

MASTERARBEIT

Synthese und Reaktivität neuer Kupfer(I)- und Silber(I)-Komplexe mit E-N Chelat Liganden

ausgeführt am

Institut für Angewandte Synthesechemie der Technischen Universität Wien

Forschungsgruppe Metallorganische Chemie

**unter der Anleitung von a.o. Prof. Dr. Karl Kirchner
und Dr. Christina M. Standfest Hauser als verantwortlich
mitwirkende Universitätsassistentin**

von

Özgür Öztopcu

Matr.-Nr. 0526954

Karl Ludwigstraße 13/15, 3107 St. Pölten

Wien, März 2010

Danksagung und Anerkennung

Herrn Prof. Karl Kirchner möchte ich an dieser Stelle für die interessante Themenstellung und die Betreuung meiner Arbeit danken.

Bei Frau Dr. Christina M. Standfest-Hauser möchte ich mich die intensive Betreuung, sowie für viele interessante und aufschlussreiche Gespräche über die Chemie und darüber hinaus, bedanken.

Herrn Prof. Kurt Mereiter möchte ich für die Einkristallstrukturanalysen danken.

Herrn Dr. Michael Puchberger möchte ich für die Hilfe bei den NMR Messungen danken.

Des weiteren möchte ich meinen Kollegen Gerald Bauer, Bernhard Bichler, Christian Holz hacker, Dr. Irene Lagoja und DI Wolfgang Lackner für das sehr angenehme Arbeitsklima danken.

Mein besonderer Dank gilt meiner Schwester Sebahat Koc, ihrem Mann Günes Koc und meinen Cousins Yüksel und Özcan Altay, die mir während meines Studiums mit ihrer liebevollen, geistigen und großzügigen finanziellen Unterstützung das Studium erst ermöglicht haben.

KURZFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden neue *EN* Liganden (*EN* = Diphenyloxophosphinato-2-aminopyridin (*ON-Ph*), N-di-*iso*-propyloxophosphino-2-aminopyridin (*ON-*i*Pr*), Diphenylthiophosphino-2-aminopyridin (*SN-Ph*), N-di-*iso*-propylthiophosphino-2-aminopyridin (*SN-*i*Pr*), 2-Diphenylselenophosphino-2-aminopyridin (*SeN-Ph*), N-di-*iso*-propylselenophosphino-2-aminopyridin (*SeN-*i*Pr*)) hergestellt und mittels NMR Spektroskopie und Röntgenstrukturanalysen charakterisiert. Diese Liganden wurden sowohl mit den Kupfer(I) Halogeniden CuX (X = Br, Cl), als auch mit dem kationischen Tetrakisacetonitril Komplex [Cu(NCCH₃)₄]PF₆ und mit den Silber(I) Salzen AgSbF₆ und AgCF₃SO₃ umgesetzt. Im Fall der Kupferhalogenide wurden neutrale trigonalplanare Komplexe vom Typ Cu(*EM*)X erhalten, während im Fall von [Cu(NCCH₃)₄]PF₆ tetraedrische Komplexe vom Typ [Cu(*EM*)₂]PF₆ synthetisiert werden konnten. Mit *ON* Liganden konnten keine isolierbaren Komplexe erhalten werden.

Die Komplexe Cu(*SM*)X wurden in Gegenwart von Ag⁺ mit den Liganden PPh₃, CH₃CN, CN*t*Bu, und HC≡CPhOMe umgesetzt. Mit PPh₃ und HC≡CPhOMe entstanden die kationischen Komplexe [Cu(*SM*)PPh₃]⁺ und [Cu(*SM*)(η²-HC≡CPhOMe)]⁺ in guten Ausbeuten. Im Fall von CH₃CN wurde zunächst der tetraedrische Komplex [Cu(*SM*)(NCCH₃)₂]⁺ gebildet. Bei der Kristallisation dieses Komplexes aus Aceton erfolgte dann die Bildung eines dimeren Komplexes [Cu(κ²-S,N-μ-S-*SM*)(NCCH₃)₂]²⁺ in welchem der *SN* Ligand über das Schwefelatom die beiden Kupferzentren verbrückt. Eine analoge Reaktion fand auch mit CN*t*Bu unter Bildung von [Cu(κ²-S,N-μ-S-*SM*)(CN*t*Bu)]₂²⁺ statt, allerdings konnte kein tetraedrisches Zwischenprodukt isoliert oder detektiert werden.

Die Reaktion von AgSbF₆ und AgCF₃SO₃ mit *SN* Liganden lieferte dinukleare Komplexe vom Typ [Ag(*SM*)₂]²⁺ in denen Silber die Koordinationszahl zwei aufweist. Diese Komplexe konnten als *SN* Transferreagenzien eingesetzt werden. So lieferte die Reaktion mit dem Dimer [Pd(η³-C₃H₅)(μ-Cl)]₂ und [Ag(*SM*)₂]²⁺ den Palladium Allylkomplex [Pd(η³-C₃H₅)(κ²-(S,N)-*SN-*i*Pr*)]⁺.

ABSTRACT

In this work several new *EN* ligands (*EN* = Diphenyloxophosphinato-2-aminopyridine (*ON-Ph*), N-di-*iso*-propyloxophosphino-2-aminopyridine (*ON-*i*Pr*), Diphenylthiophosphino-2-aminopyridine (*SN-Ph*), N-di-*iso*-propylthiophosphino-2-aminopyridine (*SN-*i*Pr*), 2-Diphenylselenophosphino-2-aminopyridine (*SeN-Ph*), N-di-*iso*-propylselenophosphino-2-aminopyridine (*SeN-*i*Pr*)) were prepared and fully characterized by NMR spectroscopy and X-ray crystallography. These ligands were reacted with the copper(I) halides CuX (X = Br, Cl), with the cationic tetrakis acetonitrile complex [Cu(NCCH₃)₄]PF₆, as well as with the silver(I) salts AgSbF₆ and AgCF₃SO₃. In the case of copper halides neutral tricoordinate complexes of the type Cu(*EN*)X were obtained, while with [Cu(NCCH₃)₄]PF₆ tetrahedral compounds of the type [Cu(*EN*)₂]PF₆ were formed. In the case of ON ligands no clean reaction took place.

Cu(*SN*)X was treated with the ligands PPh₃, CH₃CN, CN*t*Bu, and HC≡CPhOMe in the presence of Ag⁺ salts. With PPh₃ and HC≡CPhOMe the cationic complexes [Cu(*SM*)PPh₃]⁺ and [Cu(*SM*)(η²-HC≡CPhOMe)]⁺ were formed in good yields. In the case of CH₃CN the tetrahedral complex [Cu(*SM*)(NCCH₃)₂]⁺ was initially formed. Upon crystallization from an acetone solution the dimeric complex [Cu(κ²-S,N-μ-S-*SM*)(NCCH₃)₂]²⁺ was obtained where the *SM* ligand is bridging the two copper centers via the sulphur atom. An analogous reaction took place with CN*t*Bu giving rise to the formation of [Cu(κ²-S,N-μ-S-*SM*)(CN*t*Bu)]₂²⁺. In this case, however, no tetrahedral intermediate could be isolated or observed.

The reaction of AgSbF₆ and AgCF₃SO₃ with *SN* ligands afforded dinuclear complexes of the type [Ag(*SM*)₂]²⁺ where the silver atoms are two coordinate. These complexes turned out to be efficient EN transfer reagents. In fact, treatment of the palladium dimer [Pd(η³-C₃H₅)(μ-Cl)]₂ with [Ag(*SM*)₂]²⁺ yielded the palladium allyl complex [Pd(η³-C₃H₅)(κ²-(S,N)-*SN-*i*Pr*)]⁺.

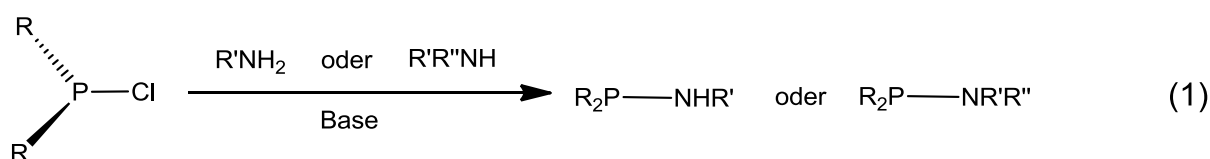
1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	7
2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	12
2.1 Synthese der EN-Liganden	12
2.1.1 Synthese der ON-LIGANDEN	12
2.1.2 Synthese der SN-LIGANDEN	13
2.1.3 Synthese der SeN-LIGANDEN	15
2.2 Synthese von Cu(I)-Komplexen	17
2.2.1 Umsetzung mit $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4]\text{PF}_6$	17
2.2.2 Umsetzung mit Kupferhalogeniden.....	19
2.3 Ag(I)-Komplexe mit SN-Liganden	25
2.4 Reaktivitätsuntersuchungen	26
2.4.1 Reaktionen der Cu-Komplexe	26
2.4.2 Bei Ag-Komplexen.....	30
3 EXPERIMENTELLER TEIL	34
3.1 ALLGEMEINES.....	34
3.2 LIGANDEN.....	35
3.2.1 PN-LIGANDEN.....	35
3.2.2 ON-LIGANDEN.....	37
3.2.3 SN-LIGANDEN	38

3.2.4 SeN-LIGANDEN	40
3.3 Cu(I)SN KOMPLEXE	42
3.3.1 Reaktionen mit $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4]\text{PF}_6$ als Precursor	42
3.3.2 Reaktionen mit Kupfer(I)Halogeniden als Precursoren.....	44
3.4 Cu(I)SeN KOMPLEXE	47
3.4.1 Reaktionen mit $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4]\text{PF}_6$ als Precursor	47
3.4.2 Reaktionen mit Kupfer(I)Halogeniden als Precursoren.....	49
3.5 Ag(I)SN KOMPLEXE.....	52
3.6 REAKTIONEN.....	54
3.6.1 Cu(I)SN-Halogenide mit $\text{AgSbF}_6/\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ und SN-Liganden	54
3.6.2 Ag(I)SN Komplexe mit Allylpalladiumchlorid dimer	60
4 ANHANG	61
Literaturverzeichnis	73

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Übergangsmetallkomplexe, vor allem der Edelmetalle Palladium, Rhodium, Iridium, und Ruthenium, sind für den präparativ arbeitenden Chemiker unverzichtbare Werkzeuge geworden. Die begrenzten Vorräte an Edelmetallen, ihr hoher Preis und ihre Toxizität verlangen aber in zunehmendem Maß ökonomischere und umweltfreundlichere Alternativen. Ein Weg ist die Verwendung von Katalysatoren mit Übergangsmetallen der ersten Periode – etwa Eisen, Kupfer, Zink und Mangan. Da die Reaktivität und Selektivität des aktiven Katalysators aber nicht nur durch das Metallzentrum, sondern auch durch die Liganden vorgegeben wird, ist es natürlich wichtig, ständig neue Ligandsysteme zu entwickeln, welche modular, sowohl achiral, als auch chiral, aufgebaut werden können.

In diesem Zusammenhang wurden in unserer Arbeitsgruppe vor einigen Jahren eine Serie von Mono-, Bi- und Tridentat Aminophosphin Liganden entwickelt.^{1,2,3} Diese Verbindungen besitzen Phosphor-Stickstoff Einfachbindungen und können aus einfachen und billigen molekularen Vorstufen in modularer Weise aus Dialkyl- und Diarylchlorphosphinen (bzw. den entsprechenden Phosphiten und Phosphoramiditen) und primären oder sekundären Aminen in Gegenwart einer Base synthetisiert werden (Gleichung 1).^{1,2}



Als besonders interessant stellten sich dabei Bi- und Tridentat Liganden vom Typ I und II heraus (Abbildungen 1.1 und 1.2). Beide Typen waren mit PPh₂ als Substituent bereits bekannt und wurden als Liganden für Chrom-, Molybdän-, Wolfram-, Nickel-, Palladium- und Platinkomplexe verwendet.^{6,7}

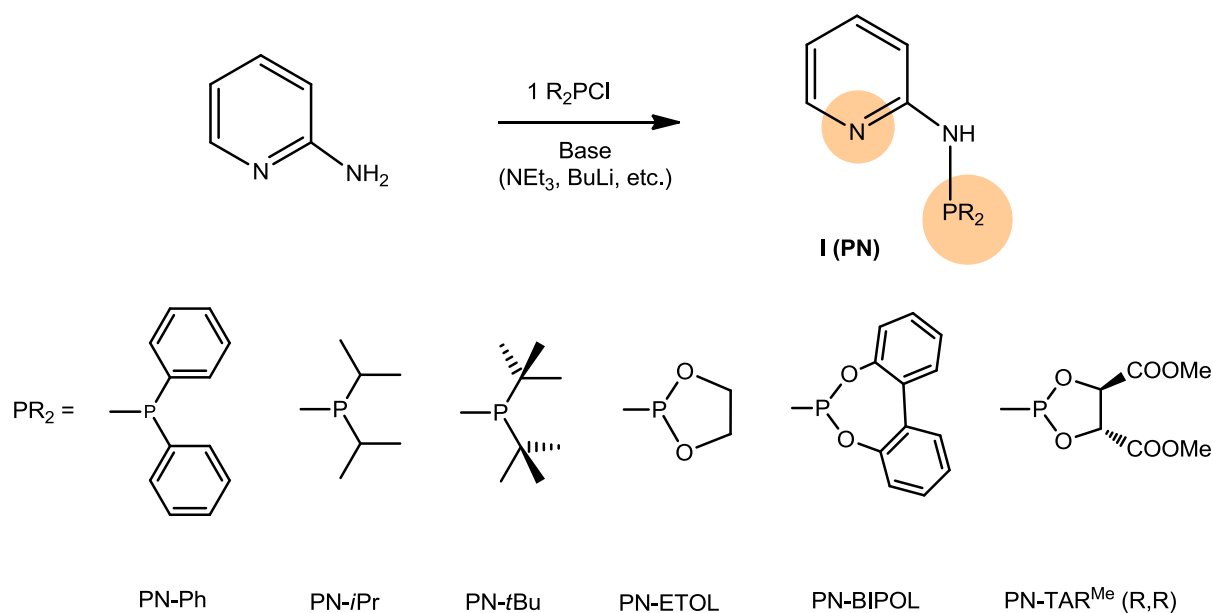


Abbildung 1.1 PN-Liganden

Mit Liganden vom Typ **I** konnten in ersten Untersuchungen neue planar-quadratische Nickel und Palladium Komplexe,^{2a} und oktaedrische Molybdän Tetracarbonyl Komplexe hergestellt werden.^{2b} Mit Liganden vom Typ **II**, welche auch als PNP Pincer Liganden bezeichnet werden, konnten erstmals siebenfach koordinierte Molybdän Pincer Komplexe dargestellt werden. Eisen Pincer Systeme wurden gefunden, welche in der Lage sind reversibel Kohlenmonoxid zu binden, d.h. diese Verbindungen fungieren als CO Gassensoren.³ Weiters erwiesen sich Eisen Pincer Komplexe als aktive Katalysatoren für die selektive Kupplung von aromatischen Aldehyden und Diazoessigsäureethylester zu Hydroxyacrylaten.³

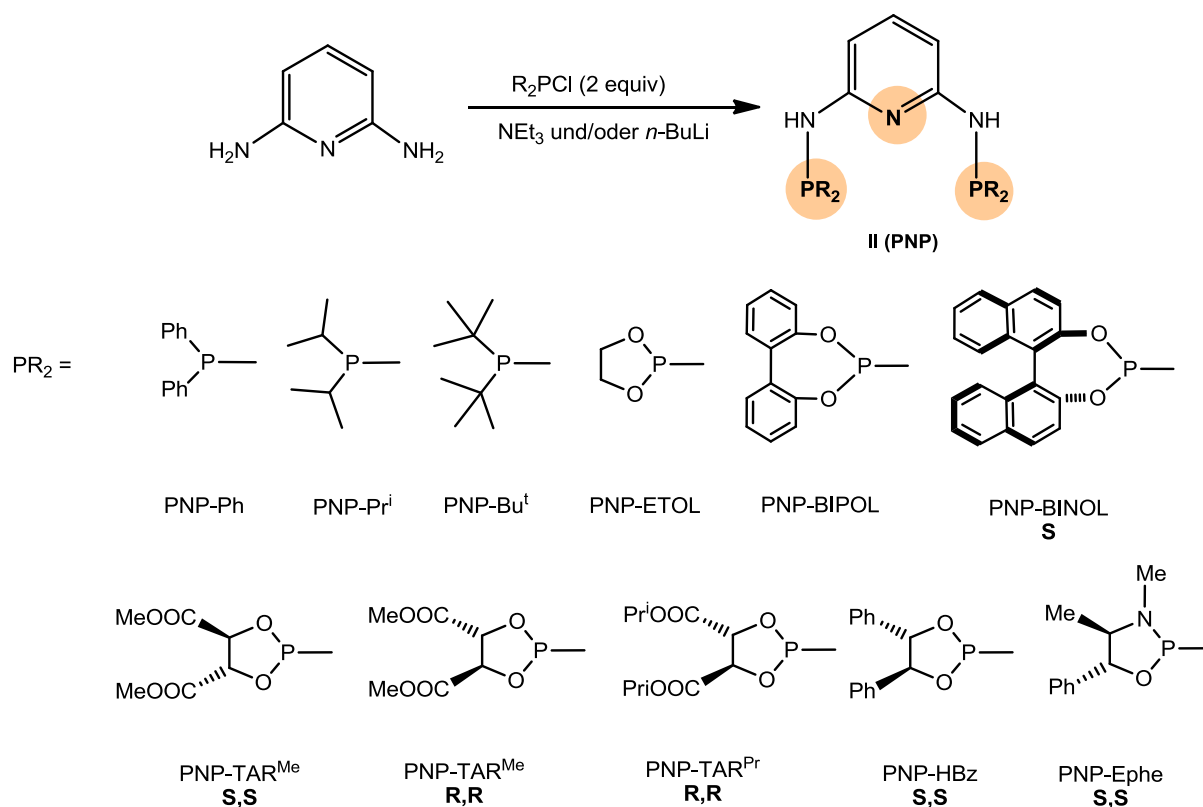


Abbildung 1.2 PNP-Liganden

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es nun, Bidentat Liganden vom Typ **I** mittels Wasserstoffperoxid, Schwefel und Selen selektiv am Phosphoratom zu oxidieren, um so zu neuen Bidentat E-N Liganden vom Typ **III** zu kommen (Abbildung 1.3). Liganden dieses Typs sind aus zwei Gründen interessant. Einerseits zeigen Liganden mit unterschiedlichen Donor Atomen wie O, S, Se, P und N oft größere Selektivitäten

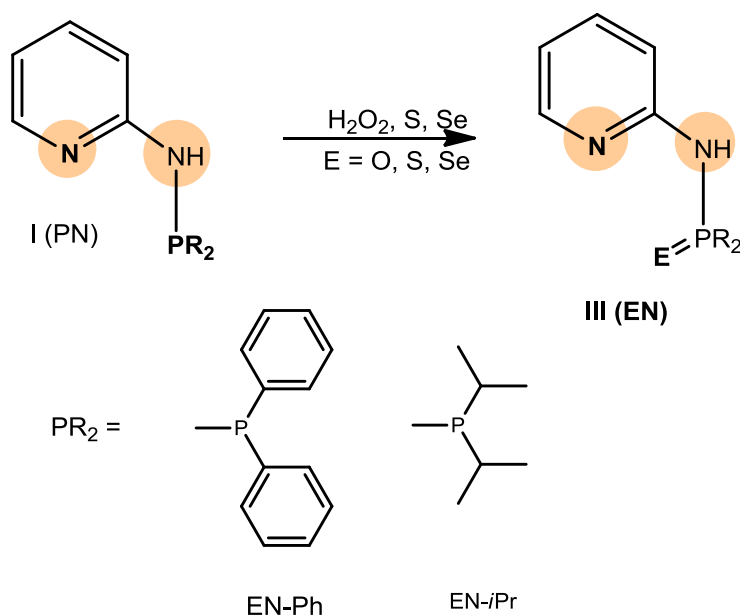


Abbildung 1.3 EN-Liganden

und auch Reaktivitäten aufgrund der verschiedenen elektronischen Eigenschaften dieser Atome („hard/soft“ Wechselwirkungen, elektronische Asymmetrie), als solche mit gleichen Donor Atomen, welche diese Eigenschaften auch an das aktive Metallzentrum weiterleiten.¹ Andererseits koordinieren viele „hard/soft“-Liganden aufgrund der unterschiedlichen Ligand-Metall Bindungsstärken oft reversibel an ein Metallzentrum, wodurch kurzzeitig Koordinationsstellen geschaffen oder aber geschützt werden, was für gute katalytische Eigenschaften eines Metallkomplexes wünschenswert ist.

