

**Untersuchungen zur Reaktivität von
ausgewählten Phosphanen und Phospheten
gegenüber Lewis-Säuren**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Hülya Gün

aus Düsseldorf

Düsseldorf, August 2017

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl II: Material- und
Strukturforschung der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Berichtersteller:

1. Prof. Dr. Walter Frank
2. Prof. Dr. Christian Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 04.10.2017

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2013 bis August 2017 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl II: Material- und Strukturforschung der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. Walter Frank angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Walter Frank danke ich für die interessante Aufgabenstellung, seine stete Unterstützung und Diskussionsbereitschaft und für den mir gewährten Freiraum bei der Erstellung dieser Arbeit.

Zur Wahrung der Priorität wurden Teile der vorliegenden Arbeit bereits veröffentlicht:

Hülya Gün, Claudia Mettlach (née Casel), Walter Frank, *PCI bond length depression upon coordination of a diazaphosphasiletidine to a group 13 element Lewis acid or a transition metal carbonyl fragment – Synthesis and structural characterization of diazaphosphasiletidine adducts with P-coordination*, *Z. Naturforsch. B* **2017**, zur Publikation angenommen.

„Der Fortgang der wissenschaftlichen Entwicklung ist im Endeffekt eine ständige Flucht vor dem Staunen.“

Albert Einstein (1879 – 1955)

Physiker

Meinen Eltern gewidmet

Danksagung

Bei Herrn Prof. Dr. W. Frank bedanke ich mich herzlich für die Betreuung, für die anregenden wissenschaftlichen Diskussionen sowie für die interessante Themenstellung.

Herrn Prof. Dr. C. Ganter danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für die großzügige Unterstützung durch ein Doktorandenstipendium.

Der Firma Merck KGaA danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Bei Frau E. Hammes, Frau M. Beuer, Herrn P. Roloff, Herrn R. Bürgel möchte ich mich für die Durchführung diverser Messungen, bei Herrn Dr. W. Poll für die stete Unterstützung bei computertechnischen Problem bedanken. Weiterhin bedanke ich mich bei Frau K. Skierkowska und Herrn Dr. W. Poll für die gute Organisation der Praktika und die gute Zusammenarbeit. Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Frau A. Stefanidou für die netten Gespräche sowie für die Unterstützung bei organisatorischen Dingen.

Für die aufmerksame Durchsicht und das kritische Korrekturlesen dieser Arbeit möchte ich mich bei Herrn S. W. Prömper bedanken.

Mein ganz besonderer Dank gilt Frau E. Hammes und Herrn Dr. K. Koppe sowie Herrn Dr. P. Barthen für die unbeschreibliche Unterstützung während der gesamten Promotionszeit. Ohne sie wäre es mitunter nicht möglich gewesen, die immer wieder auftretenden Tiefen erfolgreich zu überwinden und neue Motivation zu schöpfen.

Darüber hinaus danke ich meinen engsten Freunden Dr. D. Buhl und S. W. Prömper für den Spaß, den wir sowohl im Büro als auch im Labor hatten, für die schönen sowie weniger schönen Momente, und für die unvergessliche und wertvolle Unterstützung, die ich sehr zu schätzen weiß.

Allen weiteren wohlwollenden Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Arbeitskreises danke ich für die zahlreichen, freundlichen Gespräche sowie für die stets angenehme Arbeitsatmosphäre.

Mein größter Dank gebührt meiner Familie, insbesondere meinen geliebten Eltern, ohne deren permanente Unterstützung und grenzenlose Geduld ein Gelingen dieser Arbeit mit Sicherheit um ein Vielfaches schwieriger gewesen wäre. Besonders möchte ich mich bei Frau G. Piechatschek bedanken, die mit meinen Eltern zusammen den wichtigsten Grundstein für meine akademische Ausbildung gelegt hat und immer an mich geglaubt hat. Frau S. Sharma-Tosserams danke ich herzlich dafür, dass sie mir, trotz der räumlichen Entfernung, immer zur Seite stand und mich stets ermutigt hat.

Liste der verwendeten Abkürzungen

A	Frequenzfaktor
calc.	quantenchemisch kalkuliert
CIA	Chloridionenaffinität
CLA	Complete Lineshape Analysis
CSD	Cambridge Structural Database
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
DME	1,2-Dimethoxyethan
Dmp	2,6-Dimethylphenyl
E _A	Aktivierungsenergie
Et	Ethyl
FT	Fourier-Transformation
Fxyl	2,6-Di(trifluormethyl)phenyl
exp.	experimentell
FIA	Fluoridionenaffinität
GIAO	Gauge Independent Atomic Orbital
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
K	Kelvin
Kat.	Kation
<i>k</i>	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
IR	Infrarot
Lit.	Literatur
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
Me	Methyl
Mes	2,4,6-Trimehylphenyl
Mes*	2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl
MOs	Molekülorbitale
NBO	Natural Bond Orbitals
Nd:YAG	neodymdotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Kristall
NHP	<i>N</i> -heterocyclische Phospheniumkationen
NHC	<i>N</i> -heterocyclische Carbene
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>

OTf	Trifluormethansulfonat/Triflat
p.A.	<i>pro Analysis</i>
PTFE	Polytetrafluorethylen
ppm	<i>parts per million</i>
Ph	Phenyl
RG	Raumgruppe
RT	Raumtemperatur
r_{kov}	Kovalenzradius
r_{vdW}	van-der-Waals-Radius
σ	absolute Abschirmung
σ^x	Anzahl der Substituenten mit $x = 1,2,3\dots$
λ^x	Gesamtzahl von σ - und π -Bindungen mit $x = 1,2,3\dots$
δ	relative Abschirmung
sog.	sogenannt
stat.	statisch
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
T_c	Koaleszenztemperatur
theo.	theoretisch
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
<i>t</i> Pe	<i>tert</i> -Pentyl
vgl.	vergleiche
$\Delta v_{1/2}$	Halbwertsbreite
VSEPR	<i>valence shell electron pair repulsion</i>
WBI	Wiberg-Bindungsindex
Z	Zahl Formeleinheiten pro Elementarzelle

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 <i>N</i> -heterocyclische Chlorphosphane	1
1.1.1 Diazaphosphasiletidine	1
1.1.2 Diazaphospholidine	3
1.1.3 Diazaphosphorinane	5
1.2 <i>N</i> -heterocyclische Phospheniumkationen	7
1.3 Phosphete – viergliedrige, ungesättigte Phosphorheterocyclen	10
1.3.1 Mono-, Di- und Triphosphete	10
1.3.2 Gemischtvalente Tetrphosphete	13
1.4 Dynamische NMR-Spektroskopie (DNMR)	18
2 Aufgabenstellung	20
3 Eigene Ergebnisse	21
3.1 Herstellung, Eigenschaften und Festkörperstruktur von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2λ ³ ,4-diazaphosphasiletidin (1)	21
3.2 Lewis-Säure-Addukte und Phospheniumsalze ausgehend von unterschiedlichen Chlorphosphanen des Typs (R ₂ N) ₂ PCl	35
3.2.1 Darstellung und Eigenschaften der Lewis-Säure-Addukte 2 und 3 sowie der Phospheniumsalze 4 – 9	35
3.2.2 Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie	47
3.2.3 DNMR-Untersuchungen von 2 und 3	62
3.2.4 Charakterisierung mittels Schwingungsspektroskopie	72
3.2.5 Festkörperstrukturen der Lewis-Säure-Addukte 2 und 3	75
3.2.6 Festkörperstrukturen der Phospheniumsalze 4 – 5 und 7 – 9	89
3.3 Untersuchungen zu Synthese und Reaktivität des Tetrphosphets [Me ₂ Si(N ^{<i>t</i>} Bu) ₂ P ₂] ₂	96
3.3.1 Umsetzung eines Tetrakis(amino)diphosphans mit Chloroform	96

Inhaltsverzeichnis

3.3.2	Umsetzungen des Lewis-Säure-Adduktes $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (2) sowie des Phosphenium-tetrachloridometallates $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}][\text{AlCl}_4]$ mit $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$	101
3.3.3	Darstellung, Eigenschaften und Festkörperstrukturen von Lewis-Säure-Addukten des Tetraphosphets	107
4	Experimenteller Teil	128
4.1	Allgemeine Arbeitstechniken	128
4.2	Analytische Methoden	128
4.2.1	Kernresonanzspektroskopie	128
4.2.2	Kristallstrukturanalyse	130
4.2.3	Infrarot- und Raman-Spektroskopie	131
4.2.4	Massenspektrometrie	132
4.2.5	Elementaranalyse	132
4.2.6	Schmelzpunktbestimmung	133
4.2.7	Energiedispersive Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie (EDAX)	133
4.3	Quantenchemische Rechnungen	133
4.4	Chemikalien: Herkunft, Reinheit und Vorbehandlung	134
4.4.1	Nach Literaturvorschriften synthetisierte Verbindungen	134
4.4.2	Chemikalien aus kommerziellen Quellen	135
4.5	Versuchsvorschriften	137
4.5.1	Synthese von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazaphosphasiletidin (1)	137
4.5.2	Synthese von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazaphosphasiletidin–Bortrichlorid (1/1) (2)	140
4.5.3	Synthese von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazaphosphasiletidin–Bortrichlorid (1/1) (3)	144
4.5.4	Synthese von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-4,4-diphenyl-1,3,2 λ^2 ,4-diazaphosphasiletidinium-tetrachloridoaluminat (4)	150
4.5.5	Synthese von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-4,4-diphenyl-1,3,2 λ^2 ,4-diazaphosphasiletidinium-tetrachloridogallat (5)	154

Inhaltsverzeichnis

4.5.6	Synthese von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-1,3,2 λ^2 -diazaphospholidinium-tetrachloridoborat (6)	158
4.5.7	Umsetzung von 2-Chlor-1,3-di- <i>tert</i> -butyl-1,3,2 λ^3 -diazaphospholidin mit Bortifluorid–Etherat	160
4.5.8	Synthese von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-1,3,2 λ^2 -diazaphosphorinanium-tetrachloridoborat (7)	160
4.5.9	Umsetzung von 2-Chlor-1,3-di- <i>tert</i> -butyl-1,3,2-diazaphosphorinan mit Bortifluorid–Etherat	163
4.5.10	Synthese von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-1,3,2 λ^2 -diazaphosphorinanium-tetrachloridoaluminat (8)	164
4.5.11	Synthese von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-1,3,2 λ^2 -diazaphosphorinanium-tetrachloridogallat (9)	167
4.5.12	Umsetzung von 1,3,7,9-Tetra- <i>tert</i> -butyl-2,2,8,8-tetramethyl-1,3,7,9-tetraaza-4 λ^5 ,5,6 λ^5 ,10-tetraphospha-2,8-disiladispiro[3.1.3.1]deca-4,6(10)-dien mit Bortrichlorid zu 10	171
4.5.13	Umsetzung von 1,3,7,9-Tetra- <i>tert</i> -butyl-2,2,8,8-tetramethyl-1,3,7,9-tetraaza-4 λ^5 ,5,6 λ^5 ,10-tetraphospha-2,8-disiladispiro[3.1.3.1]deca-4,6(10)-dien mit Aluminiumchlorid	174
4.5.14	Synthese von 1,3,7,9-Tetra- <i>tert</i> -butyl-2,2,8,8-tetramethyl-1,3,7,9-tetraaza-4 λ^5 ,5,6 λ^5 ,10-tetraphospha-2,8-disiladispiro[3.1.3.1]deca-4,6(10)-dien–Galliumchlorid (1/1) (11)	175
4.5.15	Umsetzung von 1,3,7,9-Tetra- <i>tert</i> -butyl-2,2,8,8-tetramethyl-1,3,7,9-tetraaza-4 λ^5 ,5,6 λ^5 ,10-tetraphospha-2,8-disiladispiro[3.1.3.1]deca-4,6(10)-dien mit Galliumchlorid (1:2)	179
4.5.16	Umsetzung von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-4,4-dimethyl-1,3,2 λ^2 ,4-diazaphosphasiletidinium-tetrachloridoaluminat mit Tris(trimethylsilyl)phosphan	181
4.5.17	Umsetzung von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazaphosphasiletidin–Bortrichlorid (1/1) mit Tris(trimethylsilyl)phosphan	184
4.5.18	Umsetzung von 1,1',3,3'-Tetra- <i>tert</i> -butyl-4,4,4',4'-tetramethyl-2,2'-di(1,3,2 λ^3 ,4-diazaphosphasiletidin) mit Dichlormethan	186
4.5.19	Umsetzungen vom 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazaphosphasiletidin mit Tris(trimethylsilyl)phosphan im Molverhältnis 1:1	188

Inhaltsverzeichnis

5 Zusammenfassung	192
6 Summary	194
7 Literaturverzeichnis	196
8 Anhang	212
8.1 Verbindungsverzeichnis	212
8.2 Anhang für $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{PCl}$ (1)	213
8.3 Anhang für $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (2)	216
8.4 Anhang für $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (3)	219
8.5 Anhang für $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}][\text{AlCl}_4]$ (4)	221
8.6 Anhang für $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}][\text{GaCl}_4]$ (5)	224
8.7 Anhang für $[(\text{C}_3\text{H}_6)(\text{NfBu})_2\text{P}][\text{BCl}_4]$ (7)	229
8.8 Anhang für $[(\text{C}_3\text{H}_6)(\text{NfBu})_2\text{P}][\text{AlCl}_4]$ (8)	231
8.9 Anhang für $[(\text{C}_3\text{H}_6)(\text{NfBu})_2\text{P}][\text{GaCl}_4]$ (9)	235
8.10 Anhang für $\{[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}_2(\text{BCl}_3)_{0,5}]_2\}$ (10)	238
8.11 Anhang für $\{[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}_2(\text{GaCl}_3)_{0,5}]_2\}$ (11)	242

1 Einleitung

1.1 N-heterocyclische Chlorphosphate

1.1.1 Diazaphosphasiletidine

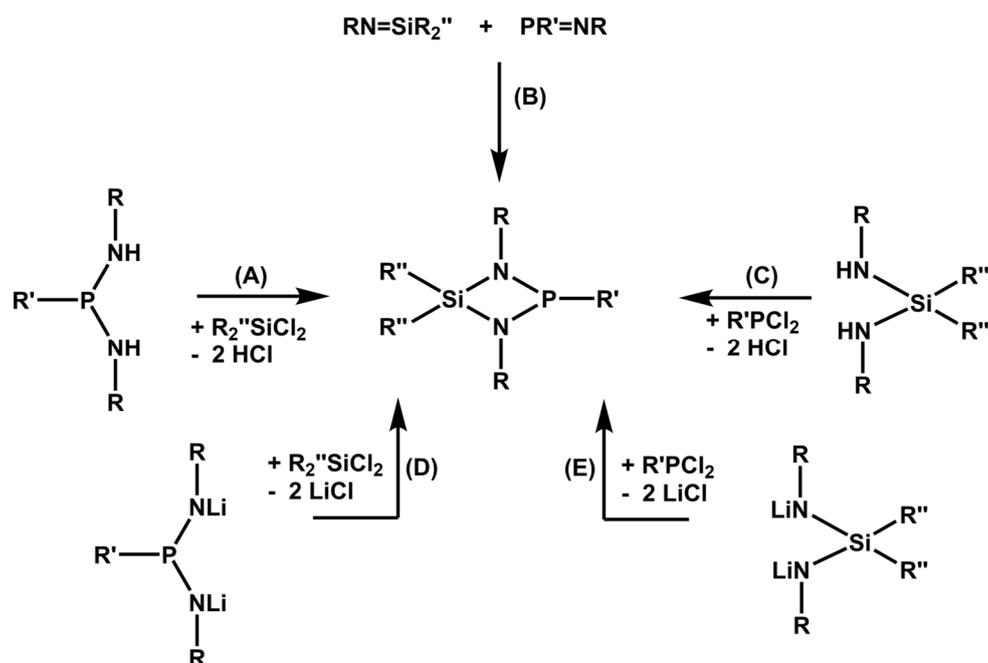
Aus historischer Sicht hat die Substanzklasse der viergliedrigen 1,3,2λ³,4-Diazaphosphasiletidine, auch als 1,3-Diaza-2-phospha-4-silacyclobutane bezeichnet, ihre Wurzeln in der Ringschlussreaktion eines dilithiierten *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-substituierten Bis(amino)silans^[1-6] mit einem Arylchlorophosphan, die auf Forschungsarbeiten von W. Fink zurückgeführt werden kann.^[7] Die Darstellung weiterer Phosphor-Stickstoff-Heterocyclen mit dem SiN₂P-Baustein gelang ausgehend von Iminophosphanen durch Reaktion mit Chlorsilanen^[8-9], wobei die Umsetzungen mit Tetrachlorsilan^[9] höhere Ausbeuten lieferten als die mit Alkyl- und Phenylchlorsilanen^[8]. Ein Jahr später veröffentlichten U. Klingebiel *et al.* ihre Forschungsergebnisse, die aus den Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von 2,4,4-Trichlor-substituierten Diazaphosphasiletidinen in Gegenwart von Aminen oder Silylaminen abgeleitet werden konnten.^[10] Im Fokus ihrer Forschung standen mögliche Substitutionsreaktionen, die sowohl an den reaktiven Silicium- als auch an den reaktiven Phosphor-Zentren prinzipiell denkbar waren. Hierbei ließ sich eine bevorzugte Substitutionsreaktion an der Chlorphosphandiyl-Funktionalität bei Umsetzungen mit niederen Aminen bzw. Silylaminen, und an der Dichlorsilandiyl-Funktionalität bei Einsätzen von höheren Aminen und Silylaminen, beobachten. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen von U. Klingebiel *et al.*^[10] und von W. Fink^[7] stellten O. J. Scherer *et al.* gezielt eine Reihe von 2-Amino-substituierten Diazaphosphasiletidinen her und untersuchten ihre Eigenschaften mittels dynamischer NMR-Messungen im Hinblick auf das Vorliegen einer Rotationsbehinderung um die exocyclische P-NR¹R²-Bindung, die als Ursache für die beobachtete Anzahl an Resonanzsignalen genannt wurde.^[11]

Neben den bisher genannten Synthesemethoden^[7-9], die einen präparativen Zugang zu 2-chlor-substituierten Diazaphosphasiletidinen erlauben, wurde von J. Neemann und U. Klingebiel diesbezüglich eine weitere Synthesemethode vorgestellt, die auf der Reaktion von lithiierten Aminofluorsilanen mit Phosphortrichlorid unter thermolytischer Abspaltung von Difluordiorganylsilanen basiert.^[12] Auch im Rahmen eines Forschungsprojektes, in dem die Diazasilaelementetidine der 14. Gruppe (El = Ge, Sn, Pb) mit Phosphortrichlorid umgesetzt worden sind, konnte im Falle der letzteren Reaktion das Bleiatom im Ring durch die PCI-Einheit substituiert und das entsprechende Diazaphosphasiletidin neben Blei(II)-chlorid gebildet

Einleitung

werden.^[13] Im Falle des 1,3,2,4 λ^2 -Diazasilagermetidins und -Diazasilastannetidins wurde hingegen eine Oxidation des Germanium- bzw. Zinnatoms beobachtet.

In einem Übersichtsartikel fassten die Autoren B. Eichhorn und H. Nöth die gängigen Syntheserouten zusammen, die prinzipiell zur Herstellung von Diazaphosphasiletidinen eingeschlagen werden können (siehe Schema 1.1).^[14] Durch Silanolyse von Bis(amino)phosphanen beziehungsweise von lithiierten Bis(amino)phosphanen lassen sich demnach nach Syntheseroute (A) beziehungsweise (D) die viergliedrigen SiN₂P-Heterocyclen herstellen. Alternativ kann in diesem Zusammenhang von Bis(amino)silanen beziehungsweise von lithiierten Bis(amino)silanen und Reaktion mit Chlorphosphanen nach Syntheseroute (C) beziehungsweise (E) ausgegangen werden. Auch ein Iminosilan könnte theoretisch durch Reaktion mit einem Iminophosphan über eine [2+2] Cycloaddition nach Syntheseroute (B) zum Diazaphosphasiletidin umgesetzt werden.



Schema 1.1: Allgemein mögliche Syntheserouten (A) bis (E), die zur Herstellung von 1,3,2 λ^3 ,4-Diazaphosphasiletidinen geeignet sind.^[14]

In den vergangenen Jahren konnten im Arbeitskreis W. Frank eine Reihe verschiedener 2-chlor-substituierter Diazaphosphasiletidine erfolgreich synthetisiert und umfassend charakterisiert werden.^[15-20] Das Produktspektrum reicht hierbei von symmetrisch *N,N'*-alkylierten beziehungsweise *N,N'*-arylierten 2-chlor-substituierten Diazaphosphasiletidinen bis hin zu den entsprechend unsymmetrisch substituierten Derivaten. Unter all den bisher in der Literatur beschriebenen 2-chlor-substituierten Diazaphosphasiletidinen repräsentiert das erst kürzlich publizierte 2-chlor-1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-4,4-dimethyl-1,3,2 λ^3 ,4-Diazaphosphasiletidin^[17, 20] die einzige symmetrisch *N,N'*-substituierte Verbindung und das 1-*tert*-Butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-3-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-1,3,2 λ^3 ,4-Diazaphosphasiletidin^[5] die einzige

Einleitung

unsymmetrisch N,N' -substituierte Verbindung, deren Festkörperstrukturen erfolgreich aufgeklärt werden konnten (siehe Abbildung 1.1).

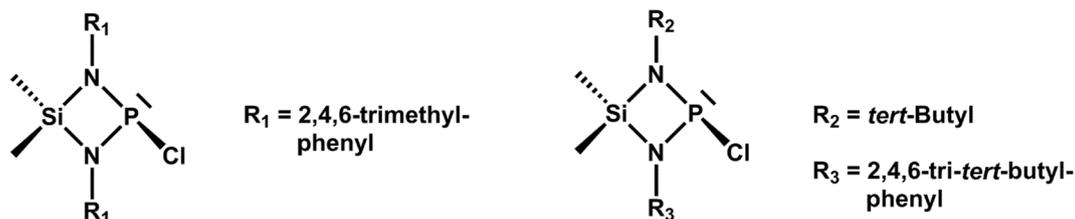


Abbildung 1.1: 2-chlor-substituierte 1,3,2 λ^3 ,4-Diazaphosphasiletidine, deren Festkörperstrukturen aufgeklärt werden konnten.^[5, 17, 20]

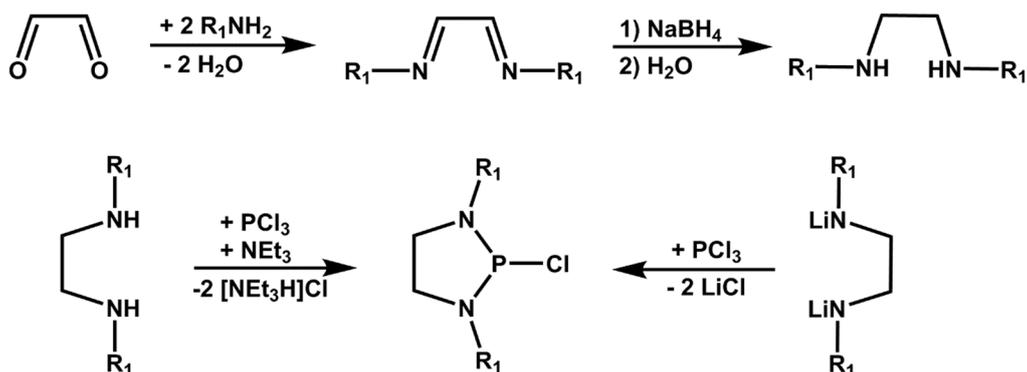
2-chlor-substituierte Diazaphosphasiletidine lassen sich beispielsweise als Liganden bei Metallcarbonylverbindungen^[21] einsetzen oder auch mit verschiedenen Reduktionsmitteln zu Diphosphanen^[22-24] umsetzen. Auch bei der Herstellung von Phosphoraziden^[25], (Phosphino)silylcarbenen^[26] oder der Synthese von dispirocyclischen, gemischtvalenten 1 λ^5 ,3 λ^5 -Tetraphospheten^[17, 21-23, 27-29] (siehe Kapitel 1.3.2) spielen Diazaphosphasiletidine als Vorstufen eine wichtige Rolle.

1.1.2 Diazaphospholidine

Mit der Entdeckung stabiler N -heterocyclischer Carbene (NHC) Anfang der 1990er durch die Arbeitsgruppe A. J. Arduengo^[30] erlangte die Substanzklasse der fünfgliedrigen, gesättigten 1,3,2 λ^3 -Diazaphospholidine (auch 1,3,2-Diazaphosphacyclopentane genannt), insbesondere die 2-chlor-substituierten Derivate, zunehmend an Bedeutung. Diese ist sicherlich unter anderem der Tatsache geschuldet, dass diese leicht zugängliche Vorstufen für die Synthese von Phospheniumkationen (siehe Kapitel 1.2) darstellen, die als Phosphoranaloga von N -heterocyclischen Carbenen betrachtet werden können.

Zu den gängigsten Methoden zur Herstellung solcher fünfgliedriger Phosphor-Stickstoff-Heterocyclen zählen zum einen Ringschlussreaktionen von N,N' -Alkyl- oder N,N' -Aryl-substituierten Ethylendiaminen mit Phosphortrichlorid^[31-34] und zum anderen Umsetzungen entsprechender dilithierter Ethylendiamine mit Phosphortrichlorid^[35] (siehe Schema 1.2). Bei ersterer Reaktion wird Halogenwasserstoff freigesetzt, der mithilfe eines Amins in das entsprechende Hydrochlorid überführt werden kann. Letztere Reaktion hingegen verläuft unter Lithiumchlorid-Abspaltung. Die Ethylendiamine ihrerseits sind beispielsweise aus einer Kondensationsreaktion zwischen Glyoxal und Aminen und anschließender Reduktion des entstandenen 1,4-Diaza-1,3-butadiens und wässriger Aufarbeitung synthetisch zugänglich.^[36]

Einleitung

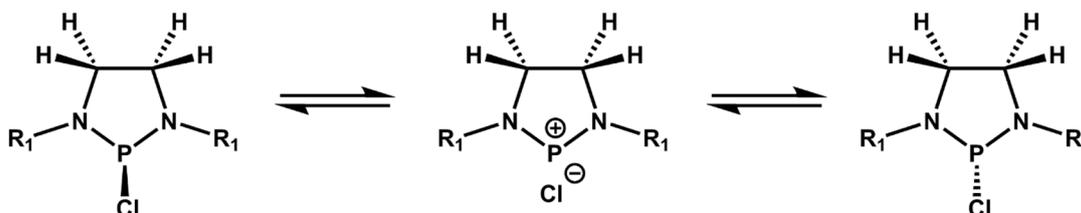


Schema 1.2: Allgemein mögliche Synthesemethoden zur Herstellung von 2-chlor-substituierten 1,3,2λ³-Diazaphospholidinen (R₁ = Alkyl- oder Arylreste).^[31-35]

Eingehendere Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von 2-chlor-substituierten 1,3,2λ³-Diazaphospholidinen und zu Bindungsverhältnissen in diesen Heterocyclen finden sich in der aktuelleren Literatur.^[37-42] Aus strukturanalytischen Untersuchungen *N,N'*-alkylierter^[38] sowie *N,N'*-arylierter^[35, 37, 43] Verbindungen aus dieser Substanzklasse konnten als auffälliges Strukturmerkmal ungewöhnlich lange Phosphor-Chlor-Abstände (2,17 Å - 2,31 Å) abgeleitet werden, die im Vergleich zur durchschnittlichen Phosphor-Chlor-Bindungslänge in Diaminochlorphosphanen des Typs (R₂N)₂PCl von 2,13(6) Å (Resultat einer Recherche in der CSD)^[44] zum Teil deutlich länger ausfallen. Werden diese Abstände den Phosphor-Chlor-Abständen in 1,3,2λ³-Diazaphospholenen (2,24 Å - 2,69 Å)^[44], den CC-ungesättigten Derivaten, gegenübergestellt, so sind diese kürzer. Als Ursache für diesen Befund wird die n(N)-σ*(P-Cl)-Hyperkonjugation genannt, die zwischen den einsamen Elektronenpaaren der zwei Stickstoffatome und dem σ*-Orbital der P-Cl-Bindung erfolgt und sich je nach Ausmaß in einer Elongation der P-Cl-Bindung und Verkürzung der P-N-Bindung äußert.^[37-38] Ein weiterer Aspekt, der bei einer Gegenüberstellung von 2-chlor-substituierten Diazaphospholidinen und den 2-chlor-substituierten Diazaphospholenen erwähnt wird, ist, dass der P-Cl-Bindung im ersten Fall ein höherer kovalenter und im letzten Fall ein höherer ionischer Charakter zugewiesen werden kann.^[37-38] Dieser Unterschied im Aufbau der Verbindungen, kovalent oder ionisch, schlägt sich auch beispielsweise in deren Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und deren Flüchtigkeit nieder.^[38, 45] Während sich beispielsweise (tBuN-CH₂-CH₂-NtBu)PCl in Kohlenwasserstoffen löst und sich bei 90 °C/0,1 Torr sublimieren lässt, zeigt das CC-ungesättigte Derivat (tBuN-CH=CH-NtBu)PCl keine entsprechende Löslichkeit und lässt sich unter 180 °C/0,1 Torr nicht in die Gasphase überführen.^[38] In derselben Veröffentlichung^[38] berichten die Autoren des Weiteren von ihren Beobachtungen, die sie bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen an der Verbindung (tBuN-CH₂-CH₂-NtBu)PCl gemacht haben: Während in der Festkörperstruktur das Phosphoratom ψ-tetraedrisch umgeben ist und folglich die Protonen des Ethylenfragmentes, aufgrund unterschiedlicher, räumlicher Orientierung zur P-Cl-Bindung (cis- oder trans-ständig), zwei verschiedene Signale in Lösung

Einleitung

gemäß einem AA'BB'-Spinsystem im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liefern sollten, wurde nur ein Signal erhalten. Die scheinbare Äquivalenz der vier Methylenprotonen wurde auf das Vorliegen eines dynamischen Austauschprozesses zurückgeführt, der zusätzlich eine Lösungsmittelabhängigkeit zeigte. In diesem Zusammenhang wurde eine reversible Dissoziation in Kation und Anion und anschließende Bindungsknüpfung diskutiert, die gegenüber der NMR-Zeitskala schnell erfolgt und im zeitlichen Mittel zu einer höheren Symmetrie führt (siehe Schema 1.3).



Schema 1.3: Reversible Dissoziation in Kation und Anion zur Erklärung des dynamischen Verhaltens von 2-chlor-substituierten Diazaphospholidinen in Lösung ($R_1 = t\text{Bu}$).^[38]

Anwendung finden 2-chlor-substituierte Diazaphospholidine beispielsweise als Liganden bei Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen wie z.B. bei Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungsreaktionen, die zur Herstellung von tetra-*ortho*-substituierten Biarylen ausgehend von Arylhalogeniden geeignet sind.^[46] Auch Palladium-katalysierte Aminierungsreaktionen von Arylchloriden lassen sich in Gegenwart von 2-chlor-substituierten Diazaphospholidinen durchführen^[33], wie auch modifizierte Polyamid-Makromoleküle herstellen, die antibakterielle Eigenschaften besitzen^[47]. Durch Modifizierung an den Kohlenstoffatomen des Rückgrates, z.B. durch Einführung von zwei Imino-Funktionalitäten, können Diazaphospholidine auch als chelatisierende Liganden oder aufgrund unterschiedlicher Koordinationsstellen (über die Stickstoffatome oder das Phosphoratom) als potenzielle Januskopf-Liganden^[48] fungieren.^[40-42]

1.1.3 Diazaphosphorinane

Die sechsgliedrigen 2-chlor-substituierten 1,3,2 λ^3 -Diazaphosphorinane, auch unter der Bezeichnung 1,3,2 λ^3 -Diazaphosphacyclohexane bekannt, lassen sich analog zu den 1,3,2 λ^3 -Diazaphospholidinen (siehe Kapitel 1.1.2) ausgehend von Diaminen oder dilithiierten Diaminen und Umsetzung mit Phosphortrichlorid synthetisieren.^[49-54]

Anhand einer Reihe von verschiedenen *N,N'*-dimethyl-substituierten Diazaphosphorinanen führten R. O. Hutchins *et al.* umfassende Studien durch, um Aussagen bezüglich möglicher Konformationsänderungen und Vorhersagen zur Orientierung der Substituenten am Phosphoratom machen zu können.^[49] Anders als beispielsweise beim Cyclohexanmolekül^[55] oder 1-Methylphosphorinanen^[56], bei denen bei Raumtemperatur verschiedene Konformationen im Gleichgewicht zueinander vorliegen, konnte hier mittels

Einleitung

temperaturabhängiger $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie das Vorliegen eines solchen Gleichgewichts ausgeschlossen werden und auf eine dominierende Konformation geschlossen werden.^[49] Unabhängig von der Temperatur ($-80\text{ }^\circ\text{C}$ bis $250\text{ }^\circ\text{C}$) wurde hierbei ein Spektrum erhalten, dem ein $\text{AA}'\text{KK}'\text{QTX}$ -Spinsystem (X = Phosphoratom, $\text{AA}'\text{KK}'$ = C_4 - und C_6 -Protonen, Q und T = C_5 -Protonen) zugrunde liegt und bei dem für die anisochronen Ringprotonen kein zeitlich gemittelt Signal beobachtet worden ist. Bei den 2-chlor-substituierten Verbindungen konnte des Weiteren eine Konzentrationsabhängigkeit für die Lage und Anzahl der erhaltenen Signale festgestellt werden, wobei dieses Phänomen auf in Lösung ablaufende intermolekulare Chloraustauschreaktionen^[57-59] zurückgeführt worden ist.^[49] Diese Art von Austauschreaktion führt letztendlich dazu, dass an den Phosphoratomen durch einen Austausch axialer und äquatorialer Positionen der Chlor-Substituenten die Konfiguration invertiert wird. Durch Verdünnung beziehungsweise Konzentrationsverringern wurde dieser Prozess gegenüber der NMR -Zeitskala verlangsamt, sodass ein vergleichsweise kompliziertes Spektrum erhalten wurde.

In Anlehnung an literaturbekannte 1,3-Dioxa-^[60] bzw. 1,3-Dithiaphosphorinane^[61], bei denen für verschiedene Alkyl- und Arylsubstituenten am Phosphoratom bevorzugt eine axiale Orientierung diskutiert worden ist, wurde für 2-chlor-substituierte Diazaphosphorinane ebenfalls eine bevorzugte axiale Ausrichtung der Chloratome in der Sesselkonformation formuliert.^[49] Diese sollte durch den anomeren Effekt^[62-63], bei dem zwischen dem einsamen Elektronenpaar am Stickstoffatom und dem axialen σ^* -(P-Cl)-Orbital eine stabilisierende Wechselwirkung resultiert, begünstigt sein (siehe Abbildung 1.2).

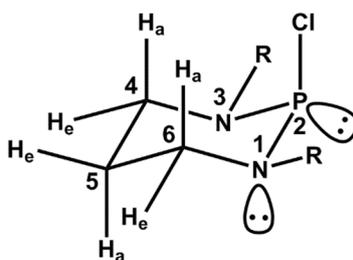


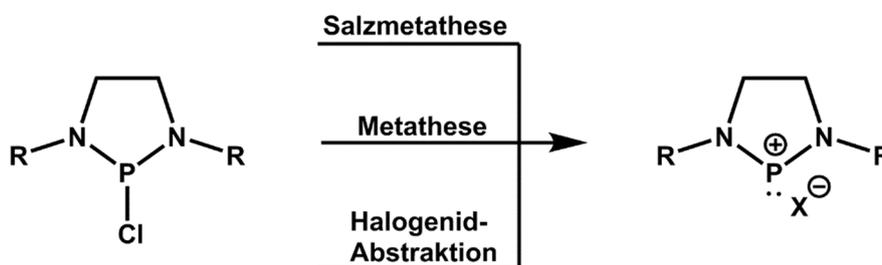
Abbildung 1.2: Darstellung einer Sesselkonformation für 2-chlor-substituierte Diazaphosphorinane ($\text{R} = \text{Me}$; a = axiale Position; e = äquatoriale Position).^[49]

Als Edukte kommen 2-chlor-substituierte 1,3,2 λ^3 -Diazaphosphorinane beispielsweise für die Synthese von Diphosphanen^[64], von 2-Hydrido-substituierten Verbindungen^[31, 65] oder auch als Liganden in Übergangsmetallkomplexen^[66] in Frage.

1.2 N-heterocyclische Phospheniumkationen

Aufgrund der Schrägbeziehung zwischen den Elementen Kohlenstoff und Phosphor im Periodensystem können N-heterocyclische Phospheniumkationen^[67] (NHP) auch als die „carbon copies“^[43, 68] der N-heterocyclischen Carbene^[30, 69] (NHC) betrachtet werden. Bei beiden Verbindungsklassen handelt es sich um Substanzen mit einem divalenten Phosphor- beziehungsweise Kohlenstoffatom, die formal über ein Elektronensextett verfügen. Einen hohen Anteil zur Stabilisierung derartiger niedervalenter Verbindungen beziehungsweise zur Absättigung des Elektronendefizits am carbenoiden Zentrum leisten die benachbarten Stickstoff-Donorsubstituenten^[70], die im Sinne des sog. Push-Pull-Effektes^[71-72] einerseits aus den besetzten p-Orbitalen Elektronendichte in das unbesetzte p-Orbital des carbenoiden Zentrums transferieren (Push-Effekt) und andererseits, aufgrund ihrer Elektronegativität, dem σ -Orbital des carbenoiden Zentrums Elektronendichte entziehen (Pull-Effekt). Auch wenn die NHP wie oben beschrieben als die Phosphoranaloga von NHC gelten, weisen sie inverse elektronische Eigenschaften auf.^[43] Während NHC als starke σ -Donoren und schwache π -Akzeptoren gelten, repräsentieren NHP schwache σ -Donoren und, unter anderem wegen der positiven Ladung, gute π -Akzeptoren.^[43, 73]

Die ersten cyclischen Diamino-substituierten Phospheniumsalze konnten unabhängig voneinander im Jahre 1972 von S. Fleming *et al.*^[74] und B. E. Maryanoff *et al.*^[75] gezielt durch Halogenidabstraktion mithilfe von Lewis-Säuren und ausgehend von den entsprechenden Chlorphosphanen synthetisiert, in Lösung NMR-spektroskopisch und mittels Leitfähigkeitsmessungen charakterisiert werden. Zur Darstellung von Phospheniumsalzen werden in der Literatur verschiedene Synthesewege beschrieben, die häufig entweder über eine Salzmetathese-Reaktion mit Silbersalzen, eine Metathese-Reaktion mit Trimethylsilyltriflat, oder, wie bereits erwähnt, über eine Halogenidabstraktion mittels Lewis-Säuren verlaufen (siehe Schema 1.4).^[36, 43, 67, 76]



Schema 1.4: Mögliche Syntheserouten zur Herstellung von Diazaphosphenium-Salzen *via* Salzmetathese mit z.B. AgOTf oder AgBF₄, *via* Metathese mit z.B. Trimethylsilyltriflat oder durch Halogenid-Abstraktion mithilfe von Lewis-Säuren wie z.B. AlCl₃ oder GaCl₃.^[36, 43, 67, 76]

In Schema 1.4 sind diese Synthesemöglichkeiten exemplarisch und ausgehend von 2-chlor-substituierten Diazaphospholidinen wiedergegeben. Im konkreten Beispiel lassen sich über

Einleitung

diese Routen fünfgliedrige Diazaphospholidinium-Salze herstellen, wobei die Synthesewege auch zur Herstellung sowohl von viergliedrigen Diazaphosphasiletidinium- als auch von sechsgliedrigen Diazaphosphorinanium-Salzen gewählt werden können.

Für diese Arbeit sind die oben erwähnten viergliedrigen, fünfgliedrigen und sechsgliedrigen Diamino-substituierten Phospheniums Salze (siehe Abbildung 1.3) von besonderem Interesse und sollen im Folgenden näher betrachtet werden.

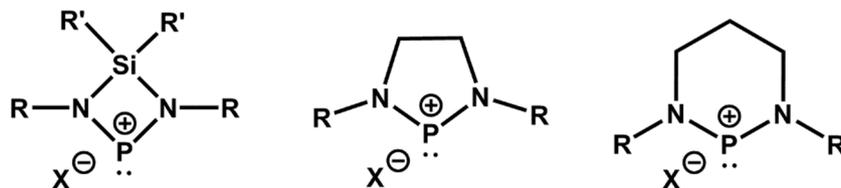


Abbildung 1.3: Allgemeine Formel für Diazaphosphasiletidinium- (links), Diazaphospholidinium- (mittig) und Diazaphosphorinanium-Salze (rechts).

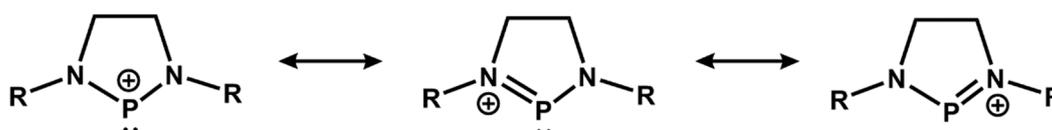
Den spektroskopischen Nachweis für viergliedrige Diazaphosphasiletidinium-Salze lieferten im Jahre 1976 E. Niecke *et al.*, die bei einer Umsetzung eines 2-chlor-substituierten Diazaphosphasiletidins (siehe Kapitel 1.1.1) mit Aluminiumchlorid die entsprechende niedervalente Phosphor-Verbindung darstellen konnten.^[77] Eine Strukturaufklärung mittels Einkristallstrukturanalyse gelang erstmals im Arbeitskreis M. Veith, der das Reaktionsverhalten von 2-chlor-substituierten Diazaphosphasiletidinen sowie der schweren Homologen der 15. Gruppe gegenüber den Lewis-Säuren Aluminium-, Gallium- und Indiumtrichlorid systematisch untersuchte.^[78-79] Auf Grundlage der mittleren P–N-Bindungslänge von 163,3 pm einerseits, die kürzer als eine P–N-Einfachbindungslänge ausfiel, und im Vergleich zu den schweren Homologen verhältnismäßig langen Element-Chlor-Kontakten (El = Sb, Bi) andererseits, folgerten die Autoren, dass die elektronische Absättigung des niedervalenten Phosphoratoms eher intramolekular durch die Stickstoffatome erfolgt. In diesem Zusammenhang wurde für das Phosphorderivat eine geringere Lewis-Acidität beziehungsweise ein geringerer elektrophiler Charakter als für das Antimon- oder Bismutderivat abgeleitet. In der gleichen Arbeitsgruppe wurde im Jahre 1995 ausgehend von einem 2-chlor-substituierten Diazaphosphasiletidin und Natriumtetraphenylborat über eine Salzmetathese-Reaktion das entsprechende Phospheniumsalz hergestellt und der Einfluss des im Vergleich zum Tetrachloridoaluminat-Anion sterisch anspruchsvolleren Tetraphenylborat-Anions auf die Reaktivität des Kations untersucht.^[80] Während sich das Tetrachloridoaluminat-Salz in Chloroform oder Dichlormethan löste^[81], kam es im Falle des Tetraphenylborat-Salzes zu einer oxidativen Addition in die entsprechende Kohlenstoff-Chlor-Bindung und zur Bildung eines Phospheniumsalzes. Als Ursache für dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten wurde ausgehend von der Festkörperstruktur des Tetraphenylborat-Salzes eine schwächere Ausprägung von stabilisierenden Kation-Anion-Wechselwirkungen

Einleitung

genannt, wodurch die Elektrophilie des Kations erhöht worden ist. Im Jahre 2008 ist es der Arbeitsgruppe von A. Schulz gelungen über eine andere Syntheseroute, nämlich ausgehend von einem Aminodichlorphosphan und Umsetzung mit Trimethylsilylazid und Galliumchlorid, ebenfalls ein Diazaphosphasiletidinium-Salz herzustellen und kristallstrukturanalytisch zu charakterisieren.^[82]

Die fünfgliedrigen Diazaphospholidinium-^[74] und sechsgliedrigen Diazaphosphorinanium-Kationen^[75] (siehe Abbildung 1.3) mit Ethylen- beziehungsweise Propylen-Rückgrat, die als Hexafluorophosphat- beziehungsweise Hexachlorophosphat-Salze isoliert und spektroskopisch charakterisiert werden konnten, zählen zu den ersten Vertretern stabiler, *N*-heterocyclischer Phospheniumkationen. Aus der Tieffeldverschiebung des Phosphorsignals im NMR-Spektrum gegenüber dem entsprechenden Signal des Eduktes wurde von einem stark entschirmten Phosphorkern ausgegangen und aufgrund der beobachteten Signalmultiplizität die Formulierung als Phospheniumsalz einem Phosphan–Lewis-Säure-Addukt bevorzugt. Im Jahre 1994 konnten N. Burford *et. al.* erstmals die Struktur eines Diazaphospholidinium-tetrachloridogallates aufklären.^[83] Als charakteristisches Strukturmerkmal in Diazaphospholidinium-Salzen sind in der Regel kurze P–N-Bindungslängen (1,56 Å – 1,63 Å) zu nennen, die den Doppelbindungscharakter dieser Bindung widerspiegeln.^[38, 43, 83-86] Des Weiteren ergibt sich grundsätzlich in Abhängigkeit der Anion-Kation-Wechselwirkung beziehungsweise der Nucleophilie des Anions eine veränderte Reaktivität für das Diazaphospholidinium-Kation.^[38, 83]

Die ambiphile Natur von Phospheniumkationen (siehe Schema 1.5) ist im Allgemeinen maßgeblich verantwortlich dafür, dass sie sowohl als Lewis-Basen (σ -Donoren) als auch als Lewis-Säuren (π -Akzeptoren) agieren können.



Schema 1.5: Verschiedene Lewis-Schreibweisen zur Darstellung der ambiphilen Natur von Phospheniumkationen beziehungsweise des ambiphilen Phosphorzentrums.

Die Eigenschaft als Lewis-Base zu fungieren, schlägt sich beispielsweise in der Bildung von Phosphenium-Übergangsmetall-Komplexen, die den Fischer-Carben-Komplexen^[87-88] ähneln, nieder.^[70, 89-92] Als Lewis-Säuren dagegen verhalten sich Phospheniumkationen beispielsweise bei Reaktionen mit Nucleophilen wie Aminen oder Phosphanen, aus denen Addukte generiert werden.^[36, 70, 93-96]

1.3 Phosphete – viergliedrige, ungesättigte Phosphorheterocyclen

1.3.1 Mono-, Di- und Triphosphete

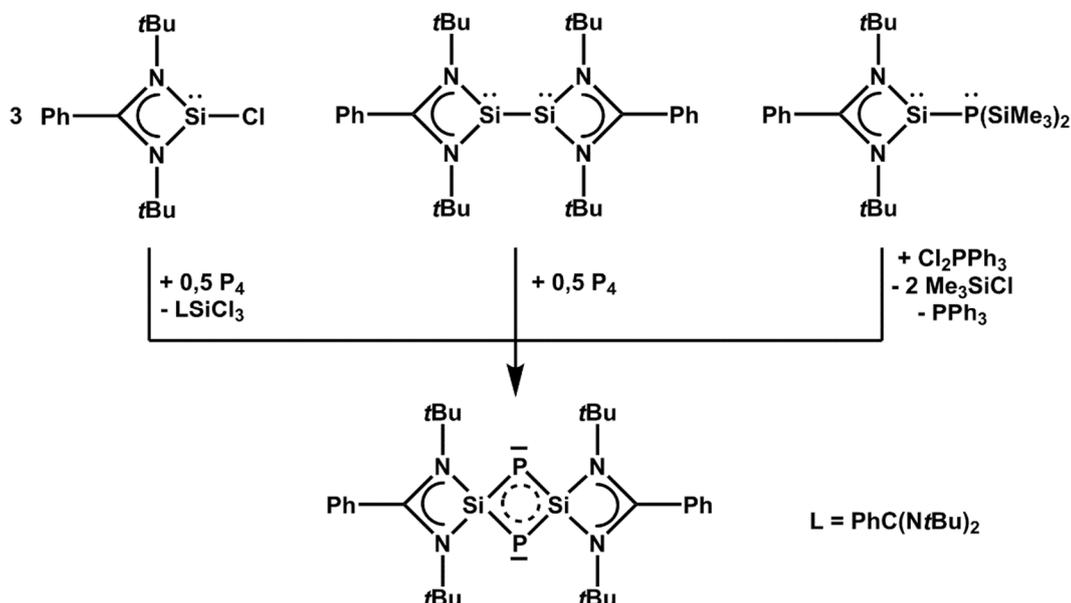
Mit der Isolierung des ersten stabilen Cyclobutadien-Derivates^[97] im Jahre 1968 erfuhren Untersuchungen zur Substanzklasse von analogen, viergliedrigen, ungesättigten Phosphorheterocyclen einen bedeutenden Impuls und sind bis heute Gegenstand aktueller Forschung.^[27, 98-102] Sie gelten im Allgemeinen als attraktive Precursoren für den Aufbau einer Vielzahl anderer phosphorhaltiger Hetero- oder Polycyclen und sind auch für die industrielle Anwendung potentiell von großem Interesse.^[103-104] Letzteres ist zu vermuten, wenn allein an das breite Anwendungsfeld von Polyphosphazenen gedacht wird.^[105-107]

Auch wenn das Element Phosphor als „carbon copy“^[68] und die viergliedrigen, ungesättigten Phosphorheterocyclen häufig als „Phosphacyclobutadiene“^[99, 104] bezeichnet werden, ist diese Analogie nur mit Einschränkungen gültig. Während λ^3 -Phosphete in ihren strukturellen Eigenschaften und ihrer Reaktivität in der Regel dem Cyclobutadien ähneln^[108-109], handelt es sich bei λ^5 -Phospheten in diesem Zusammenhang im eigentlichen Sinne nicht um Phosphoranaloga des Cyclobutadiens.^[104, 106]

Das erste λ^3 -Monophosphet, η^4 -koordiniert an ein Übergangsmetallfragment, wurde im Jahre 1987 von P. Binger *et al.* vorgestellt und durch Dimerisierung von einem Acetylderivat und einem Phosphaalkin erhalten.^[110] Bis vor wenigen Jahren waren λ^3 -Monophosphete in der Literatur entweder lediglich als reaktive Zwischenstufen^[111] oder als π -Liganden in Übergangsmetallkomplexen^[112-113] bekannt. Im Jahre 2011 gelangen H. W. Roesky *et al.* die Synthese und Isolierung des ersten, freien λ^3 -Monophosphets, das nach Umsetzung eines Liganden-stabilisierten Chlorosilylens oder alternativ eines Liganden-stabilisierten Disilylens mit einem Phosphaalkin generiert werden konnte.^[101] Stabile $1\lambda^3,2\lambda^3$ -Diphosphete^[114-117] dagegen, die nicht an ein Übergangsmetallfragment koordinieren, sind bis heute literaturunbekannt und werden häufig als kurzlebige Spezies beschrieben, die ähnlich wie das Cyclobutadien Oligomerisierungsreaktionen^[118] eingehen können. $1\lambda^3,3\lambda^3$ -Diphosphete sind in der Literatur im Vergleich zu den $1\lambda^3,2\lambda^3$ -Diphospheten stärker vertreten, aber in der Regel handelt es sich hierbei um Diphosphete, die als Metalloliganden fungieren.^[99, 115, 119-126] Als prominentes Beispiel für ein freies $1\lambda^3,3\lambda^3$ -Diphosphet ist sicherlich das Disiladiphosphet^[101-102, 127] (siehe Schema 1.6) zu nennen, das von zwei Forschungsgruppen unabhängig voneinander im Jahre 2011 publiziert und umfassend charakterisiert und strukturell untersucht worden ist. Beide Forschungsgruppen gelangten hierbei über verschiedene Syntheserouten, zum einen durch die Umsetzung eines Liganden-stabilisierten Chlorosilylens oder eines Disilylens mit weißem Phosphor^[101] und zum anderen durch die Reaktion eines Liganden-

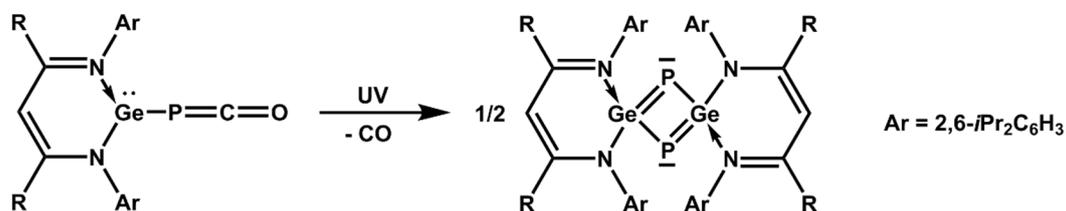
Einleitung

stabilisierten Bis(trimethylsilyl)phosphinosilylen mit Dichlortriphenylphosphoran^[102], zu der gleichen Verbindung. Als intermediäre Spezies formulierten die Autoren ein Phosphasilylen, das im Sinne einer [2+2]-Cycloaddition zum Produkt dimerisiert.



Schema 1.6: Syntheserouten zur Herstellung eines $1\lambda^3,3\lambda^3$ -Disiladiphosphets ausgehend von einem Chlorosilylen^[128] (links), einem Disilylen^[129] (mittig) oder ausgehend von einem Bis(trimethylsilyl)phosphinosilylen (rechts).^[101-102]

Erst kürzlich ist es den Forschungsgruppen Y. Zhao *et al.*^[100] sowie M. Driess *et al.*^[130] gelungen, erstmals $1\lambda^3,3\lambda^3$ -Digermadiphosphete, schwere Homologen des Cyclobutadiens und Disiladiphosphets, erfolgreich zu synthetisieren und zu charakterisieren (siehe Schema 1.7). Durch Einwirken von UV-Licht auf ein Liganden-stabilisiertes Phosphaketonylgermylen und Abspaltung von Kohlenstoffmonoxid konnten die Autoren das $1\lambda^3,3\lambda^3$ -Digermadiphosphet generieren und postulierten als intermediäre Spezies ein Phosphagermylen, das zum Produkt dimerisiert.



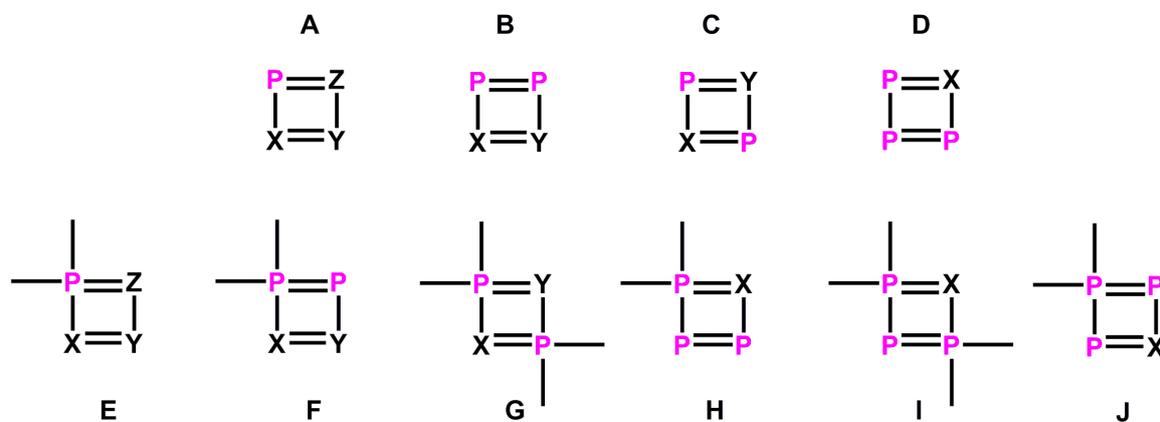
Schema 1.7: Synthese von $1\lambda^3,3\lambda^3$ -Digermadiphospheten ($R = \text{H}$, $t\text{Bu}$ ^[130]; $R = \text{Me}$ ^[100]) ausgehend von einem Phosphaketonylgermylen und Bestrahlung mit UV-Licht.^[100, 130]

Viergliedrige Vier- π -Elektronen-Heterocyclen mit mindestens einem λ^5 -Phosphoratom, das folglich für das π -System keine p-Orbitale zu Verfügung stellen kann, weisen gegenüber den λ^3 -Phospheten eine höhere Stabilität auf und werden als nicht antiaromatische Verbindungen klassifiziert.^[104, 131] Den nicht antiaromatischen Charakter der λ^5 -Phosphete führte G. Bertrand in einem Übersichtsartikel auf das Vorliegen einer unterbrochenen, cyclischen π -

Einleitung

Delokalisation zurück.^[104] Mit dem Einbau von mindestens einem λ^5 -Phosphoratom in den viergliedrigen Heterocyclus konnten bis zum jetzigen Zeitpunkt bereits einige stabile Mono-^[132-138], Di-^[28, 98, 139-155], Tri-^[28, 156-160] (siehe Schema 1.8) und Tetraphosphete^[17, 22-23, 27-28] (siehe Kapitel 1.3.2) sowie Phosphete mit höheren Homologen der 15. Gruppe^[28, 157] isoliert und vollständig charakterisiert werden. Als ein Highlight-Projekt, das zur Entstehung der Arbeiten im Bereich der viergliedrigen Vier- π -Elektronen- λ^5 -Phosphorheterocyclus maßgeblich beigetragen hat, ist sicherlich die erfolgreiche Synthese eines Cyclodiphosphazens ($1\lambda^5,3\lambda^5$ -Diphosphet) und vollständige Strukturaufklärung mittels Einkristallstrukturanalyse zu nennen, die im Jahre 1984 G. Bertrand *et al.* gelungen ist.^[144, 161-164] Die Autoren konnten mit ihren Forschungsergebnissen die Hypothese widerlegen, dass Cyclodiphosphazene als Konsequenz von Winkelverengung und Ringspannung nicht existent seien.^[165] Als zentrales Strukturmotiv im Festkörper, das auf weitere $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Diphosphete übertragen werden kann, wurde ein planarer P_2N_2 -Vierring ausgemacht, der keine für ein Phosphacyclobutadien zu erwartende Bindungslängenalternanz aufweist und entlang der Achse der Stickstoffatome rautenförmig verzerrt ist.

Die vereinfachte Phosphacyclobutadien-Darstellung (siehe Schema 1.8) soll zur allgemeinen Veranschaulichung der Substanzvielfalt im Bereich der Mono-, Di- und Triphosphete dienen.



Schema 1.8: Literaturbekanntes Phosphete in schematischer, vereinfachter Phosphacyclobutadien-Darstellung. **A:** $1\lambda^3$ -Phosphet^[101, 110, 112-113] ($X = Y = Z = CR$; $X = Z = SiR$, $Y = CR$); **B:** $1\lambda^3,2\lambda^3$ -Diphosphet^[114-118] ($X = Y = CR$); **C:** $1\lambda^3,3\lambda^3$ -Diphosphet^[99-102, 115, 119-126] ($X = Y = CR$; $X = Y = SiR$; $X = Y = GeR$); **D:** $1\lambda^3,2\lambda^3,3\lambda^3$ -Triphosphet^[159] ($X = CR$); **E:** $1\lambda^5$ -Phosphet^[132-138] ($X = Y = CR$, $Z = N$; $X = Z = N$, $Y = CR$); **F:** $1\lambda^3,2\lambda^5$ -Diphosphet^[139] ($X = Y = CR$); **G:** $1\lambda^3,3\lambda^5$ -Diphosphet^[28, 98, 140-155] ($X = Y = CR$; $X = Y = N$; $X = Y = As$); **H:** $1\lambda^3,2\lambda^3,3\lambda^5$ -Triphosphet^[158] ($X = CR$); **I:** $1\lambda^5,2\lambda^3,3\lambda^5$ -Triphosphet^[28, 98, 156-157] ($X = CR$; $X = As$). **J:** $1\lambda^3,2\lambda^5,3\lambda^3$ -Triphosphet^[160] ($X = CR$). Bei **A, C** (Ausnahme: $X = Y = SiR$; $X = Y = GeR$) und **H** handelt es sich um Übergangsmetallkomplexe.

Einleitung

1.3.2 Gemischtvalente Tetrphosphete

Ein Austausch aller vier CH-Fragmente im Cyclobutadien durch Phosphoratome, die jeweils isolobal und isoelektronisch zu einem CH-Fragment sind, ermöglicht formal gesehen den Zugang zur Substanzklasse der Tetrphosphacyclobutadiene beziehungsweise zur Klasse der λ^3 -Tetrphosphete.

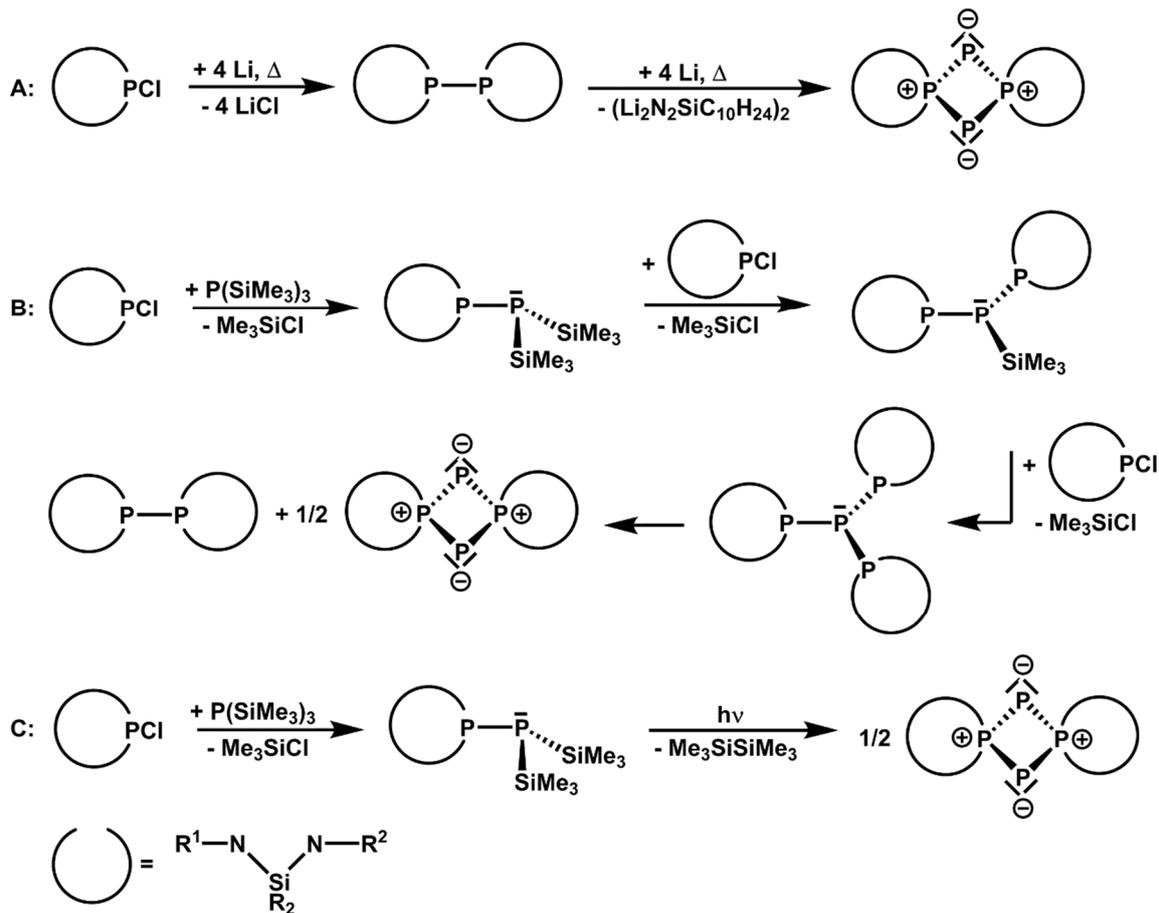
Den ersten cyclo-P₄-Komplex, [Cp*(CO)₂Nb(η^4 -P₄)], beschrieben im Jahre 1989 O. J. Scherer *et al.* und generierten diesen durch die Umsetzung von einem Niobcarbonylkomplex mit weißem Phosphor unter photolytischen Bedingungen.^[166] In den darauffolgenden Jahren konnten sowohl auf diesem Wege als auch durch eine thermisch induzierte Decarbonylierung von einem Carbonylkomplex eine Reihe von Übergangsmetall-cyclo-P₄-Komplexen dargestellt, charakterisiert und einkristallstrukturanalytisch untersucht werden (M = Cr^[167-168], W^[167, 169], Ta^[170], Rh^[171-172], Co^[173-174], V^[175], Fe^[176]).^[177] Auch wenn diese Komplexe in der Literatur als Tetrphosphacyclobutadien-Komplexe bezeichnet worden sind, handelt es sich streng genommen um das Tetrphosphacyclobutadienyl-Dianion, cyclo-P₄²⁻, das durch Reduktion von weißem Phosphor erhalten und in der Ligandensphäre eines Übergangsmetallions mittels Strukturuntersuchung am Einkristall nachgewiesen worden ist. Im Festkörper dieser Verbindungen liegen annähernd quadratisch-planare P₄-Ringe mit P–P-Bindungslängen zwischen 2,13 Å und 2,17 Å vor. Erst im Jahre 2015 ist es S. Yao *et al.* gelungen zwei Co(I)-Komplexe zu isolieren, die in die Literatur als die ersten Beispiele für neutrale cyclo-P₄-Liganden enthaltende Komplexe eingegangen sind.^[178] Im Festkörper konnten planare P₄-Ringe mit einer für Tetrphosphacyclobutadiene zu erwartenden Bindungslängenalternanz ausgemacht werden ($d_{\text{lang}}(\text{P}-\text{P}) = 2,289 \text{ \AA}$ und $d_{\text{kurz}}(\text{P}-\text{P}) = 2,130 \text{ \AA}$; $d_{\text{lang}}(\text{P}-\text{P}) = 2,298 \text{ \AA}$ und $d_{\text{kurz}}(\text{P}-\text{P}) = 2,124 \text{ \AA}$).

Die Isolierung und Strukturaufklärung des ersten gemischtvalenten $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetrphosphets sowie weiterführende Untersuchungen zur Syntheseoptimierung, zum Reaktionsverhalten und zur Klärung der Bindungsverhältnisse mittels quantenchemischer Rechnungen sowie einer experimentellen Elektronendichtebestimmung, lassen sich auf Forschungsergebnisse zurückführen, die im Arbeitskreis W. Frank in den letzten zwanzig Jahren gewonnen werden konnten.^[17, 21-23, 27-29, 179-182]

Inzwischen sind in der Literatur im Allgemeinen drei verschiedene Syntheserouten (**A**, **B** und **C**; siehe Schema 1.9) beschrieben worden, die zur Herstellung eines $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetrphosphets prinzipiell geeignet sind.^[17, 22-23, 27-29] Eine Schlüsselrolle nehmen hierbei 2-chlor-substituierte Diazaphosphasiletidine ein, die als geeignete Ausgangsverbindungen für den Aufbau eines zentralen, ungesättigten P₄-Ringes eingesetzt werden können. Die aus dem Jahre 1996 stammende Synthesemethode **A** basiert auf einer reduktiven Umsetzung des

Einleitung

Diazaphosphasiletidins mit Lithium, wobei zunächst ein Tetrakis(amino)diphosphan und durch weitere Reduktion das Tetraphosphet unter Abspaltung eines Lithiumamids mit einer Ausbeute von 18 % gebildet worden ist.^[22-23]

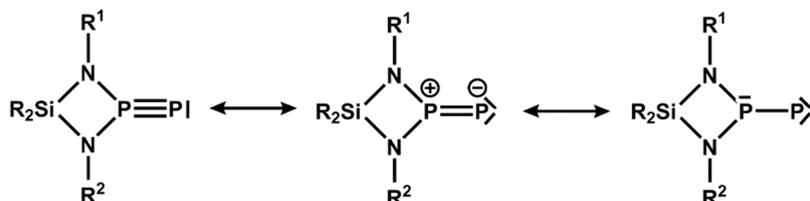


Schema 1.9: Syntheserouten **A-C** zur Herstellung von gemischtvalenten Tetraphospheten. (R = Me, R¹ = R² = *t*Bu; nach Syntheseroute **A** und **B**; R = Me, R¹ = R² = *t*Pe; R = Me, R¹ = R² = *t*Pe; R = Me, R¹ = *t*Bu, R² = *t*Pe; R = Ph, R¹ = R² = *t*Bu; R = Me, R¹ = R² = *t*Pe; nach Synthesevorschrift **C**).^[17, 22-23, 27-28]

Vier Jahre später konnte T. Hoffmann im Rahmen seiner Dissertation die Zielverbindung durch Umsetzung des Diazaphosphasiletidins mit Tris(trimethylsilyl)phosphan im Verhältnis 3:1 neben dem Tetrakis(amino)diphosphan erhalten und eine Ausbeute von 75 % erzielen (Synthesemethode **B**, siehe Schema 1.9).^[28] ³¹P-NMR-spektroskopisch konnte gezeigt werden, dass zunächst ein unsymmetrisches Diphosphan gebildet wird, welches über ein Triphosphan zu einem Isotetraphosphan reagiert und dass dieses anschließend zu den beiden Produkten zerfällt. Im Jahre 2015 konnte im gleichen Arbeitskreis die Synthese dahingehend optimiert werden, dass quantitativ nur das Tetraphosphet gebildet wird (Synthesemethode **C**, siehe Schema 1.9).^[17, 27] T. Hoffmann erkannte bereits damals, dass auch eine 1:1 Umsetzung der Reaktanden zum gewünschten Produkt führt und dass hierbei im ersten Schritt nahezu ausschließlich das unsymmetrische Diphosphan gebildet wird.^[28] Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurde kürzlich Synthesemethode **C** entwickelt und nach Bestrahlung des unsymmetrischen Diphosphans mit einer 150 W Reflektorglühlampe und der Licht-induzierten

Einleitung

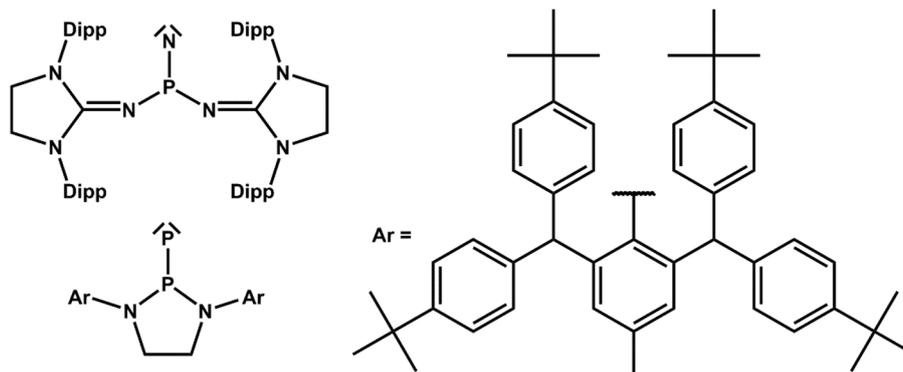
Abspaltung von Hexamethyldisilan das Tetraphosphet generiert.^[17, 27] Mit der zuletzt veröffentlichten Methode konnte zudem ein synthetischer Zugang zu weiteren dispirocyclischen $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphospheten gewährt werden. W. Frank *et. al.* postulierten als intermediäre Spezies ein Phosphidophosphoran (siehe Schema 1.10), das über eine Kopf-Schwanz-Dimerisierung zum Tetraphosphet reagiert.^[17, 22-23, 27-28] Dieses Monomer kann formal auch als Phosphoniumphosphenid oder Phosphinophosphiniden betrachtet werden.



Schema 1.10: Bei der Tetraphosphetbildung als Intermediat formuliertes Phosphidophosphoran (links), Phosphoniumphosphenid (mittig) und Phosphinophosphiniden (rechts). (R = Me, $R^1 = R^2 = tBu$ ^[22-23]; R = Me, $R^1 = R^2 = tPe$; R = Me, $R^1 = tBu$, $R^2 = tPe$; R = Ph, $R^1 = R^2 = tBu$; R = Me, $R^1 = R^2 = tPe$ ^[17, 27]).

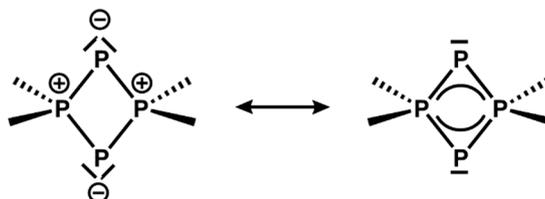
Nachdem G. Bertrand *et. al.* im Jahre 2012 die Existenz des langgesuchten, bereits 1984 als intermediäre Spezies formulierten Phosphinonitrens^[144, 161, 183-184] sowohl spektroskopisch als auch kristallstrukturanalytisch nachweisen konnten, konnte G. Bertrand in Zusammenarbeit mit weiteren Wissenschaftlern im Jahre 2016 auch die Existenz des isovalenzelektronischen Phosphinophosphinidens^[185-187] in freier Form spektroskopisch bestätigen (siehe Schema 1.11). Dieser großen Herausforderung hatten sich bereits einige Forschungsgruppen in der Vergangenheit gestellt und konnten diese Spezies durch Abfangreaktionen^[188-190] oder durch Komplexierung^[191-194] mit Übergangsmetallfragmenten nachweisen oder führten quantenchemische Rechnungen^[195-196] zu dieser Spezies durch. Eine kristallstrukturanalytische Charakterisierung eines freien Phosphinophosphinidens stellt immer noch eine große Herausforderung dar. Aufbauend auf quantenchemischen Rechnungen zur Stabilisierung des Phosphinonitrens^[197] beziehungsweise Phosphinophosphinidens^[196], die in β -Position zum terminalen Stickstoff- beziehungsweise Phosphoratom den Einbau von Amino-Funktionalitäten vorhersagten, wurden zum einen ein Phosphorazid mit sterisch anspruchsvollen Imidazolidin-2-iminato-Resten^[183, 198] und zum anderen ein sterisch anspruchsvolles Diazaphospholidin-Phosphaketen^[199-200] als Precursoren synthetisiert. Erstaunlicherweise sind sowohl das Phosphinonitren als auch das -phosphiniden bei Raumtemperatur in fester Form über mehrere Tage stabil und lagerungsfähig.^[183, 186] Die großen Kopplungskonstanten einerseits ($^1J(P,^{15}N) = 144$ Hz im Phosphinonitren^[183] und $^1J(P,P) = 884$ Hz im Phosphinophosphiniden^[186]) und die für das Phosphinonitren kristallstrukturanalytisch beziehungsweise für das Phosphinophosphiniden quantenchemisch ermittelten Bindungslängen ($d(P-N) = 1,457$ Å^[183] und $d(P-P) = 1,917$ Å^[186]) andererseits, zeigen eindeutig den Mehrfachbindungscharakter dieser Bindungen.

Einleitung



Schema 1.11: Isoliertes Phosphinonitren^[183] (links oben) und Phosphinophosphiniden^[186] (links unten).

Mit der Kristallstrukturbestimmung des eingangs erwähnten, gemischtvalenten $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphosphets konnte gezeigt werden, dass die Bezeichnung „Phosphacyclobutadien“, genau wie bei λ^5 -Diazadiphospheten und λ^5 -Diphospheten (siehe Kapitel 1.3.1), nicht die tatsächliche Bindungssituation im zentralen, planaren P_4 -Ring widerspiegelt.^[22-23] Dieser zentrale Baustein ist gekennzeichnet durch P–P-Bindungslängen ($d_{\text{gemittelt}}(\text{P–P}) = 2,141 \text{ \AA}$), die von der Größenordnung her zwischen der entsprechenden Einfach- und Doppelbindung liegen und keine zu erwartende Bindungslängenalternanz offenbaren. Mit Bindungswinkeln von $79,4^\circ$ ($R_2P\text{--}P\text{--}PR_2$) und $100,6^\circ$ ($P\text{--}PR_2\text{--}P$) zeigt der zentrale Vierring darüber hinaus eine rautenförmige Verzerrung entlang der λ^3 -Phosphoratome. Zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse im P_4 -Ring sind daher die Formulierungen als Bis(ylid) oder als System mit delokalisierten Doppelbindungen herangezogen worden (siehe Schema 1.12).

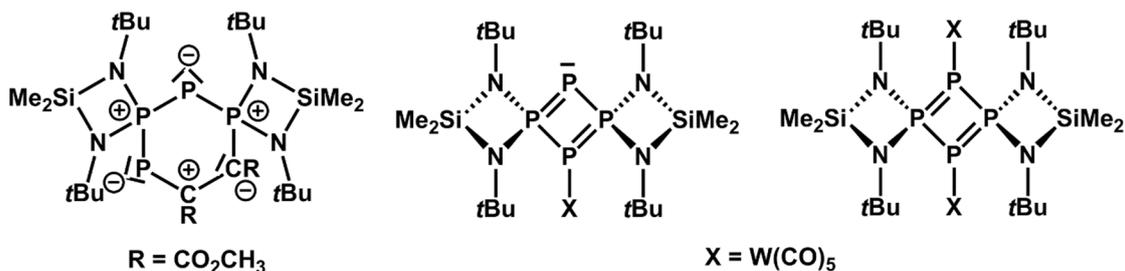


Schema 1.12: Bindungsverhältnisse im gemischtvalenten Tetraphosphet: zentraler P_4 -Baustein formuliert als bis(ylidisches) System (links) oder als System mit delokalisierten Doppelbindungen (rechts).

Um weitergehendere Aussagen über die vorliegenden Bindungsverhältnisse treffen zu können, sind einerseits quantenchemische Berechnungen an Modellverbindungen vorgenommen und andererseits das Reaktions- beziehungsweise Komplexierungsverhalten als Diskussionsgrundlage gewählt worden.^[21, 28, 181] Eine Betrachtung der π -Molekülorbitale zeigte hierbei, dass in einem spirocyclischen System insgesamt größere π -Bindungsanteile als in einem nicht spirocyclischen System vorliegen.^[181] Die Ergebnisse der Elektronenlokalisierungsfunktionen dagegen sprachen eher für das Vorliegen der bis(ylidischen) Form. Durch Berechnung der Bindungsordnungen konnte zusätzlich eine Quantifizierung der Ergebnisse vorgenommen werden, die mit 30 % für ein bis(ylidisches) und mit 70 % für ein delocalisiertes π -System sprach. Aus dem Reaktionsverhalten gegenüber einem elektronenarmen Alkin und

Einleitung

den Resultaten der NMR-spektroskopischen und kristallstrukturanalytischen Untersuchungen konnte zumindest ein bis(ylidischer) Charakter für den entstandenen, zentralen Sechsring ausgemacht werden (siehe Schema 1.13).^[28] Die η^1 -Koordination der λ^3 -Phosphoratome an Wolframpentacarbonylfragmente und die aus der Festkörperstruktur abgeleitete trigonal planare Umgebung der koordinierenden Phosphoratome stützten in diesem Fall eher die Beschreibung der Bindungsverhältnisse im P_4 -Ring als ein System mit delokalisierten π -Bindungen (siehe Schema 1.13).^[21]



Schema 1.13: Reaktionsprodukte aus Umsetzungen des gemischtvalenten Tetraphosphits mit einem elektronenarmen Alkin^[28] (links) und mit $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$ im Verhältnis 1:1 (mittig) und 1:2 (rechts)^[21].

Da all diese Befunde^[21, 28, 181] zusammen keine endgültige Aufklärung der Bindungsverhältnisse im P_4 -Ring zuließen, ist zur Klärung dieser Frage eine Kombination aus experimenteller und theoretischer Elektronendichtebestimmung^[17, 27, 179-180] herangezogen worden (siehe Abbildung 1.4).

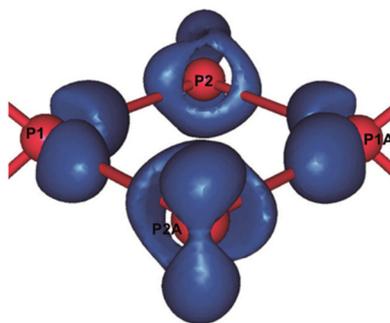


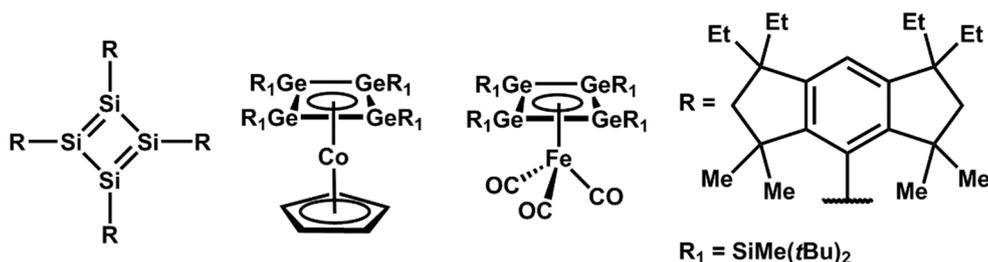
Abbildung 1.4: Iso-Oberflächen-Darstellung der statischen Deformationsdichte im zentralen P_4 -Baustein des gemischtvalenten Tetraphosphits [$0,17 \text{ e}\text{\AA}^3$]; (Abbildung der Literatur entnommen).^[27]

Demnach ist der P_4 -Ring gekennzeichnet durch polare P–P σ -Bindungen, die in Kombination mit exocyclischen und endocyclischen Bindungsanteilen auftreten. Erstere können dabei als Bindungsbeiträge der freien Elektronenpaare der bis(ylidischen) Grenzstruktur und letztere als Bindungsbeiträge, die an eine nicht-klassische Drei-Zentren Rückbindung^[201-202] (das σ^2 -Phosphoratom wird gleichzeitig mit den beiden σ^4 -Phosphoratomen verbunden) erinnern, verstanden werden. Da diese speziellen Bindungsverhältnisse mit den gängigen Strukturmodellen nicht wiedergegeben werden können, schlugen die Autoren neben der

Einleitung

bis(ylidischen) Formulierung die Hinzuziehung der mesomeren Grenzstruktur mit delokalisierten Doppelbindungen vor (siehe Schema 1.12).^[17, 27]

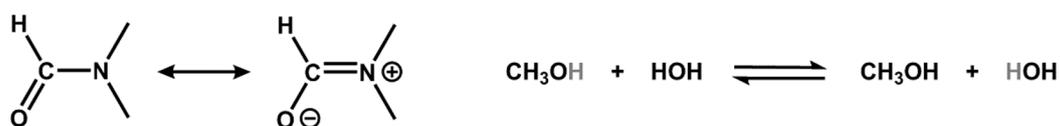
Cyclobutadien-Derivate, insbesondere Derivate mit homonuklearen Element-Element-Bindungen, worunter das gemischtvalente $1\lambda^5, 3\lambda^5$ -Tetraphosphet fällt, sind nach aktuellem Kenntnisstand selten beziehungsweise auf wenige Beispiele beschränkt. Die jüngsten Entwicklungen auf diesem Themengebiet, beispielsweise die Isolierung und Charakterisierung von Tetrasilacylobutadienen^[198] und Übergangsmetall-stabilisierten Tetragermacyclobutadienen^[203] (siehe Schema 1.14) zeigen aber, dass in der Zukunft mit Sicherheit weitere Beispiele mit anderen Elementen des Periodensystems folgen werden.



Schema 1.14: Isoliertes Tetrasilacyclobutadien^[198] und zwei Tetragermacyclobutadien-Übergangsmetallkomplexe^[203].

1.4 Dynamische NMR-Spektroskopie (DNMR)

Neben der Strukturaufklärung lassen sich mit der NMR-Spektroskopie dynamische Austauschprozesse, intra- oder intermolekularer Art, mithilfe kombinierter temperatur- und konzentrationsabhängiger Messungen untersuchen und können verantwortlich dafür sein, dass Kerne trotz ihrer chemischen Inäquivalenz lediglich ein Signal erzeugen. Als beliebtes Beispiel für einen intramolekularen Austauschprozess wird das Dimethylformamid-Molekül herangezogen, dessen Methylgruppen bei Raumtemperatur im ^1H -NMR-Spektrum zwei verschiedene Signale und bei höheren Temperaturen ein Signal liefern.^[204-206] Die Temperatur, ab der sich die ursprünglichen Signale nicht mehr NMR-spektroskopisch voneinander unterscheiden lassen, entspricht der sogenannten Koaleszenztemperatur T_c . Als Ursache für das im Dimethylformamid-Molekül unterhalb von T_c beobachtete Phänomen wird die eingeschränkte Rotation um die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung, die einen partiellen Doppelbindungscharakter zeigt (siehe Schema 1.15), genannt.



Schema 1.15: Mesomere Grenzstrukturen von Dimethylformamid (links) und Protonenaustauschreaktion zwischen Methanol und Wasser (rechts).

Einleitung

In Lösungen von Aminen, Carbonsäuren und Alkoholen können dagegen intermolekulare Austauschreaktionen auftreten, so werden beispielsweise im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Methanol mit einem geringen Wassergehalt ($< 5\%$) und bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ zwei verschiedene Signale für die OH-Protonen erhalten, wohingegen bei höheren Wasserkonzentrationen lediglich ein Signal erzeugt wird, bedingt durch einen auf der NMR-Zeitskala nicht aufgelösten, intermolekularen Protonenaustausch zwischen Wasser- und Methanolköpfen (siehe Schema 1.15).^[205, 207] Neben der Art des Austauschprozesses können unter bestimmten Voraussetzungen, wie beispielsweise einer reversiblen Umwandlung und einer Kinetik 1. Ordnung, auch temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstanten k und Aktivierungsparameter mittels DNMR-spektroskopischer Untersuchungen bestimmt werden. Nach der Aufnahme von NMR-Spektren von Lösungen unterschiedlicher Substanzkonzentrationen sowohl oberhalb und unterhalb, als auch im Bereich von T_c , können anhand von chemischen Verschiebungen, Kopplungskonstanten und Linienbreiten Spektrensimulationen unter Variation von k vorgenommen werden, bis eine Übereinstimmung zwischen den einzelnen experimentellen und simulierten Spektren erreicht wird. Hierbei gibt k die Verweildauer der Kerne in einer bestimmten Umgebung τ_1 an und die Geschwindigkeitskonstante im Koaleszenzbereich k_c kann mittels der Signaldifferenz $\Delta\nu$ in Hz, die anhand möglichst scharf aufgelöster Signale ermittelt wird, näherungsweise bestimmt werden.^[205]

$$k = \frac{1}{\tau_1} [\text{s}^{-1}] \quad \text{und} \quad k_c = 2,22 * \Delta\nu [\text{s}^{-1}]$$

Mithilfe der Eyring-Gleichung kann zunächst die Freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger

$$\Delta G^\ddagger = 19,14 T_c \left(10,32 + \log \frac{T_c}{\Delta\nu} \right) \left[\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right] \quad \text{bzw.} \quad \Delta G^\ddagger = R * T_c \left(22,96 + \ln \frac{T_c}{\Delta\nu} \right) \left[\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right]$$

und über deren linearisierte Form die Entropieänderung ΔS^\ddagger (Ordinatenabschnitt) und die Enthalpieänderung ΔH^\ddagger (Steigung), durch Auftragung von $\ln(k/T)$ gegen $(1/T)$, bestimmt werden.

$$\ln \left(\frac{k}{T} \right) = 23,76 - \left(\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \right) * \frac{1}{T} + \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right)$$

Durch Auftragen von $\ln(k)$ gegen $(1/T)$ können der Frequenzfaktor A (Ordinatenabschnitt) und die Aktivierungsenergie E_A (Steigung) mithilfe der Arrhenius-Gleichung ermittelt werden.

$$\ln k = - \frac{E_A}{RT} + \ln A$$

Eine analoge Abschätzung von Aktivierungsparametern kann auch für binäre Austauschreaktionen, bei denen Signalaufspaltungen in Multipletts durch Spinkopplungen erster Ordnung beobachtet werden, vorgenommen werden.^[208]

2 Aufgabenstellung

Festkörperstrukturen der Diazasilaelementetidine $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{ECl}$ mit $\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$ und Bi und dem gemeinsamen Bis(*tert*-butylamino)dimethylsilyl-Baustein sind seit längerem literaturbekannt^[79, 209], wobei eine röntgenographische Charakterisierung des entsprechenden Diazasilaelementetidins mit Phosphor als Ringkomponente noch aussteht. Um übergreifende Betrachtungen innerhalb dieser homologen Reihe anstellen zu können und die genannte Reihe zu vervollständigen, soll daher der Fokus zunächst auf die Kristallisation des Phosphorderivates gerichtet werden. Darüber hinaus gilt es im Rahmen dieser Arbeit weiterführende Untersuchungen zum Reaktionsverhalten ausgewählter Chlorphosphane (siehe Abbildung 2.1) gegenüber den dreiwertigen Chloriden des Bors, Aluminiums und Galliums durchzuführen, die Reaktionsprodukte umfassend zu charakterisieren und untereinander zu vergleichen. Hierbei soll insbesondere eine Variation des aus einer Silylgruppe oder Ethylenbeziehungsweise Propylenkette bestehenden Rückgrates, bei gleichbleibender Bis(*tert*-Butylamino)phosphanyl-Einheit ($((t\text{Bu})\text{NPN}(t\text{Bu}))$), einen tiefergehenden Einblick in eventuell vorhandene Reaktivitätsunterschiede ermöglichen.

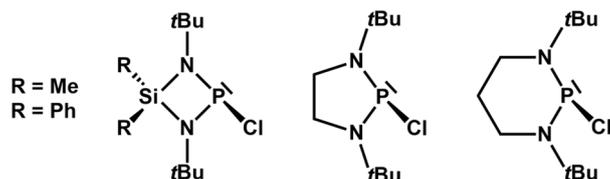


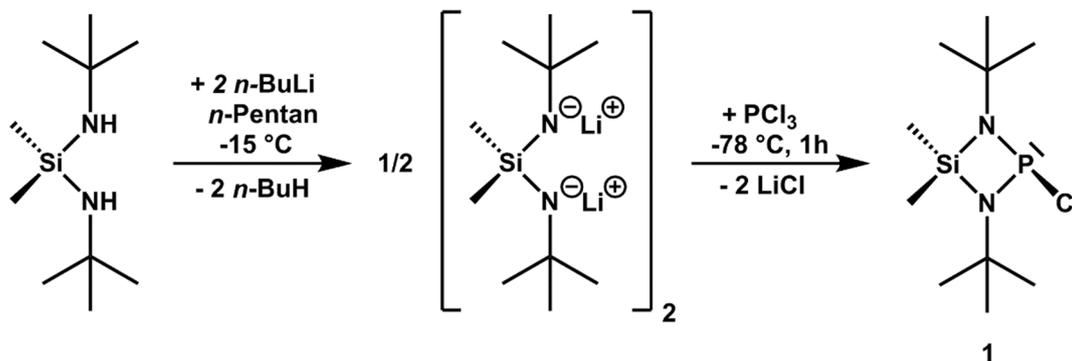
Abbildung 2.1: Viergliedrige Diazaphosphasiletidine^[11-13, 16] (links), fünfgliedriges Diazaphospholidin^[210] (mittig) sowie sechsgliedriges Diazaphosphorinan^[50, 52] (rechts).

Ein weiteres Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt auf Untersuchungen zur Reaktivität der in der Einleitung erwähnten, gemischtvalenten $1\lambda^5, 3\lambda^5$ -Tetraphosphete (Kapitel 1.3.2) gegenüber den Lewis-Säuren BCl_3 und GaCl_3 sowie einer umfassenden Charakterisierung der Reaktionsprodukte. Während die Synthese dieser viergliedrigen, ungesättigten Phosphorheterocyclen weitestgehend erforscht ist, ist über ihre Reaktivität vergleichsweise wenig bekannt (Kapitel 1.3.2). Insbesondere Ergebnisse röntgenographischer Untersuchungen einerseits sowie NMR-spektroskopische Charakterisierungen andererseits sollen, bei einer Gegenüberstellung mit Daten des unkomplexierten Tetraphosphets, eine systematische Betrachtung hinsichtlich der Unterschiede in den Bindungsverhältnissen sowie den ^{31}P -NMR-Resonanzen ermöglichen.

3 Eigene Ergebnisse

3.1 Herstellung, Eigenschaften und Festkörperstruktur von 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2λ³,4-diazaphosphasiletidin (1)

Die Verbindung 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2λ³,4-diazaphosphasiletidin (1), wurde vor über 30 Jahren erstmals in der Literatur erwähnt und kann ausgehend von lithiierten Aminofluorsilanen, zweifach lithiierten Bis(amino)silanen oder Diazasilaplumbetidinen und Phosphortrichlorid hergestellt werden, wobei der Aggregatzustand der Substanz bei Raumtemperatur als fest, mit einer Schmelztemperatur zwischen 34 °C und 36 °C, oder flüssig beschrieben worden ist.^[11-13] In Anlehnung an die im Jahre 1982 von O. J. Scherer *et al.* publizierte Synthesevorschrift^[11] wird im Rahmen dieser Arbeit **1** durch Umsetzung äquimolarer Mengen zweifach lithiierten *N,N'*-Di-*tert*-butyl-*Si,Si*-dimethylsilandiamins und Phosphortrichlorid in *n*-Pentan bei -78 °C synthetisiert (siehe Schema 3.1).



Schema 3.1: Synthese von **1** durch zweifache Metallierung des Bis(amino)silans mit *n*-Butyllithium und Ringschlussreaktion mit Phosphortrichlorid.

Zur Reinigung des braunen, öligen Rohproduktes wird dieses im statischen Vakuum (etwa 3×10^{-3} mbar und 65 °C) in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kolben einkondensiert, wodurch das Produkt als farbloser, kristalliner Feststoff anfällt, der auch nach über einjähriger Lagerung bei Raumtemperatur unter Schutzgas weder schmilzt noch Farbänderungen zeigt. Bei Kontakt mit Wasser wird **1** dagegen sowohl in flüssiger als auch fester Form rasch unter starker Wärme- und Gasentwicklung zersetzt. Mehr als 35 Jahre nach Veröffentlichung von **1** in der Literatur^[11] und 29 Jahre nach Publikation der Festkörperstrukturen der schweren Diazasilaelementetidine Me₂Si(*Nt*Bu)₂EiCl mit Ei = As, Sb und Bi^[79, 209], kann nun die Festkörperstruktur des Phosphorderivates **1** mit gleichem Substitutionsmuster vollständig

Eigene Ergebnisse

aufgeklärt werden. **1** löst sich im Allgemeinen hervorragend in Solventien wie beispielsweise Acetonitril, Chloroform, THF, Diethylether oder auch in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Vermutlich wurde eine erfolgreiche Kristallzucht einerseits durch die gute Löslichkeit von **1** in den gängigen Lösungsmitteln und andererseits durch den niedrigen Schmelzpunkt, der durch synthesebedingte Verunreinigungen verringert wird und folglich dazu führt, dass **1** bei Raumtemperatur in flüssiger Form erhalten wird, erschwert.

Nach jetzigem Kenntnisstand konnten bisher, unter Vernachlässigung des Wolframpentacarbonyladduktes $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{P}(\text{W}(\text{CO})_5)\text{Cl}^{[21]}$ (**I**), lediglich von zwei 2-chlor-substituierten Diazaphosphasiletidinen^[5, 17, 20] die Festkörperstrukturen erfolgreich aufgeklärt werden (siehe Kapitel 1.1.1). Neben der Tatsache, dass mit der Strukturbestimmung von **1** die Anzahl an röntgenstrukturanalytisch charakterisierten 2-chlor-substituierten Diazaphosphasiletidinen erweitert wird, weist die Festkörperstruktur von **1** darüber hinaus die Besonderheit auf, dass diese von einem symmetrisch *N,N'*-substituierten 2-chlor-Diazaphosphasiletidin stammt und dabei keine Mischkristallbildung beobachtet wird (vgl. Lit.^[17, 20]).

1 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterparametern $a = 9,0853(4)$ Å, $b = 14,2928(6)$ Å, $c = 12,1729(5)$ Å und $\beta = 107,608(3)^\circ$ in Form farbloser Nadeln. Einzelheiten zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung sind in Kapitel 4.5.1 zu finden. Wie in Abbildung 3.1 gezeigt, beinhaltet die gewählte asymmetrische Einheit der Verbindung im Festkörper einen SiN_2P -Vierring als zentrales Strukturelement, der mit einem Diederwinkel $\angle\text{Si1-N1-N2-P1}$ von $173,95(11)^\circ$ nahezu planar ist. Der molekulare Baustein besitzt im Festkörper annähernd C_s -Symmetrie.

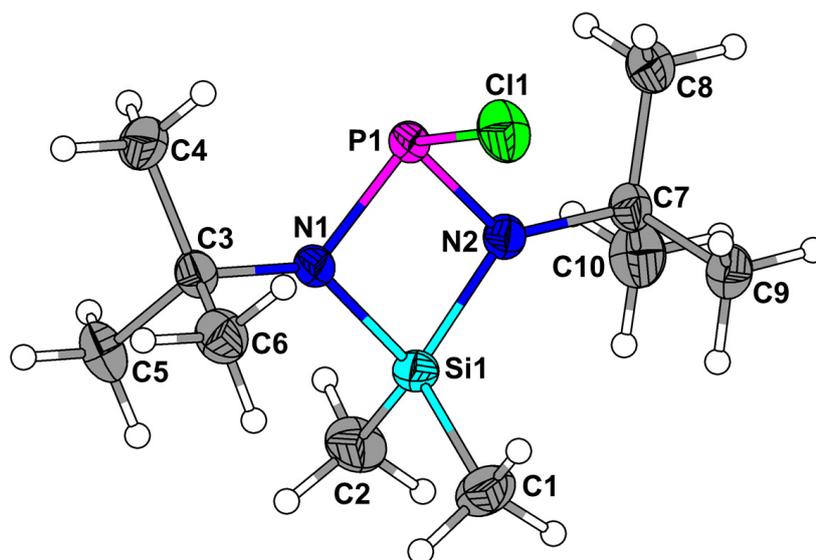


Abbildung 3.1: Molekularer Baustein im Festkörper von **1**. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %.

Eigene Ergebnisse

Ausgewählte Atomabstände und Winkel aus der Festkörperstruktur von **1** sowie die der quantenchemisch kalkulierten Molekülstruktur **1_{calc.}** lassen sich der Tabelle 3.1 entnehmen. Für Letztere sind die Strukturparameter mittels Dichte-Funktional-Theorie-Rechnungen^[211] (DFT-Rechnungen) unter Verwendung der ω B97XD-Methode^[212] und dem 6-311G(2d,p)-Basissatz^[213-215] bestimmt worden, die nach verschiedenen Testrechnungen zu der besten Übereinstimmung zwischen den experimentell und den theoretischen bestimmten Daten geführt haben.

Tabelle 3.1: Vergleich ausgewählter Atomabstände [Å] und Winkel [°] im Festkörper der Verbindung **1** mit denen der quantenchemisch berechneten Molekülstruktur **1_{calc.}** [ω B97XD^[212]/6-311G(2d,p)^[213-215]], (NImag = 0).

	1	1_{calc.}		1	1_{calc.}
P1–C11	2,2498(6)	2,2173	C1–Si1–N1	115,52(8)	115,93
P1–N1	1,6809(13)	1,6895	C2–Si1–N1	115,79(9)	114,85
P1–N2	1,6821(14)	1,6895	C1–Si1–N2	116,17(9)	115,93
Si1–N1	1,7454(14)	1,7443	C2–Si1–N2	114,99(9)	114,85
Si1–N2	1,7493(14)	1,7443	C1–Si1–C2	109,89(10)	110,29
Si1–C1	1,853(2)	1,8605	Si1…P1–C11	105,00(2)	105,14
Si1–C2	1,856(2)	1,8614	C11–P1… C11'	112,39(2)	-
N1–C3	1,472(2)	1,464	P1–C11… P1'	67,61(2)	-
N2–C7	1,474(2)	1,464	C3–N1–P1	127,60(11)	128,37
P1…C11'	4,6796(7)	-	C3–N1–Si1	136,24(11)	135,37
P1…Si1	2,5384(6)	2,5396	P1–N1–Si1	95,45(7)	95,38
N1…N2	2,300(2)	2,307	P1–N2–Si1	95,55(7)	95,38
N1–P1–C11	103,21(5)	103,28	C7–N2–P1	127,72(11)	128,37
N2–P1–C11	102,99(5)	103,28	C7–N2–Si1	135,94(11)	135,37
N1–P1–N2	86,32(7)	86,10	∠Si1–N1–N2–P1	174,00(10)	173,82
N2–Si1–N1	82,33(6)	82,78			

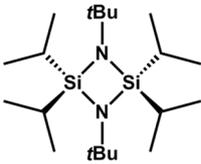
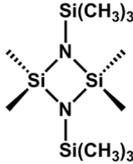
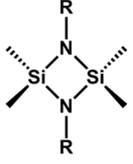
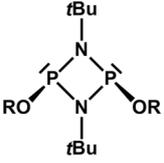
Symmetriecodierung: ' -x+1, -y, -z+2.

Mit einer Innenwinkelsumme von 359,3° am N1-Atom und 359,2° am N2-Atom ergeben sich für beide Stickstoffatome im Ring trigonal planare Koordinationsfiguren, wohingegen das sp³-hybridisierte Siliciumatom verzerrt tetraedrisch und das dreifach koordinierte Phosphoratom, unter Berücksichtigung des einsamen Elektronenpaares im Sinne des VSEPR-Modells^[216-218], ψ -tetraedrisch umgeben ist. Aus den Bindungswinkeln N1–P1–N2 und N2–Si1–N1 von 86,32(7)° beziehungsweise 82,33(6)° wird ersichtlich, dass in diesem Ringsystem die Hauptlast der Ringspannung von dem Siliciumatom getragen wird. Die Einbettung des Siliciumatoms in den Vierring geht offensichtlich mit einer deutlichen Stauchung im Vergleich

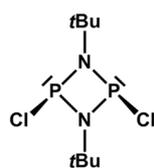
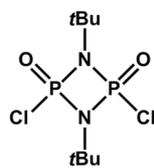
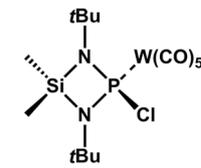
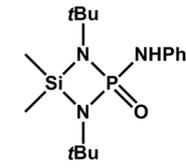
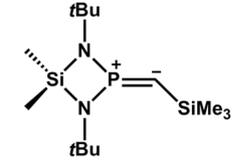
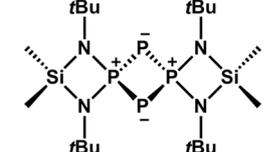
Eigene Ergebnisse

zum idealen Tetraederwinkel einher ($N2-Si1-N1$ $82,33(6)^\circ$), während der exocyclische $C1-Si1-C2$ -Winkel mit $109,89(10)^\circ$ nahe am idealen Tetraederwinkel ist. Die $P-N$ -Bindungslängen sind mit $1,6809(13)$ Å ($P1-N1$) und $1,6821(14)$ Å ($P1-N2$) signifikant kürzer als die Summe der Kovalenzradien ($r(P_{kov})+r(N_{kov}) = 1,76$ Å^[219]) und lediglich minimal kürzer als der Literaturwert für die entsprechende Standardeinfachbindungslänge ($d(P-N) = 1,704(4)$ Å^[220]) und liegen von der Größenordnung her im Bereich von $P-N$ -Einfachbindungsängen, die in den Festkörperstrukturen ähnlicher, literaturbekannter Cyclodiphosphazane^[221-225] (Diazadiphosphetidine) gefunden worden sind (siehe Tabelle 3.2). Im Gegensatz dazu sind die $Si-N$ -Bindungslängen mit $1,7454(14)$ Å ($Si1-N1$) und $1,7493(14)$ Å ($Si1-N2$) kürzer als die Kovalenzradiensumme ($r(Si_{kov})+r(N_{kov}) = 1,80$ Å^[219]) und minimal länger als eine $Si-N$ -Standardeinfachbindungslänge ($d(Si-N) = 1,724(3)$ Å^[220]), aber vergleichbar mit Werten beispielsweise aus den Festkörperstrukturen literaturbekannter Cyclodisilazane^[226-231] (Diazadisiletidine), verwandter Diazaphosphasiletidine^[5, 20, 26-27, 221] sowie von Verbindungen, die den Diazaphosphasiletidiny-Baustein im Molekül enthalten^[17, 22-23, 27] (siehe Tabelle 3.2 und Tabelle 3.3).

Tabelle 3.2: $Si-N$ - beziehungsweise $P-N$ -Bindungslängen [Å] aus den Festkörperstrukturen ausgewählter, literaturbekannter Cyclodisilazane, Cyclodiphosphazane, Diazaphosphasiletidine sowie von einer dispirocyclischen Verbindung mit einem Diazaphosphasiletidiny-Baustein.

Verbindung	$d(Si-N)$ [Å]	$d(P-N)$ [Å]	Literatur
	1,747(2); 1,748(2)	-	[226]
	1,741(2) ^[a] ; 1,747(2) ^[a]	-	[227]
 R = 3,5-C ₆ H ₃ Me ₂	1,736(2); 1,737(2)	-	[228]
 R = 2,6-C ₆ H ₃ Me ₂	-	1,694(2); 1,715(2)	[223]

Eigene Ergebnisse

	-	1,687(9); 1,695(8) 1,681(9); 1,691(9)	[224]
	-	1,656(3); 1,665(3)	[225]
	1,735(14) ^[b]	1,636(13) ^[b]	[21]
	1,7432(16) ^{[a], [b]}	1,6700(15) ^{[b], [c]}	[221]
	1,734(2); 1,745(2)	1,664(2); 1,665(2)	[26]
	1,7381(3); 1,7376(3)	1,7080(3); 1,7076(3)	[27]

^[a] endocyclische Si–N-Bindungslängen; ^[b] gemittelte Si–N- beziehungsweise P–N-Bindungslängen; ^[c] endocyclische P–N-Bindungslängen.

Eine genauere Betrachtung der genannten P–N-Bindungslängen in Kombination mit den Si–N-Bindungslängen, wobei erstere geringfügig kürzer und letztere minimal länger ausfallen als in Anbetracht der entsprechenden Standard Einfachbindungs-länge zu erwarten wäre, offenbart, dass das Phosphoratom die einsamen Elektronenpaare der sp^2 -hybridisierten Stickstoffatome stärker als das Siliciumatom beansprucht und somit stärker mit den einsamen Elektronenpaaren der Stickstoffatome wechselwirkt. Dieser Sachverhalt äußert sich auch in den Bindungslängen und -winkeln in den Festkörperstrukturen der bisher röntgenographisch untersuchten 2-chlor-substituierten Diazaphosphasiletidine^[5, 17, 20] (siehe Tabelle 3.3). Die Kompensation des trotz der „lone pair-Situation“ herrschenden Elektronenmangels am Phosphoratom, größtenteils über die Wechselwirkung mit den Stickstoffatomen, wird verstärkt beziehungsweise die gemittelte P–N-Bindungslänge noch deutlicher verkürzt, wenn von **1** beispielsweise zum entsprechenden Phospheniumsalz $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}][\text{AlCl}_4]^{[78]}$ übergegangen wird (siehe Tabelle 3.3).

Eigene Ergebnisse

Tabelle 3.3: Vergleich ausgewählter Atomabstände [Å] und Winkel [°] im Festkörper der Verbindung **1** mit denen des Phospheniumsalses $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}][\text{AlCl}_4]^{[78]}$ sowie mit denen der Diazaphosphasiletidine $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})(\text{NMes}^*)\text{PCl}^{[6]}$ und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMes})_2\text{PCl}^{[17, 20]}$.

		[Me₂Si(NtBu)₂P][AlCl₄] 1	Me₂Si(NtBu)(NMes*)PCl	Me₂Si(NMes)₂PCl
P–Cl	-	2,2498(6)	2,1860(15)	2,1813(7)
P–N^[a]	1,633(3)	1,6815(14)	1,688(3)	1,6857(17)
Si–N^[a]	1,802(3)	1,7474(14)	1,756(3)	1,7436(17)
N–P–N	90,2(1)	86,32(7)	86,19(16)	85,65(8)
N–Si–N	79,9(1)	82,33(6)	82,09(16)	82,14(8)

^[a] Bei den P–N- und Si–N-Bindungslängen handelt es sich jeweils um gemittelte Werte.

