

**Untersuchungen zu Synthese und Reaktivität  
von ausgewählten Silyldiamiden von Elementen  
der 15. Gruppe**

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

**Dennis Mo**

aus Herford

Düsseldorf, September 2019

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: 30.09.2019

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurde 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 durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Walter Frank danke ich für die interessante und herausfordernde 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:**

Dennis Mo, Marcel Serio, Walter Frank, *Crystal structure of 2-chloro-1,3-di-tert-pentyl-4,4-diphenyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidine*,  $C_{22}H_{32}ClN_2PSi$ , *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* **2018**, 233, 139.<sup>[1]</sup>

Dennis Mo, Walter Frank, *Crystal structure of 1,3-di-tert-butyl-2-chloro-4,4-diphenyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidine*, *Acta Crystallographica*. **2019**, E75, 405.<sup>[2]</sup>

## **Anleitung von Bachelorstudierenden**

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden insgesamt fünf Bachelorstudierende von mir bei der Durchführung der Arbeiten angeleitet und deren Ergebnisse in Zusammenarbeit interpretiert. Diese Ergebnisse werden daher teilweise in diese Arbeit übernommen und sind kenntlich gemacht.

A. Sakse, Bachelorarbeit, *Versuche zur Herstellung spezieller Silylaminophosphane und -phosphanide*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2015**.<sup>[3]</sup>

J. Heimert, Bachelorarbeit, *Untersuchungen zur Reaktivität spezieller Bis(amino)disilane*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2016**.<sup>[4]</sup>

M. Brückner, Bachelorarbeit, *Untersuchungen zur Reaktivität eines speziellen Silylaminochlorphosphans*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2017**.<sup>[5]</sup>

A. Frommelius, Bachelorarbeit, *Versuche zur Herstellung neuer Diazaphosphasiletidine*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2017**.<sup>[6]</sup>

N. Bettermann, Bachelorarbeit, *Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität ausgewählter Bis(amino)silane*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2018**.<sup>[7]</sup>

„Alle Dinge sind Gift, und nichts ist ohne Gift. Allein die Dosis macht, dass ein Ding kein Gift ist.“

Theophrastus Bombast von Hohenheim (Paracelsus; 1493 – 1541)  
Arzt und Naturforscher

# Danksagung

Bei Herrn Prof. Dr. W. Frank bedanke ich mich herzlich für die stete Unterstützung, die Gesprächsbereitschaft und die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen.

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

Vielen Dank an Herrn Prof. Dr. A. Klein und Herrn Dr. S. Garbe für die Aufnahme der ESR-Spektren. Ebenfalls danke ich Herrn Prof. Dr. T. J. J. Müller und Herrn Dr. B. Mayer für die Bereitstellung des UV/Vis-Spektrometers und die Hilfestellungen bei der Messung der Proben. Dankeschön an Herrn Dr. P. Barthen für die Unterstützung, geduldige Beantwortung meiner Fragen und die motivierenden Worte. Danke an Herrn Dr. G. J. Reiß für sein Interesse und seine Diskussionsbereitschaft.

Vielen Dank an Frau E. Hammes für die Durchführungen diverser Messungen und die amüsanten Gespräche zwischendurch, Herrn Dr. W. Poll für die computertechnischen Hilfestellungen, Frau K. Skierkowska für die Bereitstellung der Laborutensilien und Herrn P. Roloff für die schnelle Bereitstellung der Chemikalien, Laborgeräte und Durchführung der CHNS-Elementaranalysen.

Vielen Dank Dr. V. Breuers für die angenehme Zeit, die geduldigen Unterstützungen und zahlreichen Ratschläge während meiner Bachelor-, Masterabschlussarbeit und meiner Zeit als Hilfskraft.

Für die sehr angenehme Mitarbeit im Labor danke ich Erik Mecke, N. Bettermann, A. Frommelius, J. Heimger, A. Sakse und M. Brückner. Ebenso danke ich C. Bianga, M. Majewski und Dr. A. Schneeweis für die Hilfestellungen und die gelegentlichen spaßigen Unterhaltungen in der Mittagspause.

Herrn Dr. N. Amadeu, Herrn Dr. R. Toma und Frau B. Rau danke ich für die praktische Einweisung am 500 MHz-NMR-Spektrometer.

Bei den folgenden Mitarbeitern möchte ich mich ebenfalls herzlich bedanken:

Herr R. Bürgel, Frau M. Breuer, Herr D. Dethmann, Herr PD Dr. B. Dittrich, Herr PD Dr. K. Schaper und Frau A. Stefanidou.

Mein Dank gilt auch allen anderen Mitarbeitern für die angenehme Zusammenarbeit.

Meinen guten Freunden Dr. Suzan Aksakal, Dr. Artem Davydov und Alexander Neuenhausen danke ich für die tollen Momente und die wertvolle Unterstützung während des gesamten Studiums und der Promotion.

# Inhaltsverzeichnis

|  |    |
|--|----|
| 1. Einleitung .....  | 1  |
| 1.1 Bis(amino)silane .....   | 1  |
| 1.2 1,3,2 $\lambda^3$ ,4-Diazaphosphasiletidine .....  | 5  |
| 1.3 Diphosphane.....   | 7  |
| 2. Aufgabenstellung .....  | 13 |
| 3. Eigene Ergebnisse.....  | 14 |
| 3.1 Synthese, Charakterisierung und Festkörperstruktur von 1,3,1',3'-Tetra- <i>tert</i> -butyl-4,4,4',4'-tetramethyl-[2.2']-di-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidinyll ( <b>1</b> ).....     | 14 |
| 3.2 Synthese und Festkörperstruktur von 1,3,1',3'-Tetra- <i>tert</i> -butyl-4,4,4',4'-tetraphenyl-[2.2']-di-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidinyll ( <b>2</b> ) .....                       | 32 |
| 3.3 Synthese von 1,3,1',3'-Tetra- <i>tert</i> -pentyl-4,4,4',4'-tetramethyl-[2.2']-di-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidinyll ( <b>3</b> ).....  | 43 |
| 3.4 Umsetzungen von <b>1</b> mit Bromcyclohexan, Tritylchlorid und Dibrompropan .....  | 46 |
| 3.4.1 Reaktivität von <b>2</b> gegenüber Triethylammoniumchlorid .....   | 54 |
| 3.4.2 Reaktivität von <b>2</b> gegenüber Wasserstoff.....  | 57 |
| 3.4.3 Versuche zur Synthese von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-4,4-dimethyl-2-trimethylsilyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin ( <b>9</b> ) .....   | 58 |
| 3.5 Synthese und Festkörperstruktur von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin ( <b>10</b> ).....  | 64 |
| 3.6 Festkörperstruktur von 1,3-Di- <i>tert</i> -pentyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin ( <b>11</b> ).....  | 76 |
| 3.7 Weitere Versuche zur Synthese neuer Aminosilane und Diazaphosphasiletidine ( <b>12-25</b> ) .....  | 81 |
| 3.8 Untersuchungen zu Hydrierungsreaktionen von Me <sub>2</sub> Si(N <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> PCl ( <b>I</b> ) und Ph <sub>2</sub> Si(N <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> PCl ( <b>10</b> ) ..... | 87 |
| 3.8.1 Photochemische und thermische Belastung von <b>27</b> .....  | 95 |
| 3.8.2 Synthese und Charakterisierung von 1,3-Bis-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-4,4-diphenyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin ( <b>28</b> ).....   | 97 |

|        |   |     |
|--------|---|-----|
| 3.8.3  | Synthese und Charakterisierung von 4,4-Dimethyl-1,3-di- <i>tert</i> -pentyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin ( <b>29</b> ).....                         | 100 |
| 3.8.4  | Synthese und Charakterisierung von 1,3-Di- <i>tert</i> -pentyl-4,4-diphenyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin ( <b>30</b> ).....                         | 102 |
| 3.9    | Synthese und Charakterisierung von 2-Brom-1,3-di- <i>tert</i> -butyl-4,4-diphenyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin ( <b>31</b> ).....                   | 104 |
| 3.10   | Synthese und Charakterisierung von 2-Brom-4,4-dimethyl-1,3-di- <i>tert</i> -pentyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin ( <b>32</b> ).....                  | 108 |
| 3.11   | Umsetzung von <b>10</b> mit Tetramethylammoniumfluorid .....  | 110 |
| 3.12   | Synthese und Charakterisierung von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazastibasiletidin ( <b>34</b> ).....                    | 112 |
| 3.13   | Synthese von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaarsasiletidin ( <b>IV</b> ) und Umsetzung mit LiEt <sub>3</sub> BH .....   | 115 |
| 3.13.1 | Synthese von 1,3,1',3'-Tetra- <i>tert</i> -butyl-4,4,4',4'-tetramethyl-[2.2']-di-1,3,2,4-diazaarsasiletidinyI ( <b>VII</b> ) und Umsetzung mit Dichlormethan..... | 119 |
| 4.     | Experimenteller Teil .....  | 122 |
| 4.1    | Allgemeine Arbeitstechniken .....   | 122 |
| 4.2    | Analyseverfahren.....   | 122 |
| 4.2.1  | Kernresonanzspektroskopie .....   | 122 |
| 4.2.2  | Infrarot- und Ramanspektroskopie .....  | 123 |
| 4.2.3  | Massenspektrometrie .....   | 123 |
| 4.2.4  | Elementaranalyse.....   | 124 |
| 4.2.5  | Kristallstrukturanalyse .....   | 124 |
| 4.2.6  | UV-Vis-Spektroskopie .....  | 125 |
| 4.2.7  | ESR-Spektroskopie .....   | 125 |
| 4.3    | Quantenchemische Rechnungen.....  | 125 |
| 4.4    | Chemikalien: Edukte und Lösemittel.....   | 126 |
| 4.4.1  | Aufreinigung von Magnesium .....  | 127 |
| 4.4.2  | Aufreinigung von Me <sub>2</sub> Si(N <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> PCI ( <b>I</b> ).....   | 127 |
| 4.5    | Synthesevorschriften .....  | 128 |

|          |  |     |
|----------|--|-----|
| 4.5.1    | Versuchsvorschriften der Diphosphane und weitere Umsetzungen .....   | 128 |
| 4.5.1.1  | Synthese von 1,3,1',3'-Tetra- <i>tert</i> -butyl-4,4,4',4'-tetramethyl-[2.2']-di-1,3,2λ <sup>3</sup> ,4-diazaphosphasiletidiny (1).....  | 128 |
| 4.5.1.2  | Synthese von 1,3,1',3'-Tetra- <i>tert</i> -butyl-4,4,4',4'-tetraphenyl-[2.2']-di-1,3,2λ <sup>3</sup> ,4-diazaphosphasiletidiny (2).....  | 130 |
| 4.5.1.3  | Synthese von 1,3,1',3'-Tetra- <i>tert</i> -pentyl-4,4,4',4'-tetraphenyl-[2.2']-di-1,3,2λ <sup>3</sup> ,4-diazaphosphasiletidiny (3) .....                                      | 133 |
| 4.5.1.4  | Umsetzung von 1,3,1',3'-Tetra- <i>tert</i> -butyl-4,4,4',4'-tetramethyl-[2.2']-di-1,3,2λ <sup>3</sup> ,4-diazaphosphasiletidiny mit Bromcyclohexan.....                        | 134 |
| 4.5.1.5  | Umsetzung von 1,3,1',3'-Tetra- <i>tert</i> -butyl-4,4,4',4'-tetramethyl-[2.2']-di-1,3,2λ <sup>3</sup> ,4-diazaphosphasiletidiny mit Tritylchlorid .....                        | 135 |
| 4.5.1.6  | Umsetzung von 1,3,1',3'-Tetra- <i>tert</i> -butyl-4,4,4',4'-tetramethyl-[2.2']-di-1,3,2λ <sup>3</sup> ,4-diazaphosphasiletidiny mit Dibrompropan.....                          | 137 |
| 4.5.1.7  | Umsetzung von 1,3,1',3'-Tetra- <i>tert</i> -butyl-4,4,4',4'-tetraphenyl-[2.2']-di-1,3,2λ <sup>3</sup> ,4-diazaphosphasiletidiny mit Triethylammoniumchlorid und Magnesium..... | 138 |
| 4.5.1.8  | Umsetzung von 1,3,1',3'-Tetra- <i>tert</i> -butyl-4,4,4',4'-tetraphenyl-[2.2']-di-1,3,2λ <sup>3</sup> ,4-diazaphosphasiletidiny mit Wasserstoff.....                           | 138 |
| 4.5.1.9  | Umsetzung von 1,3,1',3'-Tetra- <i>tert</i> -butyl-4,4,4',4'-tetramethyl-[2.2']-di-1,3,2λ <sup>3</sup> ,4-diazaphosphasiletidiny mit Trimethylchlorsilan .....                  | 138 |
| 4.5.1.10 | Umsetzung von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-4,4-dimethyl-1,3,2λ <sup>3</sup> ,4-diazaphosphasiletidin mit <sup>n</sup> Buthyllithium und Trimethylchlorsilan .....                | 139 |
| 4.5.1.11 | Umsetzung von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-4,4-dimethyl-1,3,2λ <sup>3</sup> ,4-diazaphosphasiletidin mit Trimethylchlorsilan und Triethylamin .....                              | 139 |
| 4.5.2    | Versuchsvorschriften der Aminosilane und Aminophosphane.....   | 140 |
| 4.5.2.1  | Synthese von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2λ <sup>3</sup> ,4-diazaphosphasiletidin (10).....  | 140 |
| 4.5.2.2  | Synthese von 2-Chlor-1,3-di- <i>tert</i> -pentyl-4,4-diphenyl-1,3,2λ <sup>3</sup> ,4-diazaphosphasiletidin (11).....   | 142 |
| 4.5.2.3  | Synthese von <i>Si</i> -Chlor- <i>N</i> -pyridin- <i>Si</i> , <i>Si</i> -diphenylsilanamin (12).....   | 144 |
| 4.5.2.4  | Synthese von <i>N,N'</i> -Di-(4-cyanophenyl)- <i>Si</i> , <i>Si</i> -diphenylsilandiamin (13)...   | 146 |
| 4.5.2.5  | Synthese von <i>N,N'</i> -Di-(4-cyanophenyl)- <i>Si</i> , <i>Si</i> -dimethylsilandiamin (14)...   | 148 |
| 4.5.2.6  | Synthese von <i>N,N'</i> -Di-(2-cyanophenyl)- <i>Si</i> , <i>Si</i> -dimethylsilandiamin (15)...   | 150 |

|          |  |     |
|----------|--|-----|
| 4.5.2.7  | Versuch zur Synthese von 1,3-Di-cyanophenyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2λ <sup>3</sup> ,4-diazaphosphasiletidin ( <b>16</b> ).....                                 | 151 |
| 4.5.2.8  | Versuch zur Synthese von 1,3-Di-cyanophenyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2λ <sup>3</sup> ,4-diazaphosphasiletidin ( <b>17</b> ).....                                 | 152 |
| 4.5.2.9  | Synthese von 1,1,3,3-Tetramethylbutylaminodiphenylchlorsilan ( <b>18</b> ).....  | 153 |
| 4.5.2.10 | Synthese von <i>N,N'</i> -Di-1,1,3,3-Tetramethylbutyl- <i>Si,Si</i> -diphenylsilandiamin ( <b>19</b> )<br>.....  | 154 |
| 4.5.2.11 | Synthese von <i>N,N'</i> -Di-1,1,3,3-Tetramethylbutyl- <i>Si,Si</i> -dimethylsilandiamin ( <b>20</b> )<br>.....  | 155 |
| 4.5.2.12 | Synthese von 2-Chlor-1,3-bis-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-4,4-diphenyl-1,3,2λ <sup>3</sup> ,4-diazaphosphasiletidin ( <b>21</b> ).....                             | 157 |
| 4.5.2.13 | Synthese von 2-Chlor-1,3-bis-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-4,4-dimethyl-1,3,2λ <sup>3</sup> ,4-diazaphosphasiletidin ( <b>22</b> ).....                             | 158 |
| 4.5.2.14 | Synthese von <i>N-tert</i> -butyl- <i>N'</i> -1,1,3,3-tetramethylbutyl- <i>Si,Si</i> -diphenylsilandiamin ( <b>23</b> ).....                                     | 160 |
| 4.5.2.15 | Versuch zur Synthese von 1- <i>tert</i> -Butyl-2-chlor-3-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-4,4-diphenyl-1,3,2λ <sup>3</sup> ,4-diazaphosphasiletidin ( <b>24</b> )..... | 161 |
| 4.5.2.16 | Synthese von <i>N,N'</i> -Bis-diphenylmethyl- <i>Si,Si</i> -dimethylsilandiamin ( <b>25</b> )...   | 162 |
| 4.5.2.17 | Versuch zur Synthese von 1,3-Bis-diphenylmethyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2λ <sup>3</sup> ,4-diazaphosphasiletidin ( <b>26</b> ).....                             | 163 |
| 4.5.2.18 | Untersuchungen zu Hydrierungsreaktionen von <b>I</b> und <b>10</b> .....   | 164 |
| 4.5.2.19 | Bestrahlungsreaktionen und thermische Belastung von <b>27</b> .....  | 169 |
| 4.5.2.20 | Synthese von 1,3-Bis-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-4,4-diphenyl-1,3,2λ <sup>3</sup> ,4-diazaphosphasiletidin ( <b>28</b> ).....                                     | 170 |
| 4.5.3    | Synthese von 4,4-Dimethyl-1,3-di- <i>tert</i> -pentyl-1,3,2λ <sup>3</sup> ,4-diazaphosphasiletidin ( <b>29</b> ).....  | 171 |
| 4.5.3.1  | Synthese von 1,3-Di- <i>tert</i> -pentyl-4,4-diphenyl-1,3,2λ <sup>3</sup> ,4-diazaphosphasiletidin ( <b>30</b> ).....  | 173 |
| 4.5.3.2  | Synthese von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-brom-4,4-diphenyl-1,3,2λ <sup>3</sup> ,4-diazaphosphasiletidin ( <b>31</b> ).....                                      | 174 |
| 4.5.3.3  | Synthese von 2-Brom-1,3-di- <i>tert</i> -pentyl-4,4-diphenyl-1,3,2λ <sup>3</sup> ,4-diazaphosphasiletidin ( <b>32</b> ).....                                     | 176 |

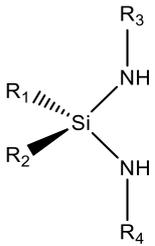
|         |  |     |
|---------|--|-----|
| 4.5.3.4 | Synthese von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-fluor-4,4-diphenyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin ( <b>33</b> ).....                     | 178 |
| 4.5.4   | Versuchsvorschriften weiterer Diazasilaelementidinen mit SiN <sub>2</sub> E-Gerüst. ....   | 179 |
| 4.5.4.1 | Synthese von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazastibasiletidin ( <b>34</b> )<br>.....                   | 179 |
| 4.5.4.2 | Synthese von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaarsasiletidin ( <b>VI</b> )<br>.....                    | 181 |
| 4.5.4.3 | Umsetzung von <b>VI</b> mit LiEt <sub>3</sub> BH ( <b>35</b> ).....  | 182 |
| 4.5.4.4 | Synthese von 1,3,1',3'-Tetra- <i>tert</i> -butyl-4,4,4',4'-tetramethyl-[2.2']-di-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaarsasiletidinyl ( <b>VII</b> )..... | 184 |
| 4.5.4.5 | Umsetzung von <b>VII</b> mit Dichlormethan ( <b>36</b> ) .....   | 185 |
| 4.5.4.6 | Umsetzung von <b>I</b> mit <b>III</b> .....  | 186 |
| 5.      | Zusammenfassung und Ausblick.....  | 187 |
| 5.1     | Summary and Outlook.....   | 190 |
| 6.      | Literaturverzeichnis.....  | 193 |
| 7.      | Anhang.....  | 202 |
| 7.1     | Anhang für {Me <sub>2</sub> Si(N <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ( <b>1</b> ) .....                                | 202 |
| 7.2     | Anhang für {Ph <sub>2</sub> Si(N <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ( <b>2</b> ).....                                 | 205 |
| 7.3     | Anhang für Ph <sub>2</sub> Si(N <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> PCl ( <b>10</b> ) .....  | 210 |
| 7.4     | Anhang für Ph <sub>2</sub> Si(N <sup>t</sup> Pe) <sub>2</sub> PCl ( <b>11</b> ) .....  | 213 |
| 7.5     | Abkürzungsverzeichnis.....   | 231 |
| 7.6     | Molekülverzeichnis .....   | 232 |

# 1. Einleitung

## 1.1 Bis(amino)silane

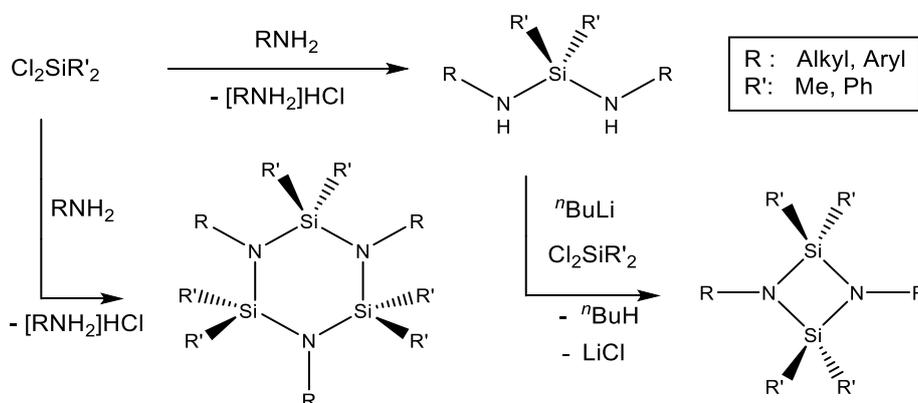
Die ersten Berichte zu Untersuchungen zu symmetrischen *N,N'*-alkylsubstituierten Bis(amino)silanen gehen bis ins Jahr 1949 zurück. Durch Umsetzungen von Dichlordimethylsilan mit vier Äquivalenten an Methylamin, Ethylamin oder Anilin erhielten Sillén *et al.* mittels Aminolysereaktion beispielsweise das *N,N'*-Dimethyl-*Si,Si*-dimethylsilandiamin<sup>[8]</sup> (Tabelle 1). 1951 gelang Anderson die Synthese der *Si,Si*-Arylderivate<sup>[9]</sup>. Allgemein werden Bis(amino)silane anhand von Silylierungsreaktionen von Diorganyldihalogenasilanen und primären Aminen erschlossen<sup>[8-18]</sup>. Durch Änderung des Stoffmengenverhältnisses oder durch das weitere Umsetzen der erhaltenen Bis(amino)silane mit Diorganyldihalogenasilanen können vier- oder mehrgliedrige Cyclosilazane erhalten werden (Schema 1)<sup>[8, 12, 13, 19]</sup>.