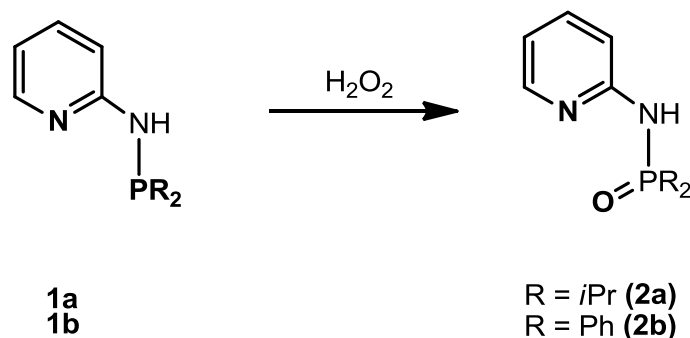
In weiterer Folge soll mit diesen Liganden neue Kupfer(I) und Silber(I) Chemie entwickelt werden. Die metallorganische und anorganische Chemie der Münzmetalle gewinnt in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung, vor allem Kupfer betreffend, da dieses Metall billig ist, häufig in der Natur vorkommt und geringe Toxizitäten zeigt, und somit ideal für die Entwicklung nachhaltiger umweltfreundlicher Katalysatoren ist. Kupfer mit einer d^{10} -Elektronenkonfiguration zeigt eine vielfältige Koordinationschemie mit Koordinationszahlen von eins bis vier (linear, trigonal-planar, tetraedisch), während Silber(I) Verbindungen, im wesentlichen eine lineare Zweifachkoordination bevorzugen. Unterschiede in der Geometrie findet man oft

2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

2.1 Synthese der EN-Liganden

2.1.1 Synthese der ON-LIGANDEN

Die Synthese der ON-Liganden (**2a**, **2b**) erfolgte durch Umsetzung von PN-Liganden (**1a**, **1b**) mit drei Äquivalenten H_2O_2 in THF unter Eis/Wasser Kühlung (Schema 2.1). Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das Produkt durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Die Synthese von **2b** wurde bereits in der Literatur beschrieben.⁷



Scheme 2.1: Herstellung der ON-Liganden

Die Charakterisierung erfolgte mittels ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektroskopie und Kristallstrukturanalyse. Die Protonensignale sind ähnlich wie bei den PN-Liganden und unterscheiden sich um etwa 10 ppm (Tabelle 2.1). Die Kristallstruktur enthält zwei unabhängige Moleküle (Abbildung 2.1), die zu zwei zentrosymmetrischen Paaren mit antiparallelen Wasserstoffbrücken von ca. 2.79 Å Länge verknüpft sind. Die beiden unabhängigen Moleküle unterscheiden sich signifikant. Bei Molekül 1 sind Phosphor und Sauerstoff um 0.401 und 0.729 Å aus der Pyridinebene herausgedreht, während bei Molekül 2 Phosphor und Sauerstoff koplanar mit Pyridin (0.005 und 0.039 Å) sind.

Kohlenstoffatome sind ähnlich wie bei den *PN*-Liganden (**1a**, **1b**). Die Phosphorsignale der *PN*-Liganden (**1a**, **1b**) und der *SN*-Liganden (**3a**, **3b**) unterscheiden sich (Tabelle 2.1), da sich der Phosphor in unterschiedlichen Oxidationszuständen, P(III) vs P(V), befindet (Phosphin P bei *PN*, Thiophosphin bei *SN*). Die Verschiebungen der Protonen des Pyridinringes liegen im Bereich 8.30-6.70 ppm, die der Kohlenstoffe des Pyridinringes im Bereich 155.00-115.00 ppm. Im ^{15}N -NMR sind die Stickstoffsignale der *SN*-Liganden und der Cu(I)*SN*-Komplexen unterscheidbar. Aufgrund der geringen natürlichen Häufigkeit von ^{15}N erfolgte die Ermittlung der Verschiebungen über ^{15}N -HSQC-Spektren.

Die Kristalle wurden durch Verdampfung der aus Aceton hergestellten gesättigten Lösung gezüchtet. Die Kristalle von **3a** und **3b** enthalten zwei unabhängige Moleküle in asymmetrischer Einheit. Die beiden Moleküle von **3a** sind über N-H \cdots S Wasserstoffbrücken unter Mitbeteiligung von C-H \cdots S zu Paaren verknüpft, im Gegensatz dazu bestehen bei **3b** N-H \cdots N Wasserstoffbrücken.

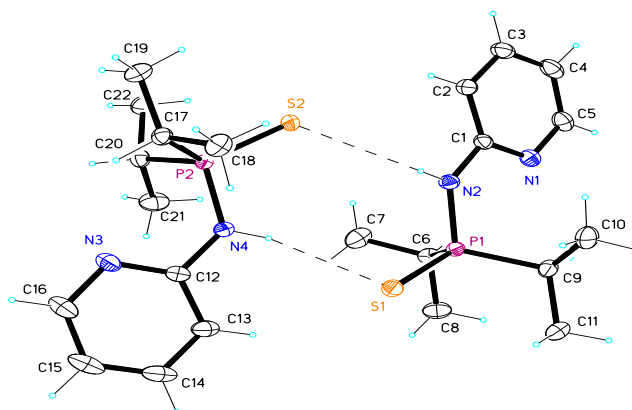


Abbildung 2.2: ORTEP Diagramm von *SN-Pr* (**3a**)

Bindungslängen (Å): S(1)-P(1)1.9627(3), P(1)-N(2)1.6826(8), P(1)-C(6)1.8297(10), P(1)-C(9)1.8375(10), N(1)-C(1)1.3329(12), N(1)-C(5)1.3494(12), N(2)-C(1)1.3963(11), C(1)-C(2)1.4061(13), C(2)-C(3)1.3840(14), C(3)-C(4)1.3916(16), C(4)-C(5)1.3792(15), C(6)-C(8)1.5310(13), C(6)-C(7)1.5339(14), C(9)-C(10)1.5332(15), C(9)-C(11)1.5365(14)

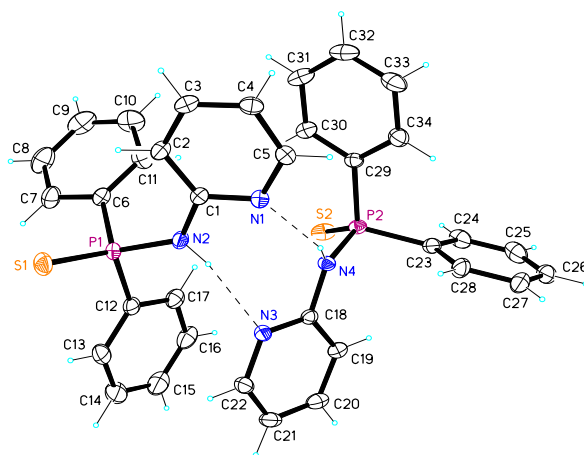
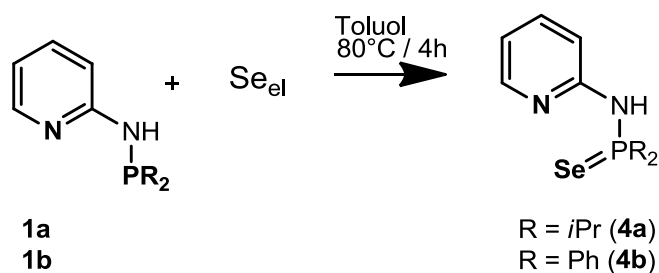


Abbildung 2.3: ORTEP Diagramm von SN-Ph (**3b**)

Bindungslängen (Å): S(1)-P(1)1.9470(4), P(1)-N(2)1.6689(9), P(1)-C(12)1.8067(15), P(1)-C(6)1.8088(11), N(1)-C(1)1.3424(13), N(1)-C(5)1.3435(13), N(2)-C(1)1.3935(13), C(1)-C(2)1.4029(14), C(2)-C(3)1.3845(15), C(3)-C(4)1.3920(16), C(4)-C(5)1.3842(15), C(6)-C(7)1.3955(16), C(6)-C(11)1.3959(16), C(7)-C(8)1.3913(19), C(8)-C(9)1.388(2), C(9)-C(10)1.383(2), C(10)-C(11)1.3930(18), C(12)-C(13)1.3914(17), C(12)-C(17)1.4029(16), C(13)-C(14)1.3944(19), C(14)-C(15)1.386(2), C(15)-C(16)1.393(2), C(16)-C(17)1.3904(17)

2.1.3 Synthese der SeN-LIGANDEN

Analog zur Herstellung der SN-Liganden wurden die entsprechenden **4a** und **4b** SeN-Liganden durch Umsetzung der PN-Liganden **1a** und **1b** mit elementarem Selen (Schema 2.3) hergestellt. Selen wird äquimolar eingesetzt, die Reaktionszeit ist aufgrund der schlechten Löslichkeit von Selen länger als bei der Herstellung der analogen SN-Liganden.



Schema 2.3: ORTEP Diagramm von SeN-Liganden

Die Synthese von **4b** wurde bereits in der Literatur beschrieben⁷. Die Charakterisierung erfolgte mittels ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse. Die chemischen Verschiebungen der *PN*- und *SeN*-Liganden unterscheiden sich um ca 40-30 ppm (Tabelle 2.1) .

Die Kristalle wurden durch Verdampfung einer gesättigten Acetonlösung an Luft hergestellt. Die Strukturen sind ähnlich wie die der analogen *SN*-Liganden (**3a**, **3b**). Die Kristallstruktur enthält zwei unabhängige Moleküle, die sich in der Konformation, nämlich in allen variablen Torsionswinkeln, signifikant unterscheiden. Die beiden unabhängigen Moleküle sind im Gegensatz zu den *ON* und *SN* Liganden über gegenläufige Wasserstoffbrücken $\text{N-H}\cdots\text{N}$ (pyridin) verknüpft. Auch das Selen ist stereochemisch auffällig aktiv, jedes hat zwei H-Atome in ca. 3.0 Å Abstand als nächste Nachbarn.

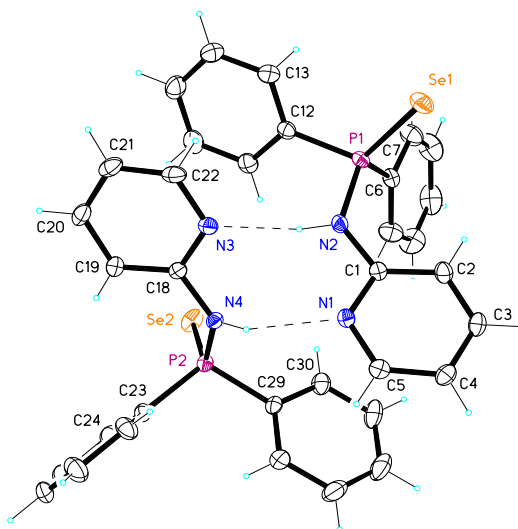


Abbildung 2.3: ORTEP Diagramm von SeN-Ph (**4b**)

Bindungslänge (Å): Se(1)-P(1)2.1004(5), P(1)-N(2)1.6692(15), P(1)-C(12)1.8093(12), P(1)-C(6)1.8103(18), N(1)-C(1)1.344(2), N(1)-C(5)1.337(2), N(2)-C(1)1.394(2), C(1)-C(2)1.403(2), C(2)-C(3)1.378(3), C(3)-C(4)1.394(3), C(4)-C(5)1.388(3), C(6)-C(7)1.394(3), C(6)-C(11)1.396(3), C(7)-C(8)1.390(3), C(8)-C(9)1.383(4), C(9)-C(10)1.380(3), C(10)-C(11)1.389(3), C(12)-C(13)1.393(3), C(12)-C(17)1.399(3), C(13)-C(14)1.390(3), C(14)-C(15)1.386(3), C(15)-C(16)1.391(3), C(16)-C(17)1.388(3)

Tabelle 2.1: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR Signale (ppm) der verschiedenen PN und EN Liganden (δ , 25 $^{\circ}\text{C}$, Aceton- d_6 , bezogen auf H_3PO_4 (85%))

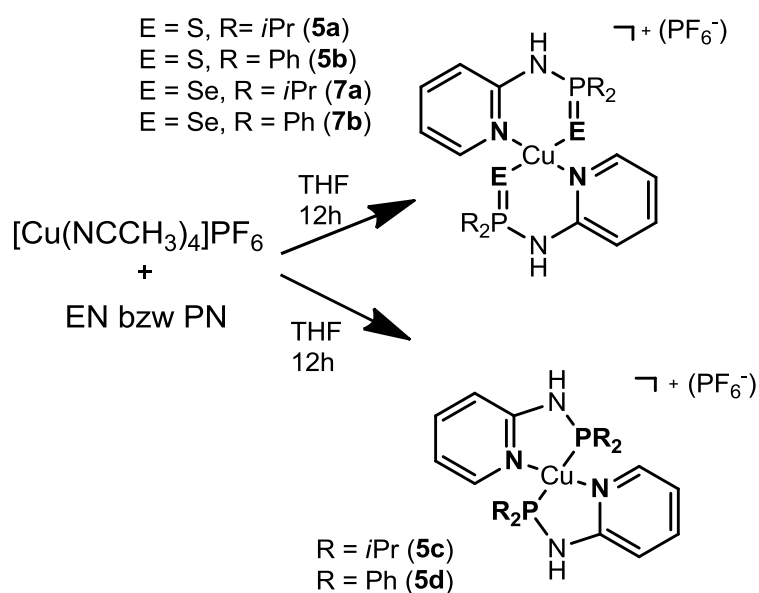
ClPPh_2	ClP^iPr_2	PN- i Pr (1a)	PN- Ph (1b)	ON- i Pr (2a)	ON- Ph (2b)	SN- i Pr (3a)	SN- Ph (3b)	SeN- i Pr (4a)	SeN- Ph (4b)
93.9	145.8	60.9	37.5	70.5	27.8	103.4	63.5	102.0	63.5

2.2 Synthese von Cu(I)-Komplexen

Als Precursoren wurden die Kupferhalogenide CuBr und CuI), sowie der kationische Komplex $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ ¹⁰ verwendet.

2.2.1 Umsetzung mit $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4]\text{PF}_6$

Die neuen Kupfer(I)komplexe (**5**, **7**) wurden durch Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4]\text{PF}_6$ mit den Liganden (**3a**, **3b**, **4a** und **4b**) hergestellt. Bei der 1 und 2 Äquimolaren Umsetzung entstanden immer die entsprechenden 4-fach-koodinierten tetraedrischen Komplexe (**5**, **7**) (Schema 2.4), d.h. es reagierten immer 2 Liganden mit einem Cu-Atom. Die neuen Kupfer(I)komplexe (**5**, **7**) sind sehr gut löslich in THF, Aceton und Methylenchlorid.



Schema 2.4: Herstellung der Cu(I)-Komplexe (**5,7**)

Die Charakterisierung wurde mittels 1H -, $^{13}C\{^1H\}$ - und $^{31}P\{^1H\}$ -NMR Spektroskopie, sowie einer Kristallstrukturanalyse, gemacht. Die NMR-Signale der Protonen und der Kohlenstoffatome sind ähnlich wie jene der *SN*-Liganden. Die ^{31}P Signale unterscheiden sich um ca 10 ppm. (Tabelle 2.2).

Aus einer gesättigten Lösung des Produkts in Aceton wurden farblose Kristalle durch Et_2O -Diffusion gezüchtet.

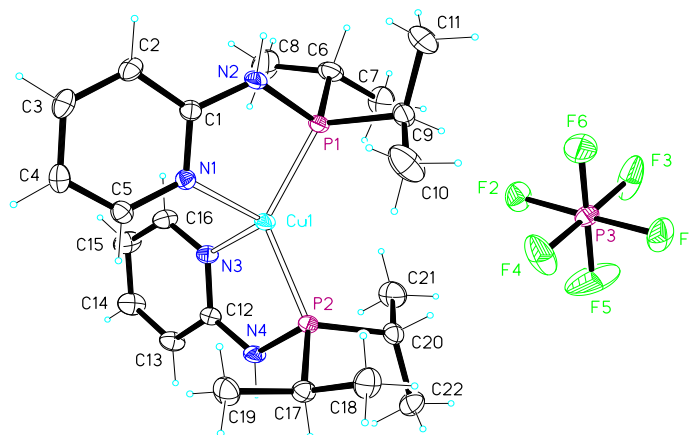
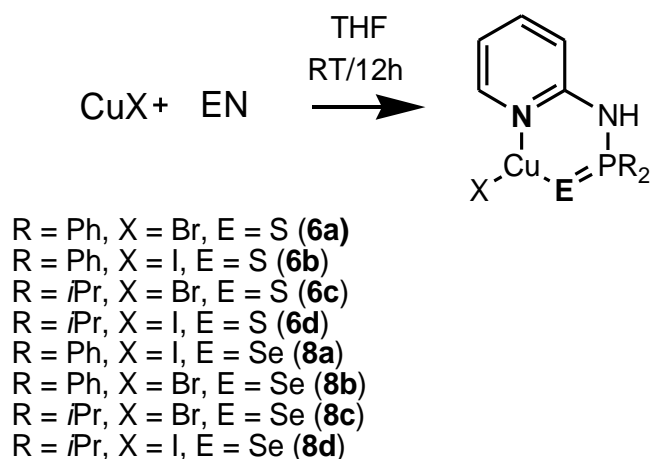


Abbildung 2.5: ORTEP Diagramm von $\text{Cu}(\text{PNIPr})_2\text{PF}_6$ (**5c**)

Bindungslänge (Å): Cu(1)-N(1)2.07648(11), Cu(1)-P(1)2.2276(4), P(1)-N(2)1.7107(13), P(1)-C(6)1.8415(16), P(1)-C(9)1.8446(16), N(1)-C(1)1.3463(17), N(1)-C(5)1.3523(17), N(2)-C(1)1.3850(18), C(1)-C(2)1.4080(18), C(2)-C(3)1.377(2), C(3)-C(4)1.394(2), C(4)-C(5)1.377(2), C(6)-C(8)1.522(3), C(6)-C(7)1.522(2), C(9)-C(10)1.516(2), C(9)-C(11)1.523(2)

2.2.2 Umsetzung mit Kupferhalogeniden

Diese Komplexe wurden durch äquimolaren Umsatz der entsprechenden Kupferhalogenide mit der Liganden **3a**, **3b**, **4a** und **4b** im THF synthetisiert (**6**, **8**). Im Vergleich zu den Komplexen (**5**, **7**) sind diese sehr schlecht löslich. Die Löslichkeit der Kupferhalogenidkomplexe nimmt in der Gruppe von THF, über Aceton, zu Methylenchlorid zu.



Schema 2.5: Herstellung der Cu(I)-Komplexe (**6**, **8**)

Die Charakterisierung erfolgte mittels ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektroskopie und Kristallstrukturanalysen. Zum Vergleich zwischen Ligand und Komplex wurden auch die ^{15}N -NMR-Daten herangezogen (^{15}N -HSQC-Spektren (Heteronuclear Single Quantum Coherence)) in d_6 -Aceton, bezogen auf $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$). Die Verschiebung des Signal des NH-Stickstoffes differiert um ca 10 ppm.

In Abbildung 2.6 sind die ^{15}N -HSQC-Spektren der Verbindungen **3a** und **6d** dargestellt. Man sieht den Crosspeak des an den Stickstoff gebundenen Wasserstoffs (NH) zum entsprechenden direkt gebundenen Stickstoffatom (direkte Kopplung). Daraus sieht man, dass die ^{15}N Signale der NH Wasserstoffatome von **3a** und **6d** bei 66 und 58 ppm liegen.

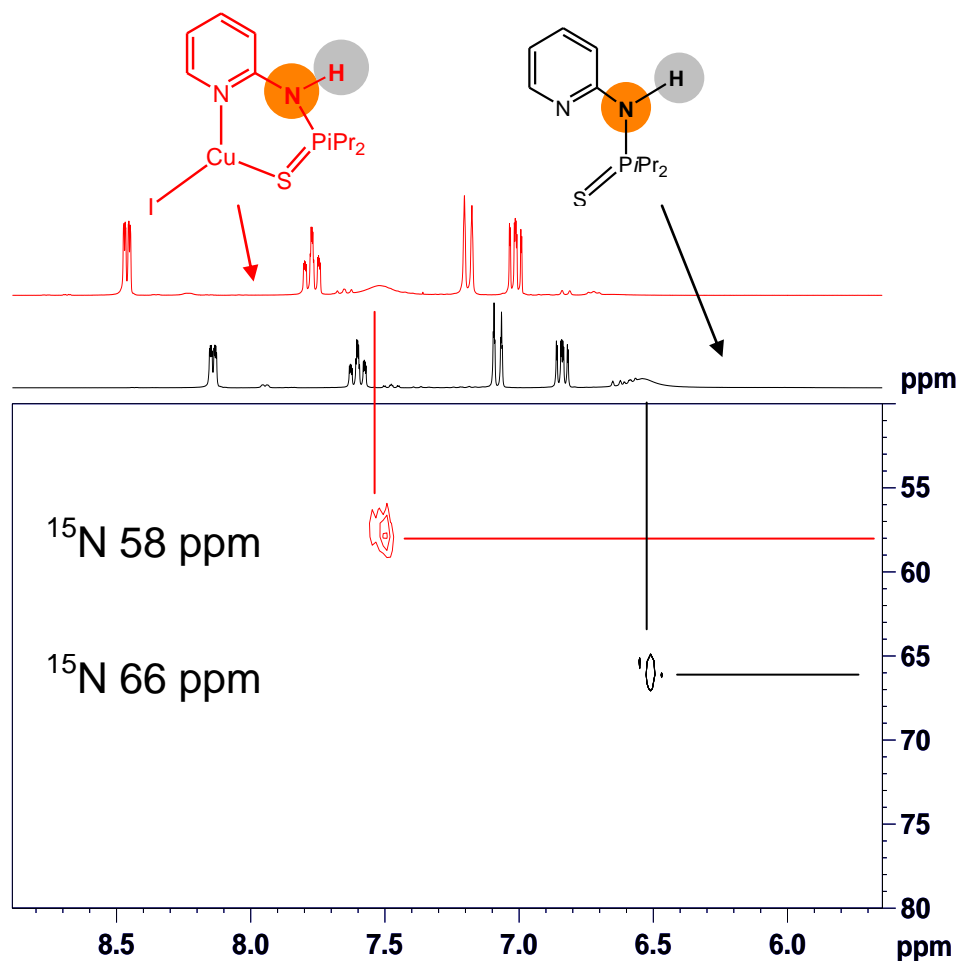


Abbildung 2.6: ¹⁵N HSQC Spektren von **3a**,**6d**

In Abbildung 2.7 sind die übereinander gelegten ¹⁵N-HMBC-Spektren (Heteronuclear Multiple Bond Correlation) von **3a** und **6d** dargestellt. In der oberen Spur ist der Ausschnitt aus dem Protonenspektrum des Eduktes **3a** abgebildet (long-range Kopplung) mit H-6 Pyridin (δ 8.5 ppm), H-3 Pyridin (δ 7.2 ppm), H-5 Pyridin (δ 6.9 ppm). Das H-4 Pyridinatom zeigt keine Korrelation mit dem Pyridinstickstoff. In der unteren Spur ist der Ausschnitt aus dem Protonenspektren des Komplexes **6d** abgebildet (long-range Kopplungen mit H-6 Pyridin (δ 8.2 ppm), H-3 Pyridin (δ 7.1 ppm), H-5 Pyridin (δ 6.8 ppm). In den gezeigten Ausschnitten der Protonenspektren lassen sich auch die unterschiedlichen Protonenverschiebungen des N-H im gebundenen und freien Liganden ablesen (δ 7.5 ppm frei versus δ 6.5 ppm gebunden). Daraus folgt, dass die ¹⁵N Signale der Pyridin Wasserstoffatome von **3a** und **6d** bei 252 und 222 ppm liegen.