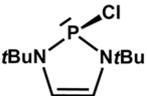
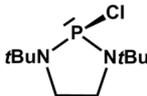
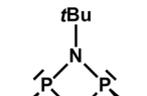
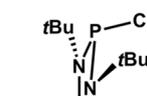
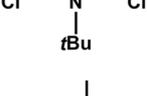
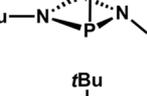
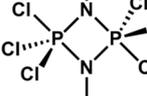
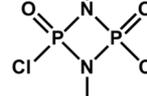
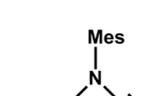
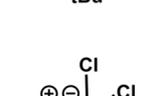
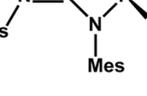
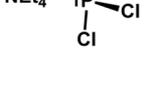
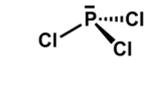
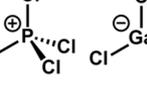
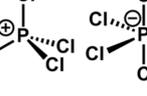
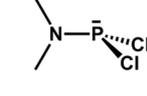
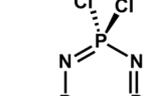
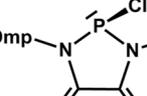
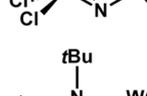
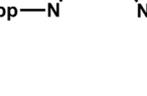
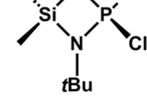
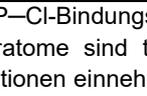
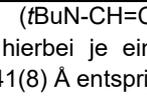
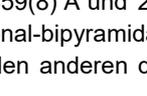
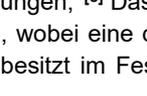
Aus der Konkurrenz um die einsamen Elektronenpaare an den Stickstoffatomen und der daraus folgenden Verlängerung der Si–N-Bindungslänge ergibt sich in **1** im Umkehrschluss eine Stauchung des N₂–Si₁–N₁-Winkels auf 82,33(6)°, der zugleich den kleinsten Winkel zwischen den vier ringbildenden Atomen repräsentiert. Eine Stärkung der P–N-Bindung hat aber offensichtlich einen destabilisierenden Effekt auf die P–Cl-Bindung, deren Bindungslänge mit 2,2498(6) Å sowohl oberhalb der entsprechenden Standardeinfachbindungslänge ($d(\text{P–Cl}) = 2,02 \text{ Å}^{[232]}$) als auch oberhalb der Kovalenzradiensumme ($r(\text{P}_{\text{kov}}) + r(\text{Cl}_{\text{kov}}) = 2,09 \text{ Å}^{[219]}$) liegt. Begründen lässt sich dieser Befund beispielsweise mit einer n(N)–σ*(P–Cl)-Hyperkonjugation, bei der die einsamen Elektronenpaare der zwei Stickstoffatome mit dem antibindenden σ*-Molekülorbital der P–Cl-Bindung wechselwirken und dabei für eine Elongation der P–Cl-Bindung sorgen.^[222] Diese Wechselwirkung ist unter anderem als Ursache für ungewöhnlich lange P–Cl-Bindungen bei 2-chlor-substituierten 1,3,2λ³-Diazaphospholenen, 1,3,2λ³-Diazaphospholidinen (siehe Kapitel 1.1.2) sowie Cyclophosphazanen diskutiert worden.^[37-38, 233] Zur allgemeinen Veranschaulichung der Variationsbreite der P–Cl-Bindungslängen sind in Tabelle 3.4 P–Cl-Bindungslängen ausgewählter Verbindungen angegeben, die Einkristallstrukturdaten entnommen worden sind.

Auch verglichen mit der Bindungssituation im Festkörper von Phosphortrichlorid bei -110 °C^[234] ($d(\text{P–Cl}_1) = 2,034(2) \text{ Å}$ und $d(\text{P–Cl}_2) = 2,019(3) \text{ Å}$) wird im Falle von **1** mit 2,2498(6) Å eine deutlich längere P–Cl-Bindung gefunden. Aus der Substitution zweier Chloratome des PCl₃ durch die Stickstoffatome eines Bis(*tert*-butylamino)dimethylsilyl-Bausteins resultiert **1** mit einem zentralen SiN₂P-Vierring und einem, verglichen mit den Cl–P–Cl-Bindungswinkeln in festem PCl₃ (100,04(7)° und 100,19(7)°), kleinen N–P–N-Bindungswinkel von 86,21(7)°. Die N–P–Cl-Bindungswinkel in **1** dagegen betragen 103,51(5)° und 102,99(5)°. Folglich ist festzuhalten, dass der Einbau des Bis(*tert*-butylamino)dimethylsilyl-Bausteins, unter Ausbildung eines viergliedrigen Ringes, eine

Eigene Ergebnisse

merkliche Schwächung der Phosphor-Chlorbindung bewirkt. Diese Situation könnte in Lösung einen intermolekularen Chlortransfer begünstigen und wird weiter unten in diesem Kapitel behandelt.

Tabelle 3.4: P–Cl-Bindungslängen [Å] aus den Festkörperstrukturen ausgewählter, literaturbekannter Verbindungen.

Verbindung	d(P–Cl) [Å]	Literatur	Verbindung	d(P–Cl) [Å]	Literatur
	2,6915(4)	[235]		2,3136(7)	[38]
	2,759(2) ^[a]	[38]			
	2,114(7)	[224]		2,244(3)	[236]
	2,096(7)				
	2,1441(8) ^[b]	[237]		2,007(2)	[225]
	2,0359(8) ^[b]				
	2,0323(8) ^[b]				
	2,1441(8) ^[b]	[237]		2,850(4) ^[c]	
	2,1141(7)	[238]		2,118(4) ^[c]	[239]
	2,049(4) ^[c]			2,044(4) ^[c]	
	2,034(2) ^[d]	[234]		1,9285(8)	[240]
	2,019(3) ^[d]			1,9302(9)	
	1,97 ^[e]	[241-243]		2,092(1)	[244]
	2,04 ^[e]			2,092(1)	
	1,993(2) ^[f]	[245]		2,127(2)	[42]
	2,110(8) ^[g]	[21]			

^[a] P–Cl-Bindungslänge der solvathaltigen Verbindung (tBuN-CH=CH-NtBu)PCl_{0,5}(C₆H₆)^[38]; ^[b] Die Phosphoratome sind trigonal-bipyramidal koordiniert, wobei hierbei je ein Chlor- und Stickstoffatom die axialen Positionen einnehmen. Die P–Cl-Bindungslänge mit 2,1441(8) Å entspricht der axialen P–Cl-Bindung und die mit 2,0359(8) Å und 2,0323(8) Å den äquatorialen P–Cl-Bindungen; ^[c] Das Phosphoratom ist im Anion verzerrt ψ -trigonal-bipyramidal von vier Chlorsubstituenten umgeben, wobei eine der axialen P–Cl-Bindungen im Vergleich zu den anderen deutlich länger ist; ^[d] Das PCl₃-Molekül besitzt im Festkörper bei -110 °C C_s-Symmetrie; ^[e] Im

Eigene Ergebnisse

festen, kristallinen Zustand liegt PCl_5 als $[\text{PCl}_4][\text{PCl}_6]$ vor. 1,97 Å entspricht der P–Cl-Bindungslänge im Kation und 2,04 Å der im Anion; ^[7] Gemittelte P–Cl-Bindungslänge. ^[9] Im Festkörper liegen zwei kristallographisch unabhängige Moleküle vor. Die gemittelte P–Cl-Bindungslänge wird hier angegeben.

Für eine rein qualitative Beschreibung der Bindungssituation im zentralen SiN_2EI -Vierring (EI = Element) und das Erkennen von Gesetzmäßigkeiten zur elektronischen Wechselwirkung innerhalb des Ringes, verglichen M. Veith *et al.* unter anderem ausgewählte, strukturelle Parameter aus den Festkörperstrukturen von Salzen, die cyclische Kationen des Typs $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{EI}]^{+}$ ^[78] enthalten, sowie von Diazasilaelementetiden $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{EiCl}$ ^[209], jeweils mit einem Element aus der 15. Gruppe des Periodensystems, miteinander.^[78] Hierbei sollte der Bis(*tert*-butylamino)dimethylsilyl-Baustein, der in den betrachteten Verbindungen als gemeinsames Strukturelement vorkommt, als „Sonde“ für die Ladungsverteilung im Ring dienen. Bei diesem Vergleich konnten allgemeine Trends abgeleitet werden, die anhand ausgewählter Strukturdaten aus den Festkörperstrukturen des Arsen-, Antimon- und Bismutderivates von **1** veranschaulicht werden sollen (siehe Tabelle 3.5).

Tabelle 3.5: Vergleich ausgewählter Atomabstände [Å] und Winkel [°] im Festkörper der Verbindung **1** mit denen der schweren Homologen $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{AsCl}$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{SbCl}$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{BiCl}$ ^[209].

	1	Me₂Si(NtBu)₂AsCl	Me₂Si(NtBu)₂SbCl	Me₂Si(NtBu)₂BiCl
EI–Cl	2,2498(6)	2,345(1)	2,472(3)	2,748(4)
r(EI_{kov}) + r(Cl_{kov}) ^[219]	2,09	2,20	2,40	2,51
EI⋯Cl'	4,6796(7)	4,423(1)	3,521(5)	3,047(6)
r(EI_{vdW}) + r(Cl_{vdW}) ^[219]	3,7	3,8	4,0	4,2
EI–N ^[a]	1,6815(14)	1,832(3)	1,995(6)	2,124(9)
Si–N ^[a]	1,7474(14)	1,750(3)	1,737(6)	1,728(8)
N–EI–N	86,32(7)	81,4(1)	75,7(3)	71,8(4)
N–Si–N	82,33(6)	86,1(1)	89,7(3)	92,2(4)

Symmetriecodierung: ' -x+1, -y, -z+2. ^[a] Bei den EI–N- und Si–N-Bindungslängen handelt es sich jeweils um gemittelte Werte.

Innerhalb dieser homologen Reihe ist ausgehend vom Arsen- hin zum Bismutderivat einerseits eine Zunahme der EI–N-Bindungslänge auszumachen, die mit einer Abnahme der Si–N-Bindungslänge korreliert. Andererseits folgt aus der Abnahme der Si–N-Bindungslänge eine Zunahme des N–Si–N-Bindungswinkels. Darüber hinaus geht eine Verlängerung der EI–N-Bindungslänge innerhalb dieser Reihe mit einer Verkürzung des N–EI–N-Bindungswinkels einher. Bis auf die Si–N-Bindungslänge im Festkörper von **1**, die bei einer Gegenüberstellung mit den schweren Homologen nicht dem Trend folgt und nicht länger als im Arsenderivat

Eigene Ergebnisse

ausfällt, spiegeln sich die formulierten Trends auch in den entsprechenden Bindungslängen und -winkeln im Festkörper von **1** wider.

Anhand der EI–Cl-Bindungen, die auch bei den schweren Homologen^[209] von **1** auffällig aufgeweitet sind beziehungsweise deren Längen oberhalb der jeweiligen Kovalenzradiensumme^[219] liegen, wird deutlich, dass eine Elongation offenbar ein substanzspezifisches Phänomen ist und einen bereits oben erwähnten, intermolekularen Chloraustausch in Lösung unterstützen sollte. Wird die „Übernahme der Hauptlast der Ringspannung“ in den SiN₂EI-Vierringen an dieser Stelle, vergleichend mit den schweren Homologen von **1**, erneut aufgegriffen und werden die N–EI–N- und N–Si–N-Bindungswinkel im jeweiligen Ring genauer betrachtet, so fällt auf, dass in **1** der spitzeste Winkel am Siliciumatom und bei den schweren Homologen an den Schweratomen Arsen, Antimon und Bismut zu finden ist. Offensichtlich sind hier die Größen der Silicium-, Phosphor-, Arsen-, Antimon- und Bismutatome ausschlaggebend dafür, welche Geometrie im Ring anzutreffen ist und welches Atom letztendlich die Hauptlast der Ringspannung trägt.

Das Antimon- und Bismutderivat^[209] von **1** besitzen isotype Kristallstrukturen, in denen die Moleküle über die Chlorsubstituenten mit dem jeweiligen Element der 15. Gruppe eines benachbarten Moleküls in Wechselwirkung treten und so zu einer EI–Cl···EI–Cl-Kette, die an den Chloratomen gewinkelt ist (143,5° (Sb–Cl···Sb), 145,7° (Bi–Cl···Bi)), verknüpft werden. Die hieraus resultierende, vierfache Koordination des Elementes der 15. Gruppe kann hier als Folge einer Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung aufgefasst werden, in der das Element als Akzeptor und das Chloratom als Donor fungiert. Aus den intermolekularen EI···Cl-Bindungslängen ($d(\text{Sb}\cdots\text{Cl}) = 3,521(5) \text{ \AA}$ und $d(\text{Bi}\cdots\text{Cl}) = 3,047(6) \text{ \AA}$) wird ersichtlich, dass im Bismutderivat diese Art von Wechselwirkung stärker ausgeprägt ist. Der Aufbau des Festkörpers sowohl von **1** als auch vom Arsenderivat^[209] dagegen, die isotyp kristallisieren, unterscheidet sich grundlegend von denen des Antimon- und Bismutderivates. Hier liegen im Festkörper isolierte Moleküle vor, die eine schwache Tendenz zur Bildung von zentrosymmetrischen „Dimeren“ (siehe Abbildung 3.2) zeigen.

Eigene Ergebnisse

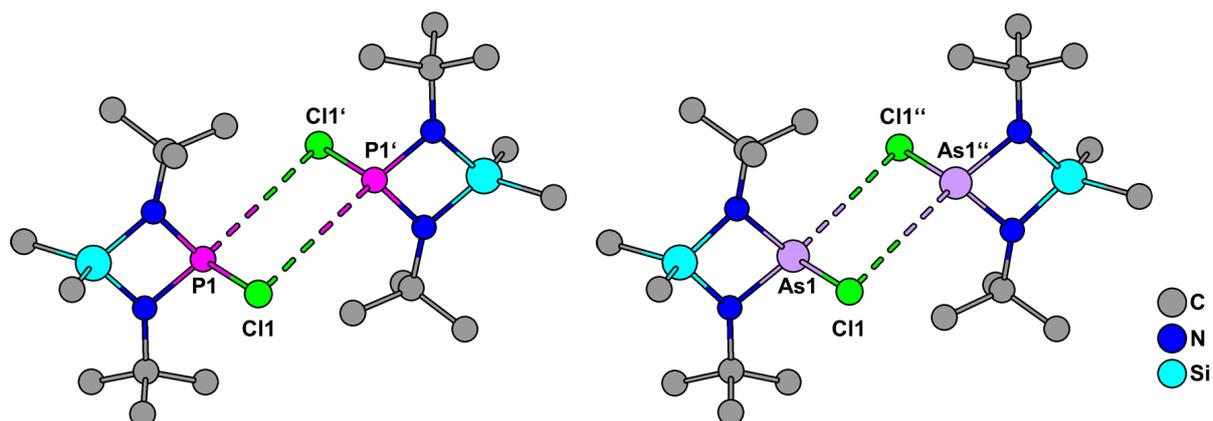


Abbildung 3.2: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **1** (links) und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{AsCl}$ ^[79, 209] (rechts). Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Symmetriecodierung: ' -x+1, -y, -z+2; '' -x, -y, -z.

Intermolekulare $\text{Ei} \cdots \text{Cl}$ -Bindungslängen, die deutlich oberhalb der jeweiligen Summe der van-der-Waals-Radien^[219] liegen (siehe Tabelle 3.5), legen nahe, dass hier die „Dimerisierung“ nicht als Resultat einer Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung interpretiert werden sollte.

Letztendlich unterscheidet das Strukturmerkmal der „Dimerenbildung“ **1** nicht nur von dem Antimon- beziehungsweise Bismutderivat^[209], sondern auch von den bisher strukturell untersuchten 2-chlor-funktionalisierten Diazaphosphasiletidinen^[5, 17, 20], die im Festkörper als isolierte Moleküle ohne solch einer Tendenz zu paarweiser Assoziation vorliegen.

Die Anordnung der „Dimere“ im Festkörper von **1** kann in der bc -Ebene als schichtartig beschrieben werden und die Stapelung der so definierten Schichten erfolgt entlang der kristallographischen a -Achse (siehe Abbildung 3.3).

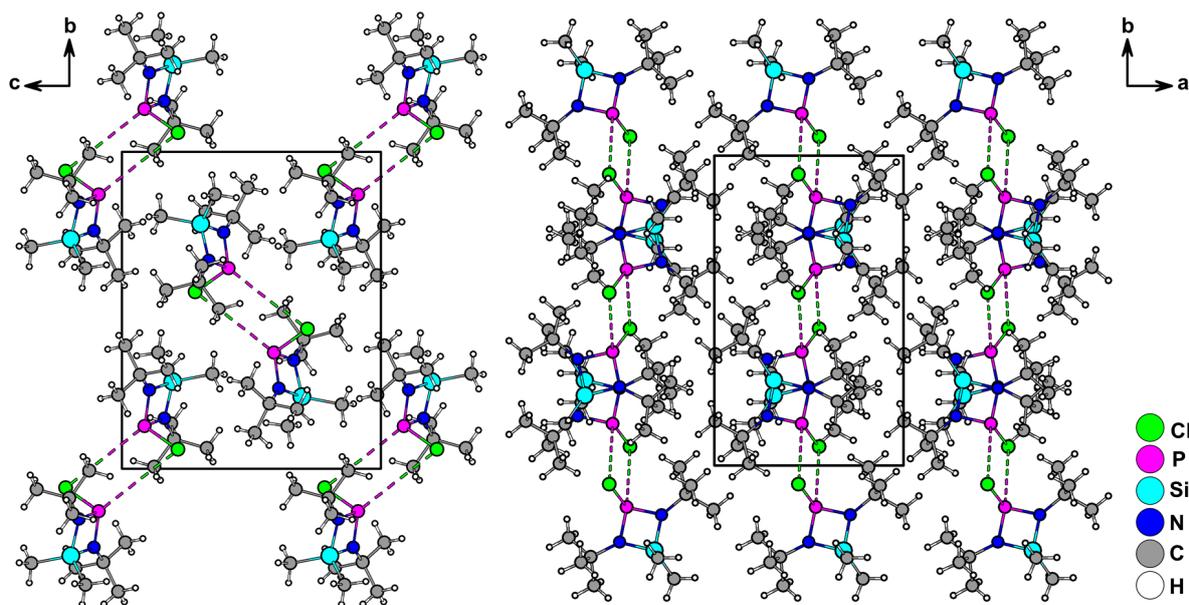
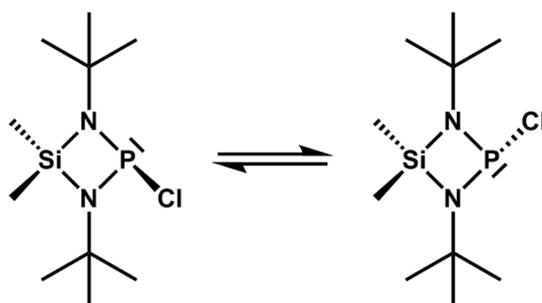


Abbildung 3.3: Packung der „dimeren“ Bausteine im Festkörper von **1** in Blickrichtung [100] (links) und in Blickrichtung [001] (rechts).

Eigene Ergebnisse

Das 2-chlor-funktionalisierte Diazaphosphasiletidin **1** sowie das entsprechende Arsen-, Antimon- und Bismutderivat^[209] zeigen neben den oben beschriebenen, interessanten Strukturmerkmalen im Festkörper auch ein interessantes Verhalten in Lösung. Die schwereren Homologen von **1** sind bereits im Jahre 1988 in diesem Zusammenhang eingehender untersucht worden^[79, 209], wohingegen das dynamische Verhalten von **1** im Rahmen einer Masterarbeit im Arbeitskreis W. Frank behandelt worden ist^[25]. Als Ausgangspunkt dienten der Literatur entnommene ¹H-NMR-spektroskopische Daten für die Dimethylsilyleinheit, die in Abhängigkeit vom Lösungsmittel bei Raumtemperatur entweder ein Signal oder zwei Signale lieferte.^[11-13] Aufgrund der unterschiedlichen Stellung der Methylgruppen am Silicium zu dem Chlorsubstituenten am Phosphoratom und der sich daraus ergebenden unterschiedlichen chemischen Umgebung wären zwei Signale zu erwarten. Die Beobachtung, dass trotz der chemischen Inäquivalenz der beiden Methylgruppen am Silicium ein Durchschnittssignal erhalten worden ist, ließ bereits vermuten, dass dynamische Austauschphänomene in Lösung im zeitlichen Mittel eine höhere Symmetrie des Moleküls bedingen. Mittels temperatur- und konzentrationsabhängiger ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Untersuchungen konnte aufgrund der Konzentrationsabhängigkeit der Koaleszenztemperatur T_c ein intramolekularer Austauschprozess, wie z.B. eine thermisch induzierte Inversion der Konfiguration am Phosphoratom, ausgeschlossen werden (siehe Schema 3.2).



Schema 3.2: Denkbare intramolekularer Austauschprozess, der zu einer Inversion der Konfiguration am Phosphoratom und letztendlich zu einem Durchschnittssignal für die beiden Methylgruppen am Silicium bei einer NMR-spektroskopischen Untersuchung führen würde.^[25]

Sowohl die ¹H- als auch die ¹³C{¹H}-NMR-Spektren von **1**, die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen worden sind, lassen sich der Abbildung 3.4 entnehmen. In Anlehnung an ähnliche, literaturbekannte Verbindungen ist dabei das ¹H-NMR-Signal bei tieferen Frequenzen der Methylgruppe am Silicium zugeordnet worden, die cis-ständig zum Chlorsubstituenten am Phosphoratom angeordnet ist und das Signal bei höheren Frequenzen der entsprechenden Methylgruppe, die trans-ständig zum Chlorsubstituenten am Phosphoratom angeordnet ist.^[11, 246-247] Die Zuordnung der entsprechenden ¹³C{¹H}-NMR-Signale erfolgte analog, jedoch lieferte interessanterweise bei tiefen Temperaturen lediglich

Eigene Ergebnisse

die zum Chlorsubstituenten am Phosphoratom trans-ständige Methylgruppe eine Dublettierung des entsprechenden $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals.

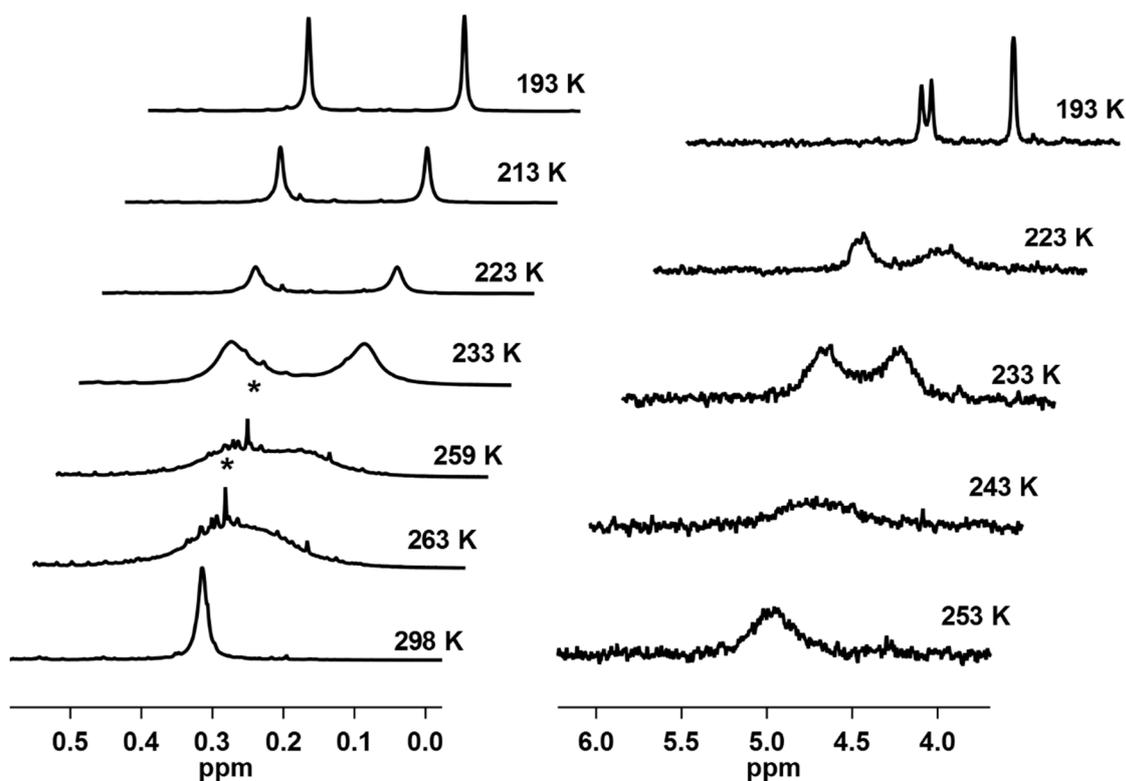
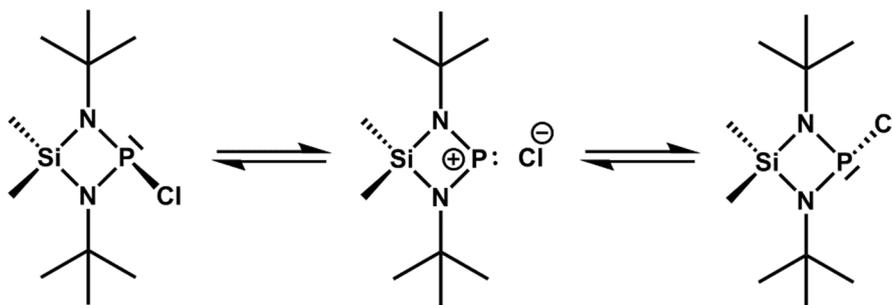


Abbildung 3.4: 400 MHz ^1H -NMR-Spektren (links) und 101 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (rechts) von **1** in Toluol- d_8 ($c \approx 0,8$ mol/L) bei den jeweils angegebenen Temperaturen. Der Übersichtlichkeit halber sind nur die Signale für die SiMe $_2$ -Gruppe gezeigt. (*): Signale, die von Verunreinigungen stammen.^[25]

Im Rahmen von dynamischen NMR-Untersuchungen von analogen 2-Amino-funktionalisierten Diazaphosphasiletidinen konnte ein ähnliches Verhalten beobachtet und lediglich für eine der Methylgruppen am Silicium eine Dublettaufspaltung des Signals, bedingt durch die Kopplung des entsprechenden ^{13}C -NMR-Kerns zum Phosphorkern, erhalten werden.^[11] Als Ursache für dieses Phänomen wurde eine schwächere Kopplung zwischen dem Phosphorkern und dem Kohlenstoffatom der Methylgruppe, die zum exocyclischen Substituenten am Phosphoratom cis-ständig angeordnet ist, formuliert, deren Konstante möglicherweise kleiner^[246, 248-249] als die Halbwertslinienbreite des entsprechenden Signals ausfällt und aufgrund dessen im Spektrum nicht aufgelöst werden kann.

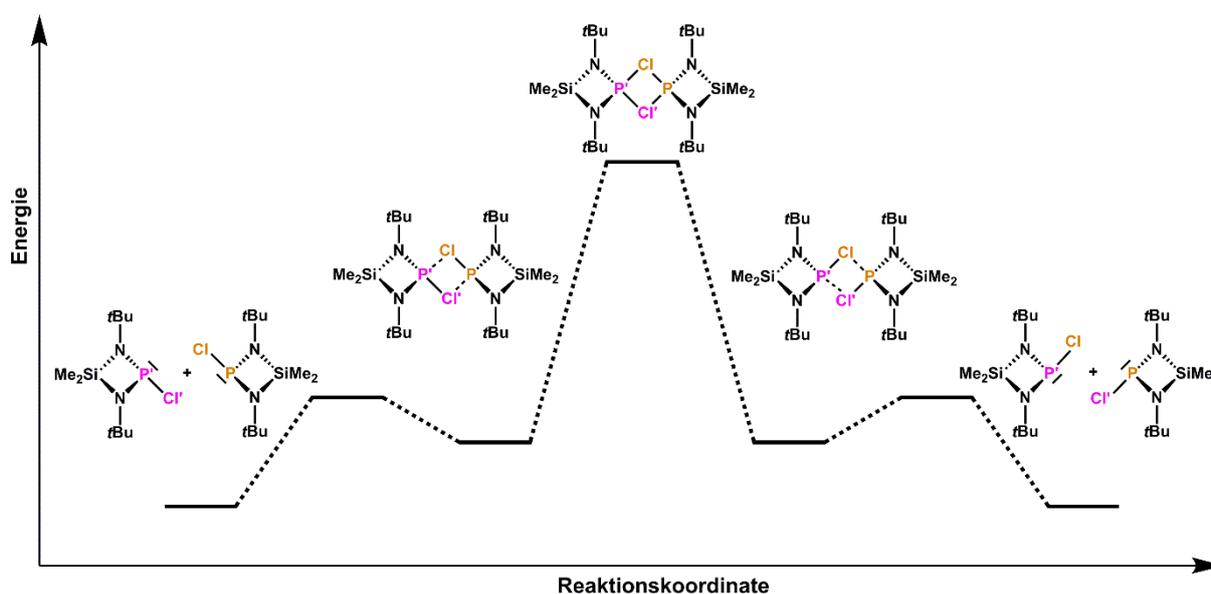
Nach Ausschluss eines intramolekularen Austauschprozesses als Ursache für das Verhalten von **1** in Lösung sind Austauschphänomene dissoziativer und intermolekularer Art als konzentrationsabhängige Fälle näher in Betracht gezogen worden.^[25] Erstere ist hierbei geknüpft an eine gegenüber der NMR-Zeitskala schnelle und reversible Dissoziation von **1** in ein Anion und ein Kation (siehe Schema 3.3) und letztere beispielsweise an einen intermolekularen Chloraustausch an den Phosphoratomen.

Eigene Ergebnisse



Schema 3.3: Dissoziativer Mechanismus als Beispiel für einen konzentrationsabhängigen Austauschprozess.^[25]

Für eine rein qualitative Betrachtung der intermolekularen Chloraustauschreaktion und ihres energetischen Verlaufes ist ein schematisches Energiediagramm mit den einzelnen möglichen Zuständen skizziert worden (siehe Schema 3.4).^[25] Demnach wird im Übergangszustand durch die Assoziation von zwei Molekülen von **1** ein „Dimer“ generiert, das entweder ohne einen intermolekularen Chlortransfer oder mit einem Chlortransfer zu den „Monomeren“ zerfallen kann. Verläuft dieser bimolekulare Austauschprozess gegenüber der NMR-Zeitskala schnell, so ist eine NMR-spektroskopische Unterscheidung der Signale für die chemisch inäquivalenten Methylgruppen am Silicium nicht möglich und es resultiert lediglich ein Durchschnittssignal.



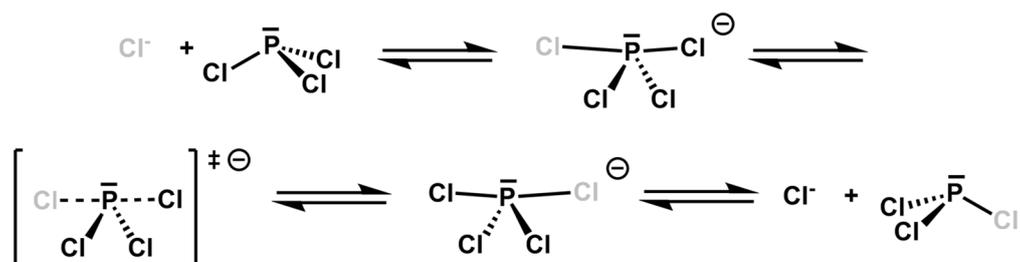
Schema 3.4: Schematisches Energiediagramm für eine intermolekulare Chloraustauschreaktion in **1**, die über einen viergliedrigen Übergangszustand verläuft.^[25]

Eine eindeutige Festlegung auf eines der Austauschphänomene, dissoziativer oder intermolekularer Art, konnte zwar nicht vorgenommen werden, aber letztere ist bereits oft im Rahmen von dynamischen NMR-Untersuchungen, einerseits von Dioxaphospholanen^[58] und Aminophosphanen^[59, 250], die am Phosphoratom Chlor-funktionalisiert waren, und andererseits bei den schwereren Homologen^[79, 209] von **1**, als möglicher Erklärungsansatz für das

Eigene Ergebnisse

temperatur- und konzentrationsabhängige Verhalten der jeweiligen Substanz in Lösung herangezogen worden.

Prinzipiell können bei Strukturbestimmungen von ein und derselben Substanz Unterschiede zwischen der Struktur im Festkörper und der in Lösung auftreten, weshalb auch Vorsicht bei Rückschlüssen aus der Festkörperstruktur auf Phänomene in Lösung und umgekehrt geboten ist. Im Falle von **1** kann jedoch die gefundene Anordnung zu „Dimeren“ im Festkörper, kombiniert mit intramolekularen Phosphor-Chlor-Abständen, die größer als die Summe der jeweiligen Kovalenzradien sind und somit insgesamt einen wechselseitigen Chloraustausch begünstigen, einen intermolekularen Austauschprozess unterstützen beziehungsweise zeigt, dass zumindest die Bildung eines „Dimers“ aus energetischer Sicht nicht ungünstig zu sein scheint. Die vierfache Koordination des Phosphoratoms in diesem „Dimer“, unter Einbeziehung des sehr langen intermolekularen Phosphor-Chlor-Abstandes im Festkörper, erinnert an das hypervalente PCl_4^- -Ion im Festkörper von $[\text{NEt}_4][\text{PCl}_4]^{[239]}$, das als herausragendes Merkmal eine im Vergleich zu den anderen drei Phosphor-Chlor-Kontakten überraschend lange axiale Phosphor-Chlor-Bindung aufweist (siehe Tabelle 3.4). Wie der Titel der Publikation „Tetrachloro- und Tricyanochlorophosphat(III) – Strukturbilder einer auf halbem Wege stehengebliebenen Addition“^[239] bereits verrät, deuteten die Autoren die verzerrt ψ -trigonal-bipyramidale Koordinationssphäre des Phosphoratoms in diesem Anion mit einer verhältnismäßig langen, axialen Phosphor-Chlor-Bindung als eine Art Momentaufnahme, die zum besseren Verständnis einer nukleophilen Addition eines Cl^- -Ions an PX_3 -Moleküle ($\text{X} = \text{Halogenid, Pseudohalogenid}$), angefangen von einem unsymmetrischen $\text{Cl}-\text{PCl}_2-\text{Cl}$ -Addukt hin zum symmetrischen $\text{Cl}-\text{PCl}_2-\text{Cl}$ -Addukt, dienen sollte (siehe Schema 3.5). W. S. Sheldrick *et al.* bezeichneten sogar das Anion mit der ψ -trigonal-bipyramidalen Geometrie als ein „eingefrorenes“ Intermediat^[251], das ein Tal in der Energiehyperfläche der genannten Reaktion darstelle. In Anlehnung an diese Interpretation, die auf Einkristallstrukturdaten aufbaut, könnte die „dimere“ Anordnung, mit unterschiedlichen $\text{P}-\text{Cl}$ - und $\text{P}\cdots\text{Cl}$ -Bindungslängen, im Festkörper von **1** ebenfalls als ein „eingefrorenes“ Intermediat betrachtet werden, von dem aus eine intermolekulare Chloraustauschreaktion über einen viergliedrigen Übergangszustand erfolgt (siehe Schema 3.4).

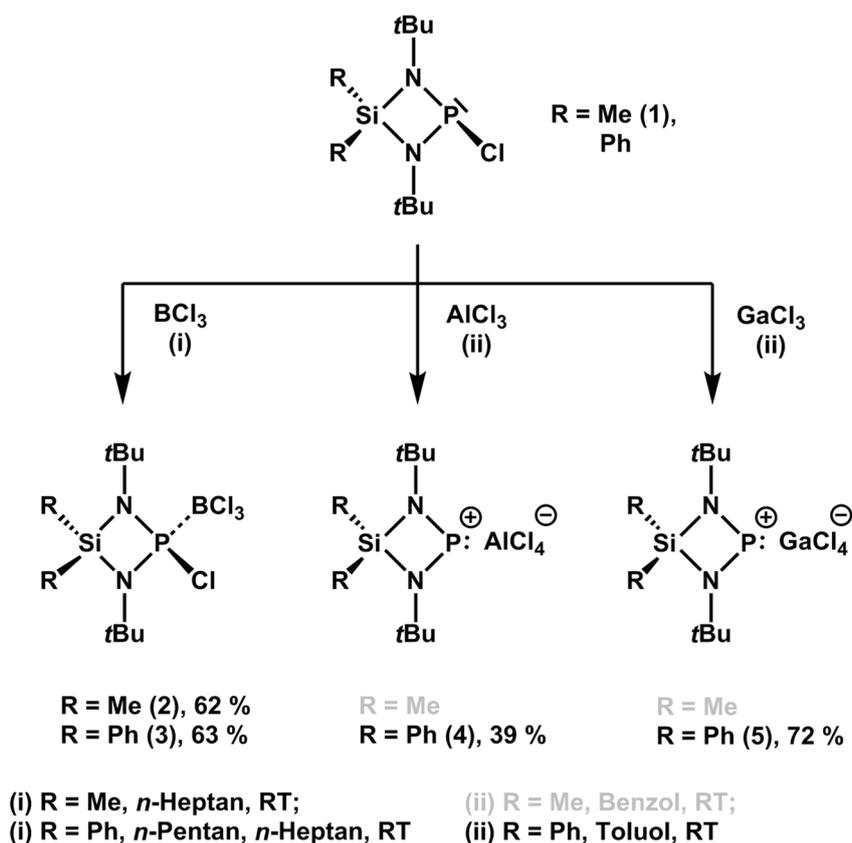


Schema 3.5: Denkbare Reaktionsweg der nukleophilen Addition eines Cl^- -Ions an ein PCl_3 -Molekül und anschließende Substitutionsreaktion. Zur Hervorhebung des einen, gegenüber den anderen $\text{P}-\text{Cl}$ -Bindungen, langen Phosphor-Chlor-Kontaktes im PCl_4^- -Ion^[239] ist dieser länger gezeichnet worden.

3.2 Lewis-Säure-Addukte und Phospheniumsalze ausgehend von unterschiedlichen Chlorphosphanen des Typs $(R_2N)_2PCl$

3.2.1 Darstellung und Eigenschaften der Lewis-Säure-Addukte 2 und 3 sowie der Phospheniumsalze 4 – 9

Häufig werden *N*-heterocyclische Phospheniumsalze ausgehend von den entsprechenden Chlorphosphanen durch Salzmetathese-, Metathese-Reaktionen sowie durch Halogenid-abstraktionen mittels Lewis-Säuren hergestellt (siehe Kapitel 1.2).^[36, 43, 67, 76] Mithilfe der zuletzt genannten Methode gelang es der Arbeitsgruppe M. Veith ausgehend von dem viergliedrigen Diazaphosphasiletidin **1** durch Umsetzungen mit den Lewis-Säuren $AlCl_3$ und $GaCl_3$ in Benzol die entsprechenden Diazaphosphasiletidinium-tetrachloridometallate (siehe Schema 3.6) darzustellen und zu kristallisieren.^[78-79]



Schema 3.6: Umsetzung unterschiedlicher Diazaphosphasiletidine^[11-13, 16] mit den Lewis-Säuren Bortrichlorid, Aluminiumchlorid und Galliumchlorid zu den Lewis-Säure-Addukten **2** und **3** sowie zu den Phospheniumsalzen **4** und **5**. Die literaturbekannten Phospheniumsalze^[78-79] ($R = Me$) sowie die hier gewählten Reaktionsbedingungen sind zur Hervorhebung in grauer Farbe dargestellt.

Eine hierzu analoge Reaktion mit der Lewis-Säure $InCl_3$ konnte nicht beobachtet werden beziehungsweise führte nicht zur Bildung eines Phospheniumsalzes.^[78-79] Für diese Reaktion

Eigene Ergebnisse

formulierten die Autoren ein Gleichgewicht zwischen einem Diazaphosphasiletidin–Indiumtrichlorid-Addukt und den beiden Edukten, **1** und InCl_3 , und stützten sich hierbei auf Beobachtungen zum Lösungsverhalten von InCl_3 in Benzol, das sich in Gegenwart von **1** in diesem Lösungsmittel auflöste, aber in Abwesenheit von **1** schwerlöslich war. Nach Entfernen des Lösungsmittels lagen zudem beide Edukte unverbraucht nebeneinander vor. Ausgehend von den schweren Homologen von **1** dagegen, nämlich dem Arsen-, Antimon- und Bismutderivat, konnten bei Reaktionen mit den Lewis-Säuren AlCl_3 , GaCl_3 und InCl_3 die Arsenium-, Stibonium- und Bismutenium-tetrachloridometallate generiert werden.^[78-79]

Das Reaktionsverhalten von **1** gegenüber der Lewis-Säure BCl_3 dagegen ist bisher gänzlich unerforscht geblieben und ist Gegenstand dieser Forschungsarbeit. Hierzu wird **1** mit BCl_3 bei Raumtemperatur in *n*-Heptan zur Reaktion gebracht (siehe Schema 3.6) und unter einer leichten Wärmeentwicklung sofort eine Suspension aus einem weißen Feststoff und farbloser Lösung erhalten. Nachdem das Lösungsmittel entfernt ist, wird der Feststoff zum Waschen mit einem aromatischen Lösungsmittel, in diesem Fall Toluol, versetzt. Im Unterschied zu den Beobachtungen, die bei den Umsetzungen von **1** mit AlCl_3 und GaCl_3 zu den in Schema 3.6 gezeigten Produkten^[78-79] gemacht worden sind, wird hier keine Suspension erhalten, sondern eine hervorragende Löslichkeit des Produktes im aromatischen Lösungsmittel festgestellt. Dieses Verhalten legt bereits zu dem Zeitpunkt den Verdacht nahe, dass es sich bei **2** mit einer sehr hohen Wahrscheinlichkeit nicht um ein Tetrachloridoborat handelt. Eine Gleichgewichtsreaktion in der Form, wie sie für die Reaktion von **1** mit InCl_3 formuliert worden ist, ist auch unwahrscheinlich, da nach dem Einengen der Reaktionsmischung im Hochvakuum **1** nicht als schwerflüchtige Komponente unverbraucht zurückbleibt. Eine NMR-spektroskopische Charakterisierung von **2** und die erhaltenen $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Resonanzsignale bei 4,7 ppm und 89,1 ppm können die obige Vermutung eindeutig bestätigen. Diese unterscheiden sich nämlich einerseits deutlich von den Resonanzsignalen der Edukte (**1** in Toluol- d_8 : $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 205,4$ ppm; BCl_3 (1M in *n*-Heptan) in CDCl_3 : $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 46,6$ ppm) und andererseits zeigen literaturbekannte Tetrachloridoborate in der Regel ein $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -Resonanzsignal, das zwischen 6,9 ppm und 7,4 ppm variieren kann.^[252-253] Sowohl mittels spektroskopischer Untersuchungen als auch röntgenographischer Untersuchung an einem Einkristall von **2** ist es gelungen, die Struktur eindeutig aufzuklären und **2** als das Addukt Diazaphosphasiletidin–Bortrichlorid (1/1) eindeutig zu identifizieren (siehe Kapitel 3.2.2, Kapitel 3.2.3 und Kapitel 3.2.5).

Die Elementaranalyse liefert eine gute Übereinstimmung zwischen der theoretischen und der experimentell bestimmten Zusammensetzung für **2** (siehe Tabelle 3.6). Für den Kohlenstoff- und den Wasserstoffgehalt ergeben sich Abweichungen von lediglich 0,06 und 0,11 Prozentpunkten, wohingegen die Abweichung für den Stickstoffgehalt 0,69 Prozentpunkte

Eigene Ergebnisse

beträgt. Letztere ist unter anderem auf die Probenpräparation in der Glovebox, die mit Argon betrieben wird, und auf die Auswertung der Verbrennungsergebnisse zurückzuführen. Das in einem gasdichten Messtiegel eingeschlossene Argongas liefert ein Signal, dessen Peakfläche über der des Stickstoff-Signals liegt und beim Auswerten des Stickstoff-Signals mitintegriert wird und letztendlich zu höheren Stickstoffgehalten führt.

Bei der EI-massenspektrometrischen Untersuchung von **2** wird kein Molekülionenpeak detektiert, aber beispielsweise Fragmente gefunden, die nach Abspaltung von zwei Chloratomen erhalten werden und die das Isotopenmuster der Chlor- und Boratome erkennen lassen.

2 zeigt eine sehr gute Löslichkeit in Toluol, in Dichlormethan und ist dagegen schwerlöslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie *n*-Hexan oder *n*-Heptan. Lösungsmittel wie z.B. Diethylether oder Tetrahydrofuran dagegen sind ungeeignet, da diese durch ihre gegenüber dem Chlorphosphan **1** stärkeren donierenden Eigenschaften dazu führen würden, dass **2** zerfällt und sich neben **1** ein BCl₃-Solvat (Solvat: Diethylether oder Tetrahydrofuran) bildet. **2** lässt sich in einem Schmelzpunktröhrchen nicht zersetzungsfrei schmelzen, ab ca. 80 °C geht das weiße Pulver in ein braunes, viskoses Öl über. Bei Kontakt von **2** mit Wasser findet eine Zersetzung unter Wärme- und Gasentwicklung statt. Durch Sublimation des weißen Pulvers im statischen Vakuum bei 80 °C gelingt es, farblose, plättchenförmige Einkristalle von **2** zu gewinnen, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet sind (siehe Tabelle 3.7). Die Ergebnisse der Festkörperuntersuchung werden in Kapitel 3.2.5 behandelt.

Auch das Verhalten vom Diazaphosphasiletidin^[16], das sich von **1** lediglich durch die zwei Phenylgruppen am Silicium anstelle der zwei Methylgruppen unterscheidet, wird erstmalig gegenüber den Lewis-Säuren BCl₃, AlCl₃ und GaCl₃ untersucht (siehe Schema 3.6). Bei der ersteren Umsetzung wird zunächst das Diazaphosphasiletidin in *n*-Pentan suspendiert und bei Raumtemperatur mit einer BCl₃-Lösung in *n*-Heptan versetzt, wodurch sich das Addukt Diazaphosphasiletidin-Bortrichlorid (1/1) (**3**) nach Aufarbeitung als blass gelbes Pulver (siehe Tabelle 3.7) darstellen lässt. Bei den Reaktionen des Diazaphosphasiletidins mit den Lewis-Säuren AlCl₃ und GaCl₃ in Toluol dagegen sind die Diazaphosphasiletidinium-tetrachloridometallate **4** und **5** synthetisch zugänglich. Hierzu wird das AlCl₃ zunächst in Toluol suspendiert oder das GaCl₃ in Toluol gelöst und anschließend mit dem Diazaphosphasiletidin versetzt. Im Gegensatz zu den eingangs beschriebenen, literaturbekannten Diazaphosphasiletidinium-tetrachloridometallaten^[78-79] (siehe Schema 3.6, R = Me) fallen hier in beiden Fällen die Produkte nicht direkt beziehungsweise nach kurzer Zeit aus. Unmittelbar nach Zugabe des Diazaphosphasiletidins kommt es zunächst zur Bildung eines Zweiphasensystems, wobei sich dieses mit AlCl₃ als Reaktionskomponente aus einer blass gelben, oberen Phase und einer orangen, öligen, unteren Phase und mit GaCl₃ als

Eigene Ergebnisse

Reaktionskomponente aus einer blass gelben, oberen Phase und einer gelben, unteren Phase zusammensetzt. Nach drei Stunden Rühren bei Raumtemperatur fällt das Tetrachloridoaluminat **4** beziehungsweise nach 30 Minuten das Tetrachloridogallat **5** aus. **4** wird nach Aufarbeitung als blass gelbes Pulver und **5** als weißes Pulver isoliert.

Die Ergebnisse der Elementaranalysen für die Verbindungen **3** – **5**, die der Tabelle 3.6 entnommen werden können, bestätigen eine erfolgreiche Produktsynthese. Wie bei Verbindung **2** werden aber auch bei den Verbindungen **3** – **5** systematisch höhere Stickstoffgehalte als erwartet gefunden. Bei **3** beträgt die Abweichung von dem jeweiligen theoretischen Wert 0,35 Prozentpunkte, bei **4** 0,49 Prozentpunkte und bei **5** 0,74 Prozentpunkte. Wie bei Verbindung **2** bereits erläutert, können die experimentell bestimmten, höheren Stickstoffgehalte ihre Ursache in der Probenpräparation haben, die in einer Inertgasbox durchgeführt wird und bei der in einem gasdichten Messtiegel Argongas miteingeschlossen und vom Detektor nach dem Verbrennungsprozess miterfasst wird. Bei dem Kohlenstoff- und den Wasserstoffgehalt dagegen betragen die Abweichungen von den theoretischen Werten bei **3** 0,05 und 0,13 Prozentpunkte, bei **4** 0,45 und 0,01 Prozentpunkte und bei **5** 0,04 und 0,14 Prozentpunkte.

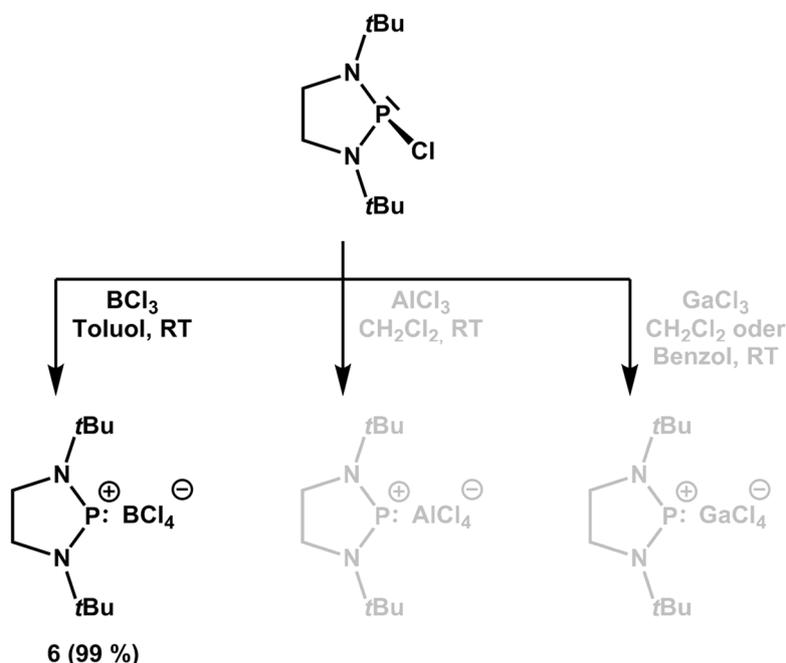
Im EI-Massenspektrum der Verbindungen **3** – **5** werden keine Molekülionenpeaks gefunden. Im Falle von **3** wird aber z.B. einerseits das Fragment $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{PCl}]^+$ ($m/z = 390$) detektiert, das nach Abspaltung der BCl_3 -Gruppe erhalten wird und andererseits der Fragmentpeak für $[\text{BCl}_3]^+$ mit den jeweiligen Isotopenpeaks. Den EI-Massenspektren von **4** und **5** können neben einer Reihe von Zerfallsprodukten das Fragment $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}]^+$ ($m/z = 355$) entnommen werden sowie im Falle von **5** Peaks, die dem Fragment $[\text{GaCl}_3]^+$ mit den dazugehörigen Isotopenpeaks zugeordnet werden können.

Die Verbindungen **3** – **5** sind alle hervorragend in Dichlormethan löslich, in aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie *n*-Hexan oder *n*-Heptan dagegen unlöslich. In Toluol weist **3** eine gute Löslichkeit auf, wohingegen sich **4** und **5** in Toluol nicht in Lösung bringen lassen. Die Verwendung von stärker koordinierenden Lösungsmitteln wie Diethylether oder Tetrahydrofuran ist in allen Fällen zu vermeiden, da diese zur Zersetzung von **3** – **5** führt. Das Temperaturverhalten von **3** – **5**, optisch in einem Schmelzpunktröhrchen betrachtet, zeigt, dass kein zersetzungsfreies Schmelzen möglich ist (siehe Tabelle 3.7). Ab ca. 127 °C beginnt sich **3**, ab ca. 130 °C **4** und ab ca. 150 °C **5** jeweils unter Braunfärbung zu zersetzen. In Gegenwart von Wasser kommt es in allen Fällen zu einer Zersetzung unter Wärme- und Gasentwicklung. Geeignete Einkristalle für eine röntgenographische Charakterisierung können bei **3** nach einer Umkristallisation aus Toluol und bei **4** und **5** aus Dichlormethan gezüchtet werden. In Analogie zur Kristallzuchtmethode bei **2** wird bei **3** zunächst eine Sublimation im statischen Vakuum durchgeführt, im Rahmen derer bei 100 °C Kristalle in Form farbloser Plättchen gewonnen werden. Die Kristalle stammen jedoch nicht von **3**, sondern vom

Eigene Ergebnisse

Addukt *tert*-Butylamin–Bortrichlorid (1/1)^[254], das in Folge einer thermischen Zersetzung von **3** entstanden sein muss. Die Resultate der Festkörperuntersuchungen von **3** – **5** werden in Kapitel 3.2.5 beziehungsweise Kapitel 3.2.6 präsentiert.

Das fünfgliedrige, 2-chlor-substituierte 1,3,2λ³-Diazaphospholidin^[210], auch 1,3,2λ³-Diazaphosphacyclopentan genannt (siehe Schema 3.7), das sich von den in Schema 3.6 vorgestellten Diazaphosphasiletidinen strukturell lediglich durch die Ethylen-Einheit anstelle des Silyl-Fragmentes unterscheidet, ist bereits als Startsubstanz für die Darstellung von Phospheniumsalzen, durch Reaktionen mit AlCl₃ und GaCl₃, verwendet worden.^[45, 81] Veröffentlichungen zu Umsetzungen dieses fünfgliedrigen Chlorphosphans mit der Lewis-Säure BCl₃ sind nach eigenem Kenntnisstand bisher nicht bekannt. Bei Zugabe von BCl₃ zu einer toluolischen Lösung des Diazaphospholidins bei Raumtemperatur fällt bereits nach den ersten Tropfen unter einer schwachen Wärmeentwicklung ein Feststoff aus (siehe Schema 3.7). Das Produkt wird nach Aufarbeitung als ein weißes Pulver isoliert und mittels analytischer Methoden als ein Tetrachloridoborat (**6**) eindeutig identifiziert. Aber auch die Beobachtung, dass in Toluol ein Feststoff ausfällt, wohingegen bei vergleichbaren Reaktionen der Diazaphosphasiletidine mit BCl₃ zu **2** und **3** in Toluol die Produkte in Lösung bleiben, gibt bereits einen Hinweis auf die Bildung einer eher salzartigen Verbindung anstelle eines Adduktes.



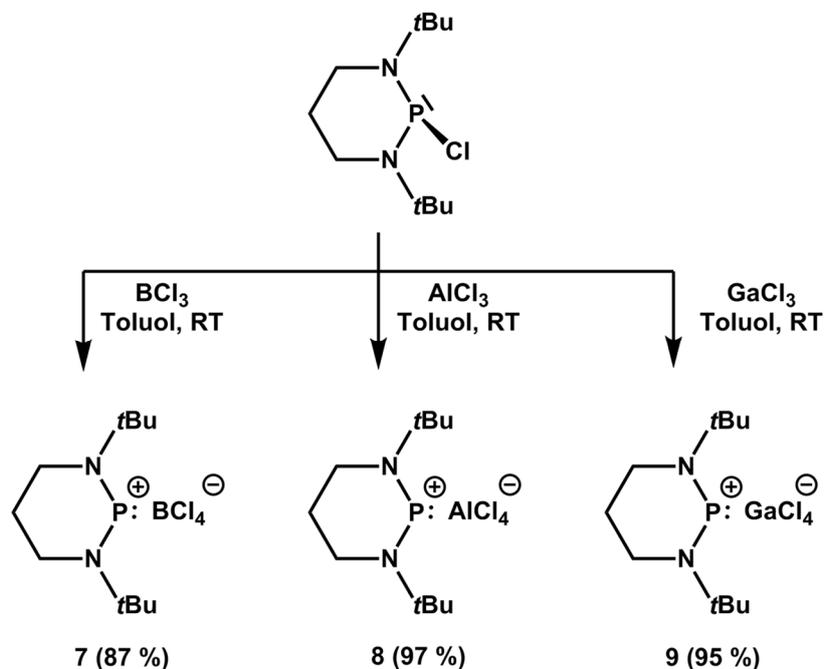
Schema 3.7: Reaktionen des Diazaphospholidins^[210] mit den Lewis-Säuren Bortrichlorid, Aluminiumchlorid und Galliumchlorid zu den Phospheniumsalzen. Hierbei handelt es sich beim Tetrachloridoborat **6** um eine neuartige Verbindung. Das literaturbekannte Tetrachloridoaluminat^[81] sowie das Tetrachloridogallat^[45] ist zur Hervorhebung in grauer Farbe dargestellt.

Eigene Ergebnisse

Die Ergebnisse der Elementaranalyse von **6** sprechen für eine erfolgreiche Produktbildung (siehe Tabelle 3.6). Der experimentell bestimmte Kohlenstoffgehalt weicht vom berechneten um 0,34 Prozentpunkte und der Wasserstoffgehalt um 0,07 Prozentpunkte ab. Im Falle des Stickstoffgehaltes beträgt die Abweichung vom theoretischen Wert 0,6 Prozentpunkte. Bei der EI-massenspektrometrischen Untersuchung von **6** wird kein Molekülionenpeak gefunden, aber z.B. das Fragment $[(\text{CH}_2)_2(\text{NtBu})_2\text{P}]^+$ ($m/z = 201$), das zudem den Basispeak darstellt und nach Abspaltung des Tetrachloridoborat-Fragmentes vorliegt.

6 löst sich analog zu den salzartigen Verbindungen **4** und **5** sehr gut in Dichlormethan, sehr schlecht hingegen in Toluol und in aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie *n*-Hexan oder *n*-Heptan. Donorlösungsmittel wie Diethylether oder Tetrahydrofuran führen dagegen zu einer irreversiblen Zersetzung des Produktes. In einem Schmelzpunktröhrchen beobachtet, wird **6** ab ca. 194 °C zersetzt, wodurch das weiße Pulver in ein braunes Öl übergeht. Kristallines Material wird nach einer Umkristallisation aus Dichlormethan erhalten, aber die Kristallqualität ist hierbei für eine Einkristallstrukturanalyse leider nicht ausreichend (siehe Tabelle 3.7).

Durch Erweiterung der Alkylenkette des in Schema 3.7 dargestellten Diazaphospholidins um eine Methylengruppe wird ein sechsgliedriges 1,3,2 λ^3 -Diazaphosphorinan^[50, 52], auch unter der Bezeichnung 1,3,2 λ^3 -Diazaphosphacyclohexan bekannt, erhalten. Dieses ist in Zusammenarbeit mit E. Schulze, ausgehend von einem dilithiierten *N,N'*-Dialkylpropandiamin und Phosphortrichlorid, nach einer modifizierten Synthesemethode hergestellt worden.^[50]



Schema 3.8: Umsetzung des Diazaphosphorinans^[50, 52] mit den Lewis-Säuren Bortrichlorid, Aluminiumchlorid und Galliumchlorid zu den Phospheniumsalsen **7 - 9**.

Eigene Ergebnisse

Systematische Untersuchungen zum Reaktionsverhalten dieses Chlorphosphans gegenüber den dreiwertigen Chloriden des Bors, Aluminiums und Galliums stehen noch aus und sind literaturunbekannt. Alle drei Lewis-Säuren werden erstmalig im Rahmen dieser Dissertation mit dem Diazaphosphorinan in Toluol und bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Während hierzu das BCl_3 zu einer Chlorphosphan-haltigen Lösung hinzugegeben wird, wird AlCl_3 zunächst in Toluol suspendiert beziehungsweise GaCl_3 in Toluol gelöst und anschließend mit dem Diazaphosphorinan umgesetzt (siehe Schema 3.8). Im Falle der Umsetzung mit BCl_3 wird die sofortige Bildung eines weißen Feststoffes beobachtet. Mit AlCl_3 als Reaktionspartner entsteht aus der ursprünglich feinen Suspension unter schwacher Wärmeentwicklung eine Suspension, die einen voluminösen Feststoff beinhaltet, und mit GaCl_3 zunächst ein Zweiphasensystem, bestehend aus einer farblosen, oberen Phase und einer intensiv orangen, unteren Phase. Innerhalb von wenigen Sekunden fällt bei der letzteren Reaktion aus der unteren Phase ein Feststoff aus. Nach Aufarbeitung der Reaktionsprodukte werden das Tetrachloridoborat **7**, das Tetrachloridoaluminat **8** sowie das Tetrachloridogallat **9** in Form eines weißen, eines blass gelben sowie eines gelben Pulvers isoliert (siehe Tabelle 3.7).

Die Ergebnisse der Elementaranalysen von den Verbindungen **7** – **9** sprechen für die erwartete Produktzusammensetzung (siehe Tabelle 3.6). Die experimentell bestimmten Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte weichen bei **7** um 0,19 und 0,03 Prozentpunkte von den entsprechenden theoretischen Werten ab, bei **8** um 0,18 und 0,05 Prozentpunkte und bei **9** um 0,63 und 0 Prozentpunkte. Bei dem Stickstoffgehalt beträgt die Abweichung des experimentellen Wertes vom theoretischen Wert bei **7** 0,75 Prozentpunkte, bei **8** 0,44 Prozentpunkte und bei **9** 0,45 Prozentpunkte. In den EI-Massenspektren der Verbindungen **7** – **9** wird als gemeinsames Ionisierungsprodukt jeweils das Fragment $[(\text{CH}_2)_3(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}]^+$ ($m/z = 215$) detektiert.

Die Verbindungen **7** – **9** weisen die gleichen Lösungseigenschaften wie **4** – **6** auf. Sie sind sehr gut löslich in Dichlormethan, in Toluol oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen hingegen schlecht löslich. Alle drei Produkte lassen sich nicht reversibel schmelzen sondern werden hierbei zersetzt: **7** ab ca. 190 °C, **8** ab ca. 175 °C und **9** ab ca. 140 °C (siehe Tabelle 3.7). Zur Kristallzucht ist in allen Fällen eine Umkristallisation aus Dichlormethan geeignet (siehe Tabelle 3.7).

Zwecks Übersicht sind nachstehend die Ergebnisse der Elementaranalysen von den Verbindungen **2** – **9** in Tabelle 3.6 aufgeführt, sowie in Tabelle 3.7 Angaben zu Ausbeute, Substanzeigenschaften und angewandten Kristallzüchtungsmethoden gemacht.

Eigene Ergebnisse

Die Resultate NMR- und schwingungsspektroskopischer Charakterisierungen der Produkte **2 – 9** sowie die ihrer Festkörperuntersuchungen (ausgenommen Verbindung **6**) werden in den Kapiteln 3.2.2, Kapitel 3.2.4, Kapitel 3.2.5 und Kapitel 3.2.6 vorgestellt.

Tabelle 3.6: Theoretische und experimentell bestimmte Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte für die Verbindungen **2 - 9**.

Verbindung	N _{theo.} [%]	C _{theo.} [%]	H _{theo.} [%]	N _{exp.} ^[a] [%]	C _{exp.} [%]	H _{exp.} [%]
Me ₂ Si(NfBu) ₂ P(BCl ₃)Cl (2)	7,30	31,28	6,30	7,99	31,34	6,19
Ph ₂ Si(NfBu) ₂ P(BCl ₃)Cl (3)	5,51	47,28	5,55	5,86	47,23	5,68
[Ph ₂ Si(NfBu) ₂ P][AlCl ₄] (4)	5,34	45,82	5,38	5,83	45,37	5,39
[Ph ₂ Si(NfBu) ₂ P][GaCl ₄] (5)	4,94	42,36	4,98	5,68	42,40	4,85
[(CH ₂) ₂ (NfBu) ₂ P][BCl ₄] (6)	7,92	33,94	6,27	8,52	34,28	6,20
[(CH ₂) ₃ (NfBu) ₂ P][BCl ₄] (7)	7,61	35,91	6,58	8,36	35,72	6,61
[(CH ₂) ₃ (NfBu) ₂ P][AlCl ₄] (8)	7,29	34,40	6,30	7,73	34,22	6,35
[(CH ₂) ₃ (NfBu) ₂ P][GaCl ₄] (9)	6,56	30,95	5,67	7,01	30,32	5,67

^[a] Die experimentell bestimmten Stickstoffgehalte in % liegen alle systematisch oberhalb der theoretischen Werte. Die Ursache hierfür liegt mit einer hohen Wahrscheinlichkeit in der Probenpräparation sowie Auswertung der Messergebnisse. Die Proben werden in einer Inertgasbox, die mit Argon betrieben wird, präpariert und in gasdichte Messtiegel abgefüllt. Bei der Integration des Stickstoff-Signals nach der Verbrennungsanalyse wird auch das Argon-Signal mitintegriert, sodass letztendlich zu hohe Stickstoffgehalte erhalten werden.

Tabelle 3.7: Angaben zur Ausbeute, Substanzeigenschaften und angewandten Kristallzüchtungsmethoden für die Verbindungen **2 - 9**.

Verbindung	Ausbeute [%]	Produkt- aussehen	Zersetzung ^[a]	Kristallisation
Me ₂ Si(NfBu) ₂ P(BCl ₃)Cl (2)	62	weißes Pulver	ab ca. 80 °C	Sublimation im stat. Vakuum ^[b]
Ph ₂ Si(NfBu) ₂ P(BCl ₃)Cl (3)	63	blass gelbes Pulver	ab ca. 127 °C	Umkristallisation aus Toluol ^[c]
[Ph ₂ Si(NfBu) ₂ P][AlCl ₄] (4)	39	blass gelbes Pulver	ab ca. 130 °C	Umkristallisation aus Dichlormethan
[Ph ₂ Si(NfBu) ₂ P][GaCl ₄] (5)	72	weißes Pulver	ab ca. 150 °C	Umkristallisation aus Dichlormethan
[(CH ₂) ₂ (NfBu) ₂ P][BCl ₄] (6)	99	weißes Pulver	ab ca. 194 °C	Umkristallisation aus Dichlormethan ^[d]

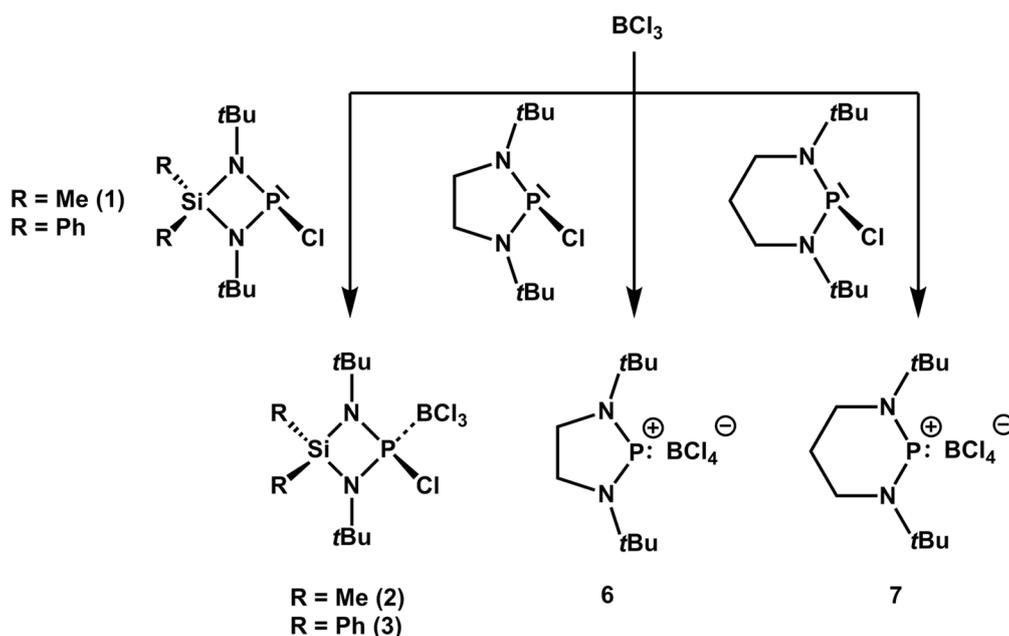
Eigene Ergebnisse

$[(\text{CH}_2)_3(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}][\text{BCl}_4]$ (7)	87	weißes Pulver	ab ca. 190 °C	Umkristallisation aus Dichlormethan
$[(\text{CH}_2)_3(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}][\text{AlCl}_4]$ (8)	97	blass gelbes Pulver	ab ca. 175 °C	Umkristallisation aus Dichlormethan
$[(\text{CH}_2)_3(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}][\text{GaCl}_4]$ (9)	95	gelbes Pulver	ab ca. 140 °C	Umkristallisation aus Dichlormethan

^[a] Die Substanzen werden in ein Schmelzpunktröhrchen überführt und ihr Temperaturverhalten rein optisch beobachtet. In allen Fällen ist beim Erwärmen, etwa ab der angegebenen Temperatur, eine Braunfärbung zu beobachten (Zersetzungserscheinung). ^[b] 1×10^{-3} mbar, 80 °C; ^[c] Umkristallisation aus Toluol bei 55 °C durchgeführt. Sublimation im statischen Vakuum (1×10^{-3} mbar, 100 °C) analog zur Kristallzüchtung bei **2** ist nicht möglich, da **3** unter diesen Bedingungen unter anderem zum *tert*-Butylamin–Bortrichlorid-Addukt (1/1)^[254] zersetzt wird. ^[d] Kristallqualität ist für eine röntgenographische Untersuchung nicht ausreichend.

Wird das Augenmerk an dieser Stelle genauer auf die oben beschriebenen Reaktionen der Chlorphosphane, nämlich der beiden viergliedrigen Diazaphosphasiletidine^[11-13, 16], des fünfgliedrigen Diazaphospholidins^[210] sowie des sechsgliedrigen Diazaphosphorinans^[50, 52], mit den Lewis-Säuren BCl_3 , AlCl_3 und GaCl_3 gerichtet, so können folgende Aspekte festgehalten werden:

Während die Umsetzungen dieser Chlorphosphane mit AlCl_3 und GaCl_3 ausschließlich unter Halogenidabstraktion zu den entsprechenden Phosphenium-tetrachloridometallaten **4** und **5** (siehe Schema 3.6), den literaturbekannten Verbindungen $[(\text{CH}_2)_2(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}][\text{MCl}_4]$ ^[45, 81] ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) (siehe Schema 3.7) sowie **8** und **9** (siehe Schema 3.8) führen, ergeben sich bei den Reaktionen mit der Lewis-Säure BCl_3 bemerkenswerte Unterschiede (siehe Schema 3.9).

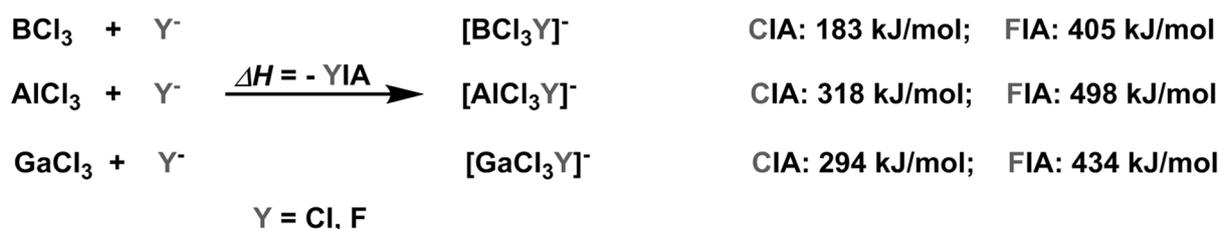


Schema 3.9: Übersicht über die Reaktionen der drei Chlorphosphane mit der Lewis-Säure Bortrichlorid: ausgehend von viergliedrigen Diazaphosphasiletidinen (links), vom fünfgliedrigen Diazaphospholidin (mittig) und vom sechsgliedrigen Diazaphosphorinan.

Eigene Ergebnisse

In Abhängigkeit vom eingesetzten Chlorphosphan werden mit BCl_3 offensichtlich entweder 1:1 Additionsverbindungen (vgl. **2** und **3** in Schema 3.9) oder unter Halogenidabstraktion Phosphenium-tetrachloridoborate (vgl. **6** und **7** in Schema 3.9) erhalten.

Um ein tieferes Verständnis für die Bildung der Produkte **2** – **9** gewinnen zu können und die Reaktionsunterschiede erklären zu können, ist es erforderlich, auf der einen Seite die verwendeten Lewis-Säuren BCl_3 , AlCl_3 und GaCl_3 und auf der anderen Seite die eingesetzten Chlorphosphane genauer zu betrachten. Als eine quantitative Methode für die Ermittlung der Stärke einer Lewis-Säure ist die Bestimmung der sog. Fluorid- beziehungsweise Chloridionenaffinität (FIA beziehungsweise CIA) weit verbreitet.^[255-257] Die FIA oder CIA geben mit ihren Zahlenwerten die Energie wieder, die freigesetzt wird, wenn ein Fluorid- oder Chloridion an eine Lewis-Säure gebunden und folglich ein Lewis-Säure-Base-Komplex gebildet wird (siehe Schema 3.10). Zu beachten ist, dass definitionsgemäß die FIA- und CIA-Werte die Bindungsenthalpie ΔH mit umgekehrtem Vorzeichen repräsentieren.



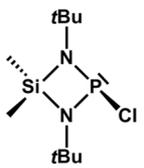
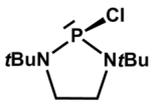
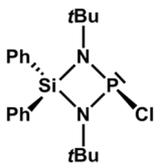
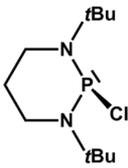
Schema 3.10: Literaturbekannte Chloridionenaffinitäten (CIA) bzw. Fluoridionenaffinitäten (FIA) der verwendeten Lewis-Säuren BCl_3 , AlCl_3 und GaCl_3 . Diese wurden mittels quantenchemischer Rechnungen (BP86/SV(P)) ermittelt und beruhen auf isodesmischen Reaktionen.^[256-257]

Werden nun die drei Lewis-Säuren BCl_3 , AlCl_3 und GaCl_3 hinsichtlich ihrer Lewis-Säure-Stärken untereinander verglichen, so handelt es sich bei BCl_3 mit den vergleichsweise niedrigen FIA- beziehungsweise CIA-Werten (FIA: 405 kJ/mol; CIA: 183 kJ/mol)^[256-257] um die schwächste Lewis-Säure. Es ist also nicht zwingend anzunehmen, dass BCl_3 unter Halogenidabstraktion mit einem Reaktionspartner reagieren wird, nur, weil Reaktionen von AlCl_3 und GaCl_3 diesem Reaktionsschema folgen. Gerade die Reaktionen der viergliedrigen Diazaphosphasiletidine (siehe Schema 3.9 links) mit BCl_3 zeigen, dass offensichtlich die Lewis-Acidität von BCl_3 nicht ausreichend ist, um von den viergliedrigen Diazaphosphasiletidinen ein Chloridion abstrahieren und ein Tetrachloridoborat bilden zu können. Stattdessen werden bei diesen Reaktionen Lewis-Säure-Base-Addukte (**2** und **3**) gebildet, in denen das Lewis-saure Zentrum durch Wechselwirkung mit den Diazaphosphasiletidinen als Lewis-Basen über das Phosphoratom elektronisch abgesättigt wird. Im Vergleich hierzu zeigen die Umsetzungen des fünfgliedrigen sowie des sechsgliedrigen Chlorphosphans (siehe Schema 3.9 mittig sowie rechts) mit BCl_3 , dass sich in diesen Fällen unter Halogenidabstraktion die entsprechenden Tetrachloridoborate darstellen lassen. Zur Beantwortung der Frage, warum

Eigene Ergebnisse

einerseits Addukte und andererseits die Salze gebildet werden, ist es erforderlich, die Chlorphosphate miteinander zu vergleichen. Strukturell haben sie die Bis(*tert*-Butylamino)phosphanyl-Einheit ((*t*Bu)₂NP(*t*Bu)) gemeinsam und unterscheiden sich lediglich im Rückgrat, das sich entweder aus einer Silylgruppe oder Ethylen- beziehungsweise Propylenkette zusammensetzt. Offensichtlich sind das jeweilige Rückgrat und die sich daraus ergebenden elektronischen Unterschiede verantwortlich dafür, dass bei den Diazaphosphasiletidinen das Chloratom am Phosphor stärker gebunden ist als bei dem fünfgliedrigen und dem sechsgliedrigen Chlorphosphan, und sich mit BCl₃ nicht abstrahieren lässt. Die aus den jeweiligen Festkörperstrukturen ermittelten P–Cl-Bindungslängen bestätigen diese Annahme (siehe Tabelle 3.8). Tatsächlich ist die P–Cl-Bindung in den Diazaphosphasiletidinen kürzer als im Diazaphospholidin und dem Diazaphosphorinan, erfährt aber in allen Fällen eine Elongation, wenn mit der entsprechenden Standard-einfachbindungs-länge ($d(\text{P}-\text{Cl}) = 2,02 \text{ \AA}^{[232]}$) und der Kovalenzradiensumme ($r(\text{P}_{\text{kov}}) + r(\text{Cl}_{\text{kov}}) = 2,09 \text{ \AA}^{[219]}$) verglichen wird.

Tabelle 3.8: P–Cl-Bindungslängen [Å] aus den Festkörperstrukturen ausgewählter Chlorphosphate.

Verbindung	d(P–Cl) [Å]	Literatur	Verbindung	d(P–Cl) [Å]	Literatur
	2,2498(6)	Diese Arbeit		2,3136(7)	[38]
	2,2078(17)	[258]		2,2869(6)	[259]

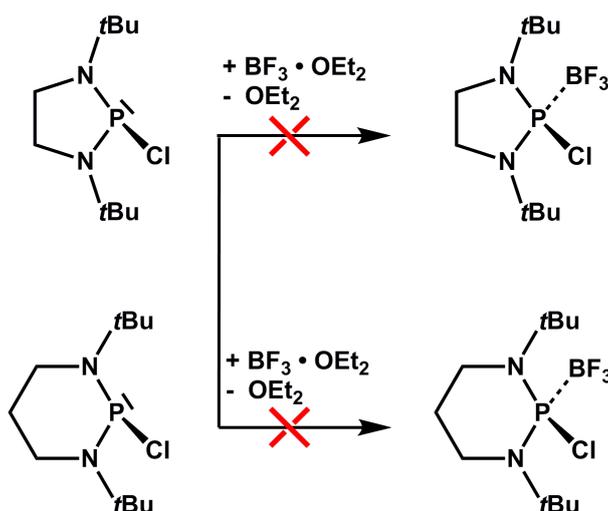
Als Ursache für diese Elongation wird die bereits in Kapitel 3.1 beschriebene $n(\text{N})-\sigma^*(\text{P}-\text{Cl})$ -Hyperkonjugation^[37-38, 222, 233] genannt, bei der die einsamen Elektronenpaare der zwei Stickstoffatome mit dem antibindenden σ^* -Molekülorbital der P–Cl-Bindung wechselwirken. Diese destabilisierende Wechselwirkung tritt offensichtlich bei den Diazaphosphasiletidinen schwächer auf als beim Diazaphospholidin und dem Diazaphosphorinan. Bedingt durch die negative Hyperkonjugation^[260], die bei einem Siliciumatom stärker ausgeprägt ist als bei einem Kohlenstoffatom (pyramidales Trimethylamin-Molekül vs. planares Trisilylamin-Molekül)^[261], wird die Basizität der Stickstoffatome verringert und folglich auch die $n(\text{N})-\sigma^*(\text{P}-\text{Cl})$ -Hyperkonjugation abgeschwächt. Bei den Diazaphosphasiletidinen ist daher eine Kombination aus beiden Effekten, der P–Cl-Bindung-stabilisierenden negativen Hyperkonjugation durch die Silyl-Funktionalität und der -destabilisierenden $n(\text{N})-\sigma^*(\text{P}-\text{Cl})$ -Hyperkonjugation, anzunehmen.

Eigene Ergebnisse

Der Effekt der negativen Hyperkonjugation führt des Weiteren vermutlich zu einer Destabilisierung des Phospheniumkations, das ausgehend vom jeweiligen Diazaphosphasiletidin nur in Gegenwart stärkerer Lewis-Säuren als BCl_3 , wie beispielsweise AlCl_3 oder GaCl_3 , dargestellt beziehungsweise in Gegenwart der schwächer koordinierenden AlCl_4^- - oder GaCl_4^- -Anionen stabilisiert werden kann.

Bei dem fünfgliedrigen und dem sechsgliedrigen Chlorphosphan hingegen wird die $n(\text{N})-\sigma^*(\text{P}-\text{Cl})$ -Hyperkonjugation durch die positiven induktiven Effekte der Methylengruppen verstärkt, da sie Elektronendichte auf die Stickstoffatome übertragen, dadurch die Basizität dieser Atome erhöhen und diese wiederum die $\text{P}-\text{Cl}$ -Bindung merklich schwächen. Durch Einführung von elektronenziehenden Gruppen in das Rückgrat des fünf- oder sechsgliedrigen Chlorphosphans und Verändern der elektronischen Eigenschaften wäre es aber durchaus denkbar, über diesen Weg die $\text{P}-\text{Cl}$ -Bindung zu stärken sowie gleichzeitig eine Destabilisierung des nach Halogenidabstraktion entstehenden Phospheniumkations zu bewirken und Addukte mit BCl_3 darzustellen. Die Arbeitsgruppe D. Gudat konnte bereits zeigen, dass durch den Einbau von Diimineinheiten in das Rückgrat eines Diazaphospholidins eine Chloridabstraktion mit GaCl_3 , Me_3SiOTf oder AgOTf nicht mehr möglich ist.^[41-42]

Versuche zur Darstellung von Lewis-Säure-Addukten gemäß Schema 3.11 mit BF_3 -Etherat, einer schwächeren Lewis-Säure als BCl_3 , schlagen fehl. Das Sauerstoffatom des Diethylether-Moleküls ist hier ein besserer Donor als das Phosphoratom des jeweiligen Chlorphosphans, weshalb eine Reaktion ausbleibt. Interessant wäre eine Umsetzung mit reinem BF_3 , das Lewis-acider als BF_3 -Etherat, aber schwächer Lewis-acide als BCl_3 ist (FIA (BF_3): 342 kJ/mol; CIA (BF_3): 146 kJ/mol^[256-257]).



Schema 3.11: Versuche zur Darstellung von Chlorphosphan–Bortrifluorid-Addukten durch Umsetzung des Diazaphospholidins mit Bortrifluorid-Etherat (obige Reaktionsgleichung) sowie des Diazaphosphorinans mit Bortrifluorid-Etherat (untere Reaktionsgleichung) in Toluol und bei Raumtemperatur.

Eigene Ergebnisse

3.2.2 Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie

Alle im vorangegangenen Kapitel 3.2.1 vorgestellten Verbindungen, die Lewis-Säure-Addukte **2** und **3** sowie die Phospheniumsalsze **4** bis **9**, werden mittels Multikern-NMR-spektroskopischer Messungen charakterisiert. Hierbei dienen zur Strukturaufklärung ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- sowie gegebenenfalls $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -, ^{13}C -, ^{27}Al -, $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -, ^{29}Si - und ^{31}P -NMR-Untersuchungen, deren Resultate im Folgenden vorgestellt werden.

Insbesondere die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zu den Bortrichlorid-Addukten der Diazaphosphasiletidine, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (**2**) und $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (**3**), offenbaren ein interessantes Verhalten in Lösung. Abbildung 3.5 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **2** in Toluol- d_8 bei Raumtemperatur. Aufgrund der gegebenen C_s -Symmetrie des Moleküls werden hier drei Resonanzsignale für das Produkt mit einem Integralverhältnis von 3:3:18 (**a** bis **c**) erwartet. Die unterschiedliche Orientierung der Methylgruppen am Silicium zu dem BCl_3 -Fragment beziehungsweise zum Chlor-Substituenten am Phosphoratom, in einer cis- oder trans-Anordnung, ist verantwortlich dafür, dass es sich bei den Protonen der Methylgruppen am Silicium um chemisch und magnetisch nicht äquivalente Protonen handelt. Dennoch zeigen diese sechs Methylsilylprotonen im Protonenresonanzspektrum lediglich ein breites Singulett bei 0,25 ppm (**a + b**) mit einer Halbwertsbreite von $\Delta\nu_{1/2} = 24$ Hz.

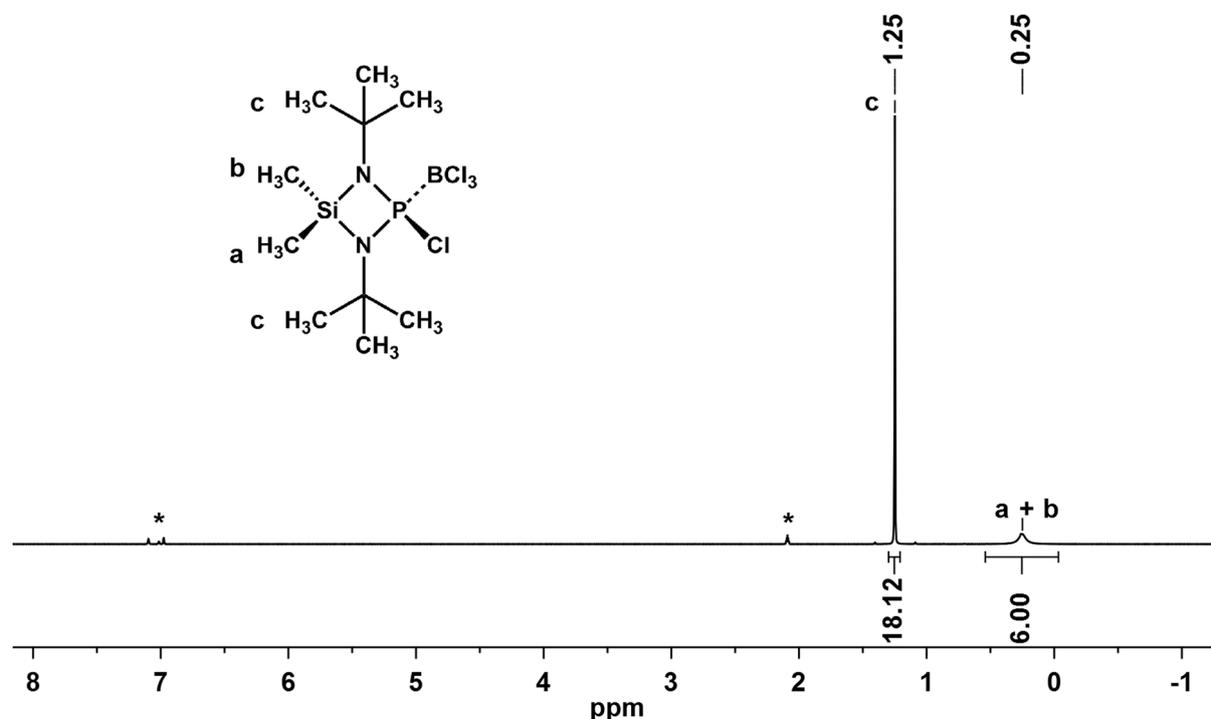


Abbildung 3.5: ^1H -NMR-Spektrum von **2** in Toluol- d_8 (*) bei Raumtemperatur.

Dieses gemittelte Signal gibt einen ersten Hinweis darauf, dass sich das System in Toluol- d_8 und bei Raumtemperatur offensichtlich im Bereich eines schnellen Austausches befindet und

Eigene Ergebnisse

dass ein, gegenüber der NMR-Zeitskala, schneller Austauschprozess die Methylsilylprotonen zueinander äquivalent erscheinen lässt. Ein vergleichbares Phänomen in Lösung zeigt auch das Edukt **1**^[25], für dessen Methylsilylprotonen auch in Toluol-*d*₈ (RT) und zusätzlich in Abhängigkeit der Probenkonzentration ein Durchschnittssignal bei 0,31 ppm ($\Delta\nu_{1/2} = 6,3$ Hz) erhalten worden ist. Zur genaueren Untersuchung des dynamischen Verhaltens von **2** in Lösung werden Tieftemperatur-NMR-Spektren sowohl von einer konzentrierten als auch einer vergleichsweise verdünnten Probe aufgenommen. Die Resultate dieser Untersuchung werden in Kapitel 3.2.3 vorgestellt und diskutiert. Für die sechs Methylgruppen der beiden *tert*-Butylgruppen (**c**), die durch Spiegelung ineinander überführt werden können, wird bei **2** ein Singulett bei 1,25 ppm ($\Delta\nu_{1/2} = 2$ Hz) und bei **1**^[25] ein Dublett bei 1,19 ppm ($^4J(\text{H,P}) = 1,5$ Hz) erhalten.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2** werden die erwarteten vier Signale (1 – 4) beobachtet (siehe Abbildung 3.6). Die Methylgruppen am Silicium geben jeweils ein Resonanzsignal bei 2,1 ppm (C1, $\Delta\nu_{1/2} = 140$ Hz) und bei 5,2 ppm (C2, $\Delta\nu_{1/2} = 140$ Hz), wohingegen diese im Edukt **1**^[25] lediglich ein Durchschnittssignal bei 4,97 ppm liefern. Für die Zuordnung dienen hier Kohlenstoffresonanzsignale von strukturell verwandten Diazaphosphasiletidinen.^[17, 25] Hier wird das Signal bei niedrigen Frequenzen dem Methylsilylkohlenstoffatom, das *cis*-ständig zum Chlorsubstituenten am Phosphoratom angeordnet ist, und das hierzu bei höheren Frequenzen auftretende Signal dem Methylsilylkohlenstoffatom, das entsprechend *trans*-ständig angeordnet ist, zugeordnet.

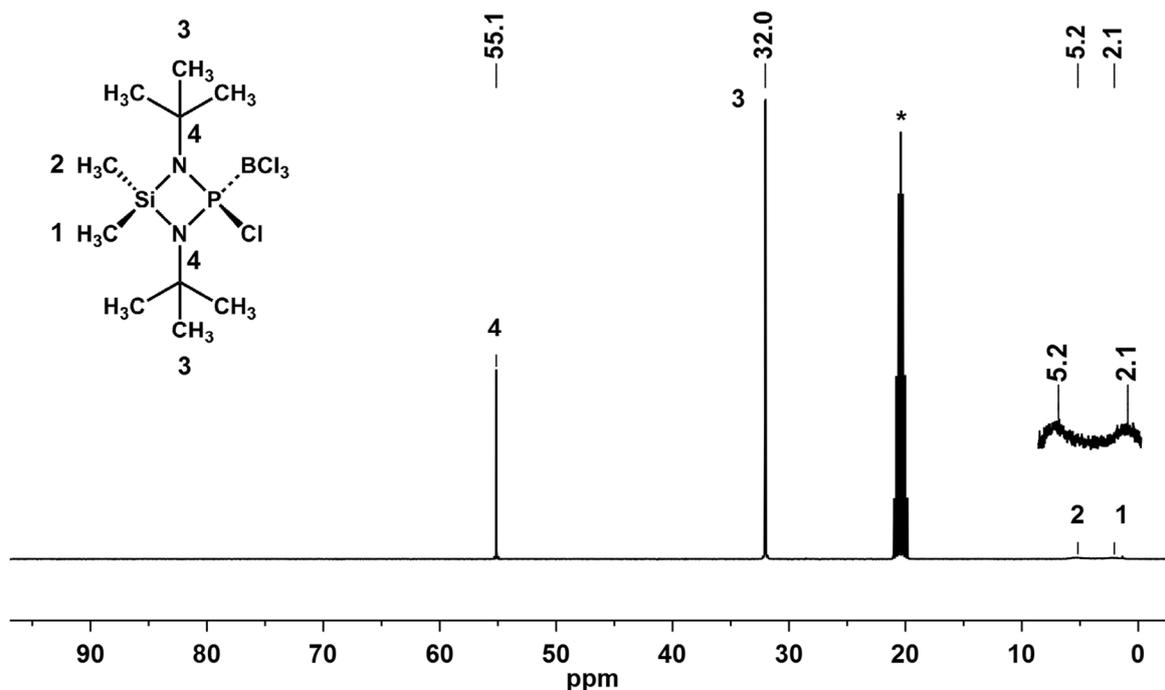


Abbildung 3.6: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2** in Toluol-*d*₈ (*) bei Raumtemperatur. Die Signale 1 und 2 sind zusätzlich vergrößert dargestellt.

Eigene Ergebnisse

Die primären Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppen (C3) geben bei 32,0 ppm ein Signal, das durch die Kopplung zum Phosphorkern zu einem Dublett aufgespalten ist ($^3J(\text{C},\text{P}) = 4,7 \text{ Hz}$) und die tertiären Kohlenstoffatome (C4) ein Singulett bei 55,1 ppm ($\Delta\nu_{1/2} = 1,3 \text{ Hz}$).

In Abbildung 3.7 sind sowohl das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- als auch das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2** gezeigt. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird für **2** lediglich ein Singulett bei 89,1 ppm mit einer Halbwertsbreite von $\Delta\nu_{1/2} = 645 \text{ Hz}$ und im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei 4,7 ppm mit $\Delta\nu_{1/2} = 140 \text{ Hz}$ erhalten. Diese Signalmultiplizitäten sind zunächst einmal überraschend, da im Phosphorspektrum durch eine $^1J(\text{P},^{11}\text{B})$ -Kopplung zum Borkern ein 1:1:1:1 Quartett und im Borspektrum, durch eine entsprechende Kopplung zum Phosphorkern, ein Dublett zu erwarten wäre. Auch hier ist zu vermuten, dass dynamische Austauschphänomene in Lösung Einfluss auf das Spektrenbild nehmen. Ein tieferes Verständnis soll hier mittels temperatur- und konzentrationsabhängiger NMR-Untersuchungen gewonnen werden (siehe Kapitel 3.2.3).

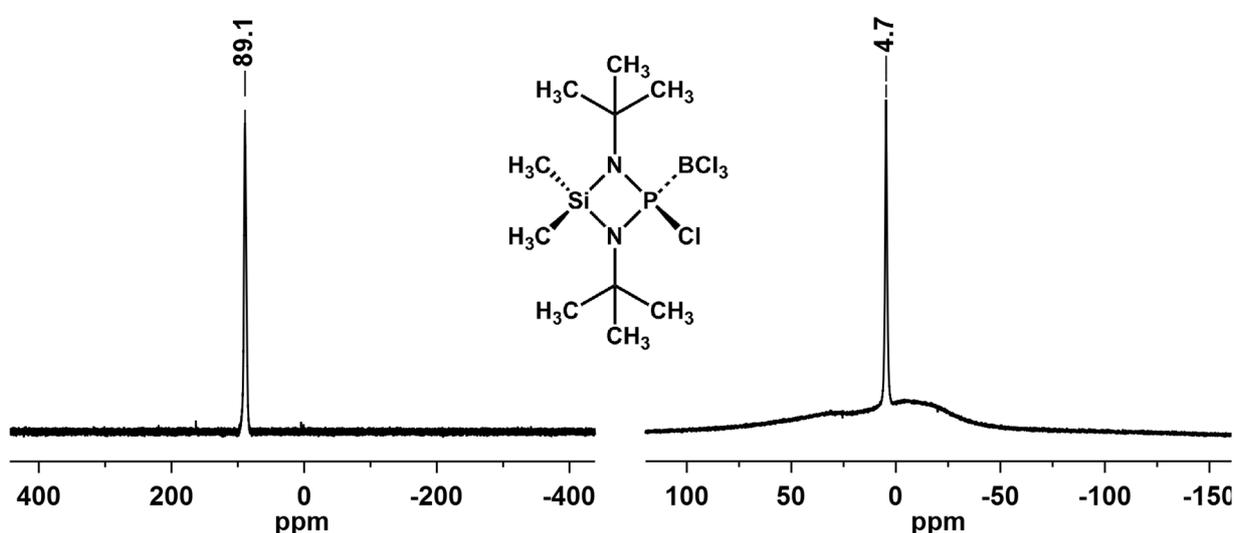


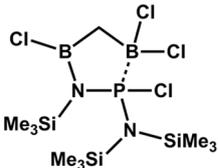
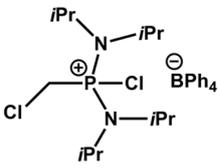
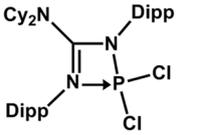
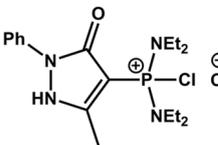
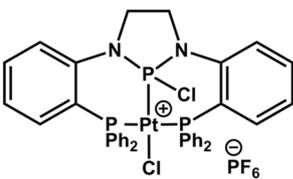
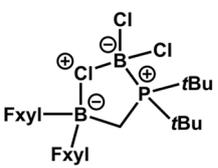
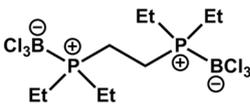
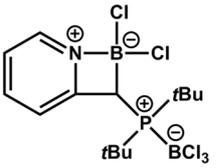
Abbildung 3.7: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (links) und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (rechts) von **2** jeweils in Toluol- d_8 und bei Raumtemperatur.

Im Vergleich zum Edukt **1** ist das Phosphorresonanzsignal von **2** zu niedrigeren Frequenzen verschoben (vgl. $\delta_{\text{P}} = 205,4 \text{ ppm}$ in Toluol- d_8)^[25] und liegt mit $\delta_{\text{P}} = 89,1 \text{ ppm}$ oberhalb des typischen Bereiches, der für vierbindige und vierfach-koordinierte Phosphoratome in den entsprechenden Verbindungen (sog. Phosphoniumsalze) angegeben wird (vgl. $\delta_{\text{P}} = 5 - 40 \text{ ppm}$)^[262]. Neben der Formulierung von **2** als ein Phosphan-Boran-Addukt kann auch formal die zwitterionische Schreibweise als ein Phosphoniumborat gewählt werden. Tabelle 3.9 soll eine Übersicht zu $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischer Daten vergleichbarer Organophosphorverbindungen mit der Koordinationszahl vier geben. Sehr gut lässt sich der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungswert insbesondere mit bekannten Werten von Diaryldichlorphosphoniumsalzen vergleichen (vgl. $[\text{Ph}_2\text{PCl}_2][\text{AlCl}_4]$ mit $\delta_{\text{P}} = 92 \text{ ppm}$)^[263] und $[\text{Ph}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})\text{PCl}_2][\text{GaCl}_4]$ mit $\delta_{\text{P}} = 92,1 \text{ ppm}$)^[264]. Das Borresonanzsignal von **2** ($\delta_{\text{B}} = 4,7 \text{ ppm}$)

Eigene Ergebnisse

ist gegenüber dem von unkoordiniertem BCl_3 in *n*-Heptan (vgl. $\delta_{\text{B}} = 46,6$ ppm in CDCl_3 (eigene Messung)) zu tieferen Frequenzen verschoben. Der Verschiebungswert ist vergleichbar mit dem von Verbindungen mit ähnlichen Bindungsverhältnissen (siehe Tabelle 3.9).

Tabelle 3.9: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -, ^{31}P - und gegebenenfalls $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten ausgewählter vierfach-koordinierter Phosphorverbindungen.

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}/\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$	$^1J(\text{P},^{11}\text{B})$	Lösungsmittel	Literatur
	123 ppm;	4,2 ppm ^[a]	114 Hz	CDCl_3 ; <i>n</i> -Hexan	[265]
	57 ppm	-	-	CD_2Cl_2	[266]
	62 ppm	-	-	C_6D_6	[267]
	56,1 ppm	-	-	CDCl_3	[268]
	76,6 ppm ^[b]	-	-	CDCl_3	[269]
	39,4 ppm	7,2 ppm ^[c]	150 Hz	C_6D_6	[270]
	3,0 ppm	3,39 ppm	155 Hz	CD_2Cl_2	[271]
	22,8 ppm	4,7 ppm ^[d]	139,4 Hz	CD_2Cl_2	[272]

^[a] Hier handelt es sich um das Borresonanzsignal des Atoms, das direkt an das Phosphoratom gebunden ist. Für den anderen Borkern wird ein Signal bei 51,8 ppm erhalten.^[265] ^[b] Signal stammt vom Chlor-gebundenen

Eigene Ergebnisse

Phosphoratom, die anderen beiden Phosphorkerne erzeugen bei 2,9 ppm ein Signal.^{[269] [c]} Der andere Borkern erzeugt bei 35 ppm ein Signal.^{[270] [d]} Der andere Borkern erzeugt bei 6,6 ppm ein Signal.^[272]

Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt **2** ein Signal bei 24,5 ppm, das bedingt durch die 2J -Kopplung zwischen dem Silicium- und dem Phosphorkern eine Dublettaufspaltung aufweist ($^2J(\text{Si,P}) = 10,0 \text{ Hz}$) und im ^{29}Si -NMR-Experiment ein schlecht aufgelöstes Multiplett bei 24,5 ppm.

In Abbildung 3.8 ist das ^1H -NMR-Spektrum von **3** in Toluol- d_8 dargestellt. Dem Spektrum können neben einer hohen Produktreinheit (ca. 99 %) das erwartete Integralverhältnis von Resonanzsignalen aliphatischer zu aromatischer Protonen (18:10) entnommen werden. Für die sechs Methylgruppen der *tert*-Butylgruppen (**c**) wird ein Singulett bei 1,27 ppm ($\Delta\nu_{1/2} = 3,5 \text{ Hz}$) erhalten. Im Anregungsbereich für aromatische Protonen (**a + b**) zeigt **3** insgesamt drei Signale, wobei eins zwischen 7,16 ppm und 7,28 ppm als ein Multiplett detektiert wird und die anderen zwei als breite Singulets bei 7,97 ppm und 8,14 ppm (**a + b**), jeweils mit einer Halbwertsbreite von $\Delta\nu_{1/2} = 63 \text{ Hz}$, erscheinen. In Anlehnung an literaturbekannte Verbindungen^[16, 24], die vergleichbare Bindungsverhältnisse zeigen und im Molekül den Diphenylsilyl-Baustein enthalten, kann das Multiplett den *meta*- und *para*-ständigen Protonen und die Signale bei höheren Anregungsfrequenzen den *ortho*-ständigen Protonen zugeordnet werden.

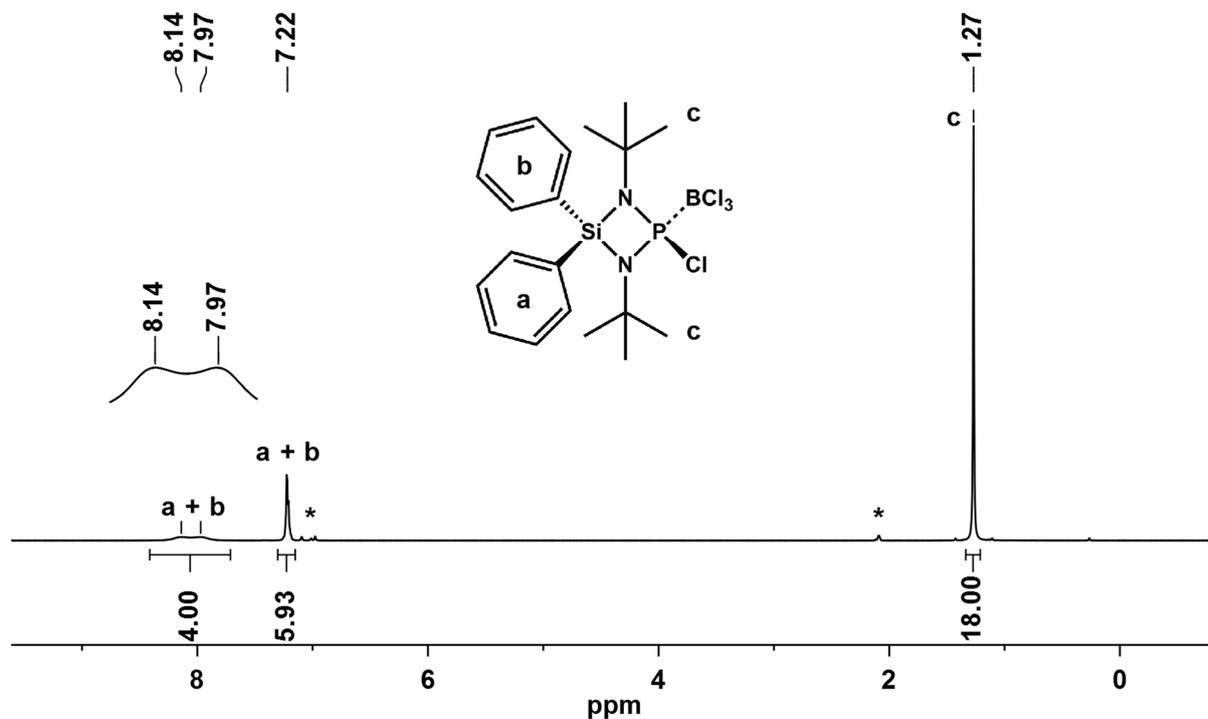


Abbildung 3.8: ^1H -NMR-Spektrum von **3** in Toluol- d_8 (*) bei Raumtemperatur.

Eigene Ergebnisse

Analog zu **2** sind die beiden Phenylgruppen aufgrund ihrer unterschiedlichen, räumlichen Ausrichtung (cis- oder trans-Anordnung) zum Chlorsubstituenten beziehungsweise zum BCl_3 -Fragment am Phosphoratom weder chemisch noch magnetisch äquivalent. Dennoch ist bei den gegebenen Bedingungen kein eindeutiges, separates Auftreten der Signalsätze des einen oder des anderen Phenylringes im obigen Spektrum (Abbildung 3.8) zu beobachten. Anhand der zwei Signale der *ortho*-ständigen Protonen (7,97 ppm und 8,14 ppm), die im Spektrum zwar verbreitert ($\Delta\nu_{1/2} = 63$ Hz), aber trotz ihrer Überlappungsbereiche anhand ihrer Signalmaxima als zwei verschiedene Signale ausgewertet werden können, kann erahnt werden, dass in Lösung von **3** Austauschreaktionen stattfinden und das Spektrenbild beeinflussen. Bei den gewählten Bedingungen befindet sich das System offensichtlich im Bereich des langsamen Austausches, da zumindest für die Protonen der *ortho*-ständigen Wasserstoffatome nicht lediglich ein Durchschnittssignal detektiert wird. Mittels temperatur- und konzentrationsabhängiger NMR-spektroskopischer Messungen werden auch bei **3** Untersuchungen zum dynamischen Verhalten angestellt, deren Ergebnisse in Kapitel 3.2.2 vorgestellt werden.

In Abbildung 3.9 ist das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3** gezeigt. Das Spektrum weist zwei Resonanzen für die aliphatischen Kohlenstoffatome (C1 und C2) und vier Signale für die aromatischen Kohlenstoffatome (C3 bis C10) auf.

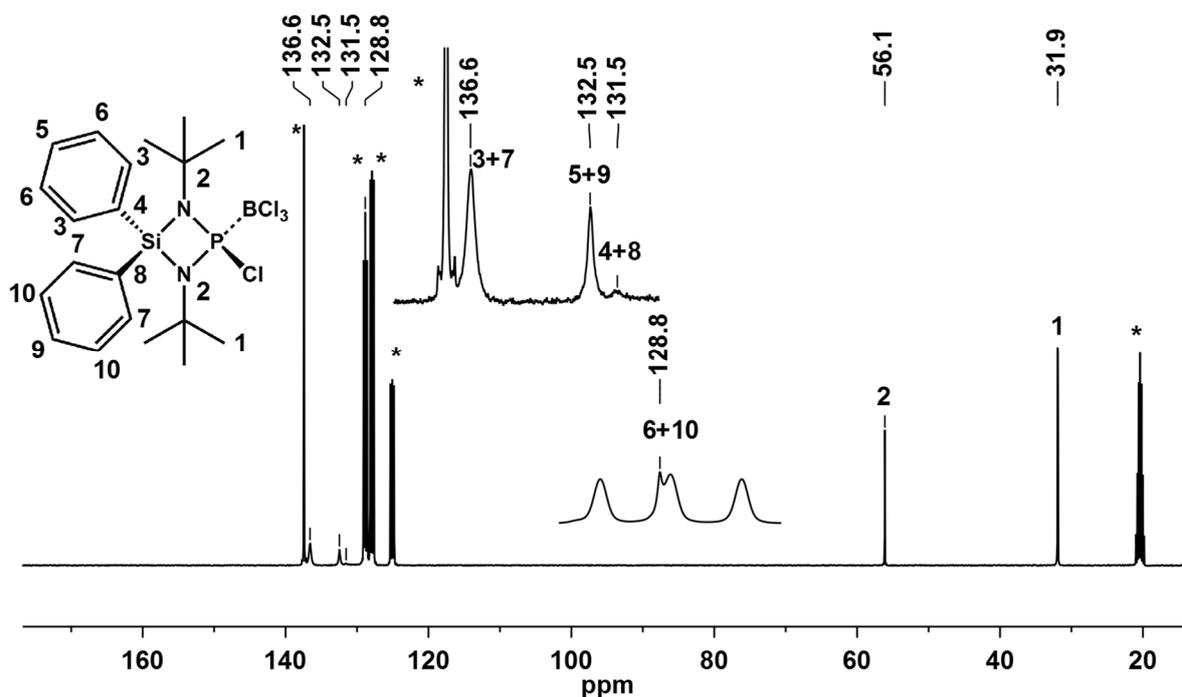


Abbildung 3.9: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3** in Toluol- d_8 (*) bei Raumtemperatur. Die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome 3 – 10 sind zusätzlich vergrößert dargestellt.

