

Inhaltsverzeichnis

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

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

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