
Farbe und Habitus	Grüner Block
Kristallgröße [mm^{-3}]	0.293 x 0.182 x 0.17
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Temperatur [K]	100
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge λ [Å]	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)
Zellkonstanten [pm] bzw. [°]	$a = 16.6407(7)$ $\alpha = 90$ $b = 15.1581(7)$ $\beta = 93.6610(10)$ $c = 24.0119(11)$ $\gamma = 90$
Volumen [Å ³]	6044.4(5)
Z	4
D_{calc} [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.211
μ [mm^{-1}]	2.880
F(000)	2272.0
Winkelbereich 2θ [°]	2.436 bis 29.00
Anzahl der Reflexe	111592
Unabhängige Reflexe	11868
Data / restraints / parameters	11868 / 0 / 630
Gütefaktor (GooF)	1.093
R_1 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0419, 0.0489
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0946, 0.0965
Restelektronendichte (max/min) [$\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$]	1.938 / -1.806



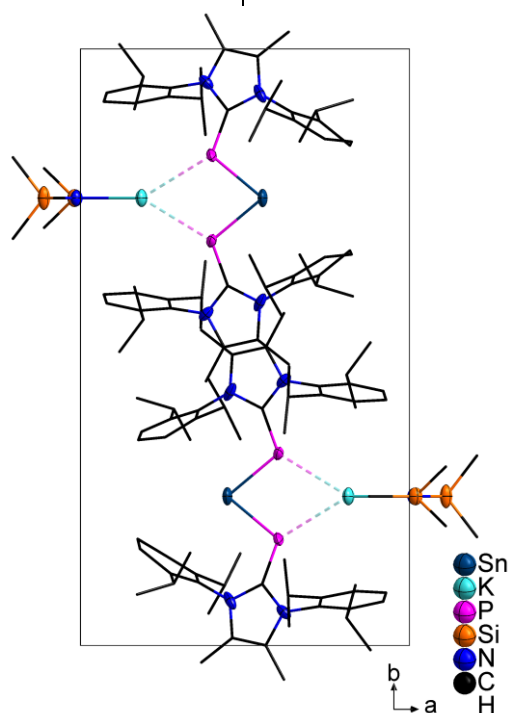
8.2.28 [Me^2IDipp] $\text{P}_2\text{GeK}(\text{hmds})$ (29)

Summenformel	$\text{C}_{64}\text{H}_{98}\text{Ge}_1\text{K}_1\text{N}_5\text{P}_2\text{Si}_2$
Molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	1167.28
Farbe und Habitus	Blaue Nadel
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Temperatur [K]	100
Diffraktometertyp	Stoe StadiVari
Wellenlänge λ [Å]	Cu K α ($\lambda = 1.54186$)
Zellkonstanten [pm] bzw. [°]	$a = 15.0739(13)$ $\alpha = 90$ $b = 21.7635(14)$ $\beta = 104.415(7)$ $c = 25.041(2)$ $\gamma = 90$
Volumen [Å ³]	7956.3(12)
Z	4
D_{calc} [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	0.974
μ [mm^{-1}]	1.909
F(000)	2504.0
Winkelbereich 2θ [°]	3.10 bis 29.98
Anzahl der Reflexe	89715
Unabhängige Reflexe	14308
Data / restraints / parameters	14308 / 0 / 702
Gütefaktor (GooF)	1.093
R_1 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0533, 0.0888
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.1229, 0.1318
Restelektronendichte (max/min) [$\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$]	0.288/ -0.375



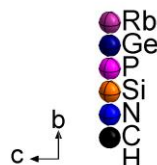
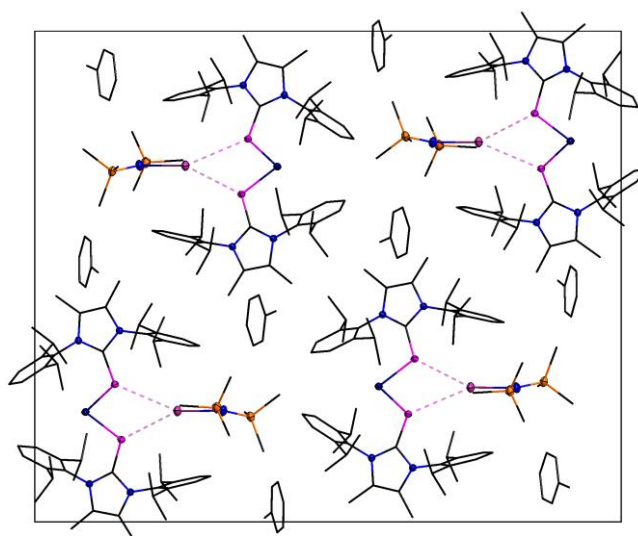
8.2.29 [$\text{K}(\text{Me}_2\text{IDipp})\text{P}_2\text{SnK}(\text{hmds})$] (30)