**Tabelle 1:** Die ersten literaturbekanntesten Bis(amino)silane<sup>[8, 9]</sup>.

|   |   |  |
|---|---|--|
|  | R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> , R <sub>3</sub> , R <sub>4</sub> = CH <sub>3</sub>   | <i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>Si,Si</i> -dimethylsilandiamin |
|   | R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub> ; R <sub>3</sub> , R <sub>4</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>               | <i>N,N'</i> -Diethyl- <i>Si,Si</i> -dimethylsilandiamin  |
|   | R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub> ; R <sub>3</sub> , R <sub>4</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>               | <i>N,N'</i> -Diphenyl- <i>Si,Si</i> -dimethylsilandiamin |
|   | R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ; R <sub>3</sub> , R <sub>4</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | <i>N,N'</i> -Diphenyl- <i>Si,Si</i> -diethylsilandiamin  |
|   | R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ; R <sub>3</sub> , R <sub>4</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | <i>N,N'</i> -Diphenyl- <i>Si,Si</i> -diphenylsilandiamin |

Die Aminolyse zu Bis(amino)silanen erfordert den Einsatz von vier Äquivalenten Amin, da zwei Äquivalente Amin zur Neutralisation des Halogenwasserstoffes notwendig sind (Schema 2 (A)). Weitere Möglichkeiten bieten sowohl die Umsetzung des Diorganyldihalogenasilans mit je zwei Äquivalenten des primären Amins und Triethylamin, welches mit Chlorwasserstoff Triethylaminhydrochlorid bildet (Schema 2 (C)), als auch die Metallierung von zwei Äquivalenten Amin mit einem Lithiumorganyl und anschließender Umsetzung mit dem entsprechenden Chlorsilan<sup>[15, 16, 20-22]</sup>. Das dabei entstehende Lithiumchlorid, wie auch das Triethylaminhydrochlorid und das Alkyl- oder Arylaminhydrochlorid sind in den organischen Lösungsmitteln wie *n*-Pentan, *n*-Hexan, Toluol und Diethylether kaum löslich, sodass diese nach der Umsetzung durch Filtration leicht entfernt werden können. Vorteilhafter ist der Syntheseweg über die vorherige

Metallierungsreaktion des entsprechenden Amins (Schema 2 (B)). Neben dem ökonomischen Vorteil bei dieser Reaktion, der darauf beruht dass nur zwei Äquivalente Amin eingesetzt werden, ist das Ausfällen von Lithiumchlorid eine bedeutende Triebkraft für diese Reaktion, was die Ausbeute erhöht und die Reaktionszeit verglichen mit einer Aminolyse deutlich verkürzt.



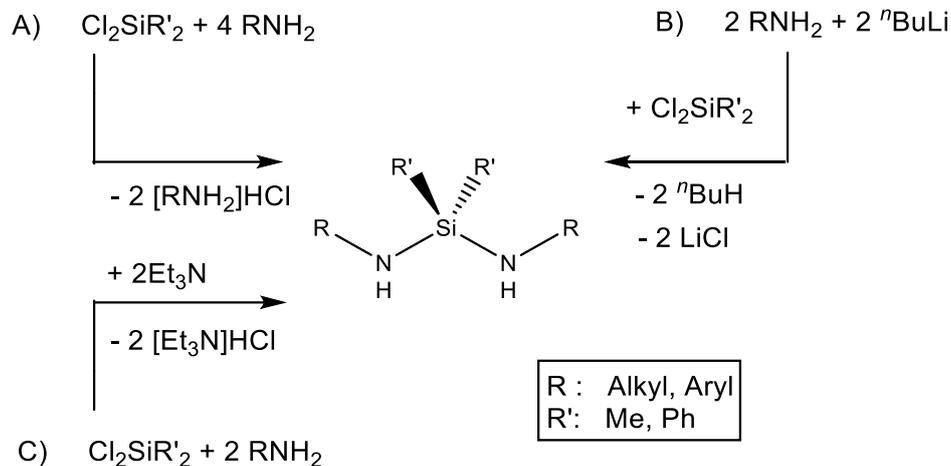
**Schema 1:** Synthese von Bis(amino)silanen via Aminolyse und weitere Umsetzung zu Cyclosilazanen<sup>[8, 11-13, 23]</sup>.

1975 erfolgte unter Verwendung von Bis(*tert*-butylamino)dimethylsilan die erfolgreiche Darstellung von viergliedrigen Cyclodiazverbindungen mit einem Zinnatom in den Oxidationsstufen +II oder +IV als vierten Baustein des Rings<sup>[24, 25]</sup>. Auf diese Weise wurde erstmals das Potential von Bis(*tert*-butylamino)dimethylsilan als Synthesebaustein ersichtlich. Darauf folgend wurden Heterocyclen mit weiteren Elementen der 14. Gruppe wie Blei und Germanium hergestellt.<sup>[26, 27]</sup> In den darauffolgenden Jahren wurden außerdem Magnesium<sup>[28-30]</sup>, Elemente der 13.<sup>[31, 32]</sup> sowie 15. Gruppe<sup>[33-35]</sup>, Schwefel<sup>[36]</sup> und Übergangsmetalle<sup>[15, 37-41]</sup> als vierter Baustein des Rings verwendet. Diese Ringsysteme sind vielseitig einsetzbare Edukte, da sie sowohl einen Elektronen-Akzeptor (niederwertiges Element) als auch einen Elektronen-Donor (Stickstoff) besitzen. Solche bidentaten Liganden werden zudem als Precursor zur Synthese von M-N-Si-Materialien (M = 4. Gruppe und Zn) eingesetzt.<sup>[15]</sup>

Untersuchungen innerhalb einer Molekülfamilie mit dem Bis(*tert*-butylamin)dimethylsilyl-Baustein zeigen, dass die Si-N-Bindung länger und der NSiN-Winkel spitzer werden, je stärker die Wechselwirkung des Elementes mit den Stickstoffatomen ist. Das eingeführte Element konkurriert mit dem Siliciumatom um die einsamen Elektronenpaare an den Stickstoffatomen. Die entsprechenden Bindungen fallen länger aus, wenn diese Bindungen schwächer sind. Dies führt zu einer Verzerrung des planaren  $\text{SiN}_2\text{EI}$ -Vierrings (EI = Element).<sup>[42]</sup>

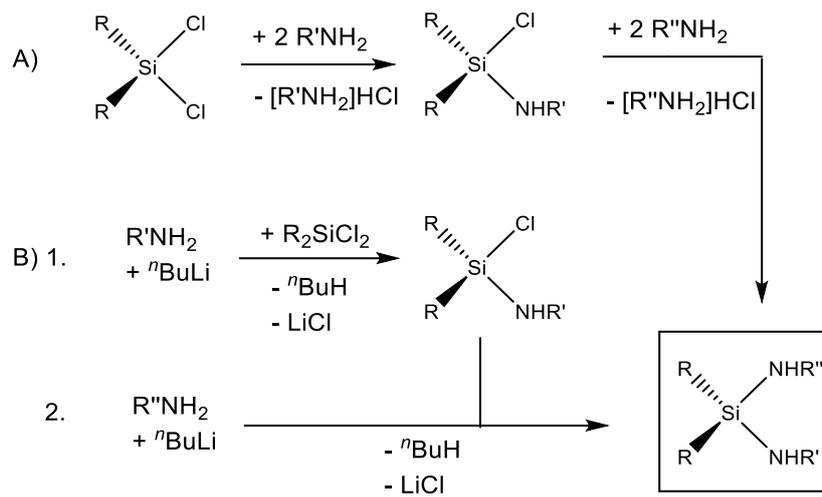
Weitere Untersuchungen zeigen, dass die Cyclodiazverbindungen abhängig vom Substitutionsmuster und dem eingeführten Element entweder als isolierte Moleküle, Dimere oder Ketten im Festkörper auftreten.<sup>[1, 14, 22, 43-45]</sup> Nach Betrachtungen der Molekülklasse

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{EiCl}$  kann Folgendes festgestellt werden: Bei Diazaphosphasiletidinen und Diazaarsasiletidinen (Ei = P, As) bilden die Moleküle „Dimere“ bei der Festkörperassoziation aus. Werden Bismut oder Antimon (Diazabismasiletidinen bzw. Diazastibasiletidinen) als das vierte Element des Heterocyclus gewählt, so bildet das Molekül kettenförmige Assoziate aus. [14, 43, 46] Ersetzt man die Substituenten an den Stickstoffatomen oder an dem Siliciumatom durch sterisch anspruchsvollere Gruppen, so werden Monomere erhalten. [1, 2, 45, 47]

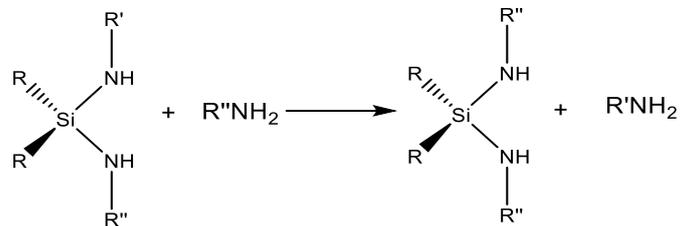


**Schema 2:** Ausgewählte Synthesewege zu Bis(amino)silanen<sup>[9, 10, 12, 17, 44]</sup>.

Neben den bisher beschriebenen symmetrischen  $N,N'$ -substituierten Bis(amino)silanen wurde im Jahre 1978 erstmals von unsymmetrischen  $N,N'$ -substituierten Bis(amino)silanen berichtet.<sup>[13, 48]</sup> Wannagat und Klemke setzten das durch die Aminolyse synthetisch zugängliche Aminochlorsilan mit zwei Äquivalenten eines anderen Amins um und stellten so das entsprechende unsymmetrische  $N,N'$ -substituierte Bis(amino)silan her (Schema 3 (A))<sup>[48]</sup>. Die Darstellungsmethode über die Metallierungsreaktion (Schema 2 (B)) wird auch hier bevorzugt, da das Amid eine höhere Nucleophilie aufweist und die Wahrscheinlichkeit für eine Umaminierung (Schema 4) bei thermischer Belastung deutlich geringer ist.<sup>[48]</sup>



**Schema 3:** Synthese von Aminochlorsilanen und anschließende Umsetzung zu unsymmetrischen *N,N'*-substituierten Bis(amino)silanen, via Aminolyse (A)<sup>[48]</sup> und Metallierung (B)<sup>[17, 44, 48]</sup>.

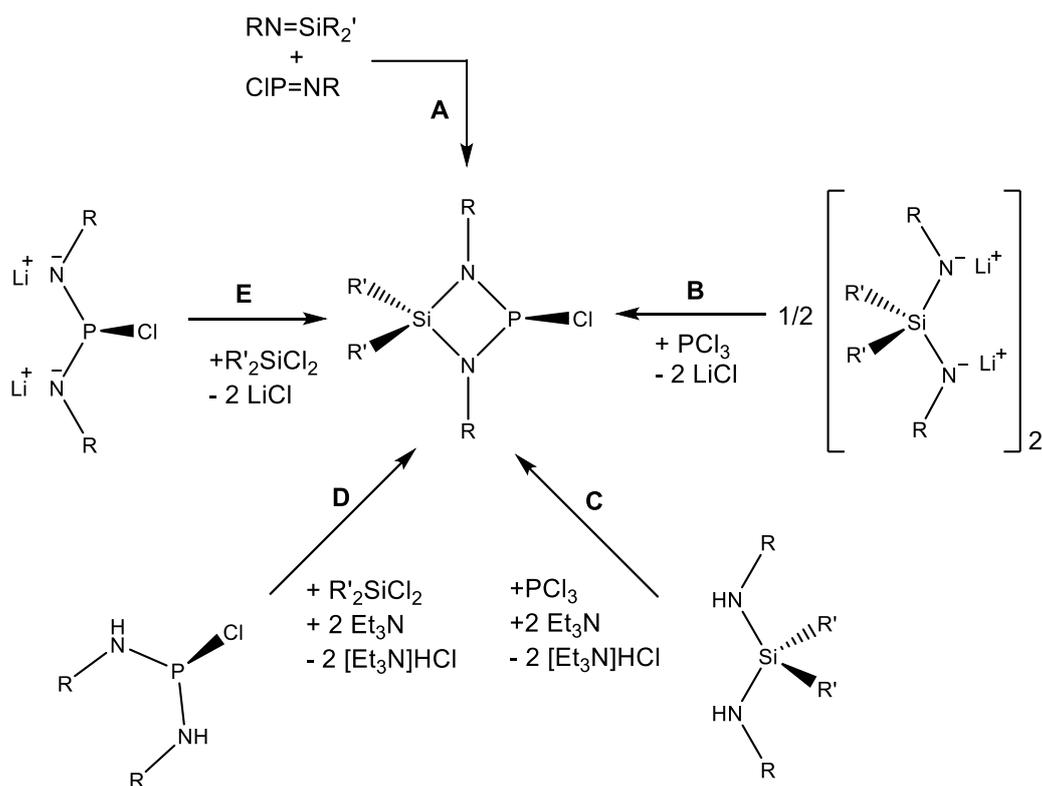


**Schema 4:** Umaminierung bei thermischer Belastung.<sup>[48]</sup>

## 1.2 1,3,2λ<sup>3</sup>,4-Diazaphosphasiletidine

1,3,2λ<sup>3</sup>,4-Diazaphosphasiletidine, alternativ auch als 1,3-Diaza-2-phospha-4-silacyclobutane bezeichnet, haben ein annähernd planares SiN<sub>2</sub>P-Grundgerüst mit einem drei-bindigen Phosphoratom und wurden erstmals von Fink 1963 durch eine Ringschlussreaktion eines dilithiierten Bis(amino)silans, *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-*Si,Si*-dimethylsilandiamin, mit Dichlorphenylphosphan synthetisch zugänglich gemacht und charakterisiert.<sup>[11]</sup> Durch Reaktion von Iminophosphanen mit Silanen konnten weitere Vertreter der Phosphaazacyclobutane dargestellt werden.<sup>[49, 50]</sup> Diazaphosphasiletidine des Typs R<sub>2</sub>Si(NR')<sub>2</sub>PR'' sind eine bekannte Verbindungsklasse und finden in zahlreichen Reaktionen Anwendung.<sup>[33, 42, 43, 49, 51-60]</sup>

In einem Übersichtsartikel von Eichhorn und Nöth werden gängige Herstellungsmöglichkeiten von 1,3,2λ<sup>3</sup>,4-Diazaphosphasiletidinen beschrieben (siehe Schema 5).<sup>[17]</sup> Syntheseroute A ist eine typische [2+2] Cycloadditionsreaktion zwischen einem niedrig koordinierten Iminosilan- und Iminophosphan. Die Routen B und E bilden hier die effizienteren Wege für die Darstellung von Diazaphosphasiletidinen als die Wege D und C. Das Ausfallen des Lithiumchlorids in der Umsetzung der entsprechenden Edukte in unpolaren Lösungsmitteln bildet eine zusätzliche Triebkraft für die Reaktion. Für die Syntheserouten D und C muss der freiwerdende Chlorwasserstoff mittels einer Hilfsbase, beispielsweise Triethylamin, entfernt werden.



**Schema 5:** Mögliche Syntheserouten zur Darstellung von 1,3,2λ<sup>3</sup>,4-Diazaphosphasiletidinen.<sup>[17]</sup>

Neben den oben genannten Synthesemöglichkeiten lassen sich die Diazaphosphasiletidine mittels Umsetzung eines lithiierten Aminofluorsilans mit Phosphortrichlorid unter thermolytischer Abspaltung von Difluordiorganylsilan generieren.<sup>[61]</sup> Die Untersuchung der Reaktivität von Diazasilaelementidinen der 14. Gruppe (Ge, Sn, Pb) zeigte, dass bei der Umsetzung des Diazaplumbasiletidins mit Phosphortrichlorid das Bleiatom durch eine PCI-Einheit substituiert und somit das entsprechende Diazaphosphasiletidin erhalten wurde.<sup>[27]</sup>

Diese oben beschriebenen Heterocyclen sind Gegenstand aktueller Untersuchungen und werden unter anderem im Arbeitskreis W. Frank erfolgreich synthetisiert und charakterisiert<sup>[1, 2, 16, 17, 21, 44, 47, 62-66]</sup>, da sie beispielsweise zu Tetraphospheten<sup>[33, 34, 51]</sup>, Diphosphanen<sup>[33, 34, 67, 68]</sup>, P-H-Phosphanen,<sup>[67, 68]</sup> Addukten mit Lewis-Säuren oder Übergangsmetallkomplexen<sup>[22, 43, 69]</sup> umgesetzt werden können. Die Produktpalette erstreckt sich von symmetrisch *N,N'*-arylierten beziehungsweise *N,N'*-alkylierten 2-chlor-substituierten Diazaphosphasiletidinen zu den unsymmetrisch *N,N'*-substituierten Derivaten. Bisher wurden aufgrund der Luft- und Hydrolyseempfindlichkeit und der schwierigen Zucht der für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle nur wenige Festkörperstrukturen von Diazaphosphasiletidinen veröffentlicht.<sup>[21, 43, 44, 47]</sup> Die folgende Tabelle 2 fasst die oben genannten Diazaphosphasiletidine zusammen.

