

Imidazolin-2-ylidenaminophosphane als sehr elektronenreiche Liganden für Übergangsmetallkatalysatoren

Marius A. Wünsche, Paul Mehlmann, Tim Witteler, Florenz Buß, Patrick Rathmann und Fabian Dielmann*

Professor Manfred Scheer zum 60. Geburtstag gewidmet

Abstract: Eine Vielzahl chemischer Umwandlungen, bei denen elektronenreiche Metallzentren benötigt werden, profitiert vom Einsatz stark elektronendonierender Hilfsliganden wie Alkylphosphane oder N-heterocyclische Carbene. Hier beschreiben wir einen einfachen und praktikablen Zugang zu ein- und zweizähligen Imidazolin-2-ylidenamino-substituierten Phosphanen. Die Evaluierung der elektronischen Eigenschaften belegt, dass durch den formalen Austausch von Alkyl- oder Arylgruppen gegen Imidazolin-2-ylidenamino-Gruppen die Donorstärke dieser Phosphane weit über die der Alkylphosphane und sogar N-heterocyclischer Carbene erhöht werden kann. Palladium(II)-Komplexe dieser Phosphanliganden wurden synthetisiert, und der Einfluss des neuen Substitutionsmusters in palladiumkatalysierten Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen von nichtaktivierten Arylchloriden wurde untersucht.

Der Erfolg der homogenen Katalyse hängt maßgeblich von der Entwicklung unterschiedlicher Hilfsliganden mit steuerbaren sterischen und elektronischen Eigenschaften ab. Ein entsprechendes Ligandendesign ist für die Gewährleistung der optimalen sterischen Abschirmung und stereoelektronischen Kontrolle der katalytisch aktiven Spezies notwendig, wodurch der Ausgang von Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen meist in beachtlichem Maße beeinflusst wird. In diesem Kontext haben sich Phosphanliganden (PR₃) als die wohl vielseitigsten Hilfsliganden etabliert, da sich ihre Donoreigenschaften und ihr sterischer Anspruch auf einfache und vorhersagbare Weise über die Variation der Substituenten R steuern lassen.^[1] Insbesondere wenn elektronenreiche Metallkomplexe benötigt werden, werden stärker elektronendonierende Alkylphosphane gegenüber Arylphosphanen bevorzugt eingesetzt.^[2] Ihre Anwendung in katalytischen Prozessen ermöglichte bahnbrechende Arbeiten in vielen Bereichen der akademischen und industriellen Forschung, beispielsweise in der Olefinmetathese^[3] und der Hydro-

formylierung,^[4] bei katalytischen C-H-Aktivierungen^[5] und Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen.^[6]

Die Synthese neuartiger starker Donorliganden ist demnach zu einem wichtigen Ziel der chemischen Forschung geworden. In den letzten zwei Jahrzehnten hat sich eine weitere Substanzklasse von Hilfsliganden – die N-heterocyclischen Carbene (NHCs) – in Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen etabliert; maßgeblich aufgrund des im Vergleich zu Trialkylphosphanen stärkeren σ -Donorcharakters.^[7] Die Isolierung der cyclischen Alkylaminocarbene (CAACs)^[8] und Imidazolin-5-ylidene (auch abnormale NHCs genannt)^[9] waren kürzlich bedeutende Durchbrüche auf diesem Gebiet. Unter den Phosphanen ist Tri(*tert*-butyl)phosphan der elektronenreichste Vertreter.^[10] Ein erfolgreicher Zugang zu elektronenreichen Phosphanen wurde von Moloy und Petersen beschrieben; sie zeigten, dass Tris(*N*-pyrrolidinyl)phosphan trotz des elektronenziehenden Effekts der Aminosubstituenten ähnliche Donoreigenschaften wie Tri(*n*-butyl)phosphan aufweist.^[11] Sie führten diesen Effekt auf die effiziente Donierung des freien Elektronenpaares vom N zum P-Atom zurück. Weiterführende Untersuchungen von Woollins und Kollegen zeigten, dass das Einführen einer dritten Dialkylaminogruppe diesen Effekt durch den elektronenziehenden Charakter des Stickstoffatoms kompensiert, und daher Phosphane mit zwei Pyrrolidinylgruppen und einem Alkylsubstituenten vergleichbare Donorstärken wie Tri(*tert*-butyl)phosphan aufweisen.^[12]