Für letztere wären aufgrund der chemischen und magnetischen Inäquivalenz der Protonen der Phenylringe insgesamt acht Signale zu erwarten, die sich bei den gewählten Bedingungen

Eigene Ergebnisse

NMR-spektroskopisch nicht voneinander unterscheiden lassen und paarweise ein Durchschnittssignal liefern. Zur Gewährleistung einer verlässlichen Zuordnung der beobachteten Resonanzen zu den entsprechenden Kohlenstoffatomen, insbesondere die der aromatischen Kohlenstoffkerne, wird des Weiteren ein ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen. Das Signal der Methylkohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppen bei 31,9 ppm (C1) ist durch eine $^3J(\text{C,P})$ -Kopplung zu einem Dublett ($^3J(\text{C,P}) = 4,6$ Hz) und im ^{13}C -NMR-Spektrum zu einem Quartett von Dubletts von Septetts ($^1J(\text{C,H}) = 127$ Hz, $^3J(\text{C,P}) = 4,6$ Hz, $^3J(\text{C,H}) = 4,4$ Hz) aufgespalten. Für die tertiären Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppen wird ein Singulett bei 56,1 ppm (C2) erhalten, das im ^{13}C -NMR-Spektrum eine Dezettaufspaltung ($^2J(\text{C,H}) = 4,4$ Hz) zeigt. Die Kohlenstoffatome im aromatischen Ring erzeugen Singuletts bei 128,8 ppm (*meta*-Position, C6 und C10), 131,5 ppm (*ipso*-Position, C4 und C8), 132,5 ppm (*para*-Position, C5 und C9) und bei 136,6 ppm (*ortho*-Position, C3 und C7). Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind diese aufgespalten zu einem Dublett von Multipletts (*meta*-C, $^1J(\text{C,H}) = 160$ Hz), einem Dublett (*para*-C, $^1J(\text{C,H}) = 161$ Hz) und zu einem weiteren Dublett (*ortho*-C, $^1J(\text{C,H}) = 161$ Hz). Das Signal der *ipso*-Kohlenstoffatome (C4 und C8) bei 131,5 ppm liegt vermutlich im ^{13}C -NMR-Spektrum unter dem Teilsignal des Dubletts bei 132,5 ppm.

In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **3** (Abbildung 3.10) sind wie bei Verbindung **2** anstelle der erwarteten Quartett- beziehungsweise Dublett-Aufspaltungsmuster lediglich Singuletts bei 95,5 ppm ($\Delta\nu_{1/2} = 255$ Hz) und 5,3 ppm ($\Delta\nu_{1/2} = 42$ Hz) zu detektieren. Diese sind im Vergleich zu den Signalen in Eduktspektren ($\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{PCl}$ ^[16] und BCl_3) jeweils zu niedrigeren Anregungsfrequenzen verschoben (vgl. $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{PCl}$ mit $\delta_{\text{P}} = 215,7$ ppm in CDCl_3 ^[16] und BCl_3 in *n*-Heptan mit $\delta_{\text{B}} = 46,6$ ppm in CDCl_3 (eigene Messung)). Zu Vergleichszwecken können $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten von Substanzen, in denen ähnliche Bindungsverhältnisse herrschen, der Tabelle 3.9 entnommen werden.

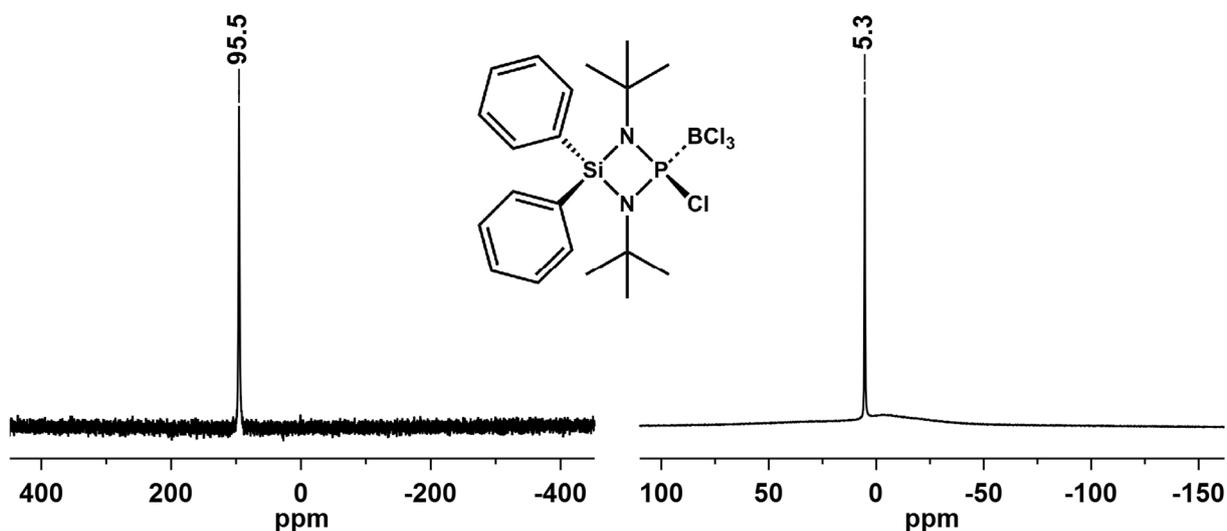


Abbildung 3.10: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (links) und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (rechts) von **3** jeweils in Toluol- d_8 und bei Raumtemperatur.

Eigene Ergebnisse

Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liefert **3** ein Dublett bei $-2,8$ ppm ($^2J(\text{Si},\text{P}) = 12,4$ Hz) und im ^{29}Si -NMR-Spektrum ein Multipllett.

Bei einer vergleichenden Betrachtung NMR-spektroskopischer Untersuchungen an Lösungen der Phospheniumsalse $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}][\text{AlCl}_4]$ (**4**) und $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}][\text{GaCl}_4]$ (**5**) können in den ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, ^{13}C -, $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -, ^{29}Si -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - sowie ^{31}P -NMR-Spektren keine signifikanten Unterschiede der chemischen Verschiebungen festgestellt werden. Aus diesem Grunde erscheint es an dieser Stelle sinnvoll, lediglich NMR-Spektren einer dieser Verbindungen, in diesem Fall die von **4**, abzubilden und auszuwerten. Da sich **4** und **5** lediglich im anionischen Baustein voneinander unterscheiden, aber in Lösung nahezu gleiche Resonanzsignale zeigen, kann gefolgert werden, dass in Lösung keine nennenswerten Wechselwirkungen zwischen Kation und Anion herrschen.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **4** in Dichlormethan- d_2 zeigt insgesamt vier Signale mit dem erwarteten Integralverhältnis 18:4:4:2 (Abbildung 3.11). Durch eine Spiegelung oder Drehung um 180° können die beiden *tert*-Butylgruppen (**a**) sowie die beiden Phenylgruppen (**b**) jeweils ineinander überführt werden. Bei $1,36$ ppm (**a**) werden für die Methylgruppen der *tert*-Butylgruppen ein Singulett ($\Delta\nu_{1/2} = 2,4$ Hz) und für die Aromaten drei Multiplikts (**b**) in den Bereichen von $7,65 - 7,72$ ppm, $7,75 - 7,81$ ppm und $7,95 - 8,01$ ppm erhalten.

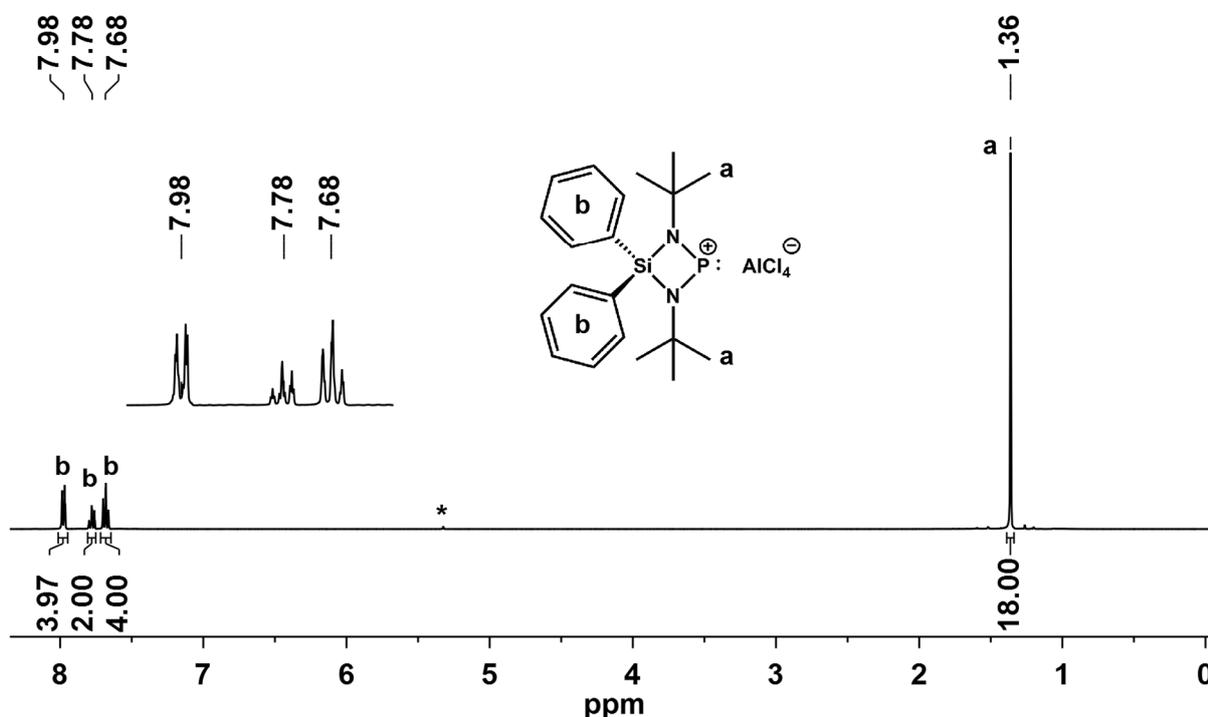


Abbildung 3.11: ^1H -NMR-Spektrum von **4** in Dichlormethan- d_2 (*) bei Raumtemperatur. Die Signale **b** der Aromaten sind zusätzlich vergrößert dargestellt. Das ^1H -NMR-Spektrum von **5** sieht nahezu identisch aus, weshalb hier exemplarisch nur ein ^1H -NMR-Spektrum abgebildet wird.

Eigene Ergebnisse

In Anlehnung an ähnliche, literaturbekannte Verbindungen^[16, 24] können diese Multipletts in der angegebenen Reihenfolge den Protonenresonanzen der insgesamt vier *meta*-, zwei *para*- und vier *ortho*-ständigen Wasserstoffatome der beiden Phenylreste zugeordnet werden.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt **4** (Abbildung 3.12) erwartungsgemäß sechs Signale. Die Signale bei 32,6 ppm (C1) und 59,2 ppm (C2) sind aufgrund der Kopplung zum Phosphorkern jeweils dublettiert ($^3J(\text{C},\text{P}) = 6,4$ Hz (C1) und $^2J(\text{C},\text{P}) = 5,0$ Hz (C2)). Die Resonanzen der aromatischen Kohlenstoffatome erscheinen bei 124,3 ppm (*ipso*-Position) als Dublett ($^2J(\text{C},\text{P}) = 5,0$ Hz) und bei 130,3 ppm (*ortho*-Position), 134,8 ppm (*para*-Position) und 136,4 ppm (*meta*-Position) jeweils als Singulett.

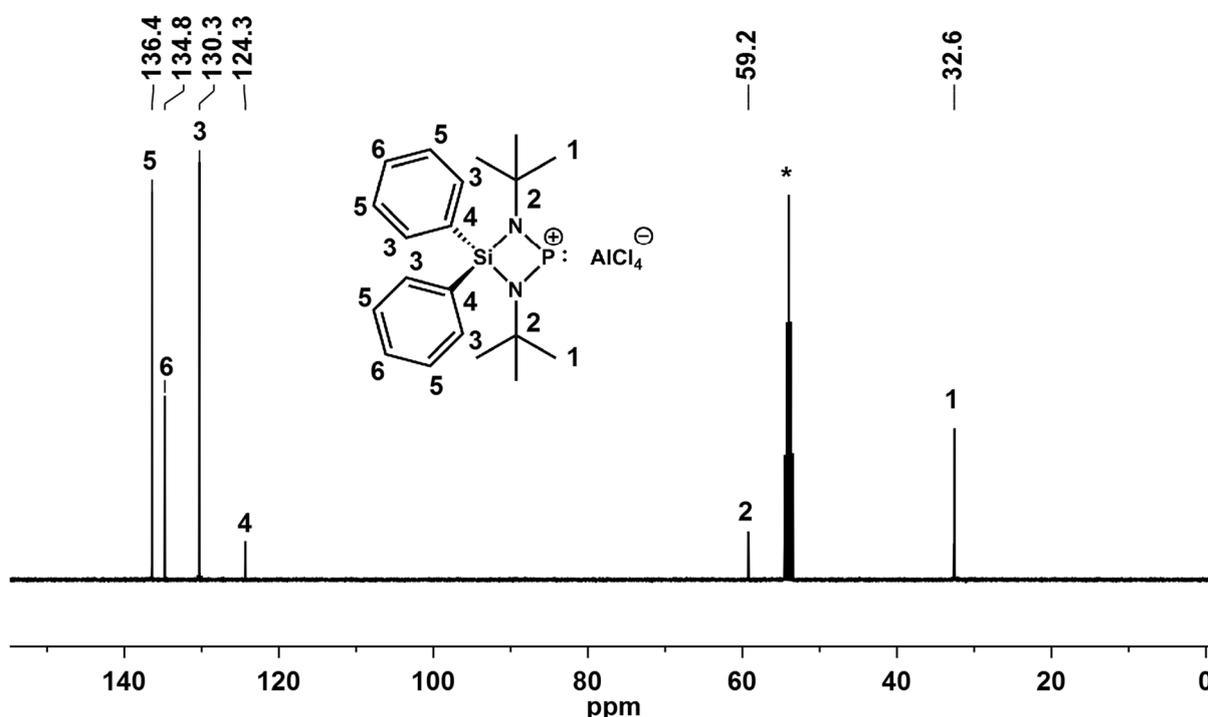


Abbildung 3.12: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4** in Dichlormethan- d_2 (*) bei Raumtemperatur. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **5** sieht nahezu identisch aus, weshalb hier exemplarisch nur ein $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum abgebildet wird. Die Resonanzsignale von **5** unterscheiden sich von denen von **4** lediglich im Bereich der Nachkommastellen.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4** (Abbildung 3.13 links) ist ein Singulett bei 383,2 ppm ($\Delta\nu_{1/2} = 22$ Hz) zu erkennen, das gegenüber dem Signal des Eduktes $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{PCl}$ ^[16] um 166,5 ppm zu höheren Anregungsfrequenzen ($\delta_{\text{P}} = 215,7$ ppm in CDCl_3 ^[16]) verschoben ist. Zu Vergleichszwecken sind ^{31}P -NMR-Verschiebungen ausgewählter cyclischer und acyclischer Phospheniumsalsze in Tabelle 3.10 gezeigt.

Im ^{27}Al -NMR-Spektrum wird ein scharfes Singulett bei 103,6 ppm (Abbildung 3.13 rechts) und im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei 12,9 ppm detektiert.

Eigene Ergebnisse

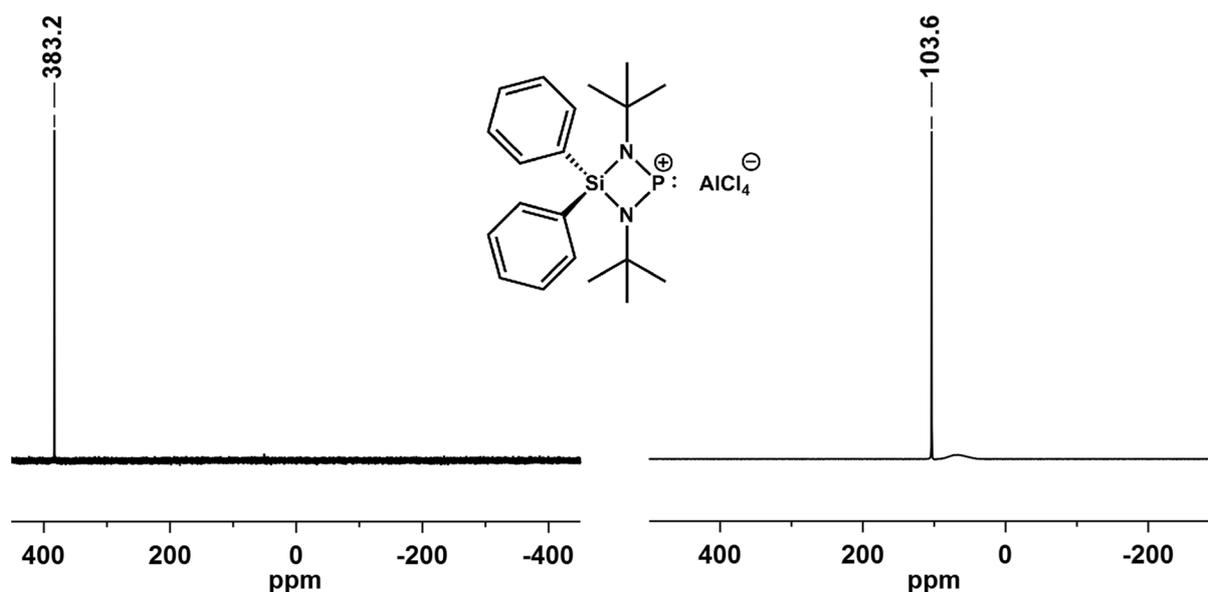


Abbildung 3.13: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (links) und ^{27}Al -NMR-Spektrum (rechts) von **4** in Dichlormethan- d_2 und bei Raumtemperatur. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **5** sieht nahezu identisch aus, weshalb hier nur eins von beiden abgebildet wird.

Tabelle 3.10: ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten ausgewählter, cyclischer und acyclischer Phospheniumsalsze [Kat][X] ([Kat] = Kation; [X] = Anion) mit gegebenenfalls variierendem Anion.

Phospheniumsalsze [Kat][X]	$\delta^{31}\text{P}$	Lit.	Phospheniumsalsze [Kat][X]	$\delta^{31}\text{P}$	Lit.
	AlCl_4^- BPh_4^-	374,2 ppm ^[a] [81] 348,0 ppm ^[b] [80]		AlCl_4^-	369,0 ppm ^[a] [81]
	GaCl_4^-	394,4 ppm ^[c] [82]		AlCl_4^- GaCl_4^- PF_6^-	276,9 ppm ^[c] [81] 274,7 ppm ^[c] [38, 45] 262,3 ppm ^[c] [38]
	GaCl_4^- PF_6^-	192,0 ppm ^[c] [45] 203,3 ppm ^[c] [38]		AlCl_4^- CF_3SO_3^- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$	313 ppm ^[c] [273] 302 ppm ^[c] [273] 324,2 ppm ^[c] [274]

^[a] $\text{CDCl}_3/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ^[b] Lösungsmittel nicht angegeben. ^[c] CD_2Cl_2

Eine erfolgreiche Synthese des Phospheniumsalszes $[(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}][\text{BCl}_4]$ (**6**) kann eindeutig mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen bestätigt werden. Das ^1H -NMR-Spektrum weist den erwarteten Signalsatz mit dem Integralverhältnis 18:4 (**a:b**) auf (Abbildung 3.14 links). Die Methylgruppen der *tert*-Butylgruppen liefern bei 1,55 ppm (**a**) ein Signal, das zu einem Dublett aufgespalten ist ($^4J(\text{H},\text{P}) = 1,8 \text{ Hz}$). Für die beiden Methylengruppen (**b**), die bei

Eigene Ergebnisse

der gegebenen C_{2v} -Symmetrie des Moleküls ineinander überführt werden können, wird ein Dublett bei 4,07 ppm ($^3J(\text{H},\text{P}) = 4,5$ Hz) beobachtet. Beide Signale sind gegenüber den Signalen im Eduktspektrum ($((\text{C}_2\text{H}_4)(\text{NtBu})_2\text{PCl}^{[38]})$) zu höheren Frequenzen verschoben (vgl. $\delta_{\text{H}} = 1,39$ ppm (18H) und $\delta_{\text{H}} = 3,37$ ppm (4H) in $\text{CD}_2\text{Cl}_2^{[38]}$).

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **6** (Abbildung 3.14 rechts) zeigt insgesamt drei Signale, die bei 29,9 ppm (C1), 49,9 ppm (C2) und bei 59,4 ppm (C3) detektiert werden. Bedingt durch die Kopplung zum Phosphorkern weisen diese jeweils Dublett-Aufspaltungsmuster auf ($^3J(\text{C},\text{P}) = 9,6$ Hz (C1); $^2J(\text{C},\text{P}) = 8,3$ Hz (C2); $^2J(\text{C},\text{P}) = 10,0$ Hz (C3)).

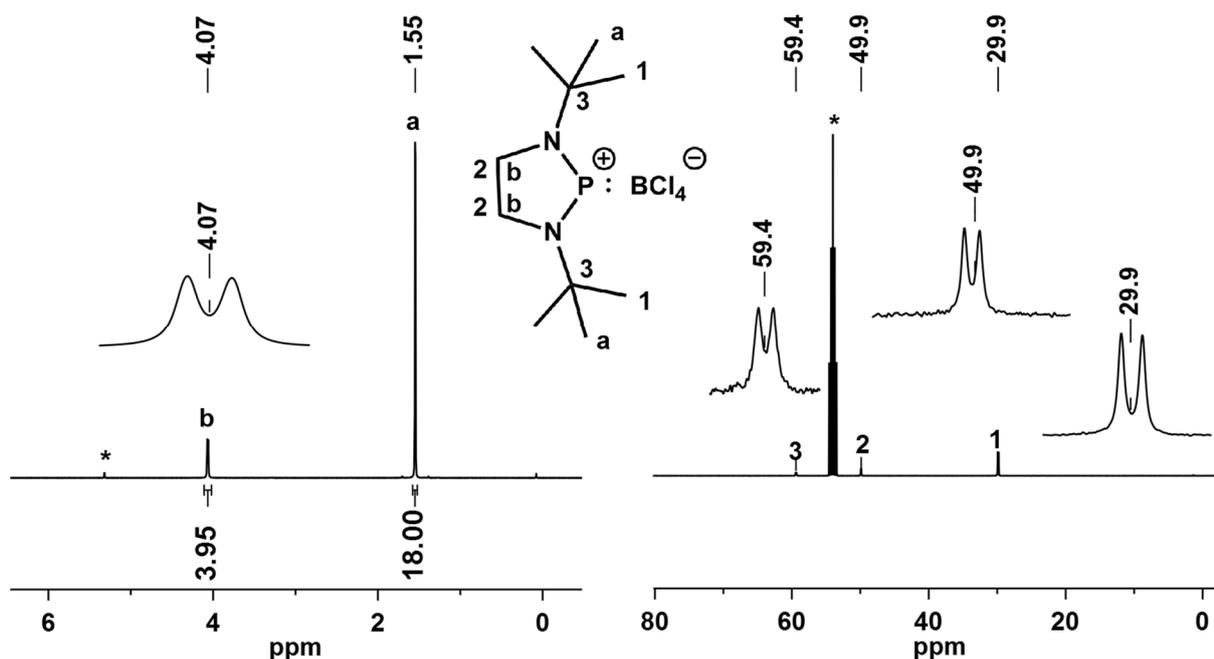


Abbildung 3.14: ^1H -NMR-Spektrum (links) und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (rechts) von **6** in Dichlormethan- d_2 und bei Raumtemperatur.

In Abbildung 3.15 sind das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **6** in Dichlormethan- d_2 gezeigt. Das Phosphorresonanzsignal wird bei 272,2 ppm als ein Singulett mit einer Halbwertsbreite von $\Delta\nu_{1/2} = 37$ Hz detektiert. Dieses ist im Vergleich zum Signal im Eduktspektrum ($((\text{C}_2\text{H}_4)(\text{NtBu})_2\text{PCl}^{[38]})$) um 105,4 ppm zu höheren Anregungsfrequenzen verschoben (vgl. $\delta_{\text{P}} = 166,8$ ppm in $\text{CD}_2\text{Cl}_2^{[38]}$). Der Verschiebungswert ist vergleichbar mit dem der Phosphorresonanzsignale in Spektren von Phospheniumsalzen, die das gleiche, fünfgliedrige Kation besitzen (vgl. Tabelle 3.10). Das Borresonanzsignal wird bei 6,9 ppm beobachtet.

Eigene Ergebnisse

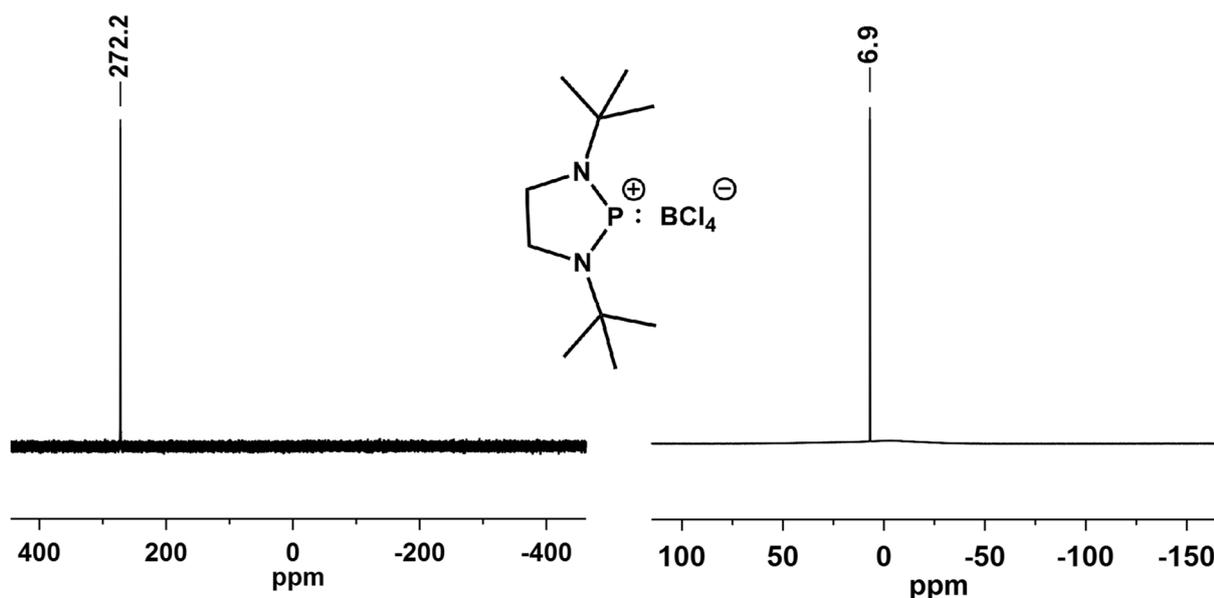


Abbildung 3.15: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (links) und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (rechts) von **6** in Dichlormethan- d_2 und bei Raumtemperatur.

Die Phospheniumsalze $[(\text{C}_3\text{H}_6)(\text{NtBu})_2\text{P}][\text{BCl}_4]$ (**7**), $[(\text{C}_3\text{H}_6)(\text{NtBu})_2\text{P}][\text{AlCl}_4]$ (**8**) und $[(\text{C}_3\text{H}_6)(\text{NtBu})_2\text{P}][\text{GaCl}_4]$ (**9**), die den sechsgliedrigen, kationischen Baustein gemeinsam haben und sich lediglich im Anion unterscheiden, werde alle mit einer hohen Reinheit (ca. 99 %) hergestellt. Ähnlich wie bei **4** und **5** unterscheiden sich bei den Verbindungen **7** bis **9** die NMR-Resonanzen, die eindeutig dem Phospheniumkation $[(\text{C}_3\text{H}_6)(\text{NtBu})_2\text{P}]^+$ zugeordnet werden können, trotz unterschiedlicher Anionen kaum voneinander. Aufgrund dessen wird im Folgenden auf die Abbildung aller ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren verzichtet und exemplarisch anhand der Spektren von Verbindung **7** die erfolgreiche Produktsynthese gezeigt.

Im Protonenresonanzspektrum (Abbildung 3.16 links) kann der erwartete Signalsatz mit dem Integralverhältnis 18:2:4 (**a**:**b**:**c**) ausgemacht werden. Bedingt durch die im zeitlichen Mittel gegebene C_{2v} -Symmetrie des Kations (unter Vernachlässigung von Konformationsänderungen) wird für die achtzehn Methylprotonen der *tert*-Butylgruppen (**a**) ein Dublett bei 1,54 ppm ($^4J(\text{H},\text{P}) = 3,0$ Hz) detektiert. Für die Methylen-Ringprotonen **b** und **c** werden Multipletts bei 2,20 ppm (**b**) und 3,52 ppm (**c**) beobachtet. Gegenüber den Signalen im Eduktspektrum $(\text{C}_3\text{H}_6)(\text{NtBu})_2\text{PCl}^{[50]}$ sind alle Resonanzen bei **7** zu höheren Anregungsfrequenzen verschoben (vgl. $\delta_{\text{H}} = 1,35$ ppm (18H), $\delta_{\text{H}} = 1,86$ ppm (2H) und $\delta_{\text{H}} = 3,11$ ppm (4H) in $\text{CDCl}_3^{[50]}$).

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lässt die zu erwartenden vier Produktsignale erkennen (Abbildung 3.16 rechts). Die Dublett-Aufspaltungsmuster lassen sich mit Kopplungen von den Kohlenstoffkernen zum Phosphorkern begründen. Das Dublett bei 24,7 ppm ($^3J(\text{C},\text{P}) = 1,5$ Hz) kann dem

Eigene Ergebnisse

Methylenkohlenstoffatom C1, das bei 44,7 ppm ($^2J(C,P) = 8,0$ Hz) den zwei Methylenkohlenstoffatomen C3, das bei 29,5 ppm ($^3J(C,P) = 14,1$ Hz) den sechs Methylkohlenstoffatomen C2 und das Dublett bei 64,1 ppm ($^2J(C,P) = 18,0$ Hz) den zwei tertiären *tert*-Butylkohlenstoffatomen C4 zugeordnet werden. Auch hier zeigt sich bei einem Vergleich mit den Signalen im Spektrum des Eduktes ((C₃H₆)(N*t*Bu)₂PCl^[50]) eine stärkere Entschirmung aller ¹³C-Kerne im Produkt (vgl. $\delta_C = 26,1$ ppm (1C), $\delta_C = 28,5$ ppm (6C), $\delta_C = 40,4$ ppm (2C) und $\delta_C = 57,8$ ppm (2C) in CDCl₃^[50]).

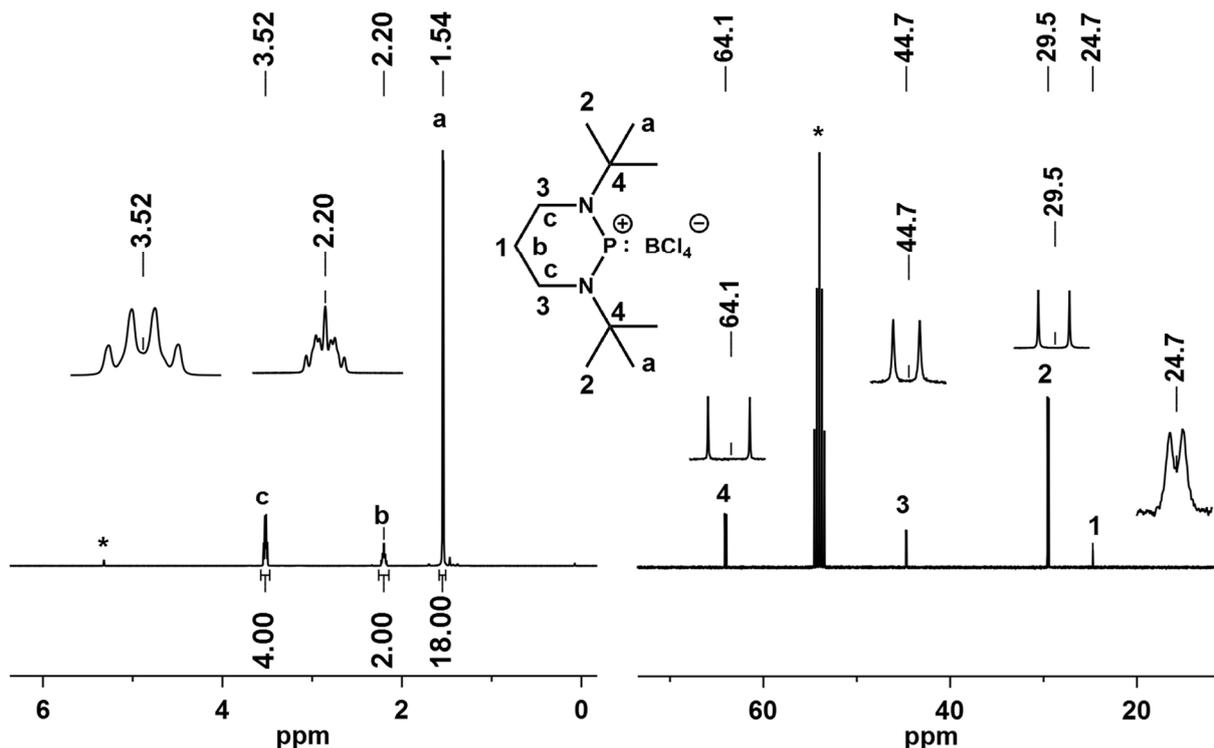


Abbildung 3.16: ¹H-NMR-Spektrum (links) und ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (rechts) von **7** in Dichlormethan-d₂ und bei Raumtemperatur. Die entsprechenden Spektren von **8** und **9** sehen nahezu identisch aus, weshalb hier nur eins von beiden abgebildet wird.

Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (Abbildung 3.17 links) zeigt **7** ein Singulett bei 255,0 ppm ($\Delta\nu_{1/2} = 37$ Hz). Beim Übergang vom dreifach-kordinierten Phosphoratom zum zweifach-kordinierten Phosphoratom erfährt der Kern eine Entschirmung, die sich in einer Verschiebung des Resonanzsignals um 89,5 ppm zu höheren Anregungsfrequenzen im Produktspektrum äußert (vgl. C₃H₆(N*t*Bu)₂PCl; $\delta_P = 165,5$ ppm in CDCl₃^[50]).

Beim ¹¹B{¹H}-NMR-Experiment liefert **7**, wie Verbindung **6**, ein Singulett bei 6,9 ppm (Abbildung 3.17 mittig). In Abbildung 3.17 (rechts) ist zudem das ²⁷Al-NMR-Spektrum von **8** gezeigt, das ein Singulett bei 103,7 ppm erkennen lässt.

Eigene Ergebnisse

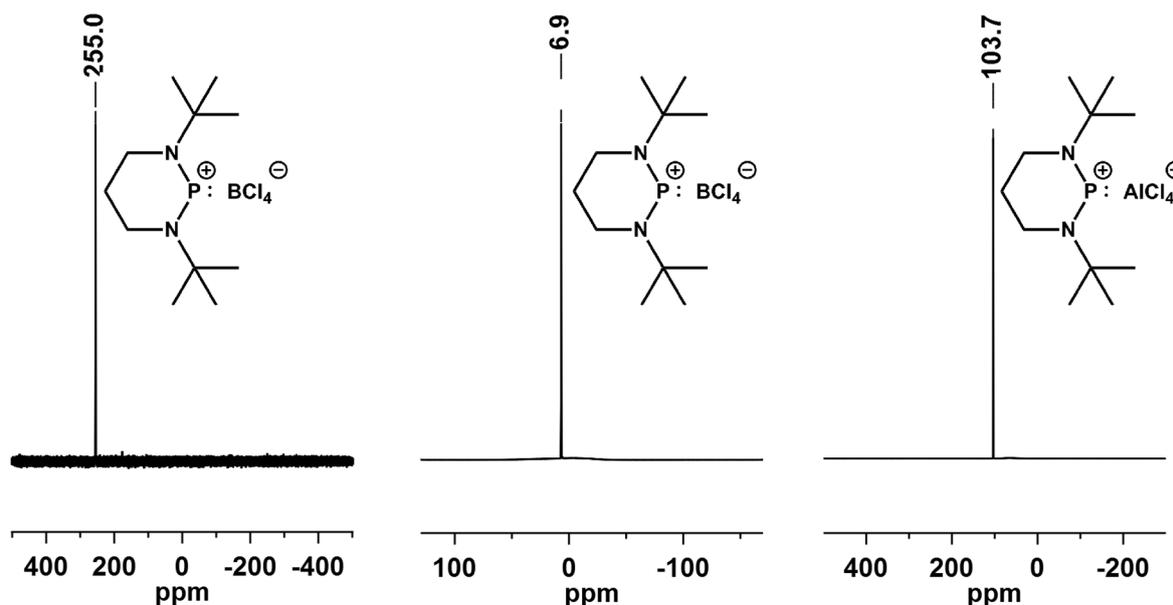


Abbildung 3.17: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **7** (links), $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **7** (mittig) und ^{27}Al -NMR-Spektrum von **8** (rechts). Die Spektren werden jeweils in Dichlormethan- d_2 und bei Raumtemperatur aufgenommen. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **8** und **9** sehen nahezu identisch aus, weshalb hier nur eins von beiden abgebildet wird.

Zwecks Übersicht werden $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten der in diesem Kapitel vorgestellten Lewis-Säure-Addukte **2** und **3**, sowie die der Phospheniumsalse **4** bis **9** in Tabelle 3.11 gemeinsam aufgeführt. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen der eingesetzten Edukte (Chlorphosphane) sind ebenfalls angegeben.

Tabelle 3.11: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten der dargestellten BCl_3 -Chlorphosphan-Addukte **2** und **3** sowie die der Phospheniumsalse **4** bis **9**. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen der Edukte sind ebenfalls aufgeführt.

Edukte	$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [ppm]	Literatur	Produkte	$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [ppm]
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{PCl}$ (1)	205,4 (Toluol- d_8)	[25]	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (2)	89,1 (Toluol- d_8)
$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{PCl}$	215,7 (CDCl_3)	[16]	$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (3)	95,5 (Toluol- d_8)
$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{PCl}$	215,7 (CDCl_3)	[16]	$[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}][\text{AlCl}_4]$ (4)	383,2 (CD_2Cl_2)
$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{PCl}$	215,7 (CDCl_3)	[16]	$[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}][\text{GaCl}_4]$ (5)	382,0 (CD_2Cl_2)
$(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{N}t\text{Bu})_2\text{PCl}$	166,8 (CD_2Cl_2)	[38]	$[(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}][\text{BCl}_4]$ (6)	272,2 (CD_2Cl_2)
$(\text{C}_3\text{H}_6)(\text{N}t\text{Bu})_2\text{PCl}$	165,5 (CDCl_3)	[50]	$[(\text{C}_3\text{H}_6)(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}][\text{BCl}_4]$ (7)	255,0 (CD_2Cl_2)
$(\text{C}_3\text{H}_6)(\text{N}t\text{Bu})_2\text{PCl}$	165,5 (CDCl_3)	[50]	$[(\text{C}_3\text{H}_6)(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}][\text{AlCl}_4]$ (8)	257,7 (CD_2Cl_2)
$(\text{C}_3\text{H}_6)(\text{N}t\text{Bu})_2\text{PCl}$	165,5 (CDCl_3)	[50]	$[(\text{C}_3\text{H}_6)(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}][\text{GaCl}_4]$ (9)	257,5 (CD_2Cl_2)

Abschließend kann festgehalten werden, dass die Bildung der Addukte **2** und **3** und die damit verbundene Erweiterung der Koordinationszahl der Phosphoratome von jeweils drei auf vier (ausgehend von den entsprechenden Chlorphosphanen) mit einer Verschiebung der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -

Eigene Ergebnisse

NMR-Resonanzen zu niedrigeren Anregungsfrequenzen einhergeht. Diese lassen sich oberhalb des typischen Bereiches einordnen, der in der Regel für entsprechende Signale von Verbindungen mit vierbindigem und vierfach-koordiniertem Phosphoratom (Phosphoniumsalze) angegeben wird (vgl. $\delta_P = 5 - 40 \text{ ppm}^{[262]}$). Die Phospheniumsalze **4** bis **9**, bei denen im Vergleich mit den Edukten die Koordinationszahl der Phosphoratome jeweils um eins erniedrigt wird, zeigen wie erwartet (siehe Tabelle 3.10) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen, die verglichen mit dem jeweiligen Edukt im hochfrequenten Bereich des Spektrums detektiert werden (siehe Tabelle 3.11).

Eigene Ergebnisse

3.2.3 DNMR-Untersuchungen von 2 und 3

Die Verbindungen $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (**2**) und $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (**3**) zeigen, wie bereits in Kapitel 3.2.2 beschrieben, ein interessantes Verhalten in Lösung. Während bei Raumtemperatur sowohl in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- als auch in den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (siehe Abbildung 3.18 links und Abbildung 3.19 links) entgegen den Erwartungen lediglich breite Singulets detektiert werden (**2**: $\delta_{\text{P}} = 89,1$ ppm, $\Delta\nu_{1/2} = 645$ Hz; $\delta_{\text{B}} = 4,7$ ppm, $\Delta\nu_{1/2} = 140$ Hz; **3**: $\delta_{\text{P}} = 95,5$ ppm, $\Delta\nu_{1/2} = 255$ Hz; $\delta_{\text{B}} = 5,3$ ppm, $\Delta\nu_{1/2} = 42$ Hz), können nach Temperaturniedrigung und erneuter Aufnahme entsprechender $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren Feinaufspaltungen dieser Signale beobachtet werden.

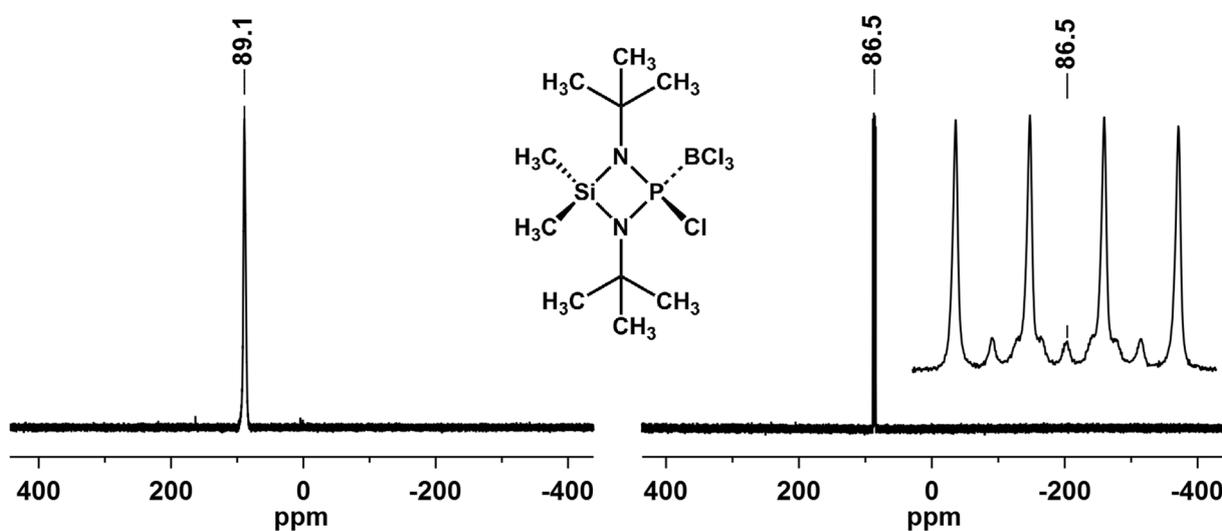


Abbildung 3.18: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (161,99 MHz) von **2** in Toluol- d_8 ($c = 0,15$ mol/L): bei Raumtemperatur (links) und bei -40°C (rechts).

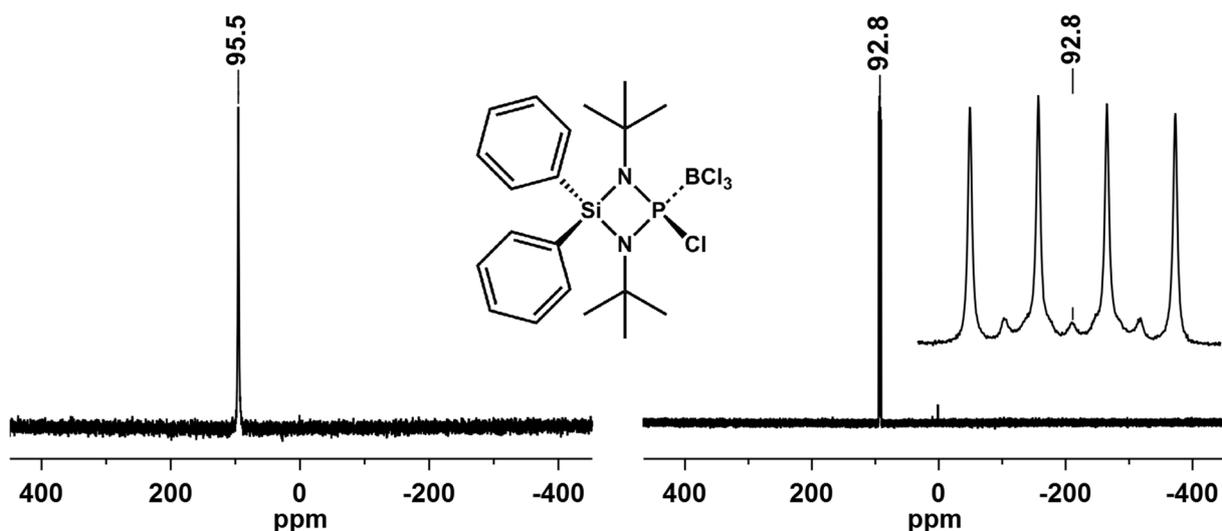


Abbildung 3.19: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (161,99 MHz) von **3** in Toluol- d_8 ($c = 0,2$ mol/L): bei Raumtemperatur (links) und bei -40°C (rechts).

Eigene Ergebnisse

Zur Veranschaulichung dieser experimentellen Befunde sind die jeweiligen Raumtemperatur-NMR-Spektren den Tieftemperatur-NMR-Spektren (-40 °C) gegenübergestellt (Abbildung 3.18 und Abbildung 3.19). Die Verbreiterung der Signale bei Raumtemperatur wird demnach nicht z. B. durch Messgerät-bedingte Feldinhomogenitäten verursacht, sondern durch Austauschprozesse, die gegenüber der NMR-Zeitskala schnell ablaufen und folglich eine Auflösung der Signale verhindern.

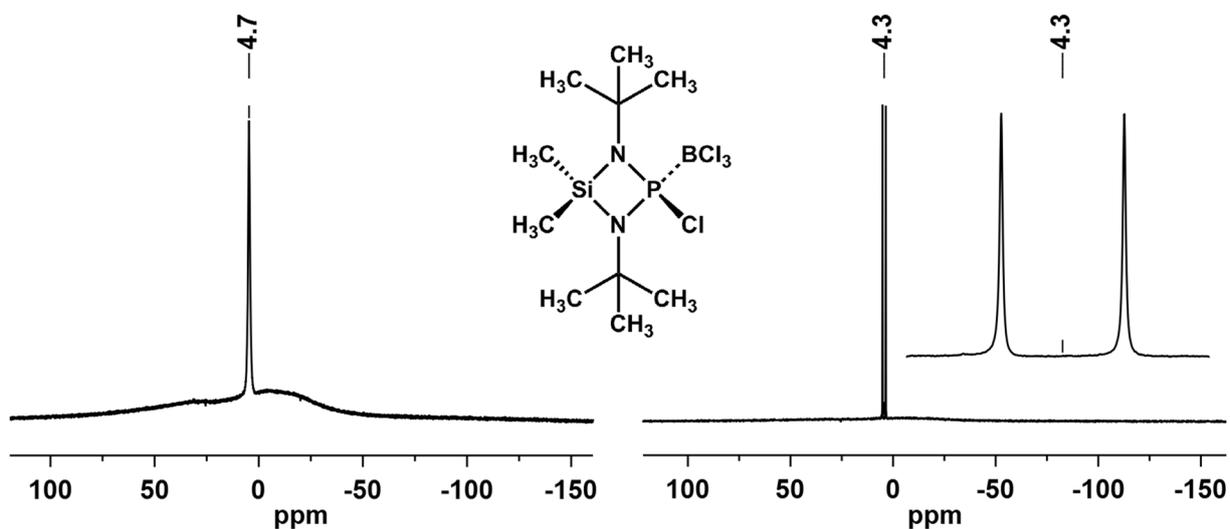


Abbildung 3.20: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (128,39 MHz) von **2** in Toluol- d_8 ($c = 0,15$ mol/L): bei Raumtemperatur (links) und bei -40 °C (rechts).

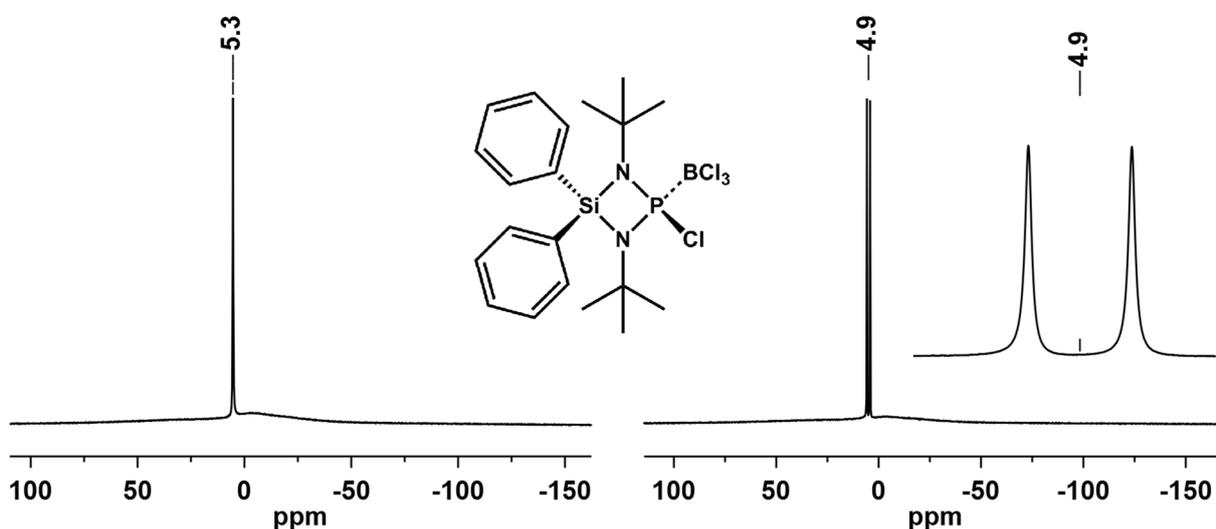


Abbildung 3.21: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (128,39 MHz) von **3** in Toluol- d_8 ($c = 0,2$ mol/L): bei Raumtemperatur (links) und bei -40 °C (rechts).

Nach Verlangsamung der Austauschprozesse mittels Temperaturniedrigung auf -40 °C können **2** und **3** anhand ihrer $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signalaufspaltungsmuster eindeutig identifiziert werden. So zeigen **2** und **3** in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bei 86,5 ppm beziehungsweise 92,8 ppm jeweils ein 1:1:1:1 Quartett sowie ein 1:1:1:1:1:1:1 Septett. Die

Eigene Ergebnisse

Quartett-Aufspaltung lässt sich auf eine 1J -Kopplung zwischen dem Phosphor- und dem ^{11}B -Kern und die Septett-Aufspaltung auf eine 1J -Kopplung zwischen dem Phosphoratom und dem ebenfalls NMR-aktiven ^{10}B -Isotop (**2**: $^1J(\text{P}, ^{11}\text{B}) = 206 \text{ Hz}$, $^1J(\text{P}, ^{10}\text{B}) = 69 \text{ Hz}$; **3**: $^1J(\text{P}, ^{11}\text{B}) = 200 \text{ Hz}$, $^1J(\text{P}, ^{10}\text{B}) = 67 \text{ Hz}$) zurückführen. In den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren können bei tiefer Messtemperatur (Abbildung 3.20 und Abbildung 3.21) jeweils Dubletts, für **2** bei 4,3 ppm und für **3** bei 4,9 ppm, detektiert werden. Die Beträge der Phosphor-Bor-Kopplungskonstanten liegen oberhalb der Werte für literaturbekannte BCl_3 -Phosphan-Addukte (vgl. $102 \text{ Hz} - 155 \text{ Hz}$ ^[270-272, 275-276]).

Unterschiede in der Messtemperatur wirken sich nicht nur auf die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren und die zugehörigen Signalmultiplizitäten aus, sondern auch auf die jeweiligen ^1H -NMR-Spektren und die dort detektierte Signalanzahl. Hierzu werden in Abbildung 3.22 die ^1H -NMR-Spektren von **2** sowohl bei Raumtemperatur (links) als auch bei $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ (rechts) gezeigt. Aus dem breiten Durchschnittssignal, das für die beiden chemisch und magnetisch nicht äquivalenten Methylsilylprotonen **a** und **b** bei Raumtemperatur in Toluol- d_8 erhalten wird, werden bei $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ zwei scharfe Signale bei 0,05 ppm und 0,28 ppm. Die Zuordnung dieser Signale zu den entsprechenden Methylsilylprotonen erfolgt unter Zuhilfenahme chemischer Verschiebungen, die im Falle strukturell ähnlich aufgebauter Diazaphosphasiletidine^[17, 25] beobachtet wurden. Hierbei wird das Signal **a** der Methylsilylgruppe zugeordnet, die zum Chlorsubstituenten am Phosphoratom cis angeordnet ist, und das im Vergleich hierzu bei höheren Anregungsfrequenzen auftretende Signal **b** entsprechend der zum Chloratom trans angeordneten Methylsilylgruppe.

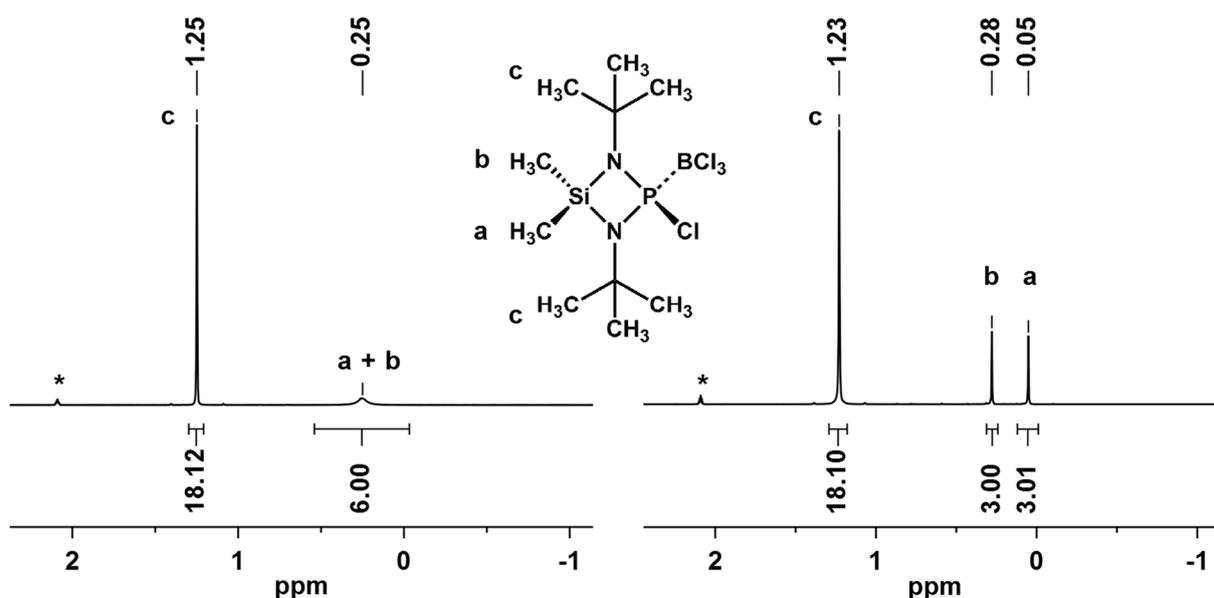


Abbildung 3.22: ^1H -NMR-Spektren (400,17 MHz) von **2** in Toluol- d_8 (*) ($c = 0,15 \text{ mol/L}$): bei Raumtemperatur (links) und bei $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ (rechts).

Eigene Ergebnisse

Um mögliche Erklärungsansätze für die in Lösung offensichtlich stattfindenden Austauschphänomene liefern zu können, werden für **2** im Temperaturbereich zwischen RT und $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ sowie für eine bestimmte Konzentration ($c = 0,15\text{ mol/L}$), eine Serie von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufgenommen (Abbildung 3.23). Hier kann sehr schön verfolgt werden, welchen Einfluss Temperaturveränderungen auf die Resonanzen der Methylsilylprotonen haben. Grundsätzlich sind drei Temperaturbereiche zu unterscheiden. Im Tieftemperaturbereich (hier $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ beziehungsweise 233 K), in dem Moleküldynamiken verlangsamt werden beziehungsweise sich das System im Bereich des langsamen Austausches befindet, können dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei scharfe Signale entnommen werden. Diese werden durch Temperaturerhöhung und gleichzeitiger Zunahme der Austauschgeschwindigkeit zunächst verbreitert und liefern ab Erreichen der Koaleszenztemperatur T_c (hier 290 K) lediglich noch ein Durchschnittssignal. Bei Temperaturen oberhalb von T_c ist letztendlich eine Verschmälerung des gemittelten Signals zu beobachten.

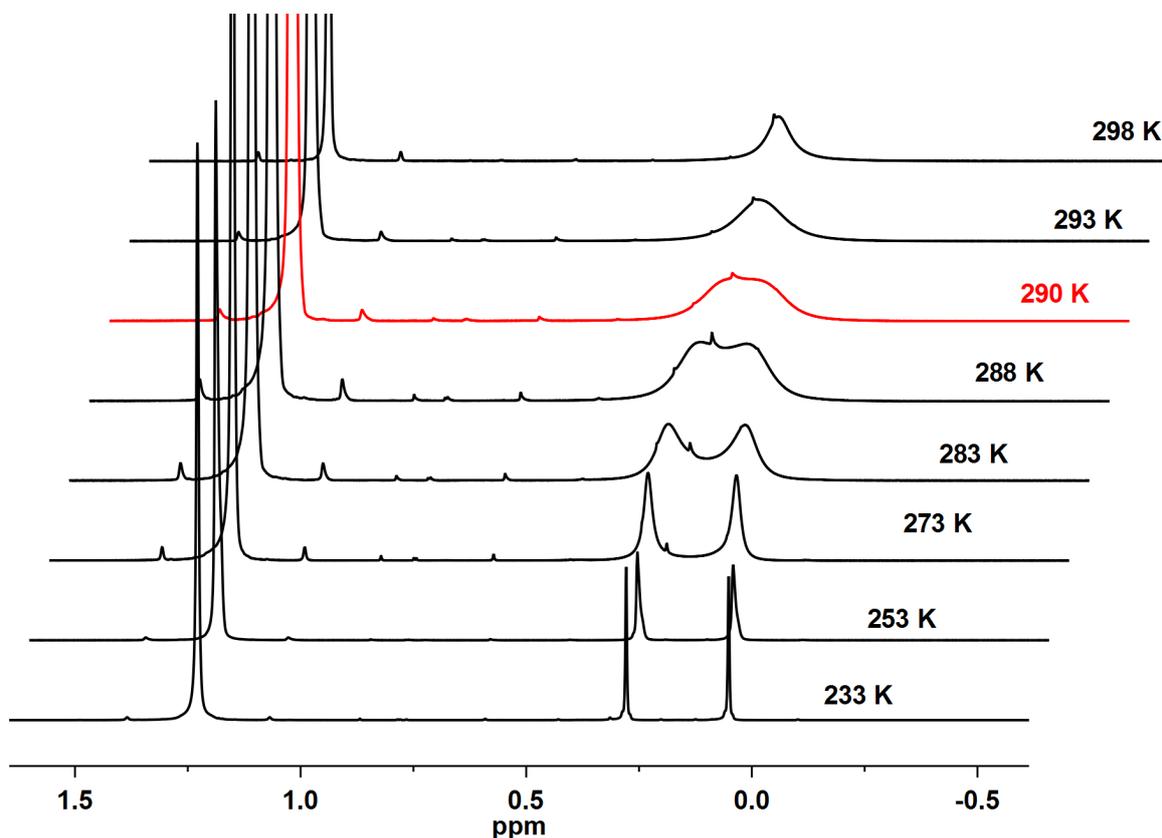
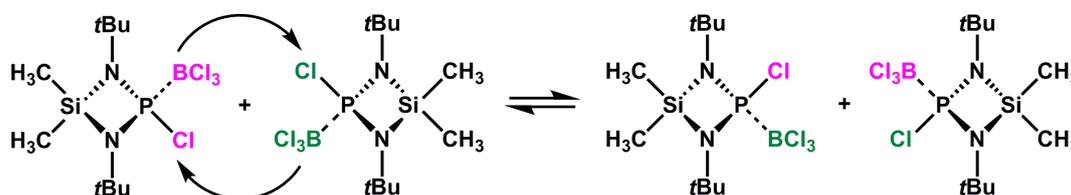


Abbildung 3.23: Ausschnitte aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ($400,17\text{ MHz}$) von **2** in Toluol-d_8 ($c = 0,15\text{ mol/L}$) bei den jeweils angegebenen Temperaturen. Der Übersichtlichkeit halber sind nur die Signale der Methylsilylprotonen abgebildet. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, bei dem die Koaleszenz der beiden Signale für die Methylsilylprotonen beobachtet wird, ist mit roter Farbe hervorgehoben.

Um beurteilen zu können, welche Art von dynamischen Austauschphänomenen, intra- oder intermolekularer Natur, im untersuchten System vorliegen, wird neben der Temperaturabhängigkeit auch der Einfluss von Konzentrationsänderungen auf T_c untersucht.

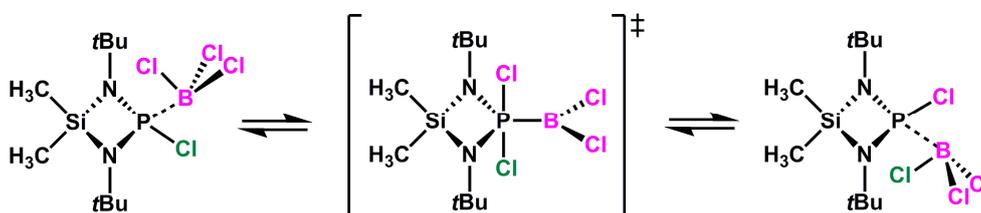
Eigene Ergebnisse

Im Gedankenexperiment sind bereits im Vorfeld hierzu einige Überlegungen angestellt worden. Eine konzentrationsabhängige, intermolekulare Austauschreaktion könnte beispielsweise wie in Schema 3.12 gezeigt ablaufen. Hier werden bei zwei Molekülen simultan die Bindungen zwischen den Phosphoratomen und den Boratomen der BCl_3 -Fragmente gelöst, deren Positionen von den Chlorsubstituenten eingenommen und die nun frei gewordenen Koordinationsstellen an den Phosphoratomen jeweils vom BCl_3 -Fragment des anderen Moleküls besetzt. Verläuft dieser Prozess gegenüber der NMR-Zeitskala schnell, so haben die Methylgruppen am Silicium im zeitlichen Mittel sowohl den Chlorsubstituenten als auch das BCl_3 -Fragment in cis- und trans-Ausrichtung in der Nachbarschaft und geben daher ein gemitteltes Signal.



Schema 3.12: Denkbare intermolekulare Austauschreaktion gezeigt anhand von **2**. Diese ist auch für Verbindung **3** (SiPh_2 - anstelle des SiMe_2 -Bausteins) denkbar, soll aber zur Vereinfachung lediglich anhand von **2** veranschaulicht werden.

Eine konzentrationsunabhängige, intramolekulare Austauschreaktion wäre wie in Schema 3.13 gezeigt denkbar. Unter der Annahme, dass innerhalb des Moleküls sowohl zwischen einem Chloratom des BCl_3 -Fragmentes und dem Phosphoratom als auch zwischen dem Boratom und dem Chlorsubstituenten am Phosphorzentrum Wechselwirkungen herrschen, wäre es möglich, einen Positionstausch der exocyclischen Substituenten untereinander zu realisieren. Dieser könnte über den vorgeschlagenen, symmetrischen Übergangszustand, bei dem sich das Phosphoratom in einer trigonal bipyramidalen Koordinationssphäre befindet, ablaufen.



Schema 3.13: Denkbare intramolekulare Austauschreaktion gezeigt anhand von Verbindung **2**. Diese ist auch für Verbindung **3** (SiPh_2 - anstelle des SiMe_2 -Bausteins) denkbar, soll aber zur Vereinfachung lediglich anhand von **2** veranschaulicht werden.

Die Knüpfung der neuen $\text{P}-\text{Cl}$ -Bindung bedingt zunächst einen relativ kleinen $\text{Cl}-\text{P}-\text{B}$ -Bindungswinkel, zu dessen Aufweitung das Chloratom im Folgenden die Spitze einer

Eigene Ergebnisse

trigonalen Bipyramide, das Boratom des BCl_2 -Fragmentes eine Ecke der trigonalen Grundfläche und folglich das andere Chloratom die gegenüberliegende Spitze des trigonal bipyramidalen Koordinationspolyeders besetzen. Auch bei dieser intramolekularen Dynamik würden demnach die Methylsilylprotonen in **2** im zeitlichen Mittel sowohl den Chlorsubstituenten als auch das BCl_3 -Fragment in cis- und trans-Anordnung in der Umgebung haben und bei einer gegenüber der NMR-Zeitskala schnellen Austauschreaktion lediglich ein Durchschnittssignal liefern.

Aus den Tieftemperatur- ^1H -NMR-Messungen einer nun verdünnten Probe ($c = 0,075 \text{ mol/L}$), die zur Unterscheidung zwischen den beiden dynamischen Austauschprozessen dienen sollen, geht eindeutig hervor, dass eine Verdünnung keine Auswirkung auf T_c hat und daher ein intermolekularer Austauschprozess ausgeschlossen werden kann.

Tieftemperatur- ^1H -NMR-Untersuchungen an Verbindungen **3** legen wie bei **2** nahe, dass sich Temperaturänderungen auf das Spektrenbild auswirken. In Kapitel 3.2.2 (Abbildung 3.8) ist das ^1H -NMR-Spektrum von **3** bei Raumtemperatur gezeigt. Hier werden für die *ortho*-ständigen Protonen der Phenylreste zwei breite, überlappende Signale erhalten. Bei -40°C dagegen können im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 3.24) zwei deutlich voneinander unterscheidbare Signale bei 7,85 ppm (**a**) und 8,17 ppm (**b**) detektiert werden.

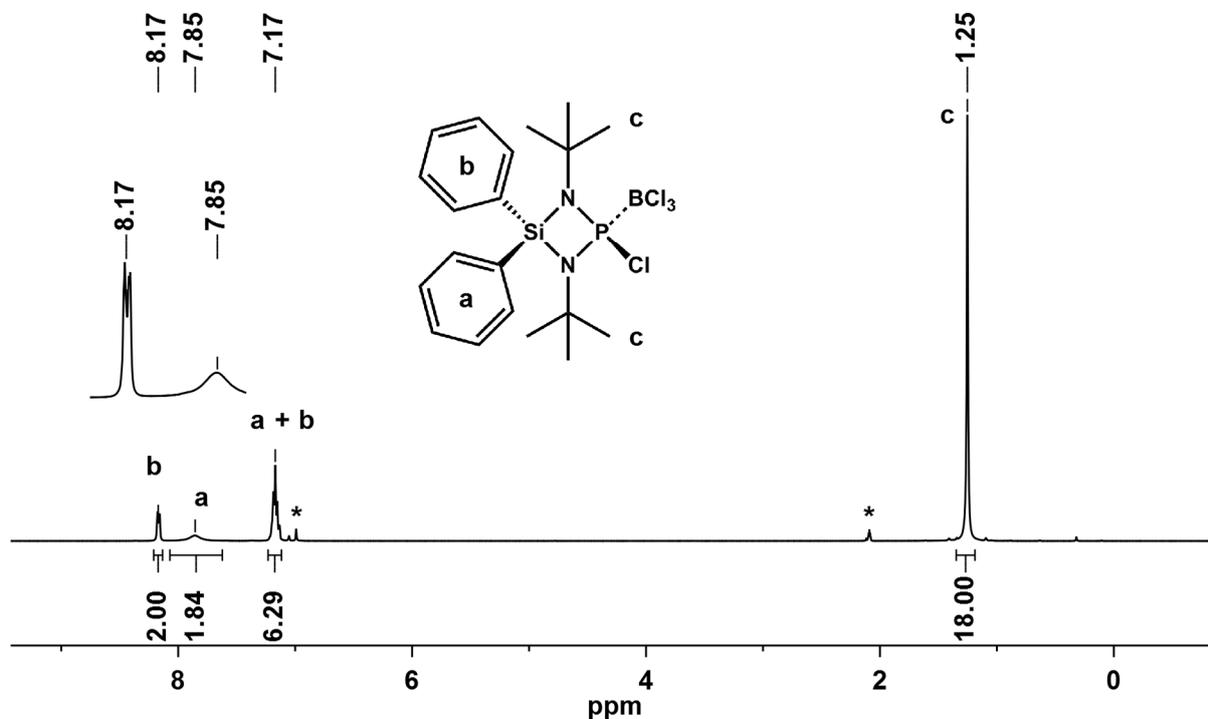


Abbildung 3.24: ^1H -NMR-Spektrum (400,17 MHz) von **3** in Toluol- d_8 (*) ($c = 0,2 \text{ mol/L}$) bei -40°C .

Eigene Ergebnisse

Das breite Singulett ($\Delta\nu_{1/2} = 39$ Hz) wird, in Anlehnung an NMR-spektroskopische Daten von literaturbekannten Diazaphosphasiletidinen^[17, 25], den *ortho*-ständigen Protonen der Phenylreste zugeordnet, die vom zum Chlorsubstituenten am Phosphoratom cis angeordneten Phenylring stammen. Das Multiplett wird dementsprechend von den *ortho*-ständigen aromatischen Protonen des anderen Phenylringes erzeugt. Interessanterweise ist nur für eines von beiden Signalen (**b**) eine Feinaufspaltung erkennbar. Ein ähnliches Phänomen konnte auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{PCl}$ (**1**)^[25] bei tiefen Temperaturen beobachtet (vgl. Kapitel 3.1, Abbildung 3.4) und lediglich für das zum Chlorsubstituenten trans angeordnete Methylkohlenstoffatom am Silicium ein Signal mit Feinaufspaltung detektiert werden. In Abbildung 3.25 sind ^1H -NMR-Spektren von **3** in Toluol- d_8 ($c = 0,2$ mol/L) gezeigt, die im Temperaturbereich zwischen -40 °C und 30 °C aufgenommen worden sind. Die Koaleszenz der beiden Signale geschieht ab $T_c = 301$ K.

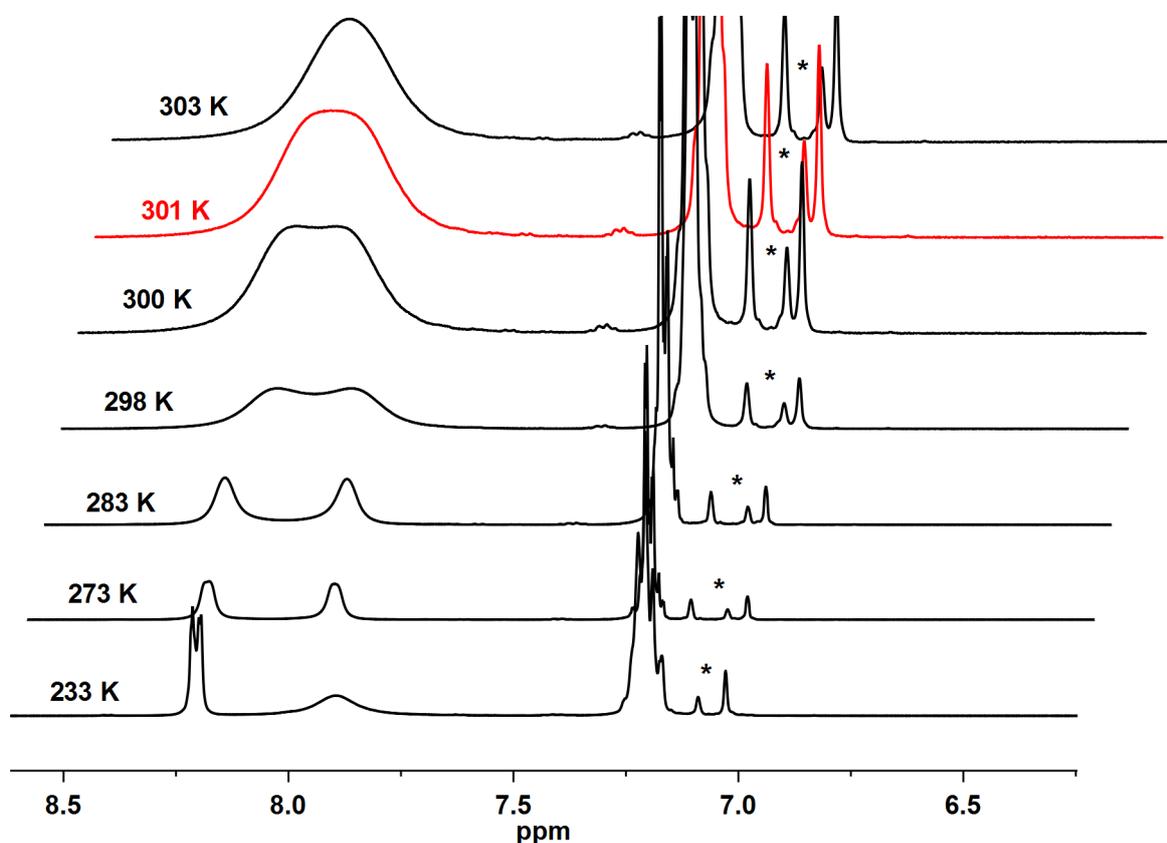


Abbildung 3.25: Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren (400,17 MHz) von **3** in Toluol- d_8 (*) ($c = 0,2$ mol/L) bei den jeweils angegebenen Temperaturen. Der Übersichtlichkeit halber sind nur die Signale der Aromatenprotonen abgebildet. Das ^1H -NMR-Spektrum, bei dem die Koaleszenz der beiden Signale, die höchstwahrscheinlich jeweils von den zwei *ortho*-ständigen Ringprotonen stammen, beobachtet wird, ist mit roter Farbe hervorgehoben.

Auch bei **3** besteht eindeutig keine Konzentrationsabhängigkeit für T_c . Daher scheidet eine intermolekulare Austauschreaktion grundsätzlich als Ursache für das beobachtete dynamische Verhalten aus. Ein Austauschprozess intramolekularer Art, wie in Schema 3.13 vorgeschlagen, ist auch bei **3** durchaus denkbar.

Eigene Ergebnisse

In Tabelle 3.12 werden im Rahmen temperaturabhängiger $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen an den Verbindungen **2** und **3** abgeleitete Größen wie T_c , $\Delta\nu$, die mithilfe der in Kapitel 1.4 angegebenen Näherungsformel berechnete Reaktionsgeschwindigkeitskonstante am Koaleszenzpunkt k_c sowie die Freie Aktivierungsenthalpie ΔG_c^\ddagger , die mittels der Eyring-Gleichung (Kapitel 1.4) unter Verwendung von T_c und $\Delta\nu$ abgeschätzt wird, gemeinsam aufgeführt.

Tabelle 3.12: Abgeschätzte Freie Aktivierungsenthalpie (ΔG_c^\ddagger) für die dynamischen Austauschprozesse in **2** und **3**. Als Grundlage für die Abschätzung dienen die jeweilige Koaleszenztemperatur T_c sowie die jeweilige Signaldifferenz $\Delta\nu$ (weit unterhalb von T_c bestimmt) der zwei Methylsilylresonanzen bei **2** sowie der zwei Signale der *ortho*-ständigen Phenylprotonen bei **3** in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400,17 MHz). Diese werden anschließend in die Eyring Gleichung (siehe Kapitel 1.4) eingesetzt.

Verbindung	c [mol/L]	T_c [K]	$\Delta\nu$ [Hz]	k_c [s^{-1}]	ΔG_c^\ddagger [kJ/mol]
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (2)	0,15	290	91	202	58,2
$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (3)	0,2	301	109	242	60,0

Werden die Koaleszenztemperaturen von **2** und **3** miteinander verglichen und berücksichtigt, dass in beiden Fällen keine Konzentrationsabhängigkeit für dynamische Austauschreaktionen in Lösung besteht, so kann aus der höheren T_c von **3**, im Vergleich zu **2**, auf eine höhere Energiebarriere für den intramolekularen Austausch in **3** geschlossen werden. Da sich diese beiden Verbindungen lediglich in den exocyclischen Resten am Siliciumatom voneinander unterscheiden, bedeutet dies, dass die Phenylsubstituenten in **3** für eine höhere Energiebarriere verantwortlich sein müssen. Ein Blick auf die jeweilige Kalottenmodell-Darstellung (Abbildung 3.26), zu deren Visualisierung die Festkörperstrukturen (siehe Kapitel 3.2.5) herangezogen werden, liefert einen möglichen Erklärungsansatz für den experimentellen Befund.

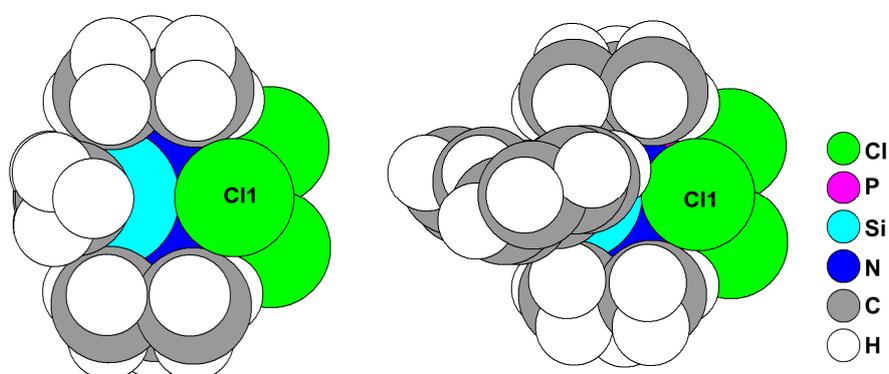


Abbildung 3.26: Kalottenmodell-Darstellung von **2** (links) und **3** (rechts); Aufsicht auf die SiN_2P -Vierringebene. Das mit „Cl1“ hervorgehobene Atom entspricht dem Chloratom, das an das Phosphoratom gebunden ist. Da das Boratom in der Darstellung nicht sichtbar ist, wird es in der Legende nicht aufgeführt.

Eigene Ergebnisse

Deutlich ist zu erkennen, dass sich eine Phenylgruppe in **3**, im Vergleich zu der Methylgruppe in **2**, näher am Phosphor-gebundenen Cl-Atom befindet. Unter Berücksichtigung der vorgeschlagenen, intramolekularen Austauschreaktion (Abbildung 3.13) bedeutet dies, dass für die Realisierung der trigonal bipyramidalen Umgebung am Phosphorzentrum im Übergangszustand in **3**, eine im Vergleich zu **2** höhere Energiebarriere überwunden werden muss, da zunächst die in Abbildung 3.26 sichtbare Phenylgruppe vom Atom Cl1 aus ihrer Position gedrängt werden muss.

Im Arbeitskreis W. Frank konnte mittels dynamischer NMR-Untersuchungen zweier Bicyclen, die ebenfalls den $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2$ - beziehungsweise den $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2$ -Baustein enthielten, gezeigt werden, dass für den Austauschprozess innerhalb der Verbindung mit einem $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2$ -Baustein eine höhere Energie aufgebracht werden muss als für den innerhalb des Methyl-substituierten Derivates.^[277]

Unter Verwendung des NMR-Simulationsprogrammes gNMR^[278] und den Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektren von **2** und **3** besteht die Möglichkeit, neben der Abschätzung der Freien Aktivierungsenthalpie (siehe Tabelle 3.12), Aktivierungsparameter nach einer vollständigen Linienformanalyse (CLA: *Complete Lineshape Analysis*) zu ermitteln. Hierbei werden zunächst für Temperaturen unterhalb von T_c Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k bestimmt. Anschließend werden die Größen $\ln(k)$ und $1/T$ sowie $\ln(k/T)$ und $1/T$ gemäß der Arrhenius- sowie der linearisierten Eyring-Gleichung (Kapitel 1.4) gegeneinander aufgetragen (**2**: Abbildung 3.27; **3**: Abbildung 3.28) und anhand der Ordinatenabschnitte und Steigungen thermodynamische Größen wie Aktivierungsenergien E_A , Frequenzfaktoren A , Enthalpien ΔH^\ddagger und Entropien ΔS^\ddagger abgeleitet. Mithilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung können abschließend die Freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger berechnet werden.

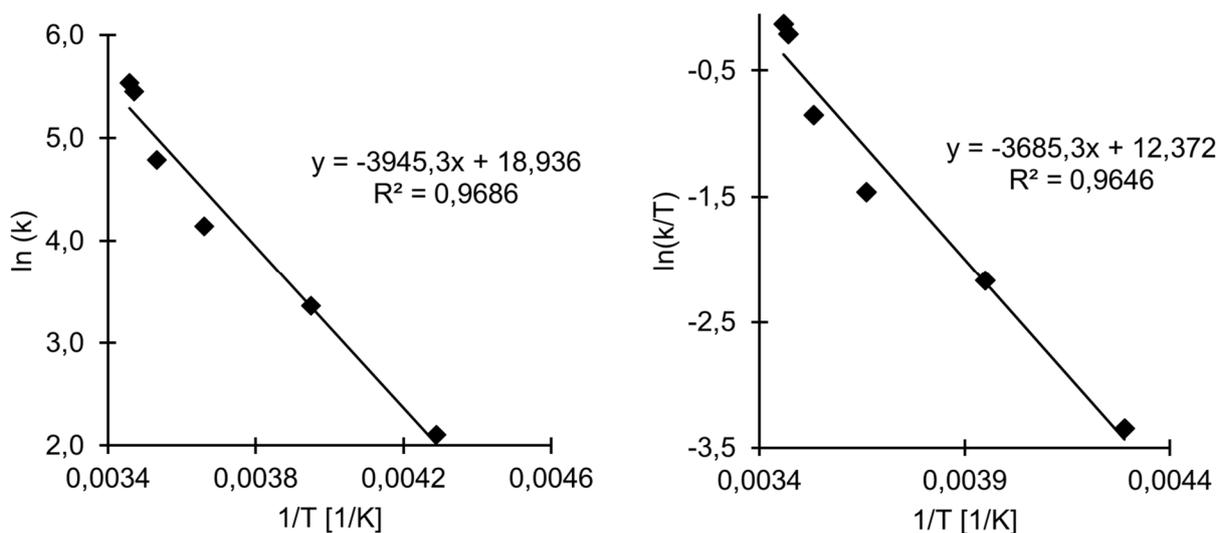


Abbildung 3.27: Arrhenius-Plot (links) und Eyring-Plot (rechts) für die Verbindung **2** ($c = 0,15 \text{ mol/L}$).

Eigene Ergebnisse

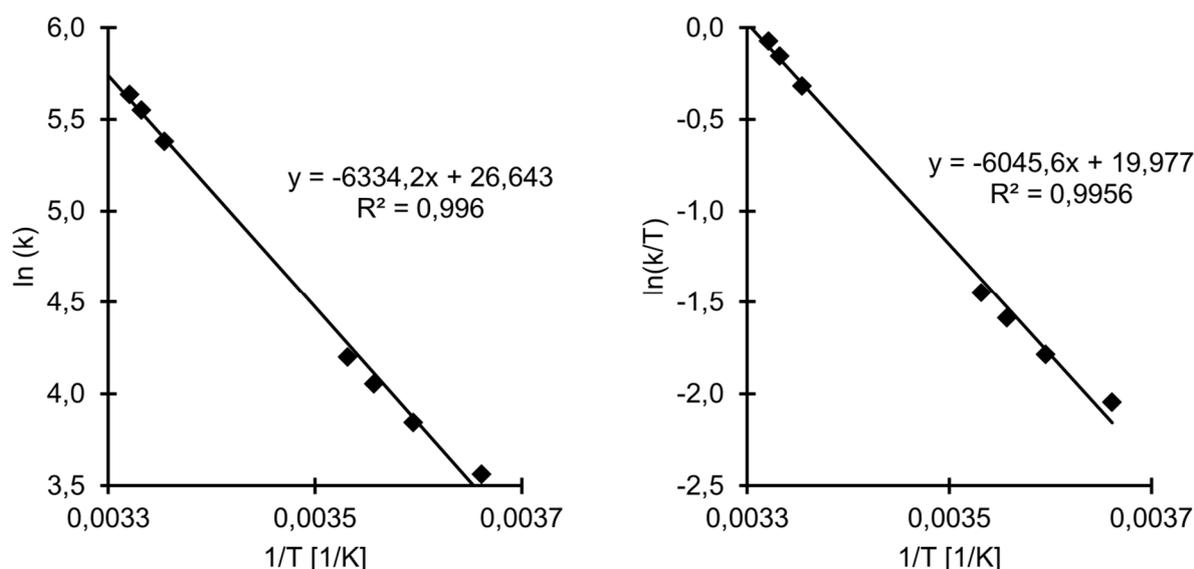


Abbildung 3.28: Arrhenius-Plot (links) und Eyring-Plot (rechts) für die Verbindung **3** ($c = 0,2 \text{ mol/L}$).

In Tabelle 3.13 sind die genannten Aktivierungsparameter für die dynamischen Austauschprozesse in **2** und **3** aufgeführt.

Tabelle 3.13: Berechnete Aktivierungsparameter für die dynamischen Austauschprozesse in **2** und **3**, die mittels der linearisierten Eyring-Gleichung und der Arrhenius-Gleichung (siehe Kapitel 1.4) ermittelt werden.

Verbindung	c [mol/L]	E_A [kJ/mol]	A [10^4]	ΔH^\ddagger [kJ/mol]	ΔS^\ddagger [J/(mol·K)]	ΔG^\ddagger [kJ/mol]
2	0,15	32,8	16742	30,6	-94,7	58,9
3	0,2	52,7	37231	50,3	-31,5	59,6

Im Vergleich zu **2** ergeben sich für **3** rechnerisch höhere Aktivierungsenergien. Dieser Befund steht im Einklang mit der oben beschriebenen höheren Energiebarriere von **3** verglichen mit der von **2**, die bei dem jeweiligen intramolekularen Austauschprozess überwunden werden muss. Diese Energiebarrieren entsprechen in erster Näherung etwa der Hälfte (**3**) beziehungsweise etwa einem Drittel (**2**) der Aktivierungsenergie, die für Phosphorinversionen bei Phosphanen oder Diphosphanen bestimmt werden konnten (vgl. $E_A \approx 105 - 125 \text{ kJ/mol}$ ^[59, 279-280]). Die berechneten Freien Aktivierungsenthalpien zeigen nur geringfügige Abweichungen von den abgeschätzten Freien Aktivierungsenthalpien und liegen in der Größenordnung von Rotationsbarrieren, die in Lösungen von Aminophosphanen überwunden werden müssen (vgl. $\Delta G^\ddagger \approx 42 - 61 \text{ kJ/mol}$ ^[59]).

Eigene Ergebnisse

3.2.4 Charakterisierung mittels Schwingungsspektroskopie

In Abbildung 3.29 werden die IR-Spektren von **2** und **3** gezeigt. Im Bereich von 2873 cm^{-1} bis 2971 cm^{-1} weisen diese Banden von C–H-Streckschwingungen der CH_3 -Gruppen, sowie im Falle von **3** zusätzlich bei 3054 cm^{-1} und 3074 cm^{-1} Banden aromatischer C–H-Streckschwingungen auf.^[277, 281] Für CH_3 -Deformationsschwingungen werden IR-Absorptionen zwischen 1371 cm^{-1} und 1466 cm^{-1} beobachtet. Eine Bande bei 1589 cm^{-1} (**3**) wird Schwingungen innerhalb des Phenylringes zugeordnet, die einen hohen C=C-Streckschwingungscharakter besitzen. Im Bereich von 1232 cm^{-1} bis 1258 cm^{-1} werden IR-Banden von C–C-Streckschwingungen der *tert*-Butylgruppen^[277], bei 1187 cm^{-1} (**3**) und 1191 cm^{-1} (**2**) Banden von P–N-Streckschwingungen^[17], im Bereich von 1043 cm^{-1} bis 1125 cm^{-1} Banden von Si–C- und N–C-Streckschwingungen^[277], bei 903 cm^{-1} (**3**) und 908 cm^{-1} (**2**) starke Banden der Si–N-Streckschwingungen^[17] und bei 852 cm^{-1} (**2**) eine Bande der Si– CH_3 -Deformationsschwingungen gefunden. Die intensiven Banden zwischen 689 cm^{-1} und 760 cm^{-1} lassen sich Gerüstschwingungen zuordnen.

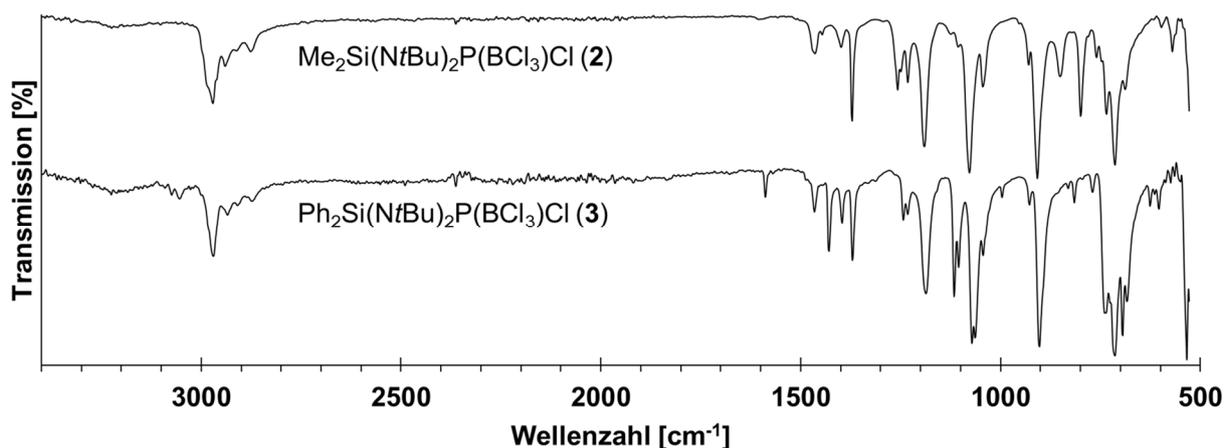


Abbildung 3.29: IR-Spektren von **2** und **3**.

Die bei den Schwingungszuordnungen der IR-Absorptionen vorgenommene Unterteilung in die oben genannten Wellenzahlbereiche kann in erster Näherung auch für die der Ramanlinien von **2** und **3** verwendet werden (Abbildung 3.30). Im Bereich von 2910 cm^{-1} bis 2977 cm^{-1} sind Linien von C–H-Streckschwingungen der CH_3 -Gruppen und bei 3058 cm^{-1} eine Linie für Aryl-C–H-Streckschwingungen zu finden.^[277, 281] Bei 1590 cm^{-1} und 1001 cm^{-1} tauchen im Raman-Spektrum von **3** zusätzliche Linien auf, wobei erstere Schwingungen innerhalb des Phenylringes (hoher C=C-Streckschwingungscharakter) und letztere *in plane* CCC-Ringdeformationsschwingungen^[281] zugeordnet werden kann. Linien von CH_3 -Deformationsschwingungen^[277, 281] befinden sich zwischen 1373 cm^{-1} und 1470 cm^{-1} , von C–C-

Eigene Ergebnisse

Streckschwingungen^[277] (Alkylgruppen) zwischen 1233 cm^{-1} und 1244 cm^{-1} , von P–N-Streckschwingungen^[17] zwischen 1143 cm^{-1} bis 1195 cm^{-1} und von Si–C- und N–C-Streckschwingungen zwischen 1042 cm^{-1} und 1159 cm^{-1} .

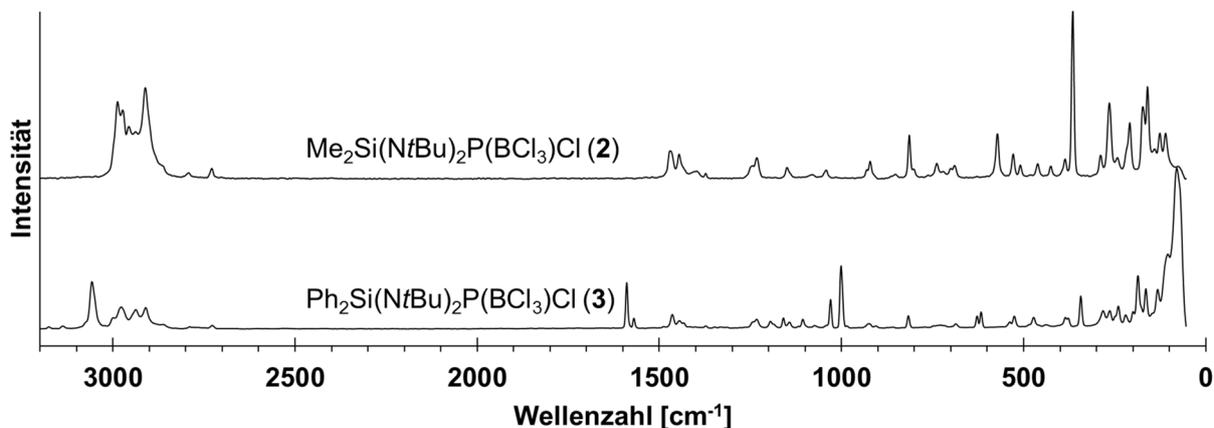


Abbildung 3.30: Raman-Spektren von **2** und **3**.

Die Raman-Spektren der Phospheniumsalze **4** – **9** sind in Abbildung 3.31 gezeigt. Die Linien bei 350 cm^{-1} , 179 cm^{-1} und 122 cm^{-1} (**4**) sowie 351 cm^{-1} , 181 cm^{-1} und 124 cm^{-1} (**8**) können den Schwingungen der AlCl_4^- -Ionen, Linien bei 343 cm^{-1} , 154 cm^{-1} und 121 cm^{-1} (**5**) sowie bei 348 cm^{-1} , 152 cm^{-1} und 121 cm^{-1} (**9**) Schwingungen der GaCl_4^- -Ionen und Linien bei 405 cm^{-1} , 274 cm^{-1} und 193 cm^{-1} (**6**) sowie bei 407 cm^{-1} , 274 cm^{-1} und 188 cm^{-1} (**7**) Schwingungen der BCl_4^- -Ionen zugeordnet werden.^[282] Werden die Spektren von **4** und **5**, die den kationischen Baustein gemeinsam haben, miteinander verglichen, so wird deutlich, wie ähnlich sich Linienlagen und relative Intensitäten sind. Dies gilt auch für die Spektren von **7** bis **9**.

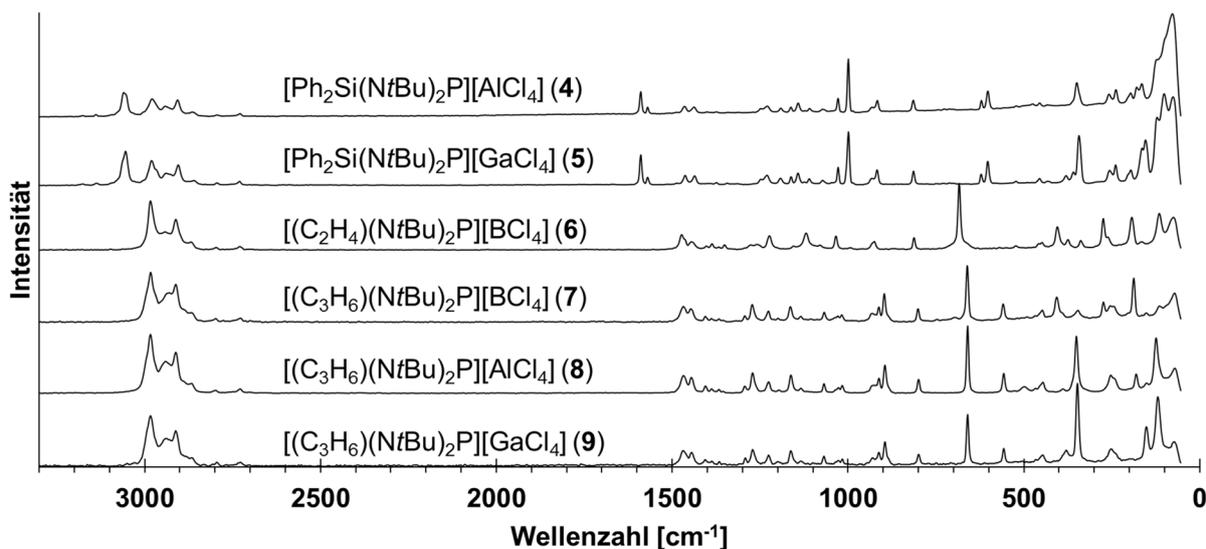


Abbildung 3.31: Raman-Spektren von **4** – **9**.

Eigene Ergebnisse

Deutliche Unterschiede in den gezeigten Spektren machen sich bemerkbar im Bereich oberhalb von 3000 cm^{-1} (Aryl-C—H-Streckschwingungen^[277, 281]; **4** und **5**), zwischen 1570 cm^{-1} und 1590 cm^{-1} (Ringschwingungen mit hohem C=C-Streckschwingungscharakter; **4** und **5**), sowie bei 999 cm^{-1} (*in plane* CCC-Ringdeformationsschwingungen^[281]; **4** und **5**). Bei den Salzen **6** – **9**, die im kationischen Baustein anstelle der Silylgruppe eine Ethylenbeziehungsweise Propylen-Gruppe enthalten, taucht jeweils eine starke Linie um die 660 cm^{-1} (bei **7** – **9**; 684 cm^{-1} bei **6**) auf, die CH_2 -Deformationsschwingungen zugeordnet werden kann.

Bei Versuchen, Schwingungszuordnungen der Ramanlinien oder gegebenenfalls IR-Banden von den Produkten **2** – **9** zusätzlich mithilfe von quantenchemischen Frequenzberechnungen zu untermauern, wird auch nach Verwendung verschiedener Methoden und Basissätze und Anwenden von Skalierungsfaktoren keine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen experimentellen und den theoretischen Daten erzielt.

Eigene Ergebnisse

3.2.5 Festkörperstrukturen der Lewis-Säure-Addukte **2** und **3**

Die Festkörperstrukturen der in den vorangegangenen Kapiteln 3.2.1 bis 3.2.4 thematisierten Lewis-Säure-Addukte $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (**2**) und $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (**3**) werden über Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen bestimmt. In Tabelle 3.14 wurden diesbezüglich ausgewählte Kristalldaten aufgeführt. Einzelheiten zur Datensammlung, Struktur-
lösung und -verfeinerung sind in Kapitel 4.5.2 sowie 4.5.3 zu finden.

Zunächst soll jeweils der molekulare Aufbau beider 2-chlor-substituierten Diazaphosphasiletidine im Festkörper beschrieben und anschließend ausgewählte Atomabstände und Winkel aus der Festkörperstruktur von **2** denen des im Rahmen dieser Arbeit erstmals röntgenographisch untersuchten, unkomplexierten 2-chlor-substituierten Diazaphosphasiletidins $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}(\text{Cl})$ (**1**) (siehe Kapitel 3.1) sowie des entsprechenden Wolframpentacarbonyl-Adduktes $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}(\text{W}(\text{CO})_5)\text{Cl}$ (**I**)^[21, 283] gegenübergestellt werden. Hierbei gilt es mögliche strukturelle Auswirkungen der Reaktion von **1** mit einem Lewis-Säure-Molekül bzw. einem Übergangsmetallcarbonyl-Fragment auf Bindungslängen und Winkel innerhalb des gemeinsamen $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}(\text{Cl})$ -Bausteins zu untersuchen.

Tabelle 3.14: Ausgewählte Kristalldaten von Kristallstrukturbestimmungen der Verbindungen **2** und **3**.

Verbindung	RG	a [Å]	b [Å]	c [Å]
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (2)	$P2_1$	8,6828(4)	14,3879(5)	8,7436(4)
$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (3)	$Pna2_1$	15,9746(5)	14,9753(5)	10,5465(4)

Verbindung	α [°]	β [°]	γ [°]	V [Å ³]	Z
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (2)	90	119,188(3)	90	953,62(7)	2
$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (3)	90	90	90	2522,98(15)	4

2 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$, **3** in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ mit den in Tabelle 3.14 angegebenen Gitterparametern. In Abbildung 3.37 werden die molekularen Bausteine in den Festkörpern von **2** und **3** gezeigt. Ausgewählte Atomabstände und Winkel beider Festkörperstrukturen sowie die der quantenchemisch kalkulierten Minimumsstrukturen **2**_{calc.} und **3**_{calc.} [PBE0^[284-287]/def2-TZVPP^[288]] lassen sich Tabelle 3.17 entnehmen.

Die gewählten asymmetrischen Einheiten beider Kristallstrukturen beinhalten jeweils einen SiN_2P -Vierring als zentrales Strukturelement, der mit einem Diederwinkel $\angle\text{Si1-N1-N2-P1}$ von $175,10(18)^\circ$ bzw. $175,1(8)^\circ$ annähernd planar ist. Die Stickstoffatome N1 und N2, gemessen an den Innenwinkelsummen (am N1-Atom: $359,7^\circ$ (**2**) bzw. $359,9^\circ$ (**3**); am N2-Atom: $359,7^\circ$ (**2**) bzw. $359,7^\circ$ (**3**)), befinden sich jeweils im Zentrum einer trigonal planaren

Eigene Ergebnisse

Anordnung, wohingegen sich für die sp^3 -hybridisierten Silicium- bzw. Phosphoratome verzerrt tetraedrische Koordinationsfiguren ergeben.

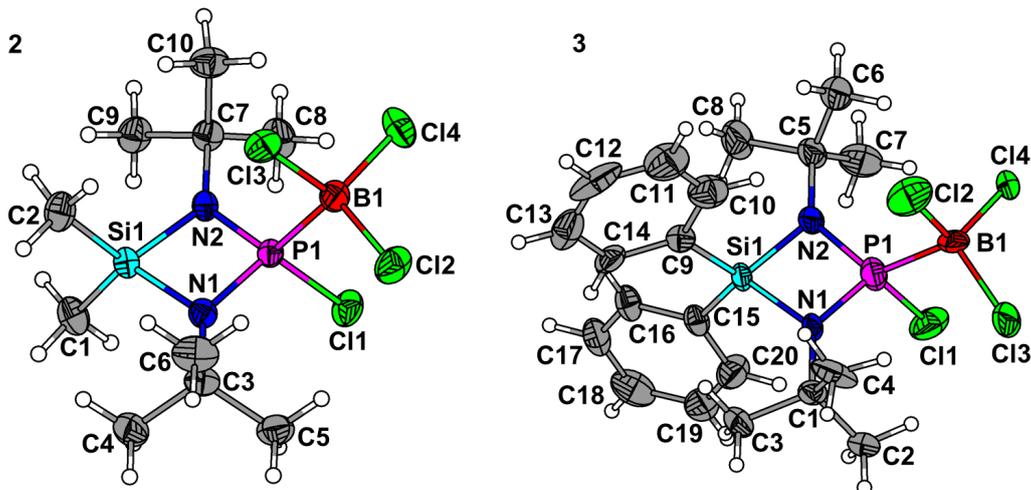


Abbildung 3.32: Gewählte asymmetrische Einheiten der Kristallstrukturen der Verbindungen $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (**2**) und $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (**3**).

Die Bindungswinkel N1-P1-N2 von $90,04(10)^\circ$ (in **3**: $89,6(5)^\circ$) und N2-Si1-N1 von $81,91(10)^\circ$ (in **3**: $82,0(5)^\circ$) geben jeweils Aufschluss darüber, dass in beiden Ringsystemen die Hauptlast der Ringspannung von den Siliciumatomen getragen wird. Die genannten Bindungswinkel lassen sich sehr gut mit denen im Festkörper des Phospheniumsalses $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{P}][\text{AlCl}_4]^{[78]}$ vergleichen ($90,2(1)^\circ$ (N-P-N), $79,9(1)^\circ$ (N-Si-N)). Die P-N -Bindungslängen sind mit $1,643(2) \text{ \AA}$ bzw. $1,642(2) \text{ \AA}$ in **2** (in **3**: $1,638(10) \text{ \AA}$ bzw. $1,664(11) \text{ \AA}$) signifikant kürzer als die Summe der Kovalenzradien ($r(\text{P}_{\text{kov}}) + r(\text{N}_{\text{kov}}) = 1,76 \text{ \AA}^{[219]}$) sowie kürzer als die in der Literatur angegebene P-N -Standardeinfachbindungslänge ($d(\text{P-N}) = 1,704(4) \text{ \AA}^{[220]}$). Dagegen sind die Si-N -Bindungslängen mit $1,774(2) \text{ \AA}$ und $1,771(2) \text{ \AA}$ (in **3**: $1,775(10) \text{ \AA}$ und $1,770(11) \text{ \AA}$) zwischen dem Wert für eine Si-N -Standardeinfachbindungslänge ($d(\text{Si-N}) = 1,724(3) \text{ \AA}^{[220]}$) und dem Wert für die entsprechende Kovalenzradiussumme ($r(\text{Si}_{\text{kov}}) + r(\text{N}_{\text{kov}}) = 1,80 \text{ \AA}^{[219]}$) einzuordnen. Offensichtlich beansprucht jeweils das Phosphoratom die einsamen Elektronenpaare der sp^2 -hybridisierten Stickstoffatome stärker als das Siliciumatom, was gleichzeitig zu verhältnismäßig längeren Si-N - und kürzeren P-N -Bindungen und, verglichen mit den N-P-N -Winkeln, spitzeren N-Si-N -Winkeln führt. Häufig geht mit einer Stärkung der P-N -Bindungen eine merkliche Schwächung der P-Cl -Bindungen einher, die als Folge einer $n(\text{N})-\sigma^*(\text{P-Cl})$ -Hyperkonjugation^[37-38, 222, 233] betrachtet wird, bei der zwischen den einsamen Elektronenpaaren der zwei Stickstoffatome und dem antibindenden σ^* -Molekülorbital der P-Cl -Bindung eine Wechselwirkung besteht (siehe Kapitel 3.1). Verglichen mit den entsprechenden Bindungslängen in den Festkörperstrukturen der unkomplexierten 2-chlor-

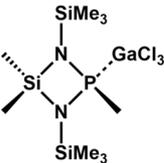
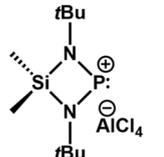
Eigene Ergebnisse

substituierten Diazaphosphasiletidine $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{PCl}$ (**1**) (2,2498(6) Å (P–Cl); 1,6809(13) Å und 1,6821(14) Å (P–N)) und $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{PCl}$ ^[258] (2,2078(17) Å (P–Cl); 1,684(4) Å und 1,689(4) Å (P–N)) werden im Falle von **2** und **3** mit 2,0358(8) Å bzw. 2,160(6) Å kürzere P–Cl-Bindungen und kürzere P–N-Bindungen (siehe Tabelle 3.14) gefunden, wobei das Ausmaß der P–Cl-Bindungsverkürzung durch die Adduktbildung bei **2** ($\Delta d(\text{P–Cl}) \approx 0,21$ Å) wesentlich größer ist als bei **3** ($\Delta d(\text{P–Cl}) \approx 0,05$ Å). Es liegt die Vermutung nahe, dass durch Wechselwirkung mit dem BCl_3 -Molekül der Effekt der P–Cl-Bindung-destabilisierenden $n(\text{N})-\sigma^*(\text{P–Cl})$ -Hyperkonjugation^[37-38, 222, 233] geschwächt wird. Um ein tiefergehendes Verständnis diesbezüglich zu erlangen, werden quantenchemische Rechnungen exemplarisch anhand von **1** und **2** durchgeführt und sollen an anderer Stelle in diesem Kapitel aufgegriffen werden.

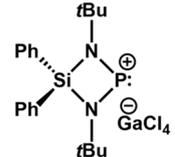
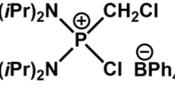
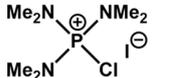
Die Boratome in den Festkörpern von **2** und **3** sind mit Abständen von 1,993(3) Å bzw. 1,926(16) Å an das jeweilige Phosphoratom gebunden, wobei sich die P–B-Bindungslänge im Falle von **2** im für Aryl-, Alkyl- oder Silylphosphan– BCl_3 -Addukte (1,957(5) Å -2,022(9) Å)^[271, 275-276, 289-291] typischen Bereich und im Falle von **3** geringfügig darunter befindet. Alle B–Cl-Bindungen innerhalb der BCl_3 -Fragmente in **2** und **3**, deren Längen zwischen 1,832(3) Å und 1,840(3) Å bzw. 1,852(18) Å und 1,868 Å variieren, fallen als Folge der Adduktbildung länger aus als die entsprechende Bindung im Festkörper von Bortrichlorid (1,75(2) Å (B–Cl), Messung bei -165 °C)^[292].

In Tabelle 3.15 und Tabelle 3.16 werden zu Vergleichszwecken Si–N-, P–N- sowie P–Cl-Bindungslängen aus den Festkörperstrukturen ausgewählter Verbindungen angegeben. Weitere, aus Einkristallstrukturdaten ausgewählter Substanzen abgeleitete P–Cl-Bindungslängen, die allgemein die Variationsbreite zeigen sollen, sind in Tabelle 3.4 (Kapitel 3.1) zu finden.

Tabelle 3.15: Si–N- beziehungsweise P–N-Bindungslängen [Å] aus den Festkörperstrukturen ausgewählter Phosphane, Phosphenium- sowie Phosphoniumsalze.