**Tabelle 2:** Diazaphosphasiletidine mit ausgewählten Daten zur Festkörperstruktur

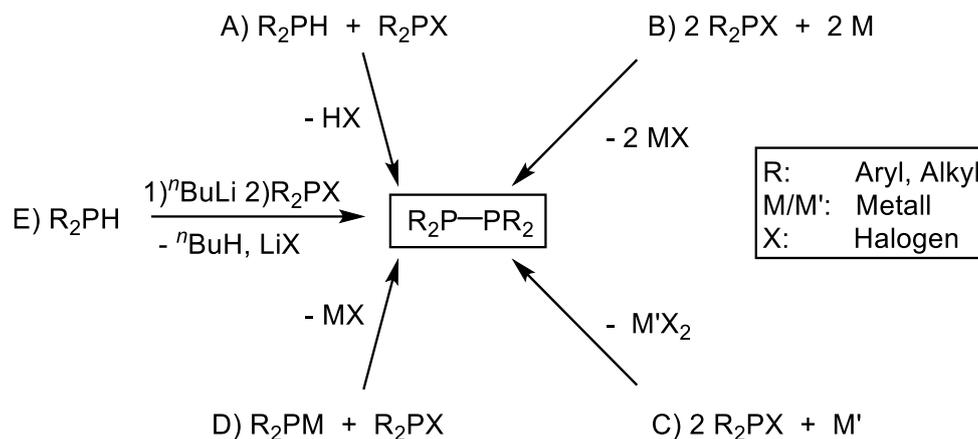
| Verbindung                | $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NMes}^*)\text{PCI}^{[44]}$   | $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMes})_2\text{PCI}^{[47]}$   | $\text{Me}_2(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{PCI}^{[43]}$  |
|---------------------------|---|--|--|
|                           |   |  |  |
| <b>P-Cl-Bindungslänge</b> | 2.1860(15) Å  | 2.1813(7) Å  | 2.2498(6) Å  |
| <b>Raumgruppe</b>         | <i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>c</i>   | <i>Pbca</i>  | <i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>c</i>  |
| <b>Gitterparameter</b>    | <i>a</i> = 21.2775(12) Å<br><i>b</i> = 10.3502(7) Å<br><i>c</i> = 12.5275(6) Å<br>$\beta$ = 105.749(6)°<br><i>V</i> = 4229.3(14) Å <sup>3</sup> | <i>a</i> = 16.811(3) Å<br><i>b</i> = 14.357(3) Å<br><i>c</i> = 17.523(3) Å<br><i>V</i> = 4229.3(14) Å <sup>3</sup> | <i>a</i> = 9.0853(4) Å<br><i>b</i> = 14.2928(6) Å<br><i>c</i> = 12.1729(5) Å<br>$\beta$ = 107.608(3)°<br><i>V</i> = 1506.65(11) Å <sup>3</sup> |

---

## 1.3 Diphosphane

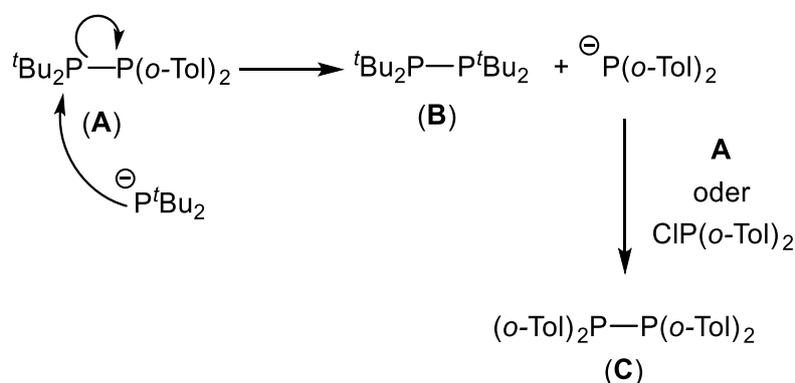
Berichte zur Verbindungsklasse der Diphosphane gehen bis ins Jahr 1844 zurück. Thenard konnte mittels Hydrolyse von „Phosphorcalcium“ (Calciummonophosphid  $\text{Ca}_2\text{P}_2$ ) eine Substanz synthetisch zugänglich machen, die er „flüssigen Phosphorwasserstoff“ nannte. Er beschrieb diese Verbindung fälschlicherweise mit der Summenformel „ $\text{PH}_2$ “. Ausführlich ging er darauf ein, dass dieses farblose Diphosphan sich an der Luft selbstentzündet und mit weißer Flamme brennt. Aufgrund der mangelnden Analyse zur Substanz stellten Gattermann und Hausknecht am Ende des 19. Jahrhunderts weitere Untersuchungen zu Thenards Arbeiten an und korrigierten schließlich die Summenformel des „flüssigen Phosphorwasserstoffs“ zu  $\text{P}_2\text{H}_4$ .<sup>[70]</sup> Die Länge der P–P-Bindung des Diphosphans beträgt im Grundzustand in der *gauche*-Konformation 2.219 Å (*trans*- $d_{\text{pp}}$  = 2.237 Å). Bei Substitution der H-Atome im Diphosphan durch organische Reste können stabilere Diphosphane ( $\text{R}_2\text{P}-\text{PR}_2$ ) synthetisiert werden.

1888 konnte Dörken bei der Umsetzung von Chlordiphenylphosphan mit Diphenylphosphan bei Erwärmung unter Abspaltung von Chlorwasserstoff das symmetrisch substituierte Tetraphenyldiphosphan erhalten.<sup>[71]</sup> Eine Reihe weiterer Diphosphane und auch Polyphosphane sind durch Kondensationsreaktionen dargestellt worden.<sup>[72-75]</sup> Kuchen und Buchwald untersuchten 1958 die Reaktivität des Tetraphenyldiphosphans. Bei der Umsetzung dieser Substanz mit elementarem Brom erhielten sie das Diphenylphosphorbromid. Bei der Reaktion mit Sauerstoff und Schwefel lagern sich die entsprechenden Elemente an die einsamen Elektronenpaare der Phosphoratome an und bildeten das Tetraphenyldiphosphanoxid beziehungsweise das Tetraphenyldiphosphan-disulfid. Sie berichten auch von einer raschen Zersetzung des Tetraphenyldiphosphans unter starker Erwärmung an feuchter Luft. Beim Einleiten trockener Luft in eine Benzollösung der Substanz unter Erwärmung wird das Oxidationsprodukt Tetraphenyldiphosphanoxid erhalten. Mit konzentrierter Salpetersäure reagiert die Substanz explosionsartig mit Feuererscheinung.<sup>[74]</sup> Schema 6 zeigt ausgewählte Syntheserouten zum symmetrischen Diphosphan.



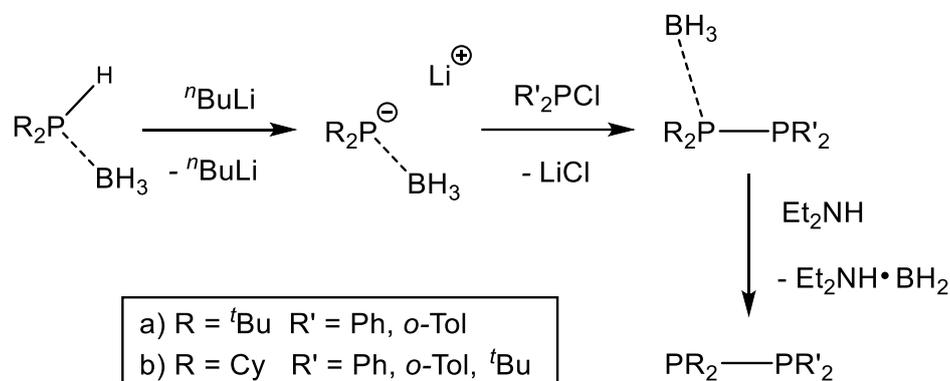
**Schema 6:** Beispiele für Syntheserouten zum Diphosphan. A) Kondensationsreaktion eines Phosphans mit einem Organylhalogenphosphan.<sup>[71, 76]</sup> B) Umsetzung eines Organylhalogenphosphans mit Metall.<sup>[77]</sup> C) Reaktion von Organylhalogenphosphan mit Metall.<sup>[33, 67, 74, 78]</sup> D) Reaktion von Organometallphosphiden mit Organylhalogenphosphan.<sup>[79]</sup> E) Metallierung eines Organylphosphans und anschließender Umsetzung mit Organylhalogenphosphans.<sup>[80]</sup>

Abhängig von den organischen Gruppen an den Phosphoratomen können unsymmetrische Diphosphate des Typs  $R_2P-PR'_2$  synthetisch zugänglich gemacht werden. Mittels Synthesemethode E (Schema 6) lassen sich unsymmetrische Diphosphate herstellen, jedoch wird von einer Umtauschreaktion berichtet <sup>[80]</sup> (Schema 7). Das 1,1-Di-*tert*-butyldiphosphan (A) reagiert in einer Substitutionsreaktion mit einem Äquivalent Di-*tert*-butylphosphanid zu einem Gemisch aus 1,1,2,2-Tetra-*tert*-butyldiphosphan (B) und Di-*o*-Tolylphosphanid. B kann anschließend mit A oder dem Di-*o*-Tolylchlorphosphan zu 1,1,2,2-Tetra-*o*-Tolyldiphosphan (C) reagieren.



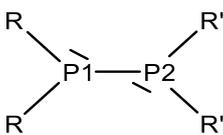
**Schema 7:** Umtauschreaktion eines unsymmetrisch  $P,P'$ -substituierten Diphosphans zu einer symmetrisch  $P,P'$ -substituierten Spezies.<sup>[80]</sup>

Pringle und Mitarbeiter berichten im Jahr 2006 von einer Darstellungsmethode zur Vermeidung der oben genannten „Umtauschreaktion/ Symmetrisierung“ (Schema 8). Für die hohe Selektivität der Umsetzung ist das Zwischenprodukt Monophosphanboran zuständig, in dem das Phosphoratom durch die Anlagerung der Borangruppe und somit der Erhöhung des sterischen Anspruchs dort gegenüber nukleophilen Angriffen besser geschützt ist.



**Schema 8:** Allgemeiner Syntheseweg für unsymmetrisch *P,P'*-substituierte Diphosphane.<sup>[80]</sup>

**Tabelle 3:** Chemische Verschiebungen im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum ausgewählter Diphosphane in CDCl<sub>3</sub>.<sup>[80]</sup>

|  | Verbindung                                | $\delta$ <sup>31</sup> P-NMR [ppm] (Multiplizität) |
|---|---|--|
|   | R = Ph; R' = Ph                           | -14.6 (s)  |
|   | R = Cy; R' = Cy                           | -21.0 (s)  |
|   | R = <sup>t</sup> Bu; R' = <sup>t</sup> Bu | 40.6 (s)   |
|   | R = <sup>t</sup> Bu; R' = Ph              | P1: 34.3 (d), P2: -25.7 (d)                        |
|   | R = <sup>t</sup> Bu; R' = <i>o</i> -Tol   | P1: 32.4 (d), P2: -50.6 (d)                        |
|   | R = Cy; R' = Ph                           | P1: -6.4 (d), P2: -28.2 (d)                        |

Mit Ausnahme des Tetraiodids sind Tetrakis(halogen)diphosphane synthetisch schwer zugänglich. Bisher konnten nur das P<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, P<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> und P<sub>2</sub>I<sub>4</sub> isoliert werden.<sup>[81-87]</sup> 1973 berichteten Gol'dfarb *et al.* über die Umsetzung von Phosphortribromid mit Aluminiumtribromid und Ethen. Das Reaktionsgemisch lieferte im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum ein Signal bei 150 ppm. Diesem Signal ordneten sie dem P<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> zu.<sup>[88]</sup> Weitere Hinweise zur Bildung dieser Spezies erhielten Tattershall und Rendall. Bei einer Reaktion von Phosphor, gelöst in Kohlenstoffdisulfid, mit Brom das P<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> (<sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  144.3 ppm) als Nebenprodukt. Eine Isolierung dieser Spezies

war ihnen nicht gelungen.<sup>[88, 89]</sup> Das  $P_2Br_4$  konnte 1981 als *P,P'*-Bis(pentacarbonylchrom)-Komplex erhalten werden, welcher relativ luftstabil ist. Die genannte Verbindung erzeugt im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei 178.0 ppm in Toluol- $d_8$ .<sup>[72, 73]</sup> Tabelle 4 fasst die chemischen Verschiebungen unterschiedlich substituierter Halogenphosphane im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum zusammen.

**Tabelle 4:** Chemische Verschiebungen im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum ausgewählter Halogenphosphane. Angaben in ppm.

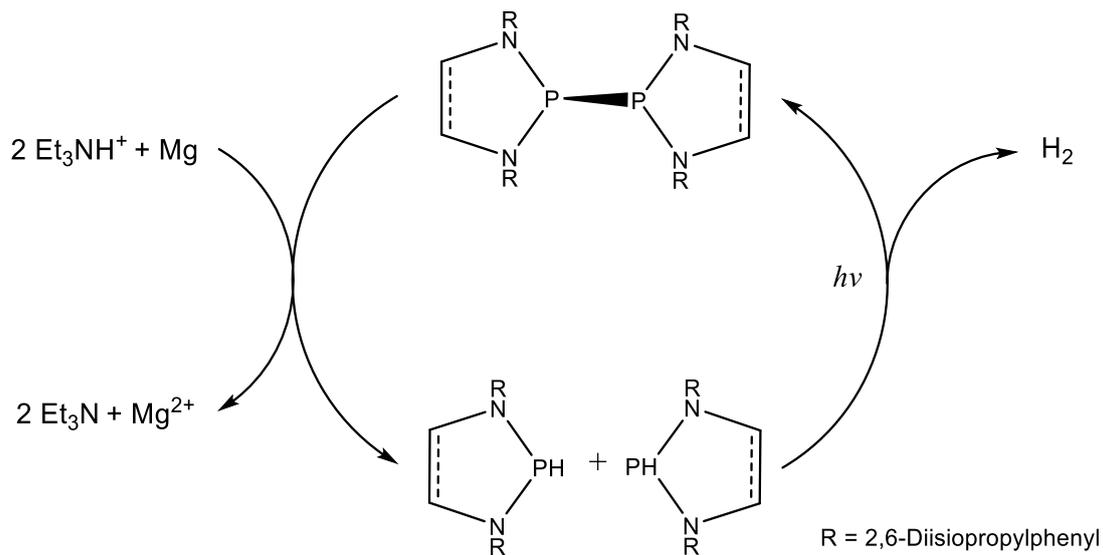
|  | <b>F</b>             | <b>Cl</b>                                      | <b>Br</b>   | <b>I</b>                                       |
|--|----------------------|--|---|--|
| <b><math>P_2X_2</math></b>             | ---                  | 154.1 <sup>[89]</sup><br>155 <sup>[67]</sup>   | 144.3 <sup>[89]</sup><br>150 <sup>[88]</sup><br>145 <sup>[72, 73]</sup> | 106.3 <sup>[89]</sup>                          |
| <b><math>PX_3</math></b>               | 97.0 <sup>[67]</sup> | 220.0 <sup>[67]</sup><br>220.2 <sup>[90]</sup> | 227.4 <sup>[67]</sup><br>228.0 <sup>[90]</sup>                          | 178.0 <sup>[67]</sup><br>185.4 <sup>[90]</sup> |
| <b><math>P_2X_2(Cr(CO)_5)_2</math></b> | ---                  | ---  | 178.0 <sup>[72, 73]</sup>   | ---  |

Petry erhielt durch Umsetzung von 1,3,1',3'-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4',4'-tetramethyl-[2.2']-di-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidinyll (Abbildung 2) mit HBr in THF bei -78 °C das Tetrabromdiphosphan, welches sich bei -40 °C zersetzte.

Diphosphane sind auch heute noch aufgrund der hohen Reaktivität der P–P-Bindung von großem Interesse und Gegenstand aktueller Untersuchungen. Besonders die Aminodiphosphane zeigen eine höhere Reaktivität der P–P-Bindung.<sup>[67, 68, 91-110]</sup> Bezombes *et al.* untersuchte die Reaktivität von sterischen, azyclischen und symmetrisch *N,N'*-substituierte Tetrakis(amino)diphosphanen und berichtet über die Bildung von Phosphanylradikalen durch homolytischen Bindungsbruch der P–P-Bindung.<sup>[111]</sup> Eine charakteristische Größe für Radikale bildet die durch ESR-Spektroskopie ermittelbare, auf Kopplung zwischen Elektronen- und Kernspins basierende Hyperfein-Kopplung  $a(^{31}P)$ . Die Größe der Hyperfein-Kopplung bei azyclischen Phosphanylradikalen liegt im Bereich von  $a(^{31}P)$  63-108 G und  $a(^{14}N)$  3.7-5.1 G. Bei P–N-Substituierten Phosphanylradikalen werden geringere  $a(^{31}P)$  Werte gefunden.<sup>[96, 112-114]</sup> C–C-ungesättigte *N*-heterocyclische Phospholenylradikale zeigen mit Werten mit ca. 41 G eine besonders niedrige Hyperfein-Kopplung, was mit einer stärkeren Delokalisierung des Elektronenspins und somit eine geringere  $e^-$ -Spindichte am Phosphoratom als oben genannte Phosphanylradikale zu erklären ist.<sup>[115]</sup>

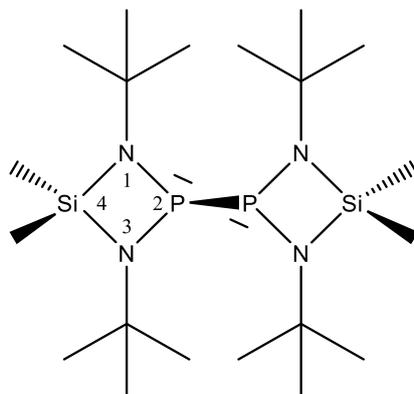
Die Arbeitsgruppe Gudat berichtet 2015 von hochselektiven Dehydrokopplungsreaktionen von *N*-heterocyclischen P–H-Phosphanen zu den entsprechenden Diphosphanen und Wasserstoff. Durch Kombination der oben genannten Reaktion mit ausgewählten Phosphanen

und Diphosphanen kann photokatalytisch Wasserstoff aus Triethylammoniumhydrochlorid hergestellt werden (Schema 9).<sup>[97, 98]</sup>



**Schema 9:** Photokatalytische Synthese von Wasserstoff aus Triethylammoniumchlorid mit Magnesium als Reduktionsmittel und *N*-heterocyclischen Phosphanen (R = 2,6-Diisopropylphenyl).<sup>[97, 98]</sup>

Durch Variation der Substituenten an den Stickstoffatomen der [2.2']-Bi-1,3,2-diazaphopholenen bzw. [2.2']-Bi-1,3,2-diazaphopholidinen lassen sich entsprechenden Diphospane mit unterschiedlichen P–P-Bindungslängen erzeugen. Bei R = <sup>t</sup>Bu, beträgt die genannte Bindungslänge 2.244(1) Å<sup>[115]</sup> bzw. 2.240(1) Å<sup>[96]</sup>. Bei einem sterisch anspruchsvolleren Substituenten (R = 2,6-Diisopropylphenyl) beträgt der P–P-Abstand 2.320(1) Å<sup>[116]</sup> bzw. 2.321(1) Å<sup>[101]</sup>. Weitere Forschungen zeigen, dass bei identischen Substituenten an den Stickstoffatomen eine formale Absättigung der CC-Doppelbindung im Heterocyclen einen geringen Einfluss auf die P–P-Bindungslänge ausübt. Die P–P-Abstände sind fast gleich und die Bindungswinkel und Molekülorientierung im Festkörper werden hauptsächlich durch sterische Einflüsse beeinflusst.<sup>[96]</sup>



**Abbildung 1:** 1,3,1',3'-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4',4'-tetramethyl-[2.2']-di-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidinyl.

Tetrakis(amino)diphosphane mit einem SiN<sub>2</sub>P-Gerüst, den sogenannten [2.2']-Di-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidinylen nehmen für die hier vorliegende Arbeit eine zentrale Rolle ein. Ein erster Vertreter dieser Spezies ist das 1,3,1',3'-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4',4'-tetramethyl-[2.2']-di-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidinyl (Abbildung 1), welches im Arbeitskreis Frank bei der Reduktion von 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin<sup>[20]</sup> (Me<sub>2</sub>(N<sup>*t*</sup>Bu)<sub>2</sub>PCl, **I**) mit Lithium erhalten wurde.<sup>[33, 34]</sup> Ein Beispiel für die hohe Reaktivität dieser Diphosphane ist die Reaktion mit CDCl<sub>3</sub>. Dabei wird die P–P-Bindung homolytisch gespalten und die eine „Hälfte“ des Diphosphans reagiert formal mit dem Chlorid vom Chloroform zum entsprechenden Chlorphosphan und die andere „Hälfte“ reagiert mit dem Alkylrest. Es liegt nun nahe, weitere Untersuchungen zur Reaktivität von den äußerst luft- und oxidationsempfindlichen Diphosphanen der Klasse der Diazaphosphasiletidinylen zu unternehmen.

---

## 2. Aufgabenstellung

Tetrakis(amino)diphosphane sind aufgrund der hohen Reaktivität und der ungewöhnlich langen P–P-Bindung Gegenstand aktueller Untersuchungen<sup>[33, 96-99, 102, 104, 107, 109]</sup> und bilden teilweise bei Raumtemperatur stabile Phosphanylradikale, die allgemein zur Aktivierung von Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid, Ammoniak<sup>[117]</sup> und als Ausgangssubstanzen zur Synthese von P–N-Käfigen<sup>[118]</sup> genutzt werden. Das 1,3,1',3'-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4',4'-tetramethyl-[2.2']-di-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidiny (1) gilt als das einzige isolierte Tetrakis(amino)diphosphan<sup>[34]</sup> mit einem SiN<sub>2</sub>P-Grundgerüst. In der eigenen Forschungsarbeit<sup>[68]</sup> konnten zwei weitere Vertreter (2, 3) der genannten Verbindungsklasse synthetisiert werden, jedoch waren diese Verbindungen entweder mit Nebenprodukten stark verunreinigt oder die Synthese unvollständig. Ziel dieser Arbeit ist es zunächst die Synthese der Diphosphane zu optimieren und die Festkörperstrukturen zu bestimmen. Die Phosphanylradikale werden zudem mittels ESR-Spektroskopie untersucht und anschließend die Reaktivität gegenüber Halogenalkanen ermittelt.

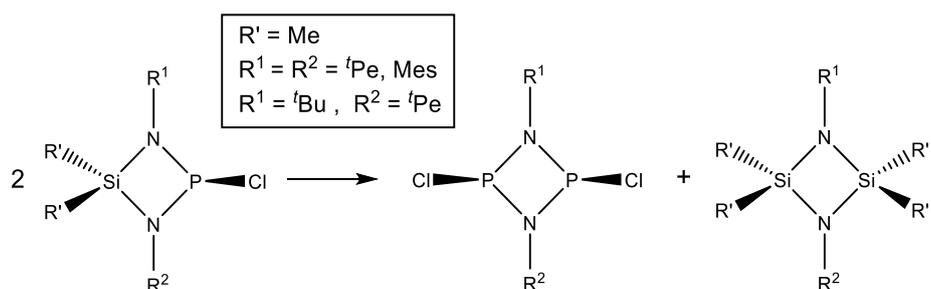
Ein weiteres Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt auf der Synthese und Charakterisierung neuer Bis(amino)silane und den entsprechenden Diazaphosphasiletidinen, da diese Verbindungsklasse eine bedeutende Rolle in der Synthese von neuen Diphosphanen<sup>[67, 68]</sup>, Tetraphospheten<sup>[51]</sup>, Carbonyl-Komplexen<sup>[43, 69]</sup> und *N*-heterocyclischen Phospheniumsalsen bzw. Addukten<sup>[22, 43]</sup> einnimmt. Zudem sind bislang nur zwei Festkörperstrukturen von Diazaphosphasiletidinen des Typs R<sub>2</sub>Si(NR')<sub>2</sub>PCI<sup>[43, 47]</sup> literaturbekannt. Die P–Cl-Bindungslängen von 2.2498(6) Å<sup>[43]</sup> und 2.1813(7) Å<sup>[47]</sup> sind ungewöhnlich lang (P–Cl-Standard-einfachbindung (2.02 Å)<sup>[119, 120]</sup>) Es liegt nahe, Festkörperstrukturen von weiteren Diazaphosphasiletidinen zu generieren, um die Substitutionseffekte zu untersuchen.