Aufgrund dieser Studien erschien es uns eine vielversprechende Strategie zur Erhöhung der Donorstärke von Phosphanen zu sein, diese mit starken π -Donoren auszustatten, wie den Imidazolin-2-ylidenamino-Gruppen. Die Fähigkeit anionischer Imidazolin-2-iminato-Liganden, gegenüber Metallzentren als $2\sigma,4\pi$ -Elektronendonoren vom Imido-Typ zu fungieren, wurde intensiv von Tamm und Mitarbeitern untersucht.^[13] Die kürzlich beschriebene erfolgreiche Stabilisierung von elektronenarmen Verbindungen, wie einem Phosphinonitren^[14] und Iminophosphenium-Salzen,^[15] durch den Einsatz von zwei am Phosphoratom gebundenen Imidazolidin-2-ylidenamino-Gruppen, inspirierte uns, deren starke π -Donoreigenschaften für die Synthese von extrem elektronenreichen Phosphanen mit potenziellen Anwendungen in der Katalyse zu nutzen.

Hier beschreiben wir eine allgemeine Methode zur Synthese von Imidazolin-2-ylidenaminophosphanen (IAPs; Abbildung 1). Der sukzessive Austausch der Substituenten R durch Imidazolin-2-ylidenamino-Gruppen verleiht den IAPs

[*] M. A. Wünsche, P. Mehlmann, T. Witteler, F. Buß, P. Rathmann, Dr. F. Dielmann
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Corrensstraße 30, 48149 Münster (Deutschland)
E-Mail: dielmann@uni-muenster.de



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201504993> zu finden.

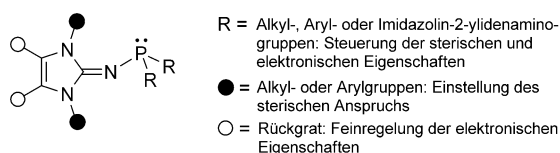
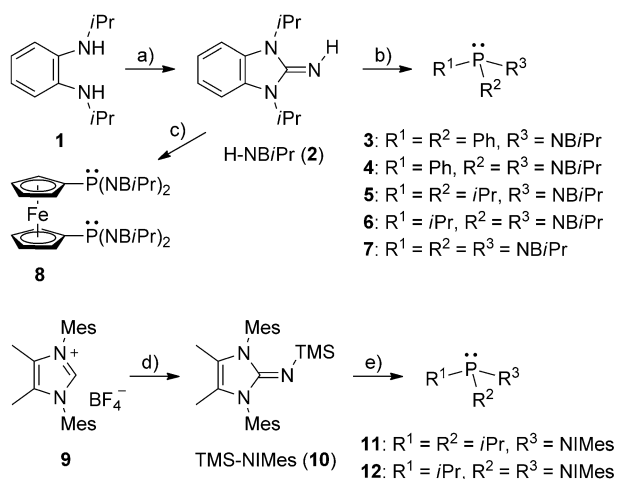


Abbildung 1. Strukturelle Merkmale von IAPs und deren Einfluss auf die Donoreigenschaften der IAPs.

eine höhere Donorstärke als Alkylphosphanen und sogar abnormalen N-heterocyclischen Carbenen. Aufgrund des NHC-Rückgrates der IAPs, kann bei deren sterischer und elektronischer Feinregelung auf die umfangreiche Substanzklasse an NHCs zurückgegriffen werden, was in unseren Studien durch die Verwendung von 1,3-Diisopropylbenzimidazolin-2-ylidenamino(NBiPr)- und 1,3-Dimesityl-4,5-dimethylimidazolin-2-ylidenamino(NIMes)-Substituenten veranschaulicht wird. Darüber hinaus wurde der positive Einfluss der Imidazolin-2-ylidenamino-Substitution an einer Reihe von IAPs in Suzuki-Miyaura-Reaktionen von nicht-aktivierten Arylchloriden gezeigt.