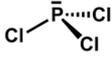
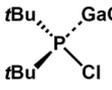
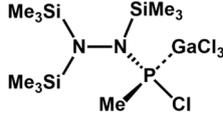
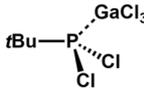
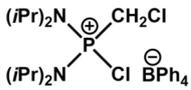
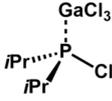
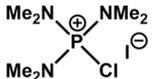
Verbindung	d(Si–N) [Å]	d(P–N) [Å]	Literatur
	1,757(4); 1,754(4)	1,656(4); 1,659(4)	[293]
	1,802(3) ^[a]	1,6333(3) ^[a]	[78]

Eigene Ergebnisse

	1,789(2); 1,783(3)	1,632(2); 1,633(3)	Diese Arbeit
	-	1,622(5); 1,616(5)	[266]
	-	1,605(5)	[294]

^[a] Gemittelte Si–N- beziehungsweise P–N-Bindungslänge.

Tabelle 3.16: P–Cl-Bindungslängen [Å] aus den Festkörperstrukturen ausgewählter, literaturbekannter Verbindungen.

Verbindung	d(P–Cl) [Å]	Literatur	Verbindung	d(P–Cl) [Å]	Literatur
	2,034(2) ^[a] 2,019(3) ^[a]	[234]		2,0137(4)	[150]
	2,0470(5)	[295]		1,999(1)	[296]
	1,999(3)	[266]		2,01(2)	[297]
	2,030(2)	[294]			

^[a] Das PCl₃-Molekül besitzt im Festkörper bei -110 °C C_s-Symmetrie.

Tabelle 3.17: Vergleich ausgewählter Atomabstände [Å] und Winkel [°] in den Festkörpern der Verbindungen **2** und **3** mit denen in quantenchemisch berechneten Molekülstrukturen **2**_{calc.} und **3**_{calc.} [PBE0^[284-287]/def2-TZVPP^[288]], (NImag = 0).

	2	2 _{calc.}		3	3 _{calc.}
P1–Cl1	2,0358(8)	2,0442	P1–Cl1	2,160(6)	2,049
P1–B1	1,993(3)	2,006	P1–B1	1,926(16)	2,011
B1–Cl2	1,832(3)	1,829	B1–Cl2	1,852(18)	1,835
B1–Cl3	1,839(3)	1,838	B1–Cl3	1,868(16)	1,829
B1–Cl4	1,840(3)	1,830	B1–Cl4	1,856(18)	1,831
P1–N1	1,643(2)	1,655	P1–N1	1,638(10)	1,656
P1–N2	1,642(2)	1,655	P1–N2	1,664(11)	1,657
Si1–N1	1,774(2)	1,764	Si1–N1	1,775(10)	1,765
Si1–N2	1,771(2)	1,765	Si1–N2	1,770(11)	1,768

Eigene Ergebnisse

Si1—C1	1,845(3)	1,858	Si1—C9	1,863(12)	1,861
Si1—C2	1,847(3)	1,853	Si1—C15	1,872(12)	1,866
N1—C3	1,491(3)	1,479	N1—C1	1,501(14)	1,482
N2—C7	1,490(3)	1,479	N2—C5	1,479(16)	1,483
P1…Si1	2,4968(8)	2,4985	P1…Si1	2,506(4)	2,504
P1…CI3	3,0224(8)	3,0245	P1…CI2	2,933(6)	3,052
B1…CI1	3,211(2)	3,245	B1…CI1	3,123(16)	3,220
N1…N2	2,323(3)	2,331	N1…N2	2,327(13)	2,331
N1—P1—CI1	110,80(8)	109,71	N1—P1—CI1	109,3(4)	108,4
N2—P1—CI1	110,97(8)	109,71	N2—P1—CI1	111,0(5)	110,1
N1—P1—N2	90,04(10)	89,54	N1—P1—N2	89,6(5)	89,4
N1—P1—B1	119,66(12)	120,23	N1—P1—B1	124,9(7)	122,6
N2—P1—B1	119,18(12)	120,23	N2—P1—B1	122,5(6)	120,5
B1—P1—CI1	105,69(9)	106,48	B1—P1—CI1	99,5(6)	104,9
N2—Si1—N1	81,91(10)	82,69	N2—Si1—N1	82,0(5)	82,6
C1—Si1—N1	116,38(13)	115,34	C9—Si1—N1	115,5(5)	114,8
C2—Si1—N1	114,05(13)	114,47	C15—Si1—N1	113,0(5)	114,2
C1—Si1—N2	114,83(12)	115,34	C9—Si1—N2	113,8(5)	115,6
C2—Si1—N2	114,37(13)	114,46	C15—Si1—N2	114,0(5)	114,2
C1—Si1—C2	112,21(15)	111,77	C9—Si1—C15	114,0(5)	112,4
Si1…P1—CI1	122,92(3)	120,39	Si1…P1—CI1	116,5(2)	116,5
CI1—P1…CI3	141,87(3)	142,68	CI1—P1…CI2	137,7(2)	140,4
CI3—B1…CI1	141,63(14)	140,84	CI2—B1…CI1	144,8(2)	142,9
P1—CI1…B1	36,70(6)	36,36	P1—CI1…B1	37,5(3)	37,1
P1—CI3…B1	39,78(9)	40,13	P1—CI2…B1	40,0(5)	39,5
C3—N1—P1	134,44(18)	133,48	C1—N1—P1	134,8(9)	133,2
C3—N1—Si1	131,54(18)	132,46	C1—N1—Si1	130,7(8)	132,4
P1—N1—Si1	93,84(11)	93,81	P1—N1—Si1	94,4(5)	94,1
P1—N2—Si1	93,98(10)	93,81	P1—N2—Si1	93,7(5)	93,9
C7—N2—P1	133,71(17)	133,49	C5—N2—P1	133,9(10)	133,3
C7—N2—Si1	132,00(16)	132,46	C5—N2—Si1	132,1(9)	132,6
CI2—B1—CI3	111,58(15)	112,76	CI2—B1—CI3	114,3(10)	112,7
CI2—B1—CI4	110,41(6)	111,28	CI2—B1—CI4	116,5(2)	112,7
CI3—B1—CI4	111,87(16)	112,76	CI3—B1—CI4	108,9(9)	111,2
CI2—B1—P1	109,34(15)	107,92	CI2—B1—P1	101,8(8)	105,0
CI3—B1—P1	104,03(14)	103,67	CI3—B1—P1	107,4(7)	108,0
CI4—B1—P1	109,39(14)	107,93	CI4—B1—P1	107,6(9)	106,7
✗Si1—N1—N2—P1	175,10(18)	176,18	✗Si1—N1—N2—P1	175,1(8)	177,9
✗P1—CI1—CI3—B1	177,5(3)	180,0	✗P1—CI1—CI2—B1	177,4(3)	176,7

Eigene Ergebnisse

Anknüpfend an die in Kapitel 3.2.3 vorgestellten Auswertungen und Interpretationen von Ergebnissen dynamischer NMR-Untersuchungen von **2** und **3** wird an dieser Stelle der Fokus auf die Festkörperstrukturen beider Verbindungen gelegt. Hierbei sollen Strukturelemente gefunden werden, die möglicherweise die in Kapitel 3.2.3 vorgeschlagene Austauschreaktion in ihrer Aussagekraft stärken. Anlass zu konzentrations- und temperaturabhängigen NMR-Messungen geben die bei RT für die Methyl- bzw. Phenylgruppen am Silicium beobachteten Protonenresonanzsignale, die zunächst nicht mit der chemischen und magnetischen Inäquivalenz beider Methyl- bzw. Phenylgruppen in Einklang gebracht werden können und lediglich Durchschnittssignalen entsprechen (siehe Kapitel 3.2.3). Da die mittels Tieftemperatur- ^1H -NMR-Untersuchungen ermittelten Koaleszenztemperaturen T_c eindeutig keine Konzentrationsabhängigkeit zeigen, wird ein Austauschprozess intramolekularer Art diskutiert und eine dementsprechende Austauschreaktion vorgeschlagen (siehe Schema 3.13 in Kapitel 3.2.3). Im Rahmen der Austauschreaktion wird letztendlich, beispielhaft anhand von **2** gezeigt, ein Positionstausch der beiden exocyclischen Substituenten am Phosphoratom (Chloratom und BCl_3 -Fragment) realisiert, sodass im zeitlichen Mittel die Methylsilylprotonen (gleiches gilt für die Phenylsilylprotonen in **3**) sowohl das BCl_3 -Fragment als auch das Chloratom (cis- und trans-Anordnung) in der Umgebung spüren. Als Voraussetzung für den in Schema 3.13 (Kapitel 3.2.3) gezeigten Positionstausch wird angenommen, dass innerhalb des Moleküls sowohl zwischen dem Boratom und dem Chlorsubstituenten am Phosphorzentrum als auch zwischen einem Chloratom des BCl_3 -Fragmentes und dem Phosphoratom Wechselwirkungen existieren. In Abbildung 3.33 werden die genannten und in den Festkörpern von **2** und **3** zweifelsfrei zu beobachtenden Wechselwirkungen anhand gestrichelter Linien kenntlich gemacht.

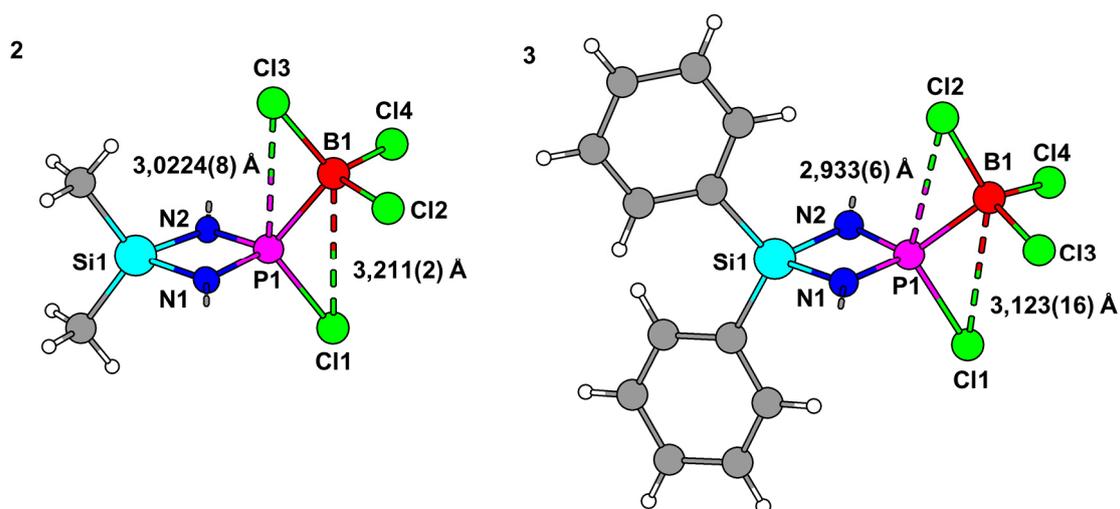


Abbildung 3.33: Verdeutlichung von $\text{P}\cdots\text{Cl}$ - und $\text{P}\cdots\text{B}$ -Wechselwirkungen in den Festkörperstrukturen von **2** und **3** unter Verwendung von gestrichelten Linien und Angabe zugehöriger Abstände. Die *tert*-Butylgruppen an den Stickstoffatomen sind zwecks besserer Übersicht nicht dargestellt.

Eigene Ergebnisse

Sowohl die eingezeichneten Bor-Chlor- als auch Phosphor-Chlor-Kontakte liegen mit Längen von 3,211(2) Å bzw. 3,0224(8) Å (in **3**: 3,123(16) Å bzw. 2,933(6) Å) innerhalb der Summe der van-der-Waals-Radien beteiligter Atome ($r(\text{B}_{\text{vdW}})^{[298]} + r(\text{Cl}_{\text{vdW}})^{[219]} = 3,72 \text{ Å}$); $r(\text{P}_{\text{vdW}}) + r(\text{Cl}_{\text{vdW}}) = 3,70 \text{ Å}^{[219]}$). Die genannten Atome spannen hierbei einen rautenförmig verzerrten Vierring auf, der mit einem Diederwinkel $\sphericalangle\text{P1}-\text{Cl1}-\text{Cl3}-\text{B1}$ von $177,5(3)^\circ$ nur geringfügig von der Planarität abweicht (in **3**: $177,4(3)^\circ$ ($\sphericalangle\text{P1}-\text{Cl1}-\text{Cl2}-\text{B1}$)) und in Kombination mit den genannten Abständen eine günstige Ausgangslage für einen in Lösung (Schema 3.13, Kapitel 3.2.3) stattfindenden Austausch darstellt. Werden beide Festkörperstrukturen vor dem Hintergrund des dynamischen Verhaltens in Lösung miteinander verglichen und wird berücksichtigt, dass für den intramolekularen Austausch in **3** eine höhere Energiebarriere als in **2** überwunden werden muss, so bietet sich ein Vergleich der Cl—P \cdots Cl-Winkel innerhalb der oben definierten Vierringe an, wobei der Cl1—P1 \cdots Cl2-Winkel in **3** ($137,7(2)^\circ$) deutlich spitzer ausfällt als der Cl1—P1 \cdots Cl3-Winkel in **2** ($141,87(3)^\circ$). Im Zusammenhang mit den Kalottenmodell-Darstellungen (Abbildung 3.26, Kapitel 3.2.3) kann vermutet werden, dass durch die räumliche Nähe der Phenylgruppen zu den Cl1- und Cl2-Atomen in **3** für die Realisierung des in Schema 3.13 (Kapitel 3.2.3) gezeigten Übergangszustandes mehr Energie als im Falle von **2** benötigt wird. Auch hier ist, wie schon bei $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{PCl}$ (**1**) (Kapitel 3.1), Vorsicht bei Rückschlüssen von der Bindungssituation im jeweiligen Festkörper auf das Verhalten der Substanzen in Lösung angebracht, dennoch unterstützen sowohl die Strukturen im Festkörper als auch die quantenchemisch berechneten Molekülstrukturen **2**_{calc.} und **3**_{calc.} (Tabelle 3.14) hinsichtlich der beobachteten Geometrien der Wechselwirkungen die vorgeschlagene intramolekulare Austauschreaktion.

Im Folgenden sollen, wie bereits zu Beginn dieses Kapitels angekündigt, die Festkörperstrukturen des 2-chlor-substituierten Diazaphosphasiletidins $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{PCl}$ (**1**) und der beiden Addukte $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}(\text{W}(\text{CO})_5)\text{Cl}$ (**I**)^[21, 283] und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (**2**) miteinander verglichen werden. In Abbildung 3.34 werden die gewählten asymmetrischen Einheiten der Kristallstrukturen gezeigt, ausgewählte Atomabstände und Winkel können Tabelle 3.18 entnommen werden. Sowohl im unkomplexierten Chlorphosphan **1** als auch seiner Addukte **I** und **2** können annähernd planare SiN_2P -Vierringe ausgemacht werden ($\sphericalangle\text{Si1}-\text{N1}-\text{N2}-\text{P1}$: $174,00(10)^\circ$ (**1**); $177,3(3)^\circ$ und $179,1(3)^\circ$ (**I**); $175,10(18)^\circ$ (**2**)). Die Stickstoffatome im Ring befinden sich, gemessen an den Innenwinkelsummen, jeweils im Zentrum trigonal planarer Anordnungen (**1**: $\sum(\text{N1}) = 359,3^\circ$, $\sum(\text{N2}) = 359,2^\circ$; **I**: $\sum(\text{N1}) = 357,7^\circ$, $\sum(\text{N2}) = 356,5^\circ$, $\sum(\text{N3}) = 358,1^\circ$, $\sum(\text{N4}) = 359,4^\circ$; **2**: $\sum(\text{N1}) = 359,7^\circ$, $\sum(\text{N1}) = 359,7^\circ$), die Silicium- und Phosphoratome hingegen sind verzerrt tetraedrisch umgeben, wobei letzteres im Falle von **1** lediglich unter Berücksichtigung des einsamen Elektronenpaares am Phosphoratom gilt.

Eigene Ergebnisse

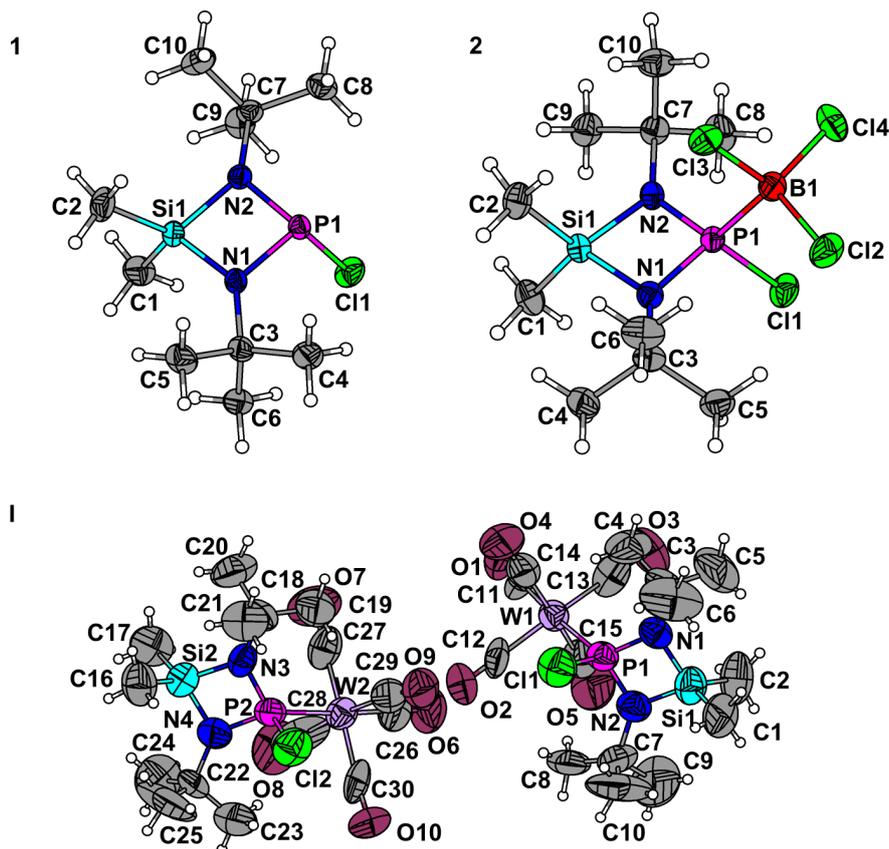


Abbildung 3.34: Gewählte asymmetrische Einheiten der Kristallstrukturen von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{PCl}$ (**1**), $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}(\text{W}(\text{CO})_5)\text{Cl}$ (**I**) und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (**2**).

Anhand der Bindungswinkel N–Si–N und N–P–N ist ersichtlich, dass in den Ringsystemen die Hauptlast der Ringspannung von den Siliciumatomen getragen wird, wobei erstere stets kleiner als die N–P–N-Bindungswinkel sind (Tabelle 3.18). Die Koordination des Phosphoratoms an ein $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragment bzw. BCl_3 -Molekül geht offensichtlich mit einer P–N-Bindungslängenverkürzung einher (**I**: 1,642(11) Å und 1,651(11) Å ($\text{P–N}_{\text{gemittelt}}$); **2**: 1,643(2) Å und 1,642(2) Å vs. **1**: 1,6809(13) Å und 1,6821(14) Å). Im Falle der Si–N-Bindungslängen hingegen ist ein solcher Trend nicht zu beobachten. Während in einem der kristallographisch unabhängigen Moleküle im Festkörper von **I** die Si–N-Bindungen geringfügig kürzer als in **1** ausfallen (**I**: 1,703(11) Å und 1,729(11) Å vs. **1**: 1,7454(14) Å und 1,7493(14) Å), können im Falle des zweiten Moleküls bei gegebener Standardabweichung keine nennenswerten Unterschiede festgestellt werden (**I**: 1,736(11) Å und 1,744(11) Å vs. **1**: 1,7454(14) Å und 1,7493(14) Å). Im Gegensatz hierzu werden im Festkörper von **2**, im Vergleich zu **1** und **I**, mit 1,774(2) Å bzw. 1,771(2) Å geringfügig längere Si–N-Bindungslängen gefunden. Alle P–N-Bindungslängen in den Festkörpern von **1**, **I** und **2** sind kürzer als die Summe der Kovalenzradien ($r(\text{P}_{\text{kov}}) + r(\text{N}_{\text{kov}}) = 1,76 \text{ Å}^{[219]}$) sowie kürzer als die in der Literatur angegebene P–N-Standard-einfachbindungslänge ($d(\text{P–N}) = 1,704(4) \text{ Å}^{[220]}$). Die Si–N-Bindungslängen hingegen liegen, mit lediglich einer Ausnahme (1,703(11) Å in **I**), zwischen dem Literaturwert

Eigene Ergebnisse

für die Si–N-Standard Einfachbindungs­länge ($d(\text{Si–N}) = 1,724(3) \text{ \AA}^{[220]}$) und der Summe der entsprechenden Kovalenzradien ($r(\text{Si}_{\text{kov}}) + r(\text{N}_{\text{kov}}) = 1,80 \text{ \AA}^{[219]}$). Die P–N-Bindungs­längen in **1** lassen sich mit entsprechenden Bindungs­längen aus den Festkörperstrukturen literatur­bekannter Cyclodiphosphazane^[224-225] sowie ausgewählter Diazaphosphasiletidine^[5, 17, 20] (siehe Tabelle 3.2, Kapitel 3.1), die in **I** und **2** mit denen aus Festkörperstrukturen literatur­bekannter Phosphenium-^[78, 82, 86] bzw. Phosphoniumsalze^[266, 299-302] vergleichen. Die Si–N-Bindungs­längen in **1** und **I** liegen in der Größenordnung von Si–N-Einfachbindungs­längen in Festkörpern literatur­bekannter Cyclodisilazane^[226-228] sowie verwandter Diaza­phosphasiletidine^[5, 17, 20, 221] (siehe Tabelle 3.2 und Tabelle 3.3, Kapitel 3.1), die in **2** hingegen im Bereich derer, die aus Festkörperuntersuchungen an Diazaphosphasiletidiniumsalzen^[78, 82] stammen.

Tabelle 3.18: Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°] in den Festkörpern der Verbindungen $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{PCl}$ (**1**), $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{P}(\text{W}(\text{CO})_5)\text{Cl}^{[21, 283]}$ (**I**) und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (**2**).

	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{PCl}$ (1)	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{P}(\text{W}(\text{CO})_5)\text{Cl}$ (I) ^[a]	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (2)	
P1–Cl1	2,2498(6)	2,093(5)	2,118(5)	2,0358(8)
P1–N1	1,6809(13)	1,664(10)	1,664(10)	1,643(2)
P1–N2	1,6821(14)	1,619(11)	1,638(11)	1,642(2)
Si1–N1	1,7454(14)	1,703(11)	1,736(11)	1,774(2)
Si1–N2	1,7493(14)	1,729(11)	1,744(11)	1,771(2)
Si1–C1	1,853(2)	1,807(13)	1,811(13)	1,845(3)
Si1–C2	1,856(2)	1,823(14)	1,847(14)	1,847(3)
N1–C3	1,472(2)	1,531(15)	1,549(14)	1,491(3)
N2–C7	1,474(2)	1,528(16)	1,531(16)	1,490(3)
P1...Si1	2,5384(6)	2,521(6)	2,517(6)	2,4968(8)
N1...N2	2,300(2)	2,217(14)	2,270(15)	2,323(3)
N1–P1–Cl1	103,21(5)	106,1(4)	105,6(4)	110,80(8)
N2–P1–Cl1	102,99(5)	106,1(4)	106,3(4)	110,97(8)
N1–P1–N2	86,32(7)	85,0(6)	86,9(6)	90,04(10)
N2–Si1–N1	82,33(6)	80,4(5)	81,4(6)	81,91(10)
C1–Si1–N1	115,52(8)	119,9(6)	116,8(6)	116,38(13)
C2–Si1–N1	115,79(9)	112,7(7)	114,9(6)	114,05(13)
C1–Si1–N2	116,17(9)	118,5(7)	116,8(6)	114,83(12)
C2–Si1–N2	114,99(9)	115,2(6)	116,7(6)	114,37(13)
C1–Si1–C2	109,89(10)	108,3(9)	107,7(8)	112,21(15)
Si1...P1–Cl1	105,00(2)	113,6(2)	112,7(2)	122,92(3)

Eigene Ergebnisse

C3–N1–P1	127,60(11)	129,9(10)	132,8(9)	134,44(18)
C3–N1–Si1	136,24(11)	132,2(9)	129,8(8)	131,54(18)
P1–N1–Si1	95,45(7)	95,8(5)	95,5(5)	93,84(11)
P1–N2–Si1	95,55(7)	95,8(5)	96,2(6)	93,98(10)
C7–N2–P1	127,72(11)	131,3(9)	134,8(10)	133,71(17)
C7–N2–Si1	135,94(11)	129,4(10)	128,4(10)	132,00(16)
κSi1–N1–N2–P1	174,00(10)	177,3(3)	179,1(3)	175,10(18)
P1–B1	-	-	-	1,993(3)
P1–W1	-	2,499(4)	2,504(4)	-
N1–P1–B1	-	-	-	119,66(12)
N2–P1–B1	-	-	-	119,18(12)
B1–P1–Cl1	-	-	-	105,69(9)
N1–P1–W1	-	124,1(4)	122,4(4)	-
N2–P1–W1	-	124,1(4)	123,7(4)	-
W1–P1–Cl1	-	110,1(2)	109,1(2)	-

^[a] Für die rechte Spalte gilt: P1 \triangleq P2, W1 \triangleq W2, Cl1 \triangleq Cl2, N1 \triangleq N3, N2 \triangleq N4, Si11 \triangleq Si2, C1 \triangleq C16, C2 \triangleq C17, C3 \triangleq C18, C7 \triangleq C22.

Offensichtlich hat die Koordination von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{PCl}$ (**1**) an ein $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragment (**I**) bzw. ein BCl_3 -Molekül (**2**) einen merklichen Einfluss auf die P–Cl-Bindungslänge (Tabelle 3.18). Durch Erweiterung der Koordinationszahl des Phosphoratoms von drei auf vier werden nicht, wie zunächst erwartet, längere P–Cl-Bindungen, sondern im Gegenteil ausgehend von 2,2498(6) Å in **1** kürzere P–Cl-Bindungen erhalten (**I**: 2,106(5) Å (P–Cl_{gemittelt}); **2**: 2,0358(8) Å). **1** und **2** weisen im jeweiligen Festkörper demnach P–Cl-Bindungslängen auf, die sich um etwa 0,21 Å! voneinander unterscheiden. Der Trend, dass durch die Adduktbildung zwischen einem Phosphan und einem $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragment oder BCl_3 -Molekül Phosphor-Element-Bindungen derart merklich stärker bzw. verkürzt werden, wird beispielsweise im Falle des Triphenylphosphans sowie des entsprechenden $\text{W}(\text{CO})_5$ - bzw. BCl_3 -Addukts nicht beobachtet: Im Festkörper von PPh_3 ^[303] beträgt die mittlere P–C-Bindungslänge 1,829(2) Å, in den Addukten $\text{PPh}_3(\text{W}(\text{CO})_5)$ ^[304] und $\text{PPh}_3(\text{BCl}_3)$ ^[291] hingegen 1,831(4) Å und 1,808(3) Å. Die P–Cl-Bindungslänge im Festkörper von **2** (2,0358(8) Å) lässt sich sehr gut mit mit den P–Cl-Bindungslängen in kristallinem Phosphortrichlorid (2,034(2) Å und 2,019(3) Å (P–Cl), Messung bei -110 °C)^[234] vergleichen. In der Literatur werden P–Cl-Bindungslängen in Bis(amino)chlorphosphanen, die sowohl oberhalb der entsprechenden Standardeinfachbindungslänge ($d(\text{P–Cl}) = 2,02 \text{ Å}$ ^[232]) als auch oberhalb der Kovalenzradiensumme ($r(\text{P}_{\text{kov}}) + r(\text{Cl}_{\text{kov}}) = 2,09 \text{ Å}$ ^[219]) liegen, häufig mit einer P–Cl-Bindung-destabilisierenden n(N)- $\sigma^*(\text{P–Cl})$ -Hyperkonjugation^[37-38, 222, 233] in Verbindung gebracht. Diese kann als Wechselwirkung der einsamen Elektronenpaare an den Stickstoffatomen mit dem hinsichtlich der P–Cl-Bindung antibindenden σ^* -Molekülorbital aufgefasst werden. Im Falle von **I** und **2**

Eigene Ergebnisse

kann, aufgrund kürzerer P–Cl-Bindungslängen als im unkomplexierten Chlorphosphan **1**, vermutet werden, dass durch Adduktbildung der Effekt der genannten Hyperkonjugation geschwächt wird bzw. andere Bindungsbeiträge überwiegen. Die Arbeitsgruppe D. Gudat beschreibt in diesem Zusammenhang, dass durch den Einbau von Diimineinheiten in das Rückgrat eines 2-chlor-substituierten Diazaphospholidins die destabilisierende Wirkung der $n(\text{N})-\sigma^*(\text{P}-\text{Cl})$ -Hyperkonjugation^[37-38, 222, 233] erfolgreich vermindert wurde.^[41-42]

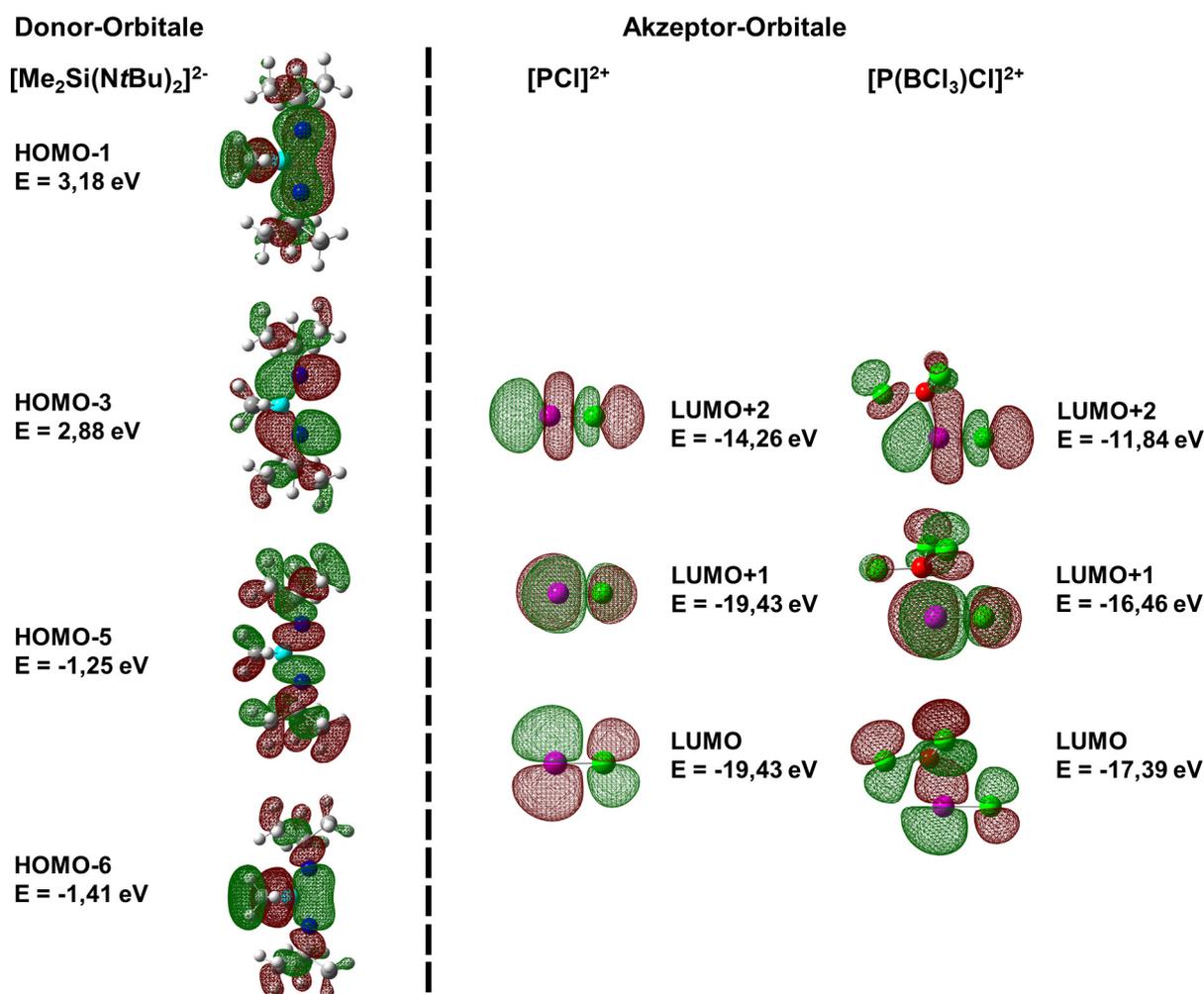


Abbildung 3.35: Grenzorbital-Wechselwirkungen zwischen ausgewählten MOs des $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2]^{2-}$ -Anions (Donor-Orbitale) sowie der $[\text{PCl}]^{2+}$ - und $[\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}]^{2+}$ -Kationen (Akzeptor-Orbitale) mit den zugehörigen Energien [eV] [PBE0^[284-287]/def2-TZVPP^[288]]. Im Falle des $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2]^{2-}$ -Anions sowie des $[\text{PCl}]^{2+}$ -Kations handelt es sich um Minimumsstrukturen (NImag = 0), im Falle des $[\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}]^{2+}$ -Kations hingegen nicht (NImag = 2).

Um mögliche Erklärungsansätze für den gefundenen Trend ($d(\text{P}-\text{Cl})$ in **1** > $d(\text{P}-\text{Cl})$ in **2**) liefern zu können, werden für ein tiefergehendes Verständnis quantenchemische Rechnungen herangezogen und die beiden Extremfälle (**1** und **2**) näher betrachtet. Es werden hierbei zunächst Molekülorbitale (MOs) des $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2]^{2-}$ -Anions sowie der $[\text{PCl}]^{2+}$ - und $[\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}]^{2+}$ -Kationen berechnet [PBE0^[284-287]/def2-TZVPP^[288]], aus denen formal die Verbindungen **1** und **2** generiert werden können (Abbildung 3.35). Eine analoge Vorgehensweise findet sich in einer Publikation von D. Richeson *et al.* wieder, die sich ebenfalls mit der

Eigene Ergebnisse

Ursache von P–Cl-Bindungslängenverkürzungen, hier innerhalb von zwei verschiedenen 2-chlor-substituierten Diazaphosphorinanen, beschäftigten.^[305] In Abbildung 3.35 werden Donor-Orbitale des $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2]^{2-}$ -Anions sowie Akzeptor-Orbitale der $[\text{PCl}]^{2+}$ - bzw. $[\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}]^{2+}$ -Kationen gezeigt. Das Anion weist hierbei vier Donor-Orbitale auf (HOMO-1, HOMO-3, HOMO-5 und HOMO-6), die mit den Akzeptor-Orbitalen der Kationen (LUMO, LUMO+1, LUMO+2) wechselwirken können. Durch Orbitalwechselwirkungen werden demnach neue Bindungen mit gemischten σ - (LUMO+1 und HOMO-3/HOMO-5, LUMO+2 und HOMO-6) und π -Bindungsanteilen (LUMO und HOMO-1) geknüpft. Da allerdings die in Abbildung 3.35 gezeigte Geometrie für das $[\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}]^{2+}$ -Kation keinem energetischen Minimum entspricht bzw. bei der Frequenzanalyse zwei imaginäre Frequenzen auftreten, ist es hier wenig sinnvoll, den Ladungstransfer vom Anion in das σ^* -Molekülorbital der P–Cl-Bindung (LUMO+2) zu untersuchen. Die mittels einer NBO-Populationsanalyse^[306] ermittelten Partialladungen auf den Phosphoratomen innerhalb der $[\text{PCl}]^{2+}$ - und $[\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}]^{2+}$ -Kationen (Abbildung 3.36) passen relativ betrachtet nicht zu denen, die auf den Phosphoratomen in den Neutralmolekülen **1** und **2** vorliegen. Während beispielsweise in **2** auf dem Phosphoratom ($q(\text{P}) = 1,725 e$) erwartungsgemäß ein größeres Elektronendefizit als auf dem Phosphoratom in **1** ($q(\text{P}) = 1,232 e$) herrscht, geben die entsprechenden Ladungen in den Kationen den umgekehrten Sachverhalt wieder, wobei letzteres möglicherweise damit zusammenhängt, dass das $[\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}]^{2+}$ -Kation keiner Minimumsstruktur entspricht. In Anbetracht der Tatsache, dass selbst PCl_3 und BCl_3 keine Additionsverbindung geben^[307], ist es keineswegs überraschend, dass BCl_3 mit einem $[\text{PCl}]^{2+}$ -Kation kein Addukt bildet. Quantenchemische Rechnungen zeigen, dass dieses hypothetische $[\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}]^{2+}$ -Kation selbst durch den Einbau einer Imin-Funktionalität ($\text{HN}=\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$) nicht stabilisiert werden kann und eine Stabilisierung erst in Gegenwart von beispielsweise zwei Amin-Bausteinen ($(\text{NH}_2)_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$) gelingt. Im letzteren Fall kann zudem eine bessere Übereinstimmung zwischen den mittels einer NBO-Populationsanalyse bestimmten Partialladungen auf den Phosphoratomen der Modellverbindungen $(\text{NH}_2)_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ ($q(\text{P}) = 1,647 e$) und $(\text{NH}_2)_2\text{PCl}$ ($q(\text{P}) = 1,113 e$) sowie der Verbindungen **2** ($q(\text{P}) = 1,725 e$) und **1** ($q(\text{P}) = 1,232 e$) festgestellt werden, wobei hier das Elektronendefizit stets auf den Phosphoratomen der BCl_3 -Addukte größer ist als auf den entsprechenden Atomen der unkomplexierten Bis(amino)chlorphosphane (Tabelle 3.19). Die offenbar mit der Komplexierung einhergehende P–Cl-Bindungsstärkung in Verbindung **2** spiegelt sich auch in den quantenchemisch ermittelten Wiberg-Bindungsindices (Tabelle 3.19) wider. Demnach ergeben sich P–Cl-Bindungsordnungen von 0,741 und 0,891 in **1** bzw. **2**, was einer Erhöhung der entsprechenden Bindungsordnung um ca. 20 % entspricht. Im Falle der Modellverbindungen $(\text{NH}_2)_2\text{PCl}$ und $(\text{NH}_2)_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ äußert sich die durch Adduktbildung hervorgerufene P–Cl-Bindungslängenverkürzung (0,09 Å) in einer Zunahme der P–Cl-Bindungsordnung um ca. 11 % (0,833 vs. 0,922).

Eigene Ergebnisse

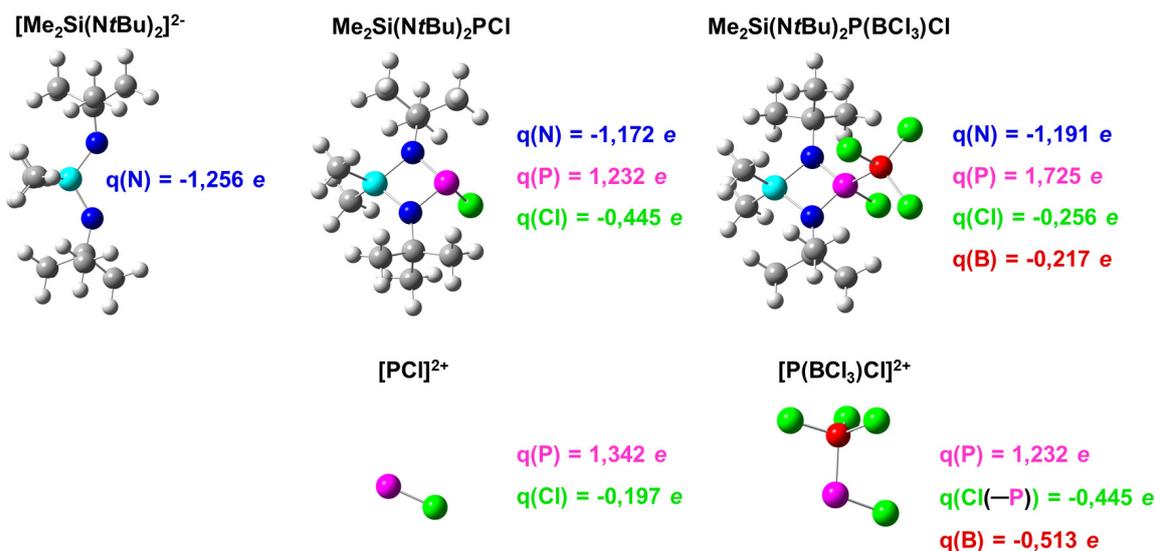


Abbildung 3.36: Mittels einer NBO-Populationsanalyse (PBE0^[284-287]/def2-TZVPP^[288]-Niveau) ermittelte Partialladungen für die jeweils angegebenen Neutalmoleküle bzw. geladenen Teilchen. Lediglich beim $[\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}]^{2+}$ -Kation handelt es sich um keine Minimumsstruktur (NImag = 2).

Interessanterweise wird in der Literatur von einem Zusammenhang zwischen P–Cl-Bindungslängenverkürzungen und abnehmenden, mittels NBO-Populationsanalysen ermittelten, Partialladungen auf den Chloratomen berichtet, die auch auf eine abnehmende $n(\text{N})-\sigma^*(\text{P}-\text{Cl})$ -Hyperkonjugation^[37-38, 222, 233] zurückgeführt werden.^[41-42]

Tabelle 3.19: P–Cl-Bindungslängen [Å] (sowohl röntgenographisch als auch quantenchemisch bestimmt) sowie durch NBO-Analysen ermittelte Wiberg-Bindungsindices (WBI) und Atomladungen für **1** und **2** sowie die Modellverbindungen $(\text{NH}_2)_2\text{PCl}$ und $(\text{NH}_2)_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$. Alle Rechnungen werden auf PBE0^[284-287]/def2-TZVPP^[288]-Niveau durchgeführt (NImag = 0).

	$d(\text{P}-\text{Cl})_{\text{exp.}}$ [Å]	$d(\text{P}-\text{Cl})_{\text{theo.}}$ [Å]	WBI (P–Cl)	WBI (P–N)	$q(\text{P})$ [e]	$q(\text{Cl})$ [e]
1	2,2498(6)	2,1879	0,741	0,858	1,232	-0,445
2	2,0358(8)	2,0442	0,891	0,871	1,725	-0,256
$(\text{NH}_2)_2\text{PCl}$	-	2,1147	0,833	0,877/0,953	1,113	-0,376
$(\text{NH}_2)_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$	-	2,0227	0,922	0,897/0,954	1,647	-0,233

Diese Beziehung ist auch anhand der in Tabelle 3.19 angegebenen Daten für **1** und **2** sowie die Modellverbindungen $(\text{NH}_2)_2\text{PCl}$ und $(\text{NH}_2)_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ erkennbar, da eine P–Cl-Bindungslängenverkürzung stets mit einer geringeren Ladungsdichte am entsprechenden Chloratom einhergeht. Dieser Befund lässt darüber hinaus annehmen, dass im Falle der BCl_3 -Addukte zu einem höheren Anteil auch elektrostatische Wechselwirkungen zur P–Cl-Bindung beitragen als im Falle der unkomplexierten Verbindungen und eine Stärkung der P–Cl-Bindung bewirken.^[235] Wird der anhand von Addition bzw. Subtraktion der Energien besetzter MOs, die

Eigene Ergebnisse

hinsichtlich der PCI-Bindung bindenden bzw. antibindenden Charakter besitzen, ermittelte Energiebetrag als Maßstab für die Stärke der PCI-Bindung herangezogen, so bestätigt der für **2** zu -299,13 eV bestimmte Wert den röntgenographischen Befund einer stärkeren Bindung im Vergleich zur Situation in **1** (-237,20 eV; $\Delta = -55,59$ eV; siehe Kapitel 8.2 und 8.3). Im Falle der Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}(\text{W}(\text{CO})_5)\text{Cl}$ (**I**)^[21, 283] führt die Koordination des zentralen Wolframatoms des $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragmentes durch den Phosphanliganden (guter σ -Donor) zu einer Erhöhung des Phosphoniumcharakters des Phosphoratoms bzw. einer geringeren Aktivität des einsamen Elektronenpaares und dadurch zu einer Verkürzung der PCI-Bindung.

Eigene Ergebnisse

3.2.6 Festkörperstrukturen der Phospheniumsalze 4 – 5 und 7 – 9

Neben der Strukturaufklärung mittels NMR- und Schwingungsspektroskopie (siehe Kapitel 3.2.2 und Kapitel 3.2.4) ist es gelungen, die Festkörperstrukturen der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Phospheniumsalze 4 – 5 sowie 7 – 9 anhand von Röntgenbeugungsexperimenten an Einkristallen erfolgreich aufzuklären. Der Tabelle 3.20 können ausgewählte Kristalldaten entnommen werden. Weitere Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen sind in Kapitel 4.5.1 zu finden. Abbildung 3.37 soll eine Übersicht über die zentralen Bausteine in den Festkörpern von 4 – 5 sowie 7 – 9 geben.

Tabelle 3.20: Ausgewählte Kristalldaten von Kristallstrukturbestimmungen der Verbindungen 4 – 5 und 7 – 9.

Verbindung	RG	a [Å]	b [Å]	c [Å]		
[Ph ₂ Si(NfBu) ₂ P][AlCl ₄] (4)	<i>P</i> $\bar{1}$	9,4300(5)	10,9568(7)	15,2916(8)		
[Ph ₂ Si(NfBu) ₂ P][GaCl ₄] (5)	<i>P</i> $\bar{1}$	9,4243(4)	10,9617(4)	15,2734(5)		
[(C ₃ H ₆)(NfBu) ₂ P][BCl ₄] (7)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	8,1780(3)	14,1778(4)	15,9100(7)		
[(C ₃ H ₆)(NfBu) ₂ P][AlCl ₄] (8)	<i>P</i> $\bar{1}$	8,6580(3)	14,1310(5)	16,0360(6)		
[(C ₃ H ₆)(NfBu) ₂ P][GaCl ₄] (9)	<i>Pbca</i>	16,1805(7)	12,4878(4)	37,8977(12)		

Verbindung	α [°]	β [°]	γ [°]	V [Å ³]	Z
[Ph ₂ Si(NfBu) ₂ P][AlCl ₄] (4)	97,169(5)	101,678(4)	96,500(5)	1519,50(15)	2
[Ph ₂ Si(NfBu) ₂ P][GaCl ₄] (5)	97,517(3)	101,534(3)	96,554(3)	1516,62(10)	2
[(C ₃ H ₆)(NfBu) ₂ P][BCl ₄] (7)	90	95,978(4)	90	1834,67(12)	4
[(C ₃ H ₆)(NfBu) ₂ P][AlCl ₄] (8)	87,286(3)	82,389(3)	88,865(3)	1942,30(12)	4
[(C ₃ H ₆)(NfBu) ₂ P][GaCl ₄] (9)	90	90	90	7657,6(5)	16

Die gewählten asymmetrischen Einheiten in den Festkörpern der isotyp kristallisierenden 1,3,2λ²,4-Diazaphosphasiletidinium-tetrachloridometallate 4 und 5 beinhalten jeweils ein Diazaphosphasiletidinium-Kation, ein koordinierendes Tetrachloridoaluminat- bzw. Tetrachloridogallat-Ion sowie ein kokristallisiertes Dichlormethan-Molekül. Ausgewählte Atomabstände und Winkel aus den Festkörperstrukturen lassen sich der Tabelle 3.20 sowie der Tabelle 3.21 entnehmen. Als zentrale Strukturelemente ergeben sich für die kationischen Bausteine annähernd planare SiN₂P-Vierringe mit Diederwinkeln \angle Si1–N1–N2–P1 von 178,7(4)° (4) bzw. 178,6(2)° (5). Die Stickstoffatome N1 und N2 sind jeweils trigonal planar umgeben, was sich in den Innenwinkelsummen von 359,2° und 358,7° (in 5: 359,4° und 358,7°) äußert. Die gemittelte P–N-Bindungslänge ist mit 1,631 Å (1,633 Å in 5) signifikant kürzer als die Summe der Kovalenzradien ($r(\text{P}_{\text{kov}}) + r(\text{N}_{\text{kov}}) = 1,76 \text{ Å}^{[219]}$) und vergleichbar mit dem Erwartungswert von 1,62 Å^[78] für die Länge einer P–N-Doppelbindung, der für ein

Eigene Ergebnisse

zweifach koordiniertes Phosphoratom mit der Oxidationszahl +3 in der Literatur angegeben wird. Die Stärkung der P–N-Bindung infolge einer (p-d) π -Wechselwirkung^[308] geht offenbar zu Lasten der Si–N-Bindungsstärke, da die zugehörige, mittlere Si–N-Bindungslänge von 1,786 Å (1,786 Å in **5**) oberhalb von Si–N-Bindungsängen liegt, die beispielsweise in Festkörperstrukturen literaturbekannter Cyclodisilazane^[226-231] und verwandter Diaza-phosphasiletidine^[5, 20, 26-27, 221] gefunden werden (siehe Tabelle 3.2 in Kapitel 3.1).

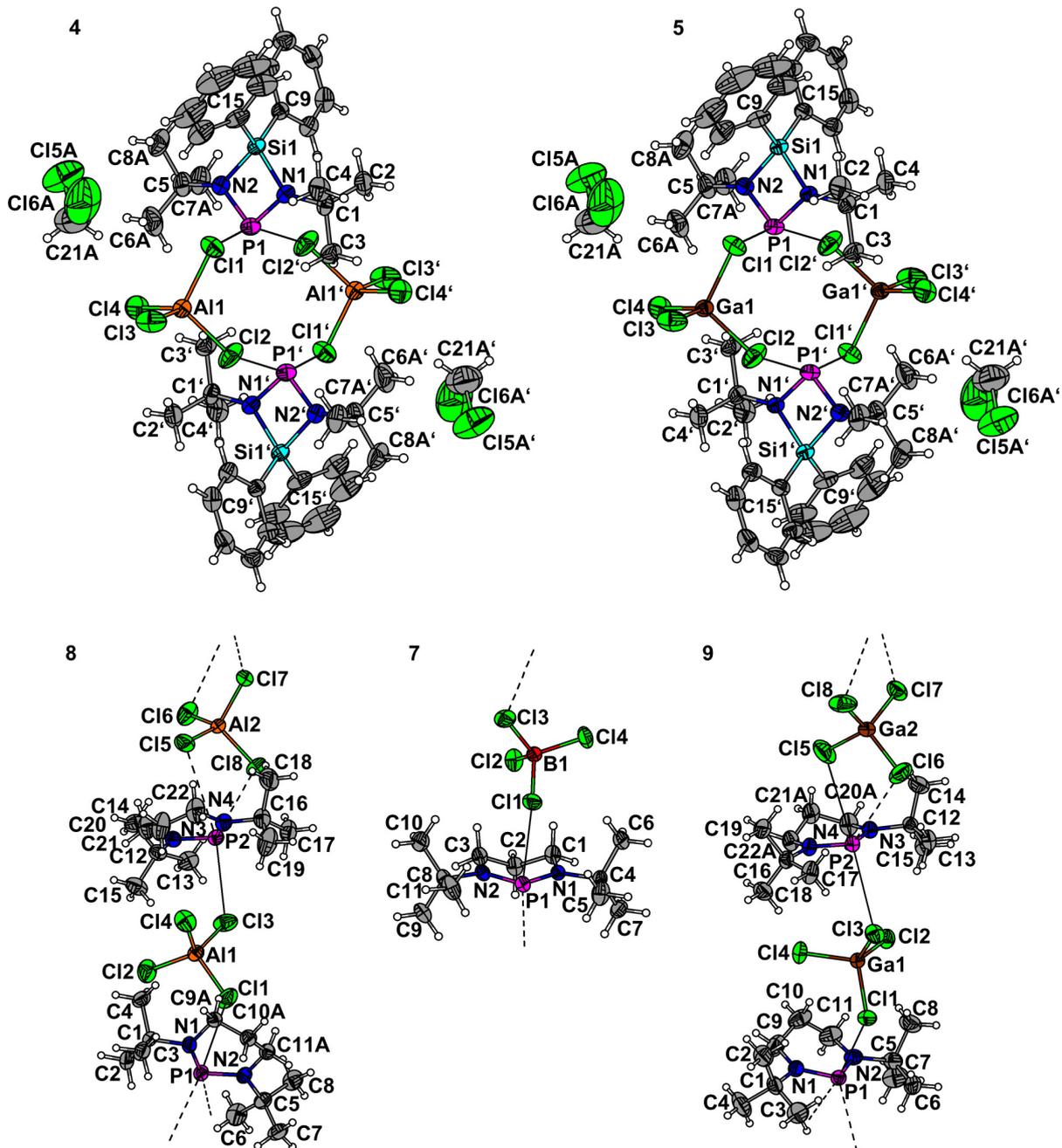


Abbildung 3.37: Gewählte asymmetrische Einheiten der Kristallstrukturen der Verbindungen **4** – **5** und **7** – **9**. Im Falle von **4** und **5** werden des Weiteren symmetrieäquivalente Atome zur Vervollständigung der dimeren Bausteine dargestellt (Symmetriecodierung: ' -x, 1-y, -z). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden bei **4** und **5** jeweils die aromatischen Kohlenstoffatome C10 – C14 sowie C16 – C20 nicht mit Beschriftungen versehen. Gegebenenfalls vorhandene Fehlordnungen werden nicht dargestellt. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %.

Eigene Ergebnisse

Während sich die geometrischen Parameter der kationischen Bausteine in **4** und **5** kaum von denen des kationischen Bausteins im Festkörper von $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}][\text{AlCl}_4]^{[78]}$ unterscheiden, ergeben sich hinsichtlich der Wechselwirkungen mit dem jeweiligen Anion und der sich daraus ergebenden Assoziation im Festkörper bemerkenswerte Unterschiede. Im Festkörper der literaturbekannten Verbindung $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}][\text{AlCl}_4]^{[78]}$ fungiert das AlCl_4^- -Anion durch Kontakte über zwei Chloratome als Brücke zwischen zwei Kationen, wobei der kürzeste $\text{P}\cdots\text{Cl}$ -Kontakt mit 3,36 Å angegeben wird ($r(\text{P}_{\text{vdW}})+r(\text{Cl}_{\text{vdW}}) = 3,70 \text{ Å}^{[219]}$), sodass eine unendliche Kette aus Anion und Kationen entsteht. Im Falle von **4** sowie **5** werden zwei $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}][\text{MCl}_4]$ -Einheiten ($\text{M} = \text{Al}$ oder Ga) über je einen zusätzlichen Chlorkontakt zu einem zentrosymmetrischen Dimer verknüpft (Abbildung 3.37). Pro Dimer ergeben sich vier terminale, an die Aluminium- bzw. Galliumatome gebundene Chloratome ($\text{Cl}3$ und $\text{Cl}4$ bzw. $\text{Cl}3'$ und $\text{Cl}4'$), die im Vergleich zu den verbrückenden Cl-Atomen ($\text{Cl}1$ und $\text{Cl}2$ bzw. $\text{Cl}1'$ und $\text{Cl}2'$) stärker an das jeweilige Metallatom gebunden sind. Die $\text{P}-\text{Cl}$ -Bindungen sind in **4** und **5** 3,238(2) Å ($\text{P}1\cdots\text{Cl}1$) und 3,425(2) Å ($\text{P}1\cdots\text{Cl}2'$) beziehungsweise 3,2159(12) Å ($\text{P}1\cdots\text{Cl}1$) und 3,3948(13) Å ($\text{P}1\cdots\text{Cl}2'$) lang. Unter Einbeziehung des einsamen Elektronenpaares sind die Phosphoratome jeweils verzerrt ψ -trigonal-bipyramidal umgeben ($157,93(6)^\circ$ ($\text{Cl}1-\text{P}1-\text{Cl}2'$) in **4** und $158,84(4)^\circ$ ($\text{Cl}1-\text{P}1-\text{Cl}2'$) in **5**), wobei sich die Chlorsubstituenten in axialer Stellung befinden. Zwischen den Dimeren wirken ausschließlich schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen.

Tabelle 3.21: Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°] im Festkörper von **4**.

P1–N1	1,628(4)	P1⋯Si1	2,5215(18)	P1–N1–Si1	95,1(2)
P1–N2	1,633(4)	N1⋯N2	2,301(6)	P1–N2–C5	128,6(3)
Si1–N1	1,787(4)	P1⋯Cl1	3,238(2)	Si1–N2–C5	135,1(3)
Si1–N2	1,784(4)	P1⋯Cl2'	3,425(2)	P1–N2–Si1	95,0(2)
Si1–C9	1,836(5)			Cl1–Al1–Cl2	108,37(10)
Si1–C15	1,842(5)	N1–P1–N2	89,7(2)	Cl1–Al1–Cl3	109,33(9)
N1–C1	1,505(6)	N1–Si1–N2	80,2 (2)	Cl1–Al1–Cl4	108,11(9)
N2–C5	1,504(6)	N1–Si1–C9	116,0(2)	Cl2–Al1–Cl3	110,27(10)
Al1–Cl1	2,145(2)	N2–Si1–C15	116,1(3)	Cl2–Al1–Cl4	109,79(9)
Al1–Cl2	2,142(2)	C9–Si1–C15	114,3(2)	Cl3–Al1–Cl4	110,91(10)
Al1–Cl3	2,115(2)	P1–N1–C1	128,2(3)	∠Si1–N1–N2–P1	178,7(4)
Al1–Cl4	2,116(2)	Si1–N1–C1	135,9(3)		

Symmetriecodierung: ' -x, 1-y, -z.

Eigene Ergebnisse

Tabelle 3.22: Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°] im Festkörper von **5**.

P1–N1	1,632(2)	P1…Si1	2,5158(10)	P1–N1–Si1	94,57(12)
P1–N2	1,633(3)	N1…N2	2,310(4)	P1–N2–C5	128,5(2)
Si1–N1	1,789(2)	P1…Cl1	3,2159(12)	Si1–N2–C5	135,5(2)
Si1–N2	1,783(3)	P1…Cl2[‘]	3,3948(13)	P1–N2–Si1	94,74(12)
Si1–C9	1,835(3)			Cl1–Ga1–Cl2	108,35(4)
Si1–C15	1,849(4)	N1–P1–N2	90,07(12)	Cl1–Ga1–Cl3	109,18(4)
N1–C1	1,491(4)	N1–Si1–N2	80,60(11)	Cl1–Ga1–Cl4	107,94(4)
N2–C5	1,497(4)	N1–Si1–C9	112,60(13)	Cl2–Ga1–Cl3	110,14(5)
Ga1–Cl1	2,1843(9)	N2–Si1–C15	113,58(12)	Cl2–Ga1–Cl4	109,93(4)
Ga1–Cl2	2,1810(10)	C9–Si1–C15	114,04(15)	Cl3–Ga1–Cl4	111,21(5)
Ga1–Cl3	2,1498(9)	P1–N1–C1	128,3(2)	∠Si1–N1–N2–P1	178,6(2)
Ga1–Cl4	2,1525(9)	Si1–N1–C1	136,5(2)		

Symmetriecodierung: [‘] -x, 1-y, -z.

Die gewählte asymmetrische Einheit im Festkörper von **7** besteht aus einem 1,3,2λ²,4-Diazaphosphorinanium-Kation sowie einem koordinierenden Tetrachloridborat-Anion, wohingegen im Festkörper von **8** und **9** jeweils zwei kristallographisch unabhängige Kationen und zwei koordinierende Tetrachloridometallat-Anionen vorliegen (Abbildung 3.37). Ausgewählte Atomabstände und Winkel aus den Festkörperstrukturen von **7** – **9** können Tabelle 3.23, Tabelle 3.24 sowie Tabelle 3.25 entnommen werden. Bei genauer Betrachtung ist ersichtlich, dass sich die geometrischen Parameter innerhalb der kationischen Bausteine untereinander kaum unterscheiden. Die P–N-Bindungslängen variieren zwischen 1,612(3) Å und 1,620(2) Å und liegen im erwarteten Bereich für eine P–N-Doppelbindungslänge (1,62 Å^[78] (P^{+III} und KZ = 2)). Alle Stickstoffatome sind trigonal planar umgeben (**7**: ∑(N1) = 359,9°, ∑(N2) = 360,0°; **8**: ∑(N1) = 359,2°, ∑(N2) = 359,9°, ∑(N3) = 360,0°, ∑(N4) = 359,9°; **9**: ∑(N1) = 360°, ∑(N2) = 359,5°, ∑(N3) = 359,8°, ∑(N4) = 359,8°).

Im Festkörper werden stets Ketten ausgebildet. In **7** verknüpft das BCl₄⁻-Anion entlang der Kettenfortpflanzungsrichtung (diagonal in der *ac*-Ebene) über zwei Phosphor-Chlor-Kontakte (d(P1…Cl1) = 3,4245(9) Å und d(P1…Cl3[‘]) = 3,5637(9) Å) zwei kationische Einheiten miteinander. Im Festkörper von **9** wechselwirkt eines der kristallographisch unabhängigen GaCl₄⁻-Anionen über zwei Chloratome mit den P-Atomen beider kristallographisch unabhängiger, kationischer Bausteine (d(P1…Cl1) = 3,3731(10) Å und d(P2…Cl3) = 3,4607(10) Å), während das zweite GaCl₄⁻-Anion zweifach chelatisierend mit den Phosphorzentren zweier kationischer Bausteine wechselwirkt (d(P2…Cl5) = 3,6680(13) Å, d(P2…Cl6) = 4,1663(14) Å, d(P1…Cl8[‘]) = 3,5627(11) Å und d(P1…Cl7[‘]) = 3,9996(11) Å), wobei nicht alle der zuletzt genannten Phosphor-Chlor-Kontakte innerhalb der Summe der

Eigene Ergebnisse

van-der-Waals-Radien ($r(P_{\text{vdW}}) + r(Cl_{\text{vdW}}) = 3,70 \text{ \AA}^{[219]}$) liegen. Im Festkörper von **8** ist zunächst eine ähnliche Verknüpfung auszumachen ($d(P1 \cdots Cl1) = 3,506(1) \text{ \AA}$ und $d(P2 \cdots Cl3) = 3,293(1) \text{ \AA}$), jedoch befinden sich hier alle Phosphor-Chlor-Kontakte, die zwischen Chlorliganden am Al2-Atom und benachbarten P-Atomen bestehen ($d(P2 \cdots Cl5) = 3,760(1) \text{ \AA}$, $d(P2 \cdots Cl8) = 3,950(1) \text{ \AA}$, $d(P1 \cdots Cl6') = 3,906(1) \text{ \AA}$ und $d(P1 \cdots Cl7') = 3,713(1) \text{ \AA}$), oberhalb der Summe der van-der-Waals-Radien. Im Vergleich zum $GaCl_4^-$ -Anion in **9** koordiniert das $AlCl_4^-$ -Anion in **8** offensichtlich schwächer an das Kation, was auf die unterschiedlichen Lewis-Aciditäten von $AlCl_3$ und $GaCl_3$ und dem damit direkt verbundenen Vermögen, ein Chloridion abstrahieren zu können, zurückgeführt werden kann. Während zunächst die Verknüpfung kationischer und anionischer Bausteine in den Festkörpern von **8** und **9** ähnlich ist, sind in **8** die Kationen entlang der Kettenfortpflanzungsrichtung (diagonal in der *ac*-Ebene) abwechselnd (Abbildung 3.37), in **9** (Kettenfortpflanzungsrichtung entlang *c*) dagegen paarweise unterschiedlich orientiert. Zwischen den so definierten Ketten wirken in Festkörpern von **7 – 9** lediglich schwache van-der-Waals-Kräfte, wobei stets Anordnungen in Form verzerrt hexagonaler Stabpackungen vorgefunden werden.

Tabelle 3.23: Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°] im Festkörper von **7**.

P1–N1	1,6152 (19)	B1–Cl4	1,845(3)	C8–N2–P1	118,79(15)
P1–N2	1,6161(19)	N1⋯N2	2,596(2)	N1–C1–C2	115,52(19)
N1–C1	1,480(3)	P1⋯Cl1	3,4245(9)	C1–C2–C3	113,6(2)
N1–C4	1,516(3)	P1⋯Cl3'	3,5637(9)	N2–C3–C2	111,52(18)
N2–C3	1,482(3)			Cl1–B1–Cl2	108,92(13)
N2–C8	1,516(3)	N1–P1–N2	106,90(9)	Cl1–B1–Cl3	108,78(14)
C1–C2	1,501(3)	C1–N1–C4	116,53(17)	Cl1–B1–Cl4	110,10(13)
C2–C3	1,498(3)	C1–N1–P1	124,22(15)	Cl2–B1–Cl3	109,49(13)
B1–Cl1	1,855(3)	C4–N1–P1	119,17(14)	Cl2–B1–Cl4	109,72(14)
B1–Cl2	1,843(3)	C3–N2–C8	115,72(18)	Cl3–B1–Cl4	109,82(13)
B1–Cl3	1,843(3)	C3–N2–P1	125,47(15)		

Symmetriecodierung: ' x-0,5, 1,5-y, z+0,5.

Tabelle 3.24: Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°] im Festkörper von **8**.

P1–N1	1,612(3)	Al1–Cl4	2,1248(17)	C5–N2–P1	118,6(2)
P1–N2	1,619(3)	N1⋯N2	2,603(4)	C11A–N2–P1	123,2(3)
N1–C1	1,513(5)	P1⋯Cl1	3,506(1)	N1–C9A–C10A	109,6(5)
N1–C9A	1,489(4)	P1⋯Cl6'	3,906(1)	C9A–C10A–C11A	114,6(6)
N2–C5	1,518(5)	P1⋯Cl7'	3,713(1)	N2–C11A–C10A	113,3(5)

Eigene Ergebnisse

N2—C11A	1,495(4)			C11—AI1—CI2	108,75(8)
C9A—C10A	1,467(5)	N1—P1—N2	107,34(16)	C11—AI1—CI3	107,10(7)
C10A—C11A	1,477(5)	C1—N1—C9A	116,9(3)	C11—AI1—CI4	111,51(8)
AI1—CI1	2,1295(17)	C1—N1—P1	118,9(2)	CI2—AI1—CI3	110,92(8)
AI1—CI2	2,1144(18)	C9A—N1—P1	123,4(3)	CI2—AI1—CI4	110,04(8)
AI1—CI3	2,1398(17)	C5—N2—C11A	118,1(4)	CI3—AI1—CI4	108,49(7)
P2—N3	1,612(3)	AI2—CI8	2,1329(16)	C16—N4—P2	119,2(3)
P2—N4	1,613(3)	N3…N4	2,594(4)	C22—N4—P2	124,1(3)
N3—C12	1,519(5)	P2…CI3	3,293(1)	N3—C20—C21	112,6(4)
N3—C20	1,482(6)	P2…CI5	3,760(1)	C20—C21—C22	120,8(5)
N4—C16	1,511(6)	P2…CI8	3,950(1)	N4—C22—C21	113,5(4)
N4—C22	1,489(5)			CI5—AI2—CI6	110,46(8)
C20—C21	1,448(7)	N3—P2—N4	107,13(18)	CI5—AI2—CI7	108,46(7)
C21—C22	1,433(8)	C12—N3—C20	115,9(3)	CI5—AI2—CI8	110,11(8)
AI2—CI5	2,1247(17)	C12—N3—P2	118,8(3)	CI6—AI2—CI7	107,46(7)
AI2—CI6	2,1297(17)	C20—N3—P2	125,3(3)	CI6—AI2—CI8	109,61(8)
AI2—CI7	2,1317(16)	C16—N4—C22	116,6(3)	CI7—AI2—CI8	110,70(7)

Symmetriecodierung: ' x+1, y, z+1.

Tabelle 3.25: Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°] im Festkörper von **9**.

P1—N1	1,616(2)	Ga1—CI4	2,1766(8)	C5—N2—P1	119,04(18)
P1—N2	1,617(2)	N1…N2	2,598(3)	C11—N2—P1	124,3(2)
N1—C1	1,519(4)	P1…CI1	3,3731(10)	N1—C9—C10	111,8(3)
N1—C9	1,478(4)	P1…CI7'	3,9996(11)	C9—C10—C11	112,6(3)
N2—C5	1,516(4)	P1…CI8'	3,5627(11)	N2—C11—C10	111,1(3)
N2—C11	1,475(4)			CI1—Ga1—CI2	110,89(3)
C9—C10	1,496(5)	N1—P1—N2	106,94(12)	CI1—Ga1—CI3	109,19(3)
C10—C11	1,496(5)	C1—N1—C9	117,4(2)	CI1—Ga1—CI4	107,77(3)
Ga1—CI1	2,1710(7)	C1—N1—P1	118,14(19)	CI2—Ga1—CI3	109,85(3)
Ga1—CI2	2,1705(7)	C9—N1—P1	124,5(2)	CI2—Ga1—CI4	109,99(3)
Ga1—CI3	2,1761(7)	C5—N2—C11	116,6(2)	CI3—Ga1—CI4	109,09(3)
P2—N3	1,615(2)	Ga2—CI8	2,1667(9)	C16—N4—P2	118,29(17)
P2—N4	1,620(2)	N3…N4	2,604(3)	C22A—N4—P2	124,7(3)
N3—C12	1,518(3)	P2…CI3	3,4607(10)	N3—C20A—C21A	110,5(6)
N3—C20A	1,490(9)	P2…CI5	3,6680(13)	C20A—C21A—C22A	112,9(8)
N4—C16	1,514(3)	P2…CI6	4,1663(14)	N4—C22A—C21A	109,5(6)
N4—C22A	1,495(8)			CI5—Ga2—CI6	107,94(5)

Eigene Ergebnisse

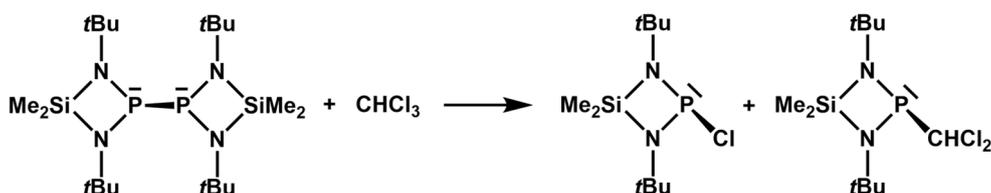
C20A–C21A	1,500(7)	N3–P2–N4	107,17(11)	Cl5–Ga2–Cl7	109,01(4)
C21A–C22A	1,505(7)	C12–N3–C20A	116,7(4)	Cl5–Ga2–Cl8	109,37(5)
Ga2–Cl5	2,1691(10)	C12–N3–P2	118,96(17)	Cl6–Ga2–Cl7	111,69(4)
Ga2–Cl6	2,1580(9)	C20A–N3–P2	124,1(4)	Cl6–Ga2–Cl8	108,80(5)
Ga2–Cl7	2,1626(8)	C16–N4–C22A	116,8(3)	Cl7–Ga2–Cl8	109,97(4)

Symmetriecodierung: ' x, 0,5-y, z+0,5.

3.3 Untersuchungen zu Synthese und Reaktivität des Tetraphosphets $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}_2\}_2]$

3.3.1 Umsetzung eines Tetrakis(amino)diphosphans mit Chloroform

Geeignete Syntheserouten^[17, 22-23, 27-28], die im Allgemeinen zur Herstellung von gemischtvalenten $1\lambda^5, 3\lambda^5$ -Tetraphospheten eingeschlagen werden können, wurden eingangs in Kapitel 1.3.2 (Schema 1.9) näher beschrieben. Bei der von T. Hoffmann im Rahmen seiner Dissertation entwickelten Synthesemethode werden durch Umsetzung eines 2-chlor-substituierten Diazaphosphasiletidins mit Tris(trimethylsilyl)phosphan im Verhältnis 3:1 neben dem Tetraphosphet **II** auch das symmetrische Tetrakis(amino)diphosphan **III** im Verhältnis 1:2 gebildet.^[28] Eigene Versuche zur Herstellung des Tetraphosphets, ausgehend von den genannten Reaktanden im Verhältnis 1:1, zeigen bei einer $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Reaktionskontrolle der Reaktionslösung in Abhängigkeit des verwendeten deuterierten Lösungsmittels neben Edukt- und Zwischenproduktsignalen entweder erwartungsgemäß Signale für beide Produkte (in THF-d_8 : $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 58,3$ ppm und $97,5$ ppm für $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}_2\}_2]$ (**II**) und $\delta = 187,0$ ppm für $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}\}_2]$ (**III**) (eigene Messung)) oder Signale, die vom Tetraphosphet sowie von einer zu dem Zeitpunkt noch unbekanntem Substanz stammen (in CDCl_3 : $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 58,1$ ppm und $96,6$ ppm für $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}_2\}_2]$ und $\delta = 137,1$ ppm für die unbekannte Substanz (eigene Messung)). Im Jahre 2014 berichtete D. Mo, der sich in seiner Masterarbeit im Arbeitskreis W. Frank unter anderem auf die Synthese von Tetrakis(amino)diphosphanen fokussierte, dass in Gegenwart von Chloroform- d_1 das Diphosphan $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}\}_2]$ (**III**) zersetzt wird und im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Singulets bei 213 ppm bzw. 138 ppm detektiert werden, wobei das erste Signal eindeutig dem 2-chlor-substituierten Diazaphosphasiletidin **1** zugeordnet werden kann.^[24] In Zusammenarbeit mit D. Mo gelingt es, die Zersetzung des Diphosphans **III** eingehender zu untersuchen und das zweite Zersetzungsprodukt (ein 2-dichlormethyl-substituiertes Diazaphosphasiletidin) NMR-spektroskopisch zu identifizieren (Schema 3.14), wobei diese Substanz auch für das Auftreten des zunächst nicht zuordenbaren Signals in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von Tetraphosphet-Ansätzen (Reaktionslösungen in Chloroform- d_1) verantwortlich gemacht werden kann.



Schema 3.14: Reaktionsgleichung zur Zersetzung des Tetrakis(amino)diphosphans **III** durch Chloroform.

Eigene Ergebnisse

Im Rahmen seiner Doktorarbeit beschäftigt sich D. Mo intensiver mit der Synthese des Diphosphans $[(\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P})_2]$ und konnte die Synthese bereits dahingehend optimieren, dass höhere Reinheiten und kürzere Reaktionszeiten erreicht werden.^[258]

In einem NMR-Experiment wird das rote, ölige Diphosphan **III** mit einem Überschuss Chloroform versetzt. Eine schlagartige Entfärbung des roten Öls unter starker Wärmeentwicklung kann dabei beobachtet werden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum (Abbildung 3.38) der farblosen Reaktionslösung in CDCl_3 können primär zwei intensitätsstarke Resonanzsignale annähernd im Verhältnis 1:1 detektiert werden. Während die Zersetzung des Diphosphans mit CDCl_3 im ^{31}P -NMR-Spektrum aufgrund der Signalbreite keine Feinaufspaltung des Signals bei 137,2 ppm erkennen lässt, kann im ^{31}P -NMR-Spektrum nach der Zersetzung mittels CHCl_3 ein Signal mit einer Feinaufspaltung beobachtet werden. Die Dublett-Aufspaltung bei 137,2 ppm lässt sich auf eine 2J -Kopplung zwischen dem Phosphorkern und dem Proton des Wasserstoffatoms der Dichlormethylgruppe zurückführen ($^2J(\text{P},\text{H}) = 14,5 \text{ Hz}$). Der Betrag der Phosphor-Wasserstoff-Kopplungskonstante liegt in der Größenordnung dessen, was in der Literatur für ausgewählte Phosphane^[309-312] (siehe Tabelle 3.26) angegeben wird.

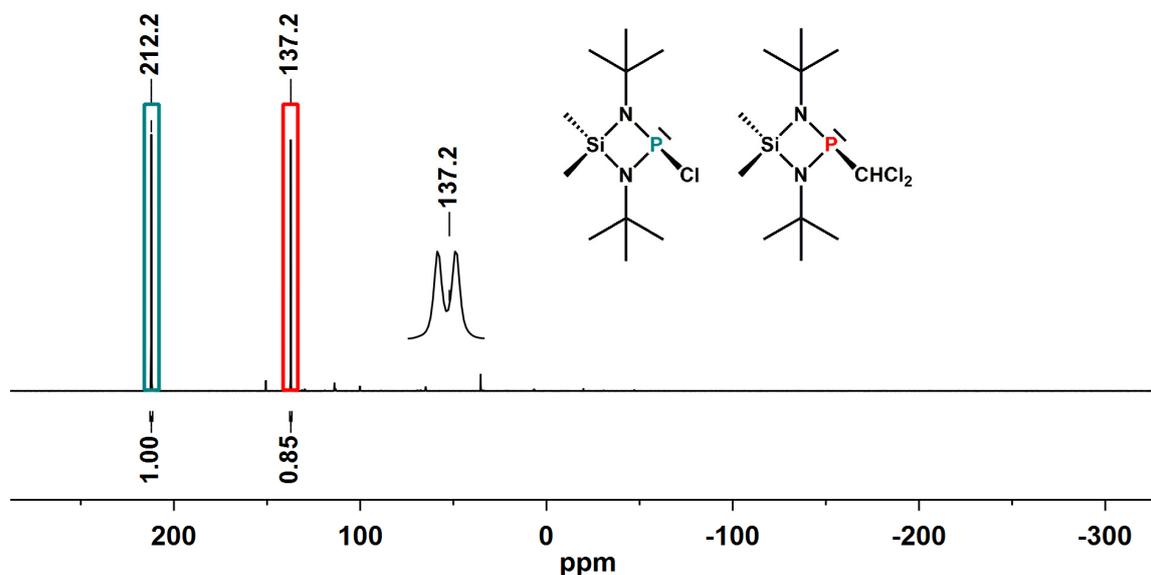
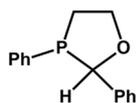


Abbildung 3.38: ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach Umsetzung des Tetrakis(amino)diphosphans mit Chloroform in Chloroform- d_1 .

Tabelle 3.26: $^2J(\text{P},\text{H})$ -Kopplungskonstanten ausgewählter Verbindungen.

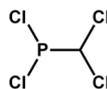
Verbindung	$^2J(\text{P},\text{H})$	Literatur	Verbindung	$^2J(\text{P},\text{H})$	Literatur
	16,14 Hz (cis) ^[a] -2,64 Hz (trans) ^[a]	[309]		15,9 Hz	[311]

Eigene Ergebnisse



3 Hz (cis)^[a]
25 Hz (trans)^[a]

[310]



12,3 Hz

[312]

^[a] Die Bezeichnungen cis und trans beziehen sich auf die Orientierung der Wasserstoffatome der Methylengruppen zu dem einsamen Elektronenpaar des Phosphoratoms.

Im ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung in CDCl₃ (Abbildung 3.39) können neben den zwei Resonanzsignalen für das 2-chlor-substituierte Diazaphosphasiletidin **1** mit einem Integralverhältnis von 6:18 (**a+b:c**) Signale für die entsprechende 2-dichlormethyl-substituierte Verbindung mit einem Integralverhältnis von 3:3:18:1 (**d** bis **g**) detektiert werden. Der Signalsatz von **1** lässt sich zweifellos zuordnen, da das ¹H-NMR-Spektrum der Reinsubstanz in CDCl₃ bekannt ist (**1** in CDCl₃: 0,50 ppm und 1,28 ppm (eigene Messung)). Die Frage, warum im Falle von **1** für die chemisch und magnetisch nicht äquivalenten sechs Methylsilylprotonen im Protonenresonanzspektrum lediglich ein breites Singulett ($\Delta v_{1/2} = 2,1$ Hz) erhalten wird, wird in Kapitel 3.1 sowie in ^[25] behandelt.

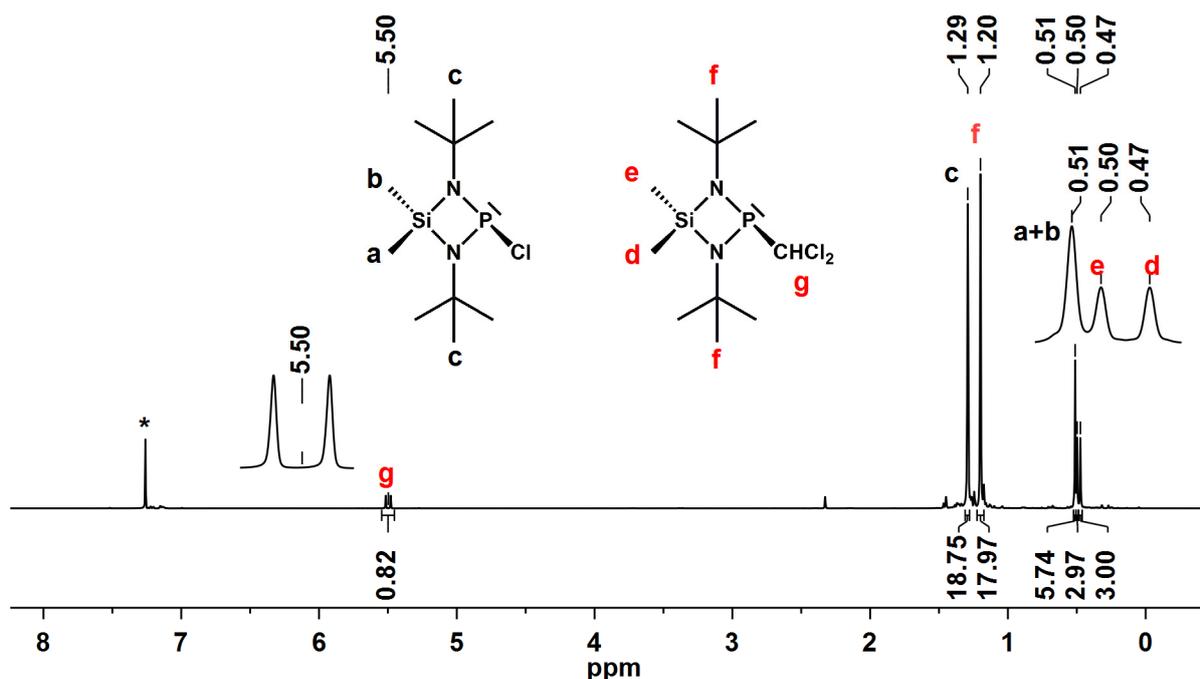


Abbildung 3.39: ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach Umsetzung des Tetrakis(amino)diphosphans mit Chloroform in Chloroform-d₁ (*).

Auch bei den sechs Methylsilylprotonen des 2-dichlormethyl-substituierten Diazaphosphasiletidins handelt es sich aufgrund unterschiedlicher Orientierung der zwei Methylgruppen am Silicium zum Dichlormethyl-Substituenten am Phosphoratom (cis- oder trans-Anordnung) um zwei Sätze chemisch und magnetisch nicht äquivalenter Protonen. Aufgrund dessen werden im Protonenresonanzspektrum Singulettts bei 0,47 ppm (**d**, $\Delta v_{1/2} = 2,1$ Hz) bzw. bei 0,50 ppm (**e**, $\Delta v_{1/2} = 2,1$ Hz) erhalten, wobei die Zuordnung hier in Anlehnung an ähnliche,

Eigene Ergebnisse

literaturbekannte Verbindungen^[11, 17, 25, 246-247] vorgenommen und das Signal bei niedrigeren Anregungsfrequenzen der trans-ständigen Methylsilylgruppe zugeordnet wird. Für die 18 Methylprotonen der *tert*-Butylgruppen (**f**) wird aufgrund der C_s -Symmetrie des Moleküls ein Singulett bei 1,20 ppm ($\Delta\nu_{1/2} = 2,8$ Hz) detektiert. Das Proton der Dichlormethylgruppe (**g**) liefert ein Signal bei 5,50 ppm, das durch eine 2J -Kopplung zwischen dem Proton und dem Phosphorkern zu einem Dublett aufgespalten ist ($^2J(H,P) = 14,5$ Hz).

Der Abbildung 3.40 können die chemischen Verschiebungen für die Kohlenstoffresonanzsignale des 2-dichlormethyl-substituierten Diazaphosphasiletidins in $CDCl_3$ entnommen werden. Neben dem Signal des in der Reaktionslösung enthaltenen, überschüssigen Chloroforms ($\delta = 77,4$ ppm) sowie den Signalen von **1** ($\delta = 5,3$ ppm, $\delta = 32,0$ ppm, $\delta = 50,6$ ppm) werden die erwarteten fünf Signale des 2-dichlormethyl-substituierten Diazaphosphasiletidins detektiert. Die Methylgruppen am Silicium erzeugen hierbei jeweils ein Resonanzsignal bei 6,9 ppm und 7,0 ppm, wobei das zuerst genannte Signal im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum eine Dublettaufspaltung erkennen lässt ($^3J(C,P) = 4,4$ Hz) und in Anlehnung an die Literatur^[11, 17, 25, 246-247] sowie analog zu den Protonenresonanzsignalen (siehe oben) dem Methylsilylkohlenstoffatom zugeordnet wird, das trans-ständig zum einsamen Elektronenpaar am Phosphoratom lokalisiert ist. Die sechs primären Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppen geben bei 32,7 ppm ein Signal, das durch die Kopplung zum Phosphorkern zu einem Dublett aufgespalten ist ($^3J(C,P) = 6,1$ Hz) und die zwei tertiären Kohlenstoffatome bei 52,1 ppm ebenfalls ein Dublett ($^2J(C,P) = 7,8$ Hz). Das Methinkohlenstoffatom der Dichlormethylgruppe liefert im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum bei 77,4 ppm ein Dublett ($^1J(C,P) = 99,8$ Hz), wobei im protonengekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum die beiden Peaks dieses Dubletts durch eine 1J -Kopplung zwischen Kohlenstoff- und Wasserstoffatom nochmals in ein Dublett mit $^1J(C,H) = 164$ Hz aufgespalten werden.

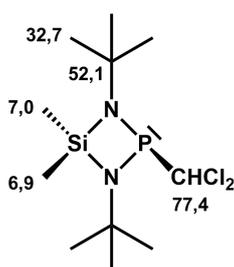


Abbildung 3.40: Chemische Verschiebungen der Signale im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum des 2-(dichlormethyl)-substituierten Diazaphosphasiletidins in Chloroform- d_1 [ppm].

Auch im $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR-Spektrum lassen sich die in Schema 3.14 gezeigten Zersetzungsprodukte des Tetrakis(amino)diphosphans identifizieren. Im Spektrum werden Dubletts bei 27,7 ppm ($^2J(Si,P) = 9$ Hz) für das 2-chlor-substituierte Diazaphosphasiletidin (**1**) und bei 20,2 ppm ($^2J(Si,P) = 4$ Hz) für das 2-dichlormethyl-substituierte Diazaphosphasiletidin erhalten.

Eigene Ergebnisse

Während einige literaturbekannte Tetrakis(amino)diphosphane^[210, 313-314] (Abbildung 3.41), die strukturelle Ähnlichkeiten zum hier untersuchten Diphosphan $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}]_2$ aufweisen, in CDCl_3 offensichtlich keiner Zersetzungsreaktion unterliegen, muss hier aufgrund der Reaktivität gegenüber Chloroform sowie weiteren halogenierten Kohlenwasserstoffen^[258] auf eine Verwendung dieser Substanzen verzichtet werden.

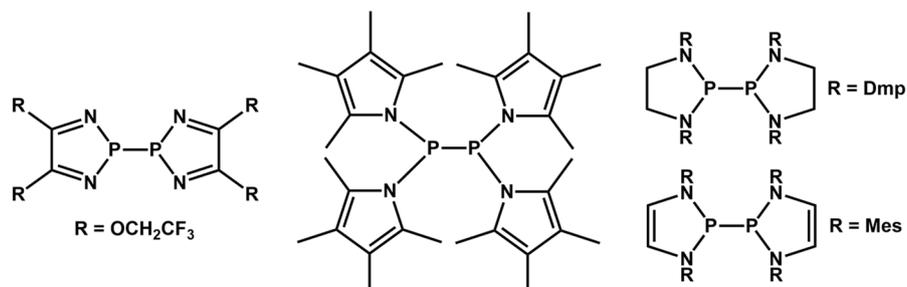
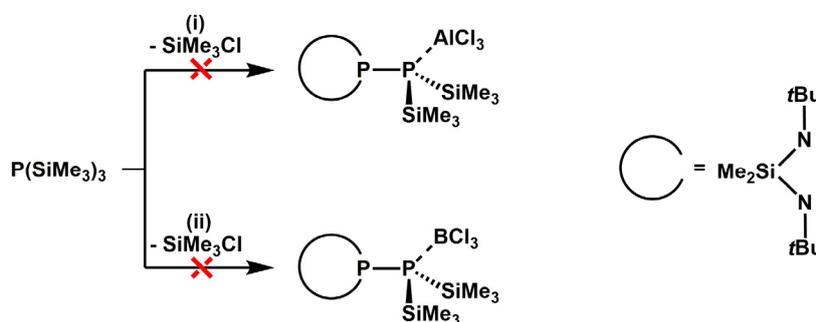


Abbildung 3.41: Eine Auswahl literaturbekannter, in CDCl_3 stabiler Diphosphane (links: ^[314], mittig: ^[313], rechts: ^[210]).

Eigene Ergebnisse

3.3.2 Umsetzungen des Lewis-Säure-Adduktes $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (**2**) sowie des Phosphenium-tetrachloridometallates $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}][\text{AlCl}_4]$ mit $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$

Im Rahmen der in der Literatur zuletzt beschriebenen Synthesevorschriften zur Herstellung von gemischtvalenten $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphospheten^[17, 27-28] (Kapitel 1.3.2, Schema 1.9, Syntheserouten **B** und **C**), die auf Umsetzungen von 2-chlor-substituierten Diazaphosphasiletidinen mit Tris(trimethylsilyl)phosphan basieren, wird im ersten Schritt unter Abspaltung von Chlortrimethylsilan und unter P–P-Bindungsknüpfung ein unsymmetrisches Diphosphan $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$ (**IV**) gebildet, genauer ein Bis(trimethylsilyl)phosphyldiazaphosphasiletidin. Diese Substanz nimmt bei der Tetraphosphet-Synthese eine Schlüsselrolle ein, da in Abhängigkeit der gewählten Reaktionsbedingungen entweder ausschließlich das gewünschte Tetraphosphet (Kapitel 1.3.2, Schema 1.9, Syntheseroute **C**) oder zusätzlich ein symmetrisches Diphosphan (Kapitel 1.3.2, Schema 1.9, Syntheseroute **B**) entsteht. Weder die Isolierung von **IV** noch eine über $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen^[28] (in Reaktionslösungen) hinausgehende Substanzcharakterisierung sind bis heute gelungen. Dies ist sicherlich unter anderem der Tatsache geschuldet, dass **IV** zum einen weiterreagiert und sich zum anderen dessen Abtrennung von den restlichen, in der Reaktionslösung enthaltenen Komponenten (z.B. mittels fraktionierter Destillation^[28]) aufgrund ähnlicher Eigenschaften schwierig gestaltet. Als eine Möglichkeit zur Isolierung von **IV** bietet sich theoretisch die Komplexierung beispielsweise mit Lewis-Säuren an, um die Reaktivität von **IV** auf diese Art und Weise herabzusetzen und eine Weiterreaktion zu verhindern. Bei Versuchen, **IV** ausgehend von $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ und dem Phosphenium-tetrachloridometallat $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}][\text{AlCl}_4]$ ^[78] oder durch Reaktion von $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ mit dem BCl_3 -Addukt $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (**2**) gemäß der in Schema 3.15 gezeigten Reaktionsgleichungen zu komplexieren, bleiben jedoch erfolglos.

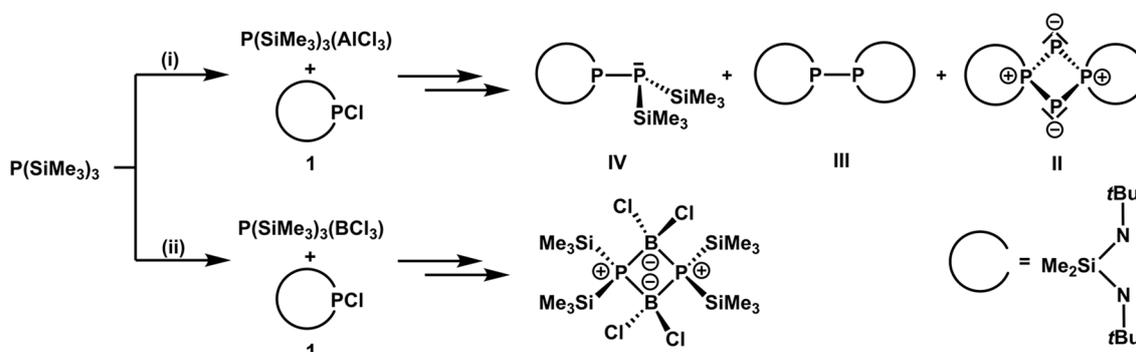


Schema 3.15: Versuche zur Darstellung von Lewis-Säure-Addukten des Bis(trimethylsilyl)phosphyldiazaphosphasiletidins ausgehend von Tris(trimethylsilyl)phosphan: (i) $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}][\text{AlCl}_4]$ ^[78], Toluol, -30°C , anschließend RT; (ii) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (**2**), Toluol, RT.

Hierbei wird farbloses Phosphenium-tetrachloridometallat $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}][\text{AlCl}_4]$ ^[78] (kristallin) zunächst in Toluol suspendiert bzw. farbloses, kristallines $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (**2**) in Toluol

Eigene Ergebnisse

gelöst und anschließend bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ bzw. RT mit $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ versetzt. Während bei der ersten Reaktion weiterhin eine Suspension vorliegt und nach Erwärmen auf RT eine schwache Gelbfärbung der Reaktionslösung zu beobachten ist, fällt bei der zweiten Umsetzung unmittelbar nach Zugabe von $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ ein weißer, voluminöser Feststoff aus. Aus $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der jeweiligen Reaktionslösungen geht eindeutig hervor, dass die eingesetzten Reaktanden, wie in Schema 3.16 gezeigt, in beiden Fällen zunächst zum 2-chlor-substituierten Diazaphosphasiletidin $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{PCl}$ (**1**) sowie den literaturbekannten Lewis-Säure Addukten $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3(\text{AlCl}_3)^{[315]}$ bzw. $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3(\text{BCl}_3)^{[276]}$ (auch der ausfallende, voluminöse Feststoff entspricht dieser Verbindung) reagieren. Das AlCl_4^- -Ion überträgt hierbei ein Chloridion auf das Phosphoniumkation und reagiert zum stabilen Phosphan- AlCl_3 -Addukt, die Lewis-Säure BCl_3 bildet mit dem im Vergleich zu **1** basischeren Phosphan $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ ebenfalls ein 1:1 Addukt. Das Reaktionsverhalten des Phospheniumsalzes gegenüber $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ erinnert an eine von E. Niecke *et al.* beschriebene Reaktion, bei der in Lösung aus einem Phosphenium-tetrachloridoaluminat in Gegenwart von Basen wie Pyridin oder Triethylendiamin das entsprechende Chlorphosphan und ein AlCl_3 -Addukt generiert werden.^[316] NMR-spektroskopische Anhaltspunkte für die Bildung eines hypothetischen Adduktes der Form $[(\text{SiMe}_3)_3\text{P}\rightarrow\text{P}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{SiMe}_2]^+$ (vgl. Lit. ^[317]) werden dabei nicht gefunden. Im Falle der Umsetzung von $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}][\text{AlCl}_4]^{[78]}$ mit $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ (Schema 3.16, oben) lassen sich mit fortschreitender Reaktionszeit in den Reaktionslösungen, neben **1** und $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3(\text{AlCl}_3)$ (in Toluol- d_8 : $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 205,0\text{ ppm}$ (**1**); $\delta = -247,1\text{ ppm}$ ($\text{P}(\text{SiMe}_3)_3(\text{AlCl}_3)^{[315]}$), die aus der Tetraphosphet-Synthese^[28] (Kapitel 1.3.2, Schema 1.9, Syntheseroute **B**) bekannten Zwischenprodukte bzw. Produkte **II** – **IV** (in Toluol- d_8 : $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 59,0\text{ ppm}$ und $98,1\text{ ppm}$ (**II**); $\delta = 187,9\text{ ppm}$ (**III**); $\delta = -136,2\text{ ppm}$ und $191,0\text{ ppm}$ (**IV**)) nachweisen, wogegen im Falle der Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (**2**) mit $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ neben **1** und $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3(\text{BCl}_3)^{[276]}$ (in Toluol- d_8 : $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -156,7\text{ ppm}$) das in Schema 3.16 gezeigte, dimere Bis(trimethylsilyl)phosphinodichlorboran^[276] (in Toluol- d_8 : $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -97,7\text{ ppm}$) NMR-spektroskopisch beobachtet wird.



Schema 3.16: Reaktionen des Tris(trimethylsilyl)phosphans mit $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}[\text{AlCl}_4]$ (obige Reaktionsgleichung) und mit $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (**2**) (untere Reaktionsgleichung): (i) $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}][\text{AlCl}_4]$, Toluol, $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, anschließend RT; (ii) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (**2**), Toluol, RT.

Eigene Ergebnisse

Während $P(\text{SiMe}_3)_3(\text{AlCl}_3)^{[315]}$ offensichtlich trotz der Komplexierung unter Freisetzung von AlCl_3 mit **1** zu **IV** reagiert, wird aus $P(\text{SiMe}_3)_3(\text{BCl}_3)^{[276]}$ infolge einer intramolekularen Chlortrimethylsilan-Abspaltung der in Schema 3.16 gezeigte, viergliedrige Phosphor-Bor-Heterocyclus gebildet. In der Literatur wird dieser ausgehend von BCl_3 und $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 1,8\text{THF}$ unter Abspaltung von LiCl generiert.^[276]

Auch wenn letztendlich eine Weiterreaktionen von **IV** zu **II** und **III** nicht vermieden und im Rahmen der durchgeführten Experimente (Schema 3.15 und Schema 3.16) **IV** nicht in Form eines Lewis-Säure-Adduktes isoliert wird, ist es dennoch erstmals gelungen, $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten von **IV** aus einem NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach 1 h Reaktionszeit zu gewinnen und die detektierten Resonanzen den Protonen von **IV** zuzuordnen (Abbildung 3.42).

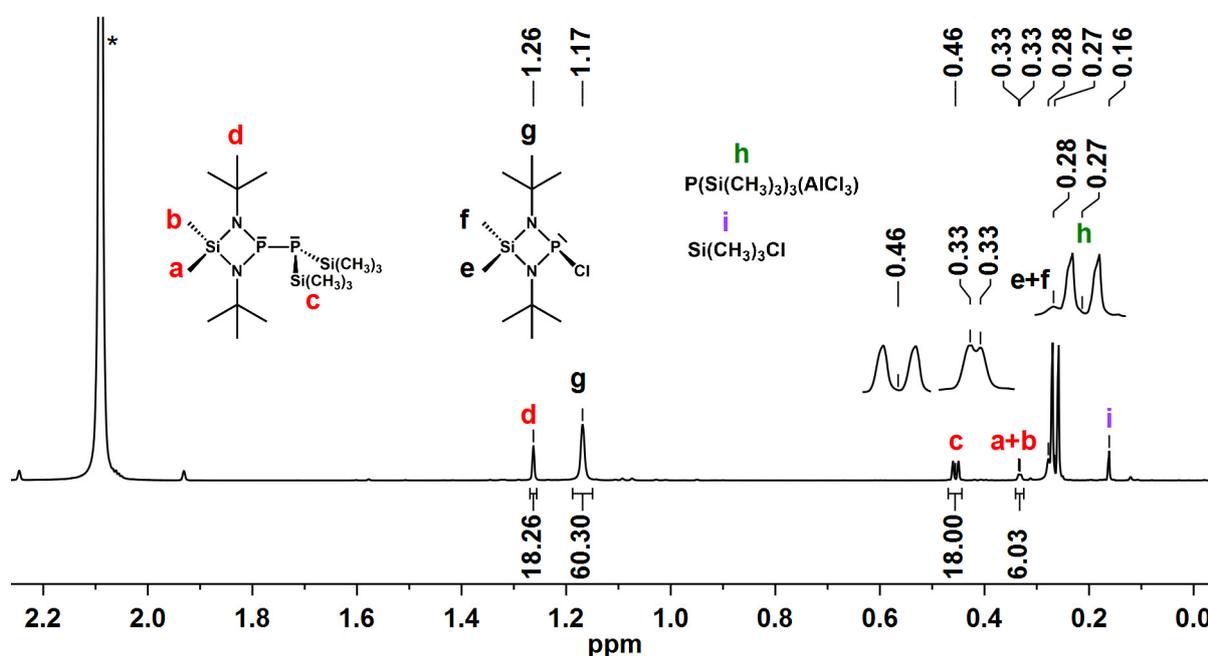


Abbildung 3.42: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung nach Umsetzung von $P(\text{SiMe}_3)_3$ mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}][\text{AlCl}_4]$ (nach 1 h Reaktionszeit), aufgenommen in Toluol- d_8 (*). Vom Chlorphosphan **1** wird lediglich das Signal **g** integriert, auf die Integration der Signale **e** und **f** wird aufgrund von Signalüberlappungen verzichtet.

Dem in Toluol- d_8 aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum können neben den Signalen von SiMe_3Cl bei 0,16 ppm (**i**), $P(\text{SiMe}_3)_3(\text{AlCl}_3)^{[315]}$ bei 0,27 ppm (**h**) und **1** bei 0,28 ppm (**e + f**) sowie 1,17 ppm (**g**), Signale von **IV** bei 0,33 ppm (**a + b**), 0,46 ppm (**c**) und 1,26 ppm (**d**) entnommen werden. Aufgrund der gegebenen C_s -Symmetrie des Moleküls werden für **IV** vier Resonanzsignale mit einem Integralverhältnis von 3:3:18:18 (**a:b:c:d**) erwartet. Die chemisch und magnetisch inäquivalenten Methylsilylprotonen **a** und **b** liefern bei etwa 0,33 ppm ein Signal, wobei diese aufgrund von großen Überlappungsbereichen zusammen integriert werden, sodass bei dieser Einschränkung ein Integralverhältnis von 6:18:18 (**a+b:c:d**) zu erwarten ist. Für die achtzehn Trimethylsilylprotonen (**c**) wird ein Dublett bei 0,46 ppm

Eigene Ergebnisse

($^3J(\text{H},\text{P}) = 4,3 \text{ Hz}$) und für die achtzehn Methylprotonen der *tert*-Butylgruppen (**d**) ein Singulett bei 1,26 ppm ($\Delta\nu_{1/2} = 1,8 \text{ Hz}$) detektiert.

In Abbildung 3.43 bzw. Abbildung 3.44 werden $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- bzw. ^1H -NMR-Spektren gezeigt, die von Reaktionslösungen nach 1 h bzw. 16 h Reaktionszeit sowie von Rückständen (nach Entfernen des Lösungsmittels und flüchtiger Bestandteile im Vakuum) nach 88 h bzw. 15 Tagen Reaktionszeit stammen.

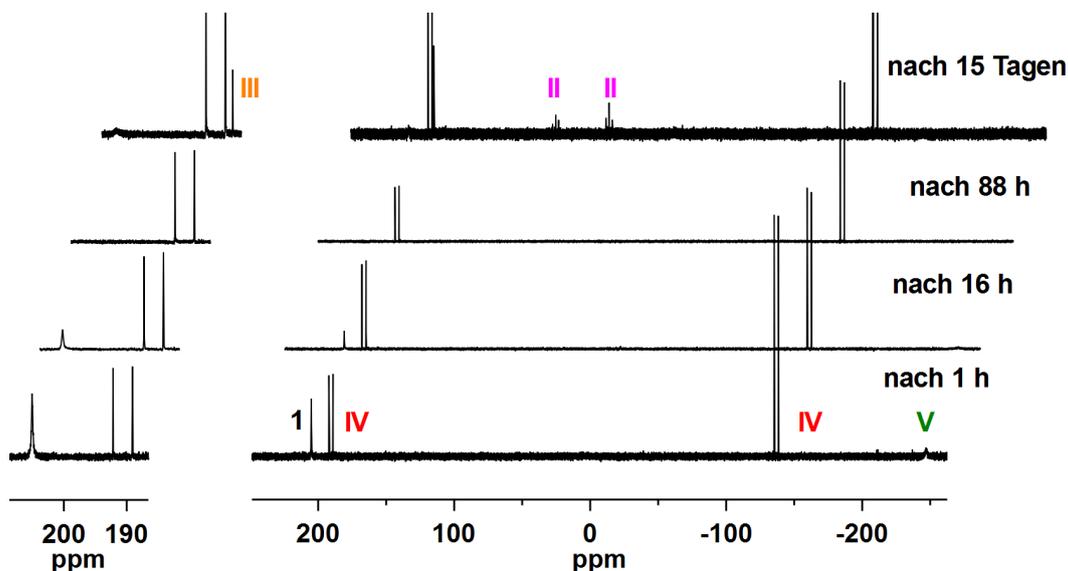


Abbildung 3.43: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Umsetzung von $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{P}][\text{AlCl}_4]$ in Toluol. Nach 1 h bzw. 16 h Reaktionszeit wird die Reaktionslösung und nach 88 h bzw. 15 Tagen werden die Rückstände (nach Entfernen des Lösungsmittels und flüchtiger Bestandteile im Vakuum) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch in Toluol- d_8 untersucht. Der Bereich zwischen 190 ppm und 210 ppm ist links separat und vergrößert abgebildet. Der Übersichtlichkeit halber sind die Signale mit Zahlen versehen, die von folgenden Verbindungen stammen: 1: $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$, II: $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{P}_2]_2$, III: $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{P}]_2$, IV: $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$, V: $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3(\text{AlCl}_3)$.

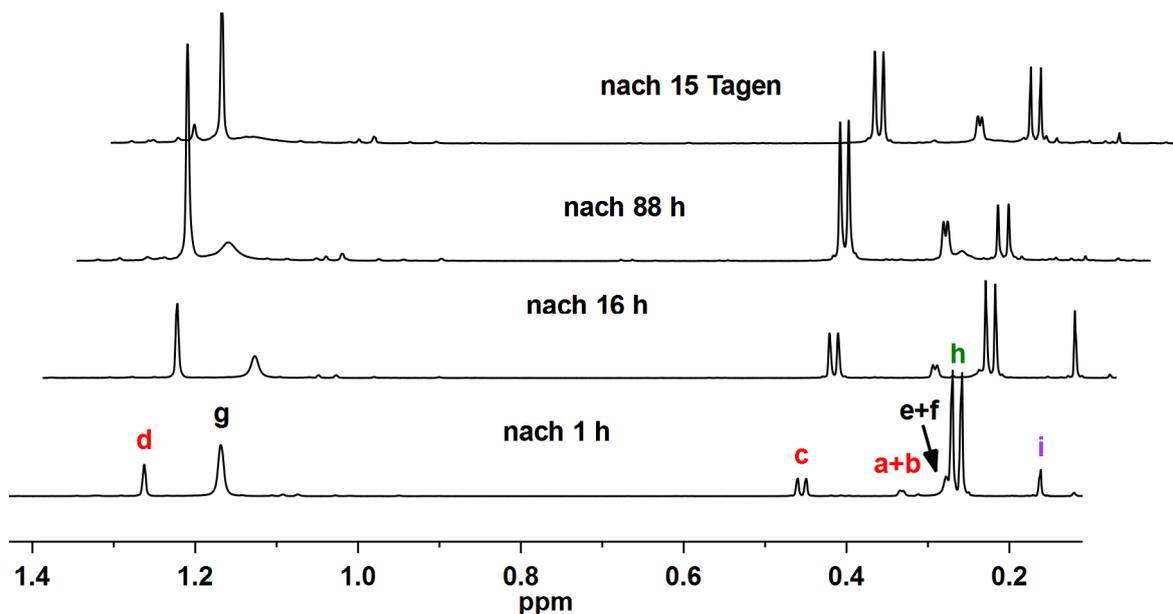


Abbildung 3.44: ^1H -NMR-Spektren der Umsetzung von $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ mit $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{P}][\text{AlCl}_4]$ in Toluol. Nach 1 h bzw. 16 h Reaktionszeit wird die Reaktionslösung und nach 88 h bzw. 15 Tagen werden die Rückstände (nach Entfernen des Lösungsmittels und flüchtiger Bestandteile im Vakuum) ^1H -NMR-spektroskopisch in Toluol- d_8 untersucht. Die Zuordnungen sind identisch mit denen, die in Abbildung 3.42 gezeigt werden.

Eigene Ergebnisse

Bei Betrachtung des nach 88 h Reaktionszeit aufgenommenen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums (Abbildung 3.43), wird zunächst der Eindruck erweckt, dass in der untersuchten Probe (ein rotes und viskoses Öl) lediglich das gewünschte, unsymmetrische Diphosphan $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{PP}(\text{SiMe}_3)_2$ (**IV**) (in Toluol- d_8 : $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -136,2$ ppm und $191,0$ ppm) enthalten ist und diese Verbindung nach Entfernen des Lösungsmittels und flüchtiger Bestandteile in NMR-spektroskopisch reiner Form zu erhalten sei. Die Aufnahme eines Protonenresonanzspektrums (Abbildung 3.44) im Anschluss verrät jedoch, dass in der Probe nach 88 h Reaktionszeit neben **IV** auch noch **1** und $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3(\text{AlCl}_3)^{[315]}$ vorliegen.

In Abbildung 3.45 werden $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- bzw. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren gezeigt, die von der Reaktionslösung einer Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (**2**) mit $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ (Schema 3.16) stammen.