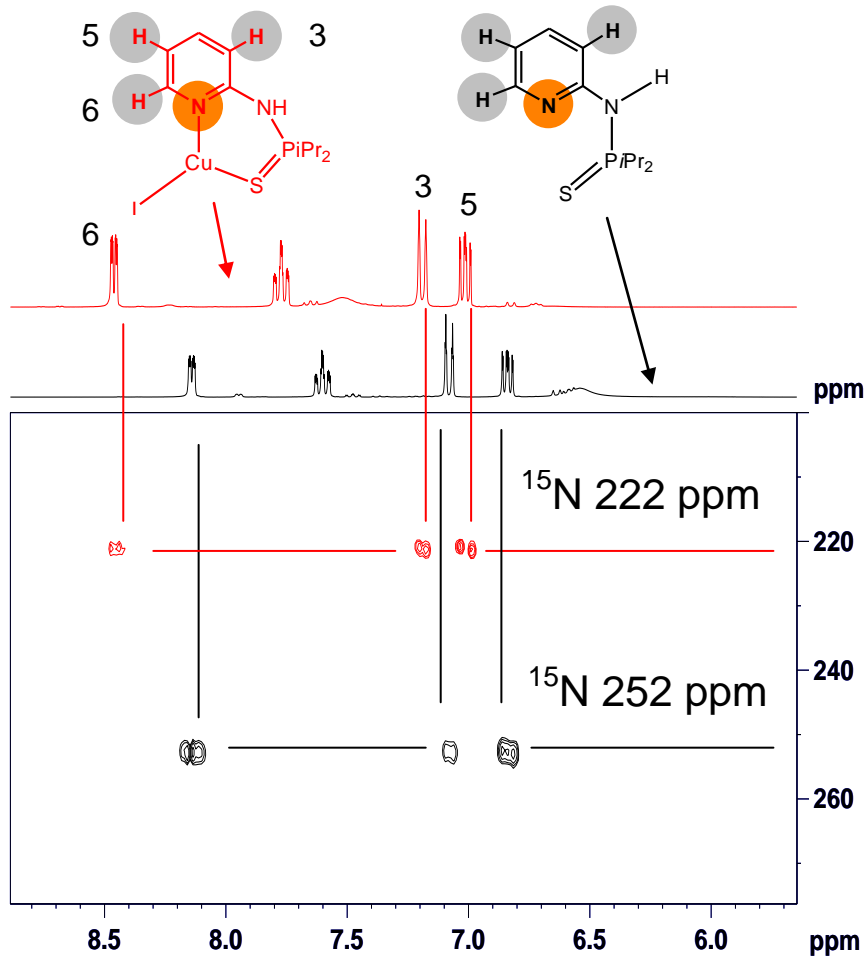


Abbildung 2.7: ¹⁵N HMBC-Spektren von 3a,6d

Die Kristalle wurden entweder durch Diethyletherdiffusion oder Lösungsmittelverdampfung gezüchtet. Die Komplexe sind dreifach koordiniert und nicht planar. Alle untersuchten Kristalle der Isopropylserie mit unterschiedlichem **E** (**S**, **Se**) sind isostrukturell.

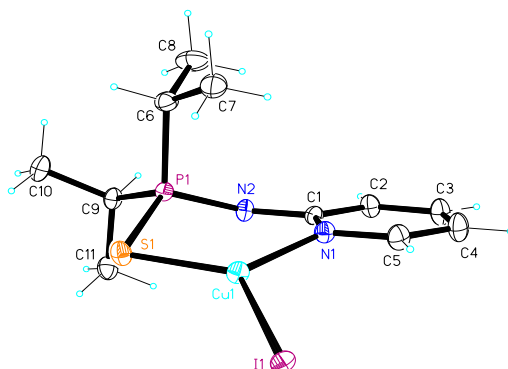


Abbildung 2.8: ORTEP Diagramm von CuISN-*i*Pr (**6d**)

Bindungslängen (Å): I(1)-Cu(1)2.4961(3), Cu(1)-N(1)2.0209(13), Cu(1)-S(1)2.2174(5), P(1)-N(2)1.6822(13), P(1)-C(9)1.8251(15), P(1)-C(6)1.8300, P(1)-S(1)1.9900(5), N(1)-C(1)1.3442(18), N(1)-C(5)1.3550(19), N(2)-C(1)1.3975(18), C(1)-C(2)1.405(2), C(2)-C(3)1.380(2), C(3)-C(4)1.399(2), C(4)-C(5)1.378(2), C(6)-C(8)1.531(2), C(6)-C(7)1.533(2), C(9)-C(10)1.533(2), C(9)-C(11)1.535(2),

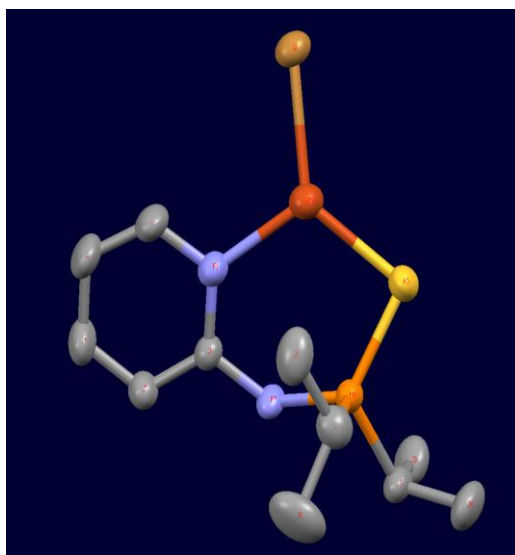


Abbildung 2.9: ORTEP Diagramm von CuBrSN-*i*Pr (**6c**)

Bindungslängen (Å): Ähnlich wie CuISN-*i*Pr

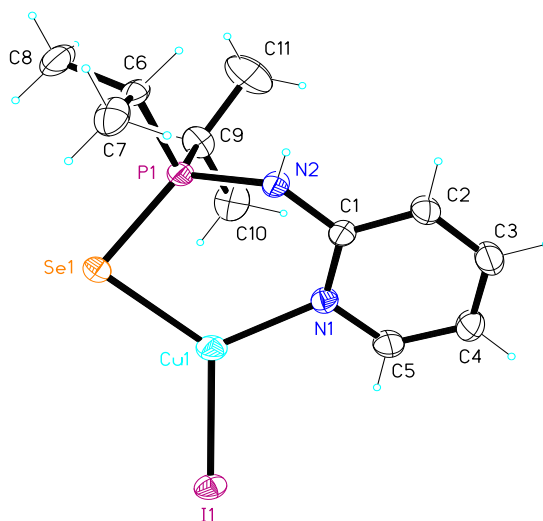


Abbildung 2.10: ORTEP Diagramm von CuISeN-*t*Pr (8d)

Bindungslängen (Å): Ähnlich wie CuISN-*t*Pr

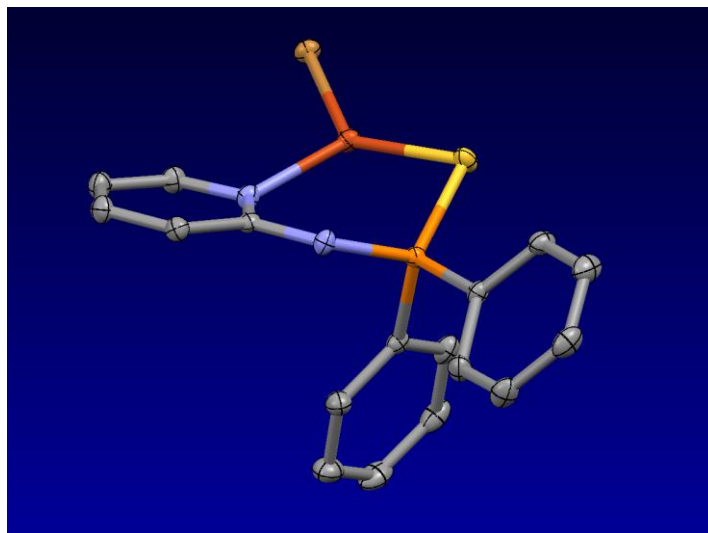
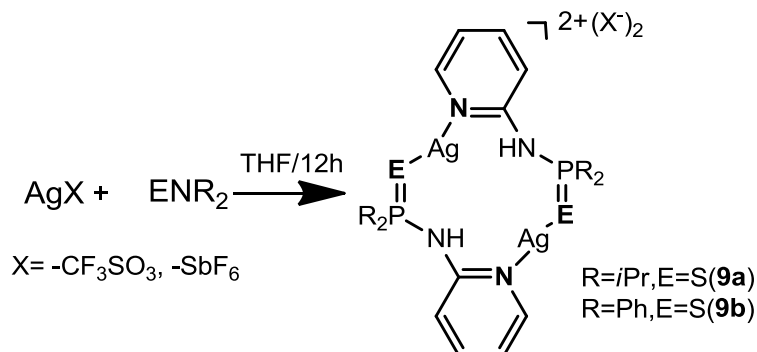


Abbildung 2.11: ORTEP Diagramm von CuBrSNPh (6a)

Bindungslängen (Å): Ähnlich wie CuISN-*t*Pr

2.3 Ag(I)-Komplexe mit SN-Liganden

Die neuen Silberkomplexe **9a** und **9b** wurden aus einem Äquivalent AgCF_3SO_3 oder AgSbF_6 und einem Äquivalent der Liganden **3a** und **3b** in THF bei Raumtemperatur hergestellt (Schema 2.6). Im Gegensatz zu den in Kapitel 2.4 beschriebenen 3- und 4-fach koordinierten Cu-Komplexen liegen die Silberkomplexe (**9a**, **9b**) als Dimere vor und zeigen zweifach-Koordination. Durch das mangelnde Kristallisationsverhalten konnte das Vorliegen als Dimer nicht durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden, sondern indirekt, durch Umsetzung mit dem Dimeren Allyl Komplex $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-Cl})_2]$ (Siehe Kapitel 2.6.2)



Schema 2.6: Herstellung der Ag(I)-Komplexen (**9a**,**9b**)

Die Charakterisierung der Verbindungen **9a** und **9b** erfolgte mittels ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektroskopie. Die Signale der Protonen und Kohlenstoffe zeigen ähnliche Verschiebungen, wie die Cu(I)-Komplexe. Lediglich die Phosphorsignale zeigen deutliche Unterschiede. In Tabelle 2.2 kann man sehen, dass die ^{31}P -Verschiebungen der Silberkomplexe im Vergleich zu den Kupfer(I)komplexe zu tieferem Feld verschoben sind.

Tabelle 2.2: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektren der verschiedenen Cu(I)- und Ag(I)-Komplexen (δ , 25 $^{\circ}\text{C}$, Aceton- d_6 , bezogen auf H_3PO_4 (85%))

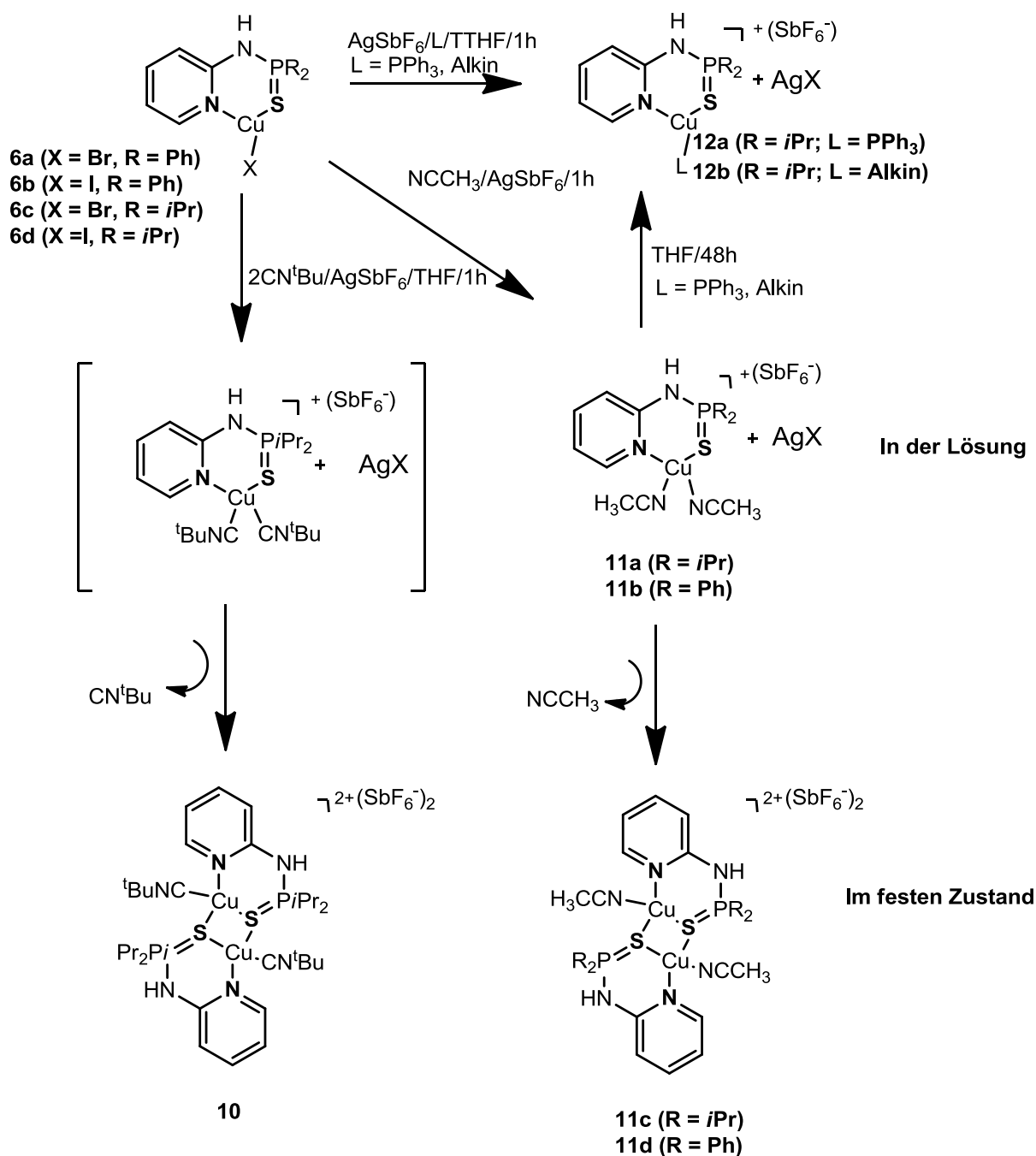
$\text{Cu}(\text{SN-}i\text{Pr})_2^+$ (5a)	$\text{Cu}(\text{SN-Ph})_2^+$ (5b)	$\text{Cu}(\text{PN-}i\text{Pr})_2^+$ (5c)	$\text{Cu}(\text{SeN-}i\text{Pr})_2^+$ (7a)	$\text{Cu}(\text{SeN-Ph})_2^+$ (7b)
92.9	52.9	62.5	83.7	45.1
CuBrSN-Ph (6a)	CuISN-Ph (6b)	$\text{CuBrSN-}i\text{Pr}$ (6c)	$\text{CuISN-}i\text{Pr}$ (6d)	CuISeN-Ph (8a)
49.7	50.8	86.8	88.2	42.3
CuBrSeN-Ph (8b)	$\text{CuBrSeN-}i\text{Pr}$ (8c)	$\text{CuISeN-}i\text{Pr}$ (8d)	$(\text{AgSN-}i\text{Pr})_2^{2+}$ (9a)	$(\text{AgSN-Ph})_2^{2+}$ (9b)
51.3	82.2	84.9	97.6	61.5

2.4 Reaktivitätsuntersuchungen

2.4.1 Reaktionen der Cu-Komplexe

Ausgehend von den Kupferkomplexen **6a-d** wurden weitere Umsetzungen gemäß Schema 2.7 durchgeführt. Das an das Cu-Zentralatom gebundene Halogenatom wurde durch die Zugabe von AgSbF_6 abgespalten und durch einen Liganden ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{HC}\equiv\text{C-PhOMe}, \text{CH}_3\text{CN}, \text{CN}i\text{Bu}$) ersetzt. Das bei der Reaktion entstehende schwerlösliche Silberhalogenid wurde durch Filtration abgetrennt.

Im Schema 2.7 sind die durchgeführten Umsetzungsreaktionen zu den 3- und 4-fach koordinierten Cu-Komplexen (**10, 11, 12**) zusammengefasst.



Schema 2.7: Umsetzungsreaktionen der Cu(I)-Komplexe **10**, **11a**, **11b**, **11c**, **11d**, **12a**, **12b**

Die Charakterisierung erfolgte mittels ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektroskopie und Kristallstrukturanalyse. Bei den Acetonitril-, Isonitril- und $\text{HC}\equiv\text{C}$ -PhOMe Liganden konnten die Reaktionen mit ^1H -NMR sehr gut verfolgt werden, da die sich die Verschiebungen von gebundenem und ungebundenem Ligand deutlich unterscheiden. Bei der Reaktion von $\text{Cu}(\text{SN-}i\text{Pr})\text{X}$ mit Ag^+ in Gegenwart von 2 Äquiv. CN^tBu in THF entstand anstelle des erwarteten tetraedrischen Komplexes

$[\text{Cu}(\text{SN})(\text{CN}t\text{Bu})_2]^+$, der dimere Kupferkomplex (**10**) und der tetraedrische Komplex $[\text{Cu}(\text{CN}t\text{Bu})_4]^+$ als Nebenprodukt (Abbildung 2.12). Wenn nur ein 1 Äquiv. $\text{CN}t\text{Bu}$ verwendet wird bildet sich nur **10**. Im Komplex **10** ist der SN Ligand über das Schwefelatom an beide Kupferatome gebunden, d.h., er fungiert als Brückenligand.

Im Gegensatz dazu konnte mittels ^1H -NMR konnte klar gezeigt werden, dass bei der Reaktion von $\text{Cu}(\text{SN})\text{X}$ mit Ag^+ in Acetonitril als Lösungsmittel die tetraedrischen Komplexe $[\text{Cu}(\text{SN})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ (**11a, b**) entstehen. Bei der Kristallisation aus Aceton wurde allerdings die dimeren Komplexe (**11c, d**) unter Abspaltung von einem CH_3CN Liganden gebildet. Auch in diesem Komplex ist der SN Ligand über das Schwefelatom verbrückt ist. Durch Zugabe von Acetonitril wurde **11a, b** nicht mehr zurückgebildet.

Mit PPh_3 bildete sich $[\text{Cu}(\text{SN}-i\text{Pr})(\text{PPh}_3)]^+$ (**12a**). Diese Verbindung liefert zwei Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum bei und zeigt eindeutig, dass nur ein PPh_3 Ligand koordiniert. Ob diese Verbindung als Monomer oder Dimer vorliegt konnte mittels NMR Spektroskopie nicht geklärt werden.

In Tabelle 2.3 sind die chemischen Verschiebungen von gebundenen und freien Acetonitril, $\text{CN}t\text{Bu}$ und PPh_3 zusammengefasst.

Tabelle 2.3: ^1H und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von gebundenen und freien Acetonitril, tert-Butylisonitril und PPh_3

	Acetonitril (frei)	Acetonitril (koord.)
^1H -NMR	1.98	2.25
	CN<i>t</i>Bu (frei)	CN<i>t</i>Bu (koord.)
	0.98	1.53
^{31}P -NMR	H-C≡C-PhOMe	H-C≡C-PhOMe
	3.49	4.59
	PPh₃ (frei)	PPh₃ (koord.)
	4.63	11.86

Kristalle wurden durch Diethyletherdiffusion aus gesättigter Lösung in Aceton gezüchtet. Die Komplexe **11a** und **11b** lagerten sich während der Kristallisation unter Abgabe von Acetonitril in die dimeren Komplexe **11c** und **11d** (Abbildung 2.13) um. Nach Lösung der Kristalle in Aceton bleiben die Produkte im dimeren Zustand.