Für die Synthese der IAPs wurden zwei einfache Syntheserouten entwickelt (siehe Schema 1 und die Hinter-



Schema 1. Synthese von IAPs. Reagentien und Bedingungen (Ausbeute): a) BrCN, Toluol, 110 °C, und dann KOH (90%); b) *n*BuLi, THF, –78 °C, und dann Chlorphosphan, RT; **3** (94%), **4** (89%), **5** (84%), **6** (86%), **7** (94%); c) *n*BuLi, THF, –78 °C, und dann $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PCl}_2)_2]$ (81%); d) KOtBu, Toluol, –78 °C, und dann TMSN₃, 110 °C (49%); e) **11**: $\text{P}(\text{Pr}_2)\text{Cl}$, THF, (99%); **12**: PCl_3 , THF, –78 °C, und dann *i*PrMgCl, THF, –78 °C, (87%).

grundinformationen). NBiPr-substituierte Phosphane **3–8** wurden in zwei Schritten synthetisiert. Zunächst wurde das Diamin **1**^[16] mit Cyanogenbromid umgesetzt. Nach basischer Aufarbeitung wurde das Imin **2** in 90 % Ausbeute erhalten. Die Deprotonierung von **2** und die anschließende Zugabe des entsprechenden Chlorphosphans ergaben die IAPs als weiße (**3–7**) oder orange (**8**) Feststoffe in sehr guten Ausbeuten. Eine alternative Syntheseroute für IAPs geht von Imidazoliumsalzen aus (Schema 1). In Anlehnung an eine Synthesevorschrift von Tamm^[17] wurde zunächst das Imidazoliumsalz **9** bei –78 °C zum freien NHC deprotoniert, das nach Umset-

zung mit Trimethylsilylazid in das Imin **10** unter N₂-Abspaltung überführt wurde. Die Umsetzung von **10** mit Chlordiisopropylphosphan ergab IAP **11** als weißen Feststoff unter Abspaltung von Trimethylsilylchlorid in quantitativer Ausbeute. Das sterisch anspruchsvollere Phosphan **12** wurde über die Reaktion von Imin **10** mit PCl_3 und anschließender Umsetzung des Phosphoniumchlorids mit Isopropylmagnesiumchlorid als weißer Feststoff in sehr guten Ausbeuten erhalten.

Um die Donorstärke der neuen Phosphane zu evaluieren, wurde über die Messung der A₁-CO-Streckschwingung von Komplexen des Typs $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$ Tolmans elektronischer Parameter (TEP) bestimmt.^[1] Die erhaltenden TEP-Werte zeigen, dass die Donorstärken der IAPs als höher einzustufen sind als die elektronenreicher Alkylphosphane (Tabelle 1).

Tabelle 1: TEP-Werte und Huynh-Parameter der IAPs **3–7**, **11** und **12**. Die Werte gängiger Phosphane und NHCs sind zum Vergleich angegeben.

12	7	11	6	4	5	3			
↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
				IPr	PtBu ₃	PiPr ₃		PPh ₃	TEP
2040		2050				2060		2070	cm ⁻¹
elektronenreich			klassische NHCs			elektronenarm			

Nr.	Ligand L	TEP ^[a] [Ni(CO) ₃ L]	δC _{Carben} ^[b] [PdBr ₂ (BiPr)L]
1	P(NBiPr)Ph ₂ (3)	2060.8	178.0
2	P(NBiPr) ₂ Ph (4)	2051.0	183.0
3	P(NBiPr) ₃ (5)	2053.6	181.5
4	P(NBiPr) ₂ iPr (6)	2049.2	184.5
5	P(NBiPr) ₃ (7)	2044.3	186.1
6	P(NIMes)iPr ₂ (11)	2047.8	183.7
7	P(NIMes) ₂ iPr (12)	2038.6	— ^[d]
8	PPh ₃	(2068.9)	(173.1)
9	PiPr ₃	(2059.2)	175.9
10	PtBu ₃	(2056.1)	—
11	IPr ^[c]	(2051.5)	(177.5)

[a] Werte in cm⁻¹; gemessen in CH₂Cl₂, (Literaturwerte^[1,19]). [b] Werte in ppm; gemessen in CDCl₃ und intern referenziert zum Lösungsmittelrestsignal bei 77.7 ppm relativ zu TMS, (Literaturwerte^[18]). [c] 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolin-2-yliden. [d] *trans*-[PdBr₂(BiPr)(**12**)] wurde nicht gebildet.