Die Reihe der Festkörperstrukturen der Diazaelementidine Me<sub>2</sub>Si(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>EICI (EI = P, As, Sb, Bi) ist vor kurzem vervollständigt worden.<sup>[14, 43]</sup> Es ist nun von Interesse die Festkörperstrukturen der analogen Reihe der Phenyl-substituierten Derivaten des Typs Ph<sub>2</sub>Si(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>EICI zu bestimmen, um so die potentiellen Substitutionseffekte zu studieren. Die Festkörperstruktur von Ph<sub>2</sub>Si(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>AsCl ist literaturbekannt und kann als Grundstein für weitere Vergleiche dienen.<sup>[45]</sup>

### 3. Eigene Ergebnisse

#### 3.1 Synthese, Charakterisierung und Festkörperstruktur von 1,3,1',3'-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4',4'-tetramethyl-[2.2']-di-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidinyll (1)

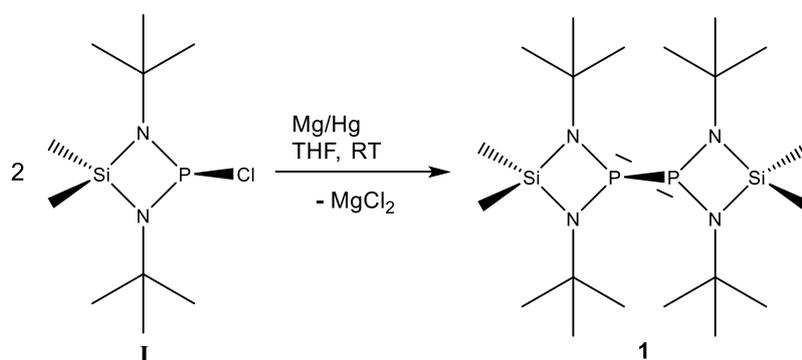
{Me<sub>2</sub>Si(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>}<sub>2</sub> (1), das bisher einzige Tetrakis(amino)diphosphan mit einem SiN<sub>2</sub>P-Grundgerüst ist seit 1996 literaturbekannt und wurde als Zwischenprodukt bei der Reduktion des entsprechenden Chlorphosphans 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin (Me<sub>2</sub>Si(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>PCl, **I**)<sup>[60, 61]</sup> mit elementarem Lithium zur Synthese des Tetraphosphets {Me<sub>2</sub>Si(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>}<sub>2</sub><sup>[33, 34]</sup> erhalten. Bis heute ist die Festkörperstruktur der äußerst luft- und hydrolyseempfindlichen Verbindung unbekannt. Weitere Untersuchungen zur Synthese der Titelverbindung zeigten, dass das Diphosphan mittels verschiedener Reduktionsmittel wie Natriumsand, Magnesiumpulver, Iod-aktivierte Magnesiumspäne und Lithium ab einer Reaktionszeit von vier Stunden bei Raumtemperatur dargestellt werden konnte. Das so erhaltene Produkt kann laut Literatur im Vakuum destilliert werden.<sup>[67]</sup> Erste analoge Versuche zur Synthese des Diphosphans ergeben weniger zufriedenstellende Ergebnisse. Die Reaktionszeiten sind deutlich länger (7 d) und das Produkt lässt sich nicht wie beschrieben destillieren. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur, wie in der Literatur<sup>[67]</sup> angegeben führt zu Nebenreaktionen und Bildung verschiedener phosphorhaltiger Spezies. Unter anderem entstehen das 1,3-Di-*tert*-butyl-*cis*-2,4-di-*tert*-butyldiphosphazan<sup>[121, 122]</sup> und 1,3-Di-*tert*-butyl-*cis*-2,4-dichlordiphosphazan<sup>[44, 123]</sup>. Entsprechende Austauschreaktionen sind bei den Diazaphosphasiletidinen bekannt, besonders bei thermischer Belastung tritt ein solches Reaktionsverhalten auf (siehe Gleichung 1). Daher liegt es nahe, weitere Untersuchungen zur Synthese des Diphosphans zu unternehmen und die Festkörperstruktur der Titelverbindung zu bestimmen.



**Gleichung 1:** Austauschreaktion bei Diazaphosphasiletidinen. Bildung von Diphosphazanen und Disilazanen.<sup>[44]</sup>

Das 1,3,1',3'-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4',4'-tetramethyl-[2.2']-di-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidinyll (1) lässt sich durch Reduktion von **I** (siehe Kap. 4.4) mittels frisch hergestelltem Magnesiumamalgam in sehr hoher Reinheit und in deutlich reduzierter Reaktionszeit synthetisch zugänglich machen. Dabei ist zu beachten, dass die Magnesiumspäne frei von Magnesiumoxid oder anderen Verunreinigungen sind (siehe Kap.5.4.1). Die Reaktivitätssteigerung durch Zugabe von Quecksilber zum Magnesium findet ebenso Anwendung bei der Reduktion von Chlor-substituierten Cyclophosphazanen zu Diradikaloiden.<sup>[124]</sup> Die Wahl des Lösungsmittels ist hier sehr entscheidend. Untersuchungen<sup>[68]</sup> zeigen, dass die Reaktion in polaren Lösungsmitteln schneller verläuft als in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Pentan oder *n*-Hexan. Auch die Reaktion in Diethylether verläuft eher langsam. Das bei der Reaktion gebildete Magnesiumchlorid (siehe Gleichung 2) fällt aufgrund der niedrigen Löslichkeit in unpolaren Lösungsmittels aus<sup>[125]</sup>, lagert sich an den Oberflächen der Magnesiumspäne an und verkleinert somit die Reaktionsoberfläche, was zur Erhöhung der Reaktionszeit führt. In THF bleibt das Erdalkalihalogenuid in Lösung.

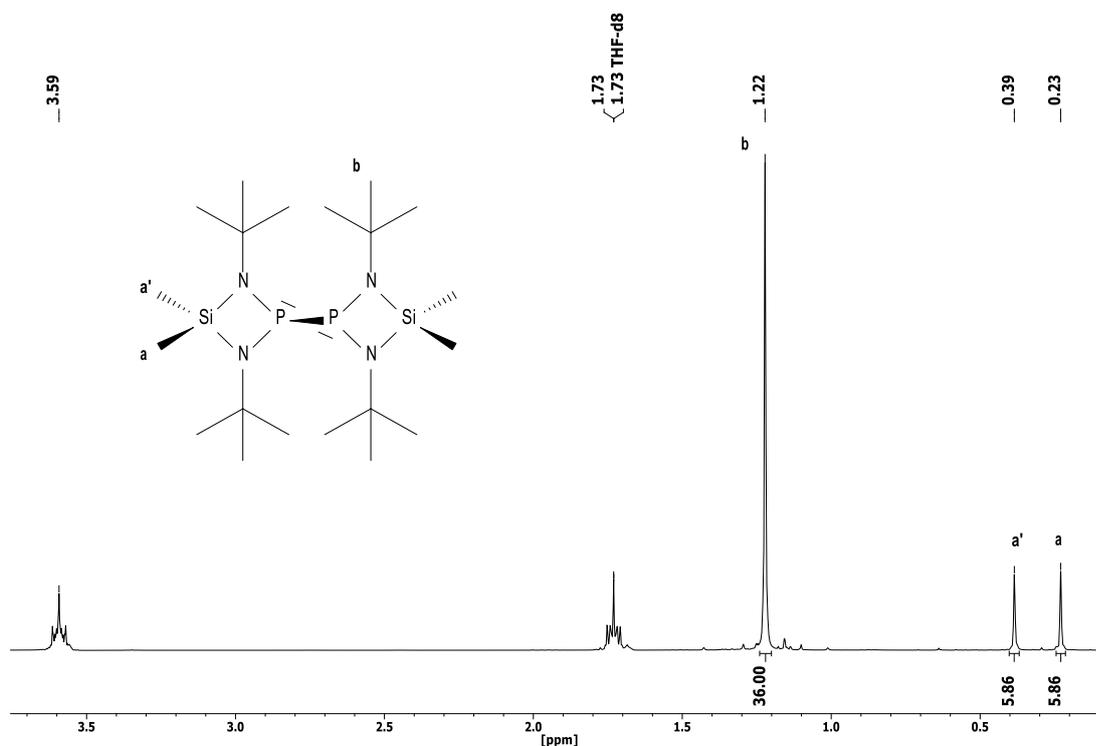
Im ersten Schritt werden die Magnesiumspäne mit einem Tropfen Quecksilber bei Raumtemperatur gerührt bis sich im Reaktionsgefäß ein Amalgamspiegel bildet. Anschließend wird das in THF gelöste **I** zum Mg/Hg-Gemisch zugefügt. Die zuvor farblose Lösung wird dabei sofort grünlich und allmählich schlägt die Farbe ins hell orangefarbene um. Das Lösungsmittel wird nach einer Reaktionszeit von drei Tagen *in vacuo* entfernt und der Rückstand mit Toluol aufgeschlämmt. Die Zielverbindung wird nach der Filtration und Trocknen als rotes viskoses Öl erhalten, welches innerhalb von Tagen erstarrt. Die Titelverbindung kristallisiert an der Glasinnenwandung des Gefäßes als gelbe Plättchen aus, die sich gut für die Einkristallröntgenstrukturanalyse eignen.



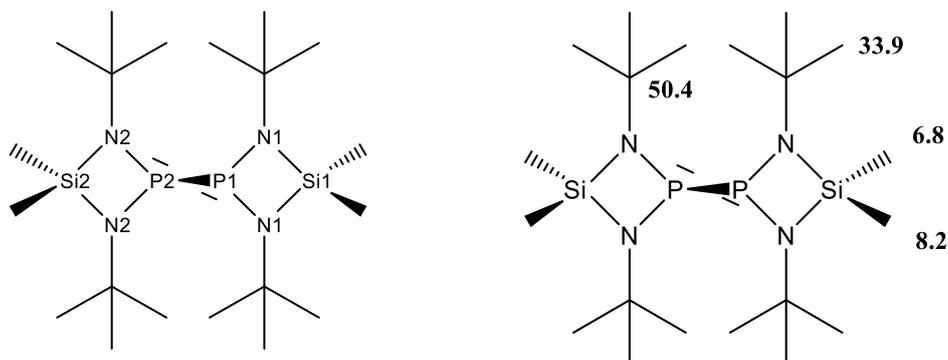
**Gleichung 2:** Syntheseroute zu **1**.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abbildung 2) belegt die erfolgreiche Synthese und die hohe Reinheit von **1**. Die chemisch und magnetisch nicht äquivalenten Protonen der Methylgruppen am Silicium (a) und (a') werden zwei als scharfe Singulett detektiert. Die beiden Phosphoratome sind jeweils *pseudo*-tetraedrisch umgeben. Deshalb befindet sich eine der Methylgruppen am

Silicium auf der gleichen Seite des Si1N1<sub>2</sub>P1-Heterocyclus wie das Phosphoratom P2 vom gegenüberliegenden Si2N2<sub>2</sub>P2-Ring und ist im Vergleich zu den Protonen der anderen Methylgruppe am gleichen Siliciumatom zu niedrigeren Frequenzen verschoben (0.23 ppm) (Abbildung 3). Diese Orientierung des Signals rührt daher, dass die *tert*-Butylgruppen am Stickstoffatom N1 dem Phosphoratom P2 ausweichen und leicht unterhalb der Vierringebene (Si1N1<sub>2</sub>P1) liegen. Aus dem Grund befinden sich die einsamen Elektronenpaare dieser Stickstoffatome auf der gleichen Vierringseite wie das Phosphoratom P2. Deren Elektronenwolke hat eine abschirmende Wirkung auf alle NMR-aktiven Kerne auf dieser Seite des Cyclus. Das Signal der Protonen der anderen Methylgruppe wird bei 0.39 ppm detektiert. Das Isotop <sup>29</sup>Si ist NMR-aktiv und sein Kernspin kann mit dem des <sup>1</sup>H-Kern koppeln. Aufgrund der natürlichen Häufigkeit des <sup>29</sup>Si-Isotops von 4.67 %<sup>[126]</sup> tritt das Dublett als schwaches Signal auf. In Folge dessen erscheinen beide oben genannten Singulets mit einem <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si-Satellitendublett<sup>[127]</sup> (<sup>2</sup>J<sub>Si,H</sub> = 6.6 Hz). Die Protonen des *tert*-Butylrestes (b) geben ein scharfes Singulett bei 1.22 ppm mit einer Halbwertsbreite von Δv<sub>1/2</sub> = 1.5 Hz. Das entsprechende <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-Satellitendublett (<sup>1</sup>J<sub>H,C</sub> = 124.9 Hz) lässt sich ebenfalls im Spektrum detektieren (relative Häufigkeit des <sup>13</sup>C-isotops: 1.10 %)<sup>[126]</sup>. Die gefundenen Integrale stimmen gut mit dem erwarteten Intensitätsverhältnis von 6:6:36 (a:a':b) überein.

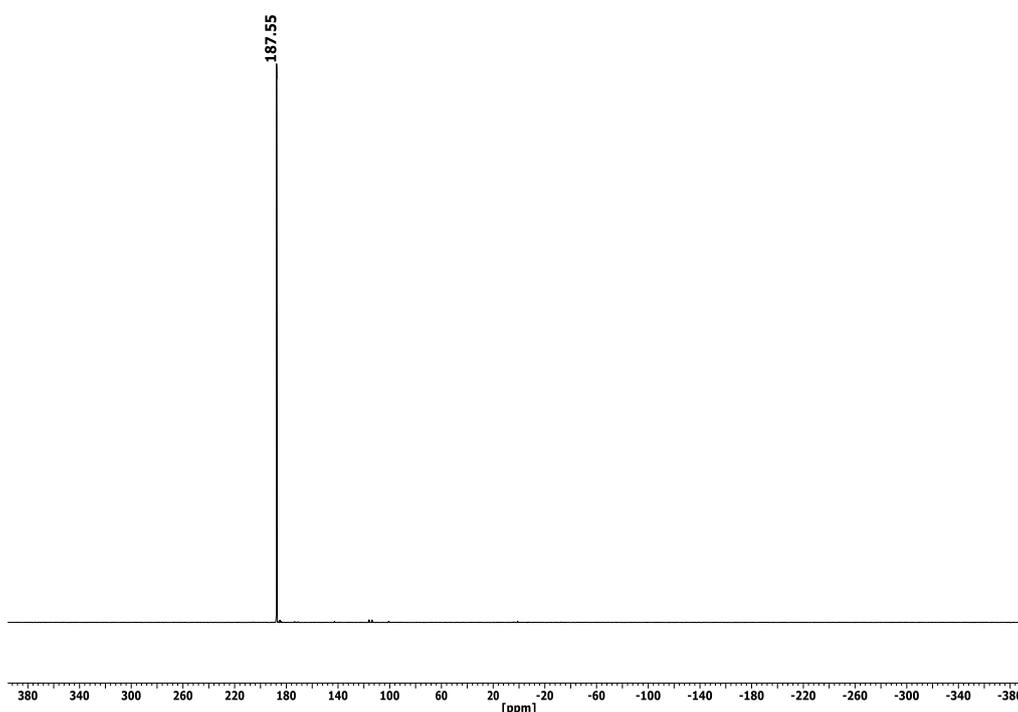


**Abbildung 2:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1** in THF-d<sub>8</sub> bei 25 °C. Angaben in ppm.



**Abbildung 3:** Links: 1,3,1',3'-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4',4'-tetramethyl-[2.2]-di-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidinyl (**1**). Mit Zuordnung der Heteroatome. Rechts: Zuordnung der Signale im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **1** in Toluol-d<sub>8</sub> bei 25 °C. Angaben in ppm.

Das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum belegt die obigen Befunde. Die tertiären Kohlenstoffatome des *tert*-Butylrestes werden bei 50.4 ppm ( $^2J_{P,C} = 4.9$  Hz), die terminalen Kohlenstoffatome bei 33.9 ppm ( $^3J_{P,C} = 4.3$  Hz) anstelle von Dubletts als *pseudo*-Tripletts detektiert (Abbildung 3 rechts). Die *tert*-Butylreste des einen Vierrings scheinen aufgrund der unterschiedlichen Anordnung zueinander nicht mehr chemisch und magnetisch äquivalent zu sein. Mit dem obigen Erklärungsansatz lassen sich auch die Kohlenstoffatome der Methylgruppen am Silicium zuordnen. Das Kohlenstoffatom auf der gleichen Ringseite wie die einsamen Elektronenpaare der Stickstoffatome wird dem Singulett bei 6.8 ppm ( $\Delta v_{1/2} = 3.9$  Hz) zugeordnet. Das Kohlenstoffatom der anderen Methylgruppe erzeugt ein Singulett bei 8.2 ppm ( $\Delta v_{1/2} = 4.3$  Hz).

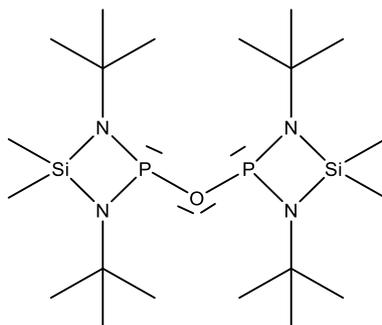


**Abbildung 4:** <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **1** in THF-d<sub>8</sub> bei 25 °C. Angaben in ppm.

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 4) wird das Signal von **1** bei 187.6 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 4.3$  Hz) als intensives Singulett detektiert. Der Silicium-Kern koppelt mit den Protonen der beiden anliegenden Methylgruppen und erzeugt im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum ein Septett ( $^2J_{\text{Si,H}} = 6.7$  Hz) bei 10.5 ppm. Im Spektrum sind im Bereich von 200 bis -200 ppm keine Signale zu detektieren, die auf weitere Produkte hindeuten. In Tabelle 9 werden unter anderem die chemischen Verschiebungen ausgewählter Diphosphane im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zusammengefasst, Tabelle 3 und 4 dienen ebenfalls zum Vergleich (Kap. 1.3).

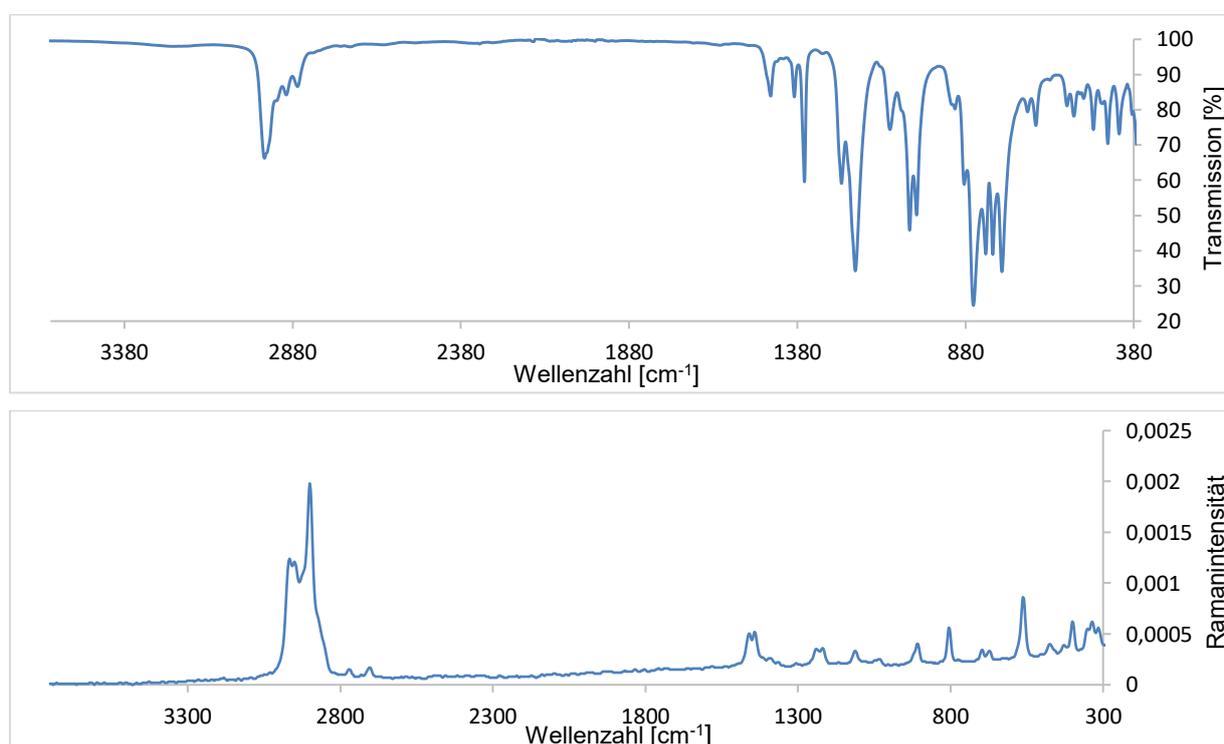
Die Titelverbindung weist zudem eine sehr bemerkenswerte Eigenschaft auf. Bei einem Versuch die Verbindung in  $\text{CDCl}_3$  zu lösen findet eine komplette Entfärbung mit einer exothermen Reaktion statt<sup>[68]</sup>. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz) der Reaktionslösung werden zwei intensive Signale bei 212.3 ppm als Singulett und bei 137.1 ppm als ein breites Singulett ( $\Delta\nu_{1/2} = 9.5$  Hz) detektiert. Dem ersteren Signal ist das Chlorphosphan  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{PCl}$  (**I**) zuzuordnen. Die Unbekannte Verbindung wurde in Zusammenarbeit mit H. Gün<sup>[22]</sup> aufgeklärt. Es handelt sich um das  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{PCDCl}_2$ . Obwohl literaturbekannte Tetrakis(amino)diphosphane<sup>[96, 104, 128, 129]</sup> in  $\text{CDCl}_3$  keine Zersetzung zeigen, muss bei den Diazaphosphasiletidinylen aufgrund einer offensichtlich besonders labilen P–P-Bindung auf eine Verwendung halogener Kohlenwasserstoffe verzichtet werden.