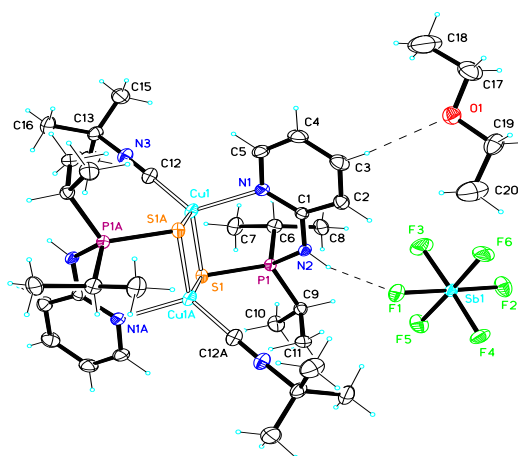


Abbildung 2.12: ORTEP Diagramm von $[\text{Cu}_2(\text{SN-}i\text{Pr})_2(\text{CN}t\text{Bu})_2](\text{SbF}_6)_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ (**10**)

Bindungslängen (Å): Cu(1)-C(12)1.8873(12), Cu(1)-N(1)2.0924(10), Cu(1)-S(1)2.3598(3), Cu(1)-S(1)#2.4280(3), S(1)-P(1)2.9971(4), S(1)-Cu(1)#2.4280(3), P(1)-N(2)1.6736(9), P(1)-C(9)1.8206(11), P(1)-C(6)1.8281(11), N(1)-C(1)1.3394(13), N(1)-C(5)1.3592(14), N(2)-C(1)1.3908(13), N(3)-C(12)1.1496(15) N(3)-C(13)1.4615, C(1)-C(2)1.4041(15), C(2)-C(3)1.3830(17), C(3)-C(4)1.3945(19), C(4)-C(5)1.3737(18), C(6)-C(8)1.5355(16), C(6)-C(7)1.5313(16), C(9)-C(10)1.5354(16), C(9)-C(11)1.5308(16), C(13)-C(15)1.5199(18), C(13)-C(16)1.5258(18), C(13)-C(14)1.5271(18)

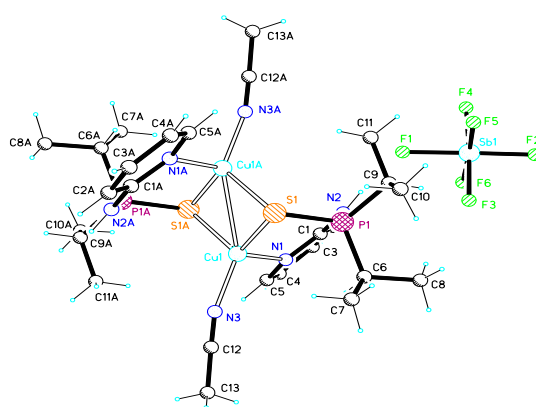


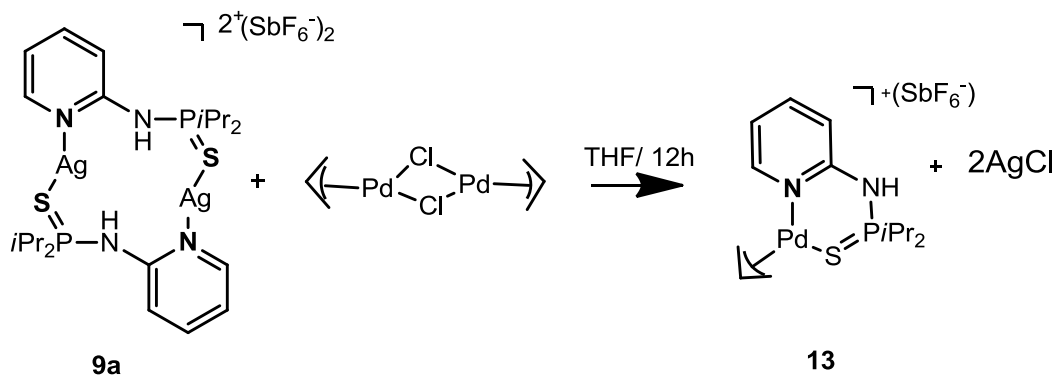
Abbildung 2.13: ORTEP Diagramm von $[\text{Cu}_2(\text{SN-}i\text{Pr})_2(\text{NCCH}_3)_2](\text{SbF}_6)_2$ (**11c**)

Bindungslängen (Å): Cu(1)-N(3)1.9661(14), Cu(1)-N(1)2.0957(11), Cu(1)-S(1)2.2989(5), Cu(1)-S(1)#2.4110(4), Cu(1)-Cu(1)#2.7810(5), S(1)-P(1)2.0032(5), S(1)-Cu(1)#2.4110(4), P(1)-N(2)1.6735(12), P(1)-C(9)1.8231(15), P(1)-C(6)1.8278(14), N(1)-C(1)1.3365(18), N(1)-C(5)1.3545(18), N(2)-C(1)1.3961(18), N(3)-C(12)1.138(2), (1)-C(2)1.4031(18), C(2)-

C(3)1.378(2), C(3)-C(4)1.390(3), C(4)-C(5)1.379(2), C(6)-C(8)1.534(2), C(6)-C(7)1.535(2), C(9)-C(10)1.532(2), C(9)-C(11)1.535(2), C(12)-C(13)1.456(2).

2.4.2 Bei Ag-Komplexen

Im Gegensatz zu den zuvor diskutierten Cu-Komplexen handelt es sich bei den Silber(I) Komplexen (**9**) um dimere Verbindungen. Aufgrund des schlechten Kristallisationsverhaltens von **9** konnte keine Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die dimere Struktur von **9** konnte aber indirekt durch Umsetzung von **9** mit dem ebenfalls dimeren Komplex $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-Cl})_2]$ bewiesen werden, indem nur bei stöchiometrischen Umsatz, d.h. im molaren Verhältnis 1:1 hohe Ausbeuten, des Allylkomplexes $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\kappa^2\text{-(S,N)-SN-}i\text{Pr})^+]$ (**13**) erzielt werden konnten (Schema 2.8). In dieser Verbindung bindet der SN-Ligand sowohl über den Schwefel, als auch über den Pyridinstickstoff.



Schema 2.8: Umsetzungsreaktionen der Ag(I)-Komplexe (**13**)

Die Charakterisierung von **13** erfolgte mittels ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektroskopie und Kristallstrukturanalyse. Es konnte klar gezeigt werden, dass ein Ligandentransfer zwischen dem Silber(I) Komplex und dem Palladium(II) Komplex erfolgte. Die terminalen Protonensignale (*syn* und *anti*-CH₂) von **13** sind nicht äquivalent und zeigen bei Raumtemperatur vier stark verbreiterte Signale, jeweils zwei für die beiden *syn* und zwei für die *anti* Protonen (4.58, 4.09, 3,75, 3.13 ppm).

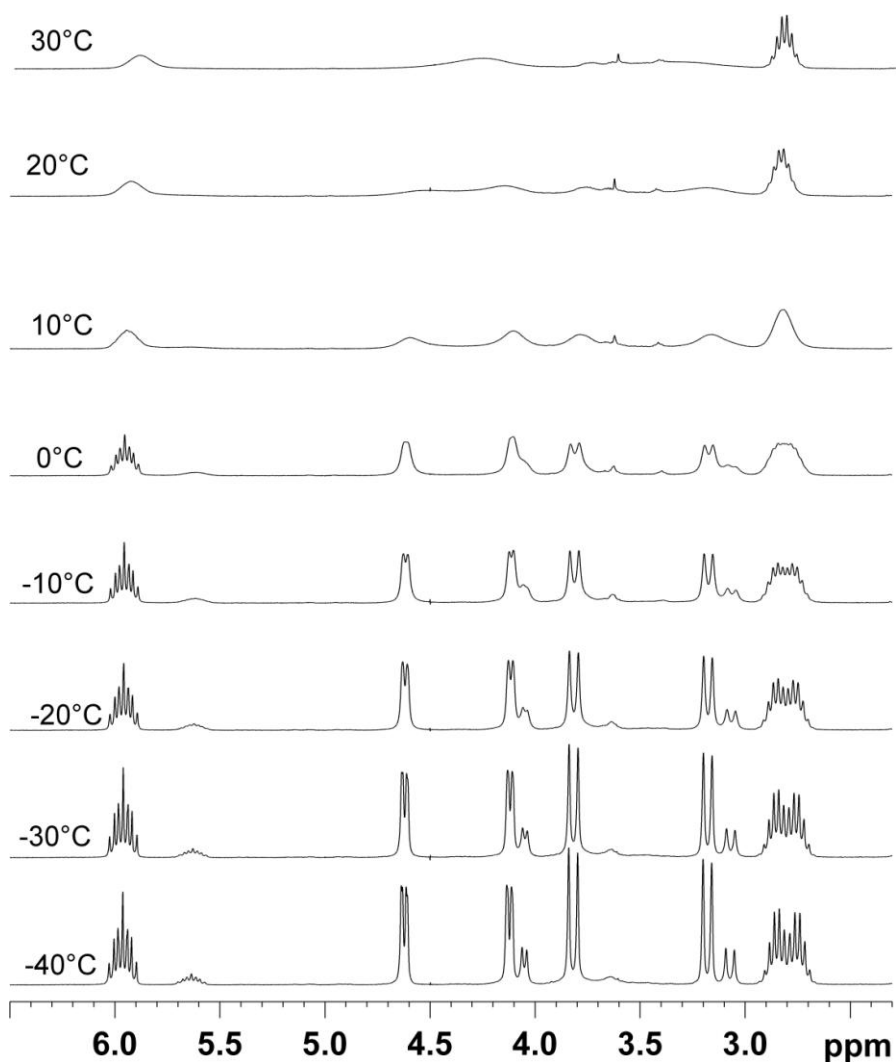


Abbildung 2.14: ^1H -NMR Spektren von Komplex **13** in Aceton- d_6 bei unterschiedlichen Temperaturen

Das interne Allylwasstoffatom zeigt allerdings ein gut aufgelöstes Multiplett. Die breiten Signale deuten auf einen dynamischen Prozess, wie eine Pseudorotation des Allylliganden, eine $\eta^3\text{-}\eta^1\text{-}\eta^3$ Allylumwandlung, oder einen dynamischer Prozess des SN Liganden (hemilabiles Verhalten), hin. Bei -40°C zeigt die Allylgruppe vier scharfe Dubletts (syn, 4.6 ppm, $J = 6.9\text{Hz}$, syn, 4.11 ppm, $J = 6.1\text{Hz}$, anti, 3.83 ppm, $J = 12.6\text{Hz}$, anti, 3.2 ppm, $J = 12.6\text{Hz}$) und es taucht eine zweite Spezies mit höherer Symmetrie auf, in der die beiden terminalen CH_2 -Gruppen äquivalent sind und deshalb die *syn*- und *anti*-Wasserstoffatome nur mehr zwei Dubletts (syn, 4.05 ppm,

$J = 6.06\text{Hz}$, anti, 3.08 ppm , $J = 11.84\text{ Hz}$) zeigen (Abb. 2.14). Diese beiden Verbindungen liegen in einem molarem Verhältnis von ca 85:15 vor. Diese Befunde deuten auf ein dynamische Verhalten des *SN*-Liganden hin. Die Pd-S Bindung wird dabei offensichtlich gespalten und das Lösungsmittel Aceton fungiert ebenfalls als Ligand, d.h. es bildet sich temporär ein Aceton Komplex vom Typ $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\kappa^1\text{-}(\text{N})\text{-SN-}i\text{Pr})(\kappa^1\text{-}(\text{O})\text{-Aceton})]^+$, in dem der *SN*-Ligand nur mehr über den Pyridinstickstoff gebunden ist und Aceton als Ligand vorliegt. Da Aceton labil gebunden ist erfolgt schneller Lösungsmittelaustausch was eine höhere Symmetrie vortäuscht (Abbildung 2.15). Eine Rotation des Allylliganden bzw. eine $\eta^3\text{-}\eta^1\text{-}\eta^3$ Allylumwandlung erscheint als unwahrscheinlich. Diese Befunde sind auch im Einklang mit DFT Berechnungen.

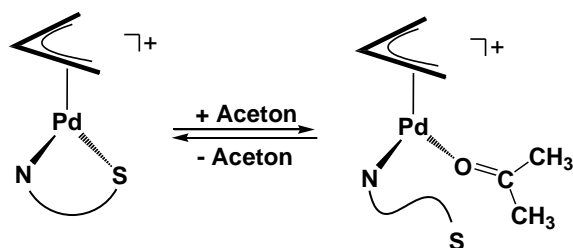


Abbildung 2.15.

Aus einer gesättigten Lösung des Pd-Komplexes in Aceton konnten durch Et_2O -Diffusion Kristalle gezüchtet werden. Die Kristallstrukturanalyse zeigte, dass **13** nicht als Dimer (wie der als Ausgangsmaterial verwendete Ag-Komplex **9a**) sondern als 3-fach koordinierter Komplex (Abbildung 2.16) vorliegt.

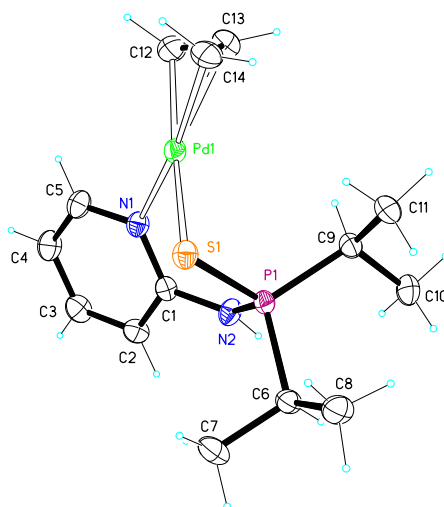


Abbildung 2.16: ORTEP Diagramm von $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\kappa^2\text{-(S,N)-SN-IPr})]^+$ (**13**)

Bindungslängen (Å): Pd(1)-C(13)2.108(2), Pd(1)-N(1)2.1119(12), Pd(1)-C(14)2.1159(15), Pd(1)-C(12)2.1561(19), Pd(1)-C(12')2.157(2), Pd(1)-C(13')2.168(4), Pd(1)-S(1)2.3865(4), S(1)-P(1)1.9894(5), P(1)-N(2)1.6787(14), P(1)-C(6)1.8254(14), P(1)-C(9)1.8259(14), N(1)-C(1)1.3429(17), N(1)-C(5)1.3608(18), N(2)-C(1)1.3906(17), C(1)-C(2)1.4066(19), C(2)-C(3)1.378(2), C(3)-C(4)1.392(2), C(4)-C(5)1.376(2), C(6)-C(7)1.531(2), C(6)-C(8)1.532(2), C(9)-C(11)1.531(2), C(9)-C(10)1.537(2), C(12)-C(13)1.3919(17), C(13)-C(14)1.3919(17).

3 EXPERIMENTELLER TEIL

3.1 ALLGEMEINES

Alle Experimente wurden, so nicht anders angegeben, unter Inertgasatmosphäre (Argon) und Verwendung der Schlenktechnik durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach Standardvorschriften gereinigt und getrocknet.⁹ Deuterierte Lösungsmittel wurden über aktiviertes 4 Å Molekularsieb aufbewahrt. ¹H-, ³¹P{¹H}- und ¹³C{¹H}-NMR Spektren wurden an einem Bruker AC-250 NMR-Spektrometer aufgenommen.

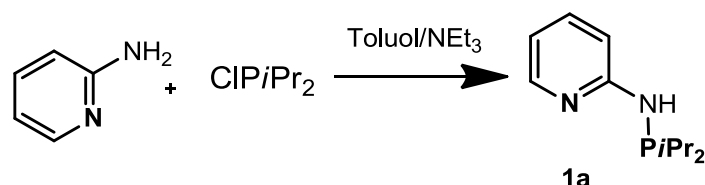
Abkürzungen

<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Buthyllithium
THF	Tetrahydrofuran
Et ₂ O	Diethylether
<i>i</i> Pr	Isopropyl-
Ph	Phenyl-
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
RT	Raumtemperatur
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence

3.2 LIGANDEN

3.2.1 PN-LIGANDEN

N-Diisopropylphosphino-2-aminopyridin (PN-*i*Pr) (1a)



Zu einem Gemisch aus 2-Aminopyridin (5.0 g, 53.1 mmol) und Triethylamin (7.4 mL, 53.1 mmol) in Toluol (50 mL) wurde bei einer Temperatur von $T = 0^\circ\text{C}$ binnen 20 Minuten ClP*i*Pr₂ getropft. Das Gemisch wurde 3h bei $T = 80^\circ\text{C}$ gerührt, das entstehende Triethylamin Hydrochlorid (NEt₃·HCl) filtriert, und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen.

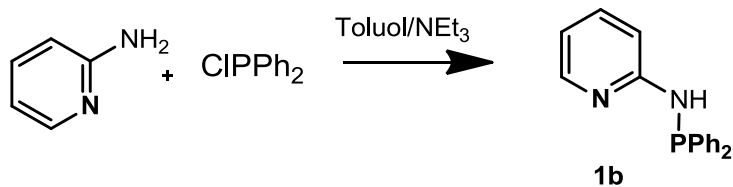
Ausbeute: 10.6 g (95%) hellgelber Feststoff

Elementaranalyse: C₁₁H₁₉N₂P (MG: 210.26); 62.84% C, 9.11% H, 13.32% N, 14.73% P.

¹H-NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 8.00 (d, $J = 3.9$ Hz, 1H, py⁶), 7.42 (dt, $J = 1.5$ Hz, $J = 2.0$ Hz, 1H, py⁴), 7.08 (s, 1H, py³), 6.61 (m, 1H, py⁵), 4.94 (d, $J = 10.5$ Hz, 1H, NH), 1.77 (dt, $J = 2.3$ Hz, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 1.09-0.99 (m, 12H, CH(CH₃)₂)

¹³C{¹H}NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 160.7 (d, $J = 19.6$ Hz, py²), 147.5 (d, $J = 1.2$ Hz, py⁶), 137.6 (d, $J = 2.0$ Hz, py⁴), 114.1 (s, py⁵), 108.9 (d, $J = 18.0$ Hz, py³), 26.3 (d, $J = 11.1$ Hz, CH(CH₃)₂), 18.6 (d, $J = 19.5$ Hz, CH(CH₃)₂), 17.0 (d, $J = 7.7$ Hz, CH(CH₃)₂)

³¹P{¹H}NMR (δ , CDCl₃, 20°C): 60.9

***N*-Diphenylphosphino-2-aminopyridin (PN-Ph) (1b)**

Der Ligand wurde analog zu **1a** mit 2-Aminopyridin (5.0 g, 53.1 mmol), Ph₂PCl (9.5 mL, 53.1 mmol) und Triethylamin (7.4 mL, 53.1 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt.

Ausbeute: 12.9 g (87%) hellgelber Feststoff

Elementaranalyse: C₁₇H₁₅N₂P (MG: 278.29): 73.37% C, 5.43% H, 10.07% N, 11.13% P.

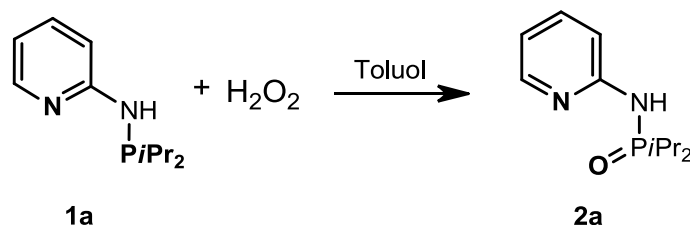
¹H-NMR (δ, CDCl₃, 20°C): 7.93 (d, *J* = 4.6 Hz, 1H, py⁶), 7.51-7.42 (m, 5H, Ph), 7.36-7.33 (m, 6H, Ph, py⁴), 7.06 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, py³), 6.64 (dd, *J* = 5.2 Hz, *J* = 6.4 Hz, 1H, py⁵), 5.93 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, NH)

¹³C{¹H}NMR (δ, CDCl₃, 20°C): 158.7 (d, *J* = 20.7 Hz, py²), 148.1 (d, *J* = 1.5 Hz, py⁶), 139.6 (d, *J* = 11.1 Hz, Ph¹), 137.82 (d, *J* = 2.3 Hz, py⁴), 131.3 (d, *J* = 20.7 Hz, Ph^{2,6}), 129.2 (Ph⁴), 128.6 (d, *J* = 6.9 Hz, Ph^{3,5}), 115.0 (py⁵), 108.9 (d, *J* = 15.7 Hz, py³).

³¹P{¹H}NMR (δ, CDCl₃, 20°C): 37.5

3.2.2 ON-LIGANDEN

P, P-Diisopropyl-*N*-(pyridin-2-yl)phosphinoxid (ON-*i*Pr) (**2a**)



500 mg (2.37 mmol) **1a** in 10 mL THF wurde in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit einem Septum verschlossen. (0.5 mL, 7.11 mmol), 30% H₂O₂ wurden unter Eis/Wasser Kühlung langsam mit Hilfe einer Spritze zugetropft. Nach t = 30` wurde das Lösungsmittel abgezogen und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Etwaige Verunreinigungen konnten mit durch Kugelrohrdestillation abgetrennt werden.

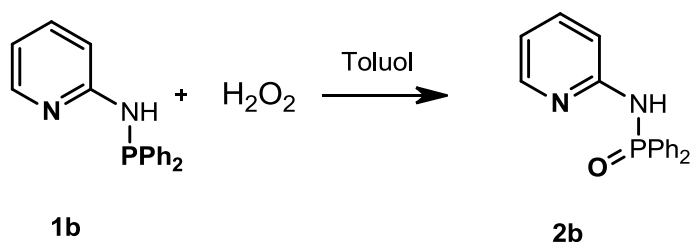
Ausbeute: 200 mg (90%) gelbes Pulver

Elementaranalyse: C₁₁H₁₉N₂PO (MG: 226.30): 58.3% C, 8.4% H, 12.3% N, 7.1% O, 13.6% P

¹H-NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 9.7 (bs, 1H, NH), 8.04 (d, J = 4.42 Hz, 1H, py⁶), 7.50 (t, J = 7.42 Hz, 1H, py⁴), 7.24 (d, J = 8.21 Hz, 1H, py³), 6.77 (t, J = 6.16 Hz, 1H, py⁵), 2.45 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 1.28-1.12 (m, 12H, CH(CH₃)₂)

³¹P{¹H}NMR (δ, CD₂Cl₂, 20°C): 70.5

P, P-diphenyl-*N*-(pyridin-2-yl)phosphinoxid (ON-Ph) (**2b**)



Der Ligand wurde analog zu **2a** mit **1b** (500 mg, 1.80 mmol), und 30% H₂O₂ (0.65 mL, 5.4 mmol) als Ausgangsmaterialien hergestellt.