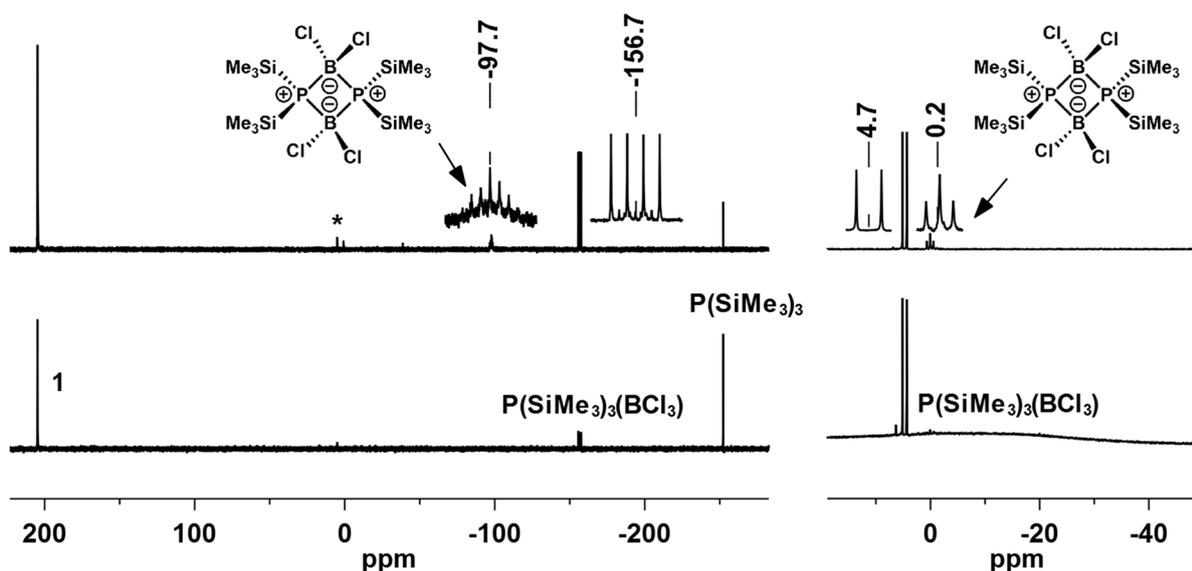


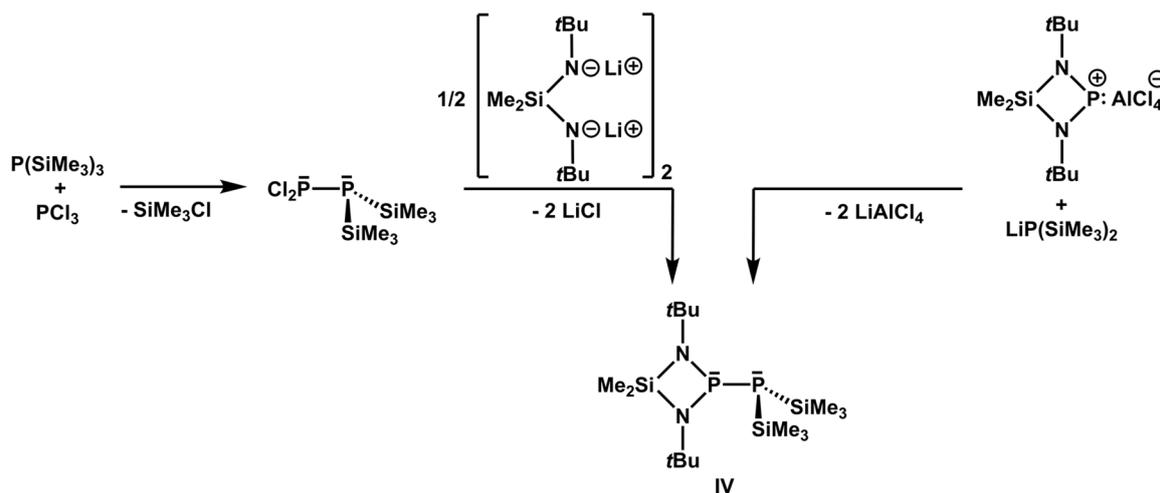
Abbildung 3.45: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (links) und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (rechts) der Umsetzung von $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ mit $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (**2**) in Toluol. Unten: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösung nach fünf Minuten Reaktionszeit; Oben: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösung nach 24 h Reaktionszeit. Spektren sind jeweils in Toluol- d_8 aufgenommen. Die Reaktionsmischung wird nach Aufnahme des unteren Spektrums zur Komplexierung von $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ mit BCl_3 versetzt, daher ist das Signal des $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ im obigen Spektrum weniger intensiv als im unteren Spektrum. (*): Verunreinigungen unbekannter Herkunft.

Aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der nach fünf Minuten Reaktionszeit entnommenen Probe (Abbildung 3.45, unten links) wird ersichtlich, dass anstelle des Signals von **2** bei $89,1$ ppm ein Singulett für **1** bei $204,7$ ppm sowie ein weiteres für $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ bei $-252,2$ ppm und ein 1:1:1:1 Quartett für $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3(\text{BCl}_3)^{[276]}$ bei $-156,7$ ppm ($^1J(\text{P}, ^{11}\text{B}) = 102$ Hz) detektiert werden können. $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ ist hierbei in der Reaktionslösung enthalten, da es zunächst im geringen Überschuss mit **2** umgesetzt wird und daher nicht vollständig zu $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3(\text{BCl}_3)^{[276]}$ reagiert. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 3.45, unten rechts) ist lediglich ein Dublett bei $4,7$ ppm ($^1J(^{11}\text{B}, \text{P}) = 102$ Hz) zu erkennen, das dem Borkern in $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3(\text{BCl}_3)^{[276]}$ zugeordnet werden

Eigene Ergebnisse

kann. Nach 24 h Reaktionszeit (Abbildung 3.45, oben) taucht in beiden NMR-Spektren jeweils ein neues Signal auf, ein Septett bei -97,7 ppm ($^1J(\text{P}, ^{11}\text{B}) = 78$ Hz) im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sowie ein Triplett bei 0,2 ppm ($^1J(^{11}\text{B}, \text{P}) = 78$ Hz) im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, die vom in Abbildung 3.45 gezeigten dimeren Bis(trimethylsilyl)phosphindichlorboran^[276] stammen.

Weitere, denkbare Reaktionen, die in zukünftigen Forschungsarbeiten zur gezielten Herstellung von **IV** gewählt werden können, werden in Schema 3.17 gezeigt.



Schema 3.17: Zwei vorgeschlagene Reaktionswege zur gezielten Herstellung von **IV**.

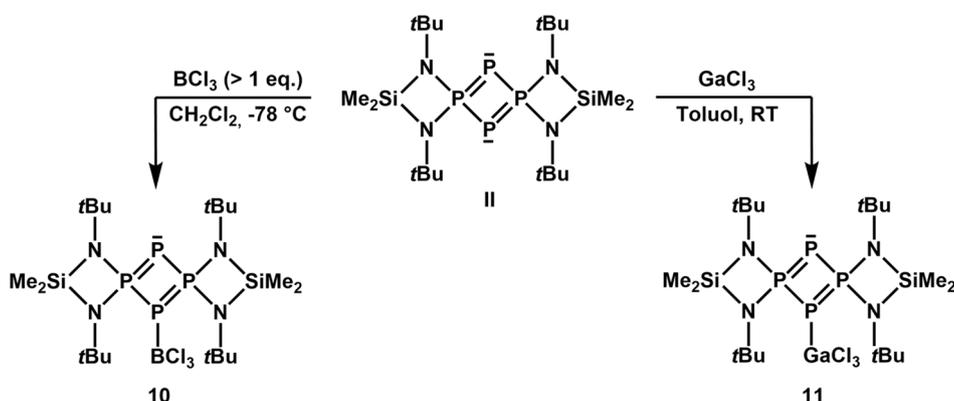
Aufbauend auf den Untersuchungsergebnissen von G. Fritz und J. Härer^[318], die sich im Jahre 1981 mit der Bildung P-funktionalisierter Phosphane und Folgereaktionen beschäftigt haben, könnte im ersten Schritt zur Herstellung von **IV** ausgehend von Tris(trimethylsilyl)phosphan und Phosphortrichlorid bei tiefen Temperaturen das Bis(trimethylsilyl)phosphanyldichlorphosphan in-situ erzeugt und anschließend mit dem zweifach lithiierten Bis(amino)silan^[4, 319], das auch bei der Synthese von **1** eine Rolle spielt (Kapitel 3.1, Schema 3.1), unter Abspaltung von Lithiumchlorid umgesetzt werden (Schema 3.17). Die experimentellen Arbeiten sollten nicht oberhalb von 10 °C durchgeführt werden, da nach Angaben der Autoren das Bis(trimethylsilyl)phosphanyldichlorphosphan in roten Phosphor und Chlortrimethylsilan zerfällt.^[318] Alternativ könnte auch ein synthetischer Zugang zu **IV** durch Reaktion des Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanids^[320] mit dem Phospheniumsalz $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}][\text{AlCl}_4]$ ^[78] unter Freisetzung von Lithiumtetrachloridoaluminat gewonnen werden (Schema 3.17). Hierbei ist zu beachten, dass solvatreies Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanid^[320-321] und nicht das entsprechende THF-^[321-325] oder DME-Addukt^[321] verwendet werden, da ansonsten das Phospheniumsalz $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}][\text{AlCl}_4]$ ^[78] in Gegenwart dieser Solvate zersetzt wird.

Eigene Ergebnisse

3.3.3 Darstellung, Eigenschaften und Festkörperstrukturen von Lewis-Säure-Addukten des Tetraphosphets

Bis vor zwei Jahren noch galt das im Jahre 1996 von W. Frank *et al.* publizierte, gemischtvalente $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphosphet $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}_2\}_2]$ (**II**) als einziger Vertreter seiner Substanzklasse.^[22-23] Weiterführende Untersuchungen im Arbeitskreis W. Frank in den darauffolgenden Jahren führten nicht nur zu einer Syntheseoptimierung, nach der **II** in nahezu quantitativer Ausbeute gebildet wird, sondern auch zur Erweiterung der Verbindungsklasse der gemischtvalenten $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphosphete um weitere Vertreter (Kapitel 1.3.2, Schema 1.9).^[17, 27-28] Während die Synthese dieser viergliedrigen, ungesättigten Phosphorheterocyclen weitestgehend erforscht ist, ist über ihre Reaktivität nur vergleichsweise wenig bekannt. Bisher ist lediglich das Reaktionsverhalten von **II** gegenüber einem elektronenarmen Alkin (Acetylendicarbonsäuredimethylester) sowie gegenüber $\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})$ (im Verhältnis 1:1 und 1:2) untersucht und Reaktionsprodukte sind umfassend charakterisiert (Kapitel 1.3.2, Schema 1.13).^[21, 28]

Gegenstand dieser Forschungsarbeit sind Untersuchungen zur Reaktivität von **II** gegenüber den Lewis-Säuren BCl_3 und GaCl_3 . Hierzu wird **II** zunächst in Dichlormethan bzw. Toluol suspendiert und anschließend bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Lösung von BCl_3 in Dichlormethan im Überschuss bzw. bei RT mit einer äquimolaren Menge GaCl_3 zur Reaktion gebracht (Schema 3.18).



Schema 3.18: Reaktionen des Tetraphosphets mit den Lewis-Säuren BCl_3 und GaCl_3 zu den Lewis-Säure-Monoaddukten **10** und **11**.

Bei zuerst genannter Umsetzung ist nach beendeter Zugabe der BCl_3 -haltigen Lösung für wenige Sekunden eine intensivere Gelbfärbung zu beobachten, die schnell verschwindet und in eine Graufärbung übergeht (Abbildung 3.46, **a**) und **b**). Nach 20 Minuten Reaktionszeit werden überschüssiges BCl_3 und das Lösungsmittel im dynamischen Vakuum bei Temperaturen zwischen $-65\text{ }^\circ\text{C}$ und $-40\text{ }^\circ\text{C}$ entfernt, und als Rückstand wird ein Gemisch aus gelbem und grauem Feststoff erhalten. Sowohl mittels NMR-spektroskopischer Messungen in

Eigene Ergebnisse

Dichlormethan- d_2 bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ als auch röntgendiffraktometrischer Untersuchung an einem Einkristall, der nach Extraktion des gelben Feststoffes mit Dichlormethan und nach mehrtägiger Lagerung entsprechender Lösung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ entsteht, ist es gelungen, die Struktur der Substanz eindeutig aufzuklären und diese als das BCl_3 -Monoaddukt des Tetraphosphets $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}_2(\text{BCl}_3)_{0,5}\}_2]$ (**10**) zu identifizieren. Diese Verbindung repräsentiert nach aktuellem Kenntnisstand das erste Beispiel für eine 1:1 Additionsverbindung aus einem Phosphet und der Lewis-Säure BCl_3 .

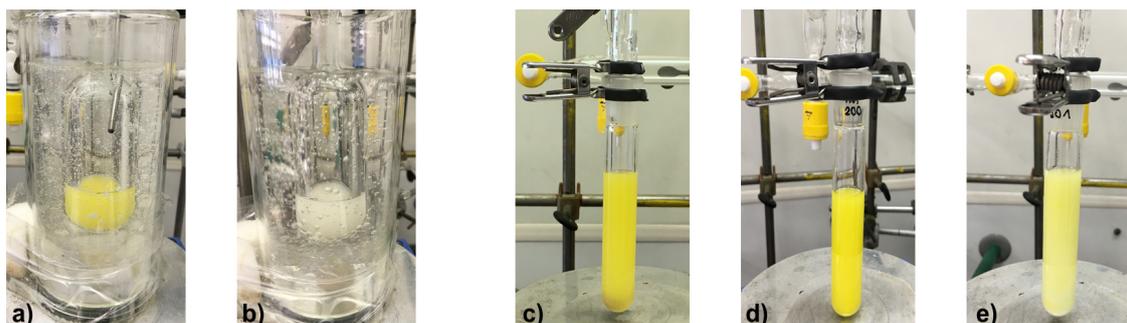


Abbildung 3.46: a) Tetraphosphet (**II**) in Dichlormethan suspendiert ($-78\text{ }^\circ\text{C}$); b) Reaktionsmischung nach Umsetzung des Tetraphosphets (**II**) mit BCl_3 in Dichlormethan ($-78\text{ }^\circ\text{C}$); c) Tetraphosphet (**II**) in Toluol suspendiert (RT); d) Reaktionsmischung nach Umsetzung des Tetraphosphets (**II**) mit GaCl_3 im Verhältnis 1:1 in Toluol (RT); e) Reaktionsmischung nach Umsetzung des Tetraphosphets (**II**) mit GaCl_3 im Verhältnis 1:2 in Toluol (RT).

Bei der Reaktion von **II** mit GaCl_3 in Toluol (Schema 3.18) liegt eine Suspension vor (Abbildung 3.46, **c**) und **d**), deren Farbe im Vergleich zu der von reinem **II** in Toluol intensiver ist. Nach Aufarbeitung kann das Produkt in Form eines feinen gelben Pulvers isoliert und mittels gängiger Methoden als das GaCl_3 -Monoaddukt des Tetraphosphets $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}_2(\text{GaCl}_3)_{0,5}\}_2]$ (**11**) identifiziert werden. Geeignete Einkristalle für eine strukturanalytische Charakterisierung können nach der Umkristallisation aus Toluol gezüchtet werden. Auch **11** stellt das erste Beispiel für ein GaCl_3 -Monoaddukt eines Phosphets dar, da in der Literatur lediglich GaCl_3 -Bisaddukte von Diazadiphospheten^[150-151, 326] (Cyclodiphosphazene) beschrieben werden. Wird **II** mit GaCl_3 im Verhältnis 1:2 in Toluol umgesetzt, so wird dagegen eine blassere Färbung des Reaktionsgemisches beobachtet (Abbildung 3.46, **c**) und **e**). Ob es sich bei dem nach Aufarbeitung erhaltenen, blass gelben Pulver um das GaCl_3 -Bisaddukt des Tetraphosphets handelt, kann weder einkristallstrukturanalytisch noch NMR-spektroskopisch, bedingt durch eine äußerst schlechte Löslichkeit, aufgeklärt werden.

Erste Versuche zur Herstellung von **10** werden zunächst in Anlehnung an die Synthese von **11** ebenfalls in Toluol und bei RT durchgeführt (Schema 3.18), jedoch können $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch in Toluol- d_8 keine Hinweise auf die Bildung von **10** gefunden werden. Durch Änderung der Reaktionstemperatur und Umsetzung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ist es auch nicht möglich die Bildung von **10** $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch in Toluol- d_8 ($-40\text{ }^\circ\text{C}$) nachzuweisen, da aufgrund

Eigene Ergebnisse

der sehr schlechten Löslichkeit keine Phosphorresonanz detektiert wird. Erst durch $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung in Dichlormethan- d_2 ($-40\text{ }^\circ\text{C}$) gelingt es, Signale für das in Toluol bei tiefen Temperaturen gebildete BCl_3 -Monoaddukt des Tetraphosphets $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}_2(\text{BCl}_3)_{0,5}\}_2]$ (**10**) zu detektieren. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wird die Synthese von **10**, ebenfalls bei tiefen Temperaturen, in Dichlormethan wiederholt (Schema 3.18). Bereits bei der Probenpräparation für NMR-spektroskopische Untersuchungen wird deutlich, dass es sich bei **10** um eine äußerst temperaturempfindliche Substanz handelt. Beim Überführen einer gekühlten Dichlormethan- d_2 -Lösung von **10** in ein ebenfalls gekühltes NMR-Röhrchen muss zum einen zügig gearbeitet und zum anderen unbedingt ein Herunterfließen von Tropfen an ungekühlten Bereichen des Glases vermieden werden. Letzteres macht sich beispielsweise bei der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Charakterisierung durch das Auftreten von Verunreinigungssignalen bei 84,8 ppm sowie bei 54,5 ppm bemerkbar. Das Signal bei 84,8 ppm mit einem 1:1:1:1 Quartett-Aufspaltungsmuster stammt eindeutig vom BCl_3 -Addukt des 2-chlor-substituierten Diazaphosphasiletidins $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (**2**) (Kapitel 3.2.1), eine Zuordnung des breiten Singulets bei 54,5 ppm ($\Delta v_{1/2} = 430\text{ Hz}$) ist dagegen nicht gelungen. Eine mehrtägige Lagerung der NMR-Probe bei RT und erneute Aufnahme von NMR-Spektren zeigt die vollständige Zersetzung von **10** auf, wobei neben **2** und zahlreichen weiteren phosphorhaltigen Zersetzungsprodukten das unkomplexierte 2-chlor-substituierte Diazaphosphasiletidin $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}\text{Cl}$ (**1**) identifiziert werden kann (**1** in CD_2Cl_2 : $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 212,7\text{ ppm}$; **2** in CD_2Cl_2 : $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 85,9\text{ ppm}$). Eine Lagerung von **10** bei RT ist nicht möglich, da unter Gasentwicklung bzw. Zersetzung die Bildung einer öligen Substanz beobachtet wird.

$[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}_2(\text{GaCl}_3)_{0,5}\}_2]$ (**11**) wird wie **10** bei RT in Dichlormethan zersetzt. Dieser Befund ist überraschend, da sich die oben erwähnten, literaturbekannten GaCl_3 -Bisaddukte des leichteren Homologen des Tetraphosphets in Dichlormethan sowohl NMR-spektroskopisch untersuchen lassen als auch problemlos darin umkristallisiert werden können.^[150-151] Bei **11** dagegen gelingt selbst bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ in Dichlormethan- d_2 keine NMR-spektroskopische Charakterisierung bzw. Detektion von Phosphorresonanzsignalen, was in diesem Fall mit einer sehr schlechten Löslichkeit von **11** in diesem Lösungsmittel in Einklang gebracht werden kann.

In Tabelle 3.27 sowie Tabelle 3.28 werden die Ergebnisse der Elementaranalysen sowie die der Röntgenfluoreszenzanalysen für Verbindung **11** und für das Produkt, das aus der Umsetzung von **II** mit GaCl_3 im Verhältnis 1:2 stammt, aufgeführt. Unter Vernachlässigung der Tatsache, dass bei der Röntgenfluoreszenzanalyse zuvor keine Kalibrierung mit einer Probe definierter Gehalte der in Tabelle 3.28 aufgelisteten Elemente durchgeführt wurde, bestätigen beide Analysemethoden im Falle von **11** die erwartete Zusammensetzung und im Falle der 1:2-Umsetzung (**II**: GaCl_3) unterstützen diese die vermutete Zusammensetzung. Zur

Eigene Ergebnisse

eindeutigen Identifikation als GaCl₃-Bisaddukt des Tetraphosphets sind weitere Untersuchungen erforderlich.

Tabelle 3.27: Theoretische und verbrennungsanalytisch bestimmte Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte für **11** sowie das Produkt, das aus der Umsetzung des Tetraphosphets $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}_2\}_2]$ (**II**) mit GaCl₃ in Verhältnis 1:2 stammt.

	N _{theo.} [%]	C _{theo.} [%]	H _{theo.} [%]	N _{exp.} [%]	C _{exp.} [%]	H _{exp.} [%]
$[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}_2(\text{GaCl}_3)_{0,5}\}_2]$ (11)	8,00	34,28	6,90	7,49	34,76	6,41
II + 2 GaCl ₃	6,39	27,40	5,52	6,02	27,63	5,22

Tabelle 3.28: Theoretische und röntgenfluoreszenzanalytisch bestimmte, relative Silicium-, Phosphor-, Chlor und Galliumgehalte in Atom-% für **11** sowie das Produkt, das aus der Umsetzung des Tetraphosphets $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}_2\}_2]$ (**II**) mit GaCl₃ in Verhältnis 1:2 stammt.

	Si _{theo.}	P _{theo.}	Cl _{theo.}	Ga _{theo.}	Si _{exp.}	P _{exp.}	Cl _{exp.}	Ga _{exp.}
11	20	40	30	10	16	46	30	8
II + 2 GaCl ₃	14	29	43	14	12	33	40	15

In den EI-Massenspektren von **11** und dem oben beschriebenen Produkt aus der 1:2-Umsetzung werden keine Molekülionenpeaks gefunden. Im Falle von **11** wird aber z.B. das Fragment $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}_2\}_2]^+$ ($m/z = 524$) detektiert, das nach Abspaltung der GaCl₃-Gruppe erhalten wird. Beiden Spektren können Fragmentpeaks für $[\text{GaCl}_3]^+$ mit den dazugehörigen Isotopenpeaks entnommen werden. Das Temperaturverhalten beider Verbindungen, optisch in einem Schmelzpunktröhrchen betrachtet, zeigt, dass kein zersetzungsfreies Schmelzen möglich ist. Ab ca. 160 °C (**11**) bzw. ca. 105 °C beginnen sich beide Verbindungen unter Braunfärbung zu zersetzen.

In Abbildung 3.47 werden die ¹H-NMR-Spektren von **10** in Dichlormethan-d₂ und **11** in Toluol-d₈ gezeigt, wobei das Spektrum von **10**, bedingt durch die oben erwähnte Temperaturempfindlichkeit, bei -40 °C und das von **11**, zur Steigerung der Löslichkeit, bei 80 °C aufgenommen wird. Die Addition der Lewis-Säuren BCl₃ oder GaCl₃ an **II** hat in Lösung einen Abbau der Molekülsymmetrie von D_{2h} zu C_{2v} zur Folge. Daher sind für **10** und **11** jeweils drei Resonanzsignale mit einem Integralverhältnis von 6:6:36 (**a** bis **c**) zu erwarten. Hierbei sind die Methylgruppen am Silicium weder chemisch noch magnetisch äquivalent und liefern jeweils ein Singulett, im Spektrum von **10** bei 0,59 ppm und 0,63 ppm (**a** + **b**) und im Spektrum von **11** bei 0,24 ppm und 0,49 ppm (**a** + **b**). Zum allgemeinen Verständnis der genannten Inäquivalenz der Methylgruppen am Silicium soll die Darstellung von **10** (X = BCl₃) bzw. **11**

Eigene Ergebnisse

(X = GaCl₃) dienen (Abbildung 3.47). Die Methylgruppen an den Siliciumatomen sowie das Bor- bzw. Galliumatom liegen in der Ebene, die vom zentralen P₄-Ring aufgespannt wird. Hieraus ergeben sich für die Methylgruppen (a) und (b) unterschiedliche Orientierungen zum BCl₃- bzw. GaCl₃-Fragment und folglich unterschiedliche chemische Umgebungen. Für die 36 Methylprotonen der *tert*-Butylgruppen (c) werden im Spektrum von **10** bzw. **11** Singulets bei 1,61 ppm bzw. 1,58 ppm detektiert. Im Vergleich zeigt das unkomplexierte Tetraphosphat **II** im Protonenresonanzspektrum für die Methylprotonen am Silicium bei 0,46 ppm (Chloroform-d₁) bzw. 0,28 ppm (Toluol-d₈) jeweils ein Singulett und für die 36 Methylprotonen der *tert*-Butylgruppen bei 1,66 ppm bzw. 1,75 ppm ebenfalls jeweils ein Singulett (eigene Messungen). Das Signal bei 5,33 ppm, das im Spektrum von **10** zusätzlich auftaucht, stammt von den Protonen des Dichlormethans, das bei der Reaktion als Lösungsmittel verwendet wird und offensichtlich zwischen -65 °C und -40 °C auch im Hochvakuum nicht vollständig entfernt wird.

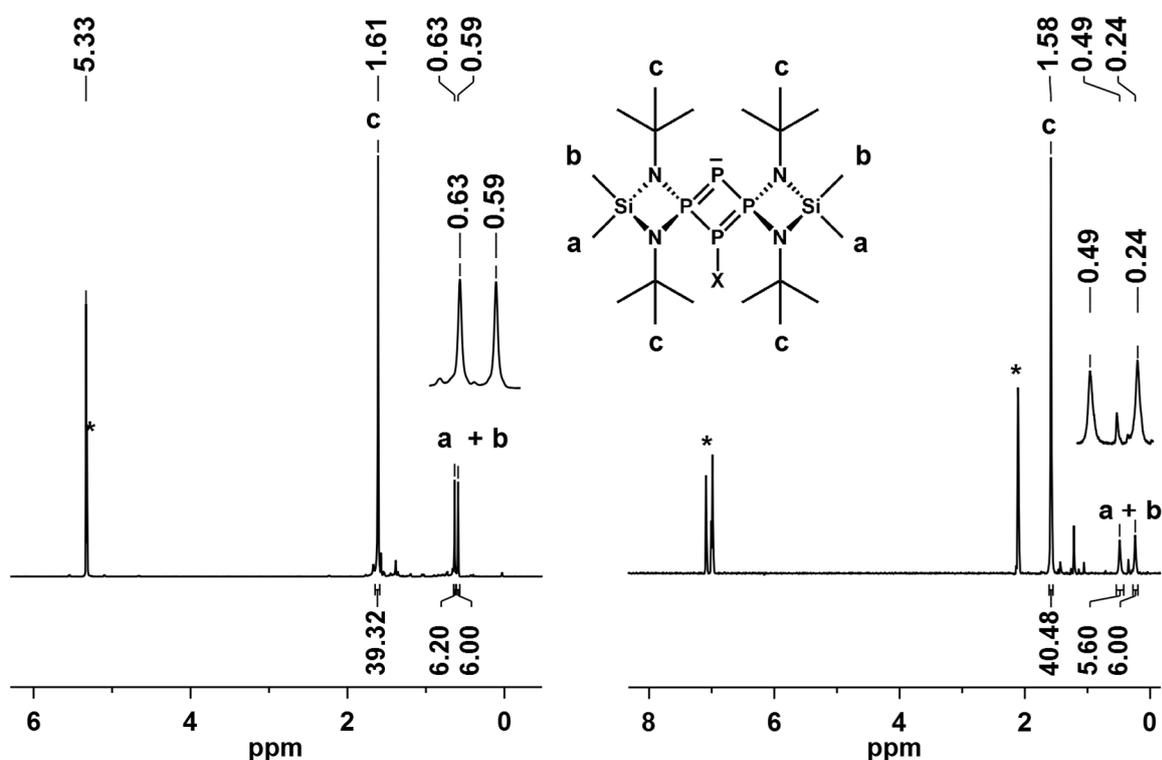


Abbildung 3.47: ¹H-NMR-Spektrum von **10** (X = BCl₃; links) in Dichlormethan-d₂ (*) bei -40 °C sowie von **11** (X = GaCl₃; rechts) in Toluol-d₈ (*) bei 80 °C. Das Signal bei 5,33 ppm im linken Spektrum stammt von den Protonen des bei der Reaktion als Lösungsmittel eingesetzten Dichlormethans.

In Abbildung 3.48 wird das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **10** in Dichlormethan-d₂ und in Abbildung 3.49 das von **11** in Toluol-d₈ gezeigt. Sowohl die Auswertung der Spektren als auch die Zuordnung von Phosphorresonanzsignalen werden hierbei unter Zuhilfenahme von quantenchemisch berechneten, absoluten Abschirmungen (Tabelle 3.29) und Spektrensimulationen (Abbildung 3.50 und Abbildung 3.51) vorgenommen. Im Falle von **10** kann von einem A₂MX-Spinsystem gesprochen werden und das entsprechende Spektrum lässt sich nach

Eigene Ergebnisse

Regeln erster Ordnung analysieren, wohingegen das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **11** das Vorliegen eines A_2BC -Spinsystems offenbart. In Anlehnung an ein in der Literatur beschriebenes AB_2X -Spinsystem^[327] können maximal 24 theoretisch mögliche Übergänge, jeweils acht Linien pro Signalgruppe, vorhergesagt werden. In den vorliegenden, experimentellen Spektren treten insgesamt 22 (**10**: A-Teil (P_A) mit 8, M-Teil (P_M) mit 6 und X-Teil (P_X) mit 8 Linien) bzw. 23 (**11**: A-Teil (P_A) mit 7, B-Teil (P_B) mit 8 und C-Teil (P_C) mit 8 Linien) der vorhergesagten 24 Linien auf, wobei die Abweichung der experimentell beobachteten Linienanzahl von der theoretisch zu erwartenden Linienanzahl jeweils mit Signalüberlappungen, geringen Intensitäten oder Linienbreiten erklärt werden kann.

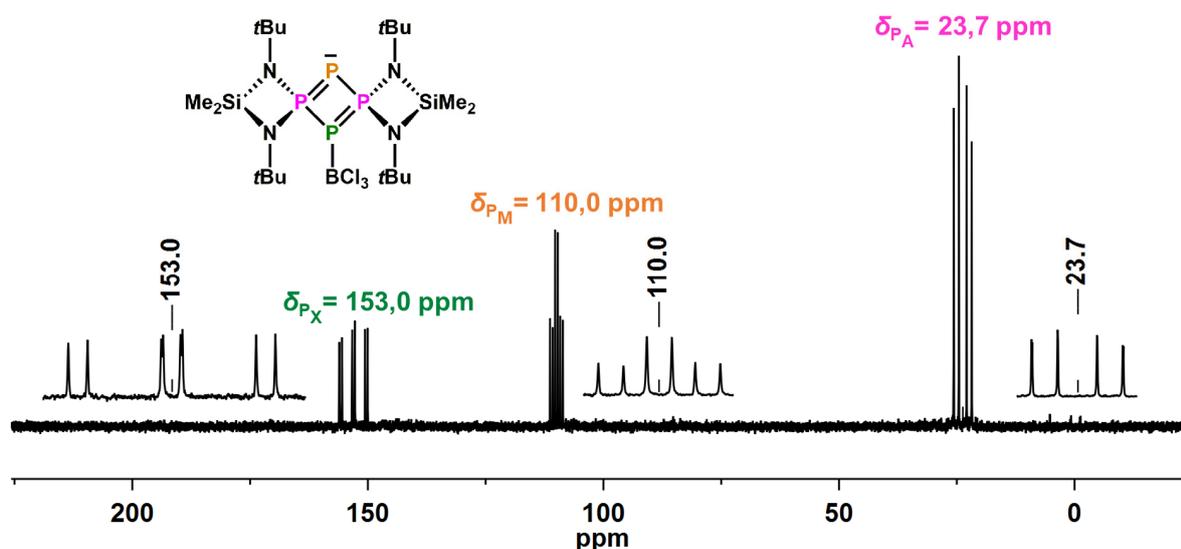


Abbildung 3.48: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **10** in Dichlormethan- d_2 bei -40 °C (A_2MX -Spinsystem).

Das Signal im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **10** (Abbildung 3.48) bei $\delta_{\text{P}_\text{A}} = 23,7\text{ ppm}$ kann den beiden λ^5 -Phosphoratomen, die im Vergleich hierzu bei höheren Frequenzen detektierten Signale bei $\delta_{\text{P}_\text{M}} = 110,0\text{ ppm}$ sowie $\delta_{\text{P}_\text{X}} = 153,0\text{ ppm}$, die den M- und X-Teil des genannten A_2MX -Spinsystems repräsentieren, dem σ^2 - sowie dem σ^3 -Phosphoratom zugeordnet werden (Abbildung 3.46). Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **11** (Abbildung 3.49) werden bei $\delta_{\text{P}_\text{A}} = 52,6\text{ ppm}$, $\delta_{\text{P}_\text{B}} = 73,3\text{ ppm}$ und $\delta_{\text{P}_\text{C}} = 80,2\text{ ppm}$ Signale gefunden, die den A-, B- und C-Teil des A_2BC -Spinsystems ausmachen (Abbildung 3.47). Während durch Spektrensimulation mit dem Programm gNMR^[278] jeweils der A-Teil des jeweiligen Spinsystems ohne Zweifel zugeordnet werden kann (**10**: $\delta_{\text{P}_\text{A}} = 23,7\text{ ppm}$; **11**: $\delta_{\text{P}_\text{A}} = 52,6\text{ ppm}$), ist eine eindeutige Zuordnung der verbleibenden Signale zu den jeweiligen σ^2 - und σ^3 -Phosphoratomen nicht ohne Weiteres möglich. Um eine verlässliche Zuordnung der Signale zu den entsprechenden Phosphorkernen vornehmen zu können, werden quantenchemische NMR-Rechnungen unter Verwendung der GIAO-Methode^[328-329] (Gauge Independent Atomic Orbital) auf B3LYP/6-31++G(2d,2p)-Niveau durchgeführt.

Eigene Ergebnisse

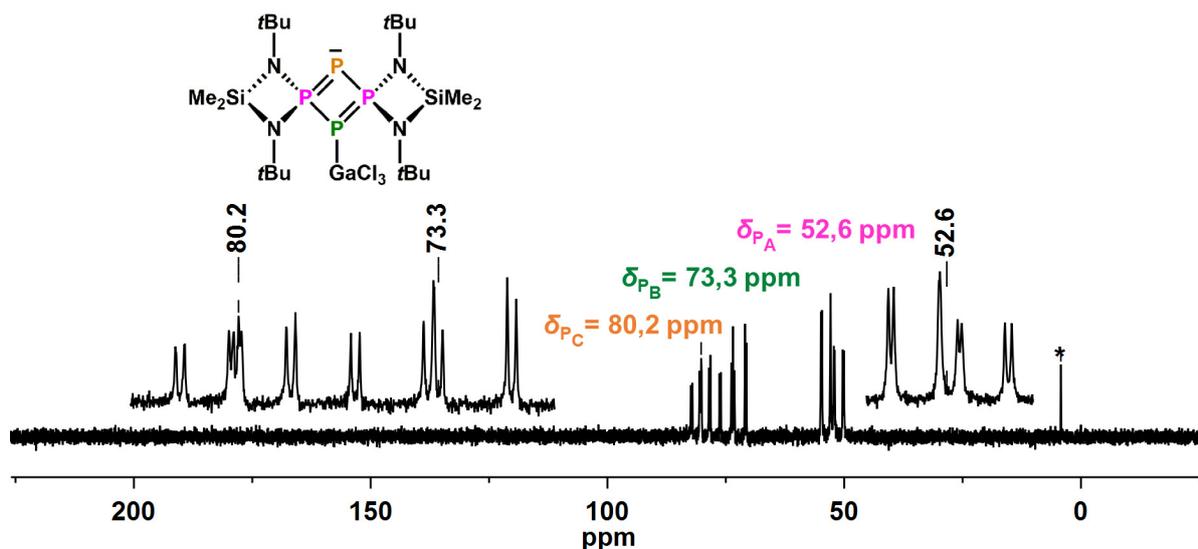


Abbildung 3.49: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **11** in Toluol- d_8 bei 80 °C (A_2BC -Spinsystem). (*) Verunreinigung.

Als Grundlage für die GIAO-Berechnungen dienen optimierte Minimumstrukturen der in der Tabelle 3.29 gezeigten Tetraphosphat-Modellverbindungen (B3LYP/6-311+G(d), in Anlehnung an Lit.^[181]). Quantenchemische Rechnungen liefern für die betrachteten Phosphorkerne jeweils absolute Abschirmungen σ in ppm, die unter Verwendung der Formel $\delta(\text{X}) = \sigma(\text{PH}_3) - \sigma(\text{X}) + \delta_{\text{exp}}(\text{PH}_3)$ ^[330] und Einsetzen von quantenchemisch ermitteltem $\sigma(\text{X})$, $\delta_{\text{exp}}(\text{PH}_3) = -238 \text{ ppm}$ ^[331] sowie $\sigma(\text{PH}_3) = 594,1 \text{ ppm}$ ^[181], wobei Letzteres auf B3LYP/6-31++G(2d,2p)-Niveau berechnet worden ist ($\sigma_{\text{exp}}(\text{PH}_3) = 594,45 \text{ ppm}$ ^[332]), in relative Abschirmungen δ umgerechnet werden können. Um die absoluten Abschirmungen σ auf das ^{31}P -Resonanzsignal von 85 %-iger H_3PO_4 referenzieren zu können, wird in Anlehnung an die Literatur PH_3 als Standard^[330] verwendet, von dem Gasphasenmessungen am *zero-pressure-limit*^[332] existieren und somit durch Einbeziehen von $\delta_{\text{exp}}(\text{PH}_3) = -238 \text{ ppm}$ ^[331] eine Extrapolation der absoluten Abschirmung des Phosphorkerns von 85 %-iger H_3PO_4 in der Gasphase ermöglichen. Bei allen in dieser Arbeit durchgeführten GIAO-Berechnungen werden zur Ermittlung der absoluten Abschirmungen sowohl des verwendeten Standards als auch der untersuchten Modellverbindungen die gleiche Methode sowie der gleiche Basissatz verwendet (hier: B3LYP/6-31++G(2d,2p)). In Tabelle 3.29 sind sowohl die absoluten Abschirmungen σ als auch die daraus abgeleiteten, relativen Abschirmungen δ für die Phosphorkerne der gewählten Modellverbindungen aufgelistet und den experimentell erhaltenen, relativen Abschirmungen δ für die Phosphorkerne in **10** und **11** gegenübergestellt. Hierbei lassen sich die berechneten δ -Werte der Modellverbindungen $[(\text{H}_2\text{Si}(\text{NH})_2\text{P}_2(\text{BCl}_3)_{0,5})_2]$ und $[(\text{NH}_2)_2\text{P}_2(\text{GaCl}_3)_{0,5}]_2$ am besten mit den experimentellen δ -Werten für **10** und **11** vergleichen, wobei im letzteren Fall von einer hervorragenden Übereinstimmung gesprochen werden kann. Im Falle von **10** weicht lediglich der $\delta_{\text{calc.}}$ -Wert für die beiden P_A -Phosphoratome stark vom experimentell erhaltenen $\delta_{\text{exp.}}$ -Wert ab ($\delta_{\text{P}_\text{A}} = 23,7 \text{ ppm}$), wobei das Signal mittels

Eigene Ergebnisse

Spektrumsimulation aber eindeutig den beiden λ^5 -Phosphoratomen zugeordnet werden kann. Die absoluten Zahlenwerte für die kalkulierten δ_P -Werte ermöglichen zusammen mit den relativen Signallagen (δ_{P_X} und $\delta_{P_M} > \delta_{P_A}$ für **10**; δ_{P_C} und $\delta_{P_B} > \delta_{P_A}$ für **11**) für die Modellverbindungen letztendlich eine verlässliche Zuordnung der beiden bei höheren Frequenzen auftretenden Signale bei $\delta_{P_M} = 110,0$ ppm und $\delta_{P_X} = 153,0$ ppm (**10**) sowie $\delta_{P_B} = 73,3$ ppm und $\delta_{P_C} = 80,2$ ppm (**11**).

Tabelle 3.29: Quantenchemisch berechnete absolute Abschirmungen σ in ppm und die daraus unter Verwendung der Formel $\delta(X) = \sigma(\text{PH}_3) - \sigma(X) + \delta_{\text{exp}}(\text{PH}_3)^{[330]}$ sowie $\sigma(\text{PH}_3) = 594,1$ ppm^[181] [GIAO-B3LYP/6-31++G(2d,2p)] und $\delta_{\text{exp}}(\text{PH}_3) = -238$ ppm^[331] abgeleitete, chemische Verschiebungen δ in ppm für die Phosphorkerne der untersuchten, als Modellverbindungen gewählten Tetraphosphat-BCl₃- und Tetraphosphat-GaCl₃-Addukte [GIAO-B3LYP/6-31++G(2d,2p)]. Die Modellverbindungen werden hierbei zunächst geometrieoptimiert, anschließend einer Frequenzanalyse (B3LYP/6-311+G(d)-Niveau (NImag = 0)) und abschließend einer NMR-Rechnung (GIAO-Methode^[328-329]) zugeführt. In der zweiten Spalte sind die experimentell bestimmten chemischen Verschiebungen für **10** und **11** angegeben. Die chemischen Verschiebungen, die zur besten Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Daten führen, sind hervorgehoben.

$\sigma(\text{P1})$	-	246,5	257,9	297,5	425,0
$\delta(\text{P1})$	23,7 ^{exp.}	109,6	98,2	58,6	-68,9
$\sigma(\text{P2})$	-	294,5	218,8	289,2	475,7
$\delta(\text{P2})$	110,0 ^{exp.}	61,6	137,3	66,9	-119,6
$\sigma(\text{P3})$	-	246,5	257,9	297,5	425,0
$\delta(\text{P3})$	23,7 ^{exp.}	109,6	98,2	58,6	-68,9
$\sigma(\text{P4})$	-	228,5	197,4	263,9	338,8
$\delta(\text{P4})$	153,0 ^{exp.}	127,6	158,7	92,2	17,3
$\sigma(\text{P1})$	-	251,4	262,8	302,6	421,9
$\delta(\text{P1})$	52,6 ^{exp.}	104,7	93,3	53,5	-65,8
$\sigma(\text{P2})$	-	278,3	205,5	274,0	445,3
$\delta(\text{P2})$	80,2 ^{exp.}	77,8	150,6	82,1	-89,2
$\sigma(\text{P3})$	-	251,3	262,8	302,6	421,7
$\delta(\text{P3})$	52,6 ^{exp.}	104,8	93,3	53,5	-65,6
$\sigma(\text{P4})$	-	261,4	213,4	286,4	394,4
$\delta(\text{P4})$	73,3 ^{exp.}	94,7	142,7	69,7	-38,3

Eigene Ergebnisse

Im Rahmen der NMR-Kalkulationen mittels der GIAO-Methode^[328-329] werden auch für das an der Bildung von $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphospheten^[17, 22-23, 27-28] als Intermediat beteiligte Phosphidophosphoran (Kapitel 1.3.2, Schema 1.10) quantenchemische Rechnungen ausgehend von den in Tabelle 3.30 gezeigten Modellverbindungen auf B3LYP/6-31++G(2d,2p)-Niveau durchgeführt, deren Ergebnisse in zukünftigen Arbeiten eventuell zur Auswertung von ^{31}P -NMR-Spektren dienen können, in denen Signale für das Phosphidophosphoran vermutet werden.

Tabelle 3.30: Quantenchemisch berechnete absolute Abschirmungen σ in ppm und die daraus unter Verwendung der Formel $\delta(X) = \sigma(\text{PH}_3) - \sigma(X) + \delta_{\text{exp}}(\text{PH}_3)$ ^[330] sowie $\sigma(\text{PH}_3) = 594,1$ ppm^[181] [GIAO-B3LYP/6-31++G(2d,2p)] und $\delta_{\text{exp}}(\text{PH}_3) = -238$ ppm^[331] abgeleitete, chemische Verschiebungen δ in ppm für die Phosphorkerne der untersuchten, als Modellverbindungen gewählten Phosphidophosphorane [GIAO-B3LYP/6-31++G(2d,2p)]. Die Modellverbindungen werden hierbei zunächst geometrieoptimiert, anschließend einer Frequenzanalyse (B3LYP/6-311+G(d)-Niveau (Nmag = 0)) und abschließend einer NMR-Rechnung (GIAO-Methode^[328-329]) zugeführt.

$\sigma(\text{P1})$	292,8	278,8	322,0	325,8	-969,8
$\delta(\text{P1})$	63,3	77,3	34,1	30,3	1325,9
$\sigma(\text{P2})$	395,4	495,5	434,5	378,5	432,4
$\delta(\text{P2})$	-39,3	-139,4	-78,4	-22,4	-76,3

Während die vorgenommenen Zuordnungen von $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signalen der Verbindungen **10** und **11** mittels quantenchemischer Rechnungen untermauert sind, sind für eine exakte Bestimmung von Kopplungskonstanten Spektrensimulationen hilfreich und im Falle von **11** unumgänglich.

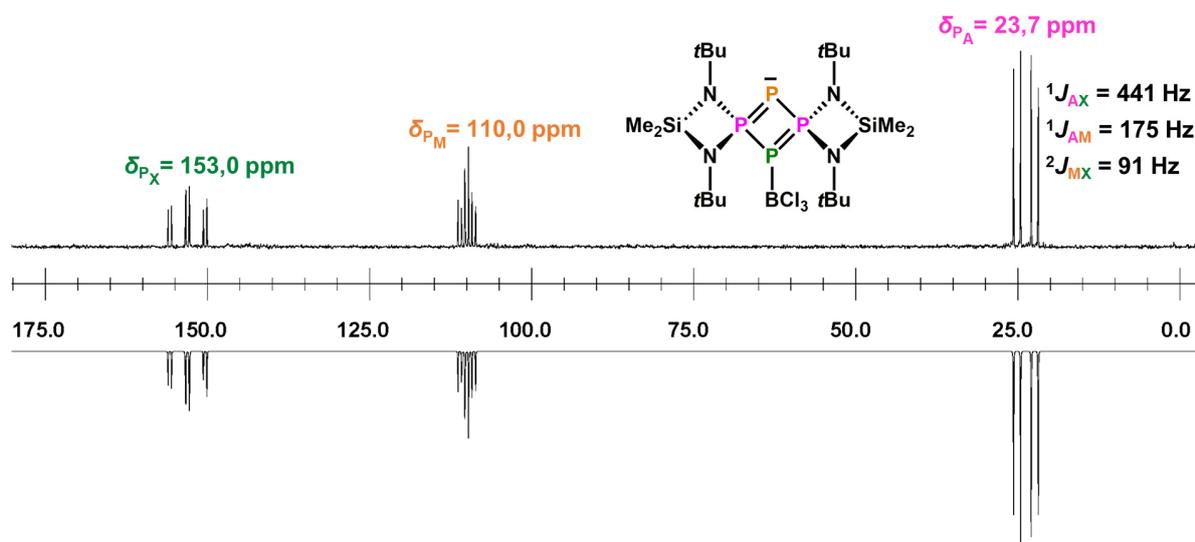


Abbildung 3.50: Vergleich zwischen experimentellem (oben) und simuliertem (unten) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **10** in Dichlormethan- d_2 bei -40 °C (A_2MX -Spinsystem). Mittels Spektrensimulation ermittelte Kopplungskonstanten sind angegeben.

Eigene Ergebnisse

Ein direkter Vergleich der experimentellen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **10** und **11** mit den simulierten Spektren (Abbildung 3.50 und Abbildung 3.51) offenbart eine ausgezeichnete Übereinstimmung bezüglich Linienlagen und Linienintensitäten. Die rechnerisch ermittelten $^1J(\text{P},\text{P})$ - bzw. $^2J(\text{P},\text{P})$ -Kopplungskonstanten sind zusätzlich in den abgebildeten Spektren angeführt und gemäß entsprechender Kopplung farbig gekennzeichnet.

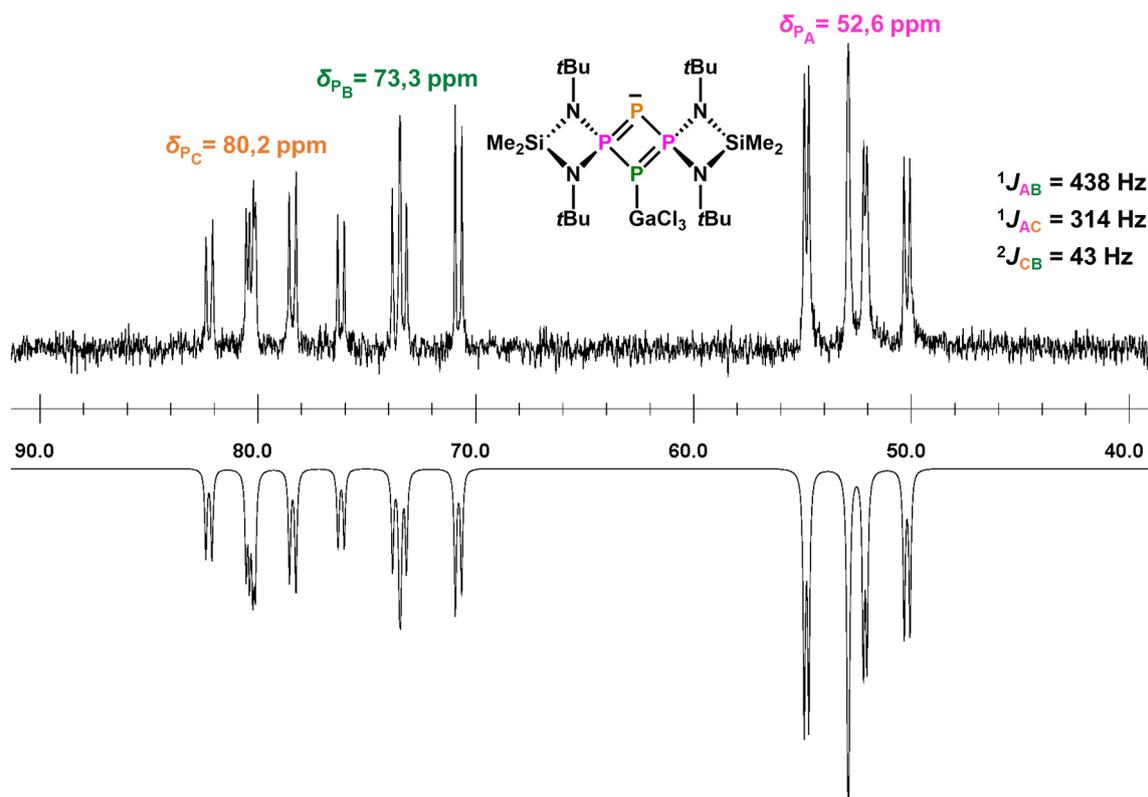


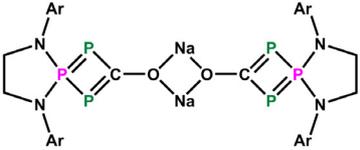
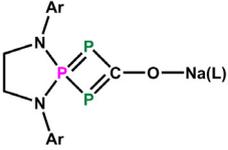
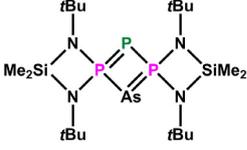
Abbildung 3.51: Vergleich zwischen experimentellem (oben) und simuliertem (unten) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **11** in Toluol- d_8 bei 80°C (A_2BC -Spinsystem). Mittels Spektrensimulation ermittelte Kopplungskonstanten sind angegeben.

Im Vergleich zum unkomplexierten Tetraphosphat $[(\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{P}_2)_2]$ (**II**)^[17, 23, 27-28] sind sowohl im Spektrum von **10** als auch im Spektrum von **11**, durch Addition eines BCl_3 - bzw. GaCl_3 -Moleküls, die Signale der λ^5 -Phosphorkerne zu niedrigeren und die der λ^3 -Phosphorkerne zu höheren Anregungsfrequenzen verschoben (**II** in CD_2Cl_2 : $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 57,8 \text{ ppm}$ und $97,1 \text{ ppm}$; in Toluol- d_8 : $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 59,0 \text{ ppm}$ und $98,1 \text{ ppm}$). Eine ähnliche Situation wie bei **10** und **11** wird auch bei den in Tabelle 3.31 gezeigten $\lambda^3, \lambda^5, \lambda^3$ -^[160] bzw. $\lambda^5, \lambda^3, \lambda^5$ -Triphospheten^[28] vorgefunden, in deren Spektren das jeweilige Signal der λ^3 -Phosphoratome im höherfrequenten Bereich und das des λ^5 -Phosphoratoms bzw. der λ^5 -Phosphoratome im niederfrequenten Bereich detektiert werden. Die Annahme, dass ein cyclisches Triphospheniumion ($[\text{R}_3\text{P}=\text{P}=\text{PR}_3]^+$) als Bestandteil des zentralen P_4 -Ringes in **10** und **11** vorliegt, wird NMR-spektroskopisch nicht bestätigt. Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen mit Daten literaturbekannter Triphospheniumkationen^[333-334] bzw.

Eigene Ergebnisse

Verbindungen, die ein entsprechendes Strukturelement beinhalten^[28, 157, 335-337], legt dies nahe, da der Trend hin zu einem besonders stark abgeschirmten σ^2 -Phosphoratom nicht gefunden wird.

Tabelle 3.31: Ausgewählte, literaturbekannte $\lambda^3, \lambda^5, \lambda^3$ - bzw. $\lambda^5, \lambda^3, \lambda^5$ -Triphosphete, deren ^{31}P -Resonanzsignale mit denen von **10** und **11** vergleichbar sind (Ar = 2,6-bis[di(4-tert-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl und L = 15-Krone-5).

Verbindung	δ_{P}	$^1J(\text{P,P})$	Lösungsmittel	Literatur
	69,9 ppm 126,1 ppm	302 Hz	Benzol- d_6	[160]
	78,8 ppm 119,7 ppm	310 Hz	Benzol- d_6	[160]
	43,5 ppm 129,6 ppm	380 Hz	THF- d_8	[28]

Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **10** wird ein Singulett bei 6,8 ppm mit einer Halbwertsbreite von $\Delta\nu_{1/2} = 53$ Hz erhalten. Es werden weder im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - noch im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum Phosphor-Bor-Kopplungen beobachtet. Dieses Phänomen erinnert an das Verhalten des in dieser Arbeit umfassend charakterisierten BCl_3 -Adduktes des Diazaphosphasiletidins $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (**3**), das in Lösung bei RT sowohl im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - als auch im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lediglich breite Singulett liefert ($\Delta\nu_{1/2} = 255$ Hz und $\Delta\nu_{1/2} = 42$ Hz; Kapitel 3.2.2, Abbildung 3.10), bei Tieftemperatur-NMR-Messungen dagegen die zu erwartenden Aufspaltungsmuster zeigt (Kapitel 3.2.3, Abbildung 3.21). In Anlehnung an das Verhalten von **3** in Lösung könnten auch im Falle von **10** Austauschprozesse, z.B. ein gegenüber der NMR-Zeitskala schneller Austausch des BCl_3 -Moleküls zwischen dem σ^3 - und σ^2 -Phosphoratom, vermutet werden. Möglicherweise gelingt es bei tieferen Temperaturen als -40 °C (im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich) ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **10** aufzunehmen, das ein Signalmuster gemäß der Kopplung zwischen Phosphorkernen und dem Kern des Boratoms zeigt.

Der Abbildung 3.52 können die chemischen Verschiebungen für die Kohlenstoffresonanzsignale von **10** und **11** entnommen werden.

Eigene Ergebnisse

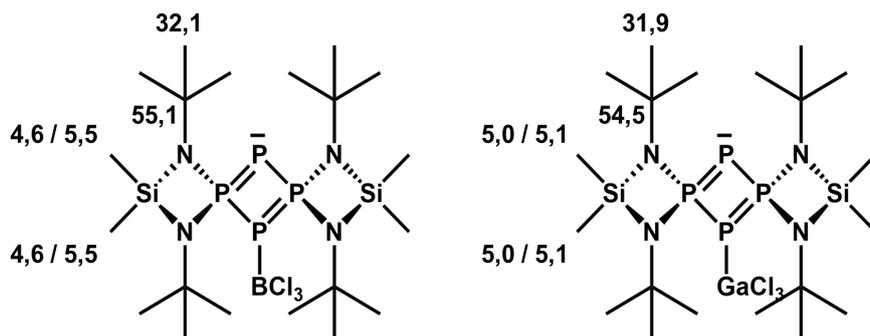


Abbildung 3.52: Chemische Verschiebungen der Signale in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **10** in Dichlormethan- d_2 ($-40\text{ }^\circ\text{C}$) und **11** in Toluol- d_8 ($80\text{ }^\circ\text{C}$) [ppm].

Wie bereits erwähnt, können für röntgenographische Untersuchungen Einkristalle von **10** bzw. **11** aus einer Dichlormethan-Lösung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ bzw. durch Umkristallisation aus Toluol gewonnen werden. Im Falle von **10** wird ein Kristall aus einer auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung entnommen und der Messung zugeführt. In Tabelle 3.32 sind ausgewählte Kristalldaten aufgeführt. Einzelheiten zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung sind in Kapitel 4.5.12 sowie Kapitel 4.5.14 zu finden.

Tabelle 3.32: Ausgewählte Kristalldaten von Kristallstrukturbestimmungen der Verbindungen $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{P}_2(\text{BCl}_3)_{0,5}\}_2] \cdot 0,5(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ (**10** \cdot $0,5\text{ CH}_2\text{Cl}_2$) und $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{P}_2(\text{GaCl}_2)_{0,5}\}_2]$ (**11**).

Verbindung	RG	a [Å]	b [Å]	c [Å]	
10 \cdot $0,5(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	C2/c	20,4199(7)	17,9327(7)	20,9317(7)	
11	C2/c	20,375(4)	17,744(4)	21,140(4)	
Verbindung	α [°]	β [°]	γ [°]	V [Å ³]	Z
10 \cdot $0,5(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	90	114,498(2)	90	6974,8(4)	8
11	90	113,35(3)	90	7017(3)	8

Abbildung 3.53 zeigt sowohl die experimentell bestimmten Molekülstrukturen von **10** und **11** als auch die mittels DFT-Rechnungen^[211] unter Verwendung der ωB97XD -Methode^[212] und dem 6-311G(2d,p)-Basissatz^[213-215] quantenchemisch kalkulierten Minimumsstrukturen **10**_{calc.} und **11**_{calc.}. Beide Substanzen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle, wobei die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **10** \cdot $0,5(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$, im Vergleich zu der von **11**, zusätzlich noch ein halbes Molekül Dichlormethan als Kokristallat beinhaltet, auf dessen Darstellung in Abbildung 3.53 verzichtet wird. Zudem kommt es bei der Kristallisation von **10** zur Mischkristallbildung von dem in Abbildung 3.53 gezeigten Molekül und einem Molekül, das sich hiervon lediglich durch einen Chlor-Substituenten am Siliciumatom unterscheidet (Si2–C20 vs. Si2–Cl5 (Tabelle

Eigene Ergebnisse

3.36)). Die Lage des Atoms C20 wird im Festkörper statistisch (zu etwa 17 %) von einem Chloratom (Cl5) besetzt (Kapitel 4.5.12). Ein ähnliches Phänomen wird bei der Kristallisation eines literaturbekannten 2-chlor-substituierten Diazaphosphasiletidins beobachtet, da auch hier die Kristallstruktur den teilweisen Austausch einer Methylgruppe am Siliciumatom gegen ein Chloratom offenbart.^[20, 27] Im Folgenden wird die Mischkristallbildung vernachlässigt und lediglich die Hauptkomponente mit einem Anteil von etwa 83 % berücksichtigt. Aufgrund kokristallisierender Dichlormethanmoleküle und der beobachteten Mischkristallbildung im Falle von $10 \cdot 0,5(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ kann diese Verbindung nicht als zu **11** isotyp bezeichnet werden, auch wenn unter Vernachlässigung beider Aspekte die gleichen Lagen in den Festkörpern der Substanzen besetzt sind.

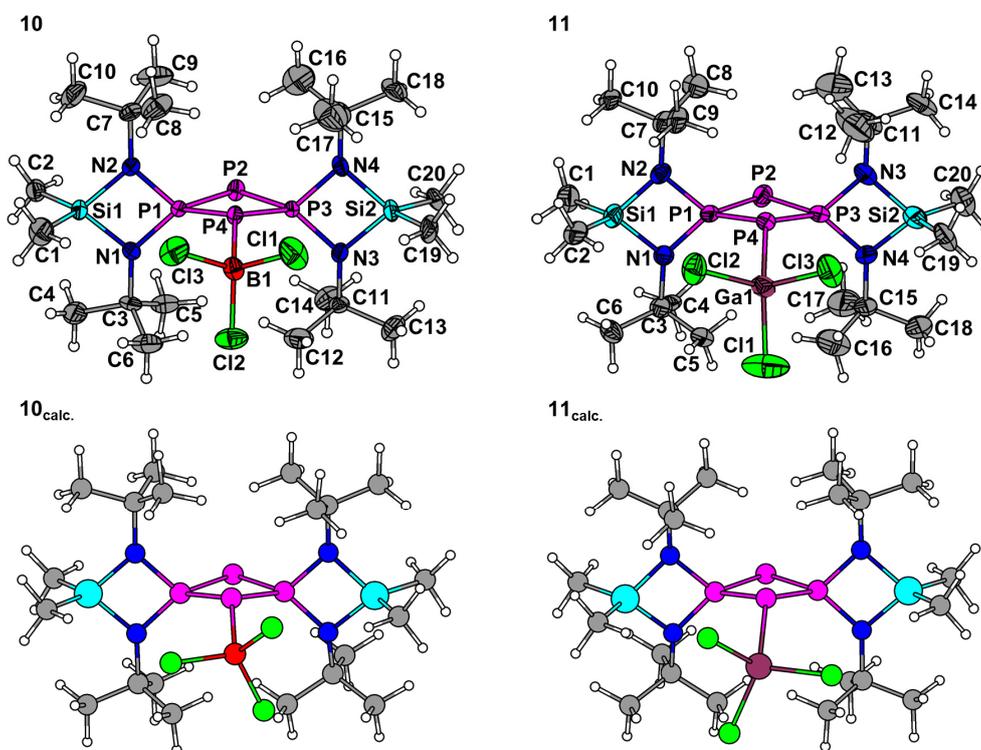


Abbildung 3.53: Oben: Gewählte asymmetrische Einheiten der Kristallstrukturen der Verbindungen $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}_2(\text{BCl}_3)_{0,5}\}_2] \cdot 0,5(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ (**10** $\cdot 0,5(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$) und $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}_2(\text{GaCl}_3)_{0,5}\}_2]$ (**11**). Das kokristallisierende Dichlormethan-Molekül im Festkörper von $10 \cdot 0,5(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ sowie gegebenenfalls vorhandene Fehlordnungen werden nicht dargestellt, letztere werden in Kapitel 4.5 beschrieben. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %. Bei $10 \cdot 0,5(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ handelt es sich um einen Mischkristall, wobei in der Abbildung die Komponente mit einem Anteil von etwa 83 % berücksichtigt wird (weitere Einzelheiten in Kapitel 4.5). Unten: Quantenchemisch berechnete Molekülstrukturen **10**_{calc.} und **11**_{calc.} [$\omega\text{B97XD}^{[212]}/6\text{-311G}(2\text{d},\text{p})^{[213-215]}$], (Nimag = 0).

Die nachfolgenden Diskussionen bezüglich Bindungslängen und -winkel sollten, aufgrund verhältnismäßig schlechter Gütefaktoren für die in Abbildung 3.53 gezeigten Strukturmodelle, insbesondere im Falle von **11**, nicht überinterpretiert werden. Dennoch lassen sich innerhalb des zentralen P_4 -Ringes in den Festkörpern von $10 \cdot 0,5(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ und **11**, in Kombination mit den quantenchemisch kalkulierten Molekülstrukturen **10**_{calc.} und **11**_{calc.} und verglichen mit

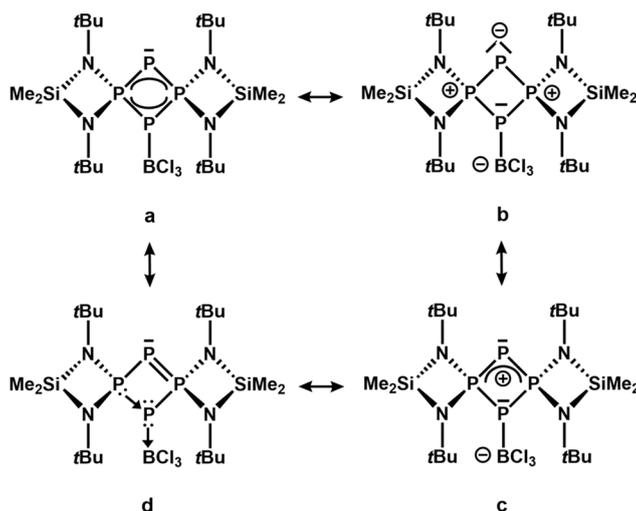
Eigene Ergebnisse

entsprechenden Daten bezüglich des unkomplexierten, gemischtvalenten $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphosphets **III**^[17, 22-23, 27], interessante Unterschiede in den Bindungsverhältnissen (vgl. Kapitel 1.3.2) erkennen. Ausgewählte Atomabstände und Winkel aus den Festkörperstrukturen von **10**·0,5(CH₂Cl₂) und **11** sowie der quantenchemisch kalkulierten Molekülstrukturen **10**_{calc.} und **11**_{calc.} können Tabelle 3.36 entnommen werden.

Während NMR-spektroskopische Untersuchungen von **10** und **11** eindeutig für eine C_{2v}-Symmetrie in Lösung sprechen, belegen röntgenographische Untersuchungen jeweils das Vorliegen einer annähernden C_s-Symmetrie im Festkörper (Abbildung 3.53). Die gewählten asymmetrischen Einheiten der Kristallstrukturen beider Verbindungen beinhalten als zentrales Strukturelement einen viergliedrigen, gespannten P₄-Ring, der mit einem Diederwinkel \sphericalangle P1–P2–P4–P3 von 166,5(1)° (**10**·0,5(CH₂Cl₂)) bzw. 168,6(5)° (**11**) um 13,5(1)° bzw. 11,4(5)° von der Planarität abweicht. Der zentrale Baustein ist jeweils gekennzeichnet durch P–P-Bindungslängen (**10**·0,5(CH₂Cl₂): 2,140(2) Å (P1–P2), 2,139(2) Å (P2–P3), 2,194(2) Å (P1–P4), 2,186(2) Å (P3–P4); **11**: 2,139(10) Å (P1–P2), 2,148(11) Å (P2–P3), 2,186(12) Å (P1–P4), 2,199(11) Å (P3–P4)), die in Anbetracht der Größenordnung im Bereich zwischen der entsprechenden Einfach- und Doppelbindung liegen, wobei die vergleichsweise längeren P–P-Bindungen P1–P4 und P3–P4 einen signifikant höheren Einfachbindungscharakter offenbaren (vgl. $r(\text{P}_{\text{kov}}) + r(\text{P}_{\text{kov}}) = 2,20 \text{ \AA}$ bzw. $r(\text{P}_{\text{kov}}) + r(\text{P}_{\text{kov}}) = 2,02 \text{ \AA}$ für eine P–P-Einfach- bzw. -Doppelbindung^[219]). Aus den Bindungswinkeln P1–P2–P3 (85,21(8)°), P1–P4–P3 (82,82(8)°), P2–P3–P4 (95,39(9)°) und P2–P1–P4 (95,14(9)°) in **10**·0,5(CH₂Cl₂) ist ersichtlich, dass im zentralen P₄-Ring die Hauptlast der Ringspannung vom σ^3 -koordinierten P-Atom getragen wird (analoge Situation in **11**, siehe Tabelle 3.36). Gemessen an der Innenwinkelsumme von 336° (**11**: 333°) ergibt sich jeweils für das dreifach koordinierte Phosphoratom P4, unter Berücksichtigung des einsamen Elektronenpaares im Sinne des VSEPR-Modells^[216-218], eine ψ -tetraedrische Umgebung. Verglichen mit der Bindungssituation in den Festkörpern der literaturbekannten AlCl₃- bzw. GaCl₃-Bisaddukte von Diazadiphospheten^[150-151, 326] (leichtere Homologe des Tetraphosphets), deren P₂N₂-Ringe mit Diederwinkeln \sphericalangle N–P–P–N zwischen 175,3(1)° und 180° alle nahezu planar sind und in deren Falle sich jeweils die Innenwinkelsumme am koordinierenden N-Atom (356° - 359,9°) nur geringfügig vom für eine exakt trigonal planare Umgebung zu erwartenden Wert von 360° unterscheidet, spiegeln die genannten Innenwinkelsummen am jeweiligen P4-Atom in **10**·0,5(CH₂Cl₂) und **11** den partiell ylidischen Charakter der zentralen P₄-Ringe im Festkörper wider (Schema 3.19, b). Eine analoge Beschreibung wird auch im Falle eines W(CO)₅-Adduktes eines $1\lambda^3,2\lambda^5$ -Diphosphets favorisiert, das im Festkörper eine P–P-Bindungslänge von 2,176(3) Å und eine Innenwinkelsumme von 330,79° am koordinierenden P-Atom aufweist.^[139] Theoretisch kann der zentrale P₄-Ring auch mit der in Schema 3.19 gezeigten

Eigene Ergebnisse

mesomeren Grenzstruktur **c**, die formal aus der Kombination eines Triphospheniumkations ($[\text{R}_3\text{P}-\text{P}=\text{PR}_3]^+$) und eines Phosphanylborat- bzw. Phosphanylgallat-Anions ($[\text{R}_2\text{PYCl}_3]^-$ mit $\text{Y} = \text{B}, \text{Ga}$) resultiert, aufgefasst werden. Die P–P-Bindungs-längen innerhalb der so definierten Triphosphenium-Einheiten, die wie oben erwähnt zwischen der entsprechenden Einfach- und Doppelbindung liegen, sind in Anbetracht der Größenordnung mit denen in Festkörpern literaturbekannter Triphospheniumsalze^[334-335] bzw. von Verbindungen, die solch ein Strukturelement beinhalten^[28, 337], vergleichbar (Tabelle 3.33), und legen eine solche Beschreibung nahe (Schema 3.19, **c**).



Schema 3.19: Eine Auswahl mesomerer Grenzstrukturen **a** – **c** zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse in den Lewis-Säure-Addukten des Tetraphosphets (**10** und **11**), zur Übersichtlichkeit gezeigt anhand von **10**. **a**: Delokalisiertes π -System; **b**: Bisylidisches System; **c**: Beschreibung als Kombination aus einem Triphospheniumkation und einem Phosphanylborat-Anion; **d**: Beschreibung als intern Lewis-Basen-stabilisiertes Phosphiniden, das wiederum als Donor für eine Lewis-Säure fungiert.

Tabelle 3.33: Ausgewählte Strukturparameter aus den Festkörperuntersuchungen literaturbekannter Triphospheniumsalze bzw. Verbindungen, die ein entsprechendes Strukturelement enthalten. ($\text{R} = \text{CO}_2\text{CH}_3$; $\text{R}' = \text{tBu}$).

Verbindung	$d(\text{P}-\text{P})$; $\alpha\text{P}-\text{P}-\text{P}$; Lit.	Verbindung	$d(\text{P}-\text{P})$; $\alpha\text{P}-\text{P}-\text{P}$; Lit.
	2,137(6) Å und 2,128(6) Å; 102,2(2)°; [334]		2,122(1) Å und 2,128(2) Å; 88,9(1)° [335]
	2,134(1) Å; 98,1(3)° [337]		2,1182(8) Å, 2,1049(8) Å, 2,1335(8) Å ^[a] ; 106,18(3)°, 118,60(3)° ^[b] [28]

^[a] Phosphor-Phosphor-Abstand zwischen dem σ^4 - und dem σ^2 -Phosphoratom der Phosphaallyl-Einheit. ^[b] Entspricht dem $\sigma^2\text{P}-\sigma^4\text{P}-\sigma^2\text{P}$ -Winkel.

Eigene Ergebnisse

Nicht planare, viergliedrige Ringe werden auch als auffälliges Strukturmerkmal in den Festkörperstrukturen eines $1\lambda^5,2\lambda^3,3\lambda^5$ -Triphosphets und eines $2\lambda^3,1\lambda^5,3\lambda^5$ -Arsadiphosphets beschrieben (Tabelle 3.34), in denen sich das σ^2 -koordinierte P- bzw. As-Atom $0,148(1)$ Å bzw. $0,177(1)$ Å außerhalb der PCP-Ebene befindet und die Vierringe jeweils am σ^2 -P- bzw. -As-Atom derart verzerrt sind, dass einerseits sehr spitze Winkel an den genannten Atomen ($72,65(2)^\circ$ (P–P–P) bzw. $69,90(2)^\circ$ (P–As–P)) und andererseits verhältnismäßig kurze, „nichtbindende“ P–P-Abstände ($2,5483(5)$ Å bzw. $2,6008(9)$ Å) zwischen den beiden λ^5 -Phosphoratomen resultieren.^[104, 157] In den P₄-Ringen in **10**·0,5(CH₂Cl₂) und **11** dagegen ist das P₄-Atom jeweils um $0,349(3)$ Å bzw. $0,295(15)$ Å aus der P1–P2–P3-Ebene ausgelenkt, wobei der Winkel an diesem Atom $82,82(8)^\circ$ bzw. $82,8(2)^\circ$ beträgt und der „nichtbindende“ P–P-Abstand mit $2,897(2)$ Å bzw. $2,900(10)$ Å angegeben werden kann. Sowohl in der Originalliteratur^[157] als auch im Übersichtsartikel von G. Bertrand^[104] werden zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse im zentralen Vierring des oben genannten $1\lambda^5,2\lambda^3,3\lambda^5$ -Triphosphets bzw. $2\lambda^3,1\lambda^5,3\lambda^5$ -Arsadiphosphets, unter Berücksichtigung der untereinander nahezu gleich groß ausfallenden P–C- und P–P- bzw. P–As-Bindungslängen, ein bisylidisches Ringsystem (analog zu **b** in Schema 3.19) oder alternativ ein Strukturmodell, das eine Beschreibung als „intern donorstabilisiertes Phosphiniden bzw. Arsiniden“^[157] widerspiegelt, vorgeschlagen (analog zu **d** in Schema 3.19).

Tabelle 3.34: Literaturbekanntes $1\lambda^5,2\lambda^3,3\lambda^5$ -Triphosphet und $2\lambda^3,1\lambda^5,3\lambda^5$ -Arsadiphosphet, deren Strukturparameter die Autoren zur Beschreibung des jeweiligen Vierrings als cyclisches Bisylid oder als intern donorstabilisiertes Phosphiniden bzw. Arsiniden veranlasst haben.

Verbindung	d(P–EI); Lit.	Verbindung	d(P–EI); Lit.
	2,1489(5) Å und 2,1530(6) Å (P–P); 1,729(1) Å und 1,738(1) Å (P–C); [104, 157]		2,2710(7) Å und 2,2692(7) Å (P–As); 1,741(2) Å und 1,731(2) Å (P–C); [104, 157]

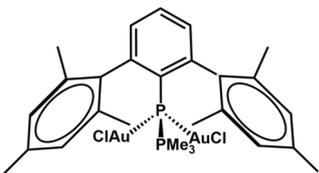
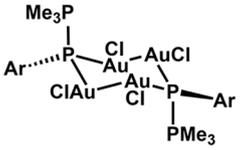
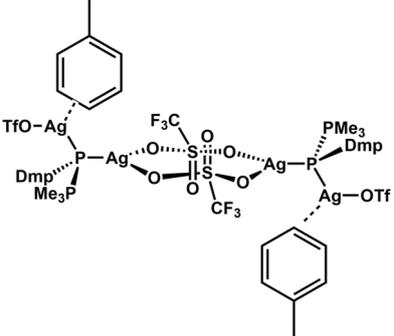
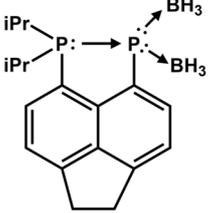
Zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse im zentralen P₄-Ring in **10**·0,5(CH₂Cl₂) und **11** könnte jeweils neben den mesomeren Grenzstrukturen **b** und **c** (Schema 3.19) ebenso die mesomere Grenzstruktur **d** herangezogen werden, die im Allgemeinen eine Erweiterung des von G. Bertrand^[104] und H. H. Karsch *et al.*^[157] vorgeschlagenen Strukturmodells darstellt, und einem intern Lewis-Base-stabilisierten Phosphiniden entspricht, das wiederum als Donor für eine Lewis-Säure fungiert. Die entsprechenden Grenzstrukturen in Tabelle 3.34 bzw. Grenzstruktur **d** in Schema 3.19 sind jedoch in Anbetracht der hinsichtlich ihrer Länge zwischen P–EI-Einfach- und P–EI-Doppelbindungen einzuordnenden P–EI-Bindungen (EI = P

Eigene Ergebnisse

oder As) zur Beschreibung der gegebenen Bindungssituationen ungeeignet. Literaturbekannte Verbindungen, die aufgrund durchgeführter Einkristallstrukturanalysen von den Autoren als intern Lewis-Base und Lewis-Säure stabilisierte Phosphinidene beschrieben wurden, bezeichnet auch als „push-pull“ Komplexe von Phosphinidenen (Push: Lewis-Base; Pull: Lewis-Säure), sollen dennoch in Tabelle 3.35 gezeigt werden.^[338-339]

In Anbetracht der Bindungsgeometrie am Bor- bzw. Gallium-gebundenen, im Sinne des VSEPR-Modells^[216-218] ψ -tetraedrisch umgebenen Phosphoratoms, erscheint die Beschreibung des zentralen P₄-Ringes im Festkörper von **10**·0,5(CH₂Cl₂) bzw. **11** als delokalisiertes π -System (Schema 3.19, **a**), im Vergleich mit den anderen Bindungsmodellen (Schema 3.19, **b** und **c**), weniger überzeugend. Bindungsmodell **a** ließe im Festkörper, im Gegensatz zu einer ψ -tetraedrischen Umgebung, eine annähernd trigonal planare Koordinationssphäre am σ^3 -Phosphoratom erwarten. Diese Erwartung kann weder mittels röntgenographischer noch quantenchemischer Rechnungen bestätigt werden (Abbildung 3.53 und Tabelle 3.36), jedoch beschreibt Modell **a** hinsichtlich der experimentell wie auch theoretisch ermittelten P-P-Abstände die in **10**·0,5(CH₂Cl₂) und **11** gegebene Bindungssituation nach wie vor am besten.

Tabelle 3.35: Auswahl literaturbekannter Komplexe, die von den Autoren als intern Lewis-Base und Lewis-Säure stabilisierte Phosphinidene beschrieben wurden. (Ar = Mes*).

Verbindung	d(P–P); Lit.	Verbindung	d(P–P); Lit.
	2,247(1) Å; [338]		2,174(3) Å; [338]
	2,159(2) Å; [338]		2,2208(11) Å; [339]

Die P–B- und P–Ga-Bindungslängen von 2,024(8) Å bzw. 2,360(8) Å in den Festkörpern von **10**·0,5(CH₂Cl₂) bzw. **11** befinden sich im für Aryl-, Alkyl- oder Silylphosphan–BCl₃-Addukte (1,957(5) Å - 2,022(9) Å)^[271, 275-276, 289-291] bzw. Aryl-, Alkylphosphan–GaCl₃-Addukte (2,3531(5) Å - 2,4285(6) Å)^[296, 340-343] typischen Bereich.

Eigene Ergebnisse

Tabelle 3.36: Vergleich ausgewählter Atomabstände [Å] und Winkel [°] in den Festkörpern der Verbindungen **10** und **11** mit denen der quantenchemisch berechneten Molekülstrukturen **10_{calc.}** und **11_{calc.}** [ω B97XD^[213-215]], (NImag = 0).

	10 ·0,5(CH ₂ Cl ₂)	10_{calc.}		11	11_{calc.}
P4–B1	2,024(8)	2,017	P4–Ga1	2,360(8)	2,388
B1–Cl1	1,840(8)	1,862	Ga1–Cl1	2,153(10)	2,184
B1–Cl2	1,843(8)	1,841	Ga1–Cl2	2,178(9)	2,194
B1–Cl3	1,844(8)	1,857	Ga1–Cl3	2,183(9)	2,193
P1–N1	1,672(5)	1,679	P1–N1	1,675(15)	1,678
P1–N2	1,677(5)	1,687	P1–N2	1,720(16)	1,685
P1–P2	2,140(2)	2,147	P1–P2	2,139(10)	2,141
P1–P4	2,194(2)	2,178	P1–P4	2,186(12)	2,172
P2–P3	2,139(2)	2,135	P2–P3	2,148(11)	2,144
P3–N3	1,693(5)	1,678	P3–N3	1,659(15)	1,685
P3–N4	1,697(5)	1,687	P3–N4	1,683(16)	1,678
P3–P4	2,186(2)	2,180	P3–P4	2,199(11)	2,179
Si1–N1	1,754(5)	1,749	Si1–N1	1,764(16)	1,757
Si1–N2	1,761(5)	1,747	Si1–N2	1,701(13)	1,753
Si1–C1	1,863(7)	1,857	Si1–C1	1,861(5)	1,863
Si1–C2	1,866(6)	1,865	Si1–C2	1,861(5)	1,854
Si2–N3	1,751(5)	1,757	Si2–N3	1,761(17)	1,751
Si2–N4	1,751(5)	1,750	Si2–N4	1,692(16)	1,752
Si2–C19	1,85(4)	1,86	Si2–C19	1,860(5)	1,857
Si2–C20	1,870(7)	1,863	Si2–C20	1,859(5)	1,862
Si2–Cl5	2,04(5)	-	Si2–Cl5	-	-
N1–C3	1,508(8)	1,472	N1–C3	1,480(5)	1,480
N2–C7	1,489(8)	1,475	N2–C7	1,478(5)	1,476
N3–C11	1,489(8)	1,478	N3–C11	1,479(5)	1,476
N4–C15	1,470(8)	1,475	N4–C15	1,479(5)	1,474
P1…P3	2,897(2)	2,865	P1…P3	2,900(10)	2,865
P2…P4	3,199(2)	3,214	P2…P4	3,210(11)	3,218
Cl1–B1–Cl2	109,9(4)	108,9	Cl1–Ga1–Cl2	109,7(4)	107,7
Cl1–B1–Cl3	111,9(4)	111,7	Cl1–Ga1–Cl3	106,0(4)	112,5
Cl2–B1–Cl3	108,9(4)	112,7	Cl2–Ga1–Cl3	110,5(4)	113,9
Cl1–B1–P4	102,5(4)	102,1	Cl1–Ga1–P4	125,2(4)	119,9
Cl2–B1–P4	120,8(4)	117,5	Cl2–Ga1–P4	102,3(3)	99,5
Cl3–B1–P4	102,7(4)	103,4	Cl3–Ga1–P4	102,7(3)	103,0
N1–P1–N2	86,9(3)	86,7	N1–P1–N2	85,3(7)	87,5
N1–P1–P4	126,7(2)	124,9	N1–P1–P4	124,7(8)	123,9

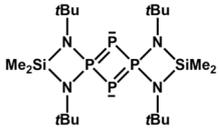
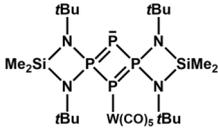
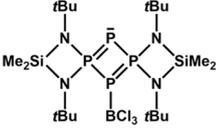
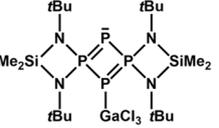
Eigene Ergebnisse

N2–P1–P4	111,06(19)	112,3	N2–P1–P4	113,5(7)	109,6
P2–P1–P4	95,14(9)	95,98	P2–P1–P4	95,8(4)	96,5
P1–P2–P3	85,21(8)	84,00	P1–P2–P3	85,1(4)	83,9
N3–P3–N4	86,5(2)	87,4	N3–P3–N4	85,9(8)	87,0
N3–P3–P2	120,55(19)	119,75	N3–P3–P2	122,2(8)	118,2
N4–P3–P2	118,5(2)	121,6	N4–P3–P2	120,7(8)	122,3
N3–P3–P4	124,73(19)	123,77	N3–P3–P4	110,1(6)	113,6
N4–P3–P4	113,13(19)	109,92	N4–P3–P4	125,0(6)	121,3
P2–P3–P4	95,39(9)	96,30	P2–P3–P4	95,2(4)	96,2
B1–P4–P3	127,0(2)	120,5	Ga1–P4–P3	127,2(4)	125,7
B1–P4–P1	126,3(2)	125,1	Ga1–P4–P1	123,1(4)	117,1
P3–P4–P1	82,82(8)	82,24	P3–P4–P1	82,8(4)	82,4
N1–Si1–N2	81,9(2)	82,9	N1–Si1–N2	83,2(6)	83,0
N3–Si2–N4	83,2(2)	83,0	N3–Si2–N4	82,5(7)	82,7
C3–N1–P1	134,2(4)	132,6	C3–N1–P1	136,5(12)	133,5
C3–N1–Si1	129,6(4)	131,7	C3–N1–Si1	128,1(11)	127,4
P1–N1–Si1	95,8(3)	95,2	P1–N1–Si1	95,3(6)	94,6
C7–N2–P1	133,9(4)	133,2	C7–N2–P1	129,1(11)	132,9
C7–N2–Si1	130,7(4)	131,6	C7–N2–Si1	134,3(10)	129,3
P1–N2–Si1	95,4(3)	95,0	P1–N2–Si1	96,1(5)	94,5
C11–N3–P3	132,0(4)	133,9	C11–N3–P3	135,1(12)	133,2
C11–N3–Si2	131,6(4)	127,6	C11–N3–Si2	129,6(12)	131,7
P3–N3–Si2	95,2(2)	94,4	P3–N3–Si2	94,9(5)	94,9
C15–N4–P3	132,9(4)	132,9	C15–N4–P3	131,9(12)	133,2
C15–N4–Si2	131,0(4)	130,1	C15–N4–Si2	131,5(12)	131,5
P3–N4–Si2	95,0(3)	94,4	P3–N4–Si2	96,6(5)	95,1
⌘P1–P2–P4–P3	166,5(1)	166,3	⌘P1–P2–P4–P3	168,6(5)	168,2

Die ausgewählten Atomabstände und Winkel in Tabelle 3.37, die aus den Festkörperstrukturen des unkomplexierten, gemischtvalenten $1\lambda^5, 3\lambda^5$ -Tetraphosphats $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}_2\}_2]^{[17, 22-23, 27]}$ (**II**) sowie des Wolframpentacarbonyl-Monoadduktes^[21] von **II**, $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}_2(\text{W}(\text{CO})_5)_{0,5}\}_2]$, stammen, sollen denen der im Rahmen dieser Arbeit röntgenographisch untersuchten Lewis-Säure-Monoaddukte **10**·0,5(CH₂Cl₂) bzw. **11** gegenübergestellt werden und zur systematischen Betrachtung von Unterschieden in den Bindungsverhältnissen im zentralen P₄-Ring dienen. Wie eingangs in Kapitel 1.3.2 erwähnt, ist dieser zentrale Baustein im unkomplexierten Tetraphosphat planar und rautenförmig entlang der λ^3 -Phosphoratome verzerrt ($79,471(7)^\circ$ (R₂P–P–PR₂) und $100,529(7)^\circ$ (P–PR₂–P)). Die P–P-Bindungslängen variieren zwischen 2,13825(19) Å und 2,1441(2) Å und liegen in der Größenordnung entsprechender Einfach- und Doppelbindungen.^[17, 22-23, 27]

Eigene Ergebnisse

Tabelle 3.37: Vergleich ausgewählter Atomabstände [Å] und Winkel [°] in den Festkörpern der Lewis-Säure-Addukte **10**·0,5(CH₂Cl₂) und **11** mit denen aus den Festkörperstrukturen der literaturbekannten Verbindungen [(Me₂Si(NtBu)₂P₂)₂]^[27] und [(Me₂Si(NtBu)₂P₂(W(CO)₅)_{0,5})₂]^[21]. Die Bezeichnung der Atome P1 bis P4 (von links nach rechts im Uhrzeigersinn) entspricht im Falle der Verbindung [(Me₂Si(NtBu)₂P₂)₂] nicht der in ^[27] gewählten.

				
P1–P2	2,13825(19)	2,142(2)	2,140(2)	2,139(10)
P1–P4	2,1441(2)	2,138(2)	2,194(2)	2,186(12)
P2–P3	2,1441(2)	2,140(2)	2,139(2)	2,148(11)
P3–P4	2,1382(1)	2,132(2)	2,186(2)	2,199(11)
P1…P3	2,7375(3)	2,83(2)	2,897(2)	2,900(10)
P2…P4	3,2931(3)	3,202(14)	3,199(2)	3,210(11)
P1–P2–P3	79,471(7)	82,84(7)	85,21(8)	85,1(4)
P1–P4–P3	79,471(7)	83,13(7)	82,82(8)	82,8(4)
P2–P1–P4	100,529(7)	96,87(8)	95,14(9)	95,8(4)
P2–P3–P4	100,529(7)	97,14(8)	95,39(9)	95,2(4)
P4–E^[a]	-	2,5347(15)	2,024(8)	2,360(8)
BO(P1–P2)^[b]	1,27	1,28(1)	1,28(1)	1,29(6)
BO(P1–P4)^[b]	1,29	1,29(1)	1,11(1)	1,13(7)
BO(P3–P2)^[b]	1,29	1,28(1)	1,29(1)	1,26(7)
BO(P3–P4)^[b]	1,27	1,31(1)	1,13(1)	1,09(6)
Σ(P4)	-	359,7	336	333
∠P1–P2–P4–P3	180	178,92(9)	166,5(1)	168,6(5)

^[a] E^[a] = W (2. Spalte), B (3. Spalte), Ga (4. Spalte); ^[b] s = exp[(r₀-r)/B] mit r₀ = 2,232 Å (P–P)^[17, 27] und B = 0,37^[220].

Während durch Addition eines Wolframpentacarbonyl-Fragmentes die Planarität des P₄-Ringes, verglichen mit **II**^[17, 22-23, 27], weitestgehend erhalten bleibt (178,92(9)° (∠P1–P2–P4–P3)) und die P–P-Bindungslängen nahezu unverändert sind, nimmt die rautenförmige Verzerrung des P₄-Ringes, durch Aufweitung des σ⁴P–σ²P–σ⁴P-Winkels auf etwa 83° bzw. Stauchung des σ²P–σ⁴P–σ²P-Winkels auf etwa 97°, ab.^[21] Die Koordination eines BCl₃- oder GaCl₃-Moleküls durch eines der σ²P-Atome hingegen hat nicht nur Auswirkungen auf die Planarität des P₄-Ringes, sondern auch auf die P–P-Bindungslängen und Bindungswinkel innerhalb dieses Bausteins. Aus den Diederwinkeln ∠P1–P2–P4–P3 von 166,5(1)° und 168,6(5)° in **10**·0,5(CH₂Cl₂) und **11** wird ersichtlich, dass die Planarität des P₄-Ringes verloren geht. Zudem führt die Koordination an ein Lewis-Säure-Molekül zu einer Elongation der P1–P4- und P3–P4-Bindungen, ausgehend von 2,1441(2) Å bzw. 2,1382(1) Å in **II**^[17, 22-23, 27] hin zu 2,194(2) Å bzw. 2,186(2) Å in **10**·0,5(CH₂Cl₂) und 2,186(12) Å und 2,199(11) Å in **11**. Wie im Falle der Addition eines Wolframpentacarbonyl-Fragmentes nimmt

Eigene Ergebnisse

auch hier die Verzerrung des Vierringes entlang der Achse durch die Atome P2 und P4 ab ($85,21(8)^\circ$ (P1–P2–P3) und $82,82(8)^\circ$ (P1–P4–P3); bei **11** analog). Hieraus ergeben sich, beispielsweise im Festkörper von **10**·0,5(CH₂Cl₂), zwischen den Atomen P1 und P3 sowie P2 und P4 nichtbindende Abstände von 2,897(2) Å bzw. 3,199(2) Å, welche verglichen mit den entsprechenden Abständen in **II**^[17, 22-23, 27] länger bzw. kürzer ausfallen. Ein wesentlicher Aspekt, in dem sich die Bindungsverhältnisse im P₄-Ring in den Festkörperstrukturen der Lewis-Säure-Addukte des Tetraphosphets von denen des Wolframpentacarbonyl-Adduktes^[21] unterscheiden, ist jeweils die Koordinationssphäre am koordinierenden Phosphoratom, die unter Berücksichtigung des einsamen Elektronenpaares im Sinne des VSEPR-Modells^[216-218] entweder ψ -tetraedrisch (**10**·0,5(CH₂Cl₂) und **11**) oder annähernd trigonal planar ausfällt (siehe jeweils Σ (P4) in Tabelle 3.37). Diese Unterschiede spiegeln einerseits den ylidischen Charakter des zentralen P₄-Ringes im unkomplexierten Tetraphosphet wider und unterstützen andererseits das Vorliegen eines delokalisierten π -Systems.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle in dieser Arbeit beschriebenen Experimente werden aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der Edukte und Produkte unter Feuchtigkeitsausschluss und unter Schutzgasatmosphäre^[344-349] durchgeführt. Als Schutzgas dient Argon N50 (Air Liquide) mit den folgenden Fremdgasanteilen (Vol.-ppm): $N_2 \leq 5$ ppmv, $O_2 \leq 2$ ppmv, $H_2O \leq 3$ ppmv, Kohlenwasserstoffe $\leq 0,2$ ppmv. Für die Experimente werden eine Glasvakuumapparatur mit PTFE-Hähnen (Young), Glasgeräte mit PTFE-Hähnen (Young) und eine Öldrehschieberpumpe (bis zu 1×10^{-3} mbar) verwendet. Alle benötigten Glasgeräte, Stahlkanülen und PTFE-Schläuche werden im Trockenschrank bei 70 °C gelagert und vor Gebrauch mehrfach sekuriert bzw. mit Schutzgas geflutet. Die Zugabe sowie Entnahme aller Flüssigkeiten erfolgt mithilfe von Septen, Plastikspritzen, Einweg- bzw. Stahlkanülen und PTFE-Schläuchen. Hygroskopische und luftempfindliche Feststoffe werden in einer Inertgasbox MB 30G der Firma MBraun unter Argonatmosphäre (Argon N50) gelagert und gehandhabt. Bei allen Vorgängen wird möglichst auf die Verwendung von Schliiffett verzichtet und das Abdichten mittels PTFE-O-Ringen gewährleistet. Als Medium für Heizbäder dient in der Regel Silikonöl. Für Kühlbäder < 0 °C werden entweder Mischungen aus technischem Ethanol und flüssigem Stickstoff, technischem Aceton und Trockeneis, oder lediglich flüssiger Stickstoff verwendet. Alle verwendeten Lösungsmittel werden unter Schutzgasatmosphäre über Molekularsieb (3 Å oder 4 Å; Vorbehandlung und Regenerierung: siehe Kapitel 4.3) aufbewahrt. Das Entfernen von Lösungsmitteln und das Trocknen von Substanzen erfolgt an einer Glasvakuumapparatur im Feinvakuum (bis zu 1×10^{-3} mbar).

4.2 Analytische Methoden

4.2.1 Kernresonanzspektroskopie

NMR-spektroskopische Untersuchungen werden mit einem Bruker Avance III 400 MHz Spektrometer, das über einen 9,39798 Tesla Kryomagneten und einem 5 mm BBFO-Probenkopf verfügt, durchgeführt. Hierzu werden die zu analysierenden Substanzen in Präzisionsglas-NMR-Röhrchen (Wilmad 507-PP-7) mit PTFE-Hähnen (Young) eingefüllt und in deuterierten Lösungsmitteln gelöst. Alternativ werden Substanzen in FEP-Inliner (Innendurchmesser: 3,0 mm) gegeben und diese wiederum von einem dünnwandigen, mit

Experimenteller Teil

deuterten Lösungsmitteln gefüllten Präzisionsglas-NMR-Röhrchen (Wilmad 537 PPT, Innendurchmesser: 5 mm) umgeben, wodurch sich ein Lösungsmittelfilm um die FEP-Inliner ergibt. Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Feststoffe werden in der Inertgasbox in NMR-Röhrchen überführt, Flüssigkeiten dagegen im Argon-Gegenstrom an der Glasvakuumapparatur. Sind letztere zusätzlich noch temperaturempfindlich, so werden diese zügig kalt aufgezogen und in ein von außen gekühltes NMR-Röhrchen gegeben oder mithilfe eines PTFE-Schlauches und speziellen Verbindungsstücken mittels Überdruck in das NMR-Röhrchen überführt. Die bei der jeweiligen Untersuchung gewählten Messtemperaturen und verwendeten Lösungsmittel können Kapitel 4.4 entnommen werden. Tieftemperaturmessungen bis zu einer Temperatur von $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ können mit einer Kühlanlage, die mit flüssigem Stickstoff betrieben wird, realisiert werden. Hochtemperaturmessungen sind bis zu einer Temperatur von maximal $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ möglich.

^1H -NMR-Spektroskopie

Messfrequenz = 400,17 MHz. Als interne Referenz dienen bei ^1H -NMR-Spektren die Restprotonensignale der deuterten Lösungsmittel: CD_3CN (CD_2HCN , $\delta = 1,94\text{ ppm}$), CDCl_3 (CHCl_3 , $\delta = 7,26\text{ ppm}$), CD_2Cl_2 (CHDCl_2 , $\delta = 5,32\text{ ppm}$), $\text{CD}_3(\text{C}_6\text{D}_5)$ ($\text{CD}_2\text{H}(\text{C}_6\text{D}_5)$, $\delta = 2,09\text{ ppm}$; $\text{CD}_3(\text{C}_6\text{D}_4\text{H})$, $\delta = 6,98\text{ ppm}$, $7,00\text{ ppm}$, $7,09\text{ ppm}$). Die chemischen Verschiebungen $\delta(^1\text{H})$ werden auf Tetramethylsilan (TMS; $\delta = 0\text{ ppm}$) referenziert.^[350-351]

^{11}B -NMR-Spektroskopie

Messfrequenz = 128,39 MHz. Die chemischen Verschiebungen werden auf das ^{11}B -Resonanzsignal von $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ($\delta = 0\text{ ppm}$, extern) referenziert.

^{13}C -NMR-Spektroskopie

Messfrequenz = 100,63 MHz. Als interne Referenz dienen bei ^{13}C -NMR-Spektren die Kohlenstoffsignale der deuterten Lösungsmittel: CD_3CN (CD_3CN , $\delta = 1,32\text{ ppm}$; CD_3CN , $\delta = 118,26\text{ ppm}$), CDCl_3 ($\delta = 77,16\text{ ppm}$), CD_2Cl_2 ($\delta = 54,00\text{ ppm}$) $\text{CD}_3(\text{C}_6\text{D}_5)$ ($\text{CD}_3(\text{C}_6\text{D}_5)$, $\delta = 20,40\text{ ppm}$; $\text{CD}_3(\text{C}_6\text{D}_5)$, $\delta = 125,49\text{ ppm}$, $128,33\text{ ppm}$, $129,24\text{ ppm}$, $137,86\text{ ppm}$). Die chemischen Verschiebungen $\delta(^{13}\text{C})$ werden auf TMS ($\delta = 0\text{ ppm}$) referenziert.^[350-351]

^{27}Al -NMR-Spektroskopie

Messfrequenz = 104,28 MHz. Die chemischen Verschiebungen werden auf das ^{27}Al -Resonanzsignal von wässriger, 1M Aluminiumchlorid-Lösung ($\delta = 0\text{ ppm}$, extern) referenziert.

Experimenteller Teil

²⁹Si-NMR-Spektroskopie

Messfrequenz = 79,50 MHz. Die chemischen Verschiebungen $\delta(^{29}\text{Si})$ werden auf TMS ($\delta = 0$ ppm) referenziert.

³¹P-NMR-Spektroskopie

Messfrequenz = 161,99 MHz. Die chemischen Verschiebungen werden auf das ³¹P-Resonanzsignal von 85 %-iger H₃PO₄ ($\delta = 0$ ppm, extern) referenziert.

NMR-Resonanzen, die zu tieferen Frequenzen relativ zum Standard ($\delta = 0$ ppm) verschoben sind, werden mit einem negativen Vorzeichen versehen. Zur Charakterisierung der Multiplizitäten der NMR-Signale dienen folgende Abkürzungen:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, q = Quintett, sep = Septett, dec = Dezett, m = Multipllett, br = breites, nicht aufgelöstes Signal, $\Delta\nu_{1/2}$ = Halbwertsbreite in Hz, J = Kopplungskonstante (Betrag in Hz).

Die Kopplungskonstanten werden bei Spektren erster Ordnung oder annähernd erster Ordnung direkt aus den Signalmaxima bestimmt. Bei komplexen, symmetrischen Signalen wird der Verschiebungswert des Signalzentrums angegeben, bei unsymmetrischen Signalen das intensitätsstärkste Maximum.

Zur Bestimmung der in Kapitel 4.5 angegebenen prozentualen Reinheiten werden die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren verwendet und alle Signale integriert, die Summe auf 100 % gesetzt und dann der sich für das Produkt ergebende prozentuale Anteil angegeben.

Die Aufnahme und Prozessierung der NMR-Spektren wird mit dem Programm TopSpin^[352] durchgeführt. Die Bearbeitung und Darstellung der aufgenommenen NMR-Spektren erfolgt mit dem Programm MestReNova^[353]. Simulationen zur Auswertung und Bestimmung von Kopplungskonstanten aus NMR-Spektren höherer Ordnung, sowie eine vollständige Linienformanalyse (CLA: *Complete Lineshape Analysis*) zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten k bei dynamischen Austauschprozessen werden mit dem Programm gNMR^[278] durchgeführt. Bei NMR-Spektren, denen ein Spinsystem höherer Ordnung zugrunde liegt, sind für eine verlässliche Zuordnung der jeweiligen Signale zum entsprechenden Teil des vorliegenden Spinsystems mittels quantenchemischer Rechnungen relative Abschirmungen für die jeweiligen Kerne bestimmt worden (siehe Kapitel 4.3).

4.2.2 Kristallstrukturanalyse

Röntgenbeugungsexperimente werden entweder mit dem zweikreisigen Röntgendiffraktometer des Typs STOE IPDS 2T der Firma STOE & Cie GmbH bei -100 °C oder einem

Experimenteller Teil

vierkreisigen Bruker Kappa APEX II Duo (lediglich zur Messung von Verbindung **10**) bei -150 °C unter Verwendung von monochromatisierter MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0,71073\text{ \AA}$) durchgeführt. Hierzu werden zunächst mit einem Polarisationsmikroskop geeignete Kristalle ausgewählt, diese aufgrund der Luft- und Hydrolyseempfindlichkeit mit perfluoriertem Öl umgeben, welches wiederum für eine längere Haltbarkeit der Kristalle mit einem Stickstoffstrom (etwa -40 °C) gekühlt wird. Anschließend folgt die Montage des ausgewählten Kristalls auf einem Glasfaden sowie die Kristalljustierung mithilfe des Goniometerkopfes im Mittelpunkt des Diffraktometers in einem kalten Stickstoffstrom der Kühlanlage (Firma Oxford Cryosystem). Die Integration der einzelnen Beugungsreflexintensitäten und die Datenreduktion erfolgen bei dem STOE IPDS 2T Diffraktometer mit dem Programm XArea^[354]. Bei dem Diffraktometer der Firma Bruker wird für die Integration das Programm SAINT^[355] verwendet und die Datenreduktion mit dem Programm SADABS^[356] ausgeführt.

Für die Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen dient das Programmpaket SHELX-2016^[357] unter der Benutzeroberfläche ShelXle^[358]. Dabei erfolgt die Strukturlösung mittels Direkter Methoden und die Strukturverfeinerung unter Verwendung der Differenz-Fourier-Synthese unter Minimierung der Fehlerquadratsummen über mehrere Rechenzyklen. Hierbei werden alle Nichtwasserstoffatome lokalisiert, zunächst mit isotropen und anschließend mit anisotropen Auslenkungsparametern mit in die Verfeinerung einbezogen. Die Wasserstoffatome werden, falls nicht anders angegeben, nach dem Reitermodell mit isotropen Auslenkungsparametern, idealisierten C-H-Abständen und idealisierten Winkeln verfeinert. Hierbei werden die isotropen Auslenkungsparameter (U_{iso} -Werte) der Wasserstoffatome der Methylgruppen auf das 1,5-fache, die der Methylengruppen und die an aromatischen Kohlenstoff-Sechsringen auf das 1,2-fache der äquivalenten, isotropen Auslenkungsparameter (U_{eq} -Werte) der jeweiligen Kohlenstoffatome gesetzt. Absorptionskorrekturen werden entweder mit dem Programm XPREP^[359] (muti-scan, semi-empirisch), SADABS^[356] (sphärisch) oder mit den Programmen X-Red^[360] und X-Shape^[361] (numerisch; unter Anpassung der Kristallgestalten) realisiert. Weitere Details zur Strukturverfeinerung der einzelnen Kristallstrukturen sowie zur Absorptionskorrektur werden in Kapitel 4.5 angegeben. Zur Visualisierung der gezeigten Strukturbilder dient das Graphikprogramm Diamond.^[362]

4.2.3 Infrarot- und Raman-Spektroskopie

Zur Aufnahme der IR-Spektren dient ein FT-IR-Spektrometer Excalibur FTS 3500 der Firma Bio-Rad. Unter Verwendung der ATR-Methode (abgeschwächte Totalreflexion) werden, wenn nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur und im Wellenzahlenbereich von 4000 cm^{-1} bis 500 cm^{-1} mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} IR-spektroskopische Messungen an zu untersuchenden Proben durchgeführt. Der ATR-Kristall besteht entweder aus Zinkselenid oder

Experimenteller Teil

aus Diamant. Feste Proben werden in der Inertgasbox präpariert, dabei in verschließbare Probengläser abgefüllt und zügig an der Luft der Messung zugeführt. Die Aufzeichnung und Verarbeitung der Messdaten erfolgt mit dem Programm WIN-IR PRO^[363].

Zur Aufnahme der Raman-Spektren wird ein Bruker MultiRAM Spektrometer verwendet. Die Probenanregung wird mithilfe eines Nd:YAG-Lasers (neodymdotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Kristall) mit einer Anregungswellenlänge von 1064 nm und einer Laserleistung von maximal 500 mW gewährleistet. Zur Erfassung der Streustrahlung wird ein ungekühlter Indium-Gallium-Arsenid-Detektor verwendet. Mit diesem Gerät wird der Spektralbereich von 70 cm^{-1} bis 3600 cm^{-1} (Stokes-Verschiebung) bzw. von -120 cm^{-1} bis -3600 cm^{-1} (Anti-Stokes-Verschiebung) abgedeckt. Die Auflösung beträgt 4 cm^{-1} . Die Proben werden in der Inertgasbox in Glaskapillaren gefüllt, mit Vinyl-Plastik-Kit verschlossen und vermessen, nachdem die Glaskapillare vor dem Anregungslaser positioniert wurde. Zur Aufzeichnung und Verarbeitung der Messdaten dient das Programm OPUS^[364].

Zur Charakterisierung der IR-Banden und der Raman-Linien, die auf die stärkste Bande bzw. stärkste Linie normiert werden, dienen folgende Abkürzungen: vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittelstark, s = stark, vs = sehr stark, sh = Schulter, br = breit; v = Valenz-/ Streckschwingung, δ_w = Deformations-/Wippschwingung. Alle Zahlenwerte sind in Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] angegeben.

4.2.4 Massenspektrometrie

Massenspektrometrische Untersuchungen werden mit einem Triple-Quadrupol-Massenspektrometer TSQ 7000 (Finnigan MAT; m/z bis 4000) mittels Elektronenstoßionisation (EI) und Direkteinlass aufgenommen. Feste Proben werden in der Inertgasbox, flüssige Proben im Argon-Gegenstrom in Aluminiumtiegel abgefüllt und bis zur Messung unter Inertgas in verschließbaren Probengläsern gelagert.

4.2.5 Elementaranalyse

Zur Bestimmung der prozentualen Anteile der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff dient entweder der Elementaranalysator EA 3000 der Firma HEKAtech oder das Gerät vario MICRO cube der Firma Elementar Analysensystem GmbH. Vor der Verbrennungsanalyse der zu untersuchenden Substanz werden zunächst Standardproben, in der Regel Sulfanilamid, zu Kalibrierungszwecken elementaranalytisch untersucht. Die zu messende Substanz, 1 mg bis 3 mg, wird in der Inertgasbox in Zinntiegel (falls nicht anders angegeben), deren Massen vorher mit einer elektronischen Mikrowaage (Sartorius M2P) bestimmt werden, eingewogen und dort verschlossen. Die Verbrennung der Probe erfolgt

Experimenteller Teil

unter Sauerstoffatmosphäre im Temperaturbereich von 1600 – 1800 °C an einer Wolfram(VI)oxid-Katalysatorschicht. Unverbrauchter Sauerstoff wird aus dem Reaktionsgemisch abgeführt. Die Verbrennungsgase Kohlenstoffdioxid (CO₂), Wasser (H₂O), Schwefeldioxid (SO₂), Schwefeltrioxid (SO₃) und Stickoxide (NO_x) werden mit dem Helium-Trägergas über eine Kupfer-Katalysatorschicht (850 °C) geleitet, wodurch die letzteren beiden Gase quantitativ zu SO₂ bzw. N₂ reduziert werden. Die Reaktionsgase werden gaschromatographisch aufgetrennt und von einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor erfasst. Der Anteil des jeweiligen Elementes wird anschließend aus dem Detektorsignal und der Einwaage bestimmt. In der Regel werden drei Proben für eine Verbrennungsanalyse präpariert und der Mittelwert für die jeweiligen Elementkonzentrationen angegeben. Zur Aufzeichnung und Verarbeitung der Messwerte dient das Programm Callidus^[365] (Elementaranalysator EA 3000) bzw. die vario MICRO Software^[366] (vario MICRO cube).