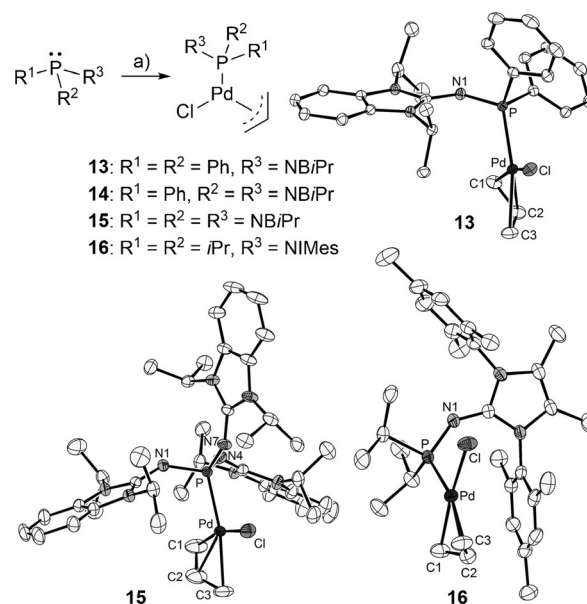
Lediglich IAP **3** hat eine vergleichbare Donorstärke wie PnBu₃ (2060.3 cm⁻¹). Bemerkenswert ist, dass die IAPs **6**, **7**, **11** und **12** sogar bessere Donorliganden als klassische NHCs sind. Aus der Analyse von Molekülstrukturen der freien Triaminophosphane und deren Übergangsmetallkomplexe folgerte Woollins, dass nur die freien Elektronenpaare von zwei Stickstoffatomen einen elektronenschiebenden Effekt zum Phosphoratom haben, während das freie Elektronenpaar des dritten Stickstoffatoms aufgrund seiner Ausrichtung einen elektronenziehenden Effekt ausübt.^[12] Im Widerspruch zu dieser Beobachtung steigt der TEP-Wert der NBiPr-substituierten Phosphane **3–7** nahezu konstant mit zunehmendem Substitutionsgrad (Ph-Substitution: i.D. 8.2 cm⁻¹, iPr-Substitution: i.D. 5.0 cm⁻¹). Phosphane **11** und **12** mit NIMes-Rückgrat weisen sogar eine noch drastischere Donorstärkenzunahme auf. Die Monosubstitution verschiebt den TEP-Wert (PiPr₃: 2059.2 cm⁻¹) um 11.4 cm⁻¹ (**11**: 2047.8 cm⁻¹) unter die TEP-Werte klassischer NHCs. Eine zweite Substitution bewirkt eine Verschiebung des TEP-Werts um weitere

9.2 cm⁻¹ (**12**: 2038.6 cm⁻¹) unter die TEP-Werte abnormaler NHCs. Diese Ergebnisse stützen die Annahme, dass der NIMes-Substituent ein besserer π -Donor ist als die NBiPr-Gruppe, und belegen, dass geeignet substituierte IAPs bezüglich ihrer Donorstärke sogar CAACs oder abnormale NHCs übertreffen können.