Die massenspektroskopischen Untersuchungen ergeben, dass die durch homolytische Spaltung der P–P-Bindung erhaltenen Fragmente den Basispeak bei  $m/z = 231.1$  bilden. Der Molpeak bei 462.3  $m/z$  wird mit einer rel. Intensität von 3.8 % erhalten und belegt erneut die erfolgreiche Synthese von **1**. Aufgrund der hohen Oxidationsempfindlichkeit der Verbindung kann ein Peak bei 478.3  $m/z$  mit einer rel. Intensität von 4.2 % detektiert werden, der dem Bis(phosphanyl)oxid (Abbildung 5) zugeordnet werden kann. Das gleiche Reaktionsverhalten kann beim analogen Diarsan  $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{As}\}_2$  beobachtet werden. Das Diarsan reagiert ebenfalls mit Sauerstoff zum entsprechenden Bis(arsanyl)oxid  $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{As}\}_2\text{O}$ <sup>[100]</sup>.



**Abbildung 5:** Bis(phosphanyl)oxid, 478.3  $m/z$ .

Das IR-Spektrum (Abbildung 6) zeigt im Bereich von  $2965\text{ cm}^{-1}$  bis  $2870\text{ cm}^{-1}$  die Banden der CH-Streckschwingungen der Methyl-Gruppen.<sup>[130]</sup> Die Deformationsschwingungen der entsprechenden Methylgruppe erzeugen Banden im Bereich von  $1458\text{ cm}^{-1}$  bis  $1390\text{ cm}^{-1}$ . Im Bereich von  $1253\text{ cm}^{-1}$  bis  $1242\text{ cm}^{-1}$  werden die Banden für die CC-Streckschwingungen der *tert*-Butyl-Gruppen, bei  $1207\text{ cm}^{-1}$  die Bande der PN-Streckschwingung, bei  $1155\text{ cm}^{-1}$  bis  $1044\text{ cm}^{-1}$  die Banden von NC- und SiC-Streckschwingungen und bei  $858\text{ cm}^{-1}$  eine Bande der SiCH<sub>3</sub>-Pendelschwingung detektiert.<sup>[131]</sup> Die Informationen aus dem Ramanspektrum (Abbildung 6 unten) deckt sich mit den oben diskutierten Ergebnissen. Im Bereich von  $2950\text{ cm}^{-1}$  bis  $2761\text{ cm}^{-1}$  finden sich die Linien der CH-Streckschwingungen der Methylgruppen. Die Linien der CH<sub>3</sub>-Deformationsschwingungen können im Bereich von  $1446\text{ cm}^{-1}$  bis  $1438\text{ cm}^{-1}$  detektiert werden. Die PN-, NC-, SC-, und SiN-Streckschwingungen erzeugen Linien bei  $1214\text{ cm}^{-1}$ ,  $1106\text{ cm}^{-1}$ ,  $1025\text{ cm}^{-1}$  und  $902\text{ cm}^{-1}$ .

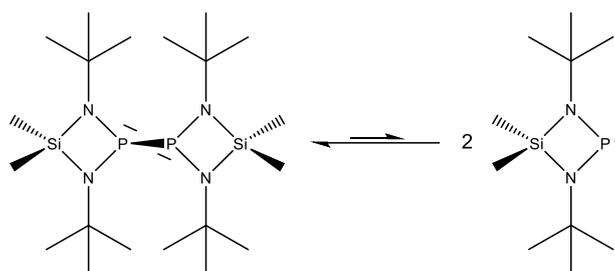


**Abbildung 6:** Oben: IR-Spektrum von **1**. Unten: Raman-Spektrum von **1**.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind ebenfalls sehr zufriedenstellend. Die experimentell bestimmten Werte (N: 12.13 %, C: 51.99 %, H: 10.11 %) stimmen gut mit den theoretischen Werten überein (N: 12.11 %, C: 51.92 %, H: 10.46 %).

Im UV/Vis-Spektrum von **1** in Lösung sind zwei Maxima zu erkennen. Das Experiment mit der Toluol-Lösung ergibt Lagen bei 367.5 nm und 441.5 nm und die THF-Lösung erzeugt Absorptionsmaxima bei 366.5 nm und 441.0 nm.

Die rötliche Farbe der Substanz in flüssiger Form, die gelbe Farbe der Kristalle und das Phänomen der Zunahme der Farbe in Intensität von leicht gelb bis hin zum intensiven Gelbton der Kristalle bei der Thermolyse (Schmelzpunktanalyse) deuten auf die Anwesenheit von Radikalen hin. Wird nun die Literatur bekannter Tetrakis(amino)diphosphane in die Betrachtung mit einbezogen, wird ersichtlich, dass das temperaturabhängige Phänomen bereits bekannt ist und im Grunde eine Gleichgewichtsverschiebung von Dimer zum Monomer beschreibt (Gleichung 3). Teilweise sind die Diphosphane bei Raumtemperatur ESR-inaktiv und farblos bis blass gelb.<sup>[104, 115, 132, 133]</sup>



**Gleichung 3:** Homolytischer P–P-Bindungsbruch von **1** zum Phosphanylradikal.

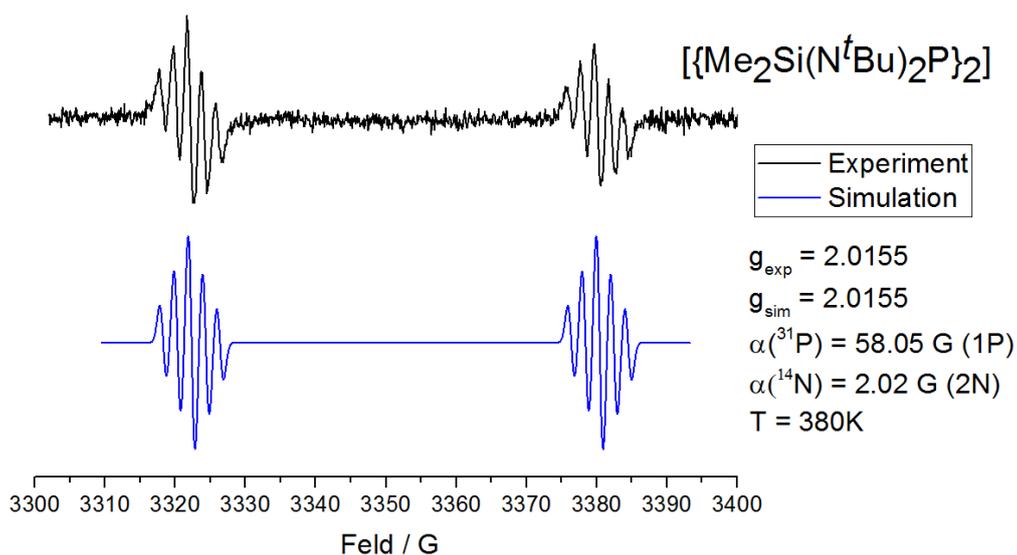
Die Anzahl der Linien  $N$  folgt dabei bei  $n$  äquivalenten Kernen des Kernspins  $I$  der Gleichung 1a. Bei zwei nicht äquivalenten Kernen mit unterschiedlichen Kernspins  $I_x$  und  $I_y$  gilt Gleichung 1b.

$$N = 2nI + 1 \quad (\text{Gl. 1a})$$

$$N = (2n_x I_x + 1) (2n_y I_y + 1) \quad (\text{Gl. 1b})$$

Abbildung 7 zeigt das simulierte und das experimentell bestimmte ESR-Spektrum bei 380 K. **1** zeigt als Kopplungsmuster erwartungsgemäß ein Dublett von Quintetts mit einer  $a(^{31}\text{P})$  Dublett-Aufspaltung (58.05 G) und einer  $a(^{14}\text{N})$  Quintettaufspaltung (2.02 G), welches durch Kopplung zu einem  $^{31}\text{P}$ -Kern und zwei chemisch äquivalenten  $^{14}\text{N}$ -Kernen zustande kommt. Somit liegen die Hyperfeinkopplungen zum Phosphoratom erwartungsgemäß deutlich unter dem Bereich von acyclischen Phosphanyl-  $a(^{31}\text{P})$  63-108 G<sup>[112]</sup> und den Diphosphanylradikalen  $a(^{31}\text{P})$  99-390 G<sup>[134]</sup>. Dies ist damit zu begründen, dass bei **1** beträchtlich weniger  $e^-$ -Spindichte am Phosphorkern lokalisiert ist und die Phosphorzentrierung des freien Elektrons als Folge einer NPN( $\rho\pi$ - $\rho\pi$ )-Hyperkonjugation im NPN-Gerüst abnimmt und somit geringere Gausswerte als acyclische Phosphanylradikale erzeugt. Ferner kann festgestellt werden, dass die Hyperfeinkopplung von **1** mit  $a(^{31}\text{P})$  58.05 G um ca. 17 G größer ist als die der C–C-

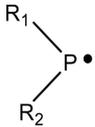
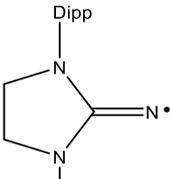
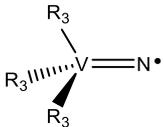
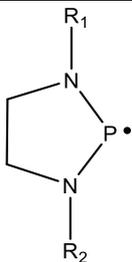
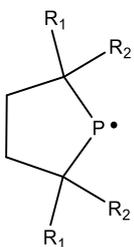
ungesättigten *N*-heterocyclischen Phosphanylradikale ( $a(^{31}\text{P})$  41-42 G)<sup>[115]</sup> und um ca. 2 G kleiner als die vorgestellten C–C-gesättigten *N*-heterocyclischen Phosphanylradikale ( $a(^{31}\text{P})$  60.9-63.8 G)<sup>[96, 135]</sup> (Tabelle 5). Dies deutet daraufhin, dass die Delokalisierung der  $e^-$ -Spindichte über das NPN-Gerüst in dem SiN<sub>2</sub>P-Vierring sichtlich schwächer ausfällt als in dem C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>P-Fünfring des Diazaphosphospholens, aber vergleichbar ähnlich wie bei den Diazaphospholidinen. Der Wert für die Hyperfeinkopplung  $a(^{14}\text{N})$  zu den Stickstoffatomen liegt mit 2.02 G in einem unüblich niedrigen Bereich vergleichbarer Aminophosphanylradikale (siehe Tabelle 5) und deutet wiederum auf eine sehr schwache Delokalisierung des Elektronenspins im Heterocyclus hin. Dies deckt sich mit dem obigen Ergebnis.

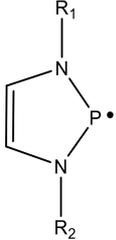
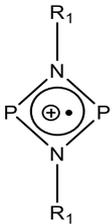
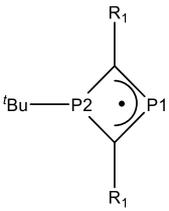
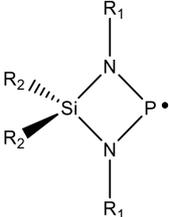


**Abbildung 7:** ESR-Spektrum von **1** in Toluol bei 107 °C.

Der  $g$ -Faktor ist spezifisch für das untersuchte Radikal und kann als „Fingerabdruck“ des Systems angesehen werden. Ungepaarte Elektronen, welche auf Kohlenstoffatomen lokalisiert sind, besitzen einen  $g$ -Faktor nahe dem des freien Elektrons (2.0023). Das Allylradikal besitzt einen  $g$ -Faktor von 2.0026 und ein Peroxylradikal kann Werte von 2.014 bis 2.019 einnehmen. Allgemein gesprochen steigt dieser Wert, wenn das ungepaarte Elektron an einem Heteroatom lokalisiert ist.<sup>[136, 137]</sup> Der  $g$ -Faktor des freien Elektrons der Titelverbindung beträgt 2.0155 und liegt im Vergleich mit den ausgewählten Phosphanylradikalen deutlich im oberen Bereich (Tabelle 5).

**Tabelle 5:** Ausgewählte Phosphanylradikale mit ESR-Parametern.

| Struktur   | Verbindung  | <i>g</i> | <i>a</i> ( <sup>31</sup> P) [G]  | <i>a</i> ( <sup>14</sup> N) [G] |
|--|---|----------|----------------------------------|---------------------------------|
|   | $R_1 = R_2 = \text{N}(\text{iPr})_2$ [104]                            | 2.0055   | 75.5                             | 3.8                             |
|  | $R_1 = R_2 = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ [104, 113]                    | 2.0047   | 76.2                             | 5.6                             |
|  | $R_1 = \text{TMP}, R_2 = \text{N}(\text{iPr})_2$ [104]                | 2.0047   | 84.7                             | 5.7                             |
|  | $R_1 = \text{TMP}, R_2 = \text{NEt}_2$ [104]                          | 2.0045   | 83.5                             | 5.8                             |
|  | $R_1 = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2, R_2 = \text{N}(\text{iPr})_2$ [111] | 2.0046   | 75.9                             | 5.45                            |
|  | $R_1 = R_2 = \text{OMes}^*$ [138-140]                                 | 1.999    | 82                               | ---                             |
|  | $R_1 = R_2 = \text{Ph}$ [141, 142]                                    | 2.0036   | 12                               | ---                             |
|  | $R_1 = \text{O}^t\text{Bu}, R_2 = \text{Mes}^*$ [140]                 | 2.005    | 100                              | ---                             |
|  | $R_1 = R_2 = \text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ [113]                         | 2.009    | 96.3                             | ---                             |
|  | $R_1 = R_2 = {}^t\text{Bu}$ [143]                                     | 2.0085   | 108                              | ---                             |
| <br>$R_1 = R_2 =$ [144]  | 2.005   | 78       | ---                              |                                 |
| <br>$R_1 = R_2 =$<br>$R_3 = \text{N}(\text{CH}_2{}^t\text{Bu})(3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ [138, 139] | 1.984   | 42.5     | 23.8 <i>a</i> ( <sup>51</sup> V) |                                 |
|   | $R_1 = R_2 = \text{Dipp}$ [135]                                       | 2.0031   | 60.9                             | 3.7                             |
|  | $R_1 = R_2 = 2\text{-}^t\text{Bu-phenyl}$ [96]                        | 2.014    | 63.8                             | 4.3                             |
|   | $R_1 = R_2 = (\text{SiMe}_3)_2$ [145]                                 | 2.0086   | 90.7                             | ---                             |

|  |   |         |  |                           |
|--|---|---------|--|---------------------------|
|   | $R_1 = R_2 = \text{Dipp}^{[115]}$                     | 2.0248  | 42   | 5.4                       |
|  | $R_1 = R_2 = \text{Mes}^{[115]}$                      | 2.01775 | 40   | 5.2                       |
|  | $R_1 = R_2 = \text{tBu}^{[115]}$                      | 2.00088 | 41   | 5.8                       |
|   | $R_1 = R_2 = \text{Ter}^{[146, 147]}$                 | 2.003   | 55   | 1.7                       |
|   | $R_1 = R_2 = \text{Mes}^*^{[134]}$                    | 2.0025  | 20.4 a( $^{31}\text{P}1$ )<br>10.2 a( $^{31}\text{P}2$ ) | 30.2 a( $^{13}\text{C}$ ) |
|  | $R_1 = \text{tBu}, R_2 = \text{Me}^{[diese\ Arbeit]}$ | 2.0155  | 58.05  | 2.02                      |
|  | $R_1 = \text{tBu}, R_2 = \text{Ph}^{[diese\ Arbeit]}$ | 2.0150  | 59.00  | 2.00                      |

Der Strukturbestimmung von **1** werden die Daten eines bei  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  an einem STOE IPDS II Diffraktometer durchgeführten Röntgenbeugungsexperiments zugrunde gelegt. Die primäre Lösung der Struktur erfolgt mittels Direkter Methoden. Die Wasserstoffatome werden auf die berechneten Positionen generiert und bei der Endverfeinerung zusammen mit den entsprechenden Kohlenstoffatomen nach dem Reiter-Modell behandelt. Somit sind die C–H-Bindungen, H–C–H- und C–C–H-Bindungswinkel idealisiert. Den Wasserstoffatomen werden folgende  $U_{\text{iso}}$ -Werte zugewiesen:  $1.5 U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{Methyl}})$ . Einige Daten zur Strukturbestimmung von **1** können aus Tabelle 6 entnommen werden.

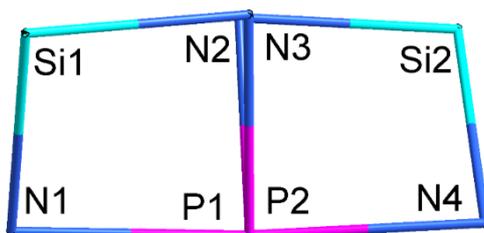
**Tabelle 6:** Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von **1**.

| <b>Verbindung</b>  | <b>1</b>  |
|--|---|
| Empirische Formel  | C <sub>20</sub> H <sub>48</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>                         |
| Molare Masse   | 462.74 g/mol  |
| Kristallform, -farbe   | Plättchen (0.30 x 0.25 x 0.02 mm), gelb   |
| Kristallsystem   | monoklin  |
| Raumgruppe   | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>  |
| Gitterkonstanten   | <i>a</i> = 10.187(3) Å<br><i>b</i> = 20.1465(6) Å<br><i>c</i> = 14.0395(4) Å<br>$\beta$ = 100.935(2)° |
| Volumen der Elementarzelle                                       | 2829.2(8) Å <sup>3</sup>  |
| Zahl der Formeleinheiten   | 4   |
| Berechnete Dichte  | 1.086 g/cm <sup>3</sup>   |
| Messtemperatur   | 173 K   |
| Messgerät  | Stoe IPDS II  |
| Strahlung und Wellenlänge  | Mo-K $\alpha$ , $\lambda$ = 0.71073 Å   |
| Absorptionskoeffizient   | 0.31 mm <sup>-1</sup>   |
| F(000)   | 1016  |
| Messbereich  | 2.0° ≤ $\theta$ ≤ 29.6°   |
| Indexgrenzen   | -12 ≤ <i>h</i> ≤ 11<br>-23 ≤ <i>k</i> ≤ 23<br>-16 ≤ <i>l</i> ≤ 16                                     |
| Gemessene Reflexe  | 21018   |
| Unabhängige Reflexe  | 4975 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.104]   |
| Beobachtete Reflexe [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]        | 4329  |
| Verfeinerungsmethode   | Kleinste Fehlerquadrate   |
| Reflexe/Parameter/Restraints                                     | 4975 / 269 / 0  |
| Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )] | <i>R</i> 1 = 0.053, <i>wR</i> 2 = 0.124 <sup>1)</sup>   |
| <i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)                                | <i>R</i> 1 = 0.064, <i>wR</i> 2 = 0.130   |
| Wichtungsschema  | <i>a</i> = 0.0376, <i>b</i> = 1.4541  |
| GOOF   | 1.233   |
| Restelektronendichte   | 0.41/-0.18 eÅ <sup>-3</sup>   |
| Vollständigkeit  | 99.9 %  |

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

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP] \text{ mit } P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2]/3; \text{ GOOF} = S = ([w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n - p))^{1/2}$$