4.2.6 Schmelzpunktbestimmung

Das optische Temperaturverhalten von Proben, die bei Raumtemperatur fest sind, wird mit dem Schmelzpunktbestimmungsgerät MP90 der Firma Toledo mit einer Videoaufnahme-Option untersucht. Hierbei werden die Proben in der Inertgasbox in Glaskapillaren gefüllt, verdichtet und anschließend mit Vinyl-Plastik-Kit verschlossen. Der jeweilige Schmelzpunkt wird durch eine automatische Durchlichtmessung mit einem Schwellenwert von 30 % bestimmt.

4.2.7 Energiedispersive Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie (EDAX)

Röntgenfluoreszenzanalytische Untersuchungen erfolgen an einem Röntgenfluoreszenz-Spektrometer des Typs Eagle II μ -Probe der Firma Röntgenanalytik Messtechnik GmbH (Tausenstein, Deutschland). Auf die zu untersuchende Probe wird hierbei durch eine Monokapillare die anregende Strahlung einer Rhodium-Röhre gelenkt und so eine punktuelle Strahlung erzeugt. Durch Positionsänderungen der Probe bzw. des Probenhalters lassen sich unterschiedliche Bereiche der Probe mit dem fixen Anregungsstrahl untersuchen.

4.3 Quantenchemische Rechnungen

Unter Verwendung des HPC-Clusters Ivybridge des „Zentrums für Informations- und Medientechnologie“ (ZIM) der Heinrich-Heine-Universität werden quantenchemische Berechnungen durchgeführt. Hierbei werden mithilfe des Programmes Gaussian 09^[367] Geometrien von isolierten Molekülen sowie von Ionen in der Gasphase unter Nutzung von

Experimenteller Teil

DFT-Methoden^[211] (Dichte-Funktional-Theorie) berechnet und diese anschließend einer Frequenzanalyse zugeführt. Ergibt Letztere keine imaginären Frequenzen ($N\text{Imag} = 0$), so handelt es sich bei der jeweiligen, optimierten Struktur um eine Minimumsstruktur beziehungsweise ihre Energie entspricht einem Minimum auf der jeweiligen Energiehyperfläche. Wenn möglich, werden zur Kürzung von Rechenzeiten die Startkoordinaten aus Festkörperstrukturen entnommen und für eine Geometrieoptimierung verwendet. Genauere Angaben zur DFT-Methode sowie zum verwendeten Basissatz werden an der entsprechenden Stelle in Kapitel 3 gemacht.

Neben der Geometrieoptimierung und der Frequenzanalyse sind im Rahmen dieser Arbeit NBO-Populationsanalysen^[306] sowie NMR-Rechnungen mit der GIAO-Methode^[328-329] (Gauge Independent Atomic Orbital) anhand von verschiedenen Modellverbindungen durchgeführt worden. Letztere setzt eine vorangeschaltete Geometrieoptimierung und Frequenzanalyse voraus und liefert für den betrachteten NMR-aktiven Kern eine absolute Abschirmung $\sigma(X)$. Um nun die jeweilige chemische Verschiebung (relative Abschirmung) δ für den betrachteten Phosphorkern angeben zu können, ist des Weiteren die absolute Abschirmung σ von einer Referenzsubstanz, in diesem Fall PH_3 ($\sigma(\text{PH}_3) = 594,1 \text{ ppm}$; B3LYP/6-31++G(2d,2p))^[181], sowie seine relative, experimentell bestimmte Abschirmung ($\delta_{\text{exp}}(\text{PH}_3) = -238 \text{ ppm}$)^[331] notwendig. Die NMR-Rechnungen für die einzelnen Modellverbindungen werden ebenfalls auf B3LYP/6-31++G(2d,2p)-Niveau durchgeführt, anschließend alle genannten Größen in die folgende Formel eingesetzt und die rechnerisch ermittelte, relative Abschirmung $\delta(X)$ der experimentell bestimmten Abschirmung gegenübergestellt.

$$\delta(X) = \sigma(\text{PH}_3) - \sigma(X) + \delta_{\text{exp}}(\text{PH}_3)$$

Zur Auswertung der erhaltenen Daten wird das Programm GaussView 5.0.9^[368] verwendet.

4.4 Chemikalien: Herkunft, Reinheit und Vorbehandlung

4.4.1 Nach Literaturvorschriften synthetisierte Verbindungen

- *N,N'*-Di-*tert*-butyl-*Si,Si*-dimethylsilandiamin^[4, 14]
- *N,N'*-Di-*tert*-butyl-*Si,Si*-diphenylsilandiamin^[14, 16]
- *N,N'*-Di-*tert*-butylpropylendiamin^[369]
- Tris(trimethylsilyl)phosphan^[323]
- 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazaphosphasiletidin^[11]
- 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazaphosphasiletidin^[16]

Experimenteller Teil

- 1,3,7,9-Tetra-*tert*-butyl-2,2,8,8-tetramethyl-1,3,7,9-tetraaza-4 λ^5 ,5,6 λ^5 ,10-tetraphospha-2,8-disiladispiro[3.1.3.1]deca-4,6(10)-dien^[17, 27-28]
- 2-Chlor-1,3-di-*tert*-butyl-1,3,2-diazaphosphorinan^[50, 52]
- 2-Chlor-1,3-di-*tert*-butyl-1,3,2 λ^3 -diazaphospholidin^[210]
- 1,3-Di-*tert*-butyl-4,4-dimethyl-1,3,2 λ^2 ,4-diazaphosphasiletidinium-tetrachloridoaluminat^[78, 81]
- 1,1',3,3'-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4',4'-tetramethyl-2,2'-di(1,3,2 λ^3 ,4-diazaphosphasiletidin)^[24, 258]; *Chemikalie aus dem Institutsbestand.*

4.4.2 Chemikalien aus kommerziellen Quellen

Tabelle 4.1: Herstellerangaben zu verwendeten Chemikalien.

Chemikalie	Reinheitsgrad	Hersteller
Diethylether	p.A.	AppliChem
Dichlormethan* ¹	p.A.	VWR
<i>n</i> -Hexan	p.A.	VWR
<i>n</i> -Pentan	p.A.	AppliChem
Tetrahydrofuran	p.A.	Fisher Chemicals
Toluol* ¹	p.A.	VWR
1,2-Dimethoxyethan* ¹	99 %	Grüssing
<i>n</i> -Butyllithium	1,6 M in <i>n</i> -Hexan	Sigma Aldrich
	2,5 M in <i>n</i> -Hexan	Acros Organics
Bortrichlorid	1 M in <i>n</i> -Heptan	Sigma Aldrich
	1 M in Dichlormethan	Sigma Aldrich
Bortrifluorid–Etherat	zur Synthese	Sigma Aldrich
Aluminiumchlorid	99,99 %	Sigma Aldrich
Galliumchlorid	99,999 %	abcr
Phosphor(III)chlorid* ¹	99,9 %	Merck
Phosphor (rot)	99 %	Sigma Aldrich
<i>tert</i> -Butylamin	99 %	Grüssing
Triethylamin* ¹	p.A.	Fisher Chemicals
1,3-Dibrompropan	99 %	Sigma Aldrich
Dichlordimethylsilan* ¹	p.A.	Merck
Dichlordiphenylsilan* ²	p.A.	Alfa Aesar
Trimethylchlorsilan* ¹	98 %	Acros
Natrium in Mineralöl	> 99 %	Riedel de Haën

Experimenteller Teil

Kalium in Mineralöl	98 %	Acros
Aluminiumgrieß	≥ 97 %	Sigma Aldrich
<i>N,N'</i> -Di- <i>tert</i> -butylethylendiamin	> 98 %	TCI
Natriumhydroxid-Plätzchen	99 %	AppliChem
Acetonitril-d ₃	99,8 %	euriso-top
Chloroform-d ₁	99,8 %	euriso-top
Dichlormethan-d ₂	99,6 %	Deutero
Tetrahydrofuran-d ₈	99,5 %	Deutero
Toluol-d ₈	99,5 %	Deutero
Molekularsieb (3 Å)	-	Carl Roth
Molekularsieb (4 Å)	-	Carl Roth

*1 unter Normaldruck destilliert

*2 im dynamischen Vakuum destilliert

Bortrifluorid–Etherat (schwach gelbe Flüssigkeit) wird vor dem Gebrauch im statischen Vakuum bei Raumtemperatur in einen Kolben mit PTFE-Hahn (Young) kondensiert und in farbloser Form eingesetzt.

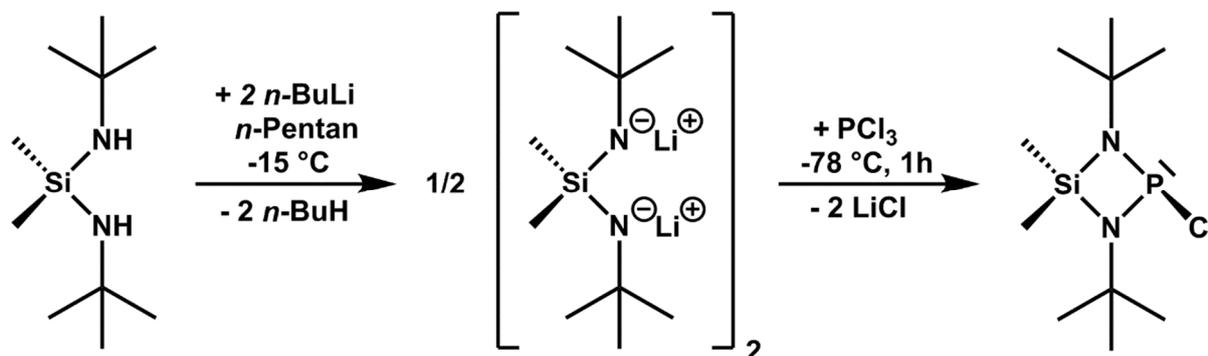
Aluminiumchlorid wird vor dem Gebrauch mit Aluminiumgrieß überschichtet (etwa im Massenverhältnis 1:3) und im statischen Vakuum bei 190 °C (Röhrenofen) vier Stunden lang in einer abgeschmolzenen Duranglasampulle sublimiert. Hierbei resublimiert das Aluminiumchlorid im kälteren, oberen Bereich der Ampulle in Form eines weißen, kristallinen Feststoffes. Dieser wird nach Knacken der Ampulle in der Inertgasbox gelagert.

Aluminiumgrieß wird im dynamischen Vakuum bei 200 °C (Badtemperatur) ausgeheizt und in der Inertgasbox gelagert.

Frisches Molekularsieb (3 Å oder 4 Å) wird vor dem Gebrauch zunächst mehrfach mit destilliertem Wasser (5x) gewaschen und über Nacht bei 100 °C (10 mbar) vorgetrocknet. Der weitere Trocknungsvorgang wird bei 300 °C (Röhrenofen) fortgesetzt. Mithilfe einer Öldrehschieberpumpe wird hierfür zunächst ein Vorvakuum von etwa 10⁻² mbar erzeugt und nach Zuschalten einer Öldiffusionspumpe das Molekularsieb weitere 3 – 4 Stunden bei 300 °C ausgeheizt. Zur Lagerung wird das Molekularsieb in der Inertgasbox in mehrere Flaschen umgefüllt. Zur Regenerierung von bereits verwendetem Molekularsieb wird dieses mehrfach mit Methanol (3x) und anschließend mehrfach (10x) mit destilliertem Wasser gewaschen. Der weitere Trocknungsvorgang verläuft wie oben beschrieben.

4.5 Versuchsvorschriften

4.5.1 Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2λ³,4-diazaphosphasiletidin (1)



Die Synthese wird in Anlehnung an die angegebene, literaturbekannte Methode durchgeführt.^[11] In einem 250 ml Rundkolben mit Glasventil und PTFE-Stempel wird klares, farbloses *N,N'*-Di-*tert*-butyl-Si,Si-dimethylsilandiamin (10,97 g, 54,20 mmol, 202,42 g/mol) vorgelegt, in *n*-Pentan (120 ml) gelöst und bei -15 °C mittels einer Spritze mit einer klaren, blass gelben *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan (44 ml, 110 mmol, $c = 2,5 \text{ mol/L}$) versetzt. Nach 15 Minuten Reaktionszeit wird das Kühlbad entfernt und die Suspension aus blass gelber Lösung und feinem, weißen Feststoff über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Bei -78 °C wird zu dieser Suspension innerhalb von 20 Minuten tropfenweise Phosphortrichlorid (7,46 g, 54,32 mmol, 1,57 g/ml 137,33 g/mol) gegeben, wobei während der Zugabe eine intensivere Gelbfärbung der Lösung und die zunehmende Bildung eines weißen Feststoffes zu beobachten ist. Nach einer Stunde Rühren bei -78 °C wird diese Suspension mithilfe eines PTFE-Schlauches kalt in eine Glasfritte (Por. 4) überführt, der weiße Feststoff zügig unter vermindertem Druck filtriert und das klare, gelbbraune Filtrat im dynamischen Vakuum ($1 \times 10^{-1} \text{ mbar}$, Raumtemperatur) eingengt. Das Rohprodukt, ein braunes Öl, wird zur Reinigung im statischen Vakuum ($3 \times 10^{-3} \text{ mbar}$, 65 °C) in einen auf -196 °C gekühlten Kolben kondensiert. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur werden im festen, farblosen Kondensat Kristalle von 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2λ³,4-diazaphosphasiletidin (1), $\text{Me}_2\text{Si}(\text{tBu})_2\text{PCl}$ erhalten, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Summenformel: $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{SiPCl}$

Molare Masse: 266,82 g/mol

Ausbeute: 4,936 g (18,50 mmol; 34 % d. Th.)

Reinheit: 94 %

Experimenteller Teil

Schmelzpunkt: 34 – 36 °C

NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$ (400,17 MHz, 298 K, CD_3CN -Film, ppm): $\delta = -0,05$ (s, $\Delta v_{1/2} = 4$ Hz, 3H^{a}), $-0,05$ (s, $\Delta v_{1/2} = 4$ Hz, 3H^{b}), $0,72$ (d, $^4J(\text{H,P}) = 2$ Hz, 18H^{c}).

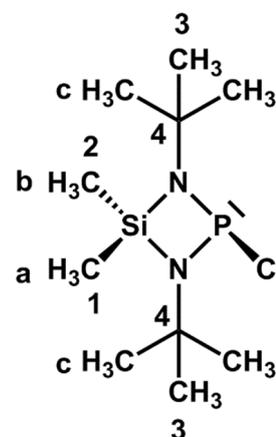
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,63 MHz, 298 K, CD_3CN -Film, ppm): $\delta = 5,9$ (s, $\Delta v_{1/2} = 8$ Hz, $1\text{C}^1+1\text{C}^2$), $32,5$ (d, $^3J(\text{C,P}) = 8$ Hz, 6C^3), $52,2$ (d, $^2J(\text{C,P}) = 7,9$ Hz, 2C^4).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,63 MHz, 298 K, CD_3CN -Film, ppm): $\delta = 5,9$ (q, $^1J(\text{C,H}) = 120$ Hz, $1\text{C}^1+1\text{C}^2$), $32,5$ (qdsep, $^1J(\text{C,H}) = 126$ Hz, $^3J(\text{C,P}) = 8$ Hz, $^3J(\text{C,H}) = 4,2$ Hz, 6C^3), $52,2$ (dec, $^2J(\text{C,H}) = 4,0$ Hz, 2C^4).

$^{31}\text{P-NMR}$ (161,99 MHz, 298 K, CD_3CN -Film, ppm): $\delta = 205,1$ (s, $\Delta v_{1/2} = 8,5$ Hz).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79,50 MHz, 298 K, CD_3CN -Film, ppm): $\delta = 26,3$ (d, $^2J(\text{Si,P}) = 9$ Hz).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79,50 MHz, 298 K, CD_3CN -Film, ppm): $\delta = 26,3$ (dsep, $^2J(\text{Si,P}) = 9$ Hz, $^2J(\text{Si,H}) = 7$ Hz).



IR-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 3219 (vw, br), 2965 (vs), 2932 (s, sh), 2983 (s), 2810 (w), 2706 (vw, br), 2600 (vw, br), 2508 (vw, br), 2394 (vw, br), 2058 (vw, br), 1621 (vw, sh), 1612 (vw), 1599 (vw, sh), 1524 (vw, sh), 1515 (vw), 1461 (w), 1402 (w, sh), 1393 (w), 1375 (w, sh), 1365 (s), 1247 (s), 1212 (s), 1133(w, sh), 1101 (w, sh), 1067 (s), 1043 (s), 1021 (m, sh), 926 (m, sh), 896 (vs), 843 (m), 810 (m), 789 (s), 704 (w), 690 (w, sh).

Raman-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 2969 (s), 2951 (m, sh), 2927 (m, sh), 2902 (vs), 2779 (vw), 2714 (vw), 1467 (w), 1445 (m), 1403 (vw), 1248 (w), 1224 (w), 1136 (vw), 1045 (vw), 927 (w), 913 (w), 845 (vw), 811 (m), 791 (vw), 706 (w), 689 (w), 558 (s), 476 (m), 428 (w), 398 (w), 330 (w), 320 (m), 260 (m), 211 (m), 192 (vs), 102 (m), 74 (m).

Elementaranalyse^[a]:

	N [%]	C [%]	H [%]
Theoretisch	10,50	45,01	9,07
Experimentell	10,32	44,69	9,32

^[a] Probe wird im Stickstoffgegenstrom in einen Tiegel überführt und anschließend der Verbrennungsanalyse zugeführt.

Experimenteller Teil

Kristallstrukturanalyse:

Die Strukturlösung und -verfeinerung werden wie in Kapitel 4.2.2 durchgeführt. Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können der Tabelle 4.2 entnommen werden.

Tabelle 4.2: Daten bezüglich der Kristallstrukturbestimmung von 1.

empirische Formel	$C_{10}H_{24}ClN_2PSi$
Kristallform, -farbe	Nadeln, farblos
Kristallabmessungen	0,54 mm · 0,30 mm · 0,30 mm
Messtemperatur	173 K
Strahlung; Wellenlänge	Mo-K α ; 0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterparameter	$a = 9,0853(4)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 14,2928(6)$ Å $\beta = 107,608(3)^\circ$ $c = 12,1729(5)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	1506,65(11) Å ³
Z	4
berechnete Dichte	1,176 g/cm ³
Absorptionskorrektur	multi-scan
Absorptionskoeffizient	0,416 mm ⁻¹
T _{min} ; T _{max}	0,531; 0,708
F(000)	576
Messbereich (θ)	2,26° – 29,12°
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12 -19 ≤ k ≤ 19 -16 ≤ l ≤ 15
Anzahl gemessener Reflexe	16711
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	4062 [R _(int) = 0,0549]
Vollständigkeit bis $\theta = 25,00^\circ$	99,9 %
Anzahl der Reflexe / Restraints / Parameter	4062 / 0 / 144
Goodness-of-fit ^[a]	1,188
Wichtungsschema a / b	0,0415 / 0,7295
finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] ^[b, c]	R ₁ = 0,0438, wR ₂ = 0,1027
R-Werte (sämtliche Daten) ^[b, c]	R ₁ = 0,0504, wR ₂ = 0,1060
$\Delta\rho_{\max}$ / $\Delta\rho_{\min}$	0,542 e/Å ³ / -0,213 e/Å ³

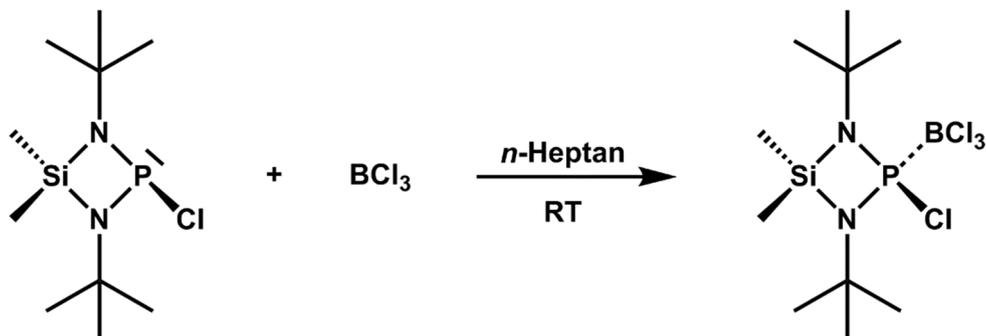
Experimenteller Teil

[a] $\text{Goof} = S = \{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)\}^{1/2}$ $m = \text{Zahl der Reflexe}, n = \text{Zahl der Parameter}$

[b] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$

[c] $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$, $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + (b \cdot P)]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

4.5.2 Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazaphosphasiletidin–Bortrichlorid (1/1) (2)



In einer 10 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Stempel wird zu einer klaren, farblosen Bortrichlorid-Lösung in *n*-Heptan (2,314 g, 3,13 mmol, $c = 1 \text{ mol/L}$, 0,74 g/ml, 117,17 g/mol) klares, farbloses 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazaphosphasiletidin (1,034 g, 3,88 mmol, 266,82 g/mol) im leichten Überschuss mittels einer Spritze tropfenweise zugegeben. Unter einer leichten Wärmeentwicklung wird sofort eine Suspension, bestehend aus einem weißen Feststoff und farbloser Lösung, erhalten. Unter vermindertem Druck wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand getrocknet ($1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$, Raumtemperatur). Der erhaltene, noch leicht feuchte, weiße Feststoff wird zweimal mit jeweils 8 ml *n*-Hexan gewaschen, um noch vorhandenes Diazaphosphasiletidin abzutrennen, und anschließend im Hochvakuum getrocknet ($1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$, Raumtemperatur). Nach Sublimation des weißen Feststoffes im statischen Vakuum ($1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$, 80 °C) wird 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazaphosphasiletidin–Bortrichlorid (1/1) (2), $\text{Me}_2\text{Si}(\text{tBu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$, in Form farbloser Kristalle erhalten, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Summenformel: $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{SiPBCl}_4$

Molare Masse: 383,99 g/mol

Ausbeute: 0,745 g (1,94 mmol; 62 % d. Th.)

Reinheit: 99 %

Schmelzpunkt: Zersetzung ab ca. 80 °C

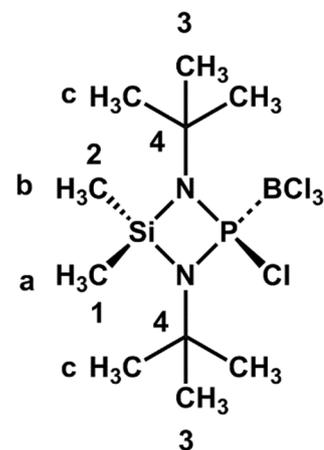
NMR-Spektroskopie:

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (400,17 MHz, 298 K, Toluol- d_8 , $c \approx 0,15$ mol/L, ppm): $\delta = \mathbf{0,25}$ (s, $\Delta v_{1/2} = 24$ Hz, 3H^a), $\mathbf{0,25}$ (s, $\Delta v_{1/2} = 24$ Hz, 3H^b), $\mathbf{1,25}$ (s, $\Delta v_{1/2} = 2$ Hz, 18H^c).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,63 MHz, 298 K, Toluol- d_8 , $c \approx 0,15$ mol/L, ppm): $\delta = \mathbf{2,1}$ (s, $\Delta v_{1/2} = 140$ Hz, 1C^1), $\mathbf{5,2}$ (s, $\Delta v_{1/2} = 140$ Hz, 1C^2), $\mathbf{32,0}$ (d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 4,7$ Hz, 6C^3), $\mathbf{55,1}$ (s, $\Delta v_{1/2} = 1,3$ Hz, 2C^4).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,63 MHz, 298 K, Toluol- d_8 , $c \approx 0,15$ mol/L, ppm): $\delta = \mathbf{3,7}$ (s, $\Delta v_{1/2} = 535$ Hz, $1\text{C}^1+1\text{C}^2$), $\mathbf{32,0}$ (qdsep, $^1J(\text{C},\text{H}) = 126$ Hz, $^3J(\text{C},\text{P}) = 4,7$ Hz, $^3J(\text{C},\text{H}) = 4,4$ Hz, 6C^3), $\mathbf{55,1}$ (dec, $^2J(\text{C},\text{H}) = 4,0$ Hz, 2C^4).



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161,99 MHz, 298 K, Toluol- d_8 , $c \approx 0,15$ mol/L, ppm): $\delta = \mathbf{89,1}$ (s, $\Delta v_{1/2} = 645$ Hz).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128,39 MHz, 298 K, Toluol- d_8 , $c \approx 0,15$ mol/L, ppm): $\delta = \mathbf{4,7}$ (s, $\Delta v_{1/2} = 140$ Hz).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79,50 MHz, 298 K, Toluol- d_8 , $c \approx 0,15$ mol/L, ppm): $\delta = \mathbf{24,5}$ (d, $^2J(\text{Si},\text{P}) = 10,0$ Hz).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79,50 MHz, 298 K, Toluol- d_8 , $c \approx 0,15$ mol/L, ppm): $\delta = \mathbf{24,5}$ (m).

$^1\text{H-NMR}$ (400,17 MHz, 233 K, Toluol- d_8 , $c \approx 0,15$ mol/L, ppm): $\delta = \mathbf{0,05}$ (s, $\Delta v_{1/2} = 1,6$ Hz, 3H^a), $\mathbf{0,28}$ (s, $\Delta v_{1/2} = 24$ Hz, 3H^b), $\mathbf{1,23}$ (s, $\Delta v_{1/2} = 2$ Hz, 18H^c).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,63 MHz, 233 K, Toluol- d_8 , $c \approx 0,15$ mol/L, ppm): $\delta = \mathbf{1,4}$ (d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 7$ Hz, 1C^1), $\mathbf{5,2}$ (s, $\Delta v_{1/2} = 7$ Hz, 1C^2), $\mathbf{31,7}$ (d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 4,7$ Hz, 6C^3), $\mathbf{54,9}$ (s, $\Delta v_{1/2} = 5$ Hz, 2C^4).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161,99 MHz, 233 K, Toluol- d_8 , $c \approx 0,15$ mol/L, ppm): $\delta = \mathbf{86,5}$ (q, $^1J(\text{P},^{11}\text{B}) = 206$ Hz), $\mathbf{86,5}$ (sep, $^1J(\text{P},^{10}\text{B}) = 69$ Hz).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128,39 MHz, 233 K, Toluol- d_8 , $c \approx 0,15$ mol/L, ppm): $\delta = \mathbf{4,3}$ (d, $^1J(^{11}\text{B},\text{P}) = 206$ Hz).

Koaleszenztemperaturen:

$T_c = 290$ K ($c \approx 0,15$ mol/L); $T_c = 290$ K ($c \approx 0,075$ mol/L)

Aktivierungsparameter:

c	T_c	E_A	A	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔG^\ddagger
[mol/L]	[K]	[kJ/mol]	[10^4]	[kJ/mol]	[J/(mol·K)]	[kJ/mol]
0,15	290	32,8	16742	30,6	-94,7	58,9

Experimenteller Teil

IR-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 3224 (vw, br), 2971 (s), 2940 (m), 2911 (w, br), 2876 (w), 1602 (vw, br), 1465 (w), 1447 (w), 1399 (w), 1372 (s), 1258 (m), 1250 (m, sh), 1232 (m), 1191 (vs), 1125 (w, sh), 1106 (w, sh), 1078 (vs), 1043 (m), 954 (vw), 930 (m), 908 (vs), 852 (m), 800 (s), 760 (w), 735 (s), 714 (s), 689 (m), 598 (w), 571 (w).

Raman-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 2988 (m), 2973 (m), 2957 (m), 2911 (s), 2793 (vw), 2729 (vw), 1470 (w), 1446 (w), 1398 (vw), 1373 (vw), 1244 (vw), 1233 (w), 1149 (vw), 1081 (vw), 1042 (vw), 930 (vw, sh), 921 (w), 852 (vw), 814 (m), 802 (vw, sh), 762 (vw), 738 (w), 721 (vw), 700 (vw), 690 (vw), 572 (m), 529 (w), 509 (vw), 461 (w), 425 (w), 386 (w), 365 (vs), 289 (w), 265 (m), 242 (w), 209 (m), 173 (m), 160 (s), 140 (w), 126 (w), 110 (w), 76 (w).

Elementaranalyse:

	N [%]	C [%]	H [%]
Theoretisch	7,30	31,28	6,30
Experimentell	7,99	31,34	6,19

Massenspektrometrie: 70 °C

Fragment	Summenformel	Masse ber.	m/z exp.	rel. Intensität
$[\text{Si}(\text{N}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2)\text{P}^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}]^+$	$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_2\text{SiPBCl}_2^+$	283	283,0	5,6
$[\text{Si}(\text{N}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2)\text{P}^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_2]^+$	$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_2\text{SiPBCl}_2^+$	282	282,0	8,8
$[\text{Si}(\text{N}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2)\text{P}^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}_2]^+$	$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_2\text{SiPBCl}_2^+$	281	281,0	32,2
$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2)\text{P}]^+$	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{SiP}^+$	231	231,1	6,8
$[^{10}\text{B}^{37}\text{Cl}_3]^+$	BCl_3^+	121	120,9	2,2
$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NH})_2\text{PH}]^+$	$\text{C}_2\text{H}_9\text{N}_2\text{SiP}^+$	120	119,9	2,5
$[^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2]^+$	BCl_3^+	119	118,9	4,4
$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NH})_2\text{P}]^+$	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{SiP}^+$	119	118,9	4,4
$[^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}]^+$	BCl_3^+	118	117,9	1,3
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiN}_2\text{P}]^+$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{SiP}^+$	118	117,9	1,3
$[^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}_3]^+$	BCl_3^+	115	114,9	2,4
$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]^+$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{Si}^+$	58	58,0	100
$[\text{tButyl}]^+$	C_4H_9^+	57	57,0	16,2
$[(\text{CH}_3)\text{Si}]^+$	CH_3Si^+	43	43,0	3,4

Experimenteller Teil

[(CH ₂)Si] ⁺	CH ₂ Si ⁺	42	42,0	10,7
[³⁷ Cl] ⁺	Cl ⁺	37	37,0	1,8
[³⁵ Cl] ⁺	Cl ⁺	35	35,9	38,1

Kristallstrukturanalyse:

Die Strukturlösung und -verfeinerung werden wie in Kapitel 4.2.2 durchgeführt. Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können der Tabelle 4.3 entnommen werden.

Tabelle 4.3: Daten bezüglich der Kristallstrukturbestimmung von **2**.

empirische Formel	C ₁₀ H ₂₄ BCl ₄ N ₂ PSi
Kristallform, -farbe	Plättchen, farblos
Kristallabmessungen	0,9 mm · 0,5 mm · 0,3 mm
Messtemperatur	173 K
Strahlung; Wellenlänge	Mo-K _α ; 0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁
Gitterparameter	$a = 8,6828(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 14,3879(5) \text{ \AA}$ $\beta = 119,188(3)^\circ$ $c = 8,7436(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	953,62(7) Å ³
Z	2
berechnete Dichte	1,337 g/cm ³
Absorptionskorrektur	multi-scan
Absorptionskoeffizient	0,757 mm ⁻¹
T _{min} ; T _{max}	0,611; 0,868
F(000)	400
Messbereich (θ)	2,67° – 29,12°
Indexgrenzen	$-11 \leq h \leq 11$ $-19 \leq k \leq 19$ $-11 \leq l \leq 11$
Anzahl gemessener Reflexe	10733
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	5032 [R _(int) = 0,0355]
Vollständigkeit bis θ = 25,00°	99,5 %
Anzahl der Reflexe / Restriants / Parameter	5032 / 1 / 180
Goodness-of-fit ^[a]	1,073

Experimenteller Teil

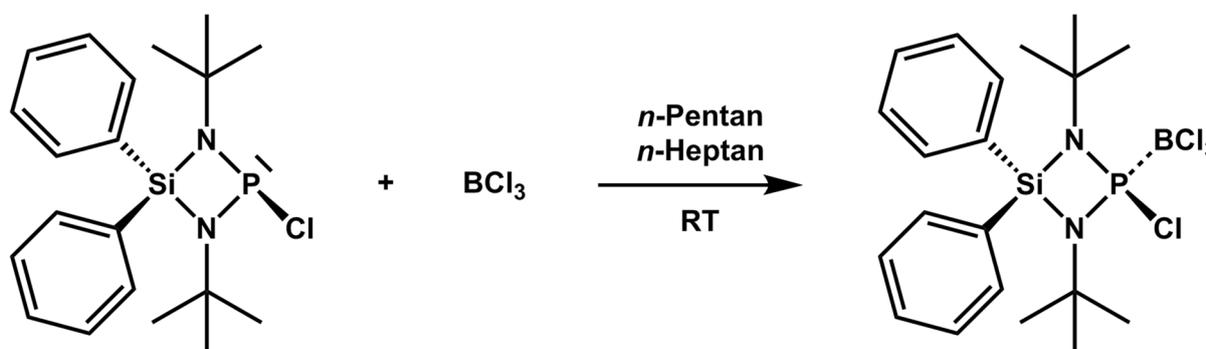
Wichtungsschema a / b	0,0539 / 0,2252
finale R-Werte [$ > 2\sigma(I)$] ^[b, c]	$R_1 = 0,0318$, $wR_2 = 0,0830$
R-Werte (sämtliche Daten) ^[b, c]	$R_1 = 0,0323$, $wR_2 = 0,0837$
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$	$0,397 \text{ e}/\text{\AA}^3 / -0,254 \text{ e}/\text{\AA}^3$
Flack-Parameter $\chi^{[370]}$	0,01(7)

[a] $\text{Goof} = S = \{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m-n)\}^{1/2}$ m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

[b] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$

[c] $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$, $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + (b \cdot P)]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

4.5.3 Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazaphosphasiletidin–Bortrichlorid (1/1) (3)



In einer 50 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Stempel wird blass gelbes, pulveriges 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazaphosphasiletidin (1,066 g, 2,73 mmol, 390,96 g/mol) in *n*-Pentan (14 ml) suspendiert und bei Raumtemperatur unter Rühren mit einer klaren, farblosen Bortrichlorid-Lösung in *n*-Heptan (1,857 g, 2,51 mmol, $c = 1 \text{ mol/L}$, 0,74 g/ml, 117,17 g/mol) mittels einer Spritze versetzt. Die erhaltene Suspension, bestehend aus weißem, flockigem Feststoff und blass gelber Lösung, wird im dynamischen Vakuum (1 mbar, Raumtemperatur) eingengt, und der blass gelbe Rückstand nahezu vollständig in Toluol (30 ml) gelöst. Zur Aufarbeitung wird die blass gelbe toluolische Lösung vom unlöslichen Feststoff abgetrennt und in ein anderes Reaktionsgefäß überführt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen des blass gelben Feststoffes (7×10^{-2} mbar, Raumtemperatur) wird dieser dreimal mit *n*-Pentan (8 ml und $2 \times 6 \text{ ml}$) gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet (1×10^{-3} mbar, Raumtemperatur). Zur weiteren Reinigung wird der blass gelbe Feststoff zunächst im statischen Vakuum (1×10^{-3} mbar, 100°C) sublimiert, wodurch das *tert*-Butylamin–Bortrichlorid-Addukt (1/1)^[254], $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2(\text{BCl}_3)$, in Form von

Experimenteller Teil

farblosen Plättchen erhalten wird, das in Folge einer Zersetzungsreaktion des Produktes entsteht. Reines und farbloses, kristallines 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2λ³,4-diazaphosphetidin-Bortrichlorid (1/1) (**3**), Ph₂Si(N*t*Bu)₂P(BCl₃)Cl, ist erst nach Umkristallisation aus Toluol bei 55 °C und anschließendem Waschen mit *n*-Pentan zugänglich. Hierbei werden Kristalle erhalten, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Summenformel: C₂₀H₂₈N₂SiPBCl₄

Molare Masse: 508,13 g/mol

Ausbeute: 0,810 g (1,59 mmol; 63 % d. Th.)

Reinheit: 99 %

Schmelzpunkt: Zersetzung ab ca. 127 °C

NMR-Spektroskopie:

¹H-NMR (400,17 MHz, 298 K, CD₂Cl₂, c ≈ 0,2 mol/L, ppm):

δ = **1,32** (s, Δv_{1/2} = 3,5 Hz, 18H^a), **7,54 – 7,62** (m, 4H^b), **7,62 – 7,68** (m, 2H^b), **8,00 – 8,26** (s, br, Δv_{1/2} = 19,0 Hz, 4H^b).

¹³C{¹H}-NMR (100,63 MHz, 298 K, CD₂Cl₂, c ≈ 0,2 mol/L,

ppm): δ = **32,3** (d, ³J(C,P) = 4,8 Hz, 6C¹), **56,3** (s, Δv_{1/2} = 6,8 Hz, 2C²), **129,2** (s, Δv_{1/2} = 2,4 Hz, 2C⁶ und 2C¹⁰), **130,5** (s, Δv_{1/2} = 170 Hz, 1C⁴ und 1C⁸), **132,8** (s, Δv_{1/2} = 5,5 Hz, 1C⁵ und 1C⁹), **137,0** (s, Δv_{1/2} = 7,5 Hz, 2C³ und 2C⁷).

¹³C-NMR (100,63 MHz, 298 K, CD₂Cl₂, c ≈ 0,2 mol/L, ppm): δ = **32,3** (qdsep, ¹J(C,H) = 127 Hz,

³J(C,P) = 4,8 Hz, ³J(C,H) = 4,4 Hz, 6C¹), **56,3** (s, Δv_{1/2} = 18,0 Hz, 2C²), **129,2** (dd, ¹J(C,H) = 161 Hz, ³J(C,H) = 7,0 Hz, 2C⁶ und 2C¹⁰), **130,5** (s, v_{1/2} = 190 Hz, 1C⁴ und 1C⁸), **132,8** (dt, ¹J(C,H) = 161 Hz, ³J(C,H) = 7,0 Hz, 1C⁵ und 1C⁹), **137,0** (dm, ¹J(C,H) = 161 Hz, 2C³ und 2C⁷).

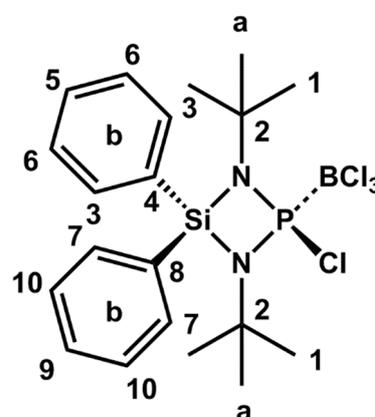
³¹P{¹H}-NMR (161,99 MHz, 298 K, CD₂Cl₂, c ≈ 0,2 mol/L, ppm): δ = **91,9** (s, Δv_{1/2} = 894 Hz).

³¹P-NMR (161,99 MHz, 298 K, CD₂Cl₂, c ≈ 0,2 mol/L, ppm): δ = **91,9** (s, Δv_{1/2} = 894 Hz).

¹¹B{¹H}-NMR (128,39 MHz, 298 K, CD₂Cl₂, c ≈ 0,2 mol/L, ppm): δ = **4,4** (s, Δv_{1/2} = 100 Hz).

²⁹Si{¹H}-NMR (79,50 MHz, 298 K, CD₂Cl₂, c ≈ 0,2 mol/L, ppm): δ = **-2,1** (d, ²J(Si,P) = 11,7 Hz).

¹H-NMR (400,17 MHz, 298 K, Toluol-d₈, c ≈ 0,2 mol/L, ppm): δ = **1,27** (s, Δv_{1/2} = 3,5 Hz, 18H^a), **7,16 - 7,28** (m, 6H^b), **7,97** (s, br, Δv_{1/2} = 63 Hz, 2H^b), **8,14** (s, br, Δv_{1/2} = 63 Hz, 2H^b).



Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,63 MHz, 298 K, Toluol- d_8 , $c \approx 0,2$ mol/L, ppm): $\delta = 31,9$ (d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 4,6$ Hz, 6C^1), **56,1** (s, $\Delta\nu_{1/2} = 2,1$ Hz, 2C^2), **128,8** (s, 2C^6 und 2C^{10}), **131,5** (s, $\Delta\nu_{1/2} = 41$ Hz, 1C^4 und 1C^8), **132,5** (s, $\Delta\nu_{1/2} = 21$ Hz, 1C^5 und 1C^9), **136,6** (s, $\Delta\nu_{1/2} = 35$ Hz, 2C^3 und 2C^7).

^{13}C -NMR (100,63 MHz, 298 K, Toluol- d_8 , $c \approx 0,2$ mol/L, ppm): $\delta = 31,9$ (qdsep, $^1J(\text{C},\text{H}) = 127$ Hz, $^3J(\text{C},\text{P}) = 4,6$ Hz, $^3J(\text{C},\text{H}) = 4,4$ Hz, 6C^1), **56,1** (dec, $^2J(\text{C},\text{H}) = 4,4$ Hz, 2C^2), **128,8** (dm, $^1J(\text{C},\text{H}) = 160$ Hz, 2C^6 und 2C^{10}), **131,5** (* 1 , 1C^4 und 1C^8), **132,5** (d, $^1J(\text{C},\text{H}) = 161$ Hz, 1C^5 und 1C^9), **136,6** (d, $^1J(\text{C},\text{H}) = 161$ Hz, 2C^3 und 2C^7).

* 1 Signal liegt vermutlich unter dem Teilsignal des Dubletts bei 132,5 ppm. Die chemische Verschiebung bei 131,5 ppm wird auf Grundlage des im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums erhaltenen Signals angegeben.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161,99 MHz, 298 K, Toluol- d_8 , $c \approx 0,2$ mol/L, ppm): $\delta = 95,5$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 255$ Hz).

^{31}P -NMR (161,99 MHz, 298 K, Toluol- d_8 , $c \approx 0,2$ mol/L, ppm): $\delta = 95,5$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 282$ Hz).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128,39 MHz, 298 K, Toluol- d_8 , $c \approx 0,2$ mol/L, ppm): $\delta = 5,3$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 42$ Hz).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79,50 MHz, 298 K, Toluol- d_8 , $c \approx 0,2$ mol/L, ppm): $\delta = -2,8$ (d, $^2J(\text{Si},\text{P}) = 12,4$ Hz).

^{29}Si -NMR (79,50 MHz, 298 K, Toluol- d_8 , $c \approx 0,2$ mol/L, ppm): $\delta = -2,8$ (m).

^1H -NMR (400,17 MHz, 233 K, Toluol- d_8 , $c \approx 0,2$ mol/L, ppm): $\delta = 1,25$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 4,6$ Hz, 18H^a), **7,12 – 7,23** (m, 6H^b), **7,85** (s, br, $\Delta\nu_{1/2} = 39$ Hz, 2H^b), **8,13 – 8,21** (m, 2H^b).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,63 MHz, 233 K, Toluol- d_8 , $c \approx 0,2$ mol/L, ppm): $\delta = 31,6$ (d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 4,6$ Hz, 6C^1), **55,9** (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 0,6$ Hz, 2C^2), **128,6** (s, $\nu_{1/2} = 1$ Hz, 2C^6 oder 2C^{10}), **128,8** (s, 2C^6 oder 2C^{10}), **131,02** * 2 (s, 1C^4 oder 1C^8), **131,05** * 2 (s, 1C^4 oder 1C^8), **132,2** (s, $\Delta\nu_{1/2} = 2$ Hz, 1C^5 oder 1C^9), **132,6** (s, $\Delta\nu_{1/2} = 2$ Hz, 1C^5 oder 1C^9), **136,1** (s, $\Delta\nu_{1/2} = 5$ Hz, 2C^3 oder 2C^7), **136,6** (s, $\Delta\nu_{1/2} = 2$ Hz, 2C^3 oder 2C^7).

* 2 Die chemische Verschiebung wird hier mit zwei Nachkommastellen angegeben, da sich diese beiden Signale nur in der zweiten Nachkommastelle unterscheiden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161,99 MHz, 233 K, Toluol- d_8 , $c \approx 0,2$ mol/L, ppm): $\delta = 92,8$ (q, $^1J(\text{P},^{11}\text{B}) = 200$ Hz), **92,8** (sep, $^1J(\text{P},^{10}\text{B}) = 67$ Hz).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128,39 MHz, 233 K, Toluol- d_8 , $c \approx 0,2$ mol/L, ppm): $\delta = 4,9$ (d, $^1J(^{11}\text{B}, \text{P}) = 200$ Hz).

Experimenteller Teil

Koaleszenztemperaturen:

$T_c = 301 \text{ K}$ ($c \approx 0,2 \text{ mol/L}$); $T_c = 301 \text{ K}$ ($c \approx 0,12 \text{ mol/L}$)

Aktivierungsparameter:

c	T_c	E_A	A	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔG^\ddagger
[mol/L]	[K]	[kJ/mol]	[10^7]	[kJ/mol]	[J/(mol·K)]	[kJ/mol]
0,2	301	52,7	37231	50,3	-31,5	59,6

IR-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 3225 (vw, br), 3074 (vw), 3054 (w), 2970 (m), 2934 (w), 2909 (w), 2873 (w), 1589 (w), 1466 (w), 1430 (m), 1397 (m), 1371 (m), 1244 (m), 1233 (m), 1187 (s), 1116 (s), 1105 (m), 1072 (vs), 1064 (vs), 1044 (m), 997 (w), 928 (w), 903 (vs), 831 (w), 816 (w), 770 (w), 740 (s), 715 (vs), 695 (vs), 684 (s), 626 (w), 604 (m).

Raman-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 3176 (vw), 3138 (vw), 3058 (m), 2977 (w), 2938 (w), 2910 (w), 2790 (vw), 2727 (vw), 1590 (m), 1570 (w), 1464 (w), 1445 (vw), 1373 (vw), 1233 (vw), 1195 (vw), 1159 (vw), 1143 (vw), 1106 (vw), 1074 (vw), 1030 (m), 1001 (s), 923 (vw), 906 (vw), 816 (w), 728 (vw, br), 686 (vw), 628 (w), 617 (w), 538 (w), 526 (w), 472 (w), 440 (vw), 385 (w), 378 (w), 343 (m), 282 (w), 263 (w), 240 (w), 220 (w), 199 (w), 186 (m), 164 (m), 132 (m), 104 (m), 80 (vs).

Elementaranalyse:

	N [%]	C [%]	H [%]
Theoretisch	5,51	47,28	5,55
Experimentell	5,86	47,23	5,68

Massenspektrometrie: 70 °C

Fragment	Summenformel	Masse ber.	m/z exp.	rel. Intensität
$[\text{M}-^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_3]^+$	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{SiPBCl}_4^+$	392	392,2	4,3
$[\text{M}-^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}]^+$	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{SiPCL}^+$	390	390,1	11,7
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiN}_2(\text{C}_7\text{H}_{15})\text{P}^{37}\text{Cl}]^+$	$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{SiPCL}^+$	377	377,1	38,1
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiN}_2(\text{C}_7\text{H}_{15})\text{P}^{35}\text{Cl}]^+$	$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{SiPCL}^+$	375	375,1	100
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiN}_2(\text{C}_8\text{H}_{18})\text{P}]^+$	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{SiP}^+$	355	355,2	40,7

Experimenteller Teil

$[(C_6H_5)_2Si(NH)_2P]^+$	$C_{12}H_{12}N_2SiP^+$	243	243,0	31,6
$[(C_6H_5)_2SiN(C(CH_3)_2)]^+$	$C_{15}H_{16}NSi^+$	238	238,1	28,1
$[(C_6H_5)_2SiNH_2]^+$	$C_{12}H_{12}NSi^+$	198	198,0	18,8
$[(C_6H_5)_2SiNH]^+$	$C_{12}H_{11}NSi^+$	197	197,0	35,0
$[NH(C_4H_9)P^{37}Cl]^+$	$C_4H_{10}NPCl^+$	140	139,9	2,7
$[NH(C_4H_9)P^{35}Cl]^+$	$C_4H_{10}NPCl^+$	138	137,9	3,1
$[^{10}B^{35}Cl^{37}Cl_2]^+$	BCl_3^+	119	118,9	4,0
$[(C_6H_5)SiN]^+$	$C_6H_5NSi^+$	119	118,9	4,0
$[^{11}B^{35}Cl_2^{37}Cl]^+$	BCl_3^+	118	117,8	19,0
$[^{10}B^{35}Cl_3]^+$	BCl_3^+	115	114,8	5,3
$[(C_6H_5)Si]^+$	$C_6H_5Si^+$	105	104,9	6,4
$[t\text{Butyl}]^+$	$C_4H_9^+$	57	57,0	17,6
$[^{35}Cl]^+$	Cl^+	35	35,5	3,6

Kristallstrukturanalyse:

Die Strukturlösung und -verfeinerung werden zunächst wie in Kapitel 4.2.2 durchgeführt. Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können der Tabelle 4.4 entnommen werden. Nach Einführung der Zwillingsmatrix (-100 0-10 00-1) werden alle Atome anisotrop verfeinert. Für die beiden Zwillingsindividuen ergibt sich hierbei ein Verhältnis von etwa 83:17. Mit dem „SADI“ restraint werden alle Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände innerhalb der aromatischen Ringe (C9 bis C14 und C15 bis C20) behandelt und hierbei alle 1,2-Abstände einander angeglichen. Der „RIGU“ restraint wird auf die Atome B1, Cl2, Cl3 und Cl4 (BCl₃-Fragment) sowie auf die Atome C5 bis C8 (*tert*-Butylgruppe) angewendet, um Form und Lage ihrer Schwingungsellipsoide physikalisch sinnvoll beschreiben zu können. Durch Einwirken des „ISOR“ restraints auf das Phosphoratom P1 werden die anisotropen Auslenkungsparameter einem isotropen Verhalten angenähert.

Tabelle 4.4: Daten bezüglich der Kristallstrukturbestimmung von **3**.

empirische Formel	$C_{20}H_{28}N_2SiPBCl_4$
Kristallform, -farbe	Plättchen, farblos
Kristallabmessungen	0,4 mm · 0,35 mm · 0,15 mm
Messtemperatur	173 K
Strahlung; Wellenlänge	Mo-K α ; 0,71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pna2_1$

Experimenteller Teil

Gitterparameter	$a = 15,9746(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14,9753(5) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 10,5465(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	2522,98(15) \AA^3	
Z	4	
berechnete Dichte	1,338 g/cm ³	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
Absorptionskoeffizient	0,591	
$T_{\min}; T_{\max}$	0,7353; 0,8148	
F(000)	1056	
Messbereich (θ)	1,86° – 24,99°	
Indexgrenzen	-18 ≤ h ≤ 18	
	-17 ≤ k ≤ 17	
	-12 ≤ l ≤ 12	
Anzahl gemessener Reflexe	19309	
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	4440 [$R_{\text{(int)}} = 0,1118$]	
Vollständigkeit bis $\theta = 25,00^\circ$	100,0 %	
Anzahl der Reflexe / Restraints / Parameter	4440 / 73 / 270	
Goodness-of-fit ^[a]	1,192	
Wichtungsschema a / b	0,0849 / 16,1302	
finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] ^[b, c]	$R_1 = 0,1044, wR_2 = 0,2435$	
R-Werte (sämtliche Daten) ^[b, c]	$R_1 = 0,1137, wR_2 = 0,2506$	
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$	1,748 e/ \AA^3 / -0,718 e/ \AA^3	
Flack-Parameter $\chi^{[370]}$	0,2(3)	

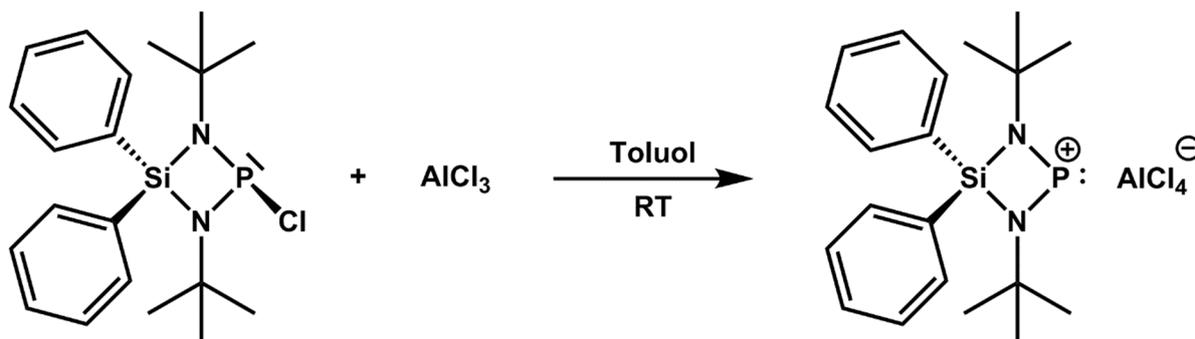
[a] $\text{GooF} = S = \{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)\}^{1/2}$ m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

[b] $R_1 = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|$

[c] $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$, $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + (b \cdot P)]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

Experimenteller Teil

4.5.4 Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-4,4-diphenyl-1,3,2λ²,4-diazaphosphasiletidinium-tetrachloridoaluminat (4)



In eine 30 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Stempel wird weißes, sublimiertes Aluminiumchlorid (0,385 g, 2,89 mmol, 133,34 g/mol) und in eine weitere 50 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Stempel blass gelbes, pulvriges 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2λ³,4-diazaphosphasiletidin (1,143 g, 2,92 mmol, 390,96 g/mol) eingewogen. Die Feststoffe werden jeweils mit 5 ml Toluol versetzt, wobei das Aluminiumchlorid in Toluol suspendiert und das 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2λ³,4-diazaphosphasiletidin gelöst vorliegt. Mithilfe eines PTFE-Schlauches wird die klare, gelbe Lösung unter Rühren zu der Suspension gegeben. Es entsteht sofort eine intensiv orange Emulsion. Nach Beenden des Rührens ist ein Zweiphasensystem zu beobachten, das sich aus einer blass gelben, oberen Phase und einer orangen, öligen, unteren Phase zusammensetzt. Nach drei Stunden Rühren bei Raumtemperatur liegt im Reaktionsgefäß nun eine Suspension vor, die aus einer blass orangen Lösung und einem orangen Feststoff besteht. Die blass orange Lösung wird vom orangen Feststoff abgetrennt und der Feststoff mehrfach mit Toluol gewaschen (1 x 10 ml, 4 x 5 ml). Nach Trocknen im Hochvakuum (1 x 10^{−3} mbar, 70 °C – 75 °C) wird 1,3-Di-*tert*-butyl-4,4-diphenyl-1,3,2λ²,4-diazaphosphasiletidinium-tetrachloridoaluminat (4), [Ph₂Si(N*t*Bu)₂P][AlCl₄], als weißes bis blass gelbes Pulver isoliert. Eine Umkristallisation aus Dichlormethan liefert farblose, plättchenförmige Kristalle.

Summenformel: C₂₀H₂₈N₂SiPAICl₄

Molare Masse: 524,30 g/mol

Ausbeute: 0,596 g (1,14 mmol; 39 % d. Th.)

Reinheit: 99 %

Schmelzpunkt: Zersetzung ab ca. 130 °C

Experimenteller Teil

Massenspektrometrie: 110 °C

Fragment	Summenformel	Masse ber.	m/z exp.	rel. Intensität
$[(C_6H_5)_2SiN_2(C_7H_{15})P^{35}Cl]^+$	$C_{19}H_{25}N_2SiP^{35}Cl^+$	375	375,1	100
$[M-Al^{35}Cl_4]^+$	$C_{20}H_{28}N_2SiP^+$	355	355,2	40,8
$[(C_6H_5)_2SiNH(C_4H_9)]^+$	$C_{16}H_{20}NSi^+$	254	254,0	18,9
$[(C_6H_5)_2SiN(C_4H_9)]^+$	$C_{16}H_{19}NSi^+$	253	253,0	6,2
$[(C_6H_5)_2Si(NH)_2P]^+$	$C_{12}H_{12}N_2SiP^+$	243	243,0	33,6
$[(C_6H_5)_2SiN(C(CH_3)_2)]^+$	$C_{15}H_{16}NSi^+$	238	238,1	30,1
$[Si(N(C_4H_9))_2P]^+$	$C_8H_{18}N_2SiP^+$	201	200,9	4,6
$[(C_6H_5)_2SiNH_2]^+$	$C_{12}H_{12}NSi^+$	198	198,0	23,4
$[(C_6H_5)_2SiNH]^+$	$C_{12}H_{11}NSi^+$	197	197,0	40,1
$[(C_6H_5)_2SiN]^+$	$C_{12}H_{10}NSi^+$	196	196,0	8,2
$[(C_6H_5)_2Si]^+$	$C_{12}H_{10}Si^+$	182	181,9	4,3
$[SiN_2(C_4H_9)(C_3H_6)]^+$	$C_7H_{15}N_2Si^+$	155	155,0	18,9
$[(C_6H_5)Si]^+$	$C_6H_5Si^+$	105	104,9	9,2
$[C_6H_5]^+$	$C_6H_5^+$	77	77,0	16,8
$[C_4H_9]^+$	$C_4H_9^+$	57	57,0	28,4

Kristallstrukturanalyse:

Die Strukturlösung und -verfeinerung werden zunächst wie in Kapitel 4.2.2 durchgeführt. Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können der Tabelle 4.5 entnommen werden. Eine von zwei *tert*-Butylgruppen (C5 bis C8) weist im Festkörper eine Lagefehlordnung auf. Aus diesem Grunde werden die Positionen der Methylkohlenstoffatome an C5, d.h. C6 bis C8, mit je zwei Splitlagen (58 %: 42 %) beschrieben. Des Weiteren werden die Abstände von C5 zu den Methylkohlenstoffatomen C6 bis C8 mit einem „DFIX“ restraint behandelt und somit physikalisch und chemisch sinnvollen Koordinaten angenähert, und zusätzlich die Atome C5 bis C8 mit einem „RIGU“ restraint verfeinert, um die Form und Lage der Schwingungsellipsoide physikalisch sinnvoll beschreiben zu können. Das in der asymmetrischen Einheit enthaltene Solvensmolekül (Dichlormethan) zeigt ebenfalls eine Lagefehlordnung auf. Die Positionen der Atome C21, Cl5 und Cl6 lassen sich hier mit je zwei Splitlagen (75 %: 25 %) beschreiben. Unter Anwendung von „DFIX“ restraints für die Kohlenstoff-Chlor-Abstände sowie von „ISOR“ restraints für die Atome C21, Cl5 und Cl6, wodurch ihre anisotropen Auslenkungsparameter einem isotropen Verhalten angenähert werden, werden diese Splitlagen verfeinert.

Experimenteller Teil

Tabelle 4.5: Daten bezüglich der Kristallstrukturbestimmung von **4**.

empirische Formel	$C_{21}H_{30}AlCl_6N_2PSi$
Kristallform, -farbe	Plättchen, farblos
Kristallabmessungen	0,60 mm · 0,27 mm · 0,03 mm
Messtemperatur	173 K
Strahlung; Wellenlänge	Mo-K α ; 0,71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 9,4300(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 97,169(5)^\circ$ $b = 10,9568(7) \text{ \AA}$ $\beta = 101,678(4)^\circ$ $c = 15,2916(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 96,500(5)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	1519,50(15) Å ³
Z	2
berechnete Dichte	1,332 g/cm ³
Absorptionskorrektur	multi-scan
Absorptionskoeffizient	0,700 mm ⁻¹
T _{min} ; T _{max}	0,6810; 0,8889
F(000)	628
Messbereich (θ)	1,89° – 25,00°
Indexgrenzen	-10 ≤ h ≤ 11 -13 ≤ k ≤ 13 -18 ≤ l ≤ 17
Anzahl gemessener Reflexe	11746
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	5338 [R _(int) = 0,1034]
Vollständigkeit bis $\theta = 25,00^\circ$	99,9 %
Anzahl der Reflexe / Restraints / Parameter	5338 / 84 / 354
Goodness-of-fit ^[a]	1,181
Wichtungsschema a / b	0,0577 / 3,4215
finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] ^[b, c]	R ₁ = 0,0781, wR ₂ = 0,1702
R-Werte (sämtliche Daten) ^[b, c]	R ₁ = 0,1047, wR ₂ = 0,1858
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$	0,500 e/Å ³ / -0379 e/Å ³

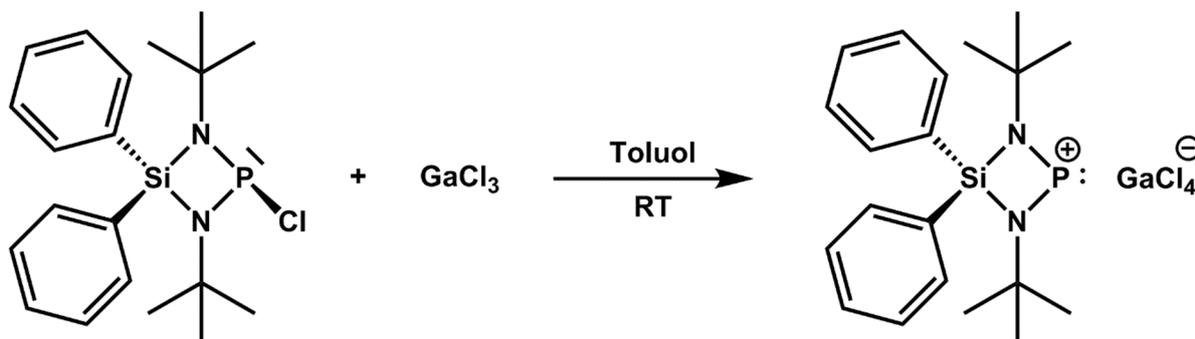
[a] GooF = $S = \{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)\}^{1/2}$ m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

[b] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$

[c] $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$, $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + (b \cdot P)]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

Experimenteller Teil

4.5.5 Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-4,4-diphenyl-1,3,2λ²,4-diazaphosphasiletidinium-tetrachloridogallat (5)



In eine 10 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Stempel wird kristallines, farbloses Galliumchlorid (0,456 g, 2,59 mmol, 176,08 g/mol) und in eine 50 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Stempel blass gelbes, pulveriges 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2λ³,4-diazaphosphasiletidin (1,080 g, 2,76 mmol, 390,96 g/mol) eingewogen. Das Galliumchlorid wird in 2 ml Toluol und das Chlorphosphan in 4 ml Toluol gelöst. Mithilfe eines PTFE-Schlauches wird die klare, gelbe Chlorphosphan-haltige Lösung unter Rühren zu der blass gelben Galliumchlorid-haltigen Lösung gegeben. Es bilden sich sofort zwei Phasen, wobei die obere blass gelb, und die untere Phase gelb gefärbt ist. Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur fällt langsam ein gelber Feststoff aus. Die erhaltene Suspension wird noch eine weitere Stunde gerührt, anschließend die blass gelbe Lösung vom gelben Feststoff abgetrennt und dieser dreimal mit Toluol gewaschen (1 x 5 ml, 2 x 7 ml). Nach Trocknen im Hochvakuum (1 x 10⁻³ mbar, 50 °C) wird 1,3-Di-*tert*-butyl-4,4-diphenyl-1,3,2λ²,4-diazaphosphasiletidinium-tetrachloridogallat (5), [Ph₂Si(N*t*Bu)₂P][GaCl₄], als weißes Pulver isoliert. Eine Umkristallisation aus Dichlormethan liefert farblose, stäbchenförmige Kristalle.

Summenformel: C₂₀H₂₈N₂SiPGaCl₄

Molare Masse: 567,04 g/mol

Ausbeute: 1,053 g (1,86 mmol; 72 % d. Th.)

Reinheit: 99 %

Schmelzpunkt: Zersetzung ab ca. 150 °C

NMR-Spektroskopie:

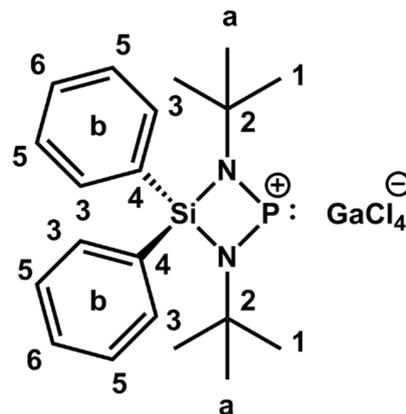
¹H-NMR (400,17 MHz, 298 K, CD₂Cl₂, ppm):

δ = **1,36** (s, Δ*v*_{1/2} = 2,8 Hz, 18H^a), **7,65 – 7,71** (m, 4H^b), **7,74 – 7,80** (m, 2H^b), **7,96 – 8,01** (m, 4H^b).

Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,63 MHz, 298 K, CD_2Cl_2 , ppm):
 $\delta = 32,5$ (d, $^3J(\text{C,P}) = 6,4$ Hz, 6C^1), $59,1$ (d, $^2J(\text{C,P}) = 5,0$ Hz, 2C^2), $124,4$ (d, $^3J(\text{C,P}) = 1,4$ Hz, 2C^4), $130,2$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 0,6$ Hz, 4C^3), $134,7$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 0,6$ Hz, 2C^6), $136,4$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 0,5$ Hz, 4C^5).

^{13}C -NMR (100,63 MHz, 298 K, CD_2Cl_2 , ppm): $\delta = 32,5$ (qdsep, $^1J(\text{C,H}) = 127$ Hz, $^3J(\text{C,P}) = 6,4$ Hz, $^3J(\text{C,H}) = 4,2$ Hz, 6C^1), $59,1$ (ddec, $^2J(\text{C,P}) = 5,0$ Hz, $^2J(\text{C,H}) = 4,0$ Hz, 2C^2), $124,4$ (m, 2C^4), $130,2$ (ddm, $^1J(\text{C,H}) = 163$ Hz, $^3J(\text{C,H}) = 7,2$ Hz, 4C^3), $134,7$ (dtm, $^1J(\text{C,H}) = 162$ Hz, $^3J(\text{C,H}) = 7,3$ Hz, 2C^6), $136,4$ (dm, $^1J(\text{C,H}) = 160$ Hz, 4C^5).



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161,99 MHz, 298 K, CD_2Cl_2 , ppm): $\delta = 382,0$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 19$ Hz).

^{31}P -NMR (161,99 MHz, 298 K, CD_2Cl_2 , ppm): $\delta = 382,0$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 18$ Hz).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79,50 MHz, 298 K, CD_2Cl_2 , ppm): $\delta = 12,8$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 8$ Hz).

Raman-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 3176 (vw), 3138 (vw), 3055 (m), 2981 (m), 2939 (w), 2905 (m), 2843 (vw), 2794 (vw), 2731 (vw), 1590 (m), 1570 (w), 1463 (w), 1436 (w), 1248 (vw), 1230 (w), 1192 (w), 1162 (w), 1142 (w), 1110 (vw), 1072 (vw), 1028 (m), 999 (s), 933 (w, sh), 916 (w), 814 (w), 622 (w), 602 (m), 522 (vw), 455 (vw), 432 (vw), 382 (w), 361 (w), 343 (w), 257 (w), 239 (m), 196 (w), 164 (m), 154 (m), 120 (s), 101 (vs), 76 (s).

Elementaranalyse:

	N [%]	C [%]	H [%]
Theoretisch	4,94	42,36	4,98
Experimentell	5,68	42,40	4,85

Massenspektrometrie: 110 °C

Fragment	Summenformel	Masse ber.	m/z exp.	rel. Intensität
$[\text{M}-^{71}\text{Ga } ^{35}\text{Cl}_4]^+$	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{SiP}^+$	355	355,2	18,2
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiN}_2(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{C}_3\text{H}_6)\text{P}]^+$	$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{SiP}^+$	340	340,1	3,7
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{NH})_2\text{PH}]^+$	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{SiP}^+$	244	244,0	19,7

Experimenteller Teil

$[(C_6H_5)_2Si(NH)_2P]^+$	$C_{12}H_{12}N_2SiP^+$	243	243,0	16,4
$[(C_6H_5)_2SiN(C(CH_3)_2)]^+$	$C_{15}H_{16}NSi^+$	238	238,1	17,4
$[(C_6H_5)_2SiNH_2]^+$	$C_{12}H_{12}NSi^+$	198	198,0	14,2
$[(C_6H_5)_2SiNH]^+$	$C_{12}H_{11}NSi^+$	197	197,0	29,0
$[(C_6H_5)_2SiN]^+$	$C_{12}H_{10}NSi^+$	196	196,0	5,5
$[^{71}Ga^{37}Cl_3]^+$	$GaCl_3^+$	182	181,9	3,6
$[^{71}Ga^{35}Cl^{37}Cl_2]^+$	$GaCl_3^+$	180	180,0	7,2
$[^{69}Ga^{37}Cl_3]^+$				
$[^{71}Ga^{35}Cl_2^{37}Cl]^+$	$GaCl_3^+$	178	178,0	8,7
$[^{69}Ga^{35}Cl^{37}Cl_2]^+$				
$[(C_6H_5)SiNH(C_4H_9)]^+$	$C_{10}H_{15}NSi^+$	177	177,0	70,2
$[(C_6H_5)Si]^+$	$C_6H_5Si^+$	105	104,9	6,0
$[C_6H_5]^+$	$C_6H_5^+$	77	77,0	3,8
$[C_4H_9]^+$	$C_4H_9^+$	57	57,0	28,4

Kristallstrukturanalyse:

Die Strukturlösung und -verfeinerung werden zunächst wie in Kapitel 4.2.2 durchgeführt. Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können der Tabelle 4.6 entnommen werden. Eine von zwei *tert*-Butylgruppen (C5 bis C8) weist im Festkörper eine Lagefehlordnung auf. Aus diesem Grunde werden die Positionen der Methylkohlenstoffatome an C5, d.h. C6 bis C8, mit je zwei Splitlagen (49 %: 51 %) beschrieben. Des Weiteren werden die Abstände von C5 zu den Methylkohlenstoffatomen C6 bis C8 mit einem „DFIX“ restraint behandelt und somit physikalisch und chemisch sinnvollen Koordinaten angenähert, und zusätzlich die Atome C5 bis C8 mit einem „RIGU“ restraint verfeinert, um die Form und Lage der Schwingungsellipsoide physikalisch sinnvoll beschreiben zu können. Das in der asymmetrischen Einheit enthaltene Solvensmolekül (Dichlormethan) zeigt ebenfalls eine Lagefehlordnung auf. Die Positionen der Atome C21, Cl5 und Cl6 lassen sich hier mit je zwei Splitlagen (71 %: 29 %) beschreiben. Unter Anwendung von „DFIX“ restraints für die Kohlenstoff-Chlor-Abstände sowie von „ISOR“ restraints für die Atome C21, Cl5 und Cl6, wodurch ihre anisotropen Auslenkungsparameter einem isotropen Verhalten angenähert werden, werden diese Splitlagen verfeinert.

Experimenteller Teil

Tabelle 4.6: Daten bezüglich der Kristallstrukturbestimmung von **5**.

empirische Formel	C ₂₁ H ₃₀ GaCl ₆ N ₂ PSi
Kristallform, -farbe	Stäbchen, farblos
Kristallabmessungen	0,57 mm · 0,16 mm · 0,13 mm
Messtemperatur	173 K
Strahlung; Wellenlänge	Mo-K _α ; 0,71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 9,4243(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 97,517(3)^\circ$ $b = 10,9617(4) \text{ \AA}$ $\beta = 101,534(3)^\circ$ $c = 15,2734(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 96,554(3)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	1516,62(10) Å ³
Z	2
berechnete Dichte	1,428 g/cm ³
Absorptionskorrektur	multi-scan
Absorptionskoeffizient	1,541 mm ⁻¹
T _{min} ; T _{max}	0,5284; 0,6633
F(000)	664
Messbereich (θ)	2,16° – 25,00°
Indexgrenzen	$-11 \leq h \leq 10$ $-13 \leq k \leq 13$ $-18 \leq l \leq 18$
Anzahl gemessener Reflexe	13170
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	5313 [R _(int) = 0,0462]
Vollständigkeit bis θ = 25,00°	99,8 %
Anzahl der Reflexe / Restraints / Parameter	5313 / 84 / 354
Goodness-of-fit ^[a]	1,102
Wichtungsschema a / b	0,0467 / 1,5823
finale R-Werte [I > 2σ(I)] ^[b, c]	R ₁ = 0,0413, wR ₂ = 0,1006
R-Werte (sämtliche Daten) ^[b, c]	R ₁ = 0,0467, wR ₂ = 0,1043
Δρ _{max} / Δρ _{min}	0,518 e/Å ³ / -0,493 e/Å ³

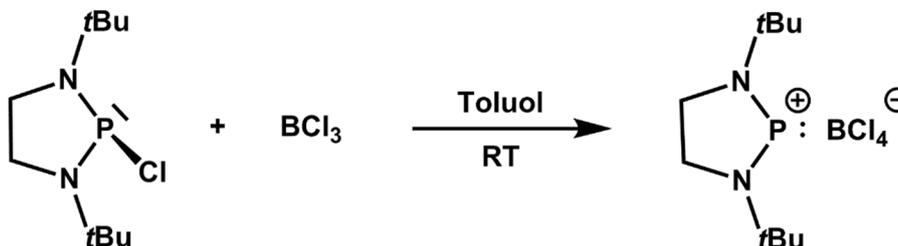
[a] GooF = $S = \{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)\}^{1/2}$ m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

[b] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$

[c] $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$, $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + (b \cdot P)]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

Experimenteller Teil

4.5.6 Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3,2λ²-diazaphospholidinium-tetrachloridoborat (6)



Es wird in eine 10 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Stempel blass gelbes 2-Chlor-1,3-di-*tert*-butyl-1,3,2-diazaphospholidin (0,718 g, 3,03 mmol, 236,72 g/mol) eingewogen und in Toluol (5 ml) gelöst. Zu dieser blass gelben Lösung wird eine farblose Bortrichlorid-Lösung in *n*-Heptan (2,451 g, 3,31 mmol, $c = 1 \text{ mol/L}$, 0,74 g/ml, 117,17 g/mol) tropfenweise zugegeben. Im Rahmen einer schwach exothermen Reaktion entsteht bereits nach den ersten Tropfen ein gräulicher Feststoff. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die erhaltene Suspension aus blass gelber Lösung und gräulichem Feststoff 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, die überstehende blass gelbe Lösung abgenommen und der Rückstand dreimal mit jeweils 7 ml *n*-Pentan gewaschen. Nach Entfernen flüchtiger Bestandteile unter vermindertem Druck und Trocknen des Rückstandes ($1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$, 50 °C) lässt sich 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3,2λ²-diazaphospholidinium-tetrachloridoborat (**6**), $[(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}][\text{BCl}_4]$ als weißes Pulver isolieren.

Summenformel: C₁₀H₂₂N₂PBCl₄

Molare Masse: 353,89 g/mol

Ausbeute: 1,071 g (3,00 mmol; 99 % d. Th.)

Reinheit: 99 %

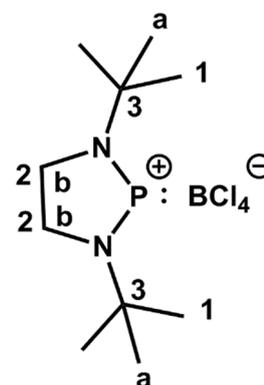
Schmelzpunkt: Zersetzung ab ca. 194 °C

NMR-Spektroskopie:

¹H-NMR (400,17 MHz, 298 K, CD₂Cl₂, ppm): δ = **1,55** (d, ⁴J(H,P) = 1,8 Hz, 18H^a), **4,07** (d, ³J(H,P) = 4,5 Hz, 4H^b).

¹³C{¹H}-NMR (100,63 MHz, 298 K, CD₂Cl₂, ppm): δ = **29,9** (d, ³J(C,P) = 9,6 Hz, 6C¹), **49,9** (d, ²J(C,P) = 8,3 Hz, 2C²), **59,4** (d, ²J(C,P) = 10,0 Hz, 2C³).

¹³C-NMR (100,63 MHz, 298 K, CD₂Cl₂, ppm): δ = **29,9** (qm, ¹J(C,H) = 128 Hz, 6C¹), **49,9** (tm, ¹J(C,H) = 148 Hz, 2C²), **59,4** (s, Δv_{1/2} = 22 Hz, 2C³).



Experimenteller Teil

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161,99 MHz, 298 K, CD_2Cl_2 , ppm): $\delta = 272,2$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 37$ Hz).

^{31}P -NMR (161,99 MHz, 298 K, CD_2Cl_2 , ppm): $\delta = 272,3$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 40$ Hz).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128,39 MHz, 298 K, CD_2Cl_2 , ppm): $\delta = 6,9$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 1,9$ Hz).

Raman-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 2984 (s), 2942 (m), 2912 (m), 2868 (w), 2797 (vw), 2730 (vw), 1473 (m), 1445 (w), 1403 (vw), 1387 (w), 1368 (vw), 1351 (w), 1277 (w), 1259 (w), 1223 (m), 1155 (vw), 1119 (m), 1080 (vw), 1035 (m), 994 (vw), 926 (w), 813 (m), 684 (vs), 523 (vw), 458 (w), 449 (w), 405 (m), 375 (w), 338 (w), 274 (m), 262 (m), 193 (m), 165 (w), 115 (m), 75 (m).

Elementaranalyse:

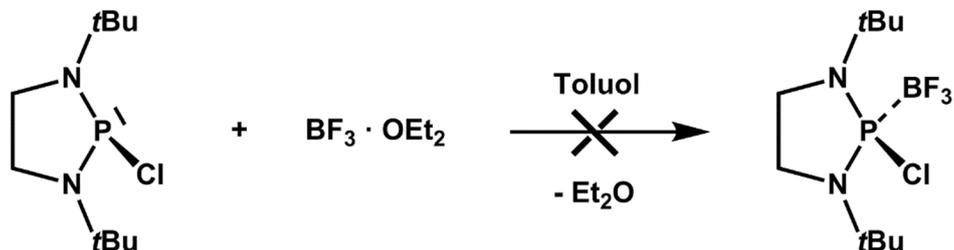
	N [%]	C [%]	H [%]
Theoretisch	7,92	33,94	6,27
Experimentell	8,52	34,28	6,20

Massenspektrometrie: 120 °C

Fragment	Summenformel	Masse ber.	m/z exp.	rel. Intensität
$[\text{M}-^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_4]^+$	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{P}^+$	201	201,1	100,0
$[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{NHN}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{P}]^+$	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{P}$	145	145,0	35,0
$[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{N}_2(\text{C}_3\text{H}_6)\text{P}]^+$	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{P}^+$	129	129,0	56,6
$[(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{NH})_2\text{P}]^+$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{P}^+$	89	89,0	79,4
$[\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}]^+$	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}^+$	72	72,0	5,5
$[\text{C}_4\text{H}_9\text{N}]^+$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}^+$	71	71,0	3,5
$[(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{NH})_2]^+$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$	58	58,0	10,2
$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$	C_4H_9^+	57	57,0	19,4

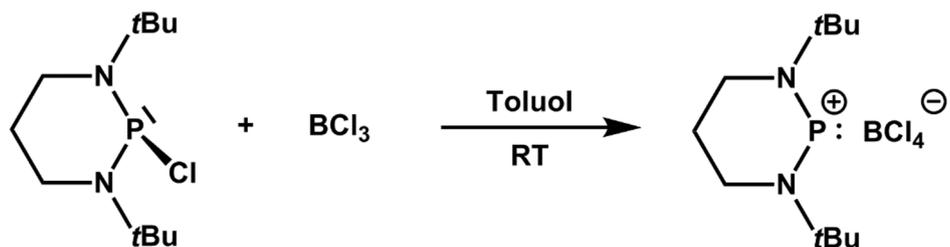
Experimenteller Teil

4.5.7 Umsetzung von 2-Chlor-1,3-di-*tert*-butyl-1,3,2λ³-diazaphospholidin mit Bortrifluorid–Etherat



Zu einer Lösung aus blass gelbem, pulvrigem 2-Chlor-1,3-di-*tert*-butyl-1,3,2λ³-diazaphospholidin (0,752 g, 3,18 mmol, 236,72 g/mol) in Toluol (6 ml) wird in einer 50 ml Ampulle mit Glasventil und Teflon-Stempel bei Raumtemperatur klares, farbloses Bortrifluorid–Etherat (0,482 g, 3,40 mmol, 1,12 g/ml, 141,39 g/mol) tropfenweise zugegeben. Anhand des NMR-Spektrums der klaren, gelben Reaktionslösung ist weder nach 21 Stunden Rühren bei Raumtemperatur noch nach vierstündigem Erhitzen auf 60 °C eine Umsetzung spektroskopisch nachzuweisen.

4.5.8 Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3,2λ²-diazaphosphorinanium-tetrachloridoborat (7)



In einer 10 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Stempel wird blass gelbes, pulvriges 2-Chlor-1,3-di-*tert*-butyl-1,3,2-diazaphosphorinane (0,783 g, 3,13 mmol, 250,53 g/mol) vorgelegt, in Toluol (6 ml) gelöst und die gelbe Lösung mit einer klaren, farblosen Bortrichlorid-Lösung in *n*-Heptan (2,373 g, 3,21 mmol, $c = 1 \text{ mol/L}$, 0,74 g/ml, 117,17 g/mol) mittels einer Spritze versetzt. Schon nach Zugabe der ersten Tropfen bildet sich ein weißer, flockiger Feststoff. Die Suspension wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, anschließend die nahezu farblose Reaktionslösung vom weißen, flockigen Feststoff abgetrennt und der Rückstand dreimal mit

Experimenteller Teil

jeweils 6 ml *n*-Pentan gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum (3×10^{-3} mbar, 50 °C) wird 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3,2λ²-diazaphosphorinanium-tetrachloridoborat (**7**), $[(C_3H_7)_2(NtBu)_2P][BCl_4]$, als weißes, feines Pulver erhalten. Kristalle für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse sind nach Umkristallisation des Pulvers aus Dichlormethan zugänglich.

Summenformel: C₁₁H₂₄N₂PBCl₄

Molare Masse: 367,91 g/mol

Ausbeute: 1 g (2,72 mmol; 87 % d. Th.)

Reinheit: 99 %

Schmelzpunkt: Zersetzung ab ca. 190 °C

NMR-Spektroskopie:

¹H-NMR (400,17 MHz, 298 K, CD₂Cl₂, ppm): δ = **1,54** (d, ⁴J(H,P) = 3,0 Hz, 18H^a), **2,20** (m, 2H^b), **3,52** (m, 4H^c).

¹³C{¹H}-NMR (100,63 MHz, 298 K, CD₂Cl₂, ppm): δ = **24,7** (d, ³J(C,P) = 1,5 Hz, 1C¹), **29,5** (d, ³J(C,P) = 14,1 Hz, 6C²), **44,7** (d, ²J(C,P) = 8,0 Hz, 2C³), **64,1** (d, ²J(C,P) = 18,0 Hz, 2C⁴).

¹³C-NMR (100,63 MHz, 298 K, CD₂Cl₂, ppm): δ = **24,7** (tquid, ¹J(C,H) = 132 Hz, ²J(C,H) = 3,8 Hz, ³J(C,P) = 1,5 Hz, 1C¹), **29,5** (qdsep, ¹J(C,H) = 128 Hz, ³J(C,P) = 14,1 Hz, ³J(C,H) = 4,3 Hz, 6C²), **44,7** (tdm, ¹J(C,H) = 144 Hz, ²J(C,P) = 8,0 Hz, 2C³), **64,1** (d, ²J(C,P) = 18,0 Hz, 2C⁴).

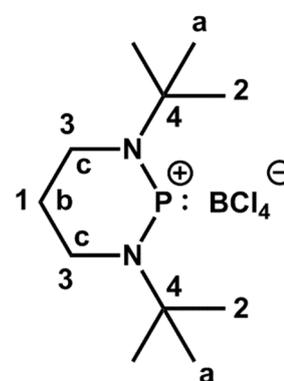
³¹P{¹H}-NMR (161,99 MHz, 298 K, CD₂Cl₂, ppm): δ = **255,0** (s, Δv_{1/2} = 37 Hz).

³¹P-NMR (161,99 MHz, 298 K, CD₂Cl₂, ppm): δ = **255,0** (s, Δv_{1/2} = 47 Hz).

¹¹B{¹H}-NMR (128,39 MHz, 298 K, CD₂Cl₂, ppm): δ = **6,9** (s, Δv_{1/2} = 1,7 Hz).

IR-Spektroskopie (ν̃, cm⁻¹): 2982 (m), 2943 (w), 2878 (vw, br), 1593 (vw), 1473 (w), 1464 (w), 1442 (w), 1401 (w), 1387 (w), 1372 (m), 1285 (s), 1272 (m), 1230 (m), 1197 (m, sh), 1181 (s), 1164 (m), 1134 (s), 1103 (w), 1067 (m), 1041 (m), 1018 (s), 947 (s), 930 (w), 896 (vw), 883 (w), 805 (vw), 720 (s), 693 (vs), 666 (vs).

Raman-Spektroskopie (ν̃, cm⁻¹): 2983 (vs), 2931 (m), 2912 (s), 2867 (m), 2798 (vw), 2728 (vw), 1468 (m), 1447 (m), 1406 (w), 1389 (vw), 1367 (vw), 1355 (vw), 1294 (w), 1273 (m), 1227 (m), 1199 (vw), 1164 (m), 1135 (w), 1068 (m), 1029 (w), 1018 (w), 931 (w), 913 (m), 897 (m), 801 (m), 747 (vw), 700 (vw), 661 (vs), 559 (m), 491 (vw), 468 (vw), 448 (m), 407 (m), 346 (m), 274 (m), 254 (m), 245 (m), 188 (s), 152 (w), 114 (m), 72 (m).



Experimenteller Teil

Elementaranalyse:

	N [%]	C [%]	H [%]
Theoretisch	7,61	35,91	6,58
Experimentell	8,36	35,72	6,61

Massenspektrometrie: 120 °C

Fragment	Summenformel	Masse ber.	m/z exp.	rel. Intensität
$[M-^{11}B^{35}Cl_4]^+$	$C_{11}H_{24}N_2P^+$	215	215,1	100,0
$[(C_3H_6)NHN(C_4H_9)P]^+$	$C_7H_{16}N_2P^+$	159	159,0	27,6
$[(C_3H_6)N_2(C_3H_6)P]^+$	$C_6H_{12}N_2P^+$	143	143,0	30,9
$[(C_3H_6)(NH)_2P]^+$	$C_3H_8N_2P^+$	103	102,9	75,8
$[C_4H_9NH]^+$	$C_4H_{10}N^+$	72	72,0	9,0
$[C_4H_9N]^+$	$C_4H_9N^+$	71	71,0	2,3
$[C_4H_9]^+$	$C_4H_9^+$	57	57,0	18,0

Kristallstrukturanalyse:

Die Strukturlösung und -verfeinerung werden wie in Kapitel 4.2.2 durchgeführt. Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können der Tabelle 4.7 entnommen werden.

Tabelle 4.7: Daten bezüglich der Kristallstrukturbestimmung von 7.

empirische Formel	$C_{11}H_{24}BCl_4N_2P$						
Kristallform, -farbe	Plättchen, farblos						
Kristallabmessungen	0,7 mm · 0,6 mm · 0,5 mm						
Messtemperatur	173 K						
Strahlung; Wellenlänge	Mo-K α ; 0,71073 Å						
Kristallsystem	monoklin						
Raumgruppe	$P2_1/n$						
Gitterparameter	<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 0 10px;">$a = 8,1780(3) \text{ \AA}$</td> <td style="padding: 0 10px;">$\alpha = 90^\circ$</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 0 10px;">$b = 14,1778(4) \text{ \AA}$</td> <td style="padding: 0 10px;">$\beta = 95,978(4)^\circ$</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 0 10px;">$c = 15,9100(7) \text{ \AA}$</td> <td style="padding: 0 10px;">$\gamma = 90^\circ$</td> </tr> </table>	$a = 8,1780(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	$b = 14,1778(4) \text{ \AA}$	$\beta = 95,978(4)^\circ$	$c = 15,9100(7) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
$a = 8,1780(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$						
$b = 14,1778(4) \text{ \AA}$	$\beta = 95,978(4)^\circ$						
$c = 15,9100(7) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$						
Volumen der Elementarzelle	$1834,67(12) \text{ \AA}^3$						

Experimenteller Teil

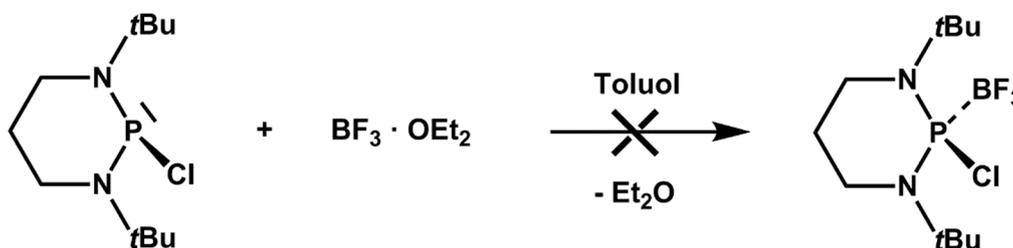
Z	4
berechnete Dichte	1,332 g/cm ³
Absorptionskorrektur	multi-scan
Absorptionskoeffizient	0,722 mm ⁻¹
T _{min} ; T _{max}	0,4833; 0,5924
F(000)	768
Messbereich (θ)	1,93° – 24,99°
Indexgrenzen	-9 ≤ h ≤ 9 -15 ≤ k ≤ 16 -18 ≤ l ≤ 18
Anzahl gemessener Reflexe	14000
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	3224 [R _(int) = 0,0537]
Vollständigkeit bis θ = 25,00°	99,7 %
Anzahl der Reflexe / Restraints / Parameter	3224 / 0 / 178
Goodness-of-fit ^[a]	1,282
Wichtungsschema a / b	0,0601 / 0,7981
finale R-Werte [I > 2σ(I)] ^[b, c]	R ₁ = 0,0437, wR ₂ = 0,1182
R-Werte (sämtliche Daten) ^[b, c]	R ₁ = 0,0469, wR ₂ = 0,1207
Δρ _{max} / Δρ _{min}	0,566 e/Å ³ / -0,489 e/Å ³

[a] GooF = S = { [Σw(F_o² - F_c²)²] / (m - n) }^{1/2} m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

[b] R₁ = Σ ||F_o - |F_c|| / Σ |F_o|

[c] wR₂ = { Σ [w(F_o² - F_c²)²] / Σ [w(F_o²)²] }^{1/2}, w = 1 / [σ²(F_o²) + (a · P)² + (b · P)], P = (F_o² + 2F_c²) / 3

4.5.9 Umsetzung von 2-Chlor-1,3-di-*tert*-butyl-1,3,2-diazaphosphorinan mit Bortrifluorid–Etherat

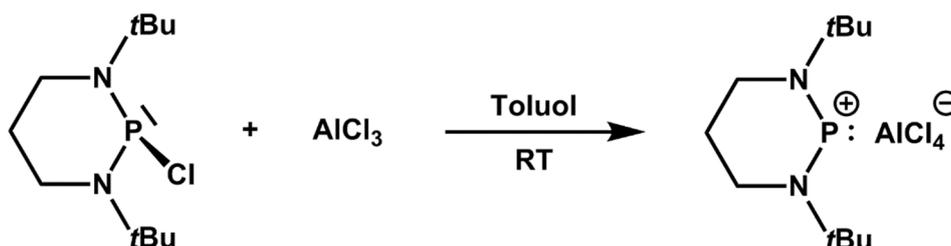


In einer 10 ml Ampulle mit Glasventil und Teflon-Stempel wird blass gelbes, pulvriges 2-Chlor-1,3-di-*tert*-butyl-1,3,2-diazaphosphorinan (0,781 g, 3,12 mmol, 250,53 g/mol) vorgelegt und in Toluol (6 ml) gelöst. Bei Raumtemperatur wird die erhaltene gelbe Lösung mit farblosem,

Experimenteller Teil

klarem Bortrifluorid–Etherat (0,479 g, 3,37 mmol, 1,12 g/ml, 141,39 g/mol) tropfenweise versetzt. Anhand des NMR-Spektrums der klaren, gelben Reaktionslösung ist weder nach drei Stunden Rühren bei Raumtemperatur noch nach neunstündigem Erhitzen auf 50 °C eine Umsetzung spektroskopisch zu detektieren.

4.5.10 Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3,2λ²-diazaphosphorinanium-tetrachloridoaluminat (8)



Zu einer Suspension aus Aluminiumchlorid (0,386 g, 2,89 mmol, 133,34 g/mol) in Toluol (4ml) wird in einer 10 ml Ampulle mit Glasventil und Teflon-Stempel eine blass gelbe Lösung aus 2-Chlor-1,3-di-*tert*-butyl-1,3,2-diazaphosphorinane (0,738 g, 2,95 mmol, 250,53 g/mol) in Toluol (4 ml) gegeben. Unter einer leichten Wärmeentwicklung fällt rasch ein intensiv gelber, flockiger Feststoff aus. Die erhaltene Suspension, bestehend aus einer gelben Lösung und einem gelben Feststoff, wird nach beendeter Zugabe 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend die klare, gelbe Reaktionslösung vom gelben Feststoff abgetrennt. Dieser wird zweimal mit jeweils 8 ml Toluol gewaschen und der Rückstand, ein blass gelber bis oranger Feststoff, im Hochvakuum (3×10^{-3} mbar, 50 °C) getrocknet. Das Produkt, 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3,2λ²-diazaphosphorinanium-tetrachloridoaluminat (8), $[(C_3H_6)(NtBu)_2P][AlCl_4]$, wird als blass gelbes bis oranges Pulver isoliert. Nach Umkristallisation aus Dichlormethan werden farblose, plättchenförmige Kristalle erhalten, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind.

Summenformel: C₁₁H₂₄N₂PAICl₄

Molare Masse: 384,08 g/mol

Ausbeute: 1,09 g (2,84 mmol; 97 % d. Th.)

Reinheit: 99 %

Schmelzpunkt: Zersetzung ab ca. 175 °C

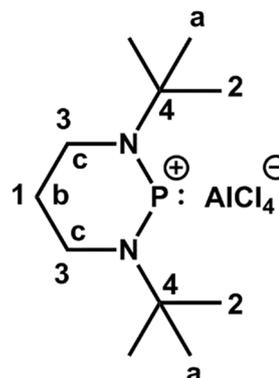
NMR-Spektroskopie:

¹H-NMR (400,17 MHz, 298 K, CD₂Cl₂, ppm): δ = **1,53** (d, ⁴J(H,P) = 3,0 Hz, 18H^a), **2,20** (m, 2H^b), **3,51** (m, 4H^c).

Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,63 MHz, 298 K, CD_2Cl_2 , ppm): $\delta = 24,6$ (d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 1,5$ Hz, 1C^1), **29,5** (d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 14,0$ Hz, 6C^2), **44,7** (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 8,0$ Hz, 2C^3), **64,2** (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 18,0$ Hz, 2C^4).

^{13}C -NMR (100,63 MHz, 298 K, CD_2Cl_2 , ppm): $\delta = 24,6$ (tquid, $^1J(\text{C},\text{H}) = 132$ Hz, $^2J(\text{C},\text{H}) = 3,8$ Hz, $^3J(\text{C},\text{P}) = 1,5$ Hz, 1C^1), **29,5** (qdsep, $^1J(\text{C},\text{H}) = 128$ Hz, $^3J(\text{C},\text{P}) = 14,0$ Hz, $^3J(\text{C},\text{H}) = 4,2$ Hz, 6C^2), **44,7** (tdm, $^1J(\text{C},\text{H}) = 144$ Hz, $^2J(\text{C},\text{P}) = 8,0$ Hz, 2C^3), **64,2** (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 18,0$ Hz, 2C^4).



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161,99 MHz, 298 K, CD_2Cl_2 , ppm): $\delta = 257,7$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 30$ Hz).

^{31}P -NMR (161,99 MHz, 298 K, CD_2Cl_2 , ppm): $\delta = 257,7$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 40$ Hz).

^{27}Al -NMR (104,28 MHz, 298 K, CD_2Cl_2 , ppm): $\delta = 103,7$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 5,6$ Hz).

Raman-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 2984 (vs), 2941 (s), 2912 (s), 2867 (w), 2798 (vw), 2729 (vw), 1468 (m), 1446 (m), 1406 (w), 1388 (vw), 1367 (vw), 1355 (vw), 1294 (w), 1272 (m), 1226 (w), 1197 (vw), 1163 (m), 1134 (vw), 1069 (w), 1027 (vw), 1017 (w), 928 (w, sh), 912 (m), 895 (s), 800 (w), 660 (vs), 557 (m), 498 (w), 467 (w), 446 (w), 389 (vw), 351 (vs), 253 (m), 181 (m), 151 (w), 124 (vs), 71 (m).

Elementaranalyse:

	N [%]	C [%]	H [%]
Theoretisch	7,29	34,40	6,30
Experimentell	7,73	34,22	6,35

Massenspektrometrie: 150 °C

Fragment	Summenformel	Masse ber.	m/z exp.	rel. Intensität
$[\text{M}-\text{Al}^{35}\text{Cl}_4]^+$	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{P}^+$	215	215,3	100,0
$[(\text{C}_3\text{H}_6)\text{NHN}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{P}]^+$	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2\text{P}^+$	159	159,1	29,4
$[(\text{C}_3\text{H}_6)\text{N}_2(\text{C}_3\text{H}_6)\text{P}]^+$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{P}^+$	143	143,1	35,1
$[(\text{C}_3\text{H}_6)(\text{NH})_2\text{P}]^+$	$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{P}^+$	103	102,9	84,7
$[\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}]^+$	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}^+$	72	72,0	4,2
$[\text{C}_4\text{H}_9\text{N}]^+$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}^+$	71	71,0	4,4

Experimenteller Teil

[C ₄ H ₉] ⁺	C ₄ H ₉ ⁺	57	57,0	20,9
---	--	----	------	------

Kristallstrukturanalyse:

Die Strukturlösung und -verfeinerung werden zunächst wie in Kapitel 4.2.2 durchgeführt. Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können der Tabelle 4.8 entnommen werden. Eins von zwei in der asymmetrischen Einheit enthaltenen Kationen weist im Propylen-Rückgrat eine Lagefehlordnung auf. Die Positionen der Kohlenstoffatome C9 bis C11 werden daher mit je zwei Splitlagen (62 %: 38 %) beschrieben. Darüber hinaus werden diese Kohlenstoffatome mit den restraints „RIGU“, „SIMU“ und „ISOR“ verfeinert, um die Form und Lage ihrer Schwingungsellipsoide physikalisch sinnvoll beschreiben zu können, ihre U_{ij}-Werte einander und ihre anisotropen Auslenkungsparameter einem isotropen Verhalten anzunähern. Mit einem „DFIX“ restraint werden einerseits die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände im Propylen-Rückgrat (C9–C10 und C10–C11) und andererseits die Stickstoff-Kohlenstoff-Abstände im Ring (N1–C9 und N2–C11) physikalisch und chemisch sinnvollen Koordinaten angenähert.

Tabelle 4.8: Daten bezüglich der Kristallstrukturbestimmung von **8**.

empirische Formel	C ₁₁ H ₂₄ AlCl ₄ N ₂ P
Kristallform, -farbe	Plättchen, farblos
Kristallabmessungen	0,55 mm · 0,27 mm · 0,22 mm
Messtemperatur	173 K
Strahlung; Wellenlänge	Mo-K _α ; 0,71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 8,6580(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 87,286(3)^\circ$ $b = 14,1310(5) \text{ \AA}$ $\beta = 82,389(3)^\circ$ $c = 16,0360(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 88,865(3)^\circ$
Volumen der Elementarzelle	1942,30(12) Å ³
Z	4
berechnete Dichte	1,313 g/cm ³
Absorptionskorrektur	multi-scan
Absorptionskoeffizient	0,727 mm ⁻¹
T _{min} ; T _{max}	0,5729; 0,8096
F(000)	800
Messbereich (θ)	1,89° – 24,99°

Experimenteller Teil

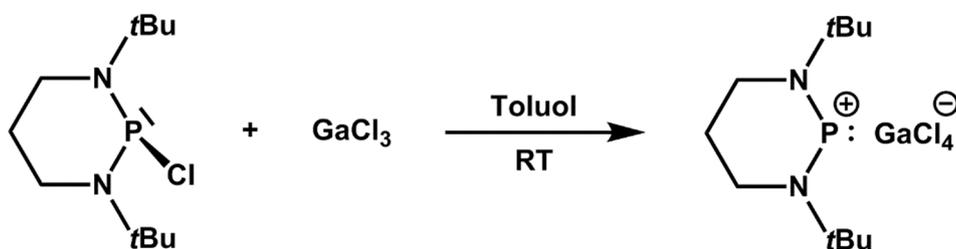
Indexgrenzen	-10 ≤ h ≤ 9 -16 ≤ k ≤ 16 -19 ≤ l ≤ 19
Anzahl gemessener Reflexe	15118
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	6807 [R _(int) = 0,0548]
Vollständigkeit bis θ = 25,00°	99,7 %
Anzahl der Reflexe / Restraints / Parameter	6807 / 128 / 383
Goodness-of-fit ^[a]	1,223
Wichtungsschema a / b	0,0553 / 3,5252
finale R-Werte [I > 2σ(I)] ^[b, c]	R ₁ = 0,0552, wR ₂ = 0,1476
R-Werte (sämtliche Daten) ^[b, c]	R ₁ = 0,0652, wR ₂ = 0,1590
Δρ _{max} / Δρ _{min}	0,630 e/Å ³ / -0,475 e/Å ³

[a] GooF = S = { [Σw(F_o²-F_c²)²] / (m-n) }^{1/2} m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

[b] R₁ = Σ ||F_o - |F_c|| / Σ |F_o|

[c] wR₂ = { Σ[w(F_o²-F_c²)²] / Σ[w(F_o²)²] }^{1/2}, w = 1 / [σ²(F_o²) + (a·P)² + (b·P)], P = (F_o² + 2F_c²)/3

4.5.11 Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3,2λ²-diazaphosphorinanium-tetrachloridogallat (9)



In einer 10 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Stempel wird kristallines, farbloses Galliumchlorid (0,482 g, 2,74 mmol, 176,08 g/mol) und in einer 50 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Stempel blass gelbes 2-Chlor-1,3-di-*tert*-butyl-1,3,2-diazaphosphorin (0,600 g, 2,39 mmol, 250,53 g/mol) vorgelegt. Das Galliumchlorid wird in 4 ml Toluol und das Chlorphosphan in 2 ml Toluol gelöst und anschließend die blass gelbe Galliumchlorid-haltige Lösung mit der blass gelben Chlorphosphan-haltigen Lösung versetzt. Es wird ein Zweiphasensystem aus einer farblosen, oberen Phase und intensiv orangen, unteren Phase erhalten. Nach wenigen Sekunden fällt unter einer schwachen Wärmeentwicklung ein intensiv gelber Feststoff aus. Die erhaltene Suspension aus blass gelber Lösung und gelbem Feststoff wird 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, die Reaktionslösung abgenommen und der

Experimenteller Teil

Rückstand dreimal mit jeweils 8 ml Toluol gewaschen. Nach Entfernen von flüchtigen Substanzen im Hochvakuum (3×10^{-3} mbar, $50\text{ }^\circ\text{C}$) wird 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3,2 λ^2 -diazaphosphorinanium-tetrachloridogallat (**9**), $[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}_2\text{P}][\text{GaCl}_4]$, in Form eines gelben Pulvers isoliert. Eine Umkristallisation aus Dichlormethan liefert plättchenförmige Kristalle.

Summenformel: $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{PGaCl}_4$

Molare Masse: 426,61 g/mol

Ausbeute: 0,973 g (2,28 mmol; 95 % d. Th.)

Reinheit: 99 %

Schmelzpunkt: Zersetzung ab ca. $140\text{ }^\circ\text{C}$

NMR-Spektroskopie:

^1H -NMR (400,17 MHz, 298 K, CD_2Cl_2 , ppm): $\delta = \mathbf{1,53}$ (d, $^4J(\text{H},\text{P}) = 3,0$ Hz, 18H^a), $\mathbf{2,21}$ (m, 2H^b), $\mathbf{3,51}$ (m, 4H^c).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,63 MHz, 298 K, CD_2Cl_2 , ppm): $\delta = \mathbf{24,7}$ (d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 1,5$ Hz, 1C^1), $\mathbf{29,5}$ (d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 14,0$ Hz, 6C^2), $\mathbf{44,7}$ (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 8,1$ Hz, 2C^3), $\mathbf{64,2}$ (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 18,0$ Hz, 2C^4).

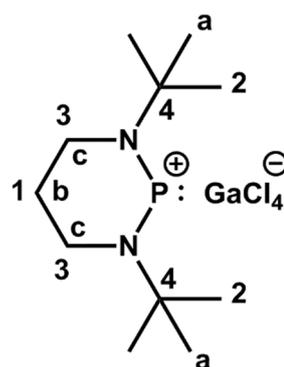
^{13}C -NMR (100,63 MHz, 298 K, CD_2Cl_2 , ppm): $\delta = \mathbf{24,7}$ (tquid, $^1J(\text{C},\text{H}) = 132$ Hz, $^2J(\text{C},\text{H}) = 3,8$ Hz, $^3J(\text{C},\text{P}) = 1,5$ Hz, 1C^1), $\mathbf{29,5}$ (qdsep, $^1J(\text{C},\text{H}) = 128$ Hz, $^3J(\text{C},\text{P}) = 14,0$ Hz, $^3J(\text{C},\text{H}) = 4,2$ Hz, 6C^2), $\mathbf{44,7}$ (tdm, $^1J(\text{C},\text{H}) = 144$ Hz, $^2J(\text{C},\text{P}) = 8,1$ Hz, 2C^3), $\mathbf{64,2}$ (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 18,0$ Hz, 2C^4).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161,99 MHz, 298 K, CD_2Cl_2 , ppm): $\delta = \mathbf{257,5}$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 31$ Hz).

^{31}P -NMR (161,99 MHz, 298 K, CD_2Cl_2 , ppm): $\delta = \mathbf{257,5}$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 40$ Hz).

IR-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 2981 (m), 2934 (w), 2878 (w), 1467 (m), 1441 (w), 1401 (m), 1386 (m), 1371 (m), 1286 (vs), 1269 (m), 1227 (m), 1196 (m, sh), 1179 (vs), 1161 (s), 1132 (vs), 1102 (w), 1068 (s), 1039 (m), 1015 (vs), 945 (vs), 929 (m), 894 (w), 882 (m), 802 (w).

Raman-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 2984 (s), 2938 (m), 2912 (m), 2867 (w), 2795 (vw), 2728 (vw), 1469 (m), 1445 (w), 1407 (vw), 1387 (vw), 1366 (vw), 1292 (w), 1271 (m), 1226 (w), 1200 (vw), 1163 (m), 1134 (vw), 1069 (w), 1027 (vw), 1016 (vw), 930 (w), 912 (w), 895 (m), 799 (w), 660 (s), 557 (m), 466 (vw), 447 (w), 380 (w), 348 (vs), 252 (m), 152 (m), 119 (s), 73 (m).



Experimenteller Teil

Elementaranalyse:

	N [%]	C [%]	H [%]
Theoretisch	6,56	30,95	5,67
Experimentell	7,01	30,32	5,67

Massenspektrometrie: 130 °C

Fragment	Summenformel	Masse ber.	m/z exp.	rel. Intensität
$[(C_3H_6)(NH(C_4H_9))_2P]^+$	$C_{11}H_{26}N_2P^+$	217	217,1	100,0
$[M-^{71}Ga\ ^{35}Cl_4]^+$	$C_{11}H_{24}N_2P^+$	215	215,3	3,1
$[(C_3H_6)NHN(C_4H_9)P]^+$	$C_7H_{16}N_2P^+$	159	159,0	2,8
$[(C_3H_6)N_2(C_3H_6)P]^+$	$C_6H_{12}N_2P^+$	143	142,9	11,1
$[(C_3H_6)(NH)_2P]^+$	$C_3H_8N_2P^+$	103	102,9	6,4
$[C_4H_9NH]^+$	$C_4H_{10}N^+$	72	72,0	3,1
$[C_4H_9N]^+$	$C_4H_9N^+$	71	71,0	3,2
$[C_4H_9]^+$	$C_4H_9^+$	57	57,0	15,3

Kristallstrukturanalyse:

Die Strukturlösung und -verfeinerung werden zunächst wie in Kapitel 4.2.2 durchgeführt. Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können der Tabelle 4.9 entnommen werden. Eins von zwei in der asymmetrischen Einheit enthaltenen Kationen weist im Propylen-Rückgrat eine Lagefehlordnung auf. Die Positionen der Kohlenstoffatome C20 bis C12 werden daher mit je zwei Splitlagen (64 %: 36 %) beschrieben. Darüber hinaus werden diese Kohlenstoffatome mit den restraints „RIGU“, „SIMU“ und „ISOR“ verfeinert, um Form und Lage ihrer Schwingungsellipsoide physikalisch sinnvoll beschreiben zu können, ihre U_{ij} -Werte einander und ihre anisotropen Auslenkungsparameter einem isotropen Verhalten anzunähern. Mit einem „DFIX“ restraint werden einerseits die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände im Propylen-Rückgrat (C20–C21 und C21–C22) und andererseits die Stickstoff-Kohlenstoff-Abstände im Ring (N3–C20 und N4–C22) physikalisch und chemisch sinnvollen Koordinaten angenähert.