Um die Zuverlässigkeit der TEP-Analyse von den IAPs zu verifizieren, wurde eine zweite Methode zur Bestimmung der Donorstärke gewählt, die nicht auf der Messung von CO-Streckschwingungsfrequenzen beruht. Vor kurzem berichtete Huynh über eine Methode zur Bestimmung der Donorstärke eines Liganden **L** über die Verschiebung des Carben-Kohlenstoffsignals im ¹³C-NMR-Spektrum des Komplexes *trans*-[PdBr₂(BiPr)**L**].^[18] Die Analyse des ¹³C-Signals dieser Komplexe mit den IAPs ergab den gleichen qualitativen Trend wie die TEP-Analyse (Tabelle 1). Allerdings stuft die Methode nach Huynh die Donorstärke der IAPs noch höher ein. Demzufolge weist IAP **3** vergleichbare Donoreigenschaften wie NHCs auf und wird damit bereits elektronenreicher eingestuft als Alkylphosphane, während die Phosphane **4**, **6**, **7** und **11** die Donorstärke von abnormalen NHCs übertreffen.^[18]

Eine Vielzahl katalytischer Prozesse, die elektronenreiche Liganden am Metallzentrum benötigen, sollte von den elektronischen und sterischen Eigenschaften der IAPs profitieren. Als ein Beispiel untersuchten wir den Einfluss der IAPs in palladiumkatalysierten Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen von nichtaktivierten Arylchloriden. Bislang konnten hohe Reaktionsumsätze mit sterisch anspruchsvollen, elektronenreichen Alkylphosphanen und NHCs erreicht werden,^[6, 7a-c] in einigen Fällen bereits bei Raumtemperatur,^[20] während mit Triphenylphosphan die Reaktion nicht abläuft.^[21] Entsprechend war der Einfluss der NBiPr-Substitution in IAPs **3**, **4** und **7** auf die katalytische Aktivität von besonderem Interesse. Wir übernahmen die Reaktionsbedingungen aus einer früheren Studie von Nolan, dessen katalytisches System aus einem Katalysatorkomplex [PdCl(Allyl)(NHC)] kombiniert mit NaOtBu als Base sich als sehr effizient für die Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung von Arylchloriden erwiesen hat.^[22] Dazu wurden die Komplexe [PdCl(Allyl)**L**] **13–16** (Schema 2) über die Zugabe von IAPs **3**, **4**, **7** und **11** zu [{PdCl(Allyl)}₂] als luftstabile weißgelbe Feststoffe in quantitativen Ausbeuten erhalten.^[23] Röntgenstrukturanalysen bestätigten die erwarteten Komplexgeometrien. Der sterische Einfluss der Phosphane auf das Palladiumatom wurde über die Bestimmung ihres Platzbedarfs in der Koordinationssphäre („buried volume“) aus den Röntgenstrukturdaten der Komplexe [PdCl(Allyl)**L**] ermittelt. Die zunehmende NBiPr-Substitution erhöht diesen Wert für PPh₃ (29.6 %), **3** (39.7 %) und **7** (43.4 %).^[24] Der sterische Anspruch des IAP **11** (45.9 %) ähnelt dem der Buchwald-Phosphane,^[6c] was demonstriert, wie der sterische Anspruch der IAPs modifiziert werden kann.

Für das gewählte Katalysesystem wird eine klare Abhängigkeit der katalytischen Aktivität der Katalysatorkomplexe [PdCl(Allyl)(IAP)] vom NBiPr-Substitutionsgrad der zugehörigen IAPs beobachtet (Tabelle 2). Während Triphenylphosphan den katalytischen Prozess nicht promotiert (Nr. 1),^[21] wurde für IAP **3** eine geringfügige katalytische



Schema 2. Synthese der Komplexe [PdCl(Allyl)(IAP)] **13–16** und die Molekülstrukturen von **13**, **15** und **16**. Wasserstoffatome wurden für eine bessere Übersicht nicht abgebildet; Ellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: **13**: Pd–Cl 2.3651(4), Pd–P 2.2872(4), P–N1 1.6395(12). **15**: Pd–Cl 2.3568(8), Pd–P 2.2829(7), P–N1 1.646(3), P–N4 1.653(3), P–N7 1.637(3). **16**: Pd–Cl 2.3792(6), Pd–P 2.2967(6), P–N1 1.624(2).

Tabelle 2: Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen von Arylchloriden mit Benzolboronsäure.