Ausbeute: 264 mg (90%) gelbes Pulver

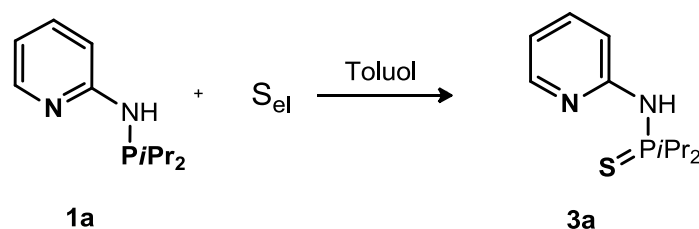
Elementaranalyse: C₁₇H₁₅N₂OP (MG: 294.30): 69.3% C, 5.1% H, 9.0% N, 9.5, 5.44% O, 10.52% P,

¹H-NMR (δ, d₆- Aceton, 20°C): 7.95-7.86 (m, 6H, NH, py, Ph), 7.50-7.38 (m, 7H, Ph, py), 7.08 (d, J = 8.21 Hz, 1H, py³), 6.77 (t, J = 4.58 Hz, 1H, py⁵)

³¹P{¹H}NMR (δ, d₆- Aceton, 20°C): 27.5

3.2.3 SN-LIGANDEN

N-di-*iso*-propylthiophosphino-2-aminopyridin (SN-*i*Pr) (3a)



Ein Gemisch aus 1.68 g (7.99 mmol) **1a** und 256 mg (7.99 mmol) Schwefel wurde in Toluol unter Rückfluss 2h gekocht. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Das Produkt wurde als weißes Pulver erhalten.

Ausbeute: 1.56 g (80%) weißes Pulver

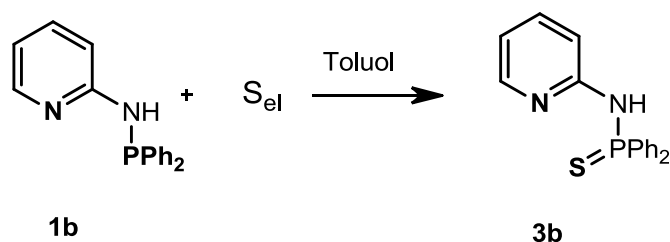
Elementaranalyse: C₁₁H₁₉N₂PS (MG: 242.31): 54.5% C, 7.9% H, 11.8% N, 13.2% S, 12.8% P

¹H-NMR (δ, d₆- Aceton, 20°C): 8.11 (s, 1H, py⁶), 7.58 (t, J = 7.42 Hz, 1H, py⁴), 7.05 (s, 1H, py³), 6.82 (t, J = 6.95 Hz, 1H, py⁵), 6.5 (bs, 1H, NH), 3.05 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 1.15 (m, 12H, CH(CH₃)₂)

¹³C{¹H}NMR (δ, d₆- Aceton, 20°C): 155.5 (s, py²), 147.3 (s, py), 137.9 (s, py), 115.7 (s, py), 111.3 (d, J_{CP} = 6.9 Hz, py), 28.7 (d, J_{CP} = 49.5 Hz, CH(CH₃)₂), 16.5 (s, CH(CH₃)₂), 16.1 (d, J_{CP} = 3.45 Hz, CH(CH₃)₂)

³¹P{¹H}NMR (δ, d₆- Aceton, 20°C): 103.5

Diphenylthiophosphinato-2-aminopyridin (SN-Ph) (3b)



1 g (3.5 mmol) **1b** und 115 mg (3.5 mmol) Schwefel wurden in 20 mL Toluol gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde bei 80°C eine Stunde gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel an der Hochvakuumpumpe abgezogen. Das Produkt wurde in 10 mL CH₂Cl₂ gelöst, filtriert, und das Lösungsmittel wieder im Hochvakuum abgezogen. Das Produkt wurde als hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 556 mg (86%) hellgelbes Pulver

Elementaranalyse: C₁₇H₁₅N₂PS (MG: 310.30): 65.8% C, 4.9% H, 9.0% N, 10.0% P, 10.3% S

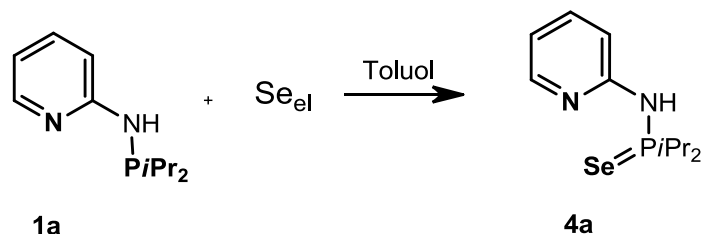
¹H-NMR (δ, d₆-Aceton, 20°C): 8.09-7.78 (m, 5H, py, Ph), 7.51-7.15 (m, 7H, Ph, py), 7.01 (d, *J* = 7.58 Hz, 1H, py³), 6.80 (t, *J* = 6.48 Hz, 1H, py⁵), 7.1 (bs, 1H, NH)

¹³C{¹H}NMR(δ, d₆-Aceton, 20°C): 155.0 (s, py), 147.5 (s, py), 137.2 (s, py), 131.6 (d, *J*_{CP} = 11.4 Hz, Ph¹), 131.5 (d, *J*_{CP} = 2.87 Hz, Ph), 128.2 (d, *J*_{CP} = 12.6 Hz, Ph), 116.4 (s, py), 112.2 (d, *J*_{CP} = 5.7 Hz, py)

³¹P{¹H}NMR (δ, d₆-Aceton, 20°C): 62.7

3.2.4 SeN-LIGANDEN

N-di-*iso*-propylselenophosphino-2-aminopyridin (SeN-*i*Pr) (4a)



1 g (4.5 mmol) **1a** und 375.5 mg (4.5 mmol) Selen wurden in 20ml Toluol bei T = 80°C 4h gekocht. Nach dem Filtrieren wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen.

Ausbeute: 1.16 g (89%) weißes Pulver

Elementaranalyse: C₁₁H₁₉N₂PSe (MG: 289.22): 45.68% C, 6.62% H, 9.69% N, 27.30% Se, 10.71% P

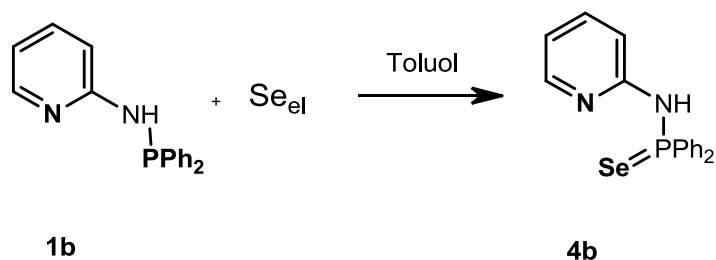
¹H-NMR (δ, *d*₆-Aceton, 20°C): 8.13 (d, *J* = 4.11 Hz, 1H, py⁶), 7.70 (t, *J* = 7.42 Hz, 1H, py⁴), 7.05 (d, *J* = 8.21 Hz, 1H, py³), 6.84 (t, *J* = 6.00 Hz, 1H, py⁵), 6.75 (bs, 1H, NH), 7.19 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 1.24-0.99 (m, 12H, CH(CH₃)₂)

¹³C{¹H}NMR (δ, *d*₆-Aceton, 20°C): 155.5 (d, *J* = 6.1 Hz, py²), 147.2 (s, py),

138.0 (s, py), 115.9 (s, py), 111.4 (d, *J*_{CP} = 7.3 Hz, py), 28.6 (d, *J*_{CP} = 49.0 Hz, CH(CH₃)₂), 17.5 (s, CH(CH₃)₂), 16.6 (d, *J* = 3.0 Hz, CH(CH₃)₂)

³¹P{¹H}NMR (δ, *d*₆-Aceton, 20°C): 102.0

Diphenylselenophosphinato-2-aminopyridin (SeN-Ph) (4b)



100 mg (0.36 mmol) **1b** und 28.4 mg (0.36 mmol) Selen wurden in 10 mL Toluol bei $T = 80^{\circ}\text{C}$ 4h gekocht. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen.

Ausbeute: 70 mg (55%) weißes Pulver

Elementaranalyse: C₁₇H₁₅N₂PSe (MG: 357.2): 57.2% C, 4.2% H, 7.8% N, 22.1% Se, 8.7% P

¹H-NMR (δ , *d*₆-Aceton, 20°C): 8.10-7.92 (m, 5H, Ph, py⁶), 7.55-7.40 (m, 7H, Ph, py⁴), 7.03 (d, $J = 8.21$ Hz, 1H, py³), 7.00 (t, $J = 5.84$ Hz, 1H, py⁵), 7.37 (bs, 1H, NH)

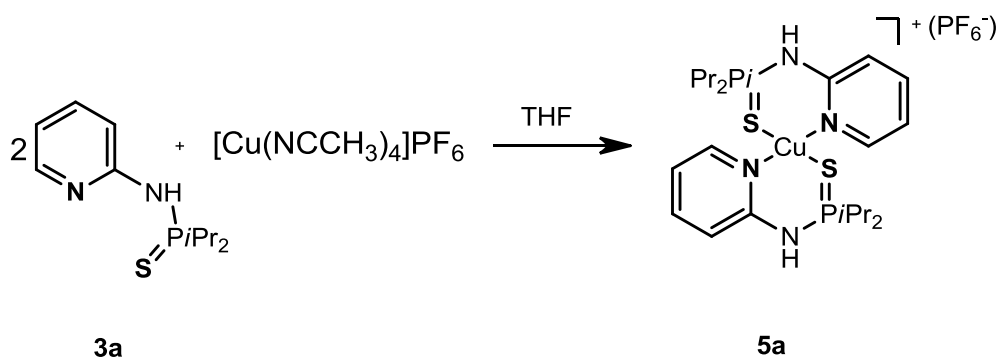
¹³C{¹H}NMR (δ , *d*₆-Aceton, 20°C): 154.6 (d, $J_{CP} = 3.0$ Hz, py²), 147.2 (s, py), 137.3 (s, py), 131.9 (d, $J_{CP} = 12.2$ Hz, Ph), 131.7 (d, $J_{CP} = 12.27$ Hz, Ph), 128.2 (d, $J_{CP} = 13.8$ Hz, Ph), 116.4 (s, py), 112.4 (d, $J_{CP} = 6.1$ Hz py)

³¹P{¹H}NMR (δ , *d*₆-Aceton, 20°C): 58.3

3.3 Cu(I)SN KOMPLEXE

3.3.1 Reaktionen mit $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4]\text{PF}_6$ als Precursor

$[\text{Cu}(\text{SN-}i\text{Pr})_2]\text{PF}_6$ (5a)



154 mg (0.41 mmol) $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4]\text{PF}_6$ wurden mit 200 mg (0.82 mmol) **3a** 12h in 20 mL THF gerührt. Dabei fällt ein Teil des Produkts als weißer Niederschlag aus. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen, danach wurde das Produkt mit Et_2O (2x10 mL) gewaschen und an der Vakuumpumpe getrocknet.

Ausbeute: 171 mg (60%) weißes Pulver

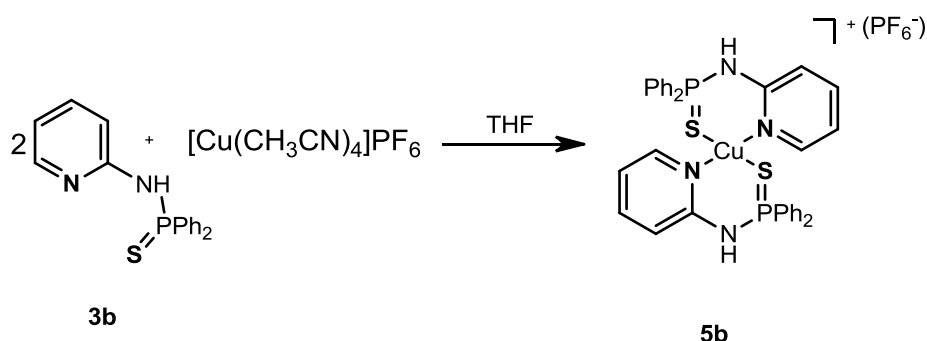
Elementaranalyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{CuF}_6\text{N}_4\text{P}_3\text{S}_2$ (MG: 693.2): 38.12% C, 5.53% H, 9.17% Cu, 16.75% F, 8.08% N, 13.41% P, 9.25% S

$^1\text{H-NMR}$ (δ , d_6 -Aceton, 20°C): 8.09 (d, $J = 4.42$ Hz, 2H, py^6), 7.66 (t, $J = 7.13$ Hz, 2H, py^4), 7.30 (bs, 2H, NH), 7.05 (d, $J = 8.15$ Hz, 2H, py^3), 6.86 (t, $J = 5.84$ Hz, 2H, py^5), 2.90 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.29 (m, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (δ , d_6 -Aceton, 20°C): 155.8 (d, $J_{\text{CP}} = 6.13$ Hz, py^2), 147.7 (s, py), 149.5 (s, py), 117.3 (s, py), 114.8 (d, $J_{\text{PC}} = 4.6$ Hz, py), 29.5 (d, $J_{\text{CP}} = 33.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 16.2 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 15.40 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (δ , d_6 -Aceton, 20°C): 92.9

[Cu(SN-Ph)₂]PF₆ (5b)



Die Reaktion wurde analog zu **5a** mit 200 mg (0.537 mmol) [Cu(CH₃CN)₄]PF₆ und 333 mg (1.074 mmol) **3b** als Ausgangsmaterialien durchgeführt.

Ausbeute: 350 mg (78%) weißes Pulver;

Elementaranalyse: C₃₄H₃₀CuF₆N₄P₃S₂ (MG: 829.2): 49.25% C, 3.65% H, 7.66% Cu, 13.75% F, 6.76% N, 11.21% P, 7.73% S

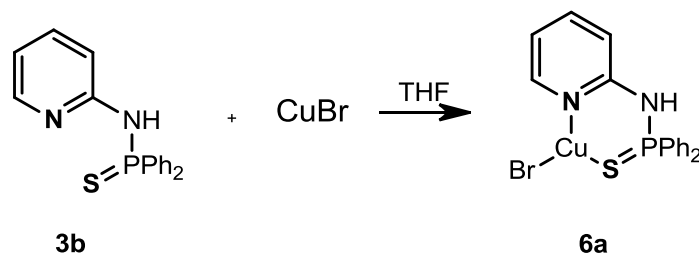
¹H-NMR (δ, d₆-Aceton, 20°C): 8.53 (s, 2H, py), 7.98-7.92 (m, 8H, Ph, py), 7.64-7.63 (m, 16H, Ph, NH), 7.25 (d, *J* = 8.21 Hz, 2H, py³), 6.76 (t, *J* = 5.37 Hz, 2H, py⁵)

¹³C{¹H}NMR (δ, d₆-Aceton, 20°C): 154.0 (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, py²), 147.8 (s, py), 139.4 (s, py), 133.0 (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, Ph), 131.7 (d, *J*_{CP} = 12.0 Hz, Ph), 129.0 (d, *J*_{CP} = 13.8 Hz, Ph), 131.0 (d, *J*_{CP} = 113.4 Hz, Ph), 117.7 (s, py), 115.3 (d, *J*_{CP} = 6.1 Hz, py)

³¹P{¹H}NMR (δ, d₆-Aceton, 20°C): 52.8

3.3.2 Reaktionen mit Kupfer(I)Halogeniden als Precursoren

CuBrSN-Ph (6a)



183 mg (1.28 mmol) CuBr und 396 mg (1.28 mmol) **3b** wurden in 15 mL THF 12h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Produkt mit Et₂O (2x10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

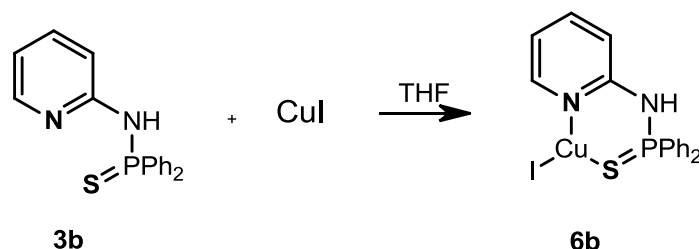
Ausbeute: 462 mg (80%) weißes Pulver

Elementaranalyse: C₁₇H₁₅BrCuN₂PS (MG: 451.92): 44.99% C, 3.33% H, 17.61% Br, 14.00% Cu, 6.17% N, 6.83% P, 7.07% S

¹H-NMR (δ, d₆-Aceton, 20°C): 8.19 (bs, 1H, NH), 8.02 (s, 1H, py⁶), 7.99-7.80 (m, 4H, Ph), 7.84 (t, J = 7.57 Hz, 1H, py⁴), 7.67-7.58 (m, 6H, Ph), 7.29 (d, J = 8.15 Hz, 1H, py³), 6.96 (t, J = 6.53 Hz, 1H, py⁵)

¹³C{¹H}NMR (δ, d₆-Aceton, 20°C): 154.4 (d, J_{CP} = 4.6 Hz, py²), 149.0 (s, py), 140.1 (s, py), 133.1 (s, Ph), 131.5 (s, J_{CP} = 12.4 Hz, Ph), 129.1 (d, J_{CP} = 13.8 Hz, Ph), 117.6 (s, py), 115.3 (d, J_{CP} = 7.67 Hz, py)

³¹P{¹H}NMR (δ, d₆-Aceton, 20°C): 49.8

CuISN-Ph (6b)

Die Reaktion wurde analog zu **6a** mit 123 mg (0.65 mmol) CuI und 200 mg (0.65 mmol) **3b** als Ausgangsmaterialien durchgeführt.

Ausbeute: 277 mg (85%) weißes Pulver

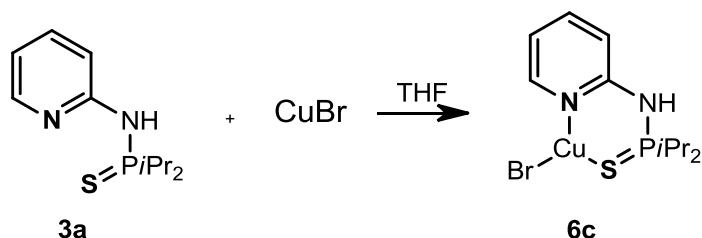
Elementaranalyse: C₁₇H₁₅CuIN₂PS (MG: 500.80): 40.77% C, 3.02% H, 12.69% Cu, 25.34% I, 5.59% N, 6.18% P, 6.4% S

¹HNMR (δ, d₆-Aceton, 20°C): 8.30 (s, 1H, py⁶), 8.00-7.94 (m, 4H, Ph), 7.84 (s, 1H, py⁴), 7.59 (s, 6H, Ph), 7.55 (bs, 1H, NH), 7.29 (d, J = 8.15 Hz, 1H, py³), 7.00 (s, 1H, py⁵)

¹³C{¹H}NMR (δ, d₆-Aceton, 20°C): 154.4 (d, J_{CP} = 3.0 Hz, py²), 149.8 (s, py),

140.1 (s, py), 133.0 (d, J_{CP} = 3.0 Hz, Ph), 131.7 (d, J_{CP} = 12.2 Hz, Ph), 130.5 (d, J_{CP} = 32.2 Hz, Ph), 129.0 (d, J_{CP} = 13.8 Hz, Ph), 117.61 (s, py), 115.4 (d, J_{CP} = 6.1 Hz, py)

³¹P{¹H}NMR (δ, d₆-Aceton, 20°C): 50.7

CuBrSN-*i*Pr (6c)

Die Reaktion wurde analog zu **6a** mit 296 mg (2.06 mmol) CuBr und 500 mg (2.06 mmol) **3a** als Ausgangsmaterialien durchgeführt.

Ausbeute: 540 mg (68%) weißes Pulver

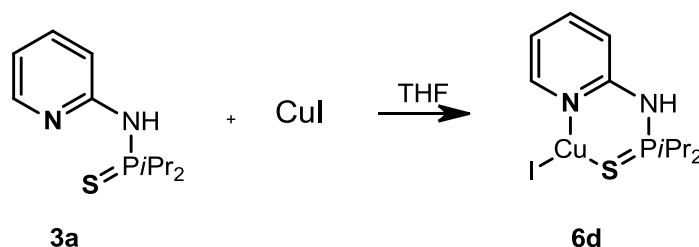
Elementaranalyse : C₁₁H₁₉BrCuN₂PS (MG: 384.9): 34.25% C, 4.96% H, 20.71% Br, 16.47% Cu, 7.26% N, 8.03% P, 8.31% S

¹H-NMR (δ, d₆-Aceton, 20°C): 8.43 (s, 1H, py⁶), 7.78 (t, J = 7.01 Hz, 1H, py⁴), 7.62 (bs, 1H, NH), 7.11-7.03 (m, 2H, py^{3,5}), 2.73 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 1.41-1.25 (m, 12H, CH(CH₃)₂)

¹³C{¹H}NMR (δ, d₆- Aceton, 20°C): 155.5 (d, J_{CP} = 4.4 Hz, py²), 148.7 (s, py⁶), 139.8 (s, py⁴), 117.2 (s, py⁵), 114.6 (d, J_{CP} = 5.00 Hz, py³), 29.5 (d, J_{CP} = 54.3 Hz, CH(CH₃)₂), 16.3 (s, CH(CH₃)₂), 15.6 (s, CH(CH₃)₂)

³¹P{¹H}NMR (δ, d₆-Aceton, 20°C): 86.7

CuISN-*i*Pr (6d)



Die Reaktion wurde analog zu **6a** mit 1.37 g (8.24 mmol) CuI und 2 g (8.24 mmol) **3a** als Ausgangsmaterialien durchgeführt.