**1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur besteht aus einem ganzen Molekül und ist durch die  $\text{SiN}_2\text{P}$ -Vierringe als charakteristisches Element gekennzeichnet. Die beiden durch homolytische Trennung der P–P-Bindung erhaltenen Molekülhälften können annähernd über eine  $C_2$ -Achse senkrecht zur P–P-Bindung ineinander überführt werden. Die Projektion entlang der P1–P2-Bindung (Abbildung 8) und die Torsionswinkel von  $357.38(2)^\circ$  (N2–P1–P2–N3) und  $176.07(2)^\circ$  (N1–P1–P2–N4) geben Aufschluss über die Konformation des Moleküls. Die Konformation entspricht demnach einer *pseudo*-ekliptischen Konformation (anticlinal), die auch beim 1,2-Bis(diisopropylamino)-1,2-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-diphosphan  $\{\text{N}(\text{iPr})_2(\text{TMP})\text{P}\}_2$ <sup>[104]</sup> vorliegt (Torsionswinkel:  $1.2(3)^\circ$ ). Die Amino-Substituenten im 1,2-Bis(diethylamino)-1,2-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-diphosphan  $\{\text{NEt}_2(\text{TMP})\text{P}\}_2$  hingegen liegen *trans* zu einander und bilden somit eine gestaffelte Konformation (anti).<sup>[104]</sup> Die *anti*-Konformation ist bei den meisten Diphosphanen bevorzugt, da nicht die Substituenten an den Phosphoratomen sondern die einsamen Elektronenpaare die Konformation bestimmt. Bei Diphosphanen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten geben die Reste die Konformation vor.<sup>[105]</sup>



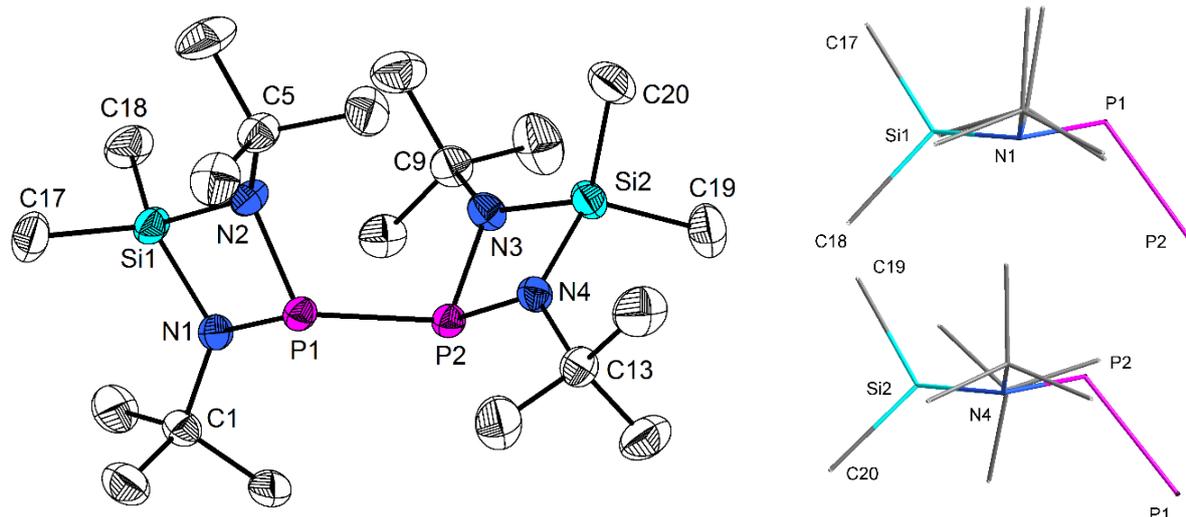
**Abbildung 8:** Projektion entlang der P1–P2-Bindung. Der Si1N1N2P1-Vierring befindet sich im Vordergrund. Kohlenstoff- und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weglassen.

Auffällig ist der große P–P-Abstand von  $2.3104(9) \text{ \AA}$  in der Titelverbindung, der länger als die P–P-Standard-einfachbindung ( $2.19 \text{ \AA}$ ), die entsprechende Bindung im weißen Phosphor ( $2.21 \text{ \AA}$ )<sup>[148]</sup> ist und die Summe der Kovalenzradien ( $2.20 \text{ \AA}$ )<sup>[149]</sup> übersteigt. Der P–P-Abstand ist untypisch für Diphosphanen ( $2.22 \pm 0.08$  <sup>[95]</sup>). Ein weiterer Vergleich mit den acyclischen Diphosphanen (ca.  $2.23 \text{ \AA} - 2.32 \text{ \AA}$ <sup>[95, 105]</sup>;  $\{\text{N}(\text{iPr})_2^t\text{BuP}\}_2$ :  $2.314(3) \text{ \AA}$ <sup>[105]</sup>;  $\{\text{N}(\text{iPr})_2(\text{TMP})\text{P}\}_2$ :  $2.357(2) \text{ \AA}$ <sup>[104]</sup>) und den *N,N'*-*tert*-Butyl-substituierten Phospholenen und Phospholidinen zeigt, dass **1** beinahe die längste P–P-Bindung aufweist ( $\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{P}\}_2$  (D):  $2.240(1) \text{ \AA}$ <sup>[96]</sup>,  $\{\text{C}_2\text{H}_2(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{P}\}_2$  (E):  $2.2439(8) \text{ \AA}$ <sup>[115]</sup>) (Weitere Vergleiche sind in Tabelle 9 zusammengefasst). Abbildung 9 (rechts) verdeutlicht die Lage der *tert*-Butyl-Gruppen an den

Stickstoffatomen. Die sterischen Alkylgruppen stehen *trans* zum Phosphoratom des gegenüberliegenden Vierrings und zeigen in die entgegengesetzte Richtung. Aus dem Grund weichen die Stickstoffatome mit Bindungswinkelsummen von 351.0(2)° (N1), 350.2(2)° (N2) und 349.3(2)° (N4) etwas von 360° ab, sodass eine sichtbare Abweichung von einer trigonal planaren Koordination vorliegt. Die Innenwinkelsumme von 358.3(2)° bei N3 weist dagegen auf eine trigonal planare Koordinationsfigur des Stickstoffatoms hin (Abbildung 9 rechts). Das Silicium- und das Phosphoratom sind den Regeln des VSEPR-Modells<sup>[150, 151]</sup> entsprechend verzerrt tetraedisch und unter Berücksichtigung des einsamen Elektronenpaares am Phosphoratom *pseudo*-tetraedisch umgeben. Das Phosphor- und das Siliciumatom tragen die Hauptlast der Ringspannung (N1–Si1–N2 84.60(10)°, N3–Si2–N4 83.86(10)° und N1–P1–N2 84.04(2)°, N3–P2–N4 83.94(10)°). Die Si–N-Bindungslängen (Si1–N1 1.737(2) Å, Si1–N2 1.735(2) Å, Si2–N3 1.732(2) Å, Si2–N4 1.746(2) Å) überschreiten leicht die tabellierten Werte für eine Si–N-Einfachbindung von 1.724(3) Å<sup>[120]</sup> (Tabelle 7), sind jedoch kürzer als die Summe der Kovalenzradien (1.80 Å)<sup>[149]</sup>, stimmen aber gut mit Bindungslängen in ähnlichen Cyclosilazanverbindungen <sup>[1, 14, 42, 43, 47, 59, 152-159]</sup> überein. Die P–N-Bindungslängen (P1–N1 1.752(2) Å, P1–N2 1.739(2) Å, P2–N3 1.730(2) Å, P2–N4 1.746(2) Å) sind deutlich länger als eine typische P–N-Einfachbindung (1.704(9) Å)<sup>[120]</sup> und kürzer als die Summe der Kovalenzradien (1.76 Å)<sup>[149]</sup>, was untypisch für Cyclophosphazane ist, die meist kürzere P–N-Bindungen aufweisen<sup>[21, 22, 43, 160-163]</sup>. Die Si–C-Bindungslängen von 1.773(3) Å (Si1–C17), 1.860(3) Å (Si1–C18), 1.870(3) Å (Si2–C19) und 1.859(3) Å (Si2–C20) sind etwas kürzer als der Wert für eine Si–C-Standard-einfachbindungslänge von 1.883(1) Å<sup>[120]</sup> und deutlich kürzer als die Si–C-Kovalenzradiensumme von 1.94 Å<sup>[149]</sup>. Die C–N-Bindungslängen von **1** mit 1.485(3) Å (N1–C1), 1.477(3) Å (N2–C5), 1.474(3) Å (N3–C9) und 1.476(3) Å (N4–C13) überschreiten leicht den Wert für die C–N-Einfachbindungslänge von 1.442(4) Å<sup>[120]</sup> und stehen im Einklang mit dem Wert der Summe der N–C-Kovalenzradien von 1.47 Å<sup>[149]</sup>. Tabelle 8 fasst ausgewählte Bindungsverhältnisse zusammen und Tabelle 7 gibt die Standard-einfachbindungslängen und die Summe der Kovalenzradien bestimmter Atome wieder.

**Tabelle 7:** Ausgewählte Standard-einfachbindungslängen<sup>[119, 120]</sup> und Kovalenzradiensummen<sup>[149]</sup>.

| Atome | Standard-einfachbindungslänge [Å] | Kovalenzradiensumme [Å] |
|-------|-----------------------------------|-------------------------|
| Si–C  | 1.889(1)                          | 1.94                    |
| C–N   | 1.442(4)                          | 1.47                    |
| P–N   | 1.704(4)                          | 1.76                    |
| Si–N  | 1.724(3)                          | 1.80                    |
| P–Cl  | 2.02                              | 2.09                    |
| P–P   | 2.19                              | 2.20                    |



**Abbildung 9:** Links: Molekülstruktur von **1**. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50%. Die Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Rechts: Betrachtung der jeweiligen Molekülfragmente in Richtung N1-N2 bzw. N4-N3. Die Planarität der SiN<sub>2</sub>P-Vierringe ist durch Substitutionseffekte aufgehoben. Diederwinkel: 164.80(2)° (Si1-N1...N2-P1) (oben) und 163.57(2)° (Si2-N3...N4-P2) (unten).

Die Cambridge Structural Database (CSD, April 2019) liefert im Rahmen einer aktuellen Recherche zu Aminodiphosphanen 46 Treffer. Darunter befinden sich auch  $\lambda^5$ -Diphosphane wie das AZDPHR10<sup>[164]</sup> (P-P-Abstand 2.264(2) Å), wobei die Phosphoratome durch zwei Kryptanden koordiniert sind oder das Tetrakis(amino)dithioxodiphosphan BEFYOA<sup>[165]</sup> (P-P-Abstand 2.244(5) Å). BUKNOJ und BUJNUP (P-P-Abstände 2.217(4) Å, 2.22(1) Å) sind Chromcarbonyl-Komplexe, die von bicyclischen  $\lambda^4$ -Diphosphanen koordiniert werden.<sup>[166]</sup> Bei einer Recherche im CSD zu  $\lambda^3$ -Aminodiphosphanen mit mindestens einem SiN<sub>2</sub>P-Gerüst ergibt die Suche keine Treffer.

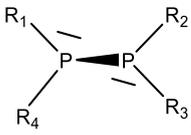
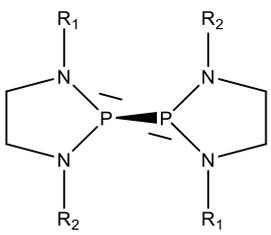
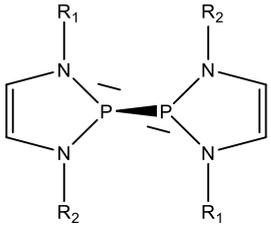
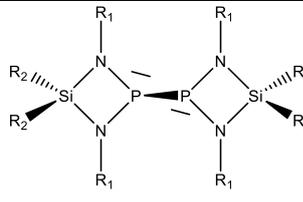
Ferner ist es von Interesse die Festkörperstrukturen von **1** und dem Edukt **I** im Hinblick auf Substitutionseffekte zu untersuchen (Tabelle 10). Die Si-N-, Si-C- und N-C-Bindungen bei **I** sind mit 1.7474(14) Å, 1.855(2) Å und 1.473(2) Å im Vergleich zu den entsprechenden Bindungsabständen in **1** annähernd gleich lang (1.738(2) Å, 1.855(2) Å, 1.478(3) Å). Deutliche Substitutionseffekte weisen unter anderem die P-N-Bindungen mit dem durchschnittlichen Abstand von 1.6815(14) Å (**I**), die stumpferen N1-P-N2-Winkel von 86.32(7)° und C-Si-C-Winkel von 109.89(10)° und der etwas spitzere N1-Si-N2-Winkel von 82.33(6)° (**1**: P-N 1.742(2) Å, N1-P-N2 83.99(10)°, C-Si-C 105.59(15)°, N1-Si-N2 84.23(10)°). Die Winkelsummen der Stickstoffatome mit 359.3(1)° weisen bei **I** eine annähernd perfekte trigonal-planare Koordinationsfigur und der SiN<sub>2</sub>P-Ring des Chlorphosphans bildet mit einem Torsionswinkel von 173.95(10)° einen fast planaren Ring, wobei **1** mit einem Winkel von 164.19(2)° stärker von der Planarität abweicht (vgl. Abbildung 9).

**Tabelle 8:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] in **1**.

| Atome              | Abstände [Å] und Winkel [°] | Atome       | Winkel [°] |
|--------------------|-----------------------------|-------------|------------|
| P1-P2              | 2.3104(9)                   | N2-P1-N1    | 84.04(10)  |
| P1-N1              | 1.752(2)                    | N3-P2-N4    | 83.94(10)  |
| P1-N2              | 1.739(2)                    | N2-P1-P2    | 113.53(8)  |
| P2-N4              | 1.746(2)                    | N1-P1-P2    | 102.57(8)  |
| P2-N3              | 1.730(2)                    | N3-P2-P1    | 114.57(8)  |
| Si1-N1             | 1.737(2)                    | N4-P2-P1    | 104.23(7)  |
| Si1-N2             | 1.735(2)                    | N1-Si1-N2   | 84.60(10)  |
| Si2-N3             | 1.732(2)                    | N3-Si2-N4   | 83.86(10)  |
| Si2-N4             | 1.746(2)                    | C18-Si1-C17 | 105.68(15) |
| Si1-C17            | 1.773(3)                    | C20-Si2-C19 | 105.49(15) |
| Si1-C18            | 1.860(3)                    | C1-N1-Si1   | 130.95(17) |
| Si2-C19            | 1.870(3)                    | C1-N1-P1    | 125.64(16) |
| Si2-C20            | 1.859(3)                    | Si1-N1-P1   | 94.36(11)  |
| N1-C1              | 1.485(3)                    | Si1-N2-P1   | 94.78(11)  |
| N2-C5              | 1.477(3)                    | C5-N2-Si1   | 132.46(17) |
| N3-C9              | 1.474(3)                    | C5-N2-P1    | 122.91(17) |
| N4-C13             | 1.476(3)                    | C9-N3-P2    | 126.84(18) |
|                    |                             | C9-N3-Si2   | 136.10(18) |
| Si1...P1*          | 2.558(4)                    | Si2-N3-P2   | 95.33(11)  |
| Si2...P2*          | 2.559(4)                    | Si2-N4-P2   | 94.27(10)  |
| N1...N2*           | 2.337(3)                    | C13-N4-P2   | 124.86(17) |
| N3...N4*           | 2.324(3)                    | C13-N4-Si2  | 130.15(17) |
| Si1...P1-P2*       | 121.99(10)                  |             |            |
| Si2...P2-P1*       | 124.99(10)                  |             |            |
| N2-P1-P2-N3        | 357.38(2)°                  |             |            |
| N1-P1-P2-N4        | 176.07(2)°                  |             |            |
| Si1...P1-P2...Si2* | 92.76(10)                   |             |            |
| Si1-N1...N2-P1*    | 164.80(2)                   |             |            |
| Si2-N3...N4-P2*    | 163.57(2)                   |             |            |

\* X...Y nicht bindend

**Tabelle 9:** P–P-Bindungslängen [Å] und  $\delta$   $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten [ppm] ausgewählter Diphosphane.

| Struktur  | Verbindung  | $\delta$ $^{31}\text{P}$ -NMR [ppm] | P–P-Abstand [Å]                 |
|---|---|-------------------------------------|---------------------------------|
|    | $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{Si}(\text{Me})_3$  | -216.6 <sup>[167]</sup>             | ---                             |
|   | $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{CH}(\text{Si}(\text{Me})_3)_2$                           | ---                                 | 2.3103(7) <sup>[108]</sup>      |
|   | $R_1 = R_3 = \text{Si}(\text{Me})_3$ , $R_2 = R_4 = \text{Ph}$                          | -108.1 <sup>[167]</sup>             | ---                             |
|   | $R_1 = R_2 = \textit{t}\text{Bu}$ , $R_3 = R_4 = \text{Ph}$                             | -3 <sup>[167]</sup>                 | 2.237(1) <sup>[105]</sup>       |
|   | $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \textit{t}\text{Bu}$   | 39.6 <sup>[105]</sup>               | 2.234(1)                        |
|   | $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{N}(\text{iPr})_2$  | 83.0 <sup>[93]</sup>                | 2.2988(8) <sup>[105, 168]</sup> |
|   | $R_1 = R_2 = \text{N}(\text{iPr})_2$ , $R_3 = R_4 = \textit{t}\text{Bu}$                | 88.8 <sup>[105]</sup>               | 2.314(3)                        |
|   | $R_1 = R_4 = \text{N}(\text{Si}(\text{Me})_3)_2$ , $R_2 = R_3 = \text{N}(\text{iPr})_2$ | 93.7, 98.4 <sup>[169]</sup>         | 2.291(4)                        |
|   | $R_1 = R_2 = \text{N}(\text{iPr})_2$ , $R_3 = R_4 = \text{TMP}$                         | 106.4 <sup>[104]</sup>              | 2.357(2)                        |
|   | $R_1 = R_2 = \text{NEt}_2$ , $R_3 = R_4 = \text{TMP}$                                   | 99.2 <sup>[104]</sup>               | 2.2914(10)                      |
|   | $R_1 = R_2 = 2\text{-}\textit{t}\text{Bu}$ phenyl                                       | 145.2 <sup>[96]</sup>               | 2.270(2)                        |
|   | $R_1 = R_2 = \textit{t}\text{Bu}$   | 91.7 <sup>[96]</sup>                | 2.240(1)                        |
|   | $R_1 = R_2 = \text{Mes}$  | 99.5 <sup>[101]</sup>               | 2.283(1)                        |
|   | $R_1 = R_2 = \text{Dipp}$   | 143.5 <sup>[135]</sup>              | 2.3206(9)                       |
|  | $R_1 = R_2 = \textit{t}\text{Bu}$   | ---                                 | 2.2439(8) <sup>[115]</sup>      |
|   | $R_1 = R_2 = \text{Mes}$  | 74.1 <sup>[96]</sup>                | 2.3240(16) <sup>[115]</sup>     |
|   | $R_1 = R_2 = \text{Dipp}$   | 152.8 <sup>[116]</sup>              | 2.320(1) <sup>[96]</sup>        |
|  | $R_1 = \textit{t}\text{Bu}$ , $R_2 = \text{Me}$   | 187.6 <sup>[diese Arbeit]</sup>     | 2.3104(9)                       |
|   | $R_1 = \textit{t}\text{Bu}$ , $R_2 = \text{Ph}$   | 194.5 <sup>[diese Arbeit]</sup>     | 2.3226(16)                      |
|   | $R_1 = \textit{t}\text{Pe}$ , $R_2 = \text{Me}$   | 185.0 <sup>[diese Arbeit]</sup>     | ---                             |

Außerdem ist es von Interesse quantenchemische Berechnungen zur Vorhersage von Bindungslängen und –Winkeln von bisher unbekanntem Molekülstrukturen von analogen Diazaphosphasiletiden durchzuführen. 1996 berichtete Petry<sup>[67]</sup> über quantenchemische Rechnungen zu einem Tetraphosphat<sup>[34, 170]</sup> und 1998 publizierten Frank *et al.*<sup>[171]</sup> über quantenchemischen Rechnungen zur Optimierung der molekularen Struktur des *para*-Fluorphenyldichlorphosphoniumions, das im Festkörper des Tetrachloridoaluminats gefunden worden war. Die Optimierung erfolgt mit den folgenden Methoden und Basissätzen: HF<sup>[178, 179]</sup> /6-31++G(d,p). und B3LYP<sup>[172-174]</sup>/6-31++G(d,p)<sup>[175-177]</sup>. Die mittels quantenchemischer

---

Berechnung ermittelten Bindungslängen und Winkel zeigen eine hervorragende Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten. Aktuelle Untersuchungen zu cyclischen Phosphazanen<sup>[22, 51]</sup> zeigen, dass die Methode  $\omega$ B97xD<sup>[180]</sup> ebenfalls sehr zufriedenstellende Ergebnisse liefert. Daher liegt es nahe weitere quantenchemische Untersuchungen zu ausgewählten Phosphanen in dieser Arbeit durchzuführen. Im Folgenden werden mittels verschiedener Methoden und Basissätze Geometrieoptimierungen mit dem Programmpaket *Gaussian 09*<sup>[181]</sup> unter Verwendung von Dichte-Funktional-Theorie-Rechnungen<sup>[182]</sup> durchgeführt. Im Folgenden werden die drei „Paare“ (Methode/Basissatz) HF/6-31+G(d), B3LYP/6-311+G(d) und  $\omega$ B97xD/6-311+G(2d,p) zur Berechnung der Bindungssituation benutzt, da diese Kombinationen die am besten übereinstimmenden Ergebnisse für das Molekül  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{PCI}$  (**10**) (Kap. 3.5) liefern. Die so erhaltenen Bindungslängen und Winkel der Molekülstruktur  $\mathbf{1}_{\text{calc}}$  werden mit den Daten der Festkörperstruktur verglichen. Die drei Methoden und Basissätze beschreiben die Bindungssituationen von **1** im Festkörper gut (Tabelle 10). Das „Paar“ HF/6-31+G(d) gibt den P–P-Bindungsabstand von 2.3023 Å (2.3104(9) Å in **1**), die Geometrie am Siliciumatom (N1–Si–N2 84.38° vs. 84.23(10), C(Me)–Si–C(Me) 105.33 vs. 105.89(15)°) und die durchschnittlichen Winkelsummen an den Stickstoffatomen (352.8° vs. 352.2(2)°) am besten wieder, jedoch liegen die errechneten N2–P1–P2–N3-, N1–P1–P2–N4- und Si1···P1–P2···Si2-Torsionswinkel relativ weit von den experimentell ermittelten Winkeln (8.96°, 189.43°, 105.45° vs. 357.38(2)°, 176.07(2)°, 92.73(10)°) und geben somit keine übereinstimmende Lage der beiden  $\text{SiN}_2\text{P}$ -Ringe zu einander. Mittels dem Methode/Basissatz-Paar B3LYP/6-311+G(d) lassen sich die Bindungsverhältnisse an den Phosphoratomen (N1–P–N2: 83.91° vs. 83.99(10)°; N–P1–P2: 108.74° vs. 108.72(8)°) am besten beschreiben, sie gibt aber wie die vorherige Methode eine falsche Lage der  $\text{SiN}_2\text{P}$ -Ringe zu einander und berechnet die P–P-Bindung mit 2.4043 Å deutlich zu lang (vs. 2.3104(9) Å). Die mittels der Methode  $\omega$ B97xD und dem Basissatz 6-311+G(2d,p) errechneten Ergebnisse geben eine sehr zufriedenstellende Übereinstimmung der Bindungsverhältnisse dar: Der P–P-Abstand von 2.2998 Å weicht nur leicht von dem experimentell bestimmten Abstand von 2.3104(9) Å ab, die durchschnittlichen Bindungsabstände im Vierring mit 1.742 Å vs. 1.742(2) Å (P–N) und 1.740 Å vs. 1.738(2) Å (Si–N) stimmen hervorragend überein. Die Diederwinkel von 3.08° vs. 357.38(2)° (N2–P1–P2–N3) und 180.78° vs. 176.07(2)° (N1–P1–P2–N4) definieren eine gut übereinstimmende Konfiguration.