Summenformel	$\text{C}_{64}\text{H}_{97}\text{K}_1\text{N}_5\text{P}_2\text{Si}_2\text{Sn}_1$
Molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	1212.37
Farbe und Habitus	Grüner Block
Kristallgröße [mm^{-3}]	0.293 x 0.182 x 0.17
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m$
Temperatur [K]	100
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge λ [Å]	Mo $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$)
Zellkonstanten [pm] bzw. [°]	$a = 12.9002(6)$ $\alpha = 90$ $b = 22.1096(10)$ $\beta = 110.1490(10)$ $c = 15.0122(6)$ $\gamma = 90$
Volumen [Å ³]	4019.7(3)
Z	2
D_{calc} [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.002
μ [mm^{-1}]	0.472
F(000)	1286.0
Winkelbereich 2θ [°]	2.494 bis 30.007
Anzahl der Reflexe	82491
Unabhängige Reflexe	8093
Data / restraints / parameters	8093 / 0 / 551
Gütefaktor (GooF)	1.065
R_1 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0353, 0.0436
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0917, 0.0944
Restelektronendichte (max/min) [$\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$]	0.319 / -0.464



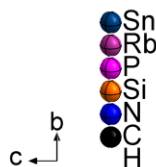
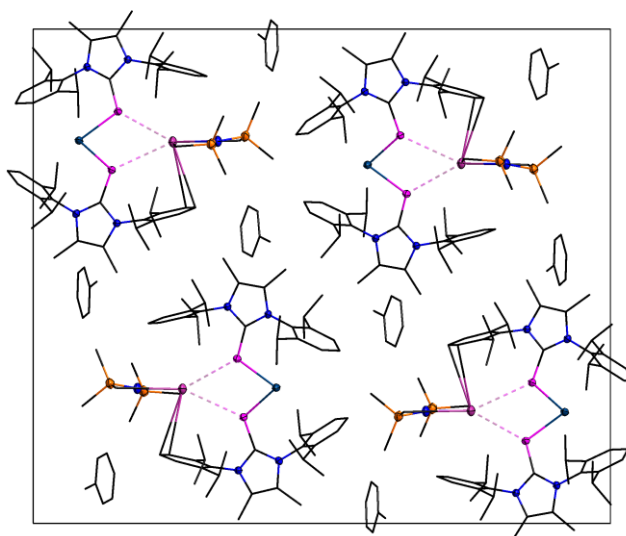
8.2.30 $[(\text{Me}^2\text{IDipp})\text{P}]_2\text{GeRb}(\text{hmds})$ (31)

Summenformel	$\text{C}_{64}\text{H}_{98}\text{Ge}_1\text{N}_5\text{P}_2\text{Rb}_1\text{Si}_2$ [+ 2 (C ₇ H ₈)]
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	1397.92
Farbe und Habitus	Blauer Block
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Temperatur [K]	100
Diffraktometertyp	Stoe StadiVari
Wellenlänge λ [Å]	Cu K α ($\lambda = 1.54186$)
Zellkonstanten [pm] bzw. [°]	$a = 10.58464$ $\alpha = 90$ $b = 25.0521(6)$ $\beta = 96.339(3)$ $c = 30.0435(11)$ $\gamma = 90$
Volumen [Å ³]	7917.8(5)
Z	4
D_{calc} [g·cm ⁻³]	1.173
μ [mm ⁻¹]	1.111
F(000)	2976.0
Winkelbereich 2θ [°]	1.63 bis 29.12
Anzahl der Reflexe	95600
Unabhängige Reflexe	16794
Data / restraints / parameters	16794 / 0 / 830
Gütefaktor (Goof)	1.023
R_1 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0323, 0.0495
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0741, 0.0803
Restelektronendichte (max/min) [e·Å ⁻³]	0.309 / -0.321