Experimenteller Teil

Tabelle 4.9: Daten bezüglich der Kristallstrukturbestimmung von **9**.

empirische Formel	C ₁₁ H ₂₄ GaCl ₄ N ₂ P
Kristallform, -farbe	Plättchen, farblos
Kristallabmessungen	0,62 mm · 0,50 mm · 0,45 mm
Messtemperatur	173 K
Strahlung; Wellenlänge	Mo-K _α ; 0,71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Gitterparameter	$a = 16,1805(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 12,4878(4) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 37,8977(12) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	7657,6(5) Å ³
Z	16
berechnete Dichte	1,481 g/cm ³
Absorptionskorrektur	multi-scan
Absorptionskoeffizient	2,069 mm ⁻¹
T _{min} ; T _{max}	0,1959; 0,2619
F(000)	3488
Messbereich (θ)	2,13° – 24,53°
Indexgrenzen	$-18 \leq h \leq 18$ $-13 \leq k \leq 14$ $-44 \leq l \leq 44$
Anzahl gemessener Reflexe	47841
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	6347 [R _(int) = 0,0372]
Vollständigkeit bis θ = 25,00°	99,0 %
Anzahl der Reflexe / Restraints / Parameter	6347 / 128 / 383
Goodness-of-fit ^[a]	1,207
Wichtungsschema a / b	0,0187 / 8,1441
finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] ^[b, c]	R ₁ = 0,0327, wR ₂ = 0,0734
R-Werte (sämtliche Daten) ^[b, c]	R ₁ = 0,0339, wR ₂ = 0,0739
Δρ _{max} / Δρ _{min}	0,458 e/Å ³ / -0,400 e/Å ³

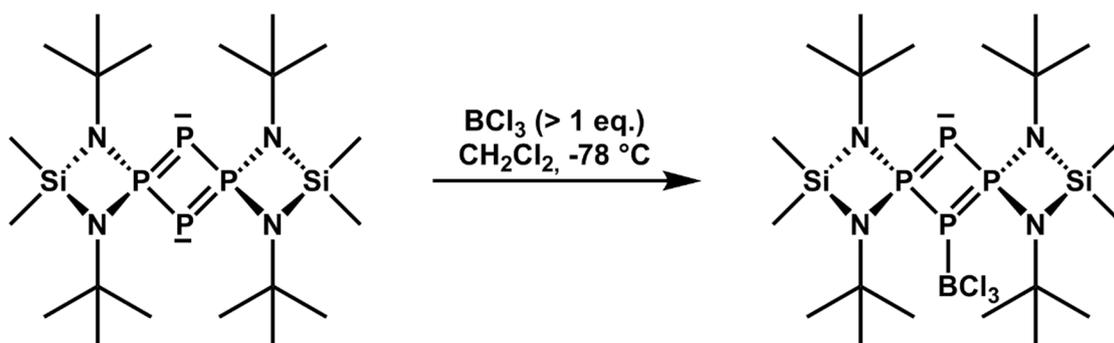
[a] $\text{Goof} = S = \{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)\}^{1/2}$ m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

[b] $R_1 = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|$

[c] $wR_2 = \{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$, $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + (b \cdot P)]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

Experimenteller Teil

4.5.12 Umsetzung von 1,3,7,9-Tetra-*tert*-butyl-2,2,8,8-tetramethyl-1,3,7,9-tetraaza-4 λ^5 ,5,6 λ^5 ,10-tetraphospha-2,8-disiladispiro[3.1.3.1]deca-4,6(10)-dien mit Bortrichlorid zu 10



In einer 50 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Stempel wird gelbes, pulveriges 1,3,7,9-Tetra-*tert*-butyl-2,2,8,8-tetramethyl-1,3,7,9-tetraaza-4 λ^5 ,5,6 λ^5 ,10-tetraphospha-2,8-disiladispiro[3.1.3.1]deca-4,6(10)-dien (0,321 g, 0,61 mmol, 524,70 g/mol) vorgelegt und in Dichlormethan (5 ml) suspendiert. Die erhaltene Suspension, bestehend aus gelbem Feststoff und gelber Lösung, wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mithilfe eines PTFE-Schlauches mit einer ebenfalls auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten, schwach braunen, klaren Bortrichlorid-Lösung in Dichlormethan versetzt (1,741 g, 1,31 mmol, $c = 1\text{ mol/L}$, 1,326 g/ml, 117,17 g/mol). Nach beendeter Zugabe ist für wenige Sekunden eine intensivere Gelbfärbung des Feststoffes zu beobachten, die rasch verschwindet und in eine Graufärbung übergeht. Die Suspension aus gräulichem Feststoff und blass gelber Lösung wird 20 Minuten bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und anschließend das Dichlormethan sowie überschüssiges Bortrichlorid im dynamischen Vakuum entfernt ($3,6 \times 10^{-1}$ mbar bis $1,6 \times 10^{-2}$ mbar, $-65\text{ }^\circ\text{C}$ bis $-40\text{ }^\circ\text{C}$). Als Rückstand verbleibt ein Gemisch aus einem gelben und einem gräulichen Feststoff. Zur Extraktion des gelben Feststoffes wird Dichlormethan (20 ml) bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ in das Reaktionsgefäß einkondensiert und auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ aufgewärmt. Der gräuliche Feststoff liegt in der Lösung fein verteilt vor und sammelt sich nach ca. sieben stündiger Lagerung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ langsam im oberen Bereich der gelben Lösung an. Mithilfe eines PTFE-Schlauches wird die untere, gelbe Lösung ($-40\text{ }^\circ\text{C}$) in ein ebenfalls auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gekühltes Reaktionsgefäß überführt und größtenteils vom gräulichen Feststoff abgetrennt. Die klare, gelbe Lösung wird im dynamischen Vakuum ($1,4 \times 10^{-1}$ mbar, $-40\text{ }^\circ\text{C}$) auf ca. $2/3$ des ursprünglichen Volumens eingeeengt, wobei sich oberhalb der Lösung gelbes, mikrokristallines Pulver abscheidet. Nach mehrtägiger Lagerung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ist die Bildung von gelben, plättchenförmigen Kristallen zu beobachten, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind, und aus einer auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung entnommen und der Messung zugeführt

Experimenteller Teil

werden. Eine Isolierung des gelben, äußerst temperaturempfindlichen Feststoffes sowie nähere Charakterisierung des gräulichen Feststoffes ist nicht gelungen.

Summenformel: $C_{20}H_{48}N_4Si_2P_4BCl_3$

Molare Masse: 641,87 g/mol

Ausbeute: nicht isoliert

NMR-Spektroskopie (Reaktionslösung):

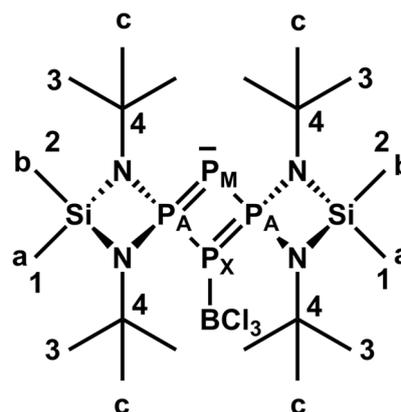
1H -NMR (400,17 MHz, 233 K, CD_2Cl_2 , ppm): $\delta = 0,59$ (s, $\Delta v_{1/2} = 2$ Hz, $6H^a$ oder $6H^b$), $0,63$ (s, $\Delta v_{1/2} = 2$ Hz, $6H^a$ oder $6H^b$), $1,61$ (s, $\Delta v_{1/2} = 3$ Hz, $36H^c$).*

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100,63 MHz, 233 K, CD_2Cl_2 , ppm): $\delta = 4,6$ (s, $\Delta v_{1/2} = 12,5$ Hz, $2C^1$ oder $2C^1$), $5,5$ (s, $\Delta v_{1/2} = 15,7$ Hz, $2C^1$ oder $2C^1$), $32,1$ (s, $\Delta v_{1/2} = 14,8$ Hz, $12C^3$), $55,1$ (s, $\Delta v_{1/2} = 5,6$ Hz, $4C^4$).*

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (161,99 MHz, 233 K, CD_2Cl_2 , ppm): A_2MX -Spinsystem, 22 Linien aufgelöst, $\delta = 23,7$ ($^1J_{AM} = 175$ Hz, $^1J_{AX} = 441$ Hz, $2P_A$), $110,0$ ($^1J_{AM} = 175$ Hz, $1P_M$), $153,0$ ($^1J_{AX} = 441$ Hz, $^2J_{MX} = 91$ Hz, $1P_X$).

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (128,39 MHz, 233 K, CD_2Cl_2 , ppm): $\delta = 6,8$ (s, $\Delta v_{1/2} = 53$ Hz).

* Sowohl im 1H -NMR- als auch im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum sind noch Signale von Dichlormethan zu detektieren.



Kristallstrukturanalyse:

Die Strukturlösung und -verfeinerung werden zunächst wie in Kapitel 4.2.2 durchgeführt. Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können der Tabelle 4.10 entnommen werden. Eine von vier *tert*-Butylgruppen (C3 bis C6) weist im Festkörper eine Lagefehlordnung auf. Die Positionen der Methylkohlenstoffatome an C3, d.h. C4 bis C6, werden daher mit je zwei Splitlagen (80 % : 20 %) beschrieben. Zusätzlich werden hierbei den Kohlenstoffatomen, die sich bei Betrachtung der zwei Splitlagen näherungsweise gegenüberstehen (C4 und C6A, C5 und C4A, C6 und C5A), gleiche anisotrope Auslenkungsparameter mit dem „EADP“ constraint zugewiesen. Mit dem „DFIX“ restraint werden die Abstände von C3 zu den Methylkohlenstoffatomen C4 bis C6 physikalisch und chemisch sinnvollen Koordinaten und mit dem „DELU“ restraint die U_{ij} -Werte einander angenähert. „DFIX“ und „DELU“ restraints werden auch auf die Atome C15 bis C18 (weitere *tert*-Butylgruppe) angewendet sowie zusätzlich ein „ISOR“ restraint auf die Atome C16 und

Experimenteller Teil

C17. Kohlenstoffatome einer weiteren *tert*-Butylgruppe (C7 bis C10) werden auch unter Verwendung von „DELU“ und „ISOR“ restraints verfeinert. Aufgrund eines großen Silicium-Kohlenstoff-Abstandes (Si2–C20) sowie eines auffällig kleinen U_{iso} -Wertes für das Atom C20 wird die Position dieses Atoms zusätzlich mit einem Chloratom besetzt und diese Struktur im Sinne eines Mischkristalles verfeinert. Die Position ist im Festkörper statistisch mit einem Anteil von etwa 17 % mit einem Chloratom besetzt.

Tabelle 4.10: Daten bezüglich der Kristallstrukturbestimmung von $10 \cdot 0,5(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$.

empirische Formel	$\text{C}_{20,34}\text{H}_{48,50}\text{BCl}_{4,16}\text{N}_4\text{P}_4\text{Si}_2$
Kristallform, -farbe	Plättchen, gelb
Kristallabmessungen	0,50 mm · 0,10 mm · 0,03 mm
Messtemperatur	173 K
Strahlung; Wellenlänge	Mo-K α ; 0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>
Gitterparameter	$a = 20,4199(7)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 17,9327(7)$ Å $\beta = 114,498(2)^\circ$ $c = 20,9317(7)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	6974,8(4) Å ³
Z	8
berechnete Dichte	1,310 g/cm ³
Absorptionskorrektur	multi-scan
Absorptionskoeffizient	0,623 mm ⁻¹
T_{min} ; T_{max}	0,7921; 0,9692
F(000)	2898
Messbereich (θ)	2,14° – 25,00°
Indexgrenzen	$-24 \leq h \leq 24$ $-21 \leq k \leq 21$ $-21 \leq l \leq 24$
Anzahl gemessener Reflexe	26192
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	6141 [$R_{\text{(int)}} = 0,1432$]
Vollständigkeit bis $\theta = 25,00^\circ$	99,9 %
Anzahl der Reflexe / Restraints / Parameter	6141 / 76 / 354
Goodness-of-fit ^[a]	1,643
Wichtungsschema a / b	0,0291 / 10,0000
finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] ^[b, c]	$R_1 = 0,1079$, $wR_2 = 0,1507$

Experimenteller Teil

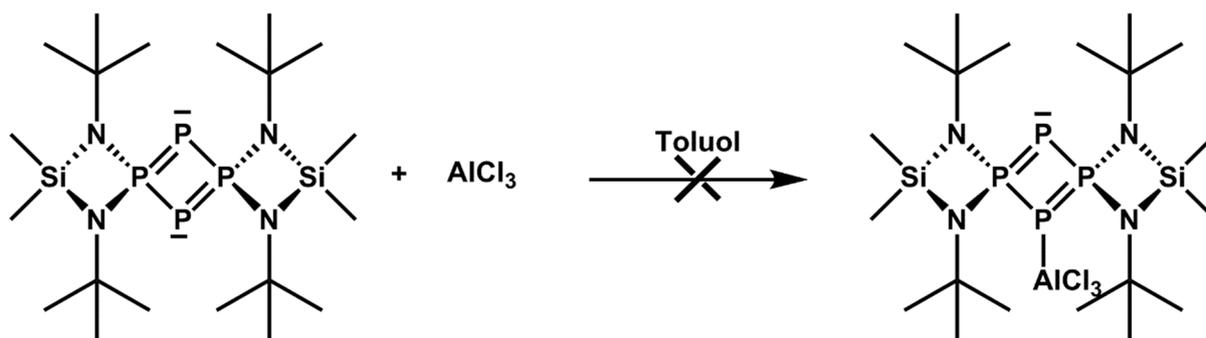
R-Werte (sämtliche Daten) ^[b, c]	$R_1 = 0,1500$, $wR_2 = 0,1604$
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$	$1,026 \text{ e}/\text{\AA}^3 / -0,476 \text{ e}/\text{\AA}^3$

[a] $\text{GooF} = S = \{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m-n)\}^{1/2}$ $m = \text{Zahl der Reflexe}$, $n = \text{Zahl der Parameter}$

[b] $R_1 = \sum \|F_o| - |F_c\| / \sum |F_o|$

[c] $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)]\}^{1/2}$, $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + (b \cdot P)]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

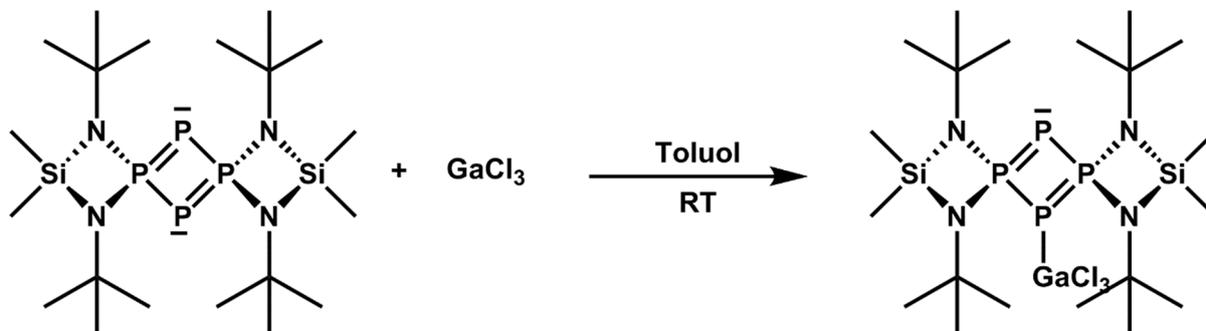
4.5.13 Umsetzung von 1,3,7,9-Tetra-*tert*-butyl-2,2,8,8-tetramethyl-1,3,7,9-tetraaza-4 λ^5 ,5,6 λ^5 ,10-tetraphospha-2,8-disiladispiro[3.1.3.1]deca-4,6(10)-dien mit Aluminiumchlorid



In einer 50 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Stempel werden weißes, sublimiertes Aluminiumchlorid (0,071 g, 0,53 mmol, 133,34 g/mol) und gelbes, pulveriges 1,3,7,9-Tetra-*tert*-butyl-2,2,8,8-tetramethyl-1,3,7,9-tetraaza-4 λ^5 ,5,6 λ^5 ,10-tetraphospha-2,8-disiladispiro[3.1.3.1]deca-4,6(10)-dien (0,261 g, 0,50 mmol, 524,70 g/mol) vorgelegt und mit Toluol (10 ml) versetzt. Die Suspension, bestehend aus hellgelber Lösung und gelbem Feststoff, wird unter Rühren zum Rückfluss erhitzt. Beim Aufheizvorgang (ab ca. 80 °C Badtemperatur) gehen die Feststoffe immer mehr in Lösung bis schließlich in der Siedehitze zunächst eine klare, hellorange Lösung und nach ca. fünf Minuten eine klare, intensiv orangerote Lösung erhalten wird. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur scheiden sich aus der orangenen Lösung, die vereinzelt dunkelrote Tröpfchen enthält, wenige Kristalle ab, die vom phosphorhaltigen Edukt stammen. Eine nähere Charakterisierung der erhaltenen, komplexen Produktmischung in der Reaktionslösung ist nicht gelungen.

Experimenteller Teil

4.5.14 Synthese von 1,3,7,9-Tetra-*tert*-butyl-2,2,8,8-tetramethyl-1,3,7,9-tetraaza-4 λ^5 ,5,6 λ^5 ,10-tetraphospha-2,8-disiladispiro[3.1.3.1]deca-4,6(10)-dien–Galliumchlorid (1/1) (11)



In eine 10 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Stempel werden gelbes, pulvriges 1,3,7,9-Tetra-*tert*-butyl-2,2,8,8-tetramethyl-1,3,7,9-tetraaza-4 λ^5 ,5,6 λ^5 ,10-tetraphospha-2,8-disiladispiro[3.1.3.1]deca-4,6(10)-dien (0,261 g, 0,50 mmol, 524,70 g/mol) und kristallines, farbloses Galliumchlorid (0,091 g, 0,52 mmol, 176,08 g/mol) eingewogen und bei Raumtemperatur in Toluol (8 ml) suspendiert. Bereits nach kurzem Rühren geht die Farbe des suspendierten Eduktes von Gelb in ein leuchtendes Gelb über. Die Suspension aus blass gelber Lösung und leuchtend gelbem Feststoff wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend die blass gelbe Lösung abgenommen und der leuchtend gelbe Rückstand mehrfach mit Toluol gewaschen (6 x 10 ml). Nach Trocknen des Rückstandes im Hochvakuum (3×10^{-3} mbar, 50 °C) wird 1,3,7,9-Tetra-*tert*-butyl-2,2,8,8-tetramethyl-1,3,7,9-tetraaza-4 λ^5 ,5,6 λ^5 ,10-tetraphospha-2,8-disiladispiro[3.1.3.1]deca-4,6(10)-dien–Galliumchlorid (1/1) (11), $[(\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}_2(\text{GaCl}_3)_{0,5})_2]$, in Form eines feinen, gelben Pulvers isoliert. Eine Umkristallisation aus Toluol liefert gelbe, plättchenförmige Kristalle, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Summenformel: C₂₀H₄₈N₄Si₂P₄GaCl₃

Molare Masse: 700,78 g/mol

Ausbeute: 0,251 g (0,36 mmol; 72 % d. Th.)

Reinheit: 98 %

Schmelzpunkt: Zersetzung ab ca. 160 °C

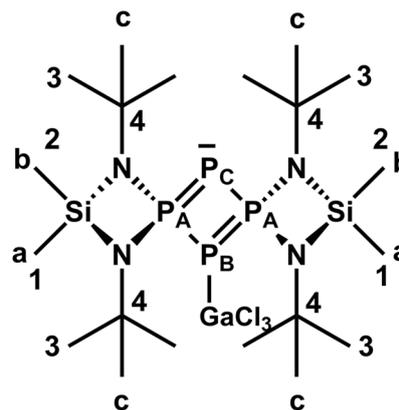
NMR-Spektroskopie:

¹H-NMR (400,17 MHz, 353 K, Toluol-d₈, ppm): $\delta = \mathbf{0,24}$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 9,5$ Hz, 6H^a oder 6H^b), $\mathbf{0,49}$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 10,5$ Hz, 6H^a oder 6H^b), $\mathbf{1,58}$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 5,6$ Hz, 36H^c).

Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,63 MHz, 298 K, Toluol- d_8 , ppm): δ = **5,0** (s, $\Delta v_{1/2}$ = 2,2 Hz, 2C^1 oder 2C^1), **5,1** (s, $\Delta v_{1/2}$ = 2,0 Hz, 2C^1 oder 2C^1), **31,9** (d, $^3J(\text{C},\text{P})$ = 7,8 Hz, 12C^3), **54,5** (s, $\Delta v_{1/2}$ = 4,4 Hz, 4C^4).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161,99 MHz, 353 K, Toluol- d_8 , ppm): A_2BC -Spinsystem, 23 Linien aufgelöst, δ = **52,6** ($^1J_{\text{AC}}$ = 314 Hz, $^1J_{\text{AB}}$ = 438 Hz, 2P_A), **73,3** ($^1J_{\text{AB}}$ = 438 Hz, $^2J_{\text{BC}}$ = 43 Hz, 1P_B), **80,2** ($^1J_{\text{AC}}$ = 314 Hz, 1P_C).



IR-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 2968 (m), 2933 (w), 2908 (w), 2872 (w), 1468 (w), 1395 (w), 1366 (s), 1258 (m), 1226 (m), 1201 (s), 1128 (vw), 1056 (s), 1038 (s), 923 (w), 869 (vs), 838 (m), 811 (w), 793 (s), 733 (w), 706 (w), 604 (m), 573 (m).

Raman-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 2973 (m), 2907 (m), 1463 (w), 1443 (w), 1398 (w), 1232 (w), 1131 (w), 1087 (vw), 1063 (vw), 1038 (w), 920 (w), 904 (vw, sh), 851 (vw), 815 (w), 713 (w), 607 (m), 579 (m), 530 (m), 441 (m), 374 (m), 344 (m), 329 (m), 259 (s), 248 (s, sh), 193 (m), 166 (m), 129 (s), 97 (vs).

Elementaranalyse:

	N [%]	C [%]	H [%]
Theoretisch	8,00	34,28	6,90
Experimentell	7,49	34,76	6,41

Röntgenfluoreszenzanalyse:

	Si [Atom-%]	P [Atom-%]	Cl [Atom-%]	Ga [Atom-%]
Theoretisch	20	40	30	10
Experimentell	16	46	30	8

Massenspektrometrie: 160 °C

Fragment	Summenformel	Masse ber.	m/z exp.	rel. Intensität
$[\text{M}-^{71}\text{Ga}^{35}\text{Cl}_3]^+$	$\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{Si}_2\text{P}_4^+$	524	524,3	3,6

Experimenteller Teil

$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}_2\text{PH}_2]^+$	$\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{SiP}^+$	233	233,1	12,0
$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}_2\text{PH}]^+$	$\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{SiP}^+$	232	232,1	17,0
$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}_2\text{P}]^+$	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{SiP}^+$	231	231,1	100
$[\text{}^{71}\text{Ga}^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}_2]^+$	GaCl_3^+	178	177,9	1,0
$[\text{}^{69}\text{Ga}^{37}\text{Cl}_2^{35}\text{Cl}]^+$				
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiN}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NHPH}_2]^+$	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{SiP}^+$	177	177,0	4,0
$[\text{}^{71}\text{Ga}^{35}\text{Cl}_3]^+$	GaCl_3^+	176	176,0	5,5
$[\text{}^{69}\text{Ga}^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}_2]^+$				
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiN}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NHP}]^+$	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{SiP}^+$	175	175,0	31,5
$[\text{}^{69}\text{Ga}^{35}\text{Cl}_3]^+$	GaCl_3^+	174	173,9	2,3
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiN}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NP}]^+$	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_2\text{SiP}^+$			
$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}(\text{C}_3\text{H}_6)\text{NP})^+]$	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SiP}^+$	159	159,0	15,0
$[\text{}^{71}\text{Ga}^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}]^+$	GaCl_2^+	143	142,8	1,5
$[\text{}^{69}\text{Ga}^{37}\text{Cl}_2]^+$				
$[\text{}^{71}\text{Ga}^{35}\text{Cl}_2]^+$	GaCl_2^+	141	140,8	4,7
$[\text{}^{69}\text{Ga}^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}]^+$				
$[\text{}^{69}\text{G}^{35}\text{Cl}_2]^+$	GaCl_2^+	139	138,8	6,7
$[\text{P}_4]^+$	P_4^+	124	123,8	6,9
$[(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NHPHNH}_2]^+$	$\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_2\text{P}^+$	120	119,9	8,7
$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NH})_2\text{P}]^+$	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{SiP}^+$	119	118,9	77,3
$[(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NHPHNH}]^+$	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{P}^+$			
$[(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NPHNH}]^+$	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_2\text{P}^+$	118	118,0	13,3
$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NH})\text{NP}]^+$	$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_2\text{SiP}^+$			
$[(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NPN}]^+$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{P}^+$	116	116,0	1,2
$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9))]^+$	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NSi}^+$	114	114,0	23,8
$[(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NH}_2]^+$	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}^+$	73	73,0	15,2
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}]^+$	$\text{C}_2\text{H}_7\text{NSi}^+$			
$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$	C_4H_9^+	57	57,0	10,5
$[(\text{CH}_3)\text{Si}]^+$	CH_3Si^+	43	43,0	2,2

Kristallstrukturanalyse:

Die Strukturlösung und -verfeinerung werden zunächst wie in Kapitel 4.2.2 durchgeführt. Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können der Tabelle 4.11 entnommen werden. Eine von vier *tert*-Butylgruppen (C3 bis C6) weist im Festkörper eine Lagefehlordnung auf. Die Positionen der Methylkohlenstoffatome an C3, d.h. C4 bis C6, werden daher mit je zwei Splitlagen (58 %: 42 %) beschrieben. Mit dem „DFIX“ restraint

Experimenteller Teil

werden alle Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände innerhalb der vier *tert*-Butylgruppen, alle vier Stickstoff-Kohlenstoff-Abstände (N1–C3, N2–C7, N3–C11 und N4–C15) und alle vier Silicium-Kohlenstoff-Abstände (Si1–C1, Si1–C2, Si2–C19 und Si2–C20) physikalisch und chemisch sinnvollen Koordinaten angenähert. Um die Stabilität der Verfeinerung gewährleisten zu können, werden der Befehl „DAMP“ verwendet sowie die anisotropen Auslenkungsparameter von Nichtwasserstoffatomen mit dem „RIGU“ restraint behandelt und sinnvollen Werten angenähert.

Tabelle 4.11: Daten bezüglich der Kristallstrukturbestimmung von **11**.

empirische Formel	$C_{20}H_{48}Cl_3GaN_4P_4Si_2$
Kristallform, -farbe	Plättchen, gelb
Kristallabmessungen	0,05 mm · 0,01 mm · 0,001 mm
Messtemperatur	123 K
Strahlung; Wellenlänge	Mo-K α ; 0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>
Gitterparameter	$a = 20,375(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 17,744(4) \text{ \AA}$ $\beta = 113,35(3)^\circ$ $c = 21,140(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	7017(3) Å ³
Z	8
berechnete Dichte	1,327 g/cm ³
Absorptionskorrektur	multi-scan
Absorptionskoeffizient	1,281 mm ⁻¹
T_{\min} ; T_{\max}	0,6593; 0,7441
F(000)	2928
Messbereich (θ)	1,58° – 16,84°
Indexgrenzen	$-15 \leq h \leq 16$ $-13 \leq k \leq 14$ $-17 \leq l \leq 16$
Anzahl gemessener Reflexe	4154
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	1921 [$R_{(int)} = 0,1049$]
Vollständigkeit bis $\theta = 25,00^\circ$	96,5 %
Anzahl der Reflexe / Restraints / Parameter	1921/ 375 / 354
Goodness-of-fit ^[a]	1,280
Wichtungsschema a / b	0,200 / 10,000

Experimenteller Teil

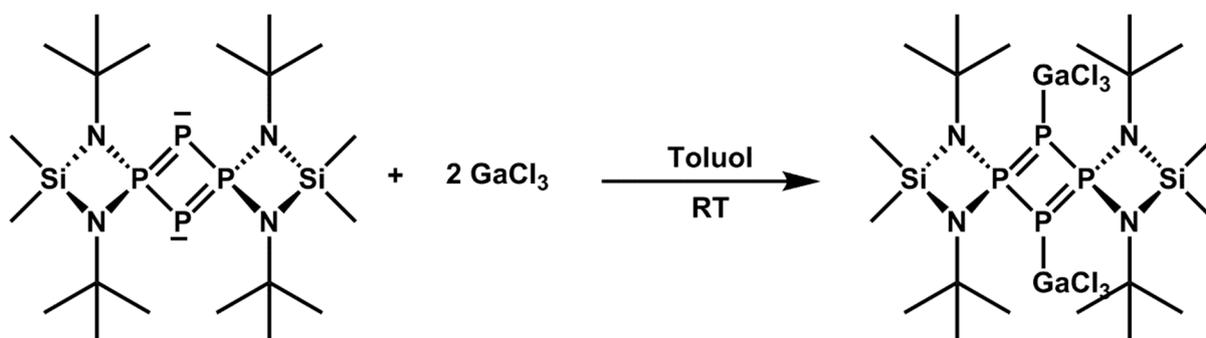
finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] ^[b, c]	$R_1 = 0,0977$, $wR_2 = 0,2416$
R-Werte (sämtliche Daten) ^[b, c]	$R_1 = 0,1820$, $wR_2 = 0,3605$
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$	$0,966 \text{ e}/\text{\AA}^3 / -1,027 \text{ e}/\text{\AA}^3$

[a] $\text{Goof} = S = \{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m-n)\}^{1/2}$ $m = \text{Zahl der Reflexe}$, $n = \text{Zahl der Parameter}$

[b] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$

[c] $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$, $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + (b \cdot P)]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

4.5.15 Umsetzung von 1,3,7,9-Tetra-*tert*-butyl-2,2,8,8-tetramethyl-1,3,7,9-tetraaza-4 λ^5 ,5,6 λ^5 ,10-tetraphospha-2,8-disiladisp[3.1.3.1]deca-4,6(10)-dien mit Galliumchlorid (1:2)



In einer 10 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Stempel werden gelbes, pulveriges 1,3,7,9-Tetra-*tert*-butyl-2,2,8,8-tetramethyl-1,3,7,9-tetraaza-4 λ^5 ,5,6 λ^5 ,10-tetraphospha-2,8-disiladisp[3.1.3.1]deca-4,6(10)-dien (0,262 g, 0,50 mmol, 524,70 g/mol) und farbloses, kristallines Galliumchlorid (0,198 g, 1,12 mmol, 176,08 g/mol) in Toluol (10 ml) suspendiert. Nach fünf Minuten Rühren bei Raumtemperatur ist zu beobachten, dass nun in der Suspension ein, im Vergleich zum eingesetzten gelben Edukt, schwach gelber Feststoff in einer schwach gelben Lösung vorliegt. Nach einer Stunde Reaktionszeit wird die schwach gelbe Reaktionslösung abgenommen und der schwach gelbe Rückstand mehrfach mit Toluol (6 x 10 ml) gewaschen. Nach Trocknen des Rückstandes im Hochvakuum (3×10^{-3} mbar, 50 °C) wird ein schwach gelbes, feines Pulver erhalten. Dieses kann aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit nicht NMR-spektroskopisch untersucht werden.

Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{Si}_2\text{P}_4\text{Ga}_2\text{Cl}_6$

Molare Masse: 876,84 g/mol

Ausbeute: 0,394 g (0,45 mmol; 90 % d. Th.)

Reinheit: -

Schmelzpunkt: Zersetzung ab ca. 105 °C

Experimenteller Teil

IR-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 3300 (w, br), 2971 (m), 2935 (w), 2911 (w), 2873 (w), 1475 (w, sh), 1467 (w), 1398 (w), 1368 (m), 1259 (m), 1228 (m), 1200 (s), 1126 (w), 1059 (s), 1038 (m), 925 (w), 868 (vs), 840 (m), 800 (s), 774 (w), 734 (vw), 704 (w), 644 (vw), 608 (m), 573 (w).

Raman-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 3055 (vw), 2976 (w), 2904 (m), 1603 (vw), 1463 (w), 1443 (w), 1398 (vw), 1377 (vw), 1228 (w), 1134 (w), 1065 (vw), 1033 (vw), 1003 (vw), 922 (vw), 813 (w), 786 (w), 714 (w), 619 (w), 584 (w), 528 (w), 455 (w), 390 (w), 350 (m), 257 (w), 242 (w), 196 (w), 161 (w), 128 (m), 103 (m, sh), 78 (vs).

Elementaranalyse:

	N [%]	C [%]	H [%]
Theoretisch	6,39	27,40	5,52
Experimentell	6,02	27,63	5,22

Röntgenfluoreszenzanalyse:

	Si [Atom-%]	P [Atom-%]	Cl [Atom-%]	Ga [Atom-%]
Theoretisch	14	29	43	14
Experimentell	12	33	40	15

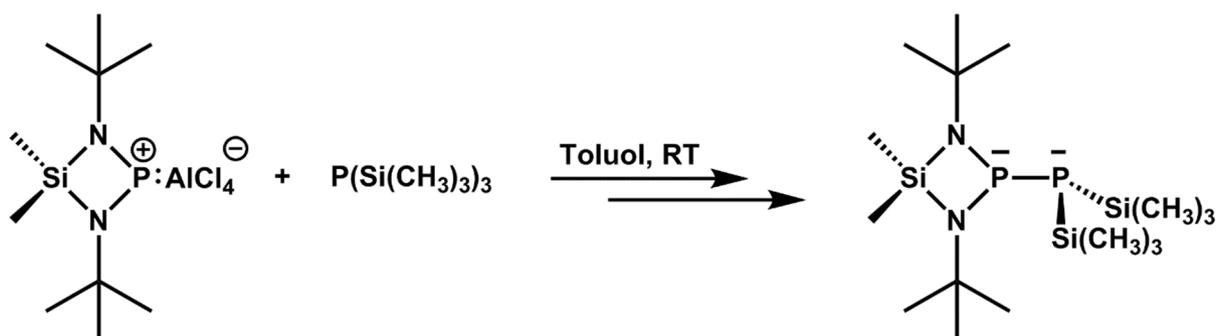
Massenspektrometrie: 120 °C

Fragment	Summenformel	Masse ber.	m/z exp.	rel. Intensität
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}_2\text{P}_3]^+$	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{P}_3^+$	235	235,1	4,6
$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}_2\text{PH}_2]^+$	$\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{SiP}^+$	233	233,1	100
$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}_2\text{P}]^+$	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{SiP}^+$	231	231,1	4,4
$[\text{}^{71}\text{Ga}^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}_2]^+$	GaCl_3^+	178	177,9	7,7
$[\text{}^{69}\text{Ga}^{37}\text{Cl}_2^{35}\text{Cl}]^+$				
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiN}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NHPH}_2]^+$	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{SiP}^+$	177	177,0	49,4
$[\text{}^{71}\text{Ga}^{35}\text{Cl}_3]^+$	GaCl_3^+	176	175,9	9,8
$[\text{}^{69}\text{Ga}^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}_2]^+$				
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiN}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NHP}]^+$	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{SiP}^+$	175	175,0	3,7
$[\text{}^{69}\text{Ga}^{35}\text{Cl}_3]^+$	GaCl_3^+	174	173,8	6,7
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiN}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NP}]^+$				

Experimenteller Teil

$[^{71}\text{Ga}^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}]^+$	GaCl_2^+	143	142,7	6,5
$[^{69}\text{Ga}^{37}\text{Cl}_2]^+$				
$[^{71}\text{Ga}^{35}\text{Cl}_2]^+$	GaCl_2^+	141	140,8	16,0
$[^{69}\text{Ga}^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}]^+$				
$[^{69}\text{G}^{35}\text{Cl}_2]^+$	GaCl_2^+	139	138,8	13,0
$[\text{P}_4]^+$	P_4^+	124	123,9	28,5
$[(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NHPHNH}_2]^+$	$\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_2\text{P}^+$	120	119,9	31,7
$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NH})_2\text{P}]^+$	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{SiP}^+$	119	118,9	7,6
$[(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NHPHNH}]^+$	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{P}^+$			
$[(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NPHNH}]^+$	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_2\text{P}^+$	118	117,9	1,9
$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NH})\text{NP}]^+$	$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_2\text{SiP}^+$			
$[(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NPN}]^+$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{P}^+$	116	115,9	1,3
$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9))]^+$	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NSi}^+$	114	114,0	6,5
$[(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NH}_2]^+$	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}^+$	73	73,0	8,3
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}]^+$	$\text{C}_2\text{H}_7\text{NSi}^+$			
$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]^+$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{Si}^+$	58	58,0	27,7
$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$	C_4H_9^+	57	57,0	13,2
$[(\text{CH}_3)\text{Si}]^+$	CH_3Si^+	43	43,0	1,7

4.5.16 Umsetzung von 1,3-Di-*tert*-butyl-4,4-dimethyl-1,3,2 λ^2 ,4-diazaphosphasiletidin-ium-tetrachloridoaluminat mit Tris(trimethylsilyl)phosphan



In eine 10 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Stempel wird weißes, pulveriges 1,3-Di-*tert*-butyl-4,4-dimethyl-1,3,2 λ^2 ,4-diazaphosphasiletidinium-tetrachloridoaluminat (0,580 g, 1,45 mmol, 400,16 g/mol) eingewogen und in Toluol (8 ml) suspendiert. Nach Kühlen auf -30 °C wird diese Suspension, bestehend aus klarer, farblose Lösung und weißem, voluminösem Feststoff, tropfenweise mit klarem, farblosem Tris(trimethylsilyl)phosphan (0,390 g, 1,56 mmol, 0,86 g/ml, 250,54 g/mol) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das

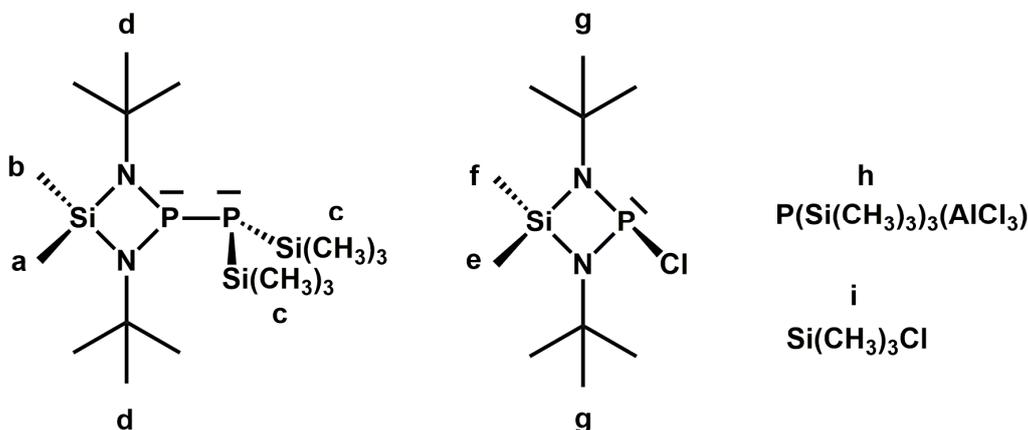
Experimenteller Teil

Kühlbad entfernt und die Suspension gerührt. Während des Aufwärmens auf Raumtemperatur ist eine schwache Gelbfärbung der Reaktionslösung sowie rein optisch die Bildung von zusätzlichem Feststoff zu beobachten. Mit fortschreitender Reaktionszeit wird der flüssige Anteil der Suspension zunehmend gelblicher. Die Reaktion wird in unregelmäßigen Zeitintervallen anhand der Reaktionslösung sowie nach Einengen der Reaktionslösung mittels der ^1H -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^{27}Al -NMR-Spektroskopie verfolgt. Eine Isolierung des Bis(trimethylsilyl)phosphanilyldiazaphosphasiletidins (1,3-Di-*tert*-butyl-2-(1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilaphosphan-2-yl)-4,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaphosphasiletidin) (siehe Reaktionsgleichung) gelingt nicht, da dieses bei den gewählten Reaktionsbedingungen weiterreagiert.

NMR-Spektroskopie (Reaktionslösung)*:

^1H -NMR (400,17 MHz, 298 K, Toluol- d_8 , ppm): $\delta = \mathbf{0,16}$ (s, $\Delta v_{1/2} = 1,4$ Hz, 9Hⁱ), $\mathbf{0,27}$ (d, $^3J(\text{H,P}) = 4,6$ Hz, 27H^h), $\mathbf{0,28}$ (s, $\Delta v_{1/2} = 2,6$ Hz, 3H^e und 3H^f), $\mathbf{0,33}$ (2s, $\Delta v_{1/2} = 3$ Hz, 3H^a und 3H^b), $\mathbf{0,46}$ (d, $^3J(\text{H,P}) = 4,3$ Hz, 18H^c), $\mathbf{1,17}$ (s, $\Delta v_{1/2} = 3,2$ Hz, 18H^g), $\mathbf{1,26}$ (s, $\Delta v_{1/2} = 1,8$ Hz, 18H^d).

* Entnahme nach einer Stunde Reaktionszeit. Die chemischen Verschiebungen, die aus dem ^1H -NMR-Spektrum der ersten Reaktionslösung stammen, sind hier genau aufgeführt, da es erstmals gelungen ist, ^1H -NMR-Signale den Protonen des Bis(trimethylsilyl)phosphanilyldiazaphosphasiletidins (Signale **a-d**) zuzuordnen.



Experimenteller Teil

Tabelle 4.12: Spezies, die sich in den Reaktionslösungen $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch in Toluol- d_8 bei Raumtemperatur und nach angegebener Reaktionszeit nachweisen lassen.

Reaktionszeit	δ [ppm]	Zuordnung	Signalverhältnis g:d* ¹
1 h	0,16	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	3,3 : 1
	0,27	$\text{P}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3(\text{AlCl}_3)^{[315]}$	
	0,28, 1,17	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{PCl}$	
	0,33, 0,46, 1,26	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{PP}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$	
16 h	siehe 1 h Reaktionszeit		0,8 : 1
24,5 h	siehe 1 h Reaktionszeit		0,7 : 1
88 h* ²	0,29	$\text{P}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3(\text{AlCl}_3)^{[315]}$	0,5 : 1
	0,34, 1,24	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{PCl}$	
	0,36, 0,49, 1,29	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{PP}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$	
	15 Tage* ²	0,16	
	siehe 88 h Reaktionszeit		

*¹ Zur Bestimmung des angegebenen Verhältnisses dienen die $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen der jeweiligen *tert*-Butylgruppen (**g**) und (**d**). Signal (**g**) stammt vom Chlorphosphan (**1**) und Signal (**d**) vom unsymmetrischen Diphosphan. Mit zunehmender Reaktionszeit wird deutlich, dass das Chlorphosphan verbraucht und das unsymmetrische Diphosphan gebildet wird.

*² Reaktionslösung wird eingengt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht.

*³ Aufgrund von Signalüberlappung, bedingt durch die Signalverbreiterung des *tert*-Butyl-Resonanzsignals von $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}_2\text{PCl}$, nicht bestimmbar.

Tabelle 4.13: Signale, die in den $^{27}\text{Al-NMR}$ -Spektren in Toluol- d_8 und der Reaktionslösungen bei Raumtemperatur erhalten werden.

Reaktionszeit	δ [ppm]	Zuordnung
1 h	91,4, 104,2	nicht charakterisiert
	113,4	$\text{P}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3(\text{AlCl}_3)^{[315]}$
16 h	siehe 1 h Reaktionszeit	
24,5 h	siehe 1 h Reaktionszeit	
88 h* ¹	siehe 1 h Reaktionszeit	
15 Tage* ¹	siehe 1 h Reaktionszeit	

*¹ Reaktionslösung wird eingengt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht.

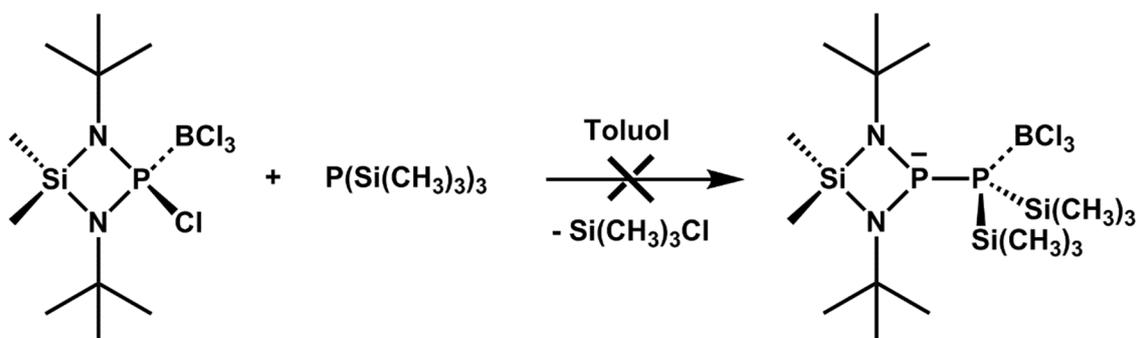
Experimenteller Teil

Tabelle 4.14: Signale, die in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in Toluol- d_8 und der Reaktionslösungen bei Raumtemperatur erhalten werden.

Reaktionszeit	δ [ppm]	Zuordnung
1 h	-247,1	$\text{P}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3(\text{AlCl}_3)^{[315]}$
	-136,9, 190,7	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{PP}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$
	205,0	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{PCI}$
16 h		siehe 1h Reaktionszeit
24,5 h		siehe 1h Reaktionszeit
88 h ^{*1}	-136,9, 190,7	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{PP}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$
		keine weiteren Spezies zu sehen, im ^1H -NMR-Spektrum aber schon
15 Tage ^{*1}	-136,2, 191,0	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{PP}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$
	59,0, 98,1	$((\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{PP})_2$
	187,9	$((\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P})_2$
	206,5	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{PCI}$

^{*1} Reaktionslösung wird eingengt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht.

4.5.17 Umsetzung von 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazaphosphasiletidin–Bortrichlorid (1/1) mit Tris(trimethylsilyl)phosphan



In einer 10 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Stempel wird sublimiertes, farbloses, kristallines 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazaphosphasiletidin–Bortrichlorid (1/1) (0,305 g, 0,79 mmol, 383,99 g/mol) vorgelegt und in Toluol (6 ml) gelöst. Zu dieser klaren, farblosen Lösung wird bei Raumtemperatur klares, farbloses Tris(trimethylsilyl)phosphan (0,245 g, 0,98 mmol, 0,86 g/ml, 250,54 g/mol) innerhalb von einer Minute zugegeben. Nach beendeter Zugabe ist zunächst eine Trübung und kurz darauf die Bildung eines weißen, flockigen Feststoffes zu beobachten. Aus den NMR-Spektren der klaren, farblosen Reaktionslösung geht hervor, dass in Lösung 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-

Experimenteller Teil

1,3,2λ³,4-diazaphosphasiletidin, sowie das Tris(trimethylsilyl)phosphan–Bortrichlorid-Addukt (1/1) und unkomplexiertes Tris(trimethylsilyl)phosphan vorliegen. Zur Komplexierung des letzteren wird die Suspension mit einer klaren, farblosen Bortrichlorid-Lösung in *n*-Heptan (0,143 g, 0,19 mmol, *c* = 1 mol/L, 0,74 g/ml, 117,17 g/mol) versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird ³¹P{¹H}- und ¹¹B{¹H}-NMR-spektroskopisch anhand der Reaktionslösung verfolgt und den folgenden Verbindungen zugeordnet:

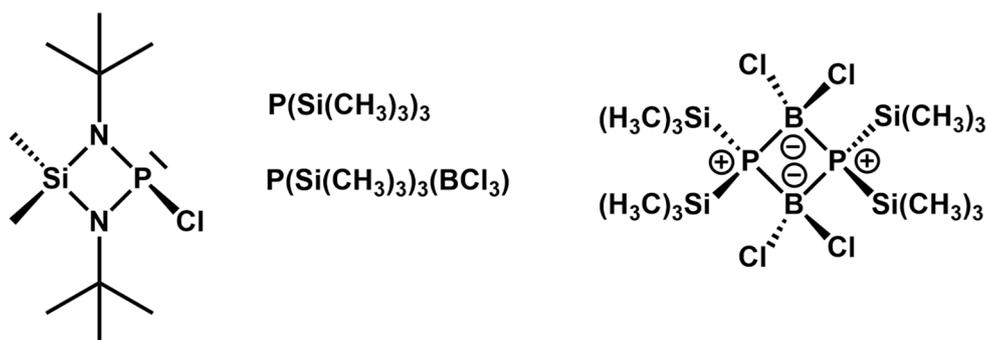
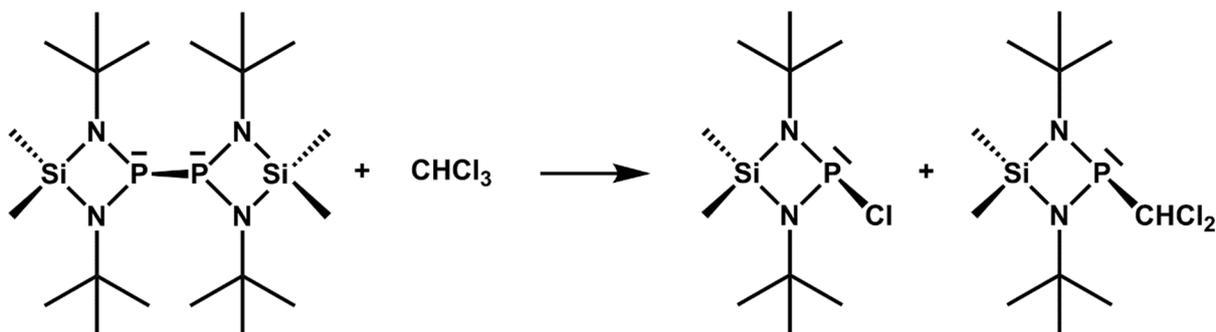


Tabelle 4.15: Spezies, die sich in den Reaktionslösungen ³¹P{¹H}- und ¹¹B{¹H}-NMR-spektroskopisch in Toluol-d₈ bei Raumtemperatur und nach angegebener Reaktionszeit nachweisen lassen.

Reaktionszeit	δ [ppm] ³¹ P{ ¹ H}	Multiplizität;		δ [ppm] ¹¹ B{ ¹ H}	Multiplizität;		Zuordnung
		¹ J(P,B) [Hz]			¹ J(¹¹ B,P) [Hz]		
5 min	-252,2	s		-	-		P(Si(CH ₃) ₃) ₃
	-156,7	q; 102		4,7	d; 102		P(Si(CH ₃) ₃) ₃ (BCl ₃) ^[276]
	204,7	s		-	-		(CH ₃) ₂ Si(NtBu) ₂ PCl
24 h	-252,3	s		-	-		P(Si(CH ₃) ₃) ₃
	-156,7	q; 102		4,7	d; 102		P(Si(CH ₃) ₃) ₃ (BCl ₃) ^[276]
	-97,7	sep; 78		0,2	t; 78		[((CH ₃) ₃ Si) ₂ PBCl ₂] ₂ ^[276]
	204,7	s		-	-		(CH ₃) ₂ Si(NtBu) ₂ PCl

Experimenteller Teil

4.5.18 Umsetzung von 1,1',3,3'-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4',4'-tetramethyl-2,2'-di(1,3,2λ³,4-diazaphosphasiletidin) mit Dichlormethan



In einem NMR-Röhrchen mit Glasventil und PTFE-Stempel wird rotes, öliges 1,1',3,3'-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4',4'-tetramethyl-2,2'-di(1,3,2λ³,4-diazaphosphasiletidin) (0,144 g, 0,31 mmol, 462,74 g/mol) vorgelegt und mit einem Überschuss Chloroform (0,116 g, 0,97 mmol, 1,49 g/ml, 119,38 g/mol) versetzt. Es kommt unter starker Wärmeentwicklung sofort zu einer Entfärbung des roten Öls. Anhand der NMR-Spektren der klaren, farblosen Reaktionslösung lassen sich zwei Verbindungen, 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2λ³,4-diazaphosphasiletidin (**1**) und 1,3-Di-*tert*-butyl-2-(dichlormethyl)-4,4-dimethyl-1,3,2λ³,4-diazaphosphasiletidin, identifizieren. Eine Isolierung der einzelnen Spezies gelingt nicht.

NMR-Spektroskopie (Reaktionslösung)*:

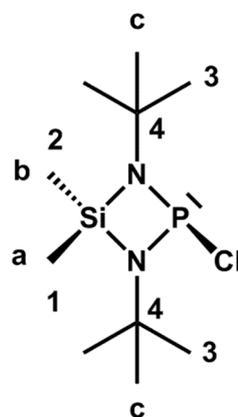
¹H-NMR (400,17 MHz, 298 K, CDCl₃, ppm): δ = **0,51** (s, Δv_{1/2} = 2,1 Hz, 3H^a und 3H^b), **1,29** (s, Δv_{1/2} = 2,8 Hz, 18H^c).

¹³C{¹H}-NMR (100,63 MHz, 298 K, CDCl₃, ppm): δ = **5,3** (d, ³J(C,P) = 3,6 Hz, 1C¹+1C²), **32,0** (d, ³J(C,P) = 7,8 Hz, 6C³), **50,6** (d, ²J(C,P) = 11,0 Hz, 2C⁴).

¹³C-NMR (100,63 MHz, 298 K, CDCl₃, ppm): δ = **5,3** (qdm, ¹J(C,H) = 120 Hz, ³J(C,P) = 3,6 Hz, 1C¹+1C²), **32,0** (qdsep, ¹J(C,H) = 126 Hz, ³J(C,P) = 7,8 Hz, ³J(C,H) = 4,3 Hz, 6C³), **50,6** (dddec, ²J(C,P) = 11,0 Hz, ²J(C,H) = 4,0 Hz, 2C⁴).

³¹P{¹H}-NMR (161,99 MHz, 298 K, CDCl₃, ppm): δ = **212,1** (s, Δv_{1/2} = 14,6 Hz).

³¹P-NMR (161,99 MHz, 298 K, CDCl₃, ppm): δ = **212,2** (s, Δv_{1/2} = 16,9 Hz).

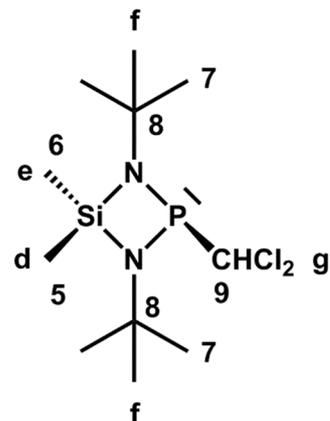


Experimenteller Teil

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79,50 MHz, 298 K, CDCl_3 , ppm): $\delta = 27,7$ (d, $^2J(\text{Si,P}) = 9$ Hz).

^{29}Si -NMR (79,50 MHz, 298 K, CDCl_3 , ppm): $\delta = 27,8$ (m).

^1H -NMR (400,17 MHz, 298 K, CDCl_3 , ppm): $\delta = 0,47$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 2,1$ Hz, 3H^{d}), **0,50** (s, $\Delta\nu_{1/2} = 2,1$ Hz, 3H^{e}), **1,20** (s, $\Delta\nu_{1/2} = 2,8$ Hz, 18H^{f}), 5,50 (d, $^2J(\text{H,P}) = 14,5$ Hz, 1H^{g}).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,63 MHz, 298 K, CDCl_3 , ppm): $\delta = 6,9$ (d, $^3J(\text{C,P}) = 4,4$ Hz, 1C^5), **7,0** (s, $\Delta\nu_{1/2} = 1,8$ Hz, 1C^6), **32,7** (d, $^3J(\text{C,P}) = 6,1$ Hz, 6C^7), **52,1** (d, $^2J(\text{C,P}) = 7,8$ Hz, 2C^8), **77,4** (d, $^1J(\text{C,P}) = 99,8$ Hz, 1C^9).

^{13}C -NMR (100,63 MHz, 298 K, CDCl_3 , ppm): $\delta = 6,9$ (qdm, $^1J(\text{C,H}) = 120$ Hz, $^3J(\text{C,P}) = 4,4$ Hz, 1C^5), **7,0** (q, $^1J(\text{C,H}) = 119$ Hz, 1C^6), **32,7** (qdsep, $^1J(\text{C,H}) = 126$ Hz, $^3J(\text{C,P}) = 6,1$ Hz, $^3J(\text{C,H}) = 4,3$ Hz, 6C^7), **52,1** (ddec, $^2J(\text{C,P}) = 7,8$ Hz, $^2J(\text{C,H}) = 4,0$ Hz, 2C^8), **77,4** (dd, $^1J(\text{C,H}) = 164$ Hz, $^1J(\text{C,P}) = 99,8$ Hz, 1C^9).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161,99 MHz, 298 K, CDCl_3 , ppm): $\delta = 137,3$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 5,2$ Hz).

^{31}P -NMR (161,99 MHz, 298 K, CDCl_3 , ppm): $\delta = 137,2$ (d, $^2J(\text{P,H}) = 14,5$ Hz).

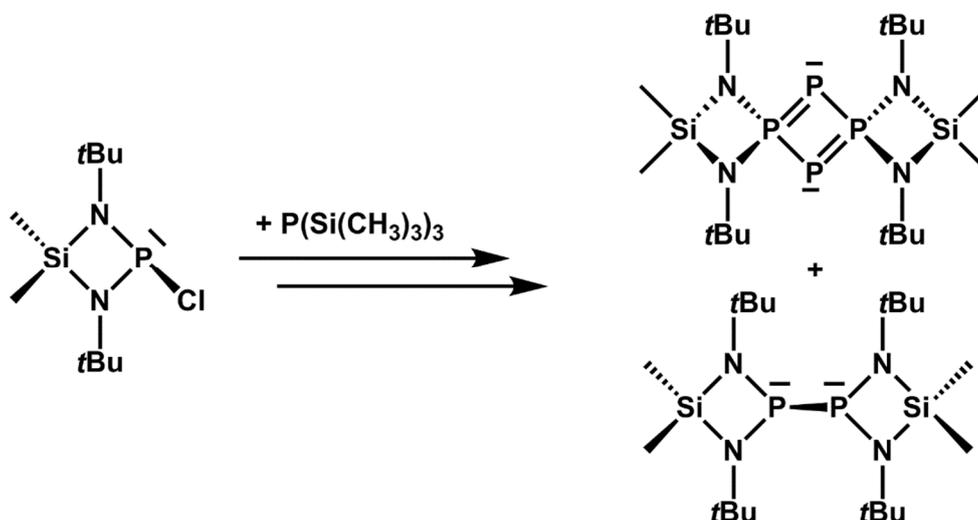
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79,50 MHz, 298 K, CDCl_3 , ppm): $\delta = 20,2$ (d, $^2J(\text{Si,P}) = 4$ Hz).

^{29}Si -NMR (79,50 MHz, 298 K, CDCl_3 , ppm): $\delta = 20,3$ (m).

* In den NMR-Spektren der Reaktionslösung sind des Weiteren Signale von Chloroform und Toluol enthalten. Das letztere Lösungsmittel liegt in dem 1,1',3,3'-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4',4'-tetramethyl-2,2'-di(1,3,2λ³,4-diazaphosphasiletidin) als Verunreinigung vor.

Experimenteller Teil

4.5.19 Umsetzungen vom 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2λ³,4-diazaphosphasiletidin mit Tris(trimethylsilyl)phosphan im Molverhältnis 1:1



Im Folgenden werden verschiedene Vorschriften (A-G) beschrieben, nach denen sich bei den gewählten Reaktionsbedingungen die von T. Hoffmann^[28] beschriebenen Spezies in den jeweiligen Reaktionslösungen ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch nachweisen lassen.

A: Reaktion ohne Lösungsmittel, Verwendung einer Reflektorglühlampe

In einer 50 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Stempel wird klares, farbloses 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2λ³,4-diazaphosphasiletidin (10,10 g, 37,85 mmol, 266,82 g/mol) vorgelegt und unter Rühren mit klarem, farblosem Tris(trimethylsilyl)phosphan (9,50 g, 37,92 mmol, 0,86 g/ml, 250,54 g/mol) tropfenweise versetzt. Während der Zugabe bildet sich bereits eine blass gelbe Lösung, die zunächst 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in einem Abstand von ca. 20 cm mit einer 150 W Reflektorglühlampe (ca. 50 °C*) bestrahlt wird. Nach etwa einer Stunde Bestrahlung fällt aus der nun orangen Reaktionslösung ein gelboranger Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wird weitere 16 Stunden bestrahlt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur die Suspension aus oranger Lösung und gelbem Feststoff, der sich kaum absetzt, in deuteriertem THF ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch untersucht. In der Reaktionslösung lassen sich folgende Spezies identifizieren:

Experimenteller Teil

Tabelle 4.16: Spezies, die sich in den Reaktionslösungen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch in THF- d_8 nachweisen lassen.

Verbindung	δ [ppm]	$^1J(\text{P,P})$ [Hz]
$\text{P}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$	-252,8	-
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{PCl}$	-240,7	-
$((\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P})_2$	187,0	-
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{PP}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$	-137,3 (P_A), 189,8 (P_B)	502
$((\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2)_2\text{PSi}(\text{CH}_3)_3$	-41,9 (P_A), 187,1 (P_B)	548
$((\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{PP})_2$	58,3 (P_A), 97,5 (P_B)	362

B: Reaktion im Lösungsmittel, Verwendung einer Reflektorglühlampe

In einer 50 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Stempel wird zu einer Lösung von klarem, farblosem 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazaphosphasiletidin (3,90 g, 14,62 mmol, 266,82 g/mol) in THF (15 ml) klares, farbloses Tris(trimethylsilyl)phosphan (3,64 g, 14,53 mmol, 0,86 g/ml, 250,54 g/mol) zugetropft und zunächst 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die nun intensiv gelbe Reaktionslösung wird insgesamt zehn Stunden mit einer 150 W Reflektorglühlampe (ca. 50 °C*) in einem Abstand von ca. 20 cm bestrahlt. Nach vier Stunden ist hierbei eine Trübung und das Ausfallen eines gelben Pulvers zu beobachten. In der intensiv gelben Reaktionslösung lassen sich $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch die in der Tabelle 4.16 aufgeführten Verbindungen identifizieren.

C: Vorlage von Tris(trimethylsilyl)phosphan, Reaktion mit Lösungsmittel, Verwendung einer Reflektorglühlampe

In einer 10 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Stempel wird klares, farbloses Tris(trimethylsilyl)phosphan (0,73 g, 2,91 mmol, 0,86 g/ml, 250,54 g/mol) vorgelegt, in THF (4 ml) gelöst und innerhalb von 20 Minuten mit klarem, farblosem 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazaphosphasiletidin (0,77 g, 2,89 mmol, 266,82 g/mol) versetzt. Die klare, farblose Lösung wird nach beendeter Zugabe mit einer 150 W Reflektorglühlampe (ca. 50 °C*) in einem Abstand von ca. 20 cm bestrahlt und gerührt. Nach 30 Minuten färbt sich die Reaktionslösung schwach gelb und nach etwa elf Tagen Bestrahlung fällt aus der inzwischen gelborangen Reaktionslösung ein gelber Feststoff aus. In der gelborangen Reaktionslösung sind $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch die in der Tabelle 4.16 aufgeführten Verbindungen identifizierbar.

Experimenteller Teil

D: Reaktion bei 0 °C, ohne Lösungsmittel unter Lichtausschluss

In eine 50 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Stempel wird klares, farbloses 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2λ³,4-diazaphosphasiletidin (1,57 g, 5,88 mmol, 266,82 g/mol) eingewogen, das Reaktionsgefäß in Alufolie gewickelt, auf 0 °C gekühlt und mit klarem, farblosem Tris(trimethylsilyl)phosphan (1,53 g, 6,11 mmol, 0,86 g/ml, 250,54 g/mol) versetzt. Die Reaktionsmischung wird zwei Stunden bei 0 °C gerührt und die klare, farblose Lösung über Nacht im Kühlschrank bei 0 °C gelagert. Die Lösung färbt sich über Nacht intensiv gelb. Nach drei Tagen Reaktionszeit lassen sich in der intensiv gelben Reaktionslösung ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch die in der Tabelle 4.16 aufgeführten Verbindungen sowie das Isotetraphosphan, ((CH₃)₂Si(N*t*Bu)₂P)₃P, bei 28,3 ppm (P_A, ¹J(P,P) = 630 Hz) und 189,8 ppm (P_B, ¹J(P,P) = 630 Hz) detektieren.

E: Reaktion im Lösungsmittel unter Lichtausschluss und Erwärmen mittels Reflektorglühlampe

In einer 10 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Stempel wird klares, farbloses 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2λ³,4-diazaphosphasiletidin (1,408 g, 5,28 mmol, 266,82 g/mol) in THF (2 mL) vorgelegt und zur Vermeidung von Lichteinwirkung das Reaktionsgefäß mit Fotopapier umhüllt. Zu der klaren, farblosen Lösung wird klares, farbloses Tris(trimethylsilyl)phosphan (1,36 g, 5,43 mmol, 0,86 g/ml, 250,54 g/mol) gegeben und die klare, farblose Lösung unter Rühren mit einer 150 W Reflektorglühlampe (ca. 50 °C*) in einem Abstand von ca. 20 cm bestrahlt. Nach 30 Minuten Reaktionszeit liegt im Reaktionsgefäß eine Suspension aus gelbem, teils kristallinem Feststoff und intensiv gelber Lösung vor. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Absetzen des Feststoffes sind in der Reaktionslösung ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch die in der Tabelle 4.16 aufgeführten Verbindungen sowie das Isotetraphosphan, ((CH₃)₂Si(N*t*Bu)₂P)₃P, bei 28,3 ppm (P_A, ¹J(P,P) = 630 Hz) und 189,8 ppm (P_B, ¹J(P,P) = 630 Hz) nachweisbar.

F: Reaktion im Lösungsmittel bei Raumtemperatur

Zu einer farblosen Lösung von klarem, farblosem 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2λ³,4-diazaphosphasiletidin (0,930 g, 3,49 mmol, 266,82 g/mol) in THF (6 ml) wird in einer 50 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Stempel klares, farbloses Tris(trimethylsilyl)phosphan (0,891 g, 3,56 mmol, 0,86 g/ml, 250,54 g/mol) gegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Nach fünf Minuten Rühren liegt eine blass gelbe Reaktionslösung vor, die mit fortschreitender Reaktion intensiver gelb wird. In dieser intensiv gelben Reaktionslösung sind nach insgesamt

Experimenteller Teil

24 Stunden Reaktionszeit $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch die in der Tabelle 4.16 aufgeführten Verbindungen identifizierbar.

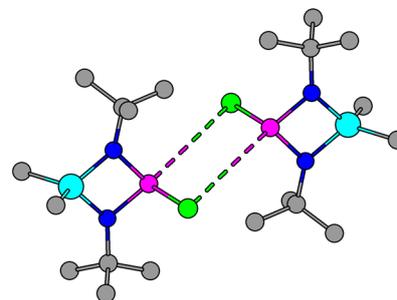
G: Reaktion im Lösungsmittel bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss

In einer 50 ml Ampulle mit Glasventil und PTFE-Stempel wird klares, farbloses 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2λ³,4-diazaphosphasiletidin (0,837 g, 3,14 mmol, 266,82 g/mol) vorgelegt, in THF (6 ml) gelöst und anschließend das Reaktionsgefäß in Alufolie gewickelt. Die klare, farblose Lösung wird mit klarem, farblosem Tris(trimethylsilyl)phosphan (0,891 g, 3,56 mmol, 0,86 g/ml, 250,54 g/mol) versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 24 Stunden Reaktionszeit lassen sich in der klaren, intensiv gelben Reaktionslösung $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch die in der Tabelle 4.16 aufgeführten Verbindungen identifizieren.

* Die Temperatur wird mithilfe eines Kontaktthermometers in einem Abstand von ca. 20 cm gemessen.

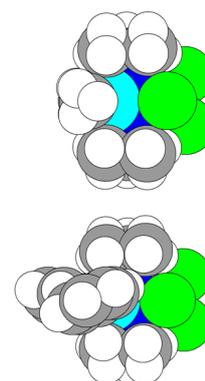
5 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation ist es gelungen, die Festkörperstruktur des seit dem Jahre 1981 literaturbekannten 2-chlor-substituierten Diazaphosphasiletidins $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{PCl}^{[12]}$ (**1**) aufzuklären, dadurch die Reihe der Diazasilaelementetidine $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{ECl}$ mit $\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$ und $\text{Bi}^{[79, 209]}$, deren Festkörperstrukturen bereits vor etwa 30



Jahren bestimmt werden konnten, um das entsprechende Phosphorderivat zu erweitern und allgemeine Trends innerhalb dieser homologen Reihe, basierend auf ausgewählten Strukturdaten, abzuleiten. Die im Festkörper von **1** gefundene Anordnung zu zentrosymmetrischen „Dimeren“ unterstützt, in Kombination mit aufgeweiteten P–Cl-Bindungen innerhalb der molekularen Bausteine, die zuvor mittels dynamischer NMR-Untersuchungen von **1** gewonnenen Erkenntnisse sowie die vorgeschlagene Austauschreaktion.^[25]

Ein weiteres Augenmerk galt weiterführenden Untersuchungen zur Reaktivität ausgewählter vier- bis sechsgliedriger *N*-heterocyclischer Chlorphosphane, deren Rückgrat entweder aus einer Silylgruppe oder Ethylen- bzw. Propylenkette besteht, gegenüber den Lewis-Säuren Bor-, Aluminium- und Galliumtrichlorid. Hierbei konnten zwei Lewis-Säure-Addukte von Diazaphosphasiletidinen, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (**2**) und $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (**3**), sowie die Phospheniumsalze **4** – **9** dargestellt und umfassend mittels Multikern-NMR- bzw. Schwingungsspektroskopie, Elementaranalyse,



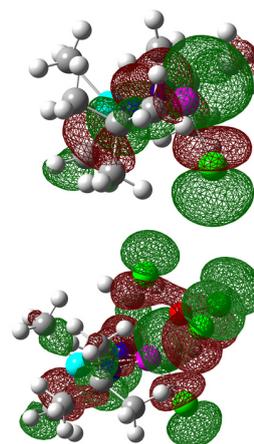
Massenspektrometrie sowie der Einkristallstrukturanalyse (ausgenommen **6**) charakterisiert werden. Die beiden Lewis-Säure-Addukte **2** und **3** offenbaren ein interessantes Verhalten in Lösung, das sowohl mittels konzentrations- als auch temperaturabhängiger NMR-Untersuchungen näher verfolgt und als Resultat einer intramolekularen Austauschreaktion identifiziert werden konnte, wobei im Falle des phenyl-substituierten Derivates eine höhere Energiebarriere überwunden werden muss als im Falle der methyl-substituierten Verbindung. Bemerkenswerterweise können diese Befunde sowohl mit röntgenographisch als auch quantenchemisch ermittelten Molekülstrukturdaten in Einklang gebracht werden.

	$[\text{X}] = [\text{BCl}_4]$	$[\text{X}] = [\text{AlCl}_4]$	$[\text{X}] = [\text{GaCl}_4]$
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (2)	$[(\text{CH}_2)_2(\text{NfBu})_2\text{P}][\text{X}]$ (6)	$[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}][\text{X}]$ (4)	$[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}][\text{X}]$ (5)
$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (3)	$[(\text{CH}_2)_3(\text{NfBu})_2\text{P}][\text{X}]$ (7)	$[(\text{CH}_2)_3(\text{NfBu})_2\text{P}][\text{X}]$ (8)	$[(\text{CH}_2)_3(\text{NfBu})_2\text{P}][\text{X}]$ (9)

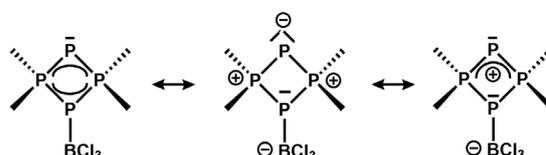
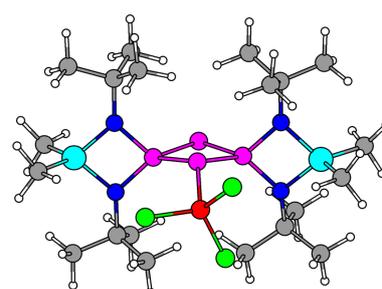
Zusammenfassung

Die gewählten Chlorphosphane zeigten gegenüber der Lewis-Säure BCl_3 mit der Bildung der Lewis-Säure-Addukte **2** und **3** einerseits sowie der Phospheniumsalze **6** und **7** andererseits auffällige Reaktivitätsunterschiede. Eine plausible Erklärung hierfür und die offensichtlich unterschiedlichen P–Cl-Bindungsstärken lieferte eine genaue Analyse der jeweils vorliegenden Bindungssituation. In Abhängigkeit des jeweiligen Rückgrates ergeben sich unterschiedliche Bindungsbeiträge, die entweder zu einer Erhöhung oder Verringerung der Lewis-Basizität an den N-Atomen führen und durch den Effekt der $n(\text{N})-\sigma^*(\text{P}-\text{Cl})$ -Hyperkonjugation eine Schwächung oder Stärkung der P–Cl-Bindung bewirken.

Der destabilisierende Einfluss der genannten Hyperkonjugation auf die P–Cl-Bindung im Festkörper wird insgesamt vermindert, wenn das Diazaphosphasiletidin $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{PCl}$ (**1**) in die entsprechenden $\text{W}(\text{CO})_5^-$ - bzw. BCl_3 -Addukte $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}(\text{W}(\text{CO})_5)\text{Cl}^{[21]}$ (**I**) bzw. $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (**2**) überführt wird. Im Falle von **2** tragen MO-Betrachtungen in Kombination mit NBO-Populationsanalysen zum Verständnis der P–Cl-Bindungslängenverkürzung bei. In **I** bietet eine durch das Metallatom des $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragmentes verminderte Elektronendichte am P-Atom und damit einhergehende Erhöhung des Phospheniumcharakters des Phosphorzentrums eine alternative Erklärung für die P–Cl-Bindungsstärkung.

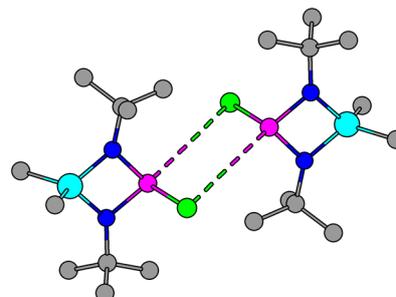


Auch im Bereich viergliedriger, ungesättigter Phosphorheterocyclen konnten durch Umsetzungen des $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Tetraphosphets $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}_2\}_2]^{[23]}$ (**II**) mit den Lewis-Säuren BCl_3 und GaCl_3 wertvolle Erkenntnisse hinsichtlich der Reaktivität gewonnen werden. Die Einzigartigkeit der Reaktionsprodukte $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}_2(\text{BCl}_3)_{0,5}\}_2]$ (**10**) und $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}_2(\text{GaCl}_3)_{0,5}\}_2]$ (**11**) liegt nicht nur in der erstmaligen Synthese von Lewis-Säure-Monoaddukten von Phospheten, sondern auch im, verglichen mit **II**, erstaunlichen Einfluss der Komplexbildung sowohl auf ^{31}P -NMR-Resonanzen als auch auf Bindungsverhältnisse im Festkörper begründet. Mittels Spektrensimulationen kombiniert mit quantenchemisch ermittelten, absoluten Abschirmungen konnten die ^{31}P -NMR-Spektren erfolgreich ausgewertet und verlässliche Zuordnungen vorgenommen werden. Als geeignete Strukturmodelle zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse im zentralen P_4 -Ring, sowohl im Festkörper als auch in der Gasphase, werden neben einem delokalisierten π -System ein bisylidisches oder cyclisches Triphospheniumion enthaltendes Ringsystem herangezogen, wogegen das Modell eines intern Lewis-Base-stabilisierten Phosphinidens, das seinerseits als Donor für eine Lewis-Säure fungiert, ungeeignet ist.

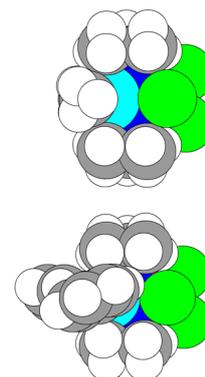


6 Summary

Within this doctoral thesis the crystal structure of the chloro substituted diazaphosphasiletidine $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{PCl}$ [121] (**1**), which has already been known since 1981, was solved, while crystal structure determinations of the heavier congeners of type $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{ECl}$ with $\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$ and Bi [79, 209] were carried out about 30 years ago. Within this homologous series general trends, based on selected structural data, were identified. The centrosymmetric „dimeric“ arrangement of **1** in the solid state combined with elongated P–Cl-bonds within the molecular building blocks is in agreement with previous results of dynamic ^1H NMR studies for **1** and supports the proposed exchange reaction. [25]



From the reactions of selected four- to six-membered *N*-heterocyclic chlorophosphanes, that bear either silyl or ethylene or propylene substituents at the ring backbone, with Lewis acids such as boron trichloride, aluminium trichloride and gallium trichloride the two Lewis acid adducts of diazaphosphasiletidines, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (**2**) and $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (**3**), and the phosphonium salts **4** – **9** were obtained and subsequently characterized by multinuclear NMR and vibration spectroscopy, elemental analysis, mass spectrometry and crystal structure analysis (except **6**). The dynamic behavior of the two Lewis acid adducts **2** and **3** was studied by variable concentration- and temperature-dependent ^1H NMR spectroscopy which revealed the existence of an intramolecular exchange process within the respective molecule. Interestingly a lower activation energy was obtained for the exchange phenomenon in the phenyl substituted compound compared to the methyl substituted compound which corresponds to the observations both in the solid-state and gas-phase optimized geometries.



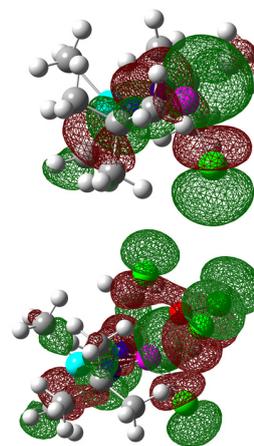
	$[\text{X}] = [\text{BCl}_4]$	$[\text{X}] = [\text{AlCl}_4]$	$[\text{X}] = [\text{GaCl}_4]$
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (2)	$[(\text{CH}_2)_2(\text{NtBu})_2\text{P}][\text{X}]$ (6)	$[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{P}][\text{X}]$ (4)	$[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{P}][\text{X}]$ (5)
$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (3)	$[(\text{CH}_2)_3(\text{NtBu})_2\text{P}][\text{X}]$ (7)	$[(\text{CH}_2)_3(\text{NtBu})_2\text{P}][\text{X}]$ (8)	$[(\text{CH}_2)_3(\text{NtBu})_2\text{P}][\text{X}]$ (9)

The selected *N*-heterocyclic chlorophosphanes differed significantly from another in reacting with boron trichloride: on the one hand the reactions led to the formation of Lewis acid adducts (**2** and **3**) and on the other hand the reactions led to the production of phosphonium salts (**6** and **7**). A plausible explanation for this different behavior and the obviously different P–Cl-

Summary

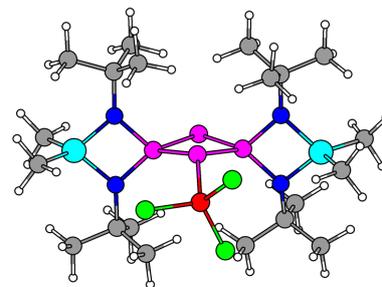
bond strengths gave an accurate analysis of the respective bonding situation. Depending on the backbone of the *N*-heterocyclic chlorophosphanes different bond contributions have to be taken into account, which either increase or decrease the Lewis basicity of the nitrogen atoms. As a consequence weakening or strengthening of the P–Cl-bonds participating in $n(\text{N})-\sigma^*(\text{P}-\text{Cl})$ -hyperconjugative interactions is observed.

In contrast to the diazaphosphasiletidine $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{PCl}^{[12]}$ (**1**) the corresponding BCl_3 and $\text{W}(\text{CO})_5$ adducts, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}(\text{W}(\text{CO})_5)\text{Cl}^{[21]}$ (**I**) and $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (**2**), showed remarkable shorter P–Cl-bond lengths in the solid-state, suggesting a less effective donation of electron density from the lone pairs at the nitrogen atoms to the antibonding $\sigma^*(\text{P}-\text{Cl})$ orbital. Computational molecular orbital studies of the diazaphosphasiletidines **1** and **2** combined with NBO analysis were useful in understanding the P–Cl-bond shortening in **2** compared to **1**.

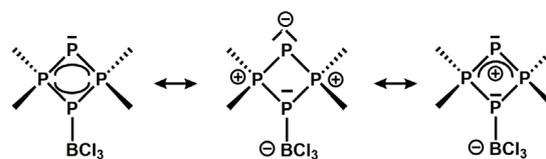


An alternative explanation for the contraction of the P–Cl-bond length in **I** is offered when considering the interactions between the tungsten atom of the $\text{W}(\text{CO})_5$ fragment and the diazaphosphasiletidine ligand, which indicates an increased phosphonium character of the phosphorus moiety as a result of charge transfer from the ligand to the tungsten atom.

In the course of exploring the reactivity of the $1\lambda^5,3\lambda^5$ -tetraphosphete $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}_2\}_2]^{[23]}$ (**II**) towards selected Lewis acids such as BCl_3 and GaCl_3 , new valuable contributions to the field of unsaturated four-membered phosphorus heterocycles were made. Treatment of **II** with these Lewis acids yielded $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}_2(\text{BCl}_3)_{0.5}\}_2]$ (**10**) and $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}_2(\text{GaCl}_3)_{0.5}\}_2]$ (**11**), first representatives of 1:1 adducts between a phosphete and a Lewis acid. Especially, the results of ^{31}P NMR measurements and X-ray diffraction studies suggest a remarkable influence of the complexation not only on electronic properties but also on the bonding conditions in the central P_4 rings, compared to **II**.



The assignments of ^{31}P NMR data and the verifications were carried out by means of spectra simulation and calculated absolute shieldings. The results of both solid-state and gas-phase optimized geometries as a whole demonstrate that the bonding conditions in the central P_4 rings in **10** and **11** can be described as systems with delocalized double bonds, cyclic bis(ylides) or as cyclic triphosphenium ion containing ring systems. Less convincing is a representation of the central P_4 units as internally donor-stabilized phosphinidenes, which act as a donors towards Lewis acidic moieties.



7 Literaturverzeichnis

- [1] E. Larsson, B. Smith, *Acta Chem. Scand.* **1949**, 3, 487-492.
- [2] R. A. Benkeser, R. E. Robinson, H. Landesman, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 5699-5701.
- [3] H. H. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 5802-5803.
- [4] W. Fink, *Helv. Chim. Acta* **1964**, 47, 498-508.
- [5] N. Meyer, *Dissertation*, Universität Düsseldorf, **2011**.
- [6] U. Wannagat, S. Klemke, *Monatsh. Chem.* **1979**, 110, 1077-1088.
- [7] W. Fink, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 1071-1079.
- [8] U. Klingebiel, P. Werner, A. Meller, *Monatsh. Chem.* **1976**, 107, 939-943.
- [9] E. Niecke, W. Bitter, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 415-425.
- [10] U. Klingebiel, P. Werner, A. Meller, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 2905-2910.
- [11] O. J. Scherer, M. Püttmann, C. Krüger, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2076-2124.
- [12] J. Neemann, U. Klingebiel, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 527-535.
- [13] M. Veith, M. Grosser, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 513, 89-102.
- [14] B. Eichhorn, H. Nöth, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2000**, 55, 352-360.
- [15] Nils Schulz, *Bachelorarbeit*, Universität Düsseldorf, **2011**.
- [16] D. Mo, *Bachelorarbeit*, Universität Düsseldorf, **2012**.
- [17] V. Breuers, *Untersuchungen zu Synthese, Reaktivität und Bindungsverhältnissen von ausgewählten viergliedrigen Phosphorheterocyclen*, Logos Verlag Berlin GmbH, Berlin, **2015**.
- [18] D. Privou, *Bachelorarbeit*, Universität Düsseldorf, **2012**.
- [19] L. Belter, *Bachelorarbeit*, Universität Düsseldorf, **2010**.
- [20] V. Breuers, W. Frank, *Z. Kristallogr. - New. Cryst. Struct.* **2016**, 231, 529-532.
- [21] C. Casel, *Dissertation*, Universität Düsseldorf, **2004**.
- [22] V. Petry, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **1996**.
- [23] W. Frank, V. Petry, E. Gerwalin, G. Reiß, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1616-1618; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 1512-1514.
- [24] D. Mo, *Masterarbeit*, Universität Düsseldorf, **2014**.
- [25] H. Gün, *Masterarbeit*, Universität Düsseldorf, **2013**.
- [26] T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, A. Savin, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 998-999.
- [27] V. Breuers, C. W. Lehmann, W. Frank, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 4596-4606.

Literaturverzeichnis

- [28] T. Hoffmann, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **2000**.
- [29] T. Hoffmann, *Diplomarbeit*, Universität Kaiserslautern, **1997**.
- [30] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [31] R. B. King, P. M. Sundaram, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1784-1789.
- [32] P. G. Devitt, T. P. Kee, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 10987-10996.
- [33] L. Ackermann, R. Born, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2497-2500; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2444-2447.
- [34] M. S. Anson, C. McGuigan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1989**, 715-720.
- [35] C. J. Carmalt, V. Lomeli, B. G. McBurnett, A. H. Cowley, *Chem. Commun.* **1997**, 2095-2096.
- [36] M. B. Abrams, B. L. Scott, R. T. Baker, *Organometallics* **2000**, *19*, 4944-4956.
- [37] O. Puntigam, I. Hajdók, M. Nieger, M. Niemeyer, S. Strobel, D. Gudat, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 988-994.
- [38] M. K. Denk, S. Gupta, A. J. Lough, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 41-49.
- [39] D. Gudat, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 5896-5907.
- [40] G. Mourgas, I. Tiritiris, M. Nieger, D. Gudat, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 517-523.
- [41] G. Mourgas, *Dissertation*, Universität Stuttgart, **2013**.
- [42] G. Mourgas, Z. Benkö, D. Förster, M. Nieger, D. Gudat, *ARKIVOC* **2012**, *13*, 50-59.
- [43] C. A. Caputo, J. T. Price, M. C. Jennings, R. McDonald, N. D. Jones, *Dalton Trans.* **2008**, 3461-3469.
- [44] S. Burck, D. Gudat, K. Nättinen, M. Nieger, M. Niemeyer, D. Schmid, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5112-5119.
- [45] M. K. Denk, S. Gupta, R. Ramachandran, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 9025-9028.
- [46] L. Ackermann, H. K. Potukuchi, A. Althammer, R. Born, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1004-1007.
- [47] D. Breen, A. R. Kennedy, C. J. Suckling, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 178-186.
- [48] S. Wingerter, M. Pfeiffer, A. Murso, C. Lustig, T. Stey, V. Chandraseker, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1381-1388.
- [49] R. O. Hutchins, B. E. Maryanoff, J. P. Albrand, A. Cogne, D. Gagnaire, J. B. Robert, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 9151-9158.
- [50] E. Schulze, *Bachelorarbeit*, Universität Düsseldorf, **2015**.
- [51] P. G. Devitt, T. P. Kee, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, 3169-3182.
- [52] É. E. Nifant'ev, A. I. Zavalishina, S. F. Sorokina, A. A. Borisenko, E. I. Smirnova, I. V. Gustova, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1977**, *47*, 1793-1802.
- [53] C. Mundt, L. Riesel, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *88*, 75-81.
- [54] C. Mundt, L. Riesel, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *93-94*, 399-400.
- [55] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8. Aufl., Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, **2012**, 105.

Literaturverzeichnis

- [56] S. I. Featherman, L. D. Quin, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1699-1700.
- [57] D. W. White, R. D. Bertrand, G. K. McEwen, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7125-7135.
- [58] B. Fontal, H. Goldwhite, *Tetrahedron* **1966**, *22*, 3275-3278.
- [59] D. Imbery, H. Friebolin, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1968**, *23*, 759-766.
- [60] M. Hague, C. N. Caughlan, J. H. Hargis, W. G. Bentrude, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1786-1791.
- [61] R. O. Hutchins, B. E. Maryanoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3266-3268.
- [62] W. F. Bailey, E. L. Eliel, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1798-1806.
- [63] E. L. Eliel, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 779-836; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, *11*, 739-750.
- [64] É. E. Nifant'ev, N. S. Vyazankin, S. F. Sorokina, L. K. Vorobieva, O. A. Vyazankina, D. A. Bravo-Zhivotovsky, A. R. Bekker, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *277*, 211-225.
- [65] É. E. Nifant'ev, S. F. Sorokina, A. A. Borisenko, A. I. Zavalishina, L. A. Vorobjeva, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 3183-3194.
- [66] C. Mundt, H.-J. Plinta, A. Fischer, P. G. Jones, L. Riesel, R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *90*, 193-203.
- [67] M. Regitz, O. J. Scherer, *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1990**, 129-148.
- [68] K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy: From Organophosphorus to Phospha-organic Chemistry, 1st Ed.*, Wiley, New York, **1998**.
- [69] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166-3216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122-3172.
- [70] A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 367-382.
- [71] L. Pauling, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 688-689.
- [72] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-91.
- [73] H. M. Tuononen, R. Roesler, J. L. Dutton, P. J. Ragona, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10693-10706.
- [74] S. Fleming, M. K. Lupton, K. Jekot, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2534-2540.
- [75] B. E. Maryanoff, R. O. Hutchins, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3475-3480.
- [76] F. Mathey, *Science of Synthesis, Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations, Category 5: Compounds with One Saturated Carbon-Heteroatom Bond, Vol. 42*, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart [u.a], **2009**, 63-69.
- [77] E. Niecke, R. Kröher, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 758-759; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 692-693.
- [78] M. Veith, B. Bertsch, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *559*, 73-88.
- [79] B. Bertsch, *Dissertation*, Universität Saarbrücken, **1986**.

Literaturverzeichnis

- [80] M. Veith, W. Kruhs, V. Hugh, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1995**, *105*, 217-220.
- [81] B. Wrackmeyer, J. Schiller, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1992**, *47*, 662-667.
- [82] A. Villinger, A. Westenkirchner, R. Wustrack, A. Schulz, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9140-9142.
- [83] N. Burford, P. Losier, C. Macdonald, V. Kyrimis, P. K. Bakshi, T. S. Stanley, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1434-1439.
- [84] V. A. Jones, S. Sriprang, M. Thornton-Pett, T. P. Kee, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *567*, 199-218.
- [85] A. D. Hendsbee, N. A. Giffin, Y. Zhang, C. C. Pye, J. D. Masuda, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10994-10998; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10836-10840.
- [86] K. Sakakibara, M. Yamashita, K. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 959-962.
- [87] K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 573-594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 587-608.
- [88] M. A. Schwindt, J. R. Miller, L. S. Hegedus, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *413*, 143-153.
- [89] B. Stradelmann, Dissertation, Universität Stuttgart, **2016**.
- [90] B. Stradelmann, J. Bender, D. Förster, W. Frey, M. Nieger, D. Gudat, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 6023-6031.
- [91] H. Nakazawa, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *50*, 107-143.
- [92] D. Gudat, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 71-106.
- [93] N. Burford, T. S. Cameron, P. J. Ragogna, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7947-7948.
- [94] S. L. Renard, T. P. Kee, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *643-644*, 616-521.
- [95] M. G. Thomas, C. W. Schultz, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 994-1001.
- [96] C. W. Schultz, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 3046-3050.
- [97] R. Gompper, G. Seybold, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 804-806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 824-826.
- [98] Y. Ueta, K. Mikami, S. Ito, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8778-8785.
- [99] C. Rödel, R. Wolf, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 736-742.
- [100] Y. Wu, L. Liu, J. Zhu, Z. Ji, Y. Zhao, *Organometallics* **2016**, *35*, 1593-1596.
- [101] S. S. Sen, S. Khan, H. W. Roesky, D. Kratzert, K. Meindl, J. Henn, D. Stalke, J.-P. Demers, A. Lange, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2370-2373; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2322-2325.
- [102] S. Inoue, W. Wang, C. Präsang, M. Asay, E. Irran, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2868-2871.
- [103] L. Weber, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2779-2782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2618-2621.

Literaturverzeichnis

- [104] G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 282-293; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 270-281.
- [105] H. R. Allcock, R. M. Wood, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2006**, *44*, 2358-2368.
- [106] PH. Potin, R. de Jaeger, *Eur. Polym. J.* **1991**, *27*, 341-348.
- [107] S. Lakshmi, D.S. Katti, C.T. Laurencin, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2003**, *55*, 467-482.
- [108] M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1541-1564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1484-1508.
- [109] R. Streubel, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 478-480; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 436-438.
- [110] P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *323*, C35-C38.
- [111] M. A. Hofmann, H. Heydt, M. Regitz, *Synthesis* **2001**, 463-467.
- [112] V. Lyaskovskyy, N. Elders, A. W. Ehlers, M. Lutz, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9704-9707.
- [113] P. Binger, J. Haas, A. T. Herrmann, F. Langhauser, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 316-318; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 310-312.
- [114] P. Binger, G. Glaser, S. Albus, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1261-1265.
- [115] F. W. Heinemann, S. Kummer, U. Seiss-Brandl, U. Zenneck, *Organometallics* **1999**, *18*, 2021-2029.
- [116] C. Jones, C. Schulten, A. Stasch, *Dalton Trans.* **2006**, 3733-3735.
- [117] S. Deng, C. Schwarzmaier, M. Zabel, J. F. Nixon, M. Bodensteiner, E. V. Peresykina, G. Balázs, M. Scheer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2991-3001.
- [118] B. Geißler, S. Barth, U. Bergsträsser, M. Slany, J. Durkin, P. B. Hitchcock, M. Hofmann, P. Binger, J. F. Nixon, P. von Ragué Schleyer, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 485-488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 484-487.
- [119] P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 645-646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 644-645.
- [120] C. Topf, T. Clark, F. W. Heinemann, S. Kummer, H. Pritzkow, U. Zenneck, *Angew. Chem.* **2002**, *41*, 4221-4226; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4047-4052.
- [121] D. Böhm, F. Knoch, S. Kummer, U. Schmidt, U. Zenneck, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 251-254; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 198-201.
- [122] R. Wolf, A. W. Ehlers, M. M. Khusniyarov, F. Hartl, B. de Bruin, G. J. Long, F. Grandjean, F. M. Schappacher, R. Pöttgen, J. C. Slootweg, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 14322-14334.
- [123] P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 737-738.
- [124] P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, C. Krüger, Y.-H. Tsay, E. Raabe, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 637-645.

Literaturverzeichnis

- [125] R. Wolf, J. C. Slootweg, A. W. Ehlers, F. Hartl, B. de Bruin, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3150-3153; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3104-3107.
- [126] J. J. Schneider, U. Denninger, O. Heinemann, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 631-634; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 592-595.
- [127] Y.-F. Yang, G.-J. Cheng, J. Zhu, X. Zhang, S. Inoue, Y.-D. Wu, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7516-7524.
- [128] S. S. Sen, H. W. Roesky, D. Stern, J. Henn, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1123-1126.
- [129] S. S. Sen, A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8688-8690; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8536-8538.
- [130] S. Yao, Y. Xiong, T. Szilvási, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 4859-4863; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4781-4785.
- [131] D. H. R. Barton, M. B. Hall, Z. Lin, S. I. Parekh, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 955-958.
- [132] S. Marrot, T. Kato, F. P. Cossío, H. Gornitzka, A. Baceiredo, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7607-7610; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7447-7450.
- [133] V. Piquet, A. Baceiredo, H. Gornitzka, F. Dahan, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1757-1764.
- [134] J. Tejada, R. Réau, F. Dahan, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7880-7881.
- [135] K. Bieger, J. Tejada, R. Réau, F. Dahan, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8087-8094.
- [136] F. Dielmann, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 191-198.
- [137] G. Alcaraz, A. Baceiredo, M. Nieger, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2159-2160.
- [138] G. Alcaraz, A. Baceiredo, M. Nieger, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2458-2462.
- [139] R. Armbrust, M. Sanchez, R. Réau, U. Bergsträsser, M. Regitz, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10785-10786.
- [140] H. Keller, G. Maas, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1903-1906.
- [141] J. Svara, H. Riffel, E. Fluck, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1985**, *40*, 1258-1263.
- [142] R. Appel, F. Knoll, H.-D. Wihler, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 415-416; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 402-403.
- [143] J. Krysiak, C. Lyon, A. Baceiredo, H. Gornitzka, M. Mikolajczyk, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1982-1986.
- [144] A. Baceiredo, G. Bertrand, J. P. Majoral, G. Sicard, J. Jaud, J. Galy, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6088-6089.

Literaturverzeichnis

- [145] S. Aldridge, C. Jones, P. C. Junk, A. F. Richards, M. Waugh, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *665*, 127-134.
- [146] E. Fluck, M. Spahn, G. Heckmann, H. Borrmann, A. Obermeyer, *Heteroat. Chem.* **1991**, *2*, 593-599.
- [147] E. Fluck, B. Neumüller, GH. Riffel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *576*, 81-98.
- [148] E. Niecke, Jürgen Tirreé, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3115-3117; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3025-3028.
- [149] E. Fluck, R. Braun, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *609*, 99-102.
- [150] M. Bendle, R. Kuzora, I. Manners, P. Rupar, A. Schulz, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 1735-1744.
- [151] C. Hubrich, D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1403-1408.
- [152] H. H. Karsch, T. Rupprich, M. Heckel, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 959-961.
- [153] S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, C. A. Schalley, T. Weilandt, *Dalton Trans.* **2008**, 3478-3485.
- [154] S. Burck, *Dissertation*, Universität Stuttgart, **2006**.
- [155] R. J. Wehmschulte, M. A. Khan, S. I. Hossain, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2756-2762.
- [156] H. H. Karsch, E. Witt, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 151-169.
- [157] H. H. Karsch, E. Witt, F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2380-2382.
- [158] S. Goumri-Magnet, O. Polishchuk, H. Gornitzka, C. J. Marsden, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3939-3941; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3727-3729.
- [159] P. Binger, S. Leininger, K. Günther, U. Bergsträsser, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1491-1494.
- [160] M. M. Hansmann, D. A. Ruiz, L. Liu, R. Jazzar, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 3720-3725.
- [161] G. Sicard, A. Baceiredo, G. Bertrand, J. P. Majoral, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 450-451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 459-460.
- [162] G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 568-577.
- [163] A. Baceiredo, G. Bertrand, J. P. Majoral, F. E. Anba, G. Manuel, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3945-3949.
- [164] M. Granier, A. Baceiredo, Y. Dartiguenave, M. Dartiguenave, M.-J. Menu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6277-6285.
- [165] H. R. Allcock, *Phosphorus-Nitrogen Compounds*, ACADEMIC PRESS, New York [u.a.], **1972**, 306-308.
- [166] O. Scherer, J. Vondung, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1395-1397; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1355-1357.

Literaturverzeichnis

- [167] M. Scheer, E. Herrmann, J. Sieler, M. Oehme, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1023-1025; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 969-971.
- [168] M. Scheer, U. Becker, J. Magull, *Polyhedron* **1998**, *17*, 1983-1989.
- [169] M. E. Barr, S. K. Smith, B. Spencer, L. F. Dahl, *Organometallics* **1991**, *10*, 3983-3991.
- [170] O. J. Scherer, R. Winter, G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 827-835.
- [171] M. Scheer, C. Troitzsch, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1395-1397; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1377-1379.
- [172] M. Scheer, C. Troitzsch, L. Hilfert, M. Dargatz, E. Kleinpeter, P. G. Jones, J. Sieler, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 251-257.
- [173] M. Scheer, U. Becker, J. C. Huffman, M. H. Chrisholm, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *461*, C1-C3.
- [174] M. Scheer, U. Becker, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545-546*, 451-460.
- [175] M. Herberhold, G. Frohmader, W. Milius, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *93-94*, 205-208.
- [176] O. J. Scherer, G. Schwarz, G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 951-957.
- [177] G. Maas, *Science of Synthesis, Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations, Category 2: Heterenes and Related Ring Systems, Vol. 9*, Georg Thieme Verlag Stuttgart [u.a], **2001**, 172-181.
- [178] S. Yao, N. Lindenmaier, Y. Xiong, S. Inoue, T. Szilvási, M. Adelhardt, J. Suttner, K. Meyer, M. Driess, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 1266-1270; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1250-1254.
- [179] V. Breuers, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2014**, *70*, C1345.
- [180] V. Breuers, C. W. Lehmann, W. Frank, *Z. Krist. Suppl.* **2014**, *34*, 204.
- [181] S. Konietzny, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **2003**.
- [182] E. Gerwalin, *Diplomarbeit*, Universität Kaiserslautern, **1996**.
- [183] F. Dielmann, O. Back, M. H-Ellinger, P. Jerabek, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2012**, *337*, 1526-1528.
- [184] A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3146-3148; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3068-3070.
- [185] M. M. Hansmann, R. Jazzar, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8356-8359.
- [186] L. Liu, D. A. Ruiz, D. Munz, G. Bertrand, *Chem.* **2016**, *1*, 147-153.
- [187] R. Waterman, *Chem.* **2016**, *1*, 27-29.
- [188] G. Fritz, T. Vaahs, H. Fleischer, E. Matern, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *570*, 54-66.
- [189] G. Fritz, T. Vaahs, H. Fleischer, E. Matern, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 324-325; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 315-316.

Literaturverzeichnis

- [190] H. Krautscheid, E. Matern, G. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1617-1621.
- [191] H. Krautscheid, E. Matern, I. Kovacs, G. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1917-1924.
- [192] H. Krautscheid, E. Matern, J. Olkowska-Oetzel, J. Pikies, G. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1505-1507.
- [193] R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 311-313.
- [194] R. Grubba, K. Baranowska, J. Chojnacki, J. Pikies, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3263-3265.
- [195] G. Trinquier, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 3842-3856.
- [196] M. T. Nguyen, A. V. Keer, L. G. Vanquickenborne, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 7077-7084.
- [197] W. W. Schoeller, A. B. Rozhenko, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 845-850.
- [198] K. Suzuki, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, K. Tamao, *Science* **2011**, 331, 1306-1309.
- [199] Z. Li, X. Chen, Z. Benkő, L. Liu, D. A. Ruiz, J. L. Peltier, G. Bertrand, C-Y. Su, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2016**, 128, 6122-6126; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 6018-6022.
- [200] Z. Li, X. Chen, M. Bergeler, M. Reiher, C.-Y. Su, H. Grützmacher, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 6431-6438.
- [201] H. Grützmacher, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2317-2325.
- [202] H. Jacobsen, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3667-3679.
- [203] V. Y. Lee, Y. Ito, H. Yasuda, K. Takanashi, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 5103-5108.
- [204] P. J. Hore, *Nuclear Magnetic Resonance*, Oxford University Press Inc., New York, **1995**, 44-55.
- [205] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2013**, 321-331.
- [206] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8. Aufl., Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, **2012**, 107-108.
- [207] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8. Aufl., Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, **2012**, 97.
- [208] G. Binsch, H. Kessler, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 445-463; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 411-428.
- [209] M. Veith, B. Bertsch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 557, 7-22.
- [210] O. Puntigam, D. Förster, N. A. Griffin, S. Burck, J. Bender, F. Ehret, A. D. Hendsbee, M. Nieger, J. D. Masuda, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2041-2050.
- [211] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133-A1138.

Literaturverzeichnis

- [212] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615-6620.
- [213] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654.
- [214] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265-3269.
- [215] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639-5648.
- [216] R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **1957**, *11*, 339-380.
- [217] R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 539-560; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 495-514.
- [218] R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 396-407.
- [219] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter & Co, Berlin, **2007**, 2002-2005.
- [220] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, *41*, 244-247.
- [221] D. C. Haagenson, G. R. Lief, L. Stahl, R. J. Staples, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2748-2754.
- [222] A. Schulz, A. Villinger, A. Westenkirchner, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11457-11468.
- [223] M. Chakravarty, R. R. Suresh, K. C. Swamy, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9819-9826.
- [224] K. W. Muir, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 259-262.
- [225] L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2395-2398.
- [226] W. Clegg, M. Haase, G. M. Sheldrick, N. Vater, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, *40*, 871-873.
- [227] J. Schneider, E. Popowski, K. Junge, H. Reinke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2680-2692.
- [228] W. Clegg, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick, N. Vater, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *482*, 88-94.
- [229] I. Párkányi, G. Argay, P. Hencsei, J. Nagy, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *116*, 299-305.
- [230] L. Bihátsi, P. Hencsei, L. Párkányi, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *219*, 145-151.
- [231] Á. Szöllosy, L. Párkányi, L. Bihátsi, P. Hencsei, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *251*, 159-166.
- [232] I. D. Brown, Accumulated table of valence parameters, Private communication, **2013**.
- [233] G. R. Lief, D. F. Moser, L. Stahl, R. J. Staples, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1110-1121.
- [234] H. Hartl, M. Rama, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1979**, *34*, 1035-1036.
- [235] D. Gudat, A. Haghverdi, H. Hupfer, M. Nieger, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3414-3425.
- [236] I. Schranz, L. P. Grocholl, L. Stahl, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3037-3041.
- [237] H. Thönnessen, T. Siedentop, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 731-741.
- [238] A. L. Brazeau, M. M. Hänninen, H. M. Tuononen, N. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5398-5414.

Literaturverzeichnis

- [239] K. B. Dillon, A. W. G. Platt, A. Schmidpeter, F. Zwaschka, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *488*, 7-26.
- [240] J. J. Weigand, N. Burford, R. J. Davidson, T. S. Cameron, P. Seelheim, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17943-17953.
- [241] D. Clark, H. M. Powell, A. F. Wells, *J. Chem. Soc.* **1942**, 642-645.
- [242] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, *102. Aufl.*, Walter de Gruyter & Co, Berlin, **2007**, 781.
- [243] H. M. Powell, D. Clark, A. F. Wells, *Nature* **1940**, *145*, 149.
- [244] N. W. Mitzel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3239-3242.
- [245] G. J. Bullen, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1450-1453.
- [246] M. P. Simonnin, R. M. Lequan, F. W. Wehrli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1204-1205.
- [247] L. Belter, *Masterarbeit*, Universität Düsseldorf, **2012**.
- [248] J. H. Hargis, W. B. Jennings, S. D. Worley, M. S. Tolley, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 13-17.
- [249] D. Besserre, S. C. Nketsia, *Org. Magn. Reson.* **1980**, *13*, 313-318.
- [250] J. E. Bissey, H. Goldwhite, D. G. Rowsell, *Org. Magn. Reson.* **1970**, *2*, 81-89.
- [251] R. M. K. Deng, K. B. Dillon, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 551-554.
- [252] A. Hinz, R. Labbow, F. Rei, A. Schulz, K. Sievert, A. Villinger, *Struct. Chem.* **2015**, *26*, 1641-1650.
- [253] T. Böttcher, S. Steinhauer, L. C. Lewis-Alleyne, B. Neumann, H.-G. Stammer, B. S. Bassil, G.-V. Rösenthaller, B. Hoge, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 893-899.
- [254] J. M. Vanpaasschen, M. G. Hu, L. A. Peacock, R. A. Geanangel, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1974**, *4*, 11-21.
- [255] L. O. Müller, D. Himmel, J. Stauffer, G. Steinfeld, J. Slattery, G. Santiso-Quiñones, V. Brecht, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7772-7776; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7659-7663.
- [256] H. Böhler, N. Trapp, D. Himmel, M. Schleep, I. Krossing, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 7489-7499.
- [257] H. Böhler, *Dissertation*, Universität Düsseldorf, **2014**.
- [258] D. Mo, *Dissertation*, Universität Düsseldorf, in Vorbereitung.
- [259] E. Schulze, *persönliche Mitteilung*, Düsseldorf, **2016**.
- [260] P. v. R. Schleyer, A. J. Kos, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 1141-1150.
- [261] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie - Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, *5. Aufl.*, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, **2014**, 1120-1121.