$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} + \text{C}_6\text{H}_5-\text{B}(\text{OH})_2 \xrightarrow[\text{THF, 80 } ^\circ\text{C, 2 h}]{\text{NaOtBu (3 Äquiv.)}} \text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5$		0.5 Mol-% [{PdCl(R-Allyl)} ₂] 1 Mol-% Ligand			
1 Äquiv. 1.2 Äquiv.					
Nr.	Arylchloride	Produkt	Ligand	Ausbeute [%] ^[a]	
1			PPh ₃	0	10
2			3	9	83
3			4	62	83
4			7	94	99
5			3	8	7
6			4	56	70
7			7	99	99
8			3	7	8
9			4	26	61
10			7	42	77
11			3	69	84
12			4	97	98
13			7	97	99
14			3	4	4
15			4	13	18
16			7	19	23

[a] Ausbeuten wurden mittels NMR-Spektroskopie bestimmt (Durchschnittswerte aus zwei Durchgängen) unter Verwendung von [{PdCl(Allyl)}₂] | [{PdCl(Cinnamyl)}₂].

Aktivität beobachtet. Die elektronenreicheren und sterisch anspruchsvolleren IAPs **4** und **7** zeigen dagegen gute bis exzellente Ergebnisse bei allen eingesetzten Arylchloriden. Der gleiche qualitative Trend konnte auch für die IAPs **3**, **4** und **7** beim Einsatz von $[\text{PdCl}(\text{Cinnamyl})]_2$ als Palladiumquelle beobachtet werden (Tabelle 2). Die höheren Ausbeuten verglichen mit dem Allyl-System stimmen mit der beobachteten höheren Reaktivität der Komplexe $[\text{PdCl}(\text{Cinnamyl})(\text{NHC})]$ überein.^[20a] Dieses Beispiel zeigt auf eindrucksvolle Weise, wie die IAPs die Elektronendichte am Pd-Atom erhöhen können und unterstreicht das enorme Potenzial der IAPs für die Entwicklung und Verbesserung übergangsmetallkatalysierter Reaktionen.

Zusammenfassend haben wir einen neuen Zugang zu extrem elektronreichen Phosphanen mit am Phosphoratom gebundenen Imidazolin-2-ylidenamino-Gruppen vorgestellt. Diese IAPs können über eine kurze und variiere Route hergestellt werden, welche auch die Synthese zweizähliger Varianten wie **8** ermöglicht. Als Liganden weisen IAPs ausgezeichnete Donorstärken auf, wobei sie sogar CAACs oder abnormale NHCs übertreffen können. Der positive Einfluss dieser Eigenschaften ließ sich im Rahmen von Pd-katalysierten Suzuki-Kreuzkupplungen von nichtaktivierten Arylchloriden erkennen. Angesichts des einfachen Zugangs zu unterschiedlichen IAP-Ligandenstrukturen und der Vielfalt an chemischen Umwandlungen, die durch starke Donorliganden begünstigt werden, schreiben wir den IAPs ein breites Anwendungspotenzial als Hilfsliganden in der Übergangsmetallkatalyse zu.

Danksagung

Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung durch die Alexander von Humboldt-Stiftung (Feodor-Lynen-Rückkehrstipendium für F.D.), durch die DFG (IRTG 2027) und durch den FCI (Liebig-Stipendium für F.D.). Wir danken Prof. F. E. Hahn für seine großzügige Unterstützung.

Stichwörter: Kreuzkupplungen · Ligandendesign · Ligandeneffekte · Palladium · Phosphanliganden

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11857–11860
Angew. Chem. **2015**, *127*, 12024–12027

- [1] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [2] D. H. Valentine, Jr., J. H. Hillhouse, *Synthesis* **2003**, 2437–2460.
- [3] J. Czaban, C. Torborg, K. Grela in *Sustainable Catalysis* (Hrsg.: P. J. Dunn), John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, **2013**, S. 163–214.
- [4] J. K. MacDougall, M. C. Simpson, M. J. Green, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1161–1172.
- [5] C. C. C. Johansson, T. J. Colacot, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 676–707; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 686–718.
- [6] Ausgewählte Übersichtsartikel: a) A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176–4211; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4350–4386; b) H. Li, C. C. C. J. Seechurn, T. J. Colacot, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1147–1164; c) R. Martin, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1461–1473; d) G. C. Fu, *Acc. Chem. Res.*