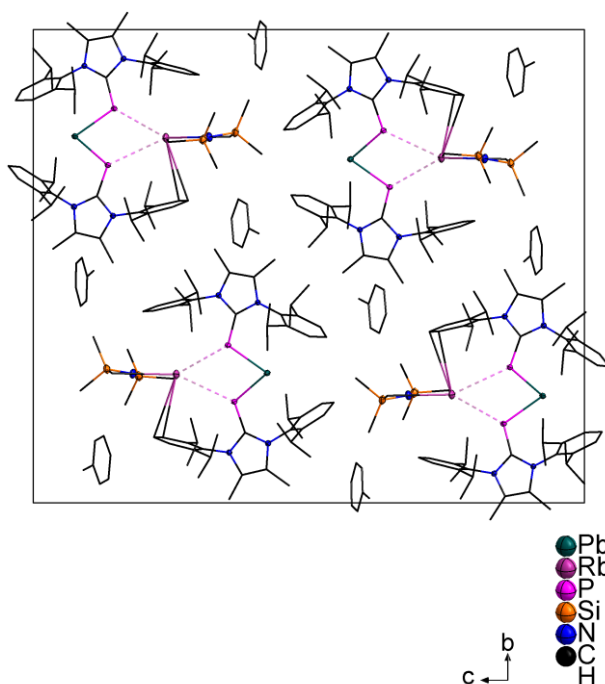
8.2.31 [Me^2IDippP] $_2\text{SnRb}(\text{hmds})$ (32)

Summenformel	$\text{C}_{64}\text{H}_{98}\text{N}_5\text{P}_2\text{Rb}_1\text{Si}_2\text{Sn}_1$ [+ 2 (C_7H_8)]
Molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	1444.02
Farbe und Habitus	Grüner Block
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Temperatur [K]	100
Diffraktometertyp	Stoe IPDS
Wellenlänge λ [Å]	Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0.71073$)
Zellkonstanten [pm] bzw. [°]	$a = 10.5283(5)$ $\alpha = 90$ $b = 25.4410(10)$ $\beta = 95.839(3)$ $c = 29.8577(12)$ $\gamma = 90$
Volumen [Å ³]	7955.9(6)
Z	4
D_{calc} [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.206
μ [mm^{-1}]	1.042
F(000)	3048.0
Winkelbereich 2θ [°]	2.436 bis 29.00
Anzahl der Reflexe	110058
Unabhängige Reflexe	16878
Data / restraints / parameters	16878 / 0 / 830
Gütefaktor (Goof)	0.999
R_1 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0300, 0.0466
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0744, 0.0787
Restelektronendichte (max/min) [$\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$]	0.538 / -0.218



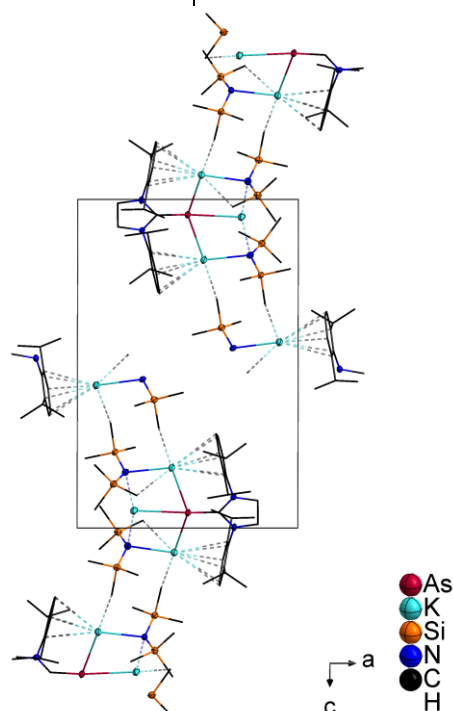
8.2.32 [$\text{[(}^{\text{Me}_2\text{IDipp)P}_2\text{PbRb(hmds)]}$] (33)

Summenformel	$\text{C}_{64}\text{H}_{98}\text{N}_5\text{P}_2\text{Pb}_1\text{Rb}_1\text{Si}_2$ [+ 2 (C_7H_8)]
Molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	1532.52
Farbe und Habitus	Grüner Block
Kristallgröße [mm^{-3}]	0.354 x 0.253 x 0.108
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Temperatur [K]	100
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge λ [Å]	Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0.71073$)
Zellkonstanten [pm] bzw. [°]	$a = 10.5563(4)$ $\alpha = 90$ $b = 25.5486(10)$ $\beta = 95.515(2)$ $c = 29.8446(11)$ $\gamma = 90$
Volumen [Å ³]	8011.8(5)
Z	8
D_{calc} [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.271
μ [mm^{-1}]	2.821
F(000)	3176.0
Winkelbereich 2θ [°]	3.986 bis 67.172
Anzahl der Reflexe	284416
Unabhängige Reflexe	28981
Data / restraints / parameters	28981 / 0 / 830
Gütefaktor (GooF)	1.073
R_1 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0274, 0.0500
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0575, 0.0602
Restelektronendichte (max/min) [$\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$]	0.56 / -1.16