Ausbeute: 3.15 g (89%) hellgelbes Pulver

Elementaranalyse : C₁₁H₁₉CuIN₂PS (MG: 432.8): 30.53% C, 4.43% H, 14.68% Cu, 29.32% I, 6.47% N, 7.16% P, 7.41% S

¹H-NMR (δ, d₆- Aceton, 20°C): 8.48 (d, J = 5.17 Hz, 1H, py⁶), 7.76 (t, J = 7.90 Hz, 1H, py⁴), 7.52 (bs, 1H, NH), 7.10 (d, J = 8.50 Hz, 1H, py³), 7.02 (t, J = 6.32 Hz, 1H, py⁵), 2.76 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 1.39-1.23 (m, 12H, CH(CH₃)₂)

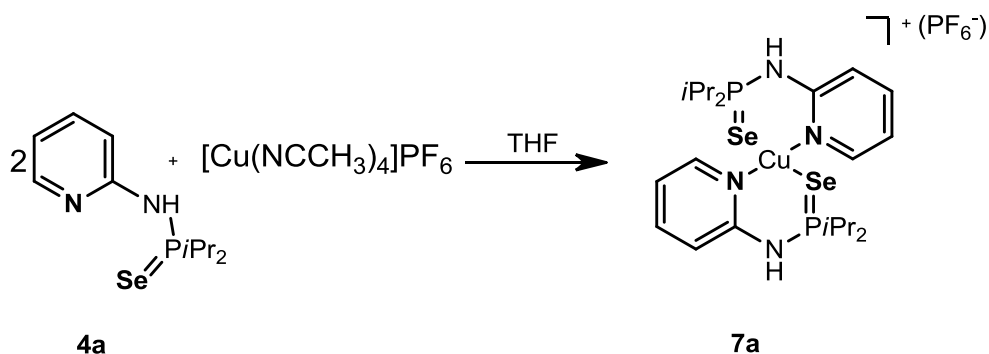
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , d_6 - Aceton, 20°C): 155.5 (d, $J_{CP} = 4.4$ Hz, py^2), 149.6 (s, py^6), 139.8 (s, py^4), 117.2 (s, py^5), 114.8 (d, $J_{CP} = 4.99$ Hz, py^3), 29.5 (d, $J_{CP} = 54.3$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 16.3 (d, $J_{CP} = 2.49$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 15.6 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , d_6 - Aceton, 20°C): 89.3

3.4 Cu(I)SeN KOMPLEXE

3.4.1 Reaktionen mit $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4]\text{PF}_6$ als Precursor

$[\text{Cu}(\text{SeN-}i\text{Pr})_2]\text{PF}_6$ (7a)



Die Reaktion wurde analog zu **5a** mit 200 mg (0.70 mmol) **4a** und 129 mg (0.35 mmol) $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4]\text{PF}_6$ als Ausgangsmaterialien durchgeführt.

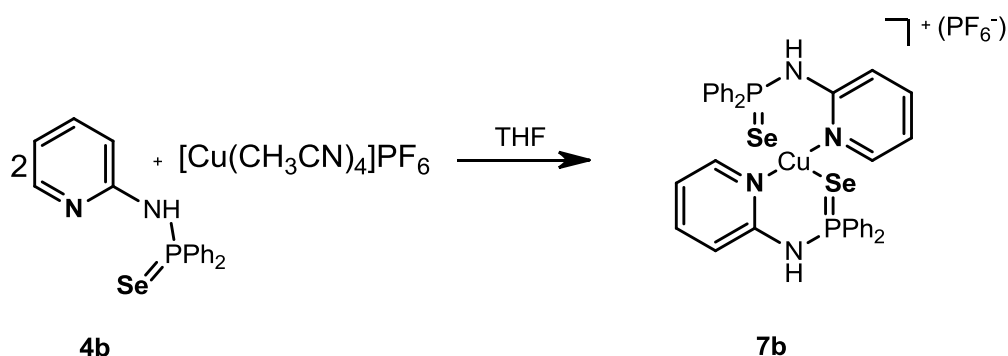
Ausbeute: 200 mg (72%) weißes Pulver

Elementar Analyse : $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{CuF}_6\text{N}_4\text{P}_3\text{Se}_2$ (MG:786.9): 33.58% C, 4.87% H, 8.08% Cu, 14.49% F, 7.12% N, 11.81% P, 20.07% Se

^1H -NMR (δ , d_6 - Aceton, 20°C): 8.14 (d, $J = 5.37$ Hz, 2H, py^6), 7.70 (t, $J = 7.90$ Hz, 2H, py^4), 7.50 (bs, 2H, NH), 7.07 (d, $J = 8.21$ Hz, 2H, py^3), 6.87 (t, $J = 6.48$ Hz, 2H, py^5), 2.90 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.34 (m, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , d_6 - Aceton, 20°C): 155.5 (d, $J_{CP} = 4.6$ Hz, py), 148.0 (s, py), 139.5 (s, py), 117.3 (s, py), 115.1 (d, $J_{CP} = 6.1$ Hz, py), 29.6 (d, $J_{CP} = 50.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 16.7 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 15.6 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , d_6 - Aceton, 20°C): 83.7

[Cu(SeN-Ph)₂]PF₆ (7b)

Die Reaktion wurde analog zu **5a** mit 104.3 mg (0.28 mmol) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ und 200 mg (0.56 mmol) **4b** als Ausgangsmaterialien durchgeführt.

Ausbeute: 200 mg (78%) weißes Pulver

Elementar Analyse : $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{CuF}_6\text{N}_4\text{P}_3\text{Se}_2$ (MG: 923.0): 44.24% C, 3.28% H, 6.88% Cu, 12.35% F, 6.07% N, 10.07% P, 17.11% Se

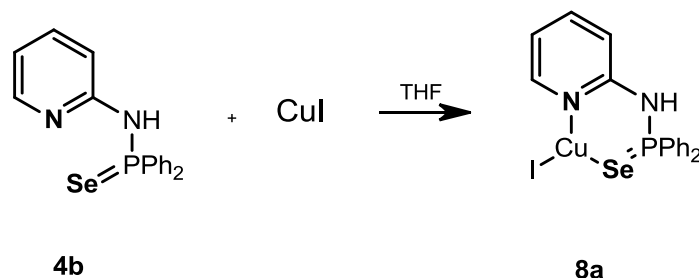
¹H-NMR (δ , d_6 - Aceton, 20°C): 7.99-7.73 (m, 10H, Ph, py), 7.67-7.58 (m, 16H, Ph, py), 7.26 (d, 2H, $J = 8.01$ Hz, py), 6.73 (t, $J = 5.87$ Hz, 2H, py)

¹³C{¹H} NMR (δ , d_6 - Aceton, 20°C): 154.7 (d, $J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, py^2), 148.0 (s, py), 139.7 (s, py), 132.9 (d, $J_{\text{CP}} = 12.2$ Hz, Ph), 131.9 (d, $J_{\text{CP}} = 12.2$ Hz, Ph), 130.6 (d, $J_{\text{CP}} = 92.0$ Hz, Ph), 129.0 (d, $J_{\text{CP}} = 13.8$ Hz, Ph), 117.4 (s, py), 115.6 (d, $J_{\text{CP}} = 6.1$ Hz, py)

³¹P{¹H}NMR (δ , d_6 - Aceton, 20°C): 44.8

3.4.2 Reaktionen mit Kupfer(I)Halogeniden als Precursoren

CuISeN-Ph (8a)



Die Reaktion wurde analog zu **6a** mit 106 mg (0.56 mmol) CuI und 200 mg (0.56 mmol) **4b** als Ausgangsmaterialien durchgeführt.

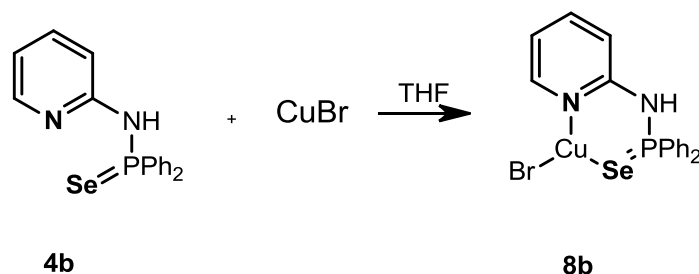
Ausbeute: 210 mg (69%) weißes Pulver

Elementar Analyse: C₁₇H₁₅CuIN₂PSe (MG: 547.7); 37.25% C, 2.76% H, 11.60% Cu, 23.17% I, 5.11% N, 6.6% P, 14.42% Se

¹H-NMR (δ, d₆- Aceton, 20°C): 8.01 (d, *J* = 5.34 Hz, 1H, py⁶), 7.97-7.76 (m, 5H, Ph), 7.64 (t, *J* = 7.28 Hz, 1H, py⁴), 7.60-7.57 (m, 6H, Ph, NH), 7.27 (d, *J* = 8.21 Hz, 1H, py³), 6.98 (t, *J* = 5.83 Hz, 1H, py⁵)

¹³C{¹H}NMR (δ, d₆- Aceton, 20°C): 154.2 (s, py²), 150.0 (s, py), 139.9 (s, py), 132.9 (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, Ph), 131.8 (d, *J*_{CP} = 12.2 Hz, Ph), 129.0 (d, *J*_{CP} = 13.8 Hz, Ph), 117.4 (s, py), 115.5 (d, *J*_{CP} = 6.1 Hz, py)

³¹P{¹H}NMR (δ, d₆- Aceton, 20°C): 42.3

CuBrSeN-Ph (8b)

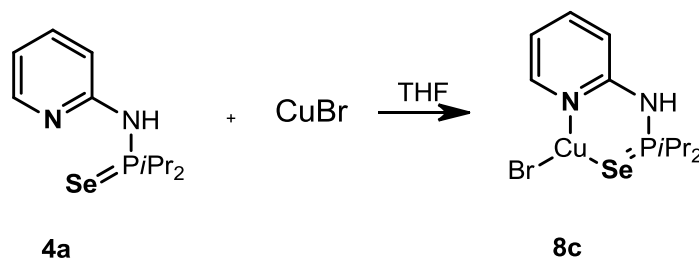
Die Reaktion wurde analog zu **6a** mit 40 mg (0.28 mmol) CuBr und 100 mg (0.28 mmol) **4b** als Ausgangsmaterialien durchgeführt.

Ausbeute: 120 mg (85%) weißes Pulver

Elementar Analyse: C₁₇H₁₅CuBrN₂PSe (MG: 500.7): 40.79% C, 3.02% H, 12.19% Cu, 15.96% Br, 5.59% N, 6.19% P, 15.77% Se

¹H-NMR (δ, d₆-Aceton, 20°C): 8.21 (s, 1H, py⁶), 8.01-7.92 (m, 4H, Ph), 7.90 (t, J = 7.42 Hz, 1H, py⁴), 7.66-7.49 (m, 7H, NH, Ph), 7.28 (d, J = 8.53 Hz, 1H, py³), 6.96 (t, J = 5.84 Hz, 1H, py⁵)

³¹P{¹H}NMR (δ, d₆-Aceton, 20°C): 53.3

CuBrSeN-*i*Pr (8c)

Die Reaktion wurde analog zu **6a** mit 262 mg (1.83 mmol) CuBr und 528 mg (1.83 mmol) **4a** als Ausgangsmaterialien durchgeführt.

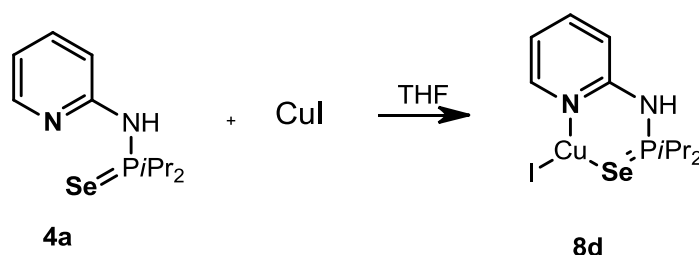
Ausbeute: 670 mg (85%) weißes Pulver

Elementar Analyse: C₁₁H₁₉BrCuN₂PSe (MG: 432,7): 30.54% C, 4.43% H, 18.47% Br, 14.69% Cu, 6.47% N, 7.16% P, 18.25% Se

¹H-NMR (δ, d₆-Aceton, 20°C): 8.49 (d, *J* = 4.11 Hz, 1H, py⁶), 7.77 (t, *J* = 7.11 Hz, 1H, py⁴), 7.60 (bs, 1H, NH), 7.10 (d, *J* = 8.21 Hz, 1H, py³), 7.01 (t, *J* = 6.21 Hz, 1H, py⁵), 2.82 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 1.30 (m, 12H, CH(CH₃)₂)

³¹P{¹H}NMR (δ, d₆-Aceton, 20°C): 82.2

CuISeN-*i*Pr (8d)



Die Reaktion wurde analog zu **6a** mit 198 mg (1.04 mmol) CuI und 301 mg (1.04 mmol) **4a** als Ausgangsmaterialien durchgeführt

Ausbeute: 370 mg (75%) hellgelbes Pulver

Elementar Analyse: C₁₁H₁₉CuIN₂PSe (MG: 479.7): 27.54% C, 3.99% H, 13.25% Cu, 26.46% I, 5.84% N, 6.46% P, 16.46% Se

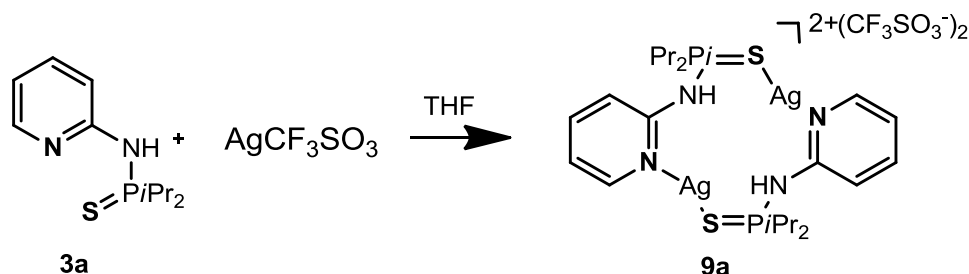
¹H-NMR (δ, d₆-Aceton, 20°C): 8.49 (d, *J* = 5.05 Hz, 1H, py⁶), 7.78 (t, *J* = 7.74 Hz, 1H, py⁴), 7.52 (bs, 1H, NH), 7.17 (d, *J* = 8.21 Hz, 1H, py³), 7.02 (t, *J* = 6.16 Hz, 1H, py⁵), 2.90 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 1.27 (m, 12H, CH(CH₃)₂)

¹³C{¹H}NMR (δ, d₆-Aceton, 20°C): 149.5 (s, py), 139.6 (s, py), 117.0 (s, py), 114.4 (d, *J*_{CP} = 4.4 Hz, py), 29.8 (d, *J*_{CP} = 48.8 Hz, CH(CH₃)₂), 16.3 (s, CH(CH₃)₂), 16.2 (s, CH(CH₃)₂)

³¹P{¹H}NMR (δ, d₆-Aceton, 20°C): 84.6

3.5 Ag(I)SN KOMPLEXE

[Ag₂SN-*i*Pr]₂(CF₃SO₃)₂ (**9a**)



300 mg (1.24 mmol) **3a** und 318 mg (1.24 mmol) AgCF₃SO₃ wurden 12h in THF gerührt. Nach Filtration über Glaswolle und Seesand wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Das Produkt wurde mit Et₂O (2x10 mL) gewaschen und an der Vakuumpumpe getrocknet.

Ausbeute: 500 mg (81%) graues Pulver

Elementar Analyse: C₂₄H₃₈Ag₂F₆N₄O₆P₂S₄ (MG = 998.5) 28.87% C, 3.84% H, 21.61% Ag, 11.42% F, 5.61% N, 9.61% O, 6.20% P, 12.85% S.

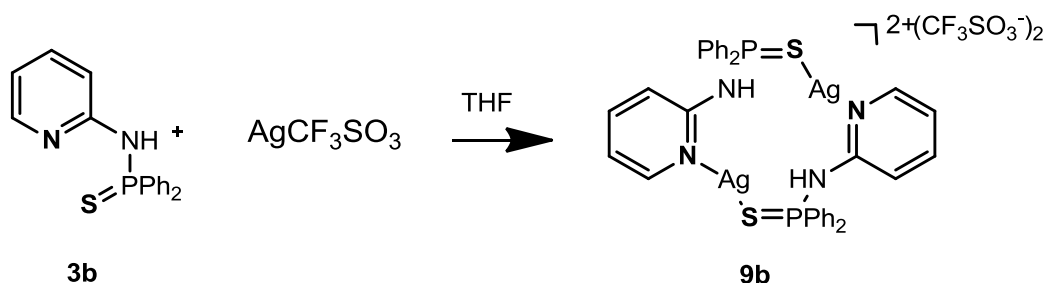
¹H-NMR (δ, d₆- Aceton, 20°C): 8.28 (d, *J* = 4.74 Hz, 2H, py⁶), 8.16 (bs, 2H, NH), 7.83 (t, *J* = 7.11 Hz, 2H, py⁴), 7.27 (d, *J* = 8.21 Hz, 2H, py³), 7.10 (t, *J* = 6.16 Hz, 2H, py⁵), 3.12 (m, 4H, CH(CH₃)₂), 1.48-1.27 (m, 24H, CH(CH₃)₂)

¹³C{¹H}NMR (δ, d₆- Aceton, 20°C): 155.1 (d, *J*_{CP} = 4.60 Hz py²), 148.9 (s, py),

140.7 (s, py), 118.7 (s, py), 116.1 (d, *J*_{CP} = 6.1 Hz, py), 30.0 (d, *J*_{CP} = 55.2 Hz, CH(CH₃)₂), 16.3 (s, CH(CH₃)₂), 16.8 (s, CH(CH₃)₂)

³¹P{¹H}NMR (δ, d₆- Aceton, 20°C): 96.8

[AgSN-Ph]₂(CF₃SO₃)₂ (9b)



Die Reaktion wurde analog zu **9a** mit 167 mg (0.54 mmol) **3b** und 138 mg (0.54 mmol) AgCF₃SO₃ als Ausgangsmaterialien durchgeführt.

Ausbeute: 250 mg (82%) graues Pulver

Elementar Analyse :C₃₆H₃₀Ag₂F₆N₄O₆P₂S₄ (MG: 1134.6): 38.11% C, 2.67% H, 19.01% Ag, 10.05% F, 4.94% N, 8.46% O, 5.46% P, 11.30% S

¹H-NMR (δ, d₆- Aceton, 20°C): 8.07-7.98 (m, 8H, py, Ph), 7.85-7.34 (m, 20H, Ph, py, NH), 6.93 (t, J = 5.69 Hz, 2H, py)

¹³C{¹H}NMR (δ, d₆- Aceton, 20°C): 154.6 (s, py), 147.9 (s, py), 140.8 (s, py),

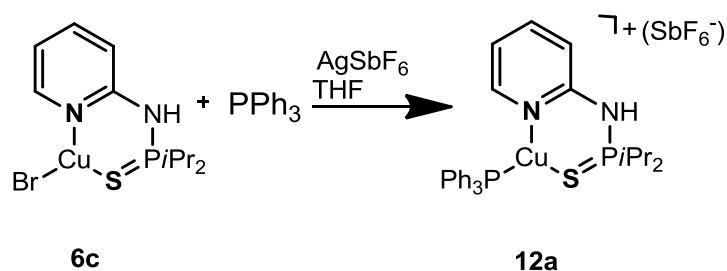
133.7 (s, Ph), 131.7 (d, J_{CP} = 12.2 Hz, Ph), 131.3 (d, J_{CP} = 10.7 Hz, Ph), 129.5 (d, J_{CP} = 13.8 Hz, Ph), 118.4 (s, py), 117.0 (d, J_{CP} = 7.6 Hz, py)

³¹P{¹H}NMR (δ, d₆- Aceton, 20°C): 61.4

3.6 REAKTIONEN

3.6.1 Cu(I)SN-Halogenide mit $\text{AgSbF}_6/\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ und SN-Liganden

$[\text{CuSN-}i\text{Pr PPh}_3]\text{SbF}_6$ (12a)



100 mg (0.26 mmol) **6c** und 89 mg (0.26 mmol) AgSbF_6 wurden in 15 mL THF fünf Minuten gerührt. Danach wurden 68 mg (0.26 mmol) PPh_3 dazugegeben und 30 Minuten weitergerührt, wobei ein hellgrüner Niederschlag (Silbersalz/ AgBr) entstanden. Das Reaktionsgemisch wurde über Glaswolle und Seesand filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum, wurde das Produkt mit Et_2O (2 x 10 mL) gewaschen und an der Vakuumpumpe getrocknet.

Ausbeute: 113 mg (54%) graues Pulver

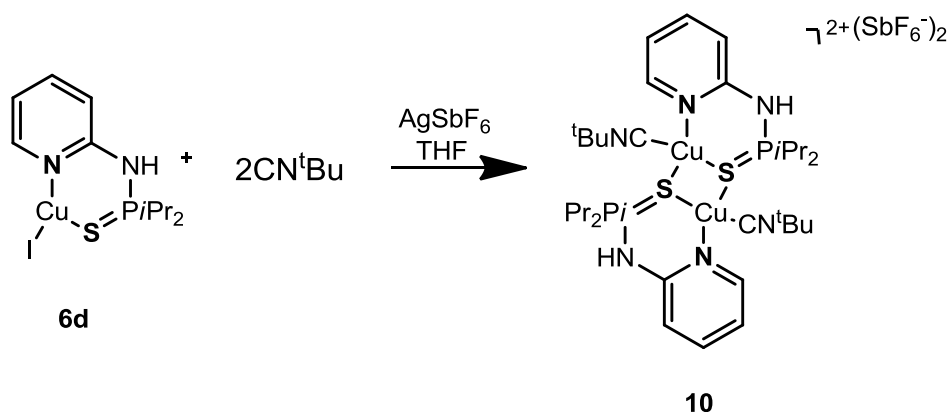
Elementar Analyse: $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{CuF}_6\text{N}_2\text{P}_2\text{Sb}$ (MG: 803.9): 43.33% C, 4.26% H, 7.90% Cu, 14.18% F, 3.48% N, 7.71% P, 3.99% S, 15.15% Sb

$^1\text{H-NMR}$ (δ , d_6 - Aceton, 20°C): 8.08 (d, $J = 5.05$ Hz, 1H, py^6), 8.01 (bs, 1H, NH), 7.90 (t, $J = 7.11$ Hz, 1H, py^4), 7.52 (d, $J = 6.63$ Hz, 15H, Ph), 7.24 (d, $J = 8.21$ Hz, 1H, py^3), 7.02 (t, $J = 6.48$ Hz, 1H, py^5), 2.75 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.39-1.22 (m, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (δ , d_6 - Aceton, 20°C): 156.0 (d, $J_{\text{CP}} = 4.6$ Hz, py^2), 149.5 (s, py), 141.2 (s, py), 133.5 (d, $J_{\text{CP}} = 13.8$ Hz, Ph), 131.4 (s, Ph), 129.2 (d, $J_{\text{CP}} = 10.7$ Hz, Ph), 118.2 (s, py), 116.7 (d, py, $J_{\text{CP}} = 4.6$ Hz), 29.5 (d, $J_{\text{CP}} = 58.2$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 15.8 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 15.2 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (δ , d_6 - Aceton, 20°C): 91.1 ($\text{P}i\text{Pr}_2$), 11.8 (PPh_3)

[CuSN-*i*Pr(CN^tBu)₂]SbF₆ (10)



Die Reaktion wurde analog zu **12a** mit 307 mg (0.71 mmol) **6d**, 117.8 mg (1.42 mmol) CN^tBu und 244 mg (0.71 mmol) AgSbF₆ als Ausgangsmaterialien durchgeführt.