- 2008**, *41*, 1555–1564; e) A. Zapf, M. Beller, *Chem. Commun.* **2005**, 431–440.
- [7] Ausgewählte kürzlich erschienene Übersichtsartikel über NHCs als Liganden in der Übergangsmetallkatalyse: a) F. Izquierdo, S. Manzini, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14926–14937; b) G. C. Fortman, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5151–5169; c) C. Valente, M. Pompeo, M. Sayah, M. G. Organ, *Org. Process Res. Dev.* **2014**, *18*, 180–190; d) J. e. A. Mata, F. E. Hahn, E. Peris, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1723–1732; e) D. J. Nelson, S. Manzini, C. A. Urbina-Blanco, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10355–10375; f) K. Riener, S. Haslinger, A. Raba, M. P. Högerl, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5215–5272.
- [8] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5851–5855.
- [9] E. Aldeco-Perez, A. J. Rosenthal, B. Donnadieu, P. Parameswaran, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2009**, *326*, 556–559.
- [10] Die kommerziell erhältliche Verkade-Superbase ist ein spezielles Beispiel für ein gegenüber Protonen sehr basisches Phosphan. M. A. H. Laramay, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9421–9422.
- [11] K. G. Moloy, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7696–7710.
- [12] M. L. Clarke, D. J. Cole-Hamilton, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Chem. Commun.* **2000**, 2065–2066.
- [13] a) X. Wu, M. Tamm, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *260*, 116–138; b) A. G. Trambitas, T. K. Panda, M. Tamm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2156–2171.
- [14] F. Dielmann, O. Back, M. Henry-Ellinger, P. Jerabek, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2012**, *337*, 1526–1528.
- [15] F. Dielmann, C. E. Moore, A. L. Rheingold, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14071–14073.
- [16] L. Weber, J. Kahlert, L. Böhling, A. Brockhinke, H.-G. Stämmler, B. Neumann, R. A. Harder, P. J. Lowb, M. A. Fox, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 2266–2281.
- [17] M. Tamm, S. Beer, E. Herdtweck, *Z. Naturforsch. B* **2004**, *59*, 1497–1504.
- [18] H. V. Huynh, Y. Han, R. Jothibasu, J. A. Yang, *Organometallics* **2009**, *28*, 5395–5404.
- [19] N. M. Scott, S. P. Nolan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1815–1828.
- [20] a) N. Marion, O. Navarro, J. Mei, E. D. Stevens, N. M. Scott, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4101–4111; b) C. W. K. Gstöttmayr, V. P. W. Böhm, E. Herdtweck, M. Grosche, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1363–1365; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1421–1423; c) D. P. Hruszkewycz, D. Balcells, L. M. Guard, N. Hazari, M. Tilset, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7300–7316.
- [21] A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3387–3388; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3586–3587.
- [22] O. Navarro, H. Kaur, P. Mahjoor, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3173–3180.
- [23] Nach Lagerung von festem **13–16** für eine Woche an Luft waren keine Zersetzungsprodukte in den NMR-Spektren der Verbindungen zu erkennen. NMR-Experimente zur Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der freien IAPs können in den Hintergrundinformationen eingesehen werden.
- [24] Für die Bestimmung des „buried volume“ wurden die Phosphanstrukturen aus den Molekülstrukturen der Komplexe $[\text{PdCl}(\text{Allyl})\text{L}]$ verwendet ($r = 3.5 \text{ \AA}$, $d = 2.28 \text{ \AA}$; Bondi-Radien skaliert mit 1.17). A. Poater, B. Cosenza, A. Correa, S. Giudice, F. Ragone, V. Scarano, L. Cavallo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1759–1766.

Eingegangen am 2. Juni 2015

Online veröffentlicht am 10. August 2015