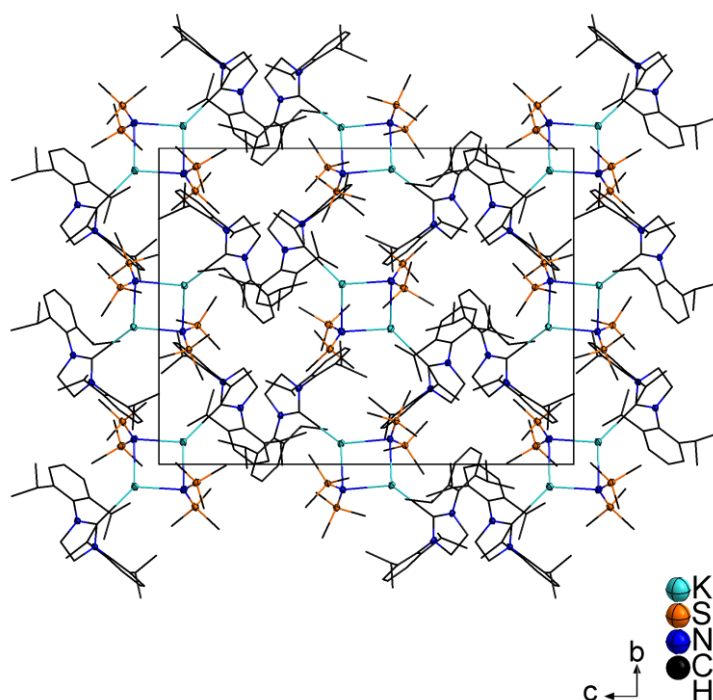
8.2.32 [K₂(SIDipp)AsK(hmds)] (34)

Summenformel	C ₇₈ H ₁₄₈ As ₂ K ₆ N ₈ Si ₈
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	1807.20
Farbe und Habitus	Farbloser Block
Kristallgröße [mm ⁻³]	0.322 x 0.263 x 0.146
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Temperatur [K]	100
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge λ [Å]	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)
Zellkonstanten [pm] bzw. [°]	$a = 12.9151(11)$ $\alpha = 65.708(2)$ $b = 20.7442(19)$ $\beta = 88.866(3)$ $c = 21.089(2)$ $\gamma = 87.009(3)$
Volumen [Å ³]	5142.9(8)
Z	2
D_{calc} [g·cm ⁻³]	1.167
μ [mm ⁻¹]	1.025
F(000)	1928.0
Winkelbereich 2θ [°]	3.838 bis 53.998
Anzahl der Reflexe	107492
Unabhängige Reflexe	22439
Data / restraints / parameters	22439 / 3 / 992
Gütefaktor (GooF)	1.112
R_1 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.0770, 0.1080
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$, alle Daten]	0.1713, 0.1796
Restelektronendichte (max/min) [e·Å ⁻³]	1.20 / -1.18



8.2.33 [(SIDipp)K(hmds)]₂ (35)

Summenformel	C ₁₃₂ H ₂₁₈ K ₄ N ₁₂ Si ₈	
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	2354.29	
Farbe und Habitus	Farblose Platte	
Kristallgröße [mm ⁻³]	0.22 x 0.163x 0.123	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Temperatur [K]	100	
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest	
Wellenlänge λ [Å]	Mo Kα (λ = 0.71073)	
Zellkonstanten [pm] bzw. [°]	a = 17.7636(7)	α = 90
	b = 17.5048(6)	β = 91.5130(10)
	c = 22.9898(8)	γ = 90
Volumen [Å ³]	7146.14)	
Z	2	
D _{calc} [g·cm ⁻³]	1.094	
μ [mm ⁻¹]	0.240	
F(000)	2564.0	
Winkelbereich 2θ [°]	2.29 bis 28.28	
Anzahl der Reflexe	153798	
Unabhängige Reflexe	14048	
Data / restraints / parameters	14048 / 0 / 728	
Gütefaktor (GooF)	1.032	
R ₁ [I > 2σ(I), alle Daten]	0.0525, 0.0727	
wR ₂ [I > 2σ(I), alle Daten]	0.1289, 0.1223	
Restelektronendichte (max/min) [e·Å ⁻³]	0.671 / -0.609	



Lebenslauf

Die Seiten 192–194 (Lebenslauf und Danksagung) enthalten persönliche Daten. Sie sind deshalb nicht Bestandteil der Online-Veröffentlichung.

Danksagung