Ausbeute: 350 mg (69%)

Elementaranalyse: C₂₁H₃₇CuF₆N₄PSSb (MG: 707.9): 35.63% C, 5.27% H, 8.98% Cu, 16.10% F, 7.91% N, 4.38% P, 4.53% S, 17.20% Sb

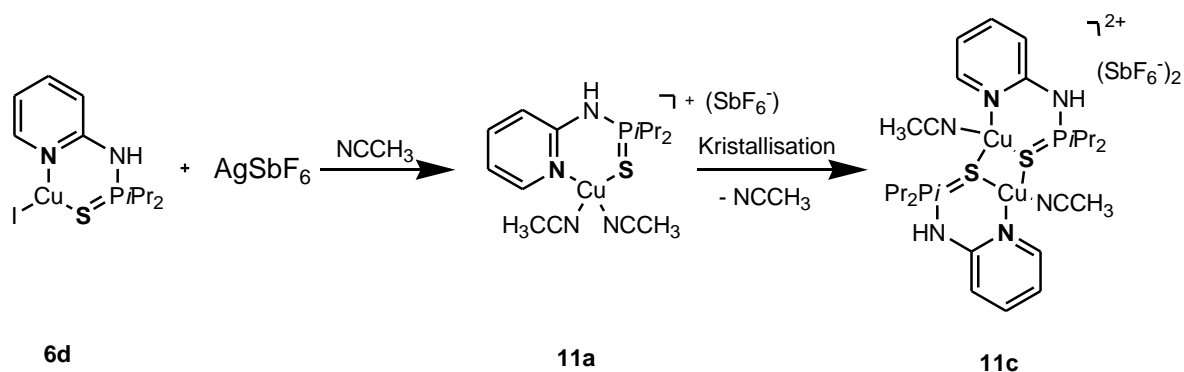
¹H-NMR (δ, d₆- Aceton, 20°C): 8.32 (s, 1H, py⁶), 7.85 (t, *J* = 7.74 Hz, 1H, py⁴),

7.69 (bs, 1H, NH), 7.15-7.12 (m, 2H, py^{3,5}), 2.73 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 1.53 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.53-1.20 (m, 12H, CH(CH₃)₂)

¹³C{¹H}NMR(δ, d₆- Aceton, 20°C): 156.0 (s, py²), 149.2 (s, py), 140.5 (s, py), 117.9 (s, py), 116.5 (d, *J*_{CP} = 4.6Hz, py), 57.0 (s, C(CH₃)₃), 29.3 (d, *J*_{CP} = 55.1 Hz, CH(CH₃)₂), 29.2 (s, C(CH₃)₃), 15.9 (s, CH(CH₃)₂), 15.2 (s, CH(CH₃)₂). Der Isonitrilkohlenstoff konnte nicht detektiert werden.

³¹P{¹H}NMR (δ, d₆- Aceton, 20°C): 92.2

[Cu(SN-*i*Pr)(NCCH₃)₂]SbF₆ (11a)



1 g (2.3 mmol) **6d** und 794 mg (2.30 mmol) AgSbF₆ wurden in 15 mL Acetonitril 2h gerührt. Nach Filtration des grünen Niederschlags (Silberiodid) über Glaswolle und Seesand wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Das Produkt wurde mit Et₂O (2x10mL) gewaschen und an der Vakuumpumpe getrocknet. Die Kristalle wurden aus einer gesättigten Lösung in Aceton durch Diethyletherdiffusion gezüchtet.

Ausbeute: 750 mg (52%) weißes Pulver

Elementaranalyse (11a): C₁₅H₂₅CuF₆N₄PSSb (M.G: 623.7): 28.88% C, 4.04% H, 10.19% Cu, 18.28% F, 8.98% N, 4.97% P, 5.14% S, 19.52% Sb

Elementaranalyse (11c): C₂₆H₄₄Cu₂F₁₂N₆P₂S₂Sb₂ (M.G: 1165.3): 26.80% C, 3.81% H, 10.91% Cu, 19.56% F, 7.21% N, 5.32% P, 5.50% S, 20.90% Sb

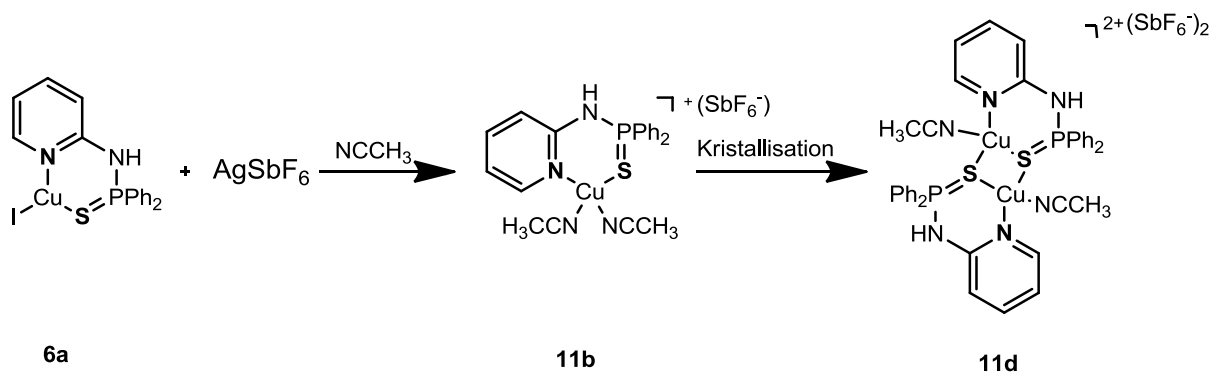
¹H-NMR (11a) (δ , *d*₆- Aceton, 20°C): 8.21 (d, *J* = 5.37 Hz, 1H, py⁶), 8.10 (d, *J* = 8.85 Hz, 1H, NH), 7.87 (t, *J* = 7.74 Hz, 1H, py⁴), 7.31 (d, *J* = 8.53 Hz, 1H, py³), 7.12 (t, *J* = 6.48 Hz, 1H, py⁵), 2.81-2.74 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 2.23 (s, 6H, NCCH₃), 1.40-1.21 (m, 12H, CH(CH₃)₂)

¹H-NMR (11c) (δ , *d*₆- Aceton, 20°C): 8.23 (d, *J* = 5.05 Hz, 2H, py⁶), 7.89 (t, *J* = 7.74 Hz, 2H, py⁴), 7.80 (d, *J* = 9.16 Hz, 2H, NH), 7.16 (d, *J* = 7.58 Hz, 2H, py³), 7.14 (t, *J* = 5.21 Hz, 2H, py⁵), 2.78-2.68 (m, 4H, CH(CH₃)₂), 2.21 (s, 6H, NCCH₃), 1.40-1.23 (m, 24H, CH(CH₃)₂)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (**11a**) (δ , d_6 - Aceton, 20°C): 155.6 (s, py^2), 148.3 (s, py), 141.2 (s, py), 118.5 (s, py), 116.1 (s, py), 29.6 (d, $J_{\text{CP}} = 51.1$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 15.9 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 15.3 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.0 (s, NCCH_3). Der Nitrilkohlenstoff konnte nicht detektiert werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (δ , d_6 - Aceton, 20°C): 88.4

[CuSN-Ph (NCCH_3) $_2$] SbF_6 (**11b**)



Die Reaktion wurde analog zu **11a** mit 649 mg (1.43 mmol) **6a** und 491 mg (1.43 mmol) AgSbF_6 als Ausgangsmaterialien durchgeführt.

Ausbeute: 593 mg (60%) weißes Pulver

Elementaranalyse (11b): $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{CuF}_6\text{N}_4\text{P}_2\text{S}_2\text{Sb}$ (M.G: 691.8): 36.46% C, 3.06% H, 9.19% Cu, 16.48% F, 8.10% N, 4.48% P, 4.64% S, 17.60% Sb

Elementaranalyse (11d): $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{Cu}_2\text{F}_{12}\text{N}_6\text{P}_2\text{S}_2\text{Sb}_2$ (M.G: 1301.4): 35.07% C, 2.79% H, 9.77% Cu, 17.52% F, 6.46% N, 4.76% P, 4.93% S, 18.71% Sb

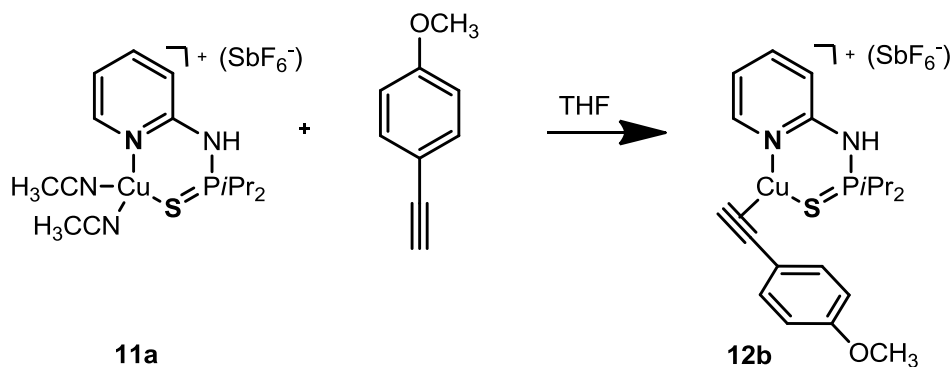
$^1\text{H-NMR}$ (**11b**) (δ , d_6 - Aceton, 20°C): 8.71 (s, 1H, py), 8.00-7.71 (m, 6H, Ph, py), 7.68-7.61 (m, 6H, Ph, NH), 7.36 (d, $J = 8.21$ Hz, 1H, py^3), 7.07 (t, $J = 6.79$ Hz, 1H, py^5), 2.18 (s, 6H, NCCH_3)

$^1\text{H-NMR}$ (**11d**) (δ , d_6 - Aceton, 20°C): 8.80 (s, 2H, py), 7.99-7.91 (m, 12H, Ph, py), 7.71 (d, $J = 6.63$ Hz, 2H, NH), 7.62 (bs, 10H, Ph), 7.40 (d, $J = 7.90$ Hz, 2H, py^3), 7.08 (t, $J = 6.32$ Hz, 2H, py^5), 2.29 (s, 6H, NCCH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (**11b**) (δ , d_6 - Aceton, 20°C): 154.8 (d, $J_{\text{CP}} = 4.6$ Hz, py^2), 148.3 (s, py), 140.9 (s, py), 133.4 (d, $J_{\text{CP}} = 3.1$ Hz, Ph), 131.7 (d, $J_{\text{CP}} = 12.2$ Hz, Ph), 131.5 (s, $J_{\text{CP}} = \text{NC}$), 129.3 (d, $J_{\text{CP}} = 13.8$ Hz, Ph), 118.3 (s, py), 116.1 (d, $J_{\text{CP}} = 7.67$ Hz, py).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (δ , d_6 - Aceton, 20°C): 51.8

[CuSN-*i*Pr(1-ethnyl-4-methoxybenzol)]SbF₆ (**12b**)



300 mg (0.56 mmol) **11a** und 147 mg (1.12 mmol) 1- ethnyl-4-methoxybenzol wurden in 10 mL THF 48h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittel wurde das Produkt mit Et₂O gewaschen und an der Vakuumpumpe getrocknet.

Ausbeute: 300 mg (91%) dunkelrotes Pulver

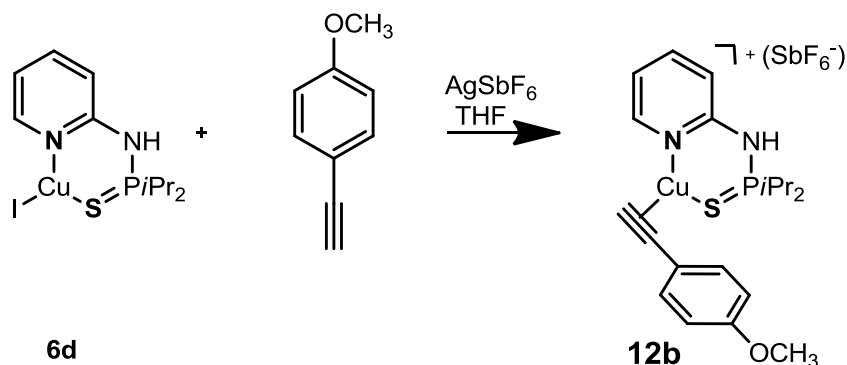
Elementar Analyse: C₂₀H₂₇CuF₆N₂OPSSb (M.G: 673.8), 35.65% C, 4.04% H,

9.43% Cu, 16.92% F, 4.16% N, 2.37% O, 4.60% P, 4.76% S, 18.07% Sb

$^1\text{H-NMR}$ (δ , d_6 - Aceton, 20°C): 8.39 (d, $J = 9.21$ Hz, 1H, NH), 8.31 (d, $J = 5.48$ Hz, 1H, py^6), 7.93 (t, $J = 7.61$ Hz, 1H, py^4), 7.50 (d, $J = 8.53$ Hz, 2H, Ph), 7.38 (d, $J = 7.92$ Hz, 1H, py^3), 7.16 (t, $J = 6.40$ Hz, 1H, py^5), 6.97 (d, $J = 8.53$ Hz, 2H, Ph), 4.59 (s, 1H, Acetylen), 3.83 (s, 3H, OCH₃), 2.96 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 1.42-1.21(m, 12H, CH(CH₃)₂)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (δ , d_6 - Aceton, 20°C): 92.3

[CuSN-*i*Pr (1-ethynyl-4-methoxybenzol)]SbF₆ (12b)



Die Reaktion wurde analog zu **12a** mit 300 mg (0.69 mmol) **6d**, 183.20 mg (1.38 mmol) 1-Ethynyl-4-methoxybenzen und 238.2 mg (0.69 mmol) AgSbF₆ als Ausgangsmaterialien durchgeführt.

Ausbeute: 390 mg (84%) dunkelrotes Pulver

Elementar Analyse: C₂₀H₂₇CuF₆N₂OPSSb (M.G: 673.8), 35.65% C, 4.04% H,

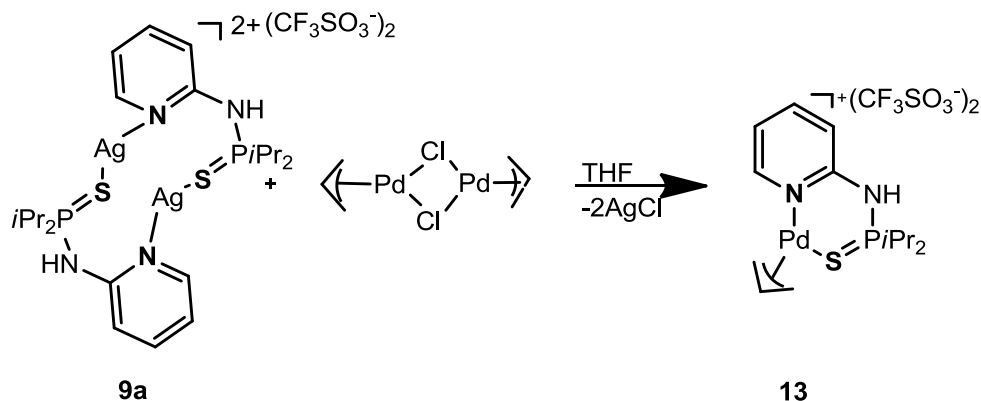
9.43% Cu, 16.92% F, 4.16% N, 2.37% O, 4.60% P, 4.76% S, 18.07% Sb

¹H-NMR (δ, d₆-Aceton, 20°C): 8.32 (d, *J* = 4.87 Hz, 1H, py⁶), 8.31 (d, *J* = 8.53 Hz, 1H, NH), 7.95 (t, *J* = 7.01 Hz, 1H, py⁴), 7.50 (d, *J* = 8.53 Hz, 2H, Ph), 7.26 (d, *J* = 8.53 Hz, 1H, py³), 7.18 (t, *J* = 6.40 Hz, 1H, py⁵), 6.97 (d, *J* = 8.53 Hz, 2H, Ph), 4.68 (s, 1H, Acetylen), 3.83 (s, 3H, OCH₃), 2.96 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 1.42-1.21(m, 12H, CH(CH₃)₂)

¹³C{¹H}NMR (δ, d₆-Aceton, 20°C): 155.7 (d, *J*_{CP} = 4.6 Hz, py²), 148.9 (s, py), 141.5 (s, py), 133.3 (s, Ph), 118.8 (s, py), 116.9 (d, *J*_{CP} = 4.6 Hz, py), 114.2 (s, Ph), 88.5 (s, Acetyl), 78.5 (s, Acetyl), 54.8 (s, OCH₃), 30.1 (d, *J*_{CP} = 55.2 Hz, CH(CH₃)₂), 15.9 (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, CH(CH₃)₂), 15.2 (s, CH(CH₃)₂)

³¹P{¹H}NMR (δ, d₆-Aceton, 20°C): 91.5

3.6.2 Ag(I)SN Komplexe mit $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-Cl})_2]$



387 mg (0.46 mmol) **9a** und 167 mg (0.46 mmol) $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-Cl})_2]$ wurden in 10 mL THF 12 h gerührt. Nach Filtration des weißen Niederschlags (Silbersalz) wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Das Produkt wurde mit Et_2O (2x10 mL) gewaschen und an der Vakuumpumpe getrocknet.

Ausbeute: 300 mg (61%) weißes Pulver

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_6\text{PPdS}_3$ (MG: 688.0): 27.93% C, 3.52% H, 16.57% F, 4.07% N, 13.95% O, 4.50% P, 15.47% Pd, 13.98% S

$^1\text{H-NMR}$ (δ , d_6 - Aceton, 20°C): 8.63 (d, $J = 5.37$ Hz, 1H, py^6), 8.35 (bs, 1H, NH), 7.98 (t, $J = 5.37$ Hz, 1H, py^4), 7.52 (d, $J = 8.21$ Hz, 1H, py^3), 7.20 (t, $J = 6.79$ Hz, 1H, py^5), 5.93-5.91 (m, 1H, CH^{allyl}), 4.58 (bs, 1H, $\text{CH}_2^{\text{allyl}}$), 4.09 (bs, 1H, $\text{CH}_2^{\text{allyl}}$), 3.75 (bs, 1H, $\text{CH}_2^{\text{allyl}}$), 3.13 (bs, 1H, $\text{CH}_2^{\text{allyl}}$), 2.80 (s, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.77-1.20 (m, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

$^1\text{H-NMR}$ (δ , d_6 - Aceton, -40°C): 8.63 (d, $J = 5.37$ Hz, 1H, py^6), 8.35 (bs, 1H, NH), 7.98 (t, $J = 7.27$ Hz, 1H, py^4), 7.52 (d, $J = 8.21$ Hz, 1H, py^3), 7.20 (t, $J = 6.79$ Hz, 1H, py^5), 6.05-5.90 (m, 1H, $\text{CH}^{\text{allyl}85\%}$), 5.60-5.70 (m, 1H, $\text{CH}^{\text{allyl}15\%}$), 4.12 (d, $J = 6.91$ Hz, 1H, $\text{CH}_2^{\text{allyl}85\%}$), 4.05 (d, $J = 6.06$ Hz, 2H, $\text{CH}_2^{\text{allyl}15\%}$), 3.18 (d, $J = 12.61$ Hz, 1H, $\text{CH}_2^{\text{allyl}85\%}$), 3.08 (d, $J = 11.84$ Hz, 2H, $\text{CH}_2^{\text{allyl}15\%}$), 2.80 (s, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.77-1.20 (m, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (δ , d_6 - Aceton, 20°C): 154.6 (d, $J_{\text{CP}} = 6.1$ Hz, py^2), 152.5 (s, py), 141.3 (s, py), 119.5 (s, py), 119.0 (s, CH^{allyl}), 117.5 (s, py), 73.3 (s, $\text{CH}_2^{\text{allyl}}$), 58.1 (s, CH_2)

allyl), 30.1 (d, $J_{CP} = 55.2$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 15.7 (d, $J_{CP} = 3.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 15.4 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , d_6 -Aceton, 20°C): 98.1

4 ANHANG

Kristallographische Daten

Crystal data and structure refinement for ON-*i*Pr (2a)

Identification code	1478k_0m
Empirical formula	C11 H19 N2 O P
Formula weight	226.25
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C2/c
Unit cell dimensions	a = 35.268(5) Å alpha = 90 deg. b = 7.6415(10) Å beta = 115.9550(10) deg. c = 20.441(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	4953.3(11) Å ³
Z, Calculated density	16, 1.214 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.200 mm ⁻¹
F(000)	1952
Crystal size	0.55 x 0.34 x 0.15 mm, colorless plate
Diffractometer	Bruker Smart APEX CCD 3-circle (sealed X-ray tube, Mo Kalfa rad., graphite monochromator detector.distance 50 mm, 512x512 pixels)
Scan type / width / speed	ome-scan frames / dome=0.3deg / 20sec per fram full sphere data collection, 4 x 606 frames
Theta range for data collection	2.56 to 30.00 deg.
Index ranges	-49<=h<=49, -10<=k<=10, -28<=l<=28
Reflections collected / unique	34991 / 7188 [R(int) = 0.0304]
Completeness to theta = 30.00	99.4%
Absorption correction	Multi-scan (program SADABS; Sheldrick, 1996)
Max. and min. transmission	0.93 and 0.80
Structure solution	Direct methods (program SHELXS97)
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ² (prg SHELXL97)
Data / restraints / parameters	7188 / 0 / 279
Goodness-of-fit on F ²	1.038
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0349, wR2 = 0.0906
R indices (all data)	R1 = 0.0454, wR2 = 0.0990
Largest diff. peak and hole	0.44 and -0.46 eÅ ⁻³