Literaturverzeichnis

- [262] M. Regitz, *Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie: Organische Phosphor-Verbindungen I*, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart [u.a], **1982**, 11.
- [263] D. B. Denney, D. Z. Denney, B. C. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6332-6335.
- [264] W. Frank, B. Gelhausen, G. J. Reiß, R. Salzer, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1998**, *53*, 1149-1168.
- [265] B. Ederer, H. Ederle, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2213-2222.
- [266] N. Burford, P. Losier, P. K. Bakshi, T. S. Cameron, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 201-202.
- [267] S. P. Green, C. Jones, G. Jin, A. Stasch, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8-10.
- [268] A. A. Tolmachev, A. I. Konovets, A. N. Kostyuk, A. N. Chernega, *Heteroat. Chem.* **1998**, *9*, 41-49.
- [269] G. S. Day, B. Pan, D. L. Kellenberger, B. M. Foxmann, C. M. Thomas, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3634-3636.
- [270] K. Samigullin, I. Georg, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 3478-3484.
- [271] J. Burt, J. W. Emsley, W. Levason, G. Reid, I. S. Tinkler, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8852-8864.
- [272] M. Devillard, C. A. Lamsfus, V. Vreeken, L. Maron, J. I. van der Vlugt, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 10989-10998.
- [273] M. R. Mazieres, C. Roques, M. Sanchez, J. P. Majoral, R. Wolf, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 2109-2118.
- [274] M. Q. Y. Tay, Y. Lu, R. Ganguly, D. Vidovic, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 6628-6631.
- [275] C. E. B. Evans, A. J. Lough, H. Grondey, I. Manners, *New. J. Chem.* **2000**, *24*, 447-453.
- [276] M. S. Lube, R. L. Wells, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5007-5014.
- [277] D. Buhl, *Dissertation*, Universität Düsseldorf, **2016**.
- [278] P. H. M. Budzelaar, *gNMR, Version 5.0.6.0*, IvorySoft, Oxford, **2006**.
- [279] J. B. Lambert, D. C. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3669-3670.
- [280] J. B. Lambert, G. F. Jackson, D. C. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6401-6405.
- [281] P. J. Larkin, *IR and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*, Elsevier, Waltham [u.a.], **2011**, 74-90.
- [282] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 4th Ed.*, John Wiley & Sons, New York [u.a.], **1986**, 130-132.
- [283] W. Frank, *persönliche Mitteilung*, Düsseldorf, **2017**.
- [284] M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029-5036.
- [285] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158-6170.
- [286] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868.

Literaturverzeichnis

- [287] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
- [288] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.
- [289] D. L. Black, R. C. Taylor, *Acta Cryst.* **1975**, *B31*, 1116-1120.
- [290] U. Monkowius, S. Nogai, H. Schmidbaur, *Dalton Trans.* **2003**, 987-991.
- [291] J. P. H. Charmant, C. Fan, N. C. Norman, P. G. Pringle, *Dalton Trans.* **2007**, 114-123.
- [292] M. Atoji, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 195.
- [293] R. Oberdörfer, M. Nieger, E. Niecke, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2397-2401.
- [294] N. A. Barnes, S. M. Godfrey, R. T. A. Halton, R. G. Pritchard, Z. Safi, J. M. Sheffield, *Dalton Trans.* **2007**, 3252-3258.
- [295] A. Westenkirchner, A. Villinger, K. Karaghiosoff, R. Wustrack, D. Michalik, A. Schulz, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2691-2702.
- [296] M. H. Holthausen, K.-O. Feldmann, S. Schulz, A. Hepp, J. J. Weigand, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3374-3387.
- [297] N. Burford, T. S. Cameron, D. J. LeBlanc, P. Losier, S. Sereda, G. Wu, *Organometallics* **1997**, *16*, 4712-4717.
- [298] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806-5812.
- [299] A. Wang, H. Sun, L. Wang, X. Li, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2679-2682.
- [300] T.-P.-A. Cao, E. Payet, A. Auffrant, X. F. Le Goff, P. Le Floch, *Organometallics* **2010**, *29*, 3991-3996.
- [301] J. C. J. Bart, I. W. Bassi, M. Calcaterra, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 1932-1936.
- [302] P. J. Bailey, K. J. Grant, S. Parsons, *Organometallics* **1998**, *17*, 551-555.
- [303] B. Ziemer, A. Rabis, H.-U. Steinberger, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2000**, *56*, e58-e59.
- [304] M. J. Aroney, I. E. Buys, M. S. Davies, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2827-2834.
- [305] I. Mallov, H. Spinney, T. Jurca, S. Gorelsky, T. Burchell, D. Richeson, *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *392*, 5-9.
- [306] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899-926.
- [307] R. T. Markham, E. A. Dietz, D. R. Martin, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, *36*, 503-507.
- [308] D. Schomburg, A. Blaschette, E. Wieland, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1986**, *41*, 1112-1116.
- [309] H. Goldwhite, D. Rowsell, L. E. Vertal, M. T. Bowers, M. A. Cooper, S. L. Manatt, *Org. Magn. Reson.* **1983**, *21*, 494-500.
- [310] A. Zschunke, H. Meyer, K. Issleib, *Org. Magn. Reson.* **1975**, *7*, 470-474.
- [311] J. Fischer, P. Machnitzki, O. Stelzer, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1997**, *52*, 883-894.
- [312] H. T. Teunissen, J. Hollebeek, P. J. Nieuwenhuizen, B. L. M. van Baar, F. J. J. de Kanter, F. Bickelhaupt, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7439-7444.

Literaturverzeichnis

- [313] N. Kuhn, K. Jendral, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1991**, *46*, 280-284.
- [314] H. W. Roesky, H. Hofmann, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1984**, *39*, 1315-1318.
- [315] R. L. Wells, A. T. McPhail, J. A. Laske, P. S. White, *Polyhedron* **1994**, *13*, 2737-2744.
- [316] D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 693-700.
- [317] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 271-273; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 253-254.
- [318] G. Fritz, J. Härer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *481*, 185-200.
- [319] D. J. Brauer, H. Bürger, G. R. Liewald, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, 119-190.
- [320] E. C. Y. Tam, N. A. Maynard, D. C. Apperley, J. D. Smith, M. P. Coles, J. R. Fulton, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9403-9415.
- [321] G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *422*, 104-114.
- [322] F. Uhlig, R. Hummeltenberg, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *452*, C9-C10.
- [323] H. H. Karsch, F. Bienlein, T. Rupprich, F. Uhlig, E. Herrmann, M. Scheer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry, Vol. 3*, Thieme, Stuttgart [u.a.], **1996**, 58-65.
- [324] M. Rigo, J. A. W. Sklorz, N. Hatje, F. Noack, M. Weber, J. Wiecko, C. Müller, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 2218-2226.
- [325] F. Uhlig, S. Gremler, M. Dargatz, M. Scheer, E. Herrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *606*, 105-108.
- [326] R. Kuzora, *Diplomarbeit*, Universität Rostock, **2009**.
- [327] R. J. Abraham, E. O. Bishop, R. E. Richards, *Mol. Phys.* **1960**, *3*, 485-494.
- [328] K. Wollinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251-8260.
- [329] J. R. Cheeseman, G. W. Trucks, T. A. Keith, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 5497-5509.
- [330] A. Dransfeld, P. v. R. Schleyer, *Magn. Reson. Chem.* **1998**, *36*, S29-S43.
- [331] J. R. V. Wazer, C. F. Callis, J. N. Shoolery, R. C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5715-5726.
- [332] C. J. Jameson, A. De Dios, A. K. Jameson, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *167*, 575-582.
- [333] M. Regitz, O. J. Scherer, *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1990**, 346-350.
- [334] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 214-215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 226-227.
- [335] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 72; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 63-64.
- [336] S. F. Gamper, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 601-604.
- [337] H. H. Karsch, E. Witt, A. Schneider, E. Herdtweck, M. Heckel, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 628-631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 557-560.

Literaturverzeichnis

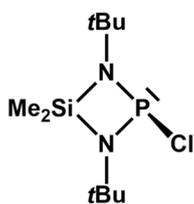
- [338] D. V. Partyka, M. P. Washington, J. B. Updegraff III, R. A. Woloszynek, J. D. Protasiewicz, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7599-7602; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7489-7492.
- [339] B. A. Surgenor, M. Bühl, A. M. Z. Slawin, J. D. Wollins, P. Kilian, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10297-10300; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10150-10153.
- [340] F. Cheng, L. Codgbrook, A. L. Hector, W. Levason, G. Reid, M. Webster, W. Zhang, *Polyhedron* **2007**, *26*, 4147-4155.
- [341] J. J. Weigand, N. Burford, A. Decken, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4343-4347.
- [342] J. C. Carter, G. Jugie, R. Enjalbert, J. Galy, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1248-1254.
- [343] S. Nogai, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4770-4774.
- [344] A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, *47*, 154-156.
- [345] A. Stock, E. Kuß, O. Prieß, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, *47*, 3115-3149.
- [346] A. Stock, O. Priess, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, *47*, 3109-3113.
- [347] A. Stock, C. Somieski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1916**, *49*, 111-157.
- [348] A. Stock, E. Kuß, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, *47*, 3113-3115.
- [349] D. F. Shriver, M. A. Drezdson, *THE MANIPULATION OF AIR-SENSITIVE COMPOUNDS, 2nd Ed.*, John Wiley & Sons Inc., New York [u.a.], **1986**, 30-40.
- [350] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515.
- [351] S. Budavari, M. J. O'Neil, A. Smith, P. E. Heckelman, *The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals, 11th Ed.*, Merck Co. Inc., Rahway, **1989**.
- [352] *TopSpin, Version 2.1.1*, Bruker BioSpin GmbH, Rheinstetten, **2007**.
- [353] *MestReNova, Version 11.0.0*, Mestrelab Research S. L, Santiago de Compostela, **2016**.
- [354] *X-Area, Version 1.55*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2009**.
- [355] *SAINT, Version 6.45*, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, **2003**.
- [356] *SADABS, Version 2.10.*, Universität Göttingen, Göttingen, **2003**.
- [357] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2015**, *71*, 3-8.
- [358] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281-1284.
- [359] *XPREP, Version 5.1*, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, **1997**.
- [360] *X-Red, Version 1.22*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2001**.
- [361] *X-Shape, Version 1.01*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **1996**.
- [362] K. Brandenburg, *Diamond, Version 4.1.4*, Crystal Impact GbR, Bonn, **2016**.
- [363] *WIN-IR PRO Version 2.97*, Bio-Rad Laboratories Inc., Cambridge, **1997**.
- [364] *OPUS, Version 6.5*, Bruker Optik GmbH, Ettlingen, **2006**.
- [365] *Callidus, Version 2E3*, EuroVector SpA, Mailand, **2008**.
- [366] *vario MICRO Software, Version 3.1.2*, Elementar Analysensysteme GmbH, Hanau, **2015**.

Literaturverzeichnis

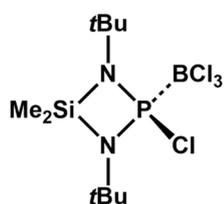
- [367] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, Jr. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian Inc., Wallingford, **2009**.
- [368] R. D. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, *GaussView, Version 5.0.9*, Semichem Inc., Shawnee Mission, **2009**.
- [369] M. K. Denk, S. Gupta, J. Brownie, S. Tajammul, A. J. Lough, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4477-4486.
- [370] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 876-881.

8 Anhang

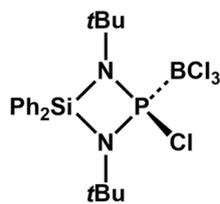
8.1 Verbindungsverzeichnis



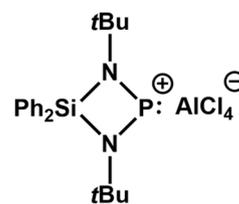
1



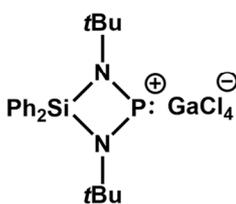
2



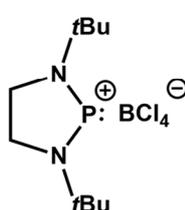
3



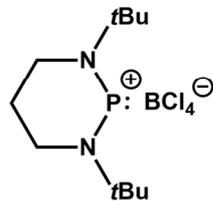
4



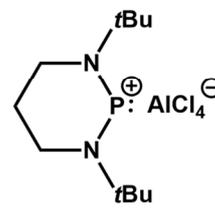
5



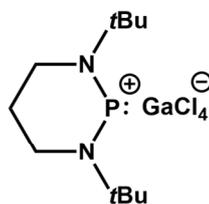
6



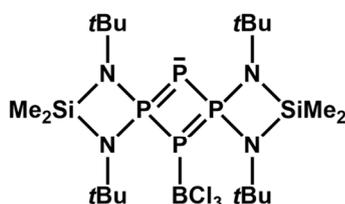
7



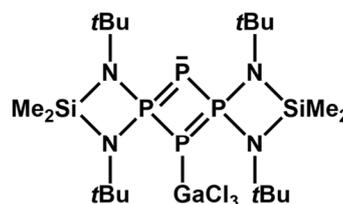
8



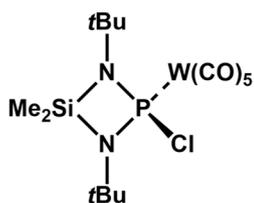
9



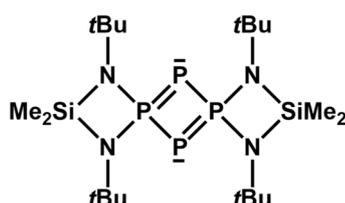
10



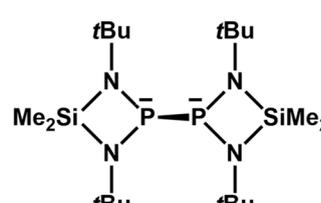
11



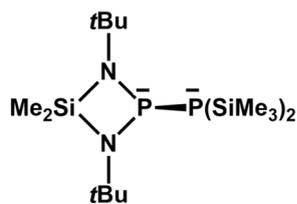
I



II



III



IV

Anhang

8.2 Anhang für (CH₃)₂Si(NtBu)₂PCI (1)

Tabelle 8.1: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **1** erhaltene Ortskoordinaten und isotrope beziehungsweise äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{iso} ^[a] bzw. U_{eq} ^[b]
Cl1	0,5550(1)	0,0603(1)	0,7834(1)	0,035(1)
P1	0,4625(1)	0,1343(1)	0,9117(1)	0,021(1)
Si1	0,3155(1)	0,2741(1)	0,8037(1)	0,023(1)
N1	0,2791(2)	0,1586(1)	0,8353(1)	0,021(1)
N2	0,5004(2)	0,2474(1)	0,8932(1)	0,021(1)
C1	0,2982(3)	0,2980(2)	0,6506(2)	0,038(1)
C2	0,2123(2)	0,3657(1)	0,8596(2)	0,040(1)
C3	0,1486(2)	0,0930(1)	0,7981(1)	0,025(1)
C4	0,0047(2)	0,1418(2)	0,8097(2)	0,037(1)
C5	0,1828(2)	0,0059(1)	0,8747(2)	0,036(1)
C6	0,1236(2)	0,0651(1)	0,6721(2)	0,033(1)
C7	0,6515(2)	0,2948(1)	0,9291(1)	0,024(1)
C8	0,6352(2)	0,3875(1)	0,9861(2)	0,038(1)
C9	0,7042(2)	0,3120(1)	0,8228(2)	0,033(1)
C10	0,7691(2)	0,2323(1)	1,0141(2)	0,033(1)
H1A	0,3412	0,3599	0,6441	0,057
H1B	0,1891	0,2965	0,6047	0,057
H1C	0,3552	0,2503	0,6222	0,057
H2A	0,2518	0,4275	0,8478	0,059
H2B	0,2290	0,3556	0,9421	0,059
H2C	0,1016	0,3624	0,8185	0,059
H4A	-0,0834	0,0989	0,7862	0,055
H4B	-0,0171	0,1974	0,7602	0,055
H4C	0,0221	0,1606	0,8901	0,055
H5A	0,0945	-0,0369	0,8513	0,054
H5B	0,2010	0,0243	0,9552	0,054
H5C	0,2748	-0,0255	0,8665	0,054
H6A	0,0377	0,0207	0,6478	0,049
H6B	0,2177	0,0359	0,6647	0,049
H6C	0,0994	0,1210	0,6233	0,049
H8A	0,7354	0,4194	1,0106	0,058
H8B	0,6000	0,3757	1,0534	0,058

Anhang

H8C	0,5598	0,4270	0,9310	0,058
H9A	0,8066	0,3411	0,8464	0,050
H9B	0,6306	0,3537	0,7695	0,050
H9C	0,7090	0,2523	0,7845	0,050
H10A	0,8697	0,2637	1,0384	0,049
H10B	0,7785	0,1728	0,9767	0,049
H10C	0,7345	0,2203	1,0816	0,049

[a] Für alle Wasserstoffatome;

[b] Der äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Tabelle 8.2: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **1** erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cl1	0,033(1)	0,030(1)	0,046(1)	-0,010(1)	0,019(1)	0,003(1)
P1	0,019(1)	0,019(1)	0,024(1)	0,003(1)	0,007(1)	0,002(1)
Si1	0,024(1)	0,019(1)	0,025(1)	0,003(1)	0,007(1)	0,003(1)
N1	0,018(1)	0,020(1)	0,026(1)	0,003(1)	0,007(1)	0,002(1)
N2	0,021(1)	0,018(1)	0,025(1)	0,001(1)	0,008(1)	0,000(1)
C1	0,046(1)	0,038(1)	0,026(1)	0,007(1)	0,004(1)	-0,007(1)
C2	0,037(1)	0,028(1)	0,055(1)	0,000(1)	0,016(1)	0,012(1)
C3	0,020(1)	0,026(1)	0,029(1)	0,002(1)	0,006(1)	-0,001(1)
C4	0,021(1)	0,045(1)	0,045(1)	-0,002(1)	0,012(1)	0,001(1)
C5	0,033(1)	0,030(1)	0,041(1)	0,009(1)	0,005(1)	-0,008(1)
C6	0,030(1)	0,034(1)	0,032(1)	-0,004(1)	0,006(1)	-0,003(1)
C7	0,023(1)	0,023(1)	0,027(1)	-0,002(1)	0,008(1)	-0,004(1)
C8	0,042(1)	0,030(1)	0,044(1)	-0,014(1)	0,014(1)	-0,008(1)
C9	0,031(1)	0,035(1)	0,038(1)	0,005(1)	0,017(1)	-0,002(1)
C10	0,025(1)	0,037(1)	0,032(1)	0,003(1)	0,002(1)	-0,005(1)

Anhang

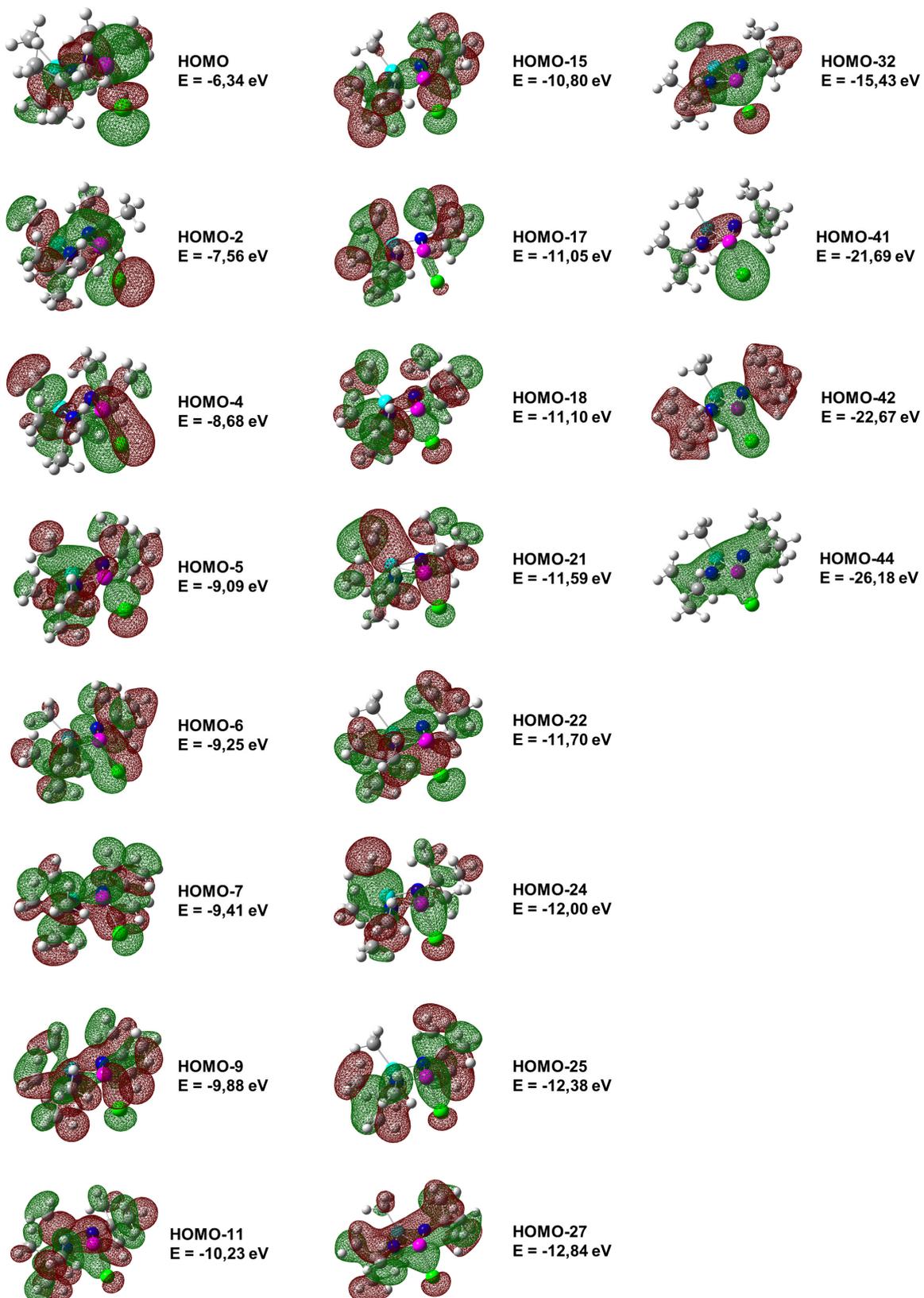


Abbildung 8.1: Ausgewählte MOs für die Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{PCI}$ (1) [PBE0^[284-287]/def2-TZVPP^[288]].

8.3 Anhang für $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (2)Tabelle 8.3: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **2** erhaltene Ortskoordinaten und isotrope beziehungsweise äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{iso} [a] bzw. U_{eq} [b]
Cl1	0,5372(1)	0,9025(1)	0,5838(1)	0,035(1)
Cl2	0,9089(1)	0,8090(1)	0,5407(1)	0,044(1)
Cl3	0,6694(1)	0,7821(1)	0,1498(1)	0,034(1)
Cl4	0,5949(1)	0,6813(1)	0,4134(1)	0,042(1)
P1	0,5309(1)	0,8951(1)	0,3483(1)	0,022(1)
Si1	0,3580(1)	1,0056(1)	0,1032(1)	0,025(1)
N1	0,5699(3)	0,9974(2)	0,2908(3)	0,025(1)
N2	0,3272(2)	0,8990(2)	0,1861(2)	0,023(1)
C1	0,2164(4)	1,1017(2)	0,1011(4)	0,037(1)
C2	0,3593(4)	0,9953(2)	-0,1068(4)	0,040(1)
C3	0,7273(3)	1,0593(2)	0,3580(4)	0,031(1)
C4	0,6582(4)	1,1578(2)	0,2970(4)	0,038(1)
C5	0,8304(4)	1,0570(2)	0,5580(4)	0,039(1)
C6	0,8449(4)	1,0293(3)	0,2814(5)	0,045(1)
C7	0,1757(3)	0,8332(2)	0,1187(3)	0,028(1)
C8	0,1583(4)	0,7925(2)	0,2703(4)	0,039(1)
C9	0,0093(4)	0,8884(2)	0,0007(4)	0,036(1)
C10	0,1996(4)	0,7566(2)	0,0105(4)	0,038(1)
B1	0,6829(4)	0,7872(2)	0,3662(4)	0,029(1)
H1A	0,2582	1,1603	0,0774	0,056
H1B	0,2212	1,1053	0,2153	0,056
H1C	0,0945	1,0905	0,0096	0,056
H2A	0,4412	0,9459	-0,0977	0,059
H2B	0,3972	1,0543	-0,1336	0,059
H2C	0,2404	0,9801	-0,2004	0,059
H4A	0,7572	1,2015	0,3449	0,056
H4B	0,5754	1,1745	0,3384	0,056
H4C	0,5978	1,1603	0,1688	0,056
H5A	0,7536	1,0768	0,6048	0,059
H5B	0,9318	1,0990	0,6001	0,059
H5C	0,8720	0,9935	0,5976	0,059
H6A	0,8876	0,9659	0,3198	0,067

Anhang

H6B	0,9457	1,0717	0,3222	0,067
H6C	0,7768	1,0311	0,1532	0,067
H8A	0,1406	0,8429	0,3356	0,058
H8B	0,2660	0,7583	0,3484	0,058
H8C	0,0571	0,7502	0,2246	0,058
H9A	-0,0077	0,9371	0,0695	0,054
H9B	-0,0928	0,8467	-0,0486	0,054
H9C	0,0216	0,9170	-0,0945	0,054
H10A	0,2996	0,7172	0,0877	0,057
H10B	0,2222	0,7849	-0,0786	0,057
H10C	0,0922	0,7189	-0,0468	0,057

[a] Für alle Wasserstoffatome;

[b] Der äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Tabelle 8.4: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **2** erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cl1	0,043(1)	0,042(1)	0,024(1)	0,002(1)	0,020(1)	0,007(1)
Cl2	0,031(1)	0,050(1)	0,036(1)	-0,004(1)	0,005(1)	0,015(1)
Cl3	0,035(1)	0,040(1)	0,033(1)	-0,007(1)	0,021(1)	0,002(1)
Cl4	0,054(1)	0,029(1)	0,051(1)	0,011(1)	0,031(1)	0,010(1)
P1	0,024(1)	0,023(1)	0,020(1)	0,001(1)	0,012(1)	0,004(1)
Si1	0,026(1)	0,025(1)	0,024(1)	0,005(1)	0,013(1)	0,004(1)
N1	0,024(1)	0,024(1)	0,027(1)	0,000(1)	0,013(1)	0,001(1)
N2	0,023(1)	0,025(1)	0,022(1)	0,004(1)	0,012(1)	0,002(1)
C1	0,037(1)	0,030(1)	0,045(2)	0,009(1)	0,020(1)	0,010(1)
C2	0,046(2)	0,048(2)	0,030(1)	0,007(1)	0,023(1)	0,001(1)
C3	0,028(1)	0,029(1)	0,036(1)	-0,006(1)	0,017(1)	-0,004(1)
C4	0,041(1)	0,030(1)	0,043(2)	0,001(1)	0,021(1)	-0,006(1)
C5	0,036(1)	0,035(1)	0,037(1)	-0,007(1)	0,011(1)	-0,003(1)
C6	0,035(2)	0,049(2)	0,060(2)	-0,011(2)	0,031(2)	-0,007(1)
C7	0,023(1)	0,031(1)	0,029(1)	0,002(1)	0,013(1)	-0,002(1)
C8	0,034(1)	0,043(2)	0,045(2)	0,012(1)	0,024(1)	-0,002(1)
C9	0,025(1)	0,043(2)	0,036(1)	0,004(1)	0,012(1)	0,002(1)
C10	0,033(1)	0,035(1)	0,044(2)	-0,010(1)	0,017(1)	-0,007(1)
B1	0,029(1)	0,029(1)	0,028(1)	0,000(1)	0,013(1)	0,007(1)

Anhang

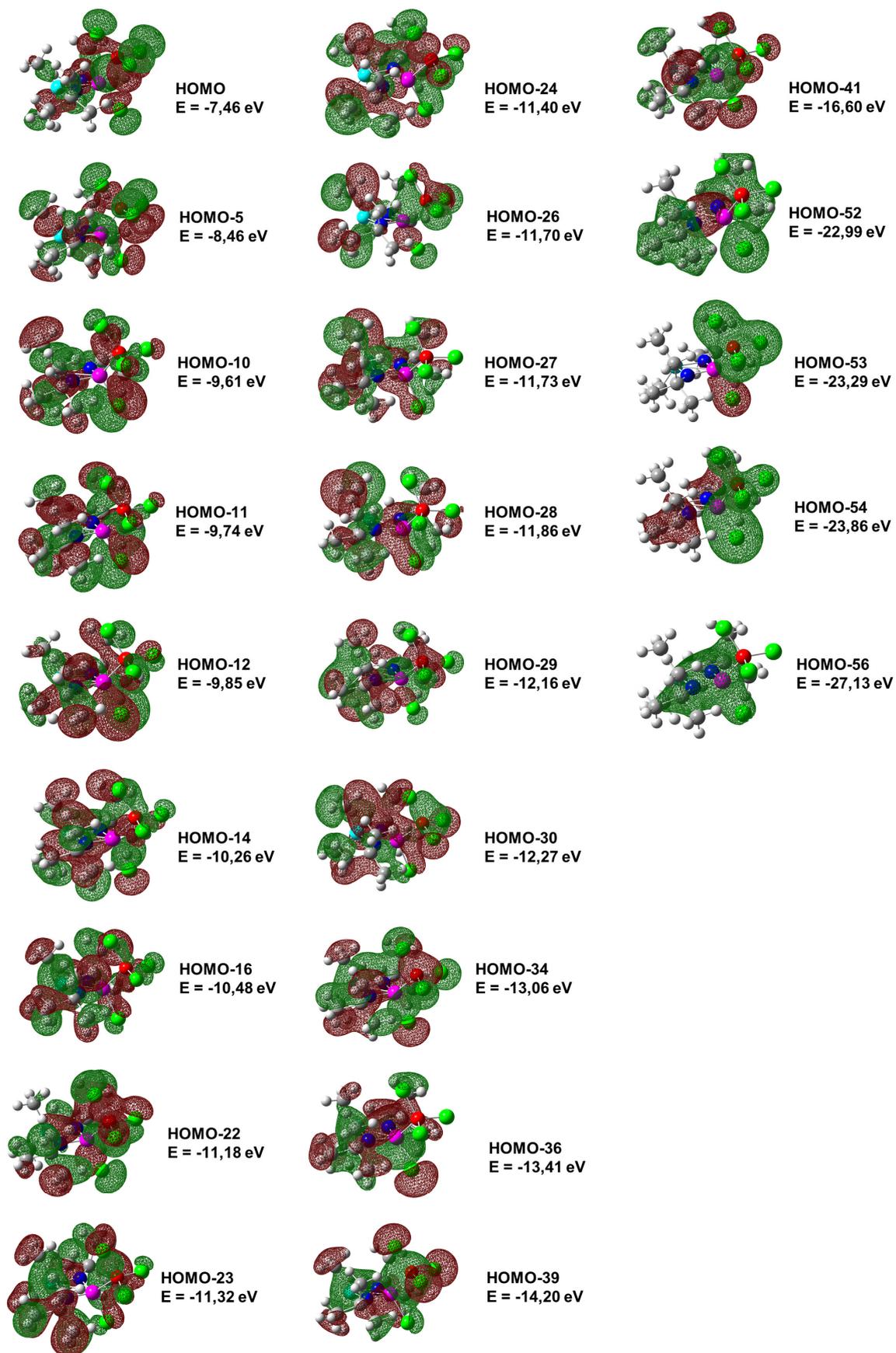


Abbildung 8.2: Ausgewählte MOs für die Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NfBu})_2\text{P}(\text{BCl}_3)\text{Cl}$ (**2**) [PBE0^[284-287]/def2-TZVPP^[288]].

Anhang

8.4 Anhang für Ph₂Si(NtBu)₂P(BCl₃)Cl (**3**)

Tabelle 8.5: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **3** erhaltene Ortskoordinaten und isotrope beziehungsweise äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{iso} ^[a] bzw. U_{eq} ^[b]
Cl1	0,8864(3)	0,2216(2)	-0,2606(4)	0,051(1)
Cl2	0,6553(3)	0,0223(3)	-0,2905(5)	0,062(1)
Cl3	0,7036(4)	0,1968(3)	-0,4355(4)	0,081(2)
Cl4	0,8259(3)	0,0422(2)	-0,4367(4)	0,057(1)
P1	0,7870(3)	0,1381(3)	-0,1881(4)	0,046(1)
B1	0,7404(12)	0,0967(9)	-0,3459(16)	0,038(3)
Si1	0,7745(2)	0,1279(2)	0,0483(4)	0,025(1)
N1	0,7350(6)	0,1929(7)	-0,0792(10)	0,026(2)
N2	0,8226(7)	0,0687(7)	-0,0774(11)	0,033(2)
C1	0,6723(8)	0,2675(8)	-0,0805(13)	0,029(3)
C2	0,7070(11)	0,3441(9)	-0,1578(14)	0,043(4)
C3	0,6585(10)	0,2966(9)	0,0553(14)	0,045(3)
C4	0,5913(10)	0,2329(10)	-0,1383(18)	0,055(5)
C5	0,8806(9)	-0,0083(9)	-0,0789(14)	0,040(3)
C6	0,8412(11)	-0,0885(10)	-0,1402(14)	0,051(4)
C7	0,9595(11)	0,0171(12)	-0,1502(19)	0,061(4)
C8	0,9043(13)	-0,0289(12)	0,0588(16)	0,067(5)
C9	0,6951(7)	0,0614(7)	0,1368(9)	0,027(3)
C10	0,6498(8)	-0,0029(8)	0,0713(15)	0,049(4)
C11	0,5882(10)	-0,0541(11)	0,1294(14)	0,061(5)
C12	0,5707(9)	-0,0380(10)	0,2565(13)	0,065(6)
C13	0,6136(8)	0,0273(9)	0,3239(15)	0,056(5)
C14	0,6747(8)	0,0779(8)	0,2632(10)	0,038(3)
C15	0,8497(7)	0,1908(7)	0,1510(9)	0,029(3)
C16	0,8685(7)	0,1653(9)	0,2743(8)	0,035(3)
C17	0,9242(8)	0,2140(9)	0,3478(12)	0,045(4)
C18	0,9638(10)	0,2885(9)	0,2978(12)	0,055(4)
C19	0,9460(9)	0,3132(10)	0,1739(11)	0,047(4)
C20	0,8890(8)	0,2657(8)	0,1013(13)	0,043(3)
H2A	0,7184	0,3236	-0,2444	0,064
H2B	0,7590	0,3655	-0,1190	0,064
H2C	0,6660	0,3927	-0,1602	0,064

Anhang

H3A	0,7114	0,3177	0,0913	0,067
H3B	0,6378	0,2459	0,1052	0,067
H3C	0,6172	0,3450	0,0575	0,067
H4A	0,5999	0,2208	-0,2286	0,083
H4B	0,5473	0,2778	-0,1282	0,083
H4C	0,5746	0,1777	-0,0952	0,083
H6A	0,7915	-0,1063	-0,0919	0,076
H6B	0,8815	-0,1378	-0,1415	0,076
H6C	0,8249	-0,0737	-0,2273	0,076
H7A	0,9458	0,0290	-0,2392	0,091
H7B	0,9999	-0,0321	-0,1455	0,091
H7C	0,9840	0,0707	-0,1121	0,091
H8A	0,9499	-0,0727	0,0602	0,101
H8B	0,8556	-0,0533	0,1033	0,101
H8C	0,9226	0,0261	0,1008	0,101
H10	0,6612	-0,0122	-0,0161	0,059
H11	0,5590	-0,0989	0,0836	0,073
H12	0,5286	-0,0721	0,2979	0,078
H13	0,6014	0,0372	0,4109	0,067
H14	0,7026	0,1241	0,3082	0,045
H16	0,8428	0,1136	0,3090	0,041
H17	0,9353	0,1963	0,4326	0,054
H18	1,0023	0,3219	0,3473	0,067
H19	0,9733	0,3636	0,1382	0,057
H20	0,8767	0,2845	0,0172	0,052

[a] Für alle Wasserstoffatome;

[b] Der äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Tabelle 8.6: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **3** erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cl1	0,006(2)	0,033(2)	0,055(2)	0,010(2)	-0,019(2)	-0,014(2)
Cl2	0,005(2)	0,052(2)	0,081(3)	0,014(2)	0,005(2)	-0,015(2)
Cl3	0,016(5)	0,058(2)	0,023(2)	-0,001(2)	-0,013(3)	0,049(3)
Cl4	0,011(3)	0,037(2)	0,020(1)	-0,001(1)	0,010(2)	0,024(2)
P1	0,006(2)	0,049(2)	0,025(2)	-0,001(2)	0,001(2)	0,024(2)
B1	0,006(8)	0,016(6)	0,035(7)	-0,002(5)	-0,009(6)	-0,005(5)
Si1	0,003(2)	0,031(2)	0,015(1)	-0,002(1)	0,001(1)	0,002(1)
N1	0,003(6)	0,031(5)	0,014(4)	-0,001(4)	-0,004(4)	0,011(4)

Anhang

N2	0,004(6)	0,030(6)	0,021(5)	-0,003(4)	-0,009(5)	0,008(5)
C1	0,003(7)	0,025(6)	0,029(6)	-0,002(5)	-0,008(6)	0,009(5)
C2	0,067(10)	0,024(7)	0,038(8)	-0,005(6)	0,001(7)	0,008(6)
C3	0,062(9)	0,040(7)	0,032(7)	-0,008(6)	0,008(7)	0,017(7)
C4	0,052(10)	0,041(9)	0,072(11)	-0,031(8)	-0,017(8)	0,020(7)
C5	0,054(7)	0,039(7)	0,027(6)	-0,005(5)	-0,008(5)	0,019(5)
C6	0,070(9)	0,045(7)	0,037(8)	-0,001(6)	-0,007(7)	0,012(6)
C7	0,063(8)	0,047(9)	0,072(10)	-0,006(7)	0,005(7)	0,019(7)
C8	0,098(12)	0,001(10)	0,032(6)	-0,004(6)	-0,016(7)	0,046(9)
C9	0,002(6)	0,027(6)	0,032(7)	0,000(5)	0,001(5)	-0,003(5)
C10	0,005(9)	0,040(7)	0,058(10)	-0,002(8)	-0,011(8)	-0,003(7)
C11	0,060(11)	0,046(9)	0,077(13)	0,004(9)	-0,004(10)	-0,020(8)
C12	0,003(7)	0,051(10)	0,115(17)	0,052(11)	0,015(9)	0,010(7)
C13	0,005(9)	0,068(11)	0,048(9)	0,025(9)	0,018(8)	0,030(9)
C14	0,004(8)	0,028(6)	0,040(8)	0,013(6)	0,016(6)	0,004(6)
C15	0,002(6)	0,038(7)	0,025(6)	-0,004(5)	0,007(5)	0,004(5)
C16	0,002(7)	0,051(8)	0,024(7)	-0,006(5)	-0,003(5)	0,003(6)
C17	0,005(9)	0,056(9)	0,027(7)	-0,007(6)	0,003(6)	0,005(8)
C18	0,004(9)	0,053(10)	0,069(11)	-0,024(9)	-0,010(8)	-0,006(8)
C19	0,057(10)	0,039(8)	0,046(9)	0,000(7)	0,007(7)	-0,006(7)
C20	0,004(9)	0,041(8)	0,041(8)	0,008(6)	-0,001(7)	-0,006(7)

8.5 Anhang für [Ph₂Si(NtBu)₂P][AlCl₄] (4)

Tabelle 8.7: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **4** erhaltene Ortskoordinaten und isotrope beziehungsweise äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{iso}^{[a]}$ bzw. $U_{eq}^{[b]}$
Cl1	-0,0224(2)	0,5908(1)	0,2560(1)	0,047(1)
Cl2	-0,2056(2)	0,7121(2)	0,0729(1)	0,062(1)
Cl3	-0,1458(2)	0,8761(2)	0,2912(1)	0,061(1)
Cl4	0,1468(2)	0,8458(2)	0,1866(1)	0,055(1)
Cl5A	0,4832(8)	0,8204(10)	0,4547(4)	0,127(3)
Cl6A	0,2120(6)	0,8464(11)	0,5119(7)	0,169(3)
Cl5B	0,426(3)	0,762(2)	0,4699(15)	0,135(8)
Cl6B	0,216(2)	0,920(3)	0,5206(14)	0,159(9)
P1	0,1416(1)	0,4308(1)	0,1248(1)	0,032(1)
Si1	0,2442(1)	0,2937(1)	0,2356(1)	0,028(1)
Al1	-0,0570(2)	0,7592(2)	0,2020(1)	0,031(1)

Anhang

N1	0,0791(4)	0,3027(4)	0,1566(3)	0,029(1)
N2	0,2993(4)	0,4319(4)	0,1932(3)	0,031(1)
C1	-0,0752(5)	0,2359(5)	0,1333(3)	0,034(1)
C2	-0,0689(7)	0,1021(5)	0,0954(5)	0,054(2)
C3	-0,1658(6)	0,2986(6)	0,0627(4)	0,044(1)
C4	-0,1372(6)	0,2425(6)	0,2177(4)	0,048(2)
C5	0,4431(6)	0,5100(5)	0,1976(4)	0,046(1)
C6A	0,4268(14)	0,6428(7)	0,1887(13)	0,071(4)
C7A	0,5141(15)	0,4450(15)	0,1281(8)	0,056(3)
C8A	0,5406(11)	0,5045(13)	0,2888(6)	0,061(4)
C6B	0,4098(16)	0,5952(14)	0,1270(10)	0,053(4)
C7B	0,553(2)	0,4320(20)	0,1697(19)	0,076(6)
C8B	0,478(2)	0,6011(17)	0,2843(9)	0,080(6)
C9	0,3432(5)	0,1649(5)	0,2066(3)	0,030(1)
C10	0,3288(5)	0,1092(5)	0,1169(4)	0,036(1)
C11	0,4109(6)	0,0171(5)	0,0961(4)	0,044(1)
C12	0,5097(6)	-0,0213(5)	0,1636(4)	0,046(1)
C13	0,5262(6)	0,0317(6)	0,2520(4)	0,047(1)
C14	0,4428(6)	0,1230(5)	0,27344	0,037(1)
C15	0,2229(6)	0,3144(6)	0,3534(3)	0,042(1)
C16	0,2239(7)	0,4318(7)	0,4004(4)	0,056(2)
C17	0,1920(9)	0,4418(10)	0,4873(5)	0,084(3)
C18	0,1596(10)	0,3367(12)	0,5237(5)	0,094(3)
C19	0,1583(9)	0,2201(11)	0,4778(5)	0,084(3)
C20	0,1902(7)	0,2096(8)	0,3925(4)	0,059(2)
C21A	0,3167(14)	0,8780(19)	0,4321(9)	0,117(6)
C21B	0,250(3)	0,806(3)	0,4394(18)	0,072(10)
H2A	-0,1654	0,0528	0,0869	0,082
H2B	0,0030	0,0677	0,1376	0,082
H2C	-0,0402	0,0996	0,0371	0,082
H3A	-0,2660	0,2544	0,0451	0,066
H3B	-0,1225	0,2968	0,0096	0,066
H3C	-0,1673	0,3850	0,0880	0,066
H4A	-0,2401	0,2048	0,2017	0,072
H4B	-0,1298	0,3297	0,2446	0,072
H4C	-0,0817	0,1975	0,2612	0,072
H6AA	0,5236	0,6911	0,1960	0,106
H6AB	0,3789	0,6774	0,2354	0,106
H6AC	0,3673	0,6468	0,1289	0,106

Anhang

H7AA	0,6103	0,4916	0,1307	0,084
H7AB	0,4522	0,4404	0,0676	0,084
H7AC	0,5258	0,3607	0,1408	0,084
H8AA	0,6352	0,5559	0,2948	0,092
H8AB	0,5559	0,4183	0,2933	0,092
H8AC	0,4938	0,5358	0,3370	0,092
H6BA	0,4976	0,6539	0,1296	0,080
H6BB	0,3309	0,6412	0,1390	0,080
H6BC	0,3795	0,5453	0,0668	0,080
H7BA	0,6338	0,4862	0,1568	0,113
H7BB	0,5054	0,3729	0,1154	0,113
H7BC	0,5905	0,3868	0,2187	0,113
H8BA	0,5609	0,6634	0,2838	0,120
H8BB	0,5031	0,5567	0,3358	0,120
H8BC	0,3925	0,6425	0,2895	0,120
H10	0,2618	0,1350	0,0699	0,043
H11	0,3994	-0,0201	0,0351	0,052
H12	0,5660	-0,0843	0,1487	0,055
H13	0,5945	0,0059	0,2983	0,057
H14	0,4534	0,1578	0,3349	0,044
H16	0,2456	0,5042	0,3745	0,067
H17	0,1930	0,5214	0,5205	0,101
H18	0,1376	0,3445	0,5819	0,112
H19	0,1359	0,1481	0,5039	0,101
H20	0,1898	0,1295	0,3604	0,071
H21A	0,2608	0,8397	0,3709	0,140
H21B	0,3353	0,9689	0,4329	0,140
H21D	0,2404	0,8371	0,3809	0,086
H21C	0,1761	0,7311	0,4312	0,086

[a] Für alle Wasserstoffatome;

[b] Der äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Tabelle 8.8: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **4** erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cl1	0,066(1)	0,037(1)	0,046(1)	0,010(1)	0,023(1)	0,014(1)
Cl2	0,055(1)	0,094(1)	0,027(1)	0,011(1)	-0,001(1)	-0,010(1)
Cl3	0,079(1)	0,071(1)	0,046(1)	0,010(1)	0,027(1)	0,044(1)
Cl4	0,038(1)	0,060(1)	0,069(1)	0,020(1)	0,017(1)	-0,002(1)

Anhang

Cl5A	0,116(4)	0,189(7)	0,080(3)	0,018(3)	0,010(3)	0,057(4)
Cl6A	0,076(3)	0,188(8)	0,225(7)	-0,008(6)	0,027(3)	-0,003(4)
Cl5B	0,147(13)	0,147(13)	0,085(10)	-0,047(9)	-0,001(8)	0,023(10)
Cl6B	0,143(13)	0,174(17)	0,121(11)	-0,014(1)	-0,023(9)	0,001(11)
P1	0,033(1)	0,038(1)	0,029(1)	0,010(1)	0,010(1)	0,008(1)
Si1	0,027(1)	0,035(1)	0,022(1)	0,004(1)	0,006(1)	0,005(1)
Al1	0,031(1)	0,036(1)	0,027(1)	0,004(1)	0,009(1)	0,004(1)
N1	0,027(2)	0,037(2)	0,023(2)	0,000(2)	0,007(2)	0,007(2)
N2	0,028(2)	0,035(2)	0,031(2)	0,002(2)	0,009(2)	0,004(2)
C1	0,026(2)	0,036(3)	0,038(3)	-0,002(2)	0,006(2)	0,000(2)
C2	0,039(3)	0,035(3)	0,079(5)	-0,006(3)	-0,002(3)	0,005(3)
C3	0,031(3)	0,050(4)	0,048(3)	0,005(3)	0,001(2)	0,009(2)
C4	0,039(3)	0,052(4)	0,056(4)	0,013(3)	0,021(3)	-0,005(3)
C5	0,032(3)	0,046(3)	0,058(3)	0,004(2)	0,012(2)	-0,006(2)
C6A	0,049(6)	0,046(5)	0,111(11)	0,006(6)	0,014(7)	-0,011(4)
C7A	0,033(7)	0,064(8)	0,066(7)	-0,001(6)	0,016(6)	-0,008(5)
C8A	0,038(5)	0,076(8)	0,058(6)	0,005(5)	0,001(4)	-0,017(5)
C6B	0,045(8)	0,043(8)	0,069(8)	0,001(6)	0,017(6)	-0,003(6)
C7B	0,035(9)	0,060(9)	0,136(16)	0,017(11)	0,029(11)	0,003(7)
C8B	0,077(12)	0,075(10)	0,074(8)	-0,002(7)	0,010(7)	-0,016(9)
C9	0,025(2)	0,033(3)	0,030(2)	0,006(2)	0,006(2)	0,002(2)
C10	0,030(3)	0,042(3)	0,034(3)	0,001(2)	0,008(2)	0,004(2)
C11	0,038(3)	0,042(3)	0,050(3)	-0,006(3)	0,018(3)	0,001(2)
C12	0,032(3)	0,035(3)	0,073(4)	0,004(3)	0,019(3)	0,004(2)
C13	0,037(3)	0,050(4)	0,057(4)	0,017(3)	0,006(3)	0,009(3)
C14	0,036(3)	0,041(3)	0,035(3)	0,008(2)	0,007(2)	0,009(2)
C15	0,040(3)	0,067(4)	0,022(2)	0,006(3)	0,007(2)	0,018(3)
C16	0,054(4)	0,081(5)	0,031(3)	-0,004(3)	0,011(3)	0,018(3)
C17	0,083(5)	0,135(8)	0,033(4)	-0,016(4)	0,014(4)	0,039(5)
C18	0,093(6)	0,170(11)	0,031(4)	0,024(5)	0,025(4)	0,040(7)
C19	0,078(5)	0,147(9)	0,050(4)	0,052(5)	0,033(4)	0,042(6)
C20	0,053(4)	0,091(5)	0,048(4)	0,031(4)	0,027(3)	0,024(4)
C21A	0,126(9)	0,130(9)	0,095(8)	0,034(7)	0,007(7)	0,033(8)
C21B	0,071(12)	0,068(12)	0,068(12)	0,008(9)	-0,005(8)	0,017(9)

8.6 Anhang für $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{P}][\text{GaCl}_4]$ (5)

Tabelle 8.9: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **5** erhaltene Ortskoordinaten und isotrope beziehungsweise äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Anhang

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{iso}^{[a]}$ bzw. $U_{eq}^{[b]}$
Ga1	-0,0568(1)	0,7602(1)	0,2022(1)	0,030(1)
Cl1	-0,0208(1)	0,5892(1)	0,2570(1)	0,047(1)
Cl2	-0,2087(1)	0,7111(1)	0,0708(1)	0,062(1)
Cl3	-0,1477(1)	0,8787(1)	0,2934(1)	0,061(1)
Cl4	0,1506(1)	0,8483(1)	0,1862(1)	0,054(1)
Cl5A	0,4822(6)	0,8235(8)	0,4558(3)	0,123(2)
Cl6A	0,2100(5)	0,8469(8)	0,5076(6)	0,176(3)
Cl5B	0,430(2)	0,7676(17)	0,4701(12)	0,152(6)
Cl6B	0,2066(13)	0,9090(20)	0,5228(9)	0,159(6)
P1	0,1410(1)	0,4306(1)	0,1248(1)	0,032(1)
Si1	0,2449(1)	0,2955(1)	0,2355(1)	0,028(1)
N1	0,0786(2)	0,3025(2)	0,1570(2)	0,027(1)
N2	0,2995(3)	0,4329(2)	0,1926(2)	0,032(1)
C1	-0,0743(3)	0,2359(3)	0,1343(2)	0,035(1)
C2	-0,1354(4)	0,2430(4)	0,2191(3)	0,049(1)
C3	-0,1661(4)	0,2975(3)	0,0634(2)	0,045(1)
C4	-0,0687(4)	0,1013(3)	0,0961(3)	0,054(1)
C5	0,4419(3)	0,5115(3)	0,1962(2)	0,046(1)
C6A	0,4232(9)	0,6438(5)	0,1870(9)	0,067(3)
C7A	0,5156(12)	0,4455(12)	0,1283(6)	0,054(3)
C8A	0,5399(7)	0,5086(9)	0,2878(4)	0,063(3)
C6B	0,4738(14)	0,6029(10)	0,2830(6)	0,089(4)
C7B	0,4076(9)	0,5957(9)	0,1254(6)	0,059(3)
C8B	0,5507(15)	0,4331(14)	0,1674(12)	0,086(5)
C9	0,2249(3)	0,3177(3)	0,3534(2)	0,040(1)
C10	0,2256(4)	0,4338(4)	0,4012(2)	0,056(1)
C11	0,1936(6)	0,4444(6)	0,4875(3)	0,086(2)
C12	0,1617(6)	0,3386(8)	0,5238(3)	0,097(2)
C13	0,1590(6)	0,2226(7)	0,4769(3)	0,087(2)
C14	0,1918(4)	0,2125(4)	0,3926(3)	0,058(1)
C15	0,3446(3)	0,1654(3)	0,2065(2)	0,031(1)
C16	0,3294(3)	0,1101(3)	0,1174(2)	0,036(1)
C17	0,4106(4)	0,0182(3)	0,0961(3)	0,044(1)
C18	0,5094(4)	-0,0197(3)	0,1635(3)	0,047(1)
C19	0,5257(4)	0,0342(3)	0,2518(3)	0,047(1)
C20	0,4447(3)	0,1263(3)	0,2738(2)	0,038(1)
C21A	0,3210(11)	0,8858(14)	0,4317(7)	0,117(4)
C21B	0,264(2)	0,8226(19)	0,4354(10)	0,074(6)

Anhang

H2A	-0,2377	0,2033	0,2038	0,074
H2B	-0,1299	0,3303	0,2455	0,074
H2C	-0,0781	0,1998	0,2630	0,074
H3A	-0,2673	0,2553	0,0484	0,068
H3B	-0,1260	0,2915	0,0088	0,068
H3C	-0,1639	0,3852	0,0875	0,068
H4A	-0,1659	0,0526	0,0866	0,082
H4B	0,0016	0,0665	0,1388	0,082
H4C	-0,0382	0,0983	0,0382	0,082
H6AA	0,5196	0,6941	0,1970	0,100
H6AB	0,3705	0,6768	0,2319	0,100
H6AC	0,3674	0,6470	0,1261	0,100
H7AA	0,6155	0,4880	0,1358	0,080
H7AB	0,4603	0,4465	0,0669	0,080
H7AC	0,5187	0,3593	0,1384	0,080
H8AA	0,6287	0,5689	0,2968	0,094
H8AB	0,5667	0,4250	0,2899	0,094
H8AC	0,4875	0,5298	0,3357	0,094
H6BA	0,5522	0,6690	0,2815	0,134
H6BB	0,5046	0,5598	0,3343	0,134
H6BC	0,3854	0,6391	0,2894	0,134
H7BA	0,4951	0,6547	0,1277	0,089
H7BB	0,3284	0,6414	0,1377	0,089
H7BC	0,3772	0,5451	0,0652	0,089
H8BA	0,6343	0,4871	0,1572	0,130
H8BB	0,5040	0,3765	0,1113	0,130
H8BC	0,5848	0,3845	0,2149	0,130
H10	0,2477	0,5064	0,3757	0,067
H11	0,1938	0,5241	0,5206	0,103
H12	0,1413	0,3462	0,5826	0,116
H13	0,1350	0,1503	0,5022	0,104
H14	0,1918	0,1323	0,3603	0,070
H16	0,2623	0,1358	0,0706	0,044
H17	0,3988	-0,0193	0,0349	0,053
H18	0,5656	-0,0829	0,1486	0,056
H19	0,5932	0,0081	0,2981	0,057
H20	0,4571	0,1633	0,3351	0,045
H21A	0,2682	0,8526	0,3687	0,140
H21B	0,3430	0,9773	0,4373	0,140

Anhang

H21C	0,2738	0,8750	0,3882	0,089
H21D	0,1872	0,7508	0,4077	0,089

[a] Für alle Wasserstoffatome;

[b] Der äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Tabelle 8.10: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **5** erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Ga1	0,028(1)	0,033(1)	0,031(1)	0,008(1)	0,007(1)	0,005(1)
Cl1	0,064(1)	0,035(1)	0,050(1)	0,014(1)	0,022(1)	0,015(1)
Cl2	0,051(1)	0,090(1)	0,035(1)	0,014(1)	-0,002(1)	-0,009(1)
Cl3	0,078(1)	0,068(1)	0,053(1)	0,015(1)	0,027(1)	0,046(1)
Cl4	0,034(1)	0,056(1)	0,075(1)	0,021(1)	0,015(1)	-0,002(1)
Cl5A	0,113(3)	0,173(4)	0,085(2)	0,019(2)	0,007(2)	0,062(3)
Cl6A	0,072(2)	0,186(6)	0,248(6)	-0,014(4)	0,026(3)	0,002(2)
Cl5B	0,169(10)	0,139(9)	0,109(8)	-0,055(6)	-0,017(7)	0,031(8)
Cl6B	0,123(7)	0,200(12)	0,112(7)	-0,054(7)	-0,018(5)	0,010(7)
P1	0,030(1)	0,036(1)	0,034(1)	0,014(1)	0,008(1)	0,009(1)
Si1	0,024(1)	0,033(1)	0,027(1)	0,008(1)	0,005(1)	0,006(1)
N1	0,024(1)	0,030(1)	0,027(1)	0,007(1)	0,004(1)	0,005(1)
N2	0,026(1)	0,033(1)	0,038(1)	0,009(1)	0,009(1)	0,005(1)
C1	0,023(1)	0,037(2)	0,043(2)	0,004(1)	0,001(1)	0,003(1)
C2	0,033(2)	0,054(2)	0,063(2)	0,014(2)	0,017(2)	-0,003(2)
C3	0,029(2)	0,050(2)	0,051(2)	0,003(2)	-0,005(2)	0,011(1)
C4	0,038(2)	0,035(2)	0,078(3)	-0,006(2)	-0,003(2)	0,004(2)
C5	0,032(2)	0,040(2)	0,065(2)	0,005(2)	0,014(2)	-0,005(1)
C6A	0,046(4)	0,038(4)	0,113(8)	0,010(4)	0,016(5)	-0,003(3)
C7A	0,026(5)	0,061(6)	0,074(5)	0,004(4)	0,018(4)	-0,001(3)
C8A	0,036(4)	0,078(6)	0,064(4)	0,003(4)	0,006(3)	-0,017(4)
C6B	0,074(7)	0,084(7)	0,091(6)	-0,006(5)	0,013(5)	-0,035(6)
C7B	0,039(4)	0,039(5)	0,108(6)	0,020(5)	0,032(4)	0,000(3)
C8B	0,035(7)	0,062(6)	0,174(13)	0,035(8)	0,037(9)	0,012(5)
C9	0,032(2)	0,064(2)	0,030(2)	0,014(2)	0,007(1)	0,0182)
C10	0,051(2)	0,078(3)	0,035(2)	-0,004(2)	0,006(2)	0,016(2)
C11	0,076(3)	0,133(5)	0,045(3)	-0,015(3)	0,009(2)	0,039(3)
C12	0,081(4)	0,186(7)	0,040(3)	0,034(4)	0,028(2)	0,045(4)
C13	0,081(3)	0,151(5)	0,058(3)	0,059(3)	0,038(3)	0,049(4)
C14	0,050(2)	0,089(3)	0,051(2)	0,036(2)	0,023(2)	0,028(2)
C15	0,023(1)	0,031(2)	0,041(2)	0,011(1)	0,007(1)	0,004(1)

Anhang

C16	0,028(2)	0,040(2)	0,041(2)	0,009(1)	0,007(1)	0,007(1)
C17	0,032(2)	0,043(2)	0,056(2)	-0,002(2)	0,017(2)	0,001(1)
C18	0,032(2)	0,034(2)	0,079(3)	0,008(2)	0,020(2)	0,009(1)
C19	0,031(2)	0,047(2)	0,068(2)	0,024(2)	0,009(2)	0,013(2)
C20	0,031(2)	0,044(2)	0,041(2)	0,013(1)	0,006(1)	0,010(1)
C21A	0,130(7)	0,132(8)	0,090(6)	0,035(5)	0,003(5)	0,039(6)
C21B	0,084(9)	0,059(8)	0,068(9)	0,001(7)	-0,008(7)	0,013(7)

8.7 Anhang für [(C₃H₆)(NtBu)₂P][BCl₄] (7)Tabelle 8.11: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von 7 erhaltene Ortskoordinaten und isotrope beziehungsweise äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{iso} [a] bzw. U_{eq} [b]
Cl1	0,2758(1)	0,8004(1)	0,5022(1)	0,044(1)
Cl2	0,0325(1)	0,6905(1)	0,3856(1)	0,043(1)
Cl3	0,2737(1)	0,8207(1)	0,3140(1)	0,047(1)
Cl4	0,3921(1)	0,6390(1)	0,3984(1)	0,048(1)
P1	0,0132(1)	0,7518(1)	0,6508(1)	0,027(1)
N1	0,0352(2)	0,6390(1)	0,6437(1)	0,025(1)
N2	-0,1571(2)	0,7786(1)	0,5950(1)	0,027(1)
B1	0,2441(3)	0,7370(2)	0,3998(2)	0,028(1)
C1	-0,0814(3)	0,5763(2)	0,5931(2)	0,034(1)
C2	-0,2537(3)	0,6139(2)	0,5875(2)	0,033(1)
C3	-0,2716(3)	0,7105(2)	0,5493(2)	0,033(1)
C4	0,1883(3)	0,5930(2)	0,6876(1)	0,030(1)
C5	0,3047(3)	0,6672(2)	0,7286(2)	0,048(1)
C6	0,2725(3)	0,5386(2)	0,6215(2)	0,043(1)
C7	0,1373(3)	0,5272(2)	0,7560(2)	0,039(1)
C8	-0,2069(3)	0,8814(2)	0,5869(2)	0,033(1)
C9	-0,3510(3)	0,8985(2)	0,6384(2)	0,041(1)
C10	-0,2528(4)	0,9029(2)	0,4935(2)	0,047(1)
C11	-0,0646(3)	0,9454(2)	0,6213(2)	0,048(1)
H1A	-0,0784	0,5128	0,6192	0,041
H1B	-0,0473	0,5700	0,5354	0,041
H2A	-0,3274	0,5700	0,5532	0,039
H2B	-0,2898	0,6159	0,6450	0,039
H3A	-0,2494	0,7075	0,4894	0,039
H3B	-0,3860	0,7326	0,5510	0,039
H5A	0,3362	0,7108	0,6853	0,072
H5B	0,4032	0,6364	0,7563	0,072
H5C	0,2497	0,7023	0,7706	0,072
H6A	0,2953	0,5813	0,5758	0,064
H6B	0,2003	0,4875	0,5986	0,064
H6C	0,3759	0,5118	0,6478	0,064
H7A	0,0839	0,5638	0,7977	0,059

Anhang

H7B	0,2348	0,4957	0,7840	0,059
H7C	0,0604	0,4798	0,7303	0,059
H9A	-0,4429	0,8574	0,6175	0,062
H9B	-0,3855	0,9646	0,6327	0,062
H9C	-0,3174	0,8844	0,6980	0,062
H10A	-0,3483	0,8649	0,4722	0,070
H10B	-0,1598	0,8877	0,4617	0,070
H10C	-0,2798	0,9700	0,4866	0,070
H11A	-0,0388	0,9341	0,6820	0,072
H11B	-0,0961	1,0115	0,6118	0,072
H11C	0,0323	0,9314	0,5920	0,072

[a] Für alle Wasserstoffatome;

[b] Der äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Tabelle 8.12: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **7** erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [Å^2].

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cl1	0,044(1)	0,053(1)	0,034(1)	-0,011(1)	0,003(1)	0,006(1)
Cl2	0,030(1)	0,037(1)	0,061(1)	0,005(1)	0,002(1)	-0,005(1)
Cl3	0,063(1)	0,041(1)	0,041(1)	0,011(1)	0,020(1)	-0,004(1)
Cl4	0,041(1)	0,042(1)	0,058(1)	-0,007(1)	-0,001(1)	0,018(1)
P1	0,024(1)	0,025(1)	0,032(1)	-0,006(1)	0,001(1)	-0,003(1)
N1	0,022(1)	0,026(1)	0,026(1)	-0,002(1)	0,000(1)	0,000(1)
N2	0,024(1)	0,023(1)	0,033(1)	-0,004(1)	0,003(1)	-0,001(1)
B1	0,030(1)	0,028(1)	0,027(1)	0,001(1)	0,005(1)	0,001(1)
C1	0,035(1)	0,024(1)	0,041(1)	-0,007(1)	-0,007(1)	-0,001(1)
C2	0,027(1)	0,029(1)	0,041(1)	-0,005(1)	-0,004(1)	-0,005(1)
C3	0,025(1)	0,032(1)	0,040(1)	-0,006(1)	-0,004(1)	0,000(1)
C4	0,024(1)	0,035(1)	0,031(1)	0,002(1)	-0,001(1)	0,003(1)
C5	0,030(1)	0,049(2)	0,061(2)	0,001(1)	-0,015(1)	-0,003(1)
C6	0,034(1)	0,051(2)	0,045(2)	0,004(1)	0,010(1)	0,013(1)
C7	0,038(1)	0,046(2)	0,032(1)	0,008(1)	-0,001(1)	0,004(1)
C8	0,033(1)	0,022(1)	0,044(1)	-0,001(1)	0,007(1)	0,003(1)
C9	0,037(1)	0,035(1)	0,052(2)	-0,007(1)	0,010(1)	0,006(1)
C10	0,057(2)	0,036(1)	0,049(2)	0,011(1)	0,012(1)	0,008(1)
C11	0,043(2)	0,024(1)	0,078(2)	-0,007(1)	0,009(1)	-0,004(1)

Anhang

8.8 Anhang für [(C₃H₆)(NtBu)₂P][AlCl₄] (8)

Tabelle 8.13: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **8** erhaltene Ortskoordinaten und isotrope beziehungsweise äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{iso} [a] bzw. U_{eq} [b]
Cl1	0,8904(2)	0,3189(1)	0,6578(1)	0,068(1)
Cl2	0,8983(2)	0,0997(1)	0,5712(1)	0,066(1)
Cl3	0,7527(2)	0,2998(1)	0,4682(1)	0,062(1)
Cl4	0,5410(1)	0,1998(1)	0,6478(1)	0,060(1)
Cl5	0,2033(2)	0,1652(1)	0,2139(1)	0,058(1)
Cl6	0,3248(2)	0,1616(1)	-0,0026(1)	0,064(1)
Cl7	0,0316(1)	0,3139(1)	0,0745(1)	0,047(1)
Cl8	0,4160(2)	0,3531(1)	0,1100(1)	0,066(1)
Al1	0,7698(1)	0,2279(1)	0,5871(1)	0,037(1)
Al2	0,2458(1)	0,2487(1)	0,0997(1)	0,036(1)
P1	1,0314(1)	0,2630(1)	0,8495(1)	0,034(1)
P2	0,5025(1)	0,2617(1)	0,3360(1)	0,033(1)
N1	0,8561(4)	0,2305(2)	0,8838(2)	0,036(1)
N2	1,0311(3)	0,3777(2)	0,8436(2)	0,032(1)
N3	0,5268(4)	0,1483(2)	0,3374(2)	0,036(1)
N4	0,3469(4)	0,2836(2)	0,3997(2)	0,039(1)
C1	0,8239(5)	0,1261(3)	0,9009(3)	0,036(1)
C2	0,9691(6)	0,0661(3)	0,8760(4)	0,052(1)
C3	0,7712(6)	0,1103(3)	0,9952(3)	0,050(1)
C4	0,6963(5)	0,0983(3)	0,8491(3)	0,045(1)
C5	1,1835(5)	0,4278(3)	0,8143(3)	0,040(1)
C6	1,3072(6)	0,3582(4)	0,7782(4)	0,060(1)
C7	1,2367(6)	0,4731(4)	0,8900(3)	0,053(1)
C8	1,1543(6)	0,5027(4)	0,7459(3)	0,054(1)
C9A	0,7185(6)	0,2957(3)	0,8870(5)	0,034(2)
C10A	0,7593(8)	0,3881(4)	0,9153(5)	0,038(2)
C11A	0,8860(6)	0,4368(4)	0,8598(5)	0,035(2)
C9B	0,7431(12)	0,2994(5)	0,9264(7)	0,036(3)
C10B	0,7556(12)	0,3926(7)	0,8824(9)	0,041(3)
C11B	0,9049(9)	0,4376(7)	0,8858(9)	0,039(3)
C12	0,6660(5)	0,1067(3)	0,2827(3)	0,040(1)
C13	0,7580(5)	0,1856(4)	0,2307(3)	0,050(1)
C14	0,6071(6)	0,0393(4)	0,2227(3)	0,050(1)

Anhang

C15	0,7712(6)	0,0550(4)	0,3394(3)	0,057(1)
C16	0,2955(5)	0,3852(3)	0,4126(3)	0,047(1)
C17	0,4095(6)	0,4536(3)	0,3611(4)	0,058(1)
C18	0,1360(6)	0,3992(4)	0,3839(5)	0,082(2)
C19	0,2924(8)	0,4055(4)	0,5061(4)	0,076(2)
C20	0,4199(6)	0,0788(4)	0,3859(4)	0,060(1)
C21	0,3236(7)	0,1201(4)	0,4561(4)	0,068(2)
C22	0,2450(6)	0,2092(4)	0,4455(4)	0,063(2)
H2A	0,9441	-0,0011	0,8861	0,078
H2B	1,0505	0,0823	0,9097	0,078
H2C	1,0063	0,0786	0,8161	0,078
H3A	0,7510	0,0428	1,0081	0,074
H3B	0,6757	0,1471	1,0111	0,074
H3C	0,8532	0,1307	1,0267	0,074
H4A	0,6751	0,0305	0,8590	0,068
H4B	0,7313	0,1116	0,7892	0,068
H4C	0,6010	0,1349	0,8662	0,068
H6A	1,4030	0,3923	0,7570	0,090
H6B	1,2702	0,3261	0,7319	0,090
H6C	1,3285	0,3112	0,8223	0,090
H7A	1,3276	0,5126	0,8711	0,079
H7B	1,2648	0,4233	0,9301	0,079
H7C	1,1520	0,5124	0,9173	0,079
H8A	1,2526	0,5336	0,7238	0,082
H8B	1,0794	0,5502	0,7700	0,082
H8C	1,1123	0,4724	0,7002	0,082
H9AA	0,6847	0,3035	0,8304	0,041
H9AB	0,6310	0,2685	0,9263	0,041
H101	0,7905	0,3791	0,9723	0,046
H102	0,6653	0,4296	0,9196	0,046
H111	0,9111	0,4957	0,8859	0,042
H112	0,8491	0,4549	0,8054	0,042
H9BA	0,6358	0,2758	0,9279	0,043
H9BB	0,7636	0,3052	0,9852	0,043
H103	0,7415	0,3856	0,8228	0,049
H104	0,6707	0,4343	0,9078	0,049
H113	0,9208	0,4450	0,9451	0,047
H114	0,9060	0,5012	0,8572	0,047
H13A	0,8436	0,1577	0,1932	0,075

Anhang

H13B	0,8004	0,2277	0,2686	0,075
H13C	0,6888	0,2219	0,1971	0,075
H14A	0,6960	0,0119	0,1872	0,075
H14B	0,5398	0,0743	0,1871	0,075
H14C	0,5477	-0,0114	0,2554	0,075
H15A	0,8708	0,0391	0,3062	0,086
H15B	0,7208	-0,0032	0,3639	0,086
H15C	0,7898	0,0960	0,3846	0,086
H17A	0,3732	0,5189	0,3700	0,086
H17B	0,4155	0,4408	0,3013	0,086
H17C	0,5129	0,4448	0,3791	0,086
H18A	0,1000	0,4646	0,3927	0,123
H18B	0,0622	0,3554	0,4165	0,123
H18C	0,1431	0,3866	0,3239	0,123
H19A	0,2712	0,4731	0,5141	0,114
H19B	0,3935	0,3882	0,5241	0,114
H19C	0,2105	0,3681	0,5398	0,114
H20A	0,3519	0,0527	0,3478	0,072
H20B	0,4821	0,0257	0,4073	0,072
H21A	0,2431	0,0731	0,4778	0,081
H21B	0,3903	0,1268	0,5010	0,081
H22A	0,2031	0,2316	0,5017	0,075
H22B	0,1557	0,1997	0,4143	0,075

[a] Für alle Wasserstoffatome;

[b] Der äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Tabelle 8.14: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **8** erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cl1	0,105(1)	0,057(1)	0,051(1)	-0,005(1)	-0,036(1)	-0,024
Cl2	0,050(1)	0,049(1)	0,097(1)	-0,012(1)	0,006(1)	0,006
Cl3	0,064(1)	0,084(1)	0,041(1)	0,011(1)	-0,019(1)	-0,025
Cl4	0,045(1)	0,068(1)	0,061(1)	0,005(1)	0,010(1)	0,006
Cl5	0,062(1)	0,060(1)	0,055(1)	0,014(1)	-0,023(1)	-0,003
Cl6	0,058(1)	0,060(1)	0,074(1)	-0,025(1)	0,011(1)	-0,007
Cl7	0,043(1)	0,041(1)	0,058(1)	0,003(1)	-0,019(1)	0,001
Cl8	0,056(1)	0,052(1)	0,097(1)	-0,004(1)	-0,028(1)	-0,023
Al1	0,040(1)	0,037(1)	0,033(1)	-0,006(1)	-0,006(1)	-0,004

Anhang

AI2	0,034(1)	0,031(1)	0,045(1)	-0,003(1)	-0,011(1)	-0,004
P1	0,030(1)	0,031(1)	0,041(1)	-0,006(1)	-0,003(1)	0,000
P2	0,032(1)	0,036(1)	0,031(1)	0,004(1)	-0,002(1)	-0,007
N1	0,033(2)	0,029(2)	0,045(2)	0,001(1)	-0,003(1)	-0,002
N2	0,035(2)	0,032(2)	0,031(2)	-0,006(1)	0,000(1)	-0,004
N3	0,036(2)	0,037(2)	0,034(2)	0,004(1)	-0,005(1)	-0,003
N4	0,036(2)	0,039(2)	0,040(2)	0,003(2)	0,002(1)	-0,007
C1	0,040(2)	0,028(2)	0,042(2)	-0,003(2)	-0,013(2)	-0,005
C2	0,051(3)	0,028(2)	0,080(3)	-0,007(2)	-0,016(2)	0,002
C3	0,068(3)	0,040(2)	0,043(2)	0,004(2)	-0,016(2)	-0,015
C4	0,051(3)	0,045(2)	0,043(2)	-0,006(2)	-0,015(2)	-0,010
C5	0,035(2)	0,043(2)	0,041(2)	-0,002(2)	-0,001(2)	-0,010
C6	0,039(2)	0,060(3)	0,076(3)	-0,008(3)	0,015(2)	-0,004
C7	0,048(3)	0,056(3)	0,058(3)	-0,004(2)	-0,016(2)	-0,017
C8	0,055(3)	0,057(3)	0,049(3)	0,009(2)	0,001(2)	-0,018
C9A	0,033(2)	0,034(2)	0,034(2)	-0,001(1)	-0,005(1)	-0,001
C10A	0,038(2)	0,038(2)	0,039(2)	-0,002(1)	-0,005(1)	0,000
C11A	0,036(2)	0,035(2)	0,036(2)	-0,002(1)	-0,004(1)	0,000
C9B	0,036(3)	0,036(3)	0,036(3)	-0,002(1)	-0,004(1)	0,000
C10B	0,041(3)	0,041(3)	0,041(3)	-0,002(1)	-0,005(1)	0,000
C11B	0,039(3)	0,039(3)	0,040(3)	-0,002(1)	-0,005(1)	-0,001
C12	0,039(2)	0,045(2)	0,035(2)	-0,005(2)	-0,007(2)	0,004
C13	0,038(2)	0,061(3)	0,048(3)	-0,005(2)	0,006(2)	-0,004
C14	0,052(3)	0,055(3)	0,044(2)	-0,010(2)	-0,009(2)	-0,002
C15	0,058(3)	0,071(3)	0,046(3)	-0,009(2)	-0,018(2)	0,020
C16	0,041(2)	0,040(2)	0,058(3)	0,000(2)	0,004(2)	0,001
C17	0,056(3)	0,040(3)	0,074(3)	0,001(2)	0,004(2)	-0,004
C18	0,045(3)	0,054(3)	0,145(6)	0,009(4)	-0,015(3)	0,003
C19	0,097(5)	0,055(3)	0,070(4)	-0,023(3)	0,020(3)	-0,006
C20	0,061(3)	0,042(3)	0,069(3)	0,013(2)	0,012(3)	-0,005
C21	0,084(4)	0,048(3)	0,060(3)	0,006(2)	0,030(3)	-0,018
C22	0,052(3)	0,051(3)	0,074(3)	0,015(3)	0,026(3)	-0,013

8.9 Anhang für $[(C_3H_6)(NtBu)_2P][GaCl_4]$ (9)Tabelle 8.15: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **9** erhaltene Ortskoordinaten und isotrope beziehungsweise äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{iso} [a] bzw. U_{eq} [b]
Ga1	0,1275(1)	0,2673(1)	0,3102(1)	0,032(1)
Ga2	0,1037(1)	0,2735(1)	0,0594(1)	0,041(1)
Cl1	0,1523(1)	0,3547(1)	0,3585(1)	0,050(1)
Cl2	0,2035(1)	0,1244(1)	0,3069(1)	0,046(1)
Cl3	0,1521(1)	0,3707(1)	0,2652(1)	0,050(1)
Cl4	-0,0027(1)	0,2234(1)	0,3102(1)	0,050(1)
Cl5	0,0173(1)	0,2003(1)	0,0959(1)	0,084(1)
Cl6	0,1790(1)	0,3852(1)	0,0886(1)	0,080(1)
Cl7	0,1776(1)	0,1494(1)	0,0351(1)	0,059(1)
Cl8	0,0358(1)	0,3605(1)	0,0193(1)	0,080(1)
P1	0,1073(1)	0,2551(1)	0,4390(1)	0,033(1)
P2	0,0938(1)	0,2649(1)	0,1845(1)	0,031(1)
N1	0,0092(1)	0,2411(2)	0,4326(1)	0,038(1)
N2	0,1487(2)	0,1383(2)	0,4337(1)	0,039(1)
N3	0,1416(1)	0,1514(2)	0,1857(1)	0,035(1)
N4	-0,0027(1)	0,2411(2)	0,1928(1)	0,036(1)
C1	-0,0456(2)	0,3391(3)	0,4368(1)	0,048(1)
C2	-0,0802(2)	0,3698(3)	0,4008(1)	0,063(1)
C3	0,0038(2)	0,4328(3)	0,4515(1)	0,066(1)
C4	-0,1154(2)	0,3123(4)	0,4627(1)	0,082(1)
C5	0,2414(2)	0,1262(2)	0,4381(1)	0,045(1)
C6	0,2810(2)	0,2329(2)	0,4475(1)	0,050(1)
C7	0,2572(2)	0,0459(3)	0,4677(1)	0,066(1)
C8	0,2778(2)	0,0878(3)	0,4029(1)	0,067(1)
C9	-0,0318(2)	0,1384(3)	0,4242(1)	0,062(1)
C10	0,0253(2)	0,0629(3)	0,4056(1)	0,063(1)
C11	0,1017(2)	0,0395(2)	0,4265(1)	0,060(1)
C12	0,2342(2)	0,1492(2)	0,1795(1)	0,036(1)
C14	0,2509(2)	0,0928(3)	0,1445(1)	0,058(1)
C13	0,2684(2)	0,2629(2)	0,1781(1)	0,045(1)
C15	0,2753(2)	0,0903(3)	0,2103(1)	0,052(1)
C16	-0,0621(2)	0,3348(2)	0,1935(1)	0,038(1)
C17	-0,0150(2)	0,4400(2)	0,1906(1)	0,052(1)

Anhang

C18	-0,1092(2)	0,3329(3)	0,2285(1)	0,052(1)
C19	-0,1218(2)	0,3252(3)	0,1624(1)	0,052(1)
C20A	0,1020(4)	0,0483(8)	0,1960(3)	0,052(2)
C21A	0,0127(3)	0,0473(4)	0,1855(2)	0,050(2)
C22A	-0,0368(5)	0,1343(6)	0,2030(2)	0,046(2)
C20B	0,0978(9)	0,0464(14)	0,1846(4)	0,051(4)
C21B	0,0207(6)	0,0537(9)	0,2055(4)	0,054(3)
C22B	-0,0385(10)	0,1315(10)	0,1907(4)	0,052(4)
H2A	-0,1127	0,4357	0,4030	0,095
H2B	-0,1156	0,3120	0,3920	0,095
H2C	-0,0345	0,3815	0,3843	0,095
H3A	-0,0332	0,4934	0,4558	0,099
H3B	0,0464	0,4538	0,4344	0,099
H3C	0,0302	0,4113	0,4737	0,099
H4A	-0,1512	0,3750	0,4656	0,124
H4B	-0,0916	0,2924	0,4855	0,124
H4C	-0,1479	0,2523	0,4534	0,124
H6A	0,3408	0,2232	0,4502	0,075
H6B	0,2575	0,2594	0,4696	0,075
H6C	0,2704	0,2847	0,4286	0,075
H7A	0,3169	0,0385	0,4715	0,098
H7B	0,2339	-0,0238	0,4612	0,098
H7C	0,2311	0,0714	0,4895	0,098
H8A	0,3380	0,0833	0,4049	0,100
H8B	0,2632	0,1385	0,3842	0,100
H8C	0,2553	0,0170	0,3972	0,100
H9A	-0,0805	0,1523	0,4091	0,074
H9B	-0,0515	0,1048	0,4463	0,074
H10A	0,0413	0,0943	0,3826	0,075
H10B	-0,0043	-0,0050	0,4009	0,075
H11A	0,0862	0,0052	0,4491	0,072
H11B	0,1369	-0,0113	0,4132	0,072
H14A	0,3106	0,0898	0,1403	0,087
H14B	0,2242	0,1325	0,1253	0,087
H14C	0,2286	0,0199	0,1454	0,087
H13A	0,3284	0,2603	0,1749	0,068
H13B	0,2555	0,3000	0,2002	0,068
H13C	0,2431	0,3014	0,1584	0,068
H15A	0,3354	0,0927	0,2074	0,078

Anhang

H15B	0,2568	0,0156	0,2105	0,078
H15C	0,2599	0,1249	0,2325	0,078
H17A	-0,0542	0,4998	0,1912	0,078
H17B	0,0158	0,4415	0,1684	0,078
H17C	0,0235	0,4463	0,2104	0,078
H18A	-0,1470	0,3942	0,2295	0,079
H18B	-0,0699	0,3371	0,2481	0,079
H18C	-0,1409	0,2663	0,2302	0,079
H19A	-0,1618	0,3841	0,1633	0,078
H19B	-0,1512	0,2567	0,1638	0,078
H19C	-0,0908	0,3288	0,1402	0,078
H20A	0,1066	0,0385	0,2219	0,062
H20B	0,1312	-0,0119	0,1844	0,062
H21A	-0,0115	-0,0230	0,1916	0,060
H21B	0,0088	0,0560	0,1596	0,060
H22A	-0,0954	0,1291	0,1957	0,055
H22B	-0,0342	0,1257	0,2290	0,055
H20C	0,0846	0,0275	0,1599	0,061
H20D	0,1338	-0,0103	0,1945	0,061
H21C	-0,0057	-0,0178	0,2063	0,065
H21D	0,0345	0,0748	0,2299	0,065
H22C	-0,0910	0,1287	0,2041	0,063
H22D	-0,0505	0,1134	0,1658	0,063

[a] Für alle Wasserstoffatome;

[b] Der äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Tabelle 8.16: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **9** erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [Å^2].

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Ga1	0,029(1)	0,035(1)	0,032(1)	0,000(1)	0,001(1)	-0,001(1)
Ga2	0,041(1)	0,049(1)	0,033(1)	-0,009(1)	-0,001(1)	0,001(1)
Cl1	0,052(1)	0,059(1)	0,039(1)	-0,001(1)	0,003(1)	-0,007(1)
Cl2	0,037(1)	0,039(1)	0,061(1)	-0,003(1)	-0,001(1)	0,003(1)
Cl3	0,053(1)	0,056(1)	0,041(1)	0,013(1)	0,007(1)	0,001(1)
Cl4	0,030(1)	0,050(1)	0,071(1)	0,003(1)	-0,002(1)	-0,003(1)
Cl5	0,079(1)	0,101(1)	0,073(1)	-0,001(1)	0,038(1)	-0,005(1)
Cl6	0,065(1)	0,076(1)	0,100(1)	-0,004(1)	-0,003(1)	0,006(1)
Cl7	0,060(1)	0,050(1)	0,067(1)	-0,001(1)	0,021(1)	-0,001(1)
Cl8	0,107(1)	0,090(1)	0,042(1)	-0,008(1)	-0,002(1)	0,036(1)

Anhang

P1	0,033(1)	0,033(1)	0,033(1)	-0,002(1)	-0,001(1)	0,001(1)
P2	0,029(1)	0,028(1)	0,037(1)	0,002(1)	0,001(1)	0,000(1)
N1	0,034(1)	0,049(1)	0,032(1)	0,003(1)	0,000(1)	-0,004(1)
N2	0,048(1)	0,033(1)	0,037(1)	-0,002(1)	-0,002(1)	0,001(1)
N3	0,033(1)	0,030(1)	0,042(1)	0,001(1)	0,001(1)	0,001(1)
N4	0,029(1)	0,030(1)	0,047(1)	0,001(1)	0,000(1)	-0,001(1)
C1	0,032(2)	0,072(2)	0,040(2)	0,002(1)	0,003(1)	0,011(1)
C2	0,050(2)	0,089(3)	0,050(2)	0,010(2)	-0,004(2)	0,018(2)
C3	0,057(2)	0,061(2)	0,080(2)	-0,001(2)	-0,001(2)	0,028(2)
C4	0,051(2)	0,137(4)	0,060(2)	0,017(2)	0,022(2)	0,020(2)
C5	0,047(2)	0,045(2)	0,042(2)	-0,003(1)	-0,005(1)	0,017(1)
C6	0,038(2)	0,055(2)	0,057(2)	-0,005(2)	-0,006(1)	0,009(1)
C7	0,085(3)	0,051(2)	0,060(2)	0,006(2)	-0,002(2)	0,019(2)
C8	0,064(2)	0,083(3)	0,054(2)	-0,001(2)	0,001(2)	0,028(2)
C9	0,052(2)	0,067(2)	0,065(2)	0,004(2)	-0,009(2)	-0,022(2)
C10	0,080(3)	0,048(2)	0,061(2)	-0,006(2)	-0,014(2)	-0,021(2)
C11	0,077(2)	0,037(2)	0,065(2)	-0,004(2)	-0,005(2)	-0,009(2)
C12	0,033(1)	0,039(1)	0,035(1)	0,001(1)	0,001(1)	0,007(1)
C14	0,060(2)	0,067(2)	0,048(2)	-0,001(2)	0,006(2)	0,012(2)
C13	0,029(2)	0,047(2)	0,059(2)	0,003(1)	0,005(1)	0,003(1)
C15	0,045(2)	0,056(2)	0,055(2)	0,011(2)	-0,007(1)	0,011(2)
C16	0,028(1)	0,040(2)	0,046(2)	-0,001(1)	-0,002(1)	0,005(1)
C17	0,038(2)	0,034(2)	0,084(2)	0,002(2)	-0,006(2)	0,007(1)
C18	0,049(2)	0,061(2)	0,047(2)	-0,003(2)	0,004(1)	0,012(2)
C19	0,040(2)	0,062(2)	0,055(2)	-0,002(2)	-0,010(1)	0,007(2)
C20A	0,048(3)	0,032(3)	0,075(5)	0,007(3)	0,005(3)	-0,001(2)
C21A	0,045(3)	0,031(2)	0,074(4)	-0,005(3)	0,007(3)	-0,011(2)
C22A	0,041(3)	0,033(3)	0,063(4)	0,001(3)	0,009(3)	-0,008(2)
C20B	0,054(5)	0,030(5)	0,069(7)	0,001(5)	0,001(4)	-0,001(4)
C21B	0,056(5)	0,037(4)	0,069(6)	0,003(4)	0,002(4)	-0,006(4)
C22B	0,045(5)	0,041(5)	0,071(8)	0,006(5)	0,004(5)	-0,008(4)

8.10 Anhang für $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{P}_2(\text{BCl}_3)_{0,5}\}_2]$ (10)

Tabelle 8.17: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **10** erhaltene Ortskoordinaten und isotrope beziehungsweise äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{iso}^{[a]}$ bzw. $U_{eq}^{[b]}$
B1	0,6674(4)	0,1981(4)	0,6572(4)	0,030(2)

Anhang

Cl1	0,6458(2)	0,1057(1)	0,6154(1)	0,067(1)
Cl2	0,6447(1)	0,2007(1)	0,7337(1)	0,049(1)
Cl3	0,7634(1)	0,2214(1)	0,6863(1)	0,056(1)
Cl4	0,5216(2)	-0,0157(2)	0,3249(2)	0,089(1)
Cl5	0,308(3)	0,202(3)	0,380(3)	0,040(6)
P1	0,6136(1)	0,3898(1)	0,5801(1)	0,020(1)
P2	0,5047(1)	0,3982(1)	0,5034(1)	0,024(1)
P3	0,5033(1)	0,2792(1)	0,5110(1)	0,018(1)
P4	0,6188(1)	0,2679(1)	0,5750(1)	0,022(1)
Si1	0,7127(1)	0,4837(1)	0,6434(1)	0,025(1)
Si2	0,4088(1)	0,1794(1)	0,4528(1)	0,026(1)
N1	0,6395(3)	0,4419(3)	0,6528(3)	0,027(1)
N2	0,6805(3)	0,4300(3)	0,5660(3)	0,024(1)
N3	0,4383(3)	0,2359(3)	0,5276(3)	0,024(1)
N4	0,4741(3)	0,2284(3)	0,4359(3)	0,024(1)
C1	0,8023(4)	0,4561(5)	0,7119(4)	0,045(2)
C2	0,7057(4)	0,5865(3)	0,6287(4)	0,031(2)
C3	0,6078(4)	0,4584(3)	0,7047(3)	0,032(2)
C4	0,6418(7)	0,5302(6)	0,7431(6)	0,068(4)
C5	0,5274(4)	0,4750(5)	0,6674(5)	0,042(2)
C6	0,6234(6)	0,3930(5)	0,7543(5)	0,047(2)
C4A	0,6727(13)	0,469(2)	0,7737(11)	0,042(2)
C5A	0,564(2)	0,5289(15)	0,683(2)	0,047(2)
C6A	0,564(3)	0,393(2)	0,711(3)	0,068(4)
C7	0,7070(3)	0,4232(3)	0,5099(3)	0,027(1)
C8	0,7321(5)	0,3446(4)	0,5061(5)	0,053(2)
C9	0,6489(5)	0,4486(6)	0,4399(5)	0,063(2)
C10	0,7711(5)	0,4753(5)	0,5272(5)	0,062(2)
C11	0,4068(3)	0,2519(4)	0,5788(3)	0,026(1)
C12	0,4659(4)	0,2573(5)	0,6515(4)	0,050(2)
C13	0,3565(4)	0,1879(4)	0,5750(5)	0,048(2)
C14	0,3625(4)	0,3237(4)	0,5583(4)	0,041(2)
C15	0,5025(3)	0,2170(3)	0,3826(4)	0,039(2)
C16	0,5255(6)	0,2894(5)	0,3616(6)	0,084(3)
C17	0,5675(4)	0,1664(5)	0,4108(5)	0,073(3)
C18	0,4443(4)	0,1795(4)	0,3198(4)	0,043(2)
C19	0,4259(4)	0,0775(3)	0,4713(4)	0,041(2)
C20	0,313(2)	0,196(3)	0,393(2)	0,040(6)
C21	0,5000	-0,0695(7)	0,2500	0,063(4)

Anhang

H1A	0,8399	0,4696	0,6964	0,068
H1B	0,8032	0,4021	0,7194	0,068
H1C	0,8109	0,4820	0,7559	0,068
H2A	0,7413	0,6026	0,6114	0,046
H2B	0,7149	0,6121	0,6730	0,046
H2C	0,6573	0,5990	0,5939	0,046
H4A	0,6208	0,5431	0,7761	0,103
H4B	0,6327	0,5706	0,7090	0,103
H4C	0,6938	0,5230	0,7689	0,103
H5A	0,5097	0,4929	0,7015	0,062
H5B	0,5016	0,4294	0,6450	0,062
H5C	0,5193	0,5133	0,6315	0,062
H6A	0,6036	0,4029	0,7889	0,071
H6B	0,6755	0,3858	0,7785	0,071
H6C	0,6011	0,3480	0,7276	0,071
H4D	0,6605	0,5037	0,8035	0,062
H4E	0,7125	0,4900	0,7647	0,062
H4F	0,6872	0,4211	0,7976	0,062
H5D	0,5485	0,5434	0,7198	0,071
H5E	0,5219	0,5205	0,6390	0,071
H5F	0,5937	0,5688	0,6767	0,071
H6D	0,5820	0,3471	0,6985	0,103
H6E	0,5135	0,4003	0,6788	0,103
H6F	0,5685	0,3896	0,7592	0,103
H8A	0,7557	0,3433	0,4738	0,080
H8B	0,6906	0,3109	0,4891	0,080
H8C	0,7662	0,3288	0,5529	0,080
H9A	0,6673	0,4455	0,4036	0,094
H9B	0,6355	0,5002	0,4440	0,094
H9C	0,6066	0,4164	0,4272	0,094
H10A	0,7883	0,4725	0,4900	0,093
H10B	0,8098	0,4605	0,5720	0,093
H10C	0,7564	0,5266	0,5309	0,093
H12A	0,4450	0,2668	0,6853	0,075
H12B	0,4984	0,2983	0,6533	0,075
H12C	0,4929	0,2104	0,6635	0,075
H13A	0,3360	0,1961	0,6092	0,072
H13B	0,3835	0,1409	0,5856	0,072
H13C	0,3177	0,1854	0,5277	0,072
H14A	0,3432	0,3346	0,5930	0,061

Anhang

H14B	0,3228	0,3175	0,5120	0,061
H14C	0,3933	0,3650	0,5569	0,061
H16A	0,5496	0,2791	0,3306	0,125
H16B	0,5588	0,3155	0,4036	0,125
H16C	0,4831	0,3206	0,3368	0,125
H17A	0,5842	0,1568	0,3739	0,109
H17B	0,5545	0,1191	0,4259	0,109
H17C	0,6061	0,1904	0,4508	0,109
H18A	0,4621	0,1706	0,2836	0,065
H18B	0,4018	0,2117	0,3008	0,065
H18C	0,4314	0,1318	0,3343	0,065
H19A	0,4218	0,0518	0,4285	0,061
H19B	0,3905	0,0571	0,4869	0,061
H19C	0,4745	0,0703	0,5081	0,061
H20A	0,3029	0,1723	0,3472	0,060
H20B	0,3041	0,2493	0,3864	0,060
H20C	0,2821	0,1736	0,4130	0,060
H21A	0,4586	-0,1020	0,2439	0,076
H21B	0,5414	-0,1020	0,2561	0,076

[a] Für alle Wasserstoffatome;

[b] Der äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Tabelle 8.18: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **10** erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
B1	0,028(4)	0,028(4)	0,002(4)	0,004(3)	0,003(3)	0,004(3)
Cl1	0,108(2)	0,023(1)	0,052(1)	0,001(1)	0,016(1)	-0,004(1)
Cl2	0,044(1)	0,069(1)	0,036(1)	0,021(1)	0,019(1)	0,018(1)
Cl3	0,022(1)	0,083(2)	0,053(1)	0,020(1)	0,005(1)	0,004(1)
Cl4	0,100(2)	0,071(2)	0,093(2)	-0,028(2)	0,036(2)	0,009(2)
Cl5	0,031(6)	0,058(9)	0,020(15)	-0,009(8)	0,000(8)	-0,015(5)
P1	0,021(1)	0,021(1)	0,019(1)	-0,002(1)	0,010(1)	-0,004(1)
P2	0,021(1)	0,020(1)	0,028(1)	0,002(1)	0,007(1)	0,001(1)
P3	0,017(1)	0,020(1)	0,018(1)	-0,002(1)	0,007(1)	-0,003(1)
P4	0,020(1)	0,019(1)	0,023(1)	0,000(1)	0,007(1)	-0,002(1)
Si1	0,023(1)	0,026(1)	0,025(1)	-0,002(1)	0,008(1)	-0,007(1)
Si2	0,022(1)	0,025(1)	0,029(1)	-0,009(1)	0,008(1)	-0,006(1)
N1	0,034(3)	0,028(3)	0,024(3)	-0,009(2)	0,016(3)	-0,008(2)

Anhang

N2	0,024(3)	0,026(3)	0,026(3)	-0,002(2)	0,013(2)	-0,005(2)
N3	0,021(3)	0,024(3)	0,027(3)	-0,003(2)	0,011(2)	-0,005(2)
N4	0,018(3)	0,029(3)	0,022(3)	-0,007(2)	0,004(2)	-0,003(2)
C1	0,027(4)	0,054(5)	0,041(5)	0,009(4)	0,001(4)	0,001(4)
C2	0,031(2)	0,028(2)	0,032(2)	-0,004(2)	0,012(2)	-0,004(2)
C3	0,044(4)	0,039(4)	0,019(3)	-0,005(3)	0,018(3)	-0,006(3)
C4	0,100(9)	0,072(6)	0,067(8)	-0,043(6)	0,068(7)	-0,048(6)
C5	0,050(5)	0,048(5)	0,033(5)	0,009(4)	0,025(4)	0,005(4)
C6	0,045(6)	0,071(5)	0,033(5)	0,010(4)	0,023(4)	0,008(5)
C4A	0,050(5)	0,048(5)	0,033(5)	0,009(4)	0,025(4)	0,005(4)
C5A	0,045(6)	0,071(5)	0,033(5)	0,010(4)	0,023(4)	0,008(5)
C6A	0,100(9)	0,072(6)	0,067(8)	-0,043(6)	0,068(7)	-0,048(6)
C7	0,026(3)	0,029(3)	0,033(3)	0,002(2)	0,021(2)	0,003(2)
C8	0,057(5)	0,049(4)	0,076(5)	0,003(4)	0,050(4)	0,007(4)
C9	0,064(5)	0,090(6)	0,047(5)	0,015(4)	0,037(4)	0,009(4)
C10	0,063(5)	0,067(5)	0,077(6)	-0,015(4)	0,052(4)	-0,029(4)
C11	0,020(3)	0,039(4)	0,022(3)	0,001(3)	0,011(3)	-0,002(3)
C12	0,042(5)	0,081(6)	0,030(4)	0,006(4)	0,016(4)	-0,002(4)
C13	0,051(5)	0,045(4)	0,061(5)	-0,006(4)	0,036(4)	-0,016(4)
C14	0,036(4)	0,044(4)	0,052(5)	0,002(4)	0,028(4)	0,008(4)
C15	0,038(4)	0,050(4)	0,037(4)	-0,024(3)	0,023(3)	-0,013(3)
C16	0,103(6)	0,082(5)	0,081(5)	-0,011(4)	0,052(4)	-0,026(4)
C17	0,056(4)	0,098(5)	0,064(5)	-0,021(4)	0,024(4)	0,010(4)
C18	0,043(4)	0,058(5)	0,032(4)	-0,019(4)	0,019(3)	-0,001(4)
C19	0,050(5)	0,019(3)	0,055(5)	-0,012(3)	0,023(4)	-0,014(3)
C20	0,031(6)	0,058(9)	0,020(15)	-0,009(8)	0,000(8)	-0,015(5)
C21	0,078(10)	0,039(6)	0,065(9)	0,004(3)	0,022(7)	0,000

8.11 Anhang für $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{tBu})_2\text{P}_2(\text{GaCl}_3)_{0,5}\}_2]$ (11)

Tabelle 8.19: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **11** erhaltene Ortskoordinaten und isotrope beziehungsweise äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{iso}^{[a]}$ bzw. $U_{eq}^{[b]}$
Ga1	0,6732(2)	0,1922(2)	0,6644(2)	0,040(1)
Cl1	0,6450(5)	0,1861(6)	0,7522(4)	0,092(3)
Cl2	0,7847(4)	0,2258(5)	0,6975(4)	0,059(3)
Cl3	0,6573(5)	0,0790(5)	0,6203(4)	0,070(3)
P1	0,6108(4)	0,3917(4)	0,5724(3)	0,029(2)

Anhang

P2	0,5017(4)	0,4013(5)	0,5015(4)	0,035(2)
P3	0,5006(4)	0,2804(5)	0,5062(4)	0,032(2)
P4	0,6162(4)	0,2690(5)	0,5667(4)	0,033(2)
Si1	0,7105(3)	0,4849(3)	0,6344(4)	0,035(2)
Si2	0,4122(3)	0,1753(3)	0,4549(4)	0,044(2)
N1	0,6381(6)	0,4414(12)	0,6457(4)	0,032(3)
N2	0,6784(5)	0,4373(11)	0,5584(4)	0,031(3)
N3	0,4759(5)	0,2272(13)	0,4361(4)	0,043(4)
N4	0,4367(5)	0,2349(12)	0,5228(4)	0,040(3)
C1	0,7045(15)	0,5892(4)	0,6247(13)	0,048(7)
C2	0,8031(5)	0,4606(13)	0,6948(9)	0,044(7)
C3	0,6150(5)	0,4509(8)	0,7034(4)	0,037(3)
C4	0,5494(14)	0,500(2)	0,675(2)	0,034(7)
C5	0,5985(16)	0,3731(13)	0,722(2)	0,042(7)
C6	0,6782(17)	0,478(3)	0,7666(15)	0,037(7)
C4A	0,5344(11)	0,446(4)	0,674(3)	0,032(7)
C5A	0,627(3)	0,3791(17)	0,745(2)	0,037(7)
C6A	0,638(3)	0,5269(15)	0,737(2)	0,036(7)
C7	0,7030(3)	0,4268(4)	0,5019(3)	0,037(4)
C8	0,6448(8)	0,4330(17)	0,4306(5)	0,047(7)
C9	0,7453(7)	0,3551(5)	0,5087(13)	0,044(6)
C10	0,7538(6)	0,4905(6)	0,5063(11)	0,040(5)
C11	0,5013(4)	0,2166(4)	0,3801(3)	0,076(4)
C12	0,5698(5)	0,1718(8)	0,4077(16)	0,106(8)
C13	0,5076(13)	0,2911(5)	0,3486(8)	0,110(8)
C14	0,4464(8)	0,1692(8)	0,3251(7)	0,067(7)
C15	0,4101(3)	0,2442(4)	0,5781(3)	0,052(4)
C16	0,4680(8)	0,2372(18)	0,6496(5)	0,091(8)
C17	0,3776(9)	0,3218(5)	0,5706(15)	0,081(7)
C18	0,3505(5)	0,1892(7)	0,5692(12)	0,067(6)
C19	0,4419(12)	0,0764(4)	0,4788(12)	0,051(7)
C20	0,3176(5)	0,1801(17)	0,3922(9)	0,055(7)
H1A	0,7207	0,6045	0,5887	0,072
H1B	0,7348	0,6129	0,6684	0,072
H1C	0,6548	0,6052	0,6118	0,072
H2A	0,8056	0,4067	0,7059	0,067
H2B	0,8159	0,4901	0,7372	0,067
H2C	0,8364	0,4721	0,6732	0,067
H4A	0,5637	0,5527	0,6755	0,051

Anhang

H4B	0,5217	0,4943	0,7036	0,051
H4C	0,5199	0,4846	0,6277	0,051
H5A	0,5784	0,3423	0,6801	0,062
H5B	0,5639	0,3769	0,7433	0,062
H5C	0,6426	0,3497	0,7543	0,062
H6A	0,6874	0,5313	0,7608	0,056
H6B	0,7206	0,4482	0,7721	0,056
H6C	0,6674	0,4722	0,8075	0,056
H4AA	0,5164	0,4372	0,6243	0,048
H4AB	0,5146	0,4931	0,6830	0,048
H4AC	0,5199	0,4040	0,6960	0,048
H5AA	0,6201	0,3357	0,7140	0,056
H5AB	0,5921	0,3764	0,7661	0,056
H5AC	0,6753	0,3786	0,7804	0,056
H6AA	0,6856	0,5388	0,7394	0,054
H6AB	0,6381	0,5259	0,7833	0,054
H6AC	0,6039	0,5654	0,7092	0,054
H8A	0,6160	0,4780	0,4279	0,071
H8B	0,6143	0,3882	0,4209	0,071
H8C	0,6664	0,4367	0,3967	0,071
H9A	0,7141	0,3115	0,5037	0,065
H9B	0,7850	0,3536	0,5540	0,065
H9C	0,7642	0,3537	0,4727	0,065
H10A	0,7702	0,4858	0,4687	0,060
H10B	0,7949	0,4883	0,5506	0,060
H10C	0,7291	0,5388	0,5022	0,060
H12A	0,6056	0,1964	0,3945	0,159
H12B	0,5608	0,1207	0,3885	0,159
H12C	0,5876	0,1691	0,4581	0,159
H13A	0,5149	0,2822	0,3061	0,165
H13B	0,5484	0,3193	0,3812	0,165
H13C	0,4637	0,3203	0,3381	0,165
H14A	0,4056	0,2007	0,2977	0,101
H14B	0,4302	0,1286	0,3469	0,101
H14C	0,4678	0,1474	0,2952	0,101
H16A	0,5007	0,1964	0,6503	0,137
H16B	0,4463	0,2259	0,6824	0,137
H16C	0,4945	0,2847	0,6624	0,137
H17A	0,3730	0,3436	0,5265	0,122
H17B	0,4085	0,3540	0,6083	0,122

Anhang

H17C	0,3303	0,3182	0,5721	0,122
H18A	0,3215	0,1820	0,5200	0,101
H18B	0,3204	0,2092	0,5917	0,101
H18C	0,3709	0,1408	0,5901	0,101
H19A	0,4061	0,0495	0,4904	0,076
H19B	0,4877	0,0762	0,5187	0,076
H19C	0,4474	0,0514	0,4399	0,076
H20A	0,3134	0,1581	0,3482	0,083
H20B	0,3020	0,2328	0,3851	0,083
H20C	0,2874	0,1518	0,4102	0,083

[a] Für alle Wasserstoffatome;

[b] Der äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Tabelle 8.20: Infolge der Einkristallstrukturanalyse von **11** erhaltene anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2].

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Ga1	0,039(2)	0,047(2)	0,028(2)	0,005(2)	0,007(2)	0,003(2)
Cl1	0,085(6)	0,147(9)	0,054(5)	0,037(5)	0,039(4)	0,049(6)
Cl2	0,036(5)	0,064(6)	0,066(5)	-0,001(5)	0,010(4)	-0,008(4)
Cl3	0,094(7)	0,036(5)	0,048(5)	0,011(4)	-0,006(5)	-0,009(5)
P1	0,027(4)	0,037(4)	0,021(4)	0,003(3)	0,008(3)	-0,007(3)
P2	0,035(4)	0,032(5)	0,035(5)	0,005(3)	0,010(3)	-0,007(3)
P3	0,036(4)	0,039(4)	0,021(4)	-0,001(3)	0,012(3)	-0,006(3)
P4	0,033(4)	0,039(4)	0,023(4)	0,000(3)	0,009(3)	-0,009(3)
Si1	0,018(4)	0,045(5)	0,043(4)	-0,004(3)	0,013(3)	-0,006(3)
Si2	0,056(5)	0,043(5)	0,036(4)	-0,010(3)	0,021(3)	-0,006(4)
N1	0,022(5)	0,046(7)	0,027(4)	-0,001(4)	0,009(3)	-0,006(4)
N2	0,021(5)	0,037(7)	0,034(4)	0,006(4)	0,011(3)	-0,002(5)
N3	0,046(6)	0,055(7)	0,026(5)	-0,011(4)	0,011(4)	-0,010(5)
N4	0,051(6)	0,042(7)	0,034(5)	-0,006(4)	0,026(4)	-0,014(5)
C1	0,041(14)	0,046(7)	0,051(14)	-0,001(6)	0,012(11)	-0,008(6)
C2	0,018(7)	0,073(15)	0,044(11)	0,002(10)	0,014(6)	-0,008(7)
C3	0,026(5)	0,055(6)	0,029(5)	-0,001(4)	0,011(4)	-0,006(4)
C4	0,025(8)	0,056(11)	0,024(13)	0,004(8)	0,013(7)	-0,008(7)
C5	0,044(13)	0,056(8)	0,026(11)	-0,005(6)	0,015(8)	-0,011(7)
C6	0,027(10)	0,049(14)	0,032(8)	-0,006(8)	0,008(7)	0,001(9)
C4A	0,025(6)	0,051(15)	0,019(13)	-0,012(10)	0,008(5)	-0,005(6)
C5A	0,017(14)	0,059(8)	0,034(10)	0,003(7)	0,009(8)	-0,006(7)

Anhang

C6A	0,029(15)	0,054(8)	0,021(12)	0,000(7)	0,004(9)	-0,006(7)
C7	0,018(6)	0,056(8)	0,037(5)	0,001(5)	0,013(4)	-0,010(5)
C8	0,026(9)	0,074(15)	0,041(7)	-0,001(7)	0,013(6)	0,001(9)
C9	0,020(9)	0,059(8)	0,051(12)	0,000(6)	0,014(8)	-0,009(6)
C10	0,021(8)	0,064(9)	0,032(11)	0,007(7)	0,008(7)	-0,011(6)
C11	0,070(7)	0,125(9)	0,040(6)	-0,035(5)	0,030(5)	-0,030(6)
C12	0,083(9)	0,171(14)	0,062(14)	-0,047(10)	0,025(7)	-0,006(8)
C13	0,143(16)	0,132(10)	0,082(11)	-0,025(7)	0,073(10)	-0,037(8)
C14	0,079(11)	0,094(12)	0,024(9)	-0,014(8)	0,015(7)	-0,011(9)
C15	0,053(7)	0,081(9)	0,039(6)	-0,021(5)	0,035(4)	-0,030(6)
C16	0,093(11)	0,134(19)	0,049(7)	-0,012(8)	0,031(7)	-0,026(11)
C17	0,101(12)	0,091(9)	0,075(13)	-0,017(7)	0,060(9)	-0,018(7)
C18	0,068(8)	0,096(11)	0,054(12)	-0,017(8)	0,042(7)	-0,033(7)
C19	0,055(14)	0,047(7)	0,032(13)	-0,011(6)	-0,002(11)	-0,005(6)
C20	0,059(8)	0,050(15)	0,048(12)	-0,011(10)	0,010(7)	-0,006(7)

Ich versichere an Eides Statt, dass die Dissertation von mir selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist. Die Dissertation wurde in der vorliegenden oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keinen erfolglosen Promotionsversuch unternommen.

Düsseldorf, den 01.08.2017

Hülya Gün