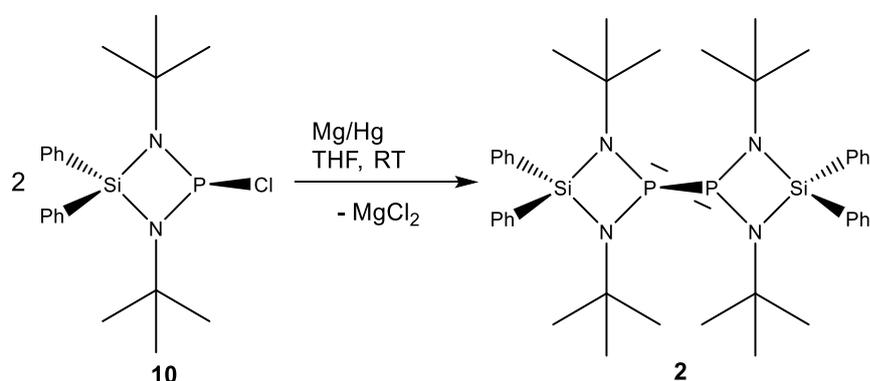
**Tabelle 10:** Ausgewählte Bindungslängen und Winkel in **1**, **I** und die quantenchemisch berechneten Bindungsverhältnisse der Molekülstruktur **1<sub>calc</sub>** (NImag = 0). Am besten übereinstimmende Werte sind fett markiert. Werte sind gemittelt.

| Atome                    | Abstände [Å] und Winkel [°]<br>(berechnet), <b>1<sub>calc</sub></b> |                      |                          | Abstände [Å] und Winkel [°]<br>(experimentell) |                   |
|--------------------------|---|----------------------|--------------------------|--|-------------------|
|                          | HF/<br>6-31+G(d)  | B3LYP/<br>6-311+G(d) | ωB97xD/<br>6-311+G(2d,p) | <b>1</b>                                       | I <sup>[43]</sup> |
| P1-P2                    | <b>2.3023</b>   | 2.4043               | 2.2998                   | 2.3104(9)                                      | ---               |
| P-N                      | 1.745   | 1.770                | <b>1.742</b>             | 1.742(2)                                       | 1.6815(14)        |
| Si-N                     | 1.747   | 1.761                | <b>1.740</b>             | 1.738(2)                                       | 1.7474(14)        |
| Si-C                     | 1.888   | 1.885                | <b>1.871</b>             | 1.841(3)                                       | 1.855(2)          |
| N-C                      | 1.472   | <b>1.478</b>         | 1.465                    | 1.478(3)                                       | 1.473(2)          |
| N1-P-N2                  | 84.49   | <b>83.91</b>         | 84.42                    | 83.99(10)                                      | 86.32(7)          |
| N-P1-P2                  | 109.36  | <b>108.74</b>        | 107.04                   | 108.72(8)                                      | ---               |
| N1-Si-N2                 | <b>84.38</b>  | 84.43                | 84.42                    | 84.23(10)                                      | 82.33(6)          |
| C(Me)-Si-C(Me)           | <b>105.33</b>   | 106.30               | 106.26                   | 105.59(15)                                     | 109.89(10)        |
| C( <sup>t</sup> Bu)-N-P  | 125.96  | <b>125.02</b>        | 125.22                   | 125.06(17)                                     | 127.66(11)        |
| C( <sup>t</sup> Bu)-N-Si | 132.05  | <b>132.54</b>        | 131.78                   | 132.42(17)                                     | 136.09(11)        |
| Si-N-P                   | 95.99   | 95.29                | <b>94.19</b>             | 94.69(10)                                      | 95.50(7)          |
| Si...P*                  | 2.574   | 2.609                | <b>2.551</b>             | 2.559(4)                                       | 2.538(6)          |
| N...N*                   | 2.347   | 2.366                | <b>2.335</b>             | 2.331(3)                                       | 2.300(2)          |
| Si...P1-P2*              | <b>121.77</b>   | 120.60               | 121.48                   | 123.49(10)                                     | ---               |
| Si-N1...N2-P*            | 169.23  | 169.42               | <b>163.34</b>            | 164.19(2)                                      | 173.95(10)        |
| N2-P1-P2-N3              | 8.96  | 11.04                | <b>3.08</b>              | 357.38(2)                                      | ---               |
| N1-P1-P2-N4              | 189.43  | 188.99               | <b>180.78</b>            | 176.07(2)                                      | ---               |
| Si1...P1-P2...Si2*       | 105.45  | 106.47               | <b>97.04</b>             | 92.76(10)                                      | ---               |
| Σ <sub>Winkel(N)</sub>   | <b>352.8</b>  | 352.9                | 351.2                    | 352.2(2)                                       | 359.3(1)          |

\* X...Y nicht bindend

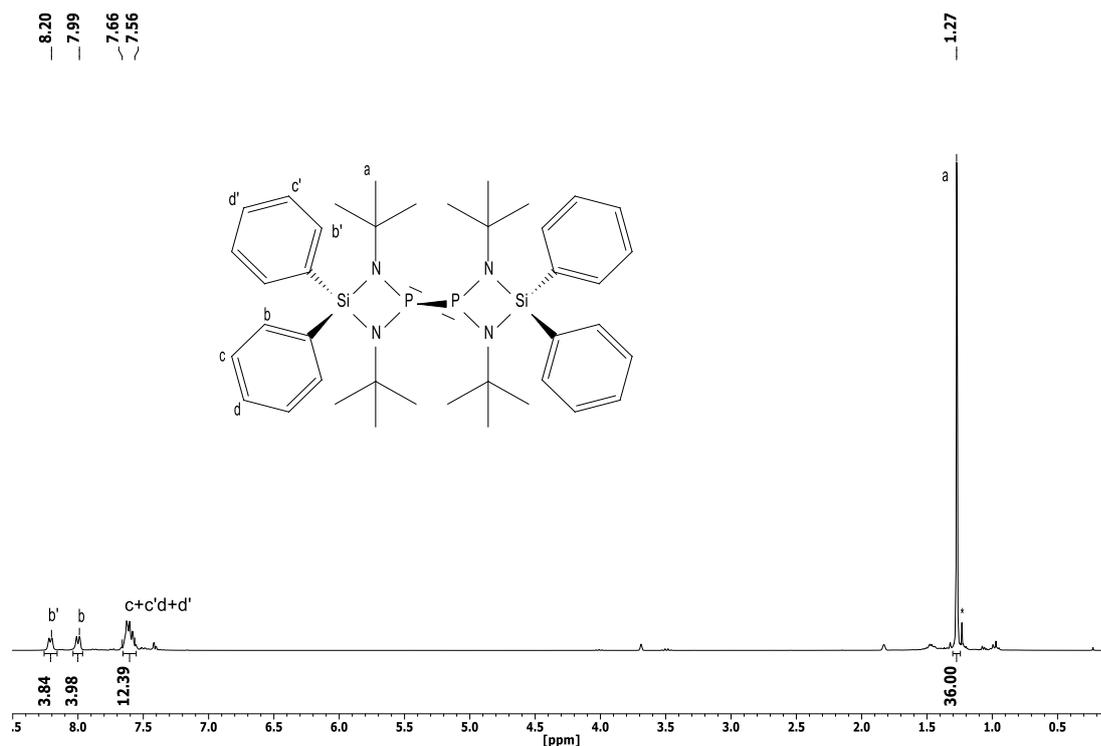
### 3.2 Synthese und Festkörperstruktur von 1,3,1',3'-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4',4'-tetraphenyl-[2.2']-di-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidinyl (2)

Im Jahr 2014 berichtete ich in einer Forschungsarbeit über die Synthese von dem Tetrakis(amino)diphosphan 1,3,1',3'-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4',4'-tetraphenyl-[2.2']-di-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidinyl (**2**)<sup>[68]</sup>. Mir gelang es die Verbindung synthetisch zugänglich zu machen, jedoch konnten Nebenprodukte nicht vermieden werden und eine Isolierung von **2** blieb aus. Aus diesem Grund soll **2** mittels der oben genannten Syntheseroute hergestellt und im Folgenden charakterisiert werden. Die Festkörperstruktur der Zielverbindung und quantenchemische Rechnungen zum Festkörper werden ebenfalls vorgestellt. **2** kann durch Reduktion von 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin (**10**) mit elementarem Magnesium als orangefarbener Feststoff hergestellt werden. **2** kristallisiert aus einer gesättigten Toluol Lösung aus.



Gleichung 4: Syntheseroute zu **2**.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abbildung 10) belegt die erfolgreiche Synthese von **2**. Die Methylprotonen der *tert*-Butylgruppe erzeugen aufgrund der Fernkopplung zum Phosphorkern (<sup>4</sup>J<sub>P,H</sub>) ein breites Singulett bei 1.27 ppm (Δv<sub>1/2</sub> = 2.1 Hz). Wie bei **1** sind die exocyclischen Substituenten des Siliciumkerns chemisch und magnetisch nicht äquivalent zueinander. Die Protonen der Phenylringe liegen erwartungsgemäß im höherfrequenten Bereich oberhalb von 7.56 ppm. Die *ortho*-ständigen Protonen werden bei 7.99 ppm (b) und 8.20 ppm (b'), die *meta*- (c,c') und *para*-ständigen (d,d') Protonen bei 7.56 – 7.66 ppm als Multipletts detektiert. Die experimentell erhaltenen Integrale stimmen mit den theoretischen Integralen von 36:12:4:4 (a:c+c'+d+d':b:b') überein.

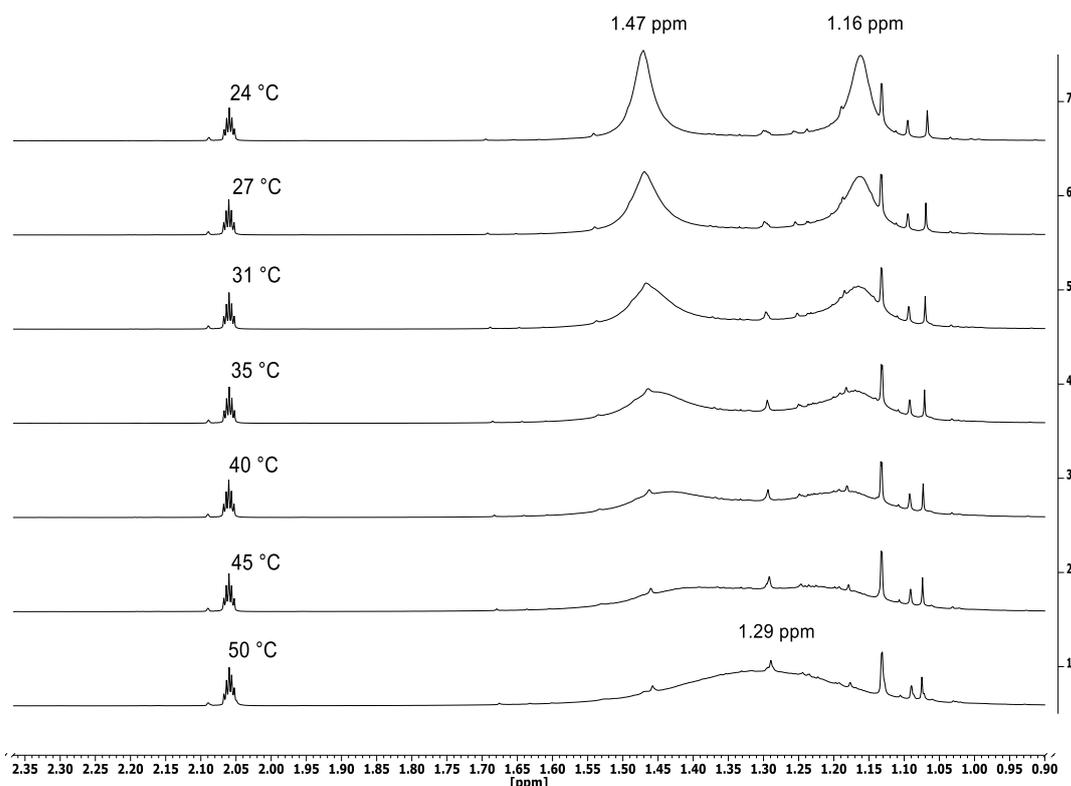


**Abbildung 10:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2** in  $\text{THF-d}_8$  bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Angaben in ppm.

Mittels Substitution der Methylgruppen am Silicium (**1**) durch Phenylgruppen (**2**) werden erste Substitutionseffekte sichtbar. Bei den  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Zielsubstanz sind auch Spektren generiert worden, die eine besondere Eigenschaft der Substanz aufgedeckt haben. Anstelle des scharfen Singuletts bei  $1.27\text{ ppm}$  erzeugen die *tert*-Butylprotonen in  $\text{THF-d}_8$  zwei breite Singuletts bei  $1.47\text{ ppm}$  und  $1.16\text{ ppm}$  (bzw.  $1.04\text{ ppm}$  und  $1.35\text{ ppm}$  in  $\text{THF-d}_8$ ;  $6.3\text{ mol/l}$ ). Bei den entsprechenden  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren werden jedoch ein Signal für die Methylkohlenstoffatome detektiert. Ein HSQC-NMR-Spektrum zeigt hier nur die Signale von kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatomen und belegt, dass die Signale der Protonen den Methylkohlenstoffatomen der *tert*-Butyl-Gruppe zuzuordnen sind (siehe Anhang).

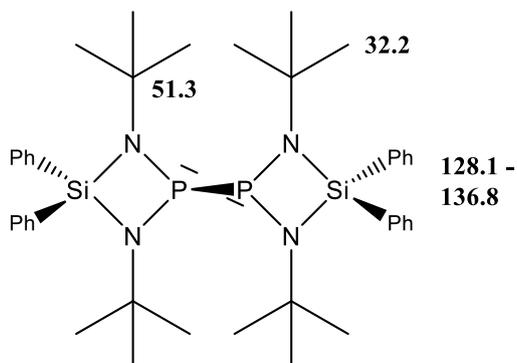
Die beiden Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum fallen bei einer Temperaturerhöhung zusammen und koaleszieren bei ca.  $50\text{ }^\circ\text{C}$  (Abbildung 10a). Die Signale der Phenylprotonen hingegen zeigen keine Änderung der chemischen Verschiebung (siehe Anhang). Untersuchungen mit verdünnten Proben bei Raumtemperatur ( $6.3\text{ mol/l}$ ,  $3.2\text{ mol/l}$ ,  $1.6\text{ mol/l}$ ) zeigen, dass die Lage der Signale unabhängig von den Konzentrationen ist und ebenso wie oben bei  $1.47\text{ ppm}$  bzw.  $1.16\text{ ppm}$  detektiert werden. Aus diesen Erkenntnissen kann dieses Phänomen vermutlich als konzentrationsunabhängigen aber temperaturabhängigen Effekt beschrieben werden. Die beiden  $\text{SiN}_2\text{P}$ -Vierringe liegen wahrscheinlich so ähnlich in Lösung zueinander vor wie im

Festkörper (Abb.13) und sind in einer annähernd *gauge*-Konformation. Dem entsprechend sind die *tert*-Butylgruppen des gleichen Vierrings chemisch und magnetisch nicht äquivalent zueinander. Aufgrund einer  $C_2$ -Achse, die orthogonal zu der Mitte der P–P-Bindung steht, erzeugen die *tert*-Butylprotonen zwei Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Es ist zu vermuten, dass bei einer Temperaturerhöhung die Konformation der beiden  $\text{SiN}_2\text{P}$ -Vierringe in Richtung einer *anti*-Konformation bewegen, sodass die *tert*-Butylgruppen chemisch und magnetisch äquivalent werden. Diese oben beschriebene Diskrepanz der *tert*-Butylprotonen kann bei **1** nicht beobachtet werden



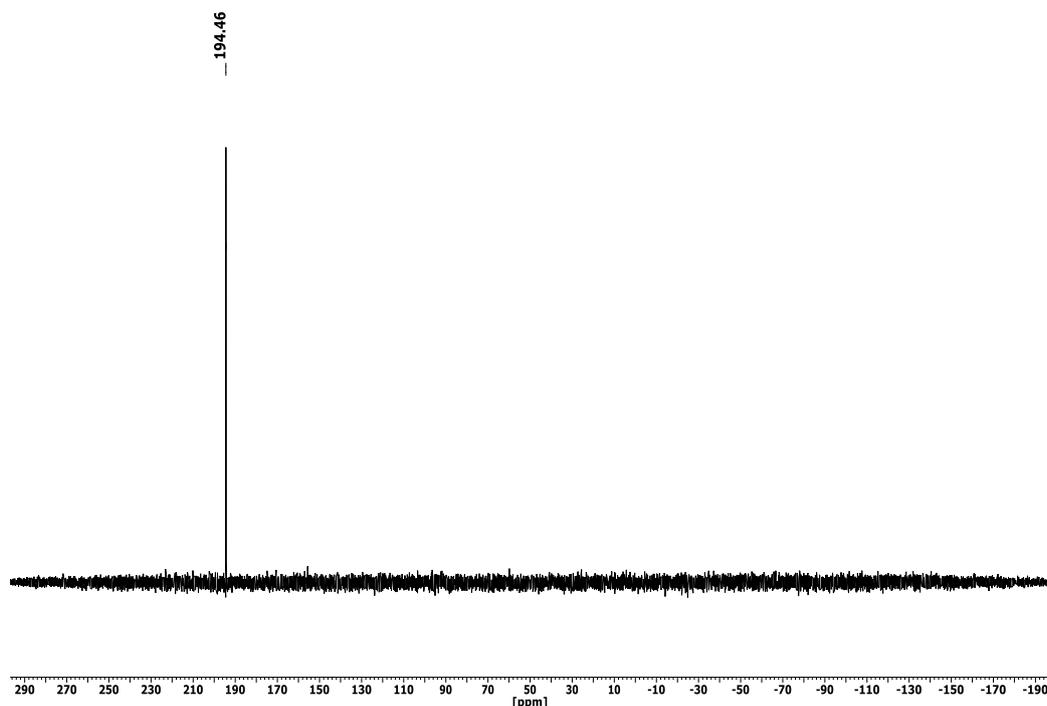
**Abbildung 10a:** Ausschnitte aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **2** in  $\text{Tol-d}_8$  bei angegebener Temperatur (6.3mol/l). Der Übersichtlichkeit halber sind nur die Signale der Methylprotonen abgebildet.