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad wR2 = \left[\frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum (w(F_o^2)^2)} \right]^{1/2}$$

Crystal data and structure refinement for SN-iPr (3a)

Identification code	1462m
Empirical formula	C11 H19 N2 P S
Formula weight	242.31
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 16.0217(4) Å alpha = 90 deg. b = 10.5230(2) Å beta = 108.842(1) deg. c = 16.4570(4) Å gamma = 90 deg.
Volume	2625.91(10) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.226 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.341 mm ⁻¹
F(000)	1040
Crystal size	0.59 x 0.25 x 0.23 mm, colorless prism
Diffractometer	Bruker Smart APEX CCD 3-circle (sealed X-ray tube, Mo Kalfa rad., graphite monochromator detector.distance 50 mm, 512x512 pixels)
Scan type / width / speed	ome-scan frames / dome=0.3deg / 10sec per fram full sphere data collection
Theta range for data collection	2.34 to 30.00 deg.
Index ranges	-22<=h<=16, -14<=k<=14, -23<=l<=22
Reflections collected / unique	28789 / 7633 [R(int) = 0.0165]
Completeness to theta = 30.00	99.6%
Absorption correction	Multi-scan (program SADABS; Sheldrick, 1996)
Max. and min. transmission	1.00 and 0.89
Structure solution	Direct methods (program SHELXS97)
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2 (prg SHELXL97)
Data / restraints / parameters	7633 / 0 / 279
Goodness-of-fit on F2	1.021
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0267, wR2 = 0.0738
R indices (all data)	R1 = 0.0299, wR2 = 0.0768
Largest diff. peak and hole	0.498 and -0.463 eÅ ⁻³
Largest diff. peak and hole	0.55 and -0.50 eÅ ⁻³

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad wR2 = \left[\frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum (w(F_o^2)^2)} \right]^{1/2}$$

Crystal data and structure refinement for SN-Ph (4b)

Identification code	1463m
Empirical formula	C17 H15 N2 P S
Formula weight	310.34
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 12.4734(10) Å alpha = 90 deg. b = 13.0561(11) Å beta = 97.388(1) deg. c = 19.8602(16) Å gamma = 90 deg.
Volume	3207.5(5) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.285 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.296 mm ⁻¹
F(000)	1296
Crystal size	0.59 x 0.32 x 0.28 mm, colorless prism
Diffractometer	Bruker SMART CCD 3-circle (sealed X-ray tube, Mo Kalfa rad., graphite monochromator CCD in 512x512 pixel mode)
Scan type / width / speed	w-scan frames / dw = 0.3° / 10 sec. per frame full sphere data collection, 4 x 600 frames
Theta range for data collection	2.07 to 30.00 deg.
Index ranges	-17<=h<=17, -18<=k<=18, -27<=l<=27
Reflections collected / unique	47406 / 9339 [R(int) = 0.0188]
Completeness to theta = 30.00	99.8%
Absorption correction	Multi-scan (program SADABS; Sheldrick, 1996)
Max. and min. transmission	1.00 and 0.89
Structure solution	Direct methods (program SHELXS97)
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2 (prg SHELXL97)
Data / restraints / parameters	9339 / 0 / 379
Goodness-of-fit on F2	1.045
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0344, wR2 = 0.0906
R indices (all data)	R1 = 0.0390, wR2 = 0.0954
Largest diff. peak and hole	0.55 and -0.50 eÅ ⁻³

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad wR2 = \left[\frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum (w(F_o^2)^2)} \right]^{1/2}$$

Crystal data and structure refinement for SeN-Ph (4b)

Identification code	1457m
Empirical formula	C17 H15 N2 P Se
Formula weight	357.24
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 12.5485(10) Å alpha = 90 deg. b = 13.0789(11) Å beta = 97.078(1) deg. c = 20.0218(16) Å gamma = 90 deg.
Volume	3260.9(5) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.455 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.395 mm ⁻¹
F(000)	1440
Crystal size	0.50 x 0.40 x 0.25 mm, colorless plate
Diffractometer	Bruker SMART CCD 3-circle (sealed X-ray tube, Mo Kalfa rad., graphite monochromator CCD in 512x512 pixel mode)
Scan type / width / speed	w-scan frames / dw = 0.3° / 10 sec. per frame full sphere data collection, 4 x 600 frames
Theta range for data collection	1.86 to 30.00 deg.
Index ranges	-17<=h<=17, -18<=k<=18, -28<=l<=24
Reflections collected / unique	36143 / 9478 [R(int) = 0.0280]
Completeness to theta = 30.00	99.5%
Absorption correction	Multi-scan (program SADABS; Sheldrick, 1996)
Max. and min. transmission	1.00 and 0.78
Structure solution	Direct methods (program SHELXS97)
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2 (prg SHELXL97)
Data / restraints / parameters	9478 / 0 / 379
Goodness-of-fit on F2	1.034
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0331, wR2 = 0.0816
R indices (all data)	R1 = 0.0470, wR2 = 0.0884
Largest diff. peak and hole	0.98 and -0.39 eÅ ⁻³

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad wR2 = \left[\frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum (w(F_o^2)^2)} \right]^{1/2}$$

Crystal data and structure refinement for [Cu(PNⁱPr)₂](PF₆) (5c)

Identification code	1438tt
Empirical formula	C ₂₂ H ₃₈ Cu F ₆ N ₄ P ₃
Formula weight	629.01
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, Pn
Unit cell dimensions	a = 11.0357(13) Å α = 90 deg. b = 9.2129(11) Å β = 96.723(1) deg. c = 14.4282(17) Å γ = 90 deg.
Volume	1456.8(3) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.434 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.971 mm ⁻¹
F(000)	652
Crystal size	0.45 x 0.22 x 0.20 mm, colourless block
Diffractometer	Bruker Kappa APEX-2 CCD (sealed X-ray tube, Mo Kα radiation, graphite monochr., CCD at 50 mm in 512x512 pixel mode)
Scan type / width / speed	ω-scan frames / Δω = 0.3° / 15 sec. per frame full sphere data collection, 8 x 190 frames
Theta range for data collection	2.63 to 30.00 deg.
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -12 ≤ k ≤ 12, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected / unique	21170 / 8422 [R(int) = 0.0212]
Completeness to theta = 30.00	99.9%
Absorption correction	Multi-scan (program SADABS; Sheldrick, 1996)
Max. and min. transmission	0.75 and 0.65
Structure solution	Direct methods (program SHELXS97)
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ² (prg SHELXL97)
Data / restraints / parameters	8422 / 2 / 333
Goodness-of-fit on F ²	1.031
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0213, wR2 = 0.0550
R indices (all data)	R1 = 0.0225, wR2 = 0.0557
Absolute structure parameter	0.00
Largest diff. peak and hole	0.351 and -0.261 e Å ⁻³

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad wR2 = \left[\frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum (w(F_o^2)^2)} \right]^{1/2}$$

Crystal data and structure refinement for CuBrSN-Ph (6a)

Identification code	1442ttfr
Empirical formula	C17 H15 Br Cu N2 P S
Formula weight	453.79
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C2/c
Unit cell dimensions	a = 12.6449(15) Å alpha = 90 deg. b = 11.8148(14) Å beta = 101.7710(10) deg. c = 23.312(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	3409.5(7) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.768 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.840 mm ⁻¹
F(000)	1808
Crystal size	0.48 x 0.29 x 0.22 mm
Diffractometer	Bruker SMART CCD 3-circle (sealed X-ray tube, Mo Kalfa rad., graphite monochromator CCD in 512x512 pixel mode)
Scan type / width / speed	w-scan frames / dw = 0.3° / 10 sec. per frame full sphere data collection, 4 x 606 frames
Theta range for data collection	2.66 to 30.00 deg.
Index ranges	-17<=h<=17, -16<=k<=16, -32<=l<=32
Reflections collected / unique	24172 / 4952 [R(int) = 0.0245]
Completeness to theta = 30.00	99.5%
Absorption correction	Multi-scan (program SADABS; Sheldrick, 1996)
Max. and min. transmission	1.00 and 0.57
Structure solution	Direct methods (program SHELXS97)
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ² (prg SHELXL97)
Data / restraints / parameters	4952 / 0 / 208
Goodness-of-fit on F ²	1.056
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0199, wR2 = 0.0477
R indices (all data)	R1 = 0.0226, wR2 = 0.0486
Largest diff. peak and hole	0.511 and -0.391 eÅ ⁻³

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad wR2 = \left[\frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum (w(F_o^2)^2)} \right]^{1/2}$$

Crystal data and structure refinement for CuBrSN-*t*Pr (6c)

Identification code	1449_0m
Empirical formula	C11 H19 Br Cu N2 P S
Formula weight	385.76
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 10.4358(3) Å alpha = 90 deg. b = 12.6065(4) Å beta = 92.938(1) deg. c = 11.7714(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	1546.60(8) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.657 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.216 mm ⁻¹
F(000)	776
Crystal size	0.58 x 0.04 x 0.03 mm, colorless needle
Diffractometer	Bruker SMART CCD 3-circle (sealed X-ray tube, Mo Kalfa rad., graphite monochromator CCD in 512x512 pixel mode)
Scan type / width / speed	w-scan frames / dw = 0.3° / 10 sec. per frame full sphere data collection, 4 x 606 frames
Theta range for data collection	2.37 to 27.55 deg.
Index ranges	-13<=h<=12, -16<=k<=16, -14<=l<=15
Reflections collected / unique	21214 / 3559 [R(int) = 0.0340]
Completeness to theta = 27.55	99.6%
Absorption correction	Multi-scan (program SADABS; Sheldrick, 1996)
Max. and min. transmission	0.88 and 0.75
Structure solution	Direct methods (program SHELXS97)
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2 (prg SHELXL97)
Data / restraints / parameters	3559 / 0 / 158
Goodness-of-fit on F2	1.010
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0246, wR2 = 0.0479
R indices (all data)	R1 = 0.0446, wR2 = 0.0543
Largest diff. peak and hole	0.325 and -0.240 eÅ ⁻³

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad wR2 = \left[\frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum (w(F_o^2)^2)} \right]^{1/2}$$

Crystal data and structure refinement for CuISN-*r*Pr (6d)

Identification code	1480k_0m
Empirical formula	C11 H19 Cu I N2 P S
Formula weight	432.75
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 10.3862(12) Å alpha = 90 deg. b = 13.2474(16) Å beta = 98.4300(10) deg. c = 11.5122(14) Å gamma = 90 deg.
Volume	1566.9(3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.835 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.582 mm ⁻¹
F(000)	848
Crystal size	0.45 x 0.22 x 0.12 mm
Diffractometer	Bruker SMART CCD 3-circle (sealed X-ray tube, Mo Kalfa rad., graphite monochromator CCD in 512x512 pixel mode)
Scan type / width / speed	w-scan frames / dw = 0.3° / 10 sec. per frame full sphere data collection, 4 x 606 frames
Theta range for data collection	2.36 to 30.00 deg.
Index ranges	-14<=h<=14, -18<=k<=18, -16<=l<=16
Reflections collected / unique	25638 / 4544 [R(int) = 0.0261]
Completeness to theta = 30.00	99.3%
Absorption correction	Multi-scan (program SADABS)
Max. and min. transmission	0.75 and 0.47
Structure solution	Direct methods (program SHELXS97)
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2 (prg SHELXL97)
Data / restraints / parameters	4544 / 0 / 158
Goodness-of-fit on F2	1.063
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0165, wR2 = 0.0428
R indices (all data)	R1 = 0.0178, wR2 = 0.0437
Largest diff. peak and hole	1.00 and -0.47 eÅ ⁻³

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad wR2 = \left[\frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum (w(F_o^2)^2)} \right]^{1/2}$$

Crystal data and structure refinement for CuISeN-Pr (8d)

Identification code	1459rt
Empirical formula	C11 H19 Cu I N2 P Se
Formula weight	479.65
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 10.4116(6) Å alpha = 90 deg. b = 13.4179(7) Å beta = 97.501(2) deg. c = 11.6623(6) Å gamma = 90 deg.
Volume	1615.30(15) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.972 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.598 mm ⁻¹
F(000)	920
Crystal size	0.40 x 0.06 x 0.05 mm, colorless prism
Diffractometer	Bruker Kappa APEX-2 CCD (sealed X-ray tube, Mo Kalfa rad., graphite monochromator detector.distance 55 mm, 512x512 pixels)
Scan type / width / speed	ome-scan frames / Δω=0.3° full sphere data collection
Theta range for data collection	3.51 to 25.96 deg.
Index ranges	-12<=h<=12, -14<=k<=16, -14<=l<=14
Reflections collected / unique	11943 / 3142 [R(int) = 0.0494]
Completeness to theta = 25.96	99.4%
Absorption correction	Multi-scan (program SADABS; Sheldrick, 1996)
Max. and min. transmission	1.00 and 0.70
Structure solution	Direct methods (program SHELXS97)
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2 (prg SHELXL97)
Data / restraints / parameters	3142 / 0 / 158
Goodness-of-fit on F2	1.025
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0360, wR2 = 0.0939
R indices (all data)	R1 = 0.0517, wR2 = 0.1050
Largest diff. peak and hole	1.39 and -0.86 eÅ ⁻³

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad wR2 = \left[\frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum (w(F_o^2)^2)} \right]^{1/2}$$

Crystal data and structure refinement for [CuSN-iPr(CN-tBu)]₂(SbF₆)₂ (10)

Identification code	1505fr
Empirical formula	C ₄₀ H ₇₆ Cu ₂ F ₁₂ N ₆ O ₂ P ₂ S ₂ Sb ₂
Formula weight	1397.71
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 13.3328(5) Å alpha = 90 deg. b = 14.0819(6) Å beta = 101.539(2) deg. c = 16.0780(7) Å gamma = 90 deg.
Volume	2957.7(2) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.569 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.812 mm ⁻¹
F(000)	1408
Crystal size	0.48 x 0.35 x 0.28 mm
Diffractometer	Bruker Smart APEX CCD 3-circle (sealed X-ray tube, Mo Kalfa rad., graphite monochromator detector.distance 50 mm, 512x512 pixels)
Scan type / width / speed	ome-scan frames / dome=0.3deg / 20sec per fram full sphere data collection, 4 x 606 frames
Theta range for data collection	2.13 to 30.00 deg.
Index ranges	-18<=h<=18, -19<=k<=19, -22<=l<=22
Reflections collected / unique	70429 / 8606 [R(int) = 0.0238]
Completeness to theta = 30.00	99.7%
Absorption correction	Multi-scan (program SADABS; Sheldrick, 1996)
Max. and min. transmission	0.75 and 0.61
Structure solution	Direct methods (program SHELXS97)
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ² (prg SHELXL97)
Data / restraints / parameters	8606 / 0 / 316
Goodness-of-fit on F ²	1.087
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0164, wR2 = 0.0404
R indices (all data)	R1 = 0.0187, wR2 = 0.0420
Largest diff. peak and hole	0.523 and -0.433 eÅ ⁻³

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad wR2 = \left[\frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum (w(F_o^2)^2)} \right]^{1/2}$$

Crystal data and structure refinement for [CuSN^IPr(NCCH₃)₂(SbF₆)₂ (11c)

Identification code	1477k_0m
Empirical formula	C ₂₆ H ₄₄ Cu ₂ F ₁₂ N ₆ P ₂ S ₂ Sb ₂
Formula weight	1165.31
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C2/c
Unit cell dimensions	a = 24.901(3) Å alpha = 90 deg. b = 12.6741(17) Å beta = 126.3100(10) deg. c = 16.782(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	4267.9(10) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.814 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.488 mm ⁻¹
F(000)	2288
Crystal size	0.53 x 0.40 x 0.30 mm, colourless block
Diffractometer	Bruker Smart APEX CCD 3-circle (sealed X-ray tube, Mo Kalfa rad., graphite monochromator detector.distance 50 mm, 512x512 pixels)
Scan type / width / speed	ome-scan frames / dome=0.3deg / 20sec per fram full sphere data collection, 4 x 606 frames
Theta range for data collection	2.77 to 30.00 deg.
Index ranges	-34<=h<=34, -17<=k<=17, -23<=l<=23
Reflections collected / unique	38535 / 6224 [R(int) = 0.0266]
Completeness to theta = 30.00	99.8%
Absorption correction	Multi-scan (program SADABS; Sheldrick, 1996)
Max. and min. transmission	0.75 and 0.54
Structure solution	Direct methods (program SHELXS97)
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ² (prg SHELXL97)
Data / restraints / parameters	6224 / 84 / 270
Goodness-of-fit on F ²	1.051
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0207, wR2 = 0.0520
R indices (all data)	R1 = 0.0227, wR2 = 0.0538
Extinction coefficient	0.00010(3)
Largest diff. peak and hole	0.794 and -0.689 eA ⁻³

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad wR2 = \left[\frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum (w(F_o^2)^2)} \right]^{1/2}$$

Crystal data and structure refinement for PdallySN-ⁱPr (13)

Identification code	1479spl1
Empirical formula	C15 H24 F3 N2 O3 P Pd S2
Formula weight	538.85
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1
Unit cell dimensions	a = 8.8073(11) Å alpha = 103.786(2) deg. b = 10.2327(12) Å beta = 101.366(2) deg. c = 14.024(2) Å gamma = 103.3790(10) deg.
Volume	1150.9(3) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.555 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.097 mm ⁻¹
F(000)	544
Crystal size	0.48 x 0.36 x 0.22 mm
Diffractometer	Bruker SMART CCD 3-circle (sealed X-ray tube, Mo Kalfa rad., graphite monochromator CCD in 512x512 pixel mode)
Scan type / width / speed	w-scan frames / dw = 0.3° / 10 sec. per frame full sphere data collection, 4 x 606 frames
Theta range for data collection	2.24 to 30.00 deg.
Index ranges	-12<=h<=12, -14<=k<=14, -19<=l<=19
Reflections collected / unique	20736 / 6681 [R(int) = 0.0205]
Completeness to theta = 30.00	99.4%
Absorption correction	Multi-scan (program SADABS; Sheldrick, 1996)
Max. and min. transmission	0.75 and 0.65
Structure solution	Direct methods (program SHELXS97)
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2 (prg SHELXL97)
Data / restraints / parameters	6681 / 8 / 290
Goodness-of-fit on F2	1.065
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0213, wR2 = 0.0554
R indices (all data)	R1 = 0.0222, wR2 = 0.0561
Largest diff. peak and hole	0.70 and -0.65 eÅ ⁻³

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad wR2 = \left[\frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum (w(F_o^2)^2)} \right]^{1/2}$$

Literaturverzeichnis

- [1] (a) Pavlik, S.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Organometallics* **2003**, *22*, 1771. (b) Pavlik, S.; Mereiter, K.; Puchberger, M.; Kirchner, K. *Organometallics* **2005**, *24*, 3561. (c) Pavlik, S.; Jantscher, F.; Mereiter, K.; Kirchner, K. *Organometallics* **2005**, *24*, 4899. (d) Pavlik, S.; Dazinger, G.; Jantscher, F.; Mereiter, K.; Kirchner, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1006.
- [2] (a) Benito-Garagorri, D., Mereiter, K.; Kirchner, K. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2007**, *72*, 527. (b) Standfest-Hauser, C. M.; Dazinger, G.; Wiedermann, J.; Mereiter, K.; Kirchner, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4085.
- [3] (a) Benito-Garagorri, D., Becker, E.; Wiedermann, J.; Lackner, W.; Pollak, M.; Mereiter, K.; Kisala, J.; Kirchner, K. *Organometallics* **2006**, *25*, 1900. (b) Benito-Garagorri, D., Mereiter, K.; Kirchner, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4374. (c) Benito-Garagorri, D., Wiedermann, J.; Pollak, M.; Mereiter, K.; Kirchner, K. *Organometallics* **2007**, *26*, 217. (d) Benito-Garagorri, D.; Kirchner, K. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 201. (e) Benito-Garagorri, D.; Kirchner, K.; Trzeciak, A. M.; Mieczynska, E.; Ziolkowski, J. J. *Polish J. Chem.* **2008**, *82*, 1687. (f) Benito-Garagorri, D., Puchberger, M.; Mereiter, K.; Kirchner, K. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, *47*, 9142; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9282. (g) Benito-Garagorri, D., Alves, L. G.; Puchberger, M.; Veiros, L. F.; Calhorda, M. J.; Carvalho, M. D.; Ferreira, L. P.; Godinho, M.; Mereiter, K.; Kirchner, K.; *Organometallics* **2009**, *28*, 6902.
- [4] Ly, T. Q.; Woollins, J. D. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 451.
- [5] Ansell, J.; Wills, M. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 259.
- [6] (a) W. J. Knebel, R. J.; Angelici, *Inorg. Chim. Acta* **1973**, *7*, 713. (b) W. J. Knebel, R. J.; Angelici, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 632. (c) E. W. Ainscough, A. M. Brodie, S. T. Wong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 915. (d) Aucott, S. M.; Slawin, A. M. Z.; Woolins, J. D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2559. (a) Seidel, W.; Scholer, H. *Z. Chem.* **1967**, *11*, 431. (b) Schirmer, W.; Flörke, U.; Haupt, H. J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *545*, 83. (c) Schirmer, W.; Flörke, U.; Haupt, H. J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *574*, 239. (d) Brunner, H.; Weber, H. *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3380.
- [7] (a) Seidel, W.; Scholer, H. *Z. Chem.* **1967**, *11*, 431. (b) Schirmer, W.; Flörke, U.; Haupt, H. J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *545*, 83. (c) Schirmer, W.; Flörke, U.; Haupt, H. J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *574*, 239. (d) Brunner, H.; Weber, H. *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3380.
- [8] Bader A.; Lindner, E. *Coord. Chem. Rev.*, 1991, **108**, 27 und die darin zitierte Literatur.
- [9] Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals* **1988**, 3rd ed.

- [10] Kubas, G, J; *Inorganic Synthese* **1979**, 19, 90-2.