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum können alle Signale der Verbindung **2** zugeordnet werden. Das Signal der terminalen Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppe werden aufgrund der Kopplung zum Phosphorkern als Dublett ( $^3J_{\text{P,C}} = 4.9 \text{ Hz}$ ) bei 32.2 ppm ermittelt. Die tertiären Kohlenstoffatome geben ein breites Singulett bei 51.3 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 5.6 \text{ Hz}$ ). Erwartungsgemäß liegen die Signale der Kohlenstoffatome der Phenylreste im höherfrequenten Bereich oberhalb von 128.1 ppm (Abbildung 11).



**Abbildung 11:** Zuordnung der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale von **2** in THF- $d_8$  bei 25 °C. Angaben in ppm.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 12) bestätigt ebenfalls die erfolgreiche Synthese. **2** erzeugt ein intensives Singulett bei 194.5 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 13.6$  Hz).



**Abbildung 12:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2** in THF- $d_8$  bei 25 °C.

Die massenspektroskopischen Untersuchungen ergeben, dass durch homolytischen Spaltung der P–P-Bindung erhaltene Fragment einen Peak mit der Intensität von 49.9 % bei  $m/z = 355.2$  bildet. Der Molpeak wird nicht im Massenspektrum detektiert.

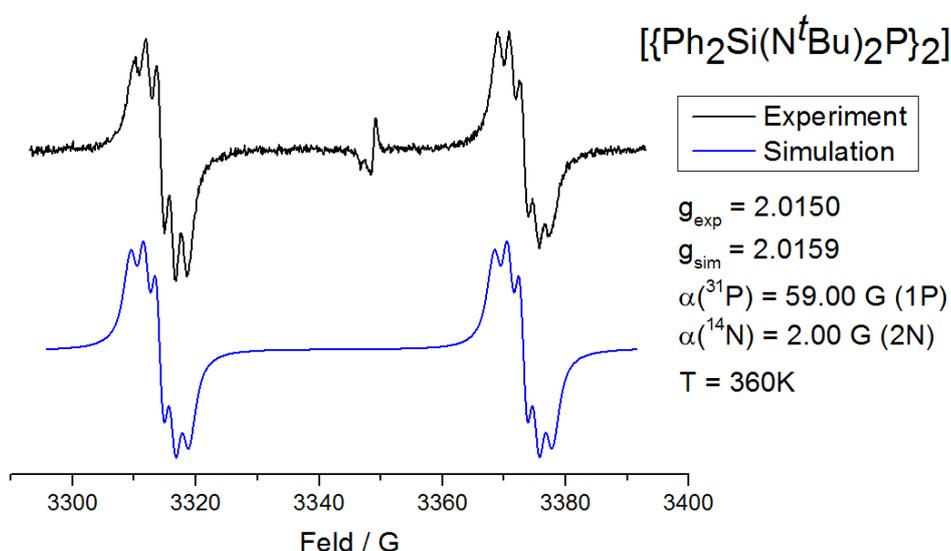
Spektroskopische Untersuchungen von **2** mittels IR-Methode liefert ein zu **1** vergleichbares Bild. Die Bande der P–N-Streckschwingung liegt bei  $1201\text{ cm}^{-1}$  und die C–N-Streckschwingung erzeugt eine intensive Bande bei  $1042\text{ cm}^{-1}$ . Zusätzlich weist das Spektrum noch weitere Absorptionsbanden bei  $3069\text{ cm}^{-1}$ ,  $2955\text{ cm}^{-1}$  und  $1589\text{ cm}^{-1}$ , die von den

aromatischen C–H- und C–C-Valenzschwingungen verursacht werden. Die schwachen Banden im Bereich von 1961 – 1659  $\text{cm}^{-1}$  rühren von den Ober- und Kombinationschwingungen des Aromaten her. Die beiden starken Banden bei 738  $\text{cm}^{-1}$  und 699  $\text{cm}^{-1}$  werden durch C–H-Deformationsschwingungen (out of plane) des monosubstituierten Phenylrings erzeugt.<sup>[74, 183]</sup> Im Raman-Spektrum lassen sich die oben diskutierten Ergebnisse wiederfinden.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind ebenfalls sehr zufriedenstellend. Die experimentell bestimmten Werte (N: 7.60 %, C: 67.52 %, H: 7.92 %) stimmen hervorragend mit den theoretischen Werten überein (N: 7.88 %, C: 67.57 %, H: 7.94 %).

Im UV/Vis-Spektrum von **2** in Lösung sind zwei Maxima zu erkennen. Das Experiment mit der Toluol-Lösung ergibt bei 334.0 nm und 408.5 nm.

Abbildung 13 zeigt das simulierte und das experimentell bestimmte ESR-Spektrum bei 380 K. **2** zeigt als Kopplungsmuster wie bei **1** ein Dublett von Quintetts mit einer  $a(^{31}\text{P})$  Dublett-Aufspaltung (59.00 G) und einer  $a(^{14}\text{N})$  Quintettaufspaltung (2.00 G), welches durch Kopplung zu einem  $^{31}\text{P}$ -Kern und zwei chemisch äquivalenten  $^{14}\text{N}$ -Kernen zustande kommt. Auffällig ist hier die überlagerte Quintettaufspaltung, die durch die erhöhte Linienbreite von 2.0 G hervorgerufen wird. Der  $g$ -Faktor des freien Elektrons der Titelverbindung beträgt 2.0150 und ist dem  $g$ -Faktor von **1** (2.0155) nahezu identisch. Ein Vergleich der ausgewählten Radikale (Tabelle 5) zeigt, dass die Phosphanylradikale bei **1** und **2** eher am Phosphoratom lokalisiert sind. Die Substitution der Methylgruppen an den Siliciumatomen durch Phenylgruppen zeigen keine nennenswerten Substitutionseffekte.



**Abbildung 13:** ESR-Spektrum von **2** in Toluol bei 87 °C.

---

Der Strukturbestimmung von **2** werden die Daten eines bei -60 °C an einem STOE IPDS II Diffraktometer durchgeführten Röntgenbeugungsexperiment zugrunde gelegt. Die primäre Lösung der Struktur erfolgt mittels Direkter Methoden. Die Wasserstoffatome werden auf die berechneten Positionen generiert und bei der Endverfeinerung zusammen mit den entsprechenden Kohlenstoffatomen nach dem Reiter-Modell behandelt. Somit sind die C–H-Bindungen, H–C–H- und C–C–H-Bindungswinkel idealisiert. Den Wasserstoffatomen werden folgende  $U_{\text{iso}}$ -Werte zugewiesen:  $1.5 U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{Methyl}})$  und  $1.2 U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{Phenyl}})$ . Einige Daten zur Strukturbestimmung von **2** können aus Tabelle 11 entnommen werden.

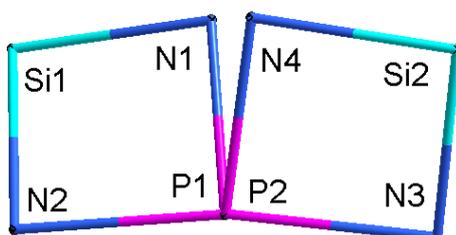
**Tabelle 11:** Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von **2**.

| Verbindung   | <b>2</b>   |
|--|--|
| Empirische Formel  | C <sub>40</sub> H <sub>56</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>                          |
| Molare Masse   | 711.04 g/mol   |
| Kristallform, -farbe   | Plättchen (0.25 x 0.15 x 0.07 mm), gelb  |
| Kristallsystem   | monoklin   |
| Raumgruppe   | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>   |
| Gitterkonstanten   | <i>a</i> = 10.6134(4) Å<br><i>b</i> = 10.5435(4) Å<br><i>c</i> = 36.4191(14) Å<br>$\beta$ = 92.810(3)° |
| Volumen der Elementarzelle                                       | 4070.5(3) Å <sup>3</sup>   |
| Zahl der Formeleinheiten   | 4  |
| Berechnete Dichte  | 1.160 g/cm <sup>3</sup>  |
| Messtemperatur   | 213 K  |
| Messgerät  | Stoe IPDS II   |
| Strahlung und Wellenlänge  | Mo-K $\alpha$ , $\lambda$ = 0.71073 Å  |
| Absorptionskoeffizient   | 0.20 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000)   | 1528   |
| Messbereich  | 2.0° ≤ $\theta$ ≤ 27.2°  |
| Indexgrenzen   | -12 ≤ <i>h</i> ≤ 12<br>-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12<br>-43 ≤ <i>l</i> ≤ 43                                      |
| Gemessene Reflexe  | 27846  |
| Unabhängige Reflexe  | 7157 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.093]  |
| Beobachtete Reflexe [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]        | 5298   |
| Verfeinerungsmethode   | Kleinste Fehlerquadrate  |
| Reflexe/Parameter/Restraints                                     | 7157 / 446 / 12  |
| Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )] | <i>R</i> 1 = 0.083, <i>wR</i> 2 = 0.157 <sup>1)</sup>  |
| <i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)                                | <i>R</i> 1 = 0.117, <i>wR</i> 2 = 0.170  |
| Wichtungsschema  | <i>a</i> = 0.0385, <i>b</i> = 7.9634   |
| GOOF   | 1.186  |
| Restelektronendichte   | 0.66/-0.43 eÅ <sup>-3</sup>  |
| Vollständigkeit  | 99.9 %   |

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

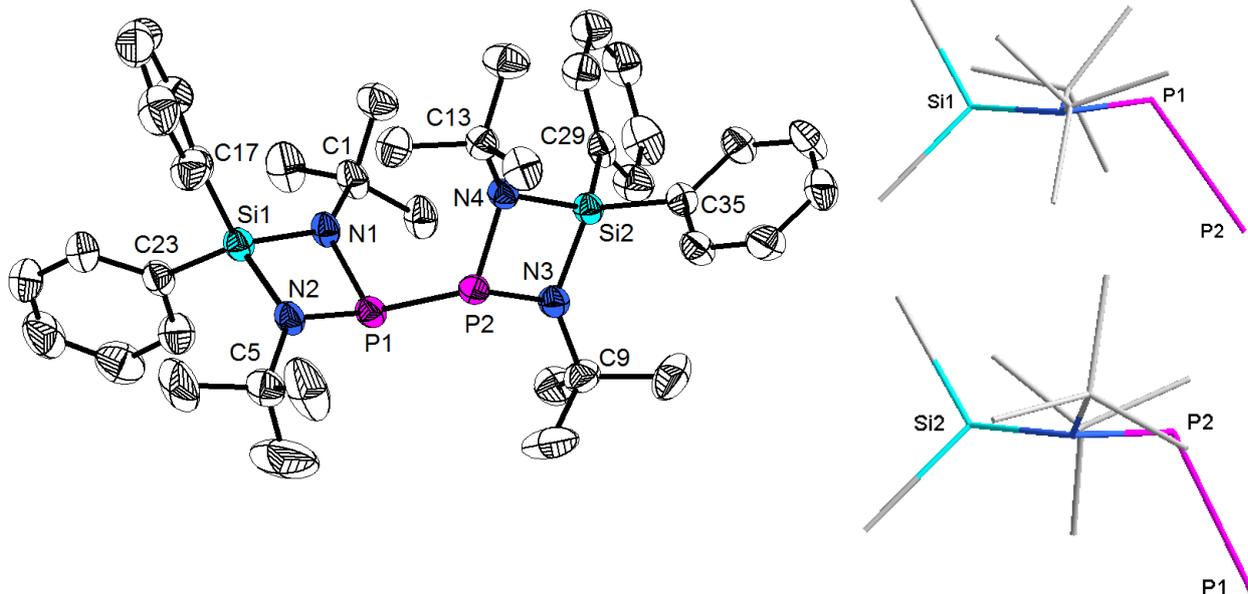
$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP] \text{ mit } P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2]/3; \text{ GOOF} = S = ([w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n - p))^{1/2}$$

**2** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  und weist mithin die zuvor diskutierten Strukturmerkmale von **1** auf. Die asymmetrische Einheit der Molekülstruktur besteht aus einem kristallographisch unabhängigen Molekül und ist durch die  $\text{SiN}_2\text{P}$ -Vierringe als charakteristisches Element gekennzeichnet. Wie bei **1** können die beiden „Molekülhälften“ annähernd über eine  $C_2$ -Achse senkrecht zur P–P-Bindung ineinander überführt werden. Die Projektion entlang der P2–P1-Bindung (Abbildung 14) zeigt erste Unterschiede zur Festkörperstruktur von **1**. Die Konformation von **2** im Festkörper weicht von **1** um ca.  $15^\circ$  ab ( $\text{N2-P1-P2-N3}$ :  $169.59(8)^\circ$ ;  $\text{N1-P1-P2-N4}$ :  $111.33(9)^\circ$ ). Die beiden Heterocyclen weisen mit folgenden Torsionswinkeln von  $168.33(3)^\circ$  ( $\text{Si1-N1}\cdots\text{N2-P1}$ ) und  $172.20(3)^\circ$  ( $\text{Si2-N3}\cdots\text{N4-P2}$ ) etwas „planarere“ Vierringe als bei dem Methylderivat auf (vgl. **1**:  $164.80(2)^\circ$  und  $163.57(2)^\circ$ ).



**Abbildung 14:** Projektion entlang der P2–P1-Bindung. Der  $\text{Si}_2\text{N}_3\text{N}_4\text{P}_2$ -Vierring befindet sich im Vordergrund. Kohlenstoff- und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit wegelassen.

Erwartungsgemäß ist der P–P-Bindungsabstand der Titelverbindung mit  $2.3226(16) \text{ \AA}$  länger als die P–P-Standard-einfachbindung ( $2.19 \text{ \AA}$ ) und liegt in der gleichen Größenordnung von dem entsprechenden Bindungsabstand in der Festkörperstruktur von **1** (vgl.  $2.3104(9) \text{ \AA}$ ). Die Bindungswinkelsummen von  $358.7(3)^\circ$  ( $\text{N1}$ ) und  $358.9(3)^\circ$  ( $\text{N3}$ ) weisen auf eine annähernd planare Umgebung der entsprechenden Stickstoffatome hin, wohingegen die Bindungswinkelsummen  $353.9(3)^\circ$  ( $\text{N2}$ ) und  $349.9(3)^\circ$  ( $\text{N4}$ ) die Koordinationsfigur der anderen beiden Stickstoffatome als nicht mehr trigonal planar beschreibt. Alle weiteren Strukturparameter entsprechen den Erwartungen und sind zur Übersicht in Tabelle 12 zusammengefasst.



**Abbildung 15:** Links: Molekülstruktur von **2**. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50%. Die Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Rechts: Betrachtung der jeweiligen Molekülfragmente in Richtung N1-N2 bzw. N4-N3. Die Phenylringe sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Im Folgenden werden die drei „Paare“ (Methode/Basissatz) HF/6-31+G(d), B3LYP/6-311+G(d) und  $\omega$ B97xD/6-311+G(2d,p) zur Berechnung der Bindungssituation benutzt, da diese Kombinationen die am besten übereinstimmenden Ergebnisse liefert. Die so erhaltenen Bindungslängen und Winkel der Molekülstruktur  $\mathbf{2}_{\text{calc}}$  werden mit den Daten der Festkörperstruktur verglichen. Die Ergebnisse der theoretischen Rechnung werden in Tabelle 13 zusammengefasst. Das „Paar“  $\omega$ B97xD/6-311+G(2d,p) gibt die am besten übereinstimmenden P–P-Bindungsabstand von 2.3336 Å (vgl. 2.3226(16) Å) und erwartungsgemäß auch die P–N-, Si–N- und C–N-Abstände von 1.743 Å, 1.731 Å und 1.872 Å richtig wieder (vgl. 1.740(4) Å, 1.737(4) Å, 1.883(4) Å). Weniger gut wird die Lage der einzelnen  $\text{SiN}_2\text{P}$ -Vierringe zueinander beschrieben. Die Diederwinkel von 214.95° (N2–P1–P2–N3), 38.91° (N2–P1–P2–N3) und 130.70° (Si1⋯P1–P2⋯Si2) weichen signifikant von den experimentell erhaltenen Daten ab (190.41(8)°, 11.33(9)°, 106.33(5)°). Zudem werden die beiden Heterocyclen mit einem Torsionswinkel von 176.26° als zu planar beschrieben (vgl. 170.27(3)°). Mittels dem Methode/Basissatz-Paar B3LYP/6-311+G(d) lassen sich die Lage der Vierringe zueinander mit den Winkeln von 117.77° (Si⋯P1–P2), 173.35° (Si–N1⋯N2–P), 29.15° (N2–P1–P2–N3) und 123.87° (N1–P1–P2–N4) am besten beschreiben (vgl. 120.05(12)°, 170.27(3)°, 190.41(8)°, 11.33(9)°). Jedoch berechnet diese Methodik einen viel zu langen P–P-Bindungsabstand von 2.4386 Å. Das „Paar“ HF/6-31+G(d) erzeugt in diesem Fall sehr ähnliche Ergebnisse, die sich mit den beiden vorherigen Methoden decken.

**Tabelle 12:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] in **2**.

| Atome              | Abstände [Å] und Winkel [°] | Atome       | Winkel [°] |
|--------------------|-----------------------------|-------------|------------|
| P1-P2              | 2.3226(16)                  | N2-P1-N1    | 84.17(17)  |
| P1-N1              | 1.732(4)                    | N3-P2-N4    | 84.38(16)  |
| P1-N2              | 1.745(4)                    | N2-P1-P2    | 104.51(13) |
| P2-N4              | 1.738(4)                    | N1-P1-P2    | 114.60(14) |
| P2-N3              | 1.745(4)                    | N3-P2-P1    | 101.89(13) |
| Si1-N1             | 1.736(4)                    | N4-P2-P1    | 113.09(13) |
| Si1-N2             | 1.735(4)                    | N1-Si1-N2   | 84.36(17)  |
| Si2-N3             | 1.734(4)                    | N3-Si2-N4   | 84.55(17)  |
| Si2-N4             | 1.742(4)                    | C17-Si1-C23 | 107.6(2)   |
| Si1-C17            | 1.875(5)                    | C29-Si2-C35 | 106.24(18) |
| Si1-C23            | 1.882(4)                    | C1-N1-Si1   | 136.6(3)   |
| Si2-C29            | 1.892(4)                    | C1-N1-P1    | 126.8(3)   |
| Si2-C35            | 1.882(4)                    | Si1-N1-P1   | 95.31(17)  |
| N1-C1              | 1.472(5)                    | Si1-N2-P1   | 94.86(18)  |
| N2-C5              | 1.480(6)                    | C5-N2-Si1   | 133.6(3)   |
| N3-C9              | 1.482(6)                    | C5-N2-P1    | 125.4(3)   |
| N4-C13             | 1.486(5)                    | C9-N3-P2    | 126.0(3)   |
|                    |                             | C9-N3-Si2   | 137.6(3)   |
| Si1...P1*          | 2.563(5)                    | Si2-N3-P2   | 95.26(18)  |
| Si2...P2*          | 2.570(5)                    | Si2-N4-P2   | 95.22(18)  |
| N1...N2*           | 2.330(4)                    | C13-N4-P2   | 120.5(3)   |
| N3...N4*           | 2.339(4)                    | C13-N4-Si2  | 134.2(3)   |
| Si1...P1-P2*       | 122.46(12)                  |             |            |
| Si2...P2-P1*       | 117.64(12)                  |             |            |
| N2-P1-P2-N3        | 190.41(8)                   |             |            |
| N1-P1-P2-N4        | 11.33(9)                    |             |            |
| Si1...P1-P2...Si2* | 106.15(10)                  |             |            |
| Si1-N1...N2-P1*    | 168.33(3)                   |             |            |
| Si2-N3...N4-P2*    | 172.20(3)                   |             |            |

\* X...Y nicht bindend

**Tabelle 13:** Ausgewählte Bindungslängen und Winkel in **2** und die quantenchemisch berechneten Bindungsverhältnisse der Molekülstruktur  $\mathbf{2}_{\text{calc}}$  (NImag = 0). Am besten übereinstimmende Werte sind fett markiert. Werte sind gemittelt.

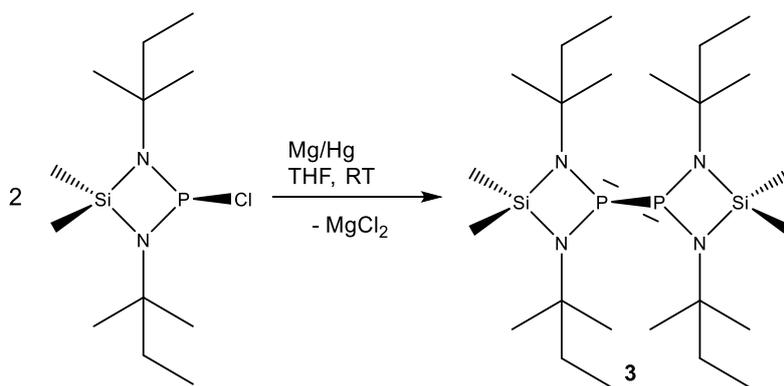
| Atome                               | Abstände [Å] und Winkel [°]<br>(berechnet), $\mathbf{2}_{\text{calc}}$ |                      |                                  | Abstände [Å] und Winkel [°]<br>(experimentell) |
|-------------------------------------|--|----------------------|----------------------------------|--|
|                                     | HF/<br>6-31+G(d)   | B3LYP/<br>6-311+G(d) | $\omega$ B97xD/<br>6-311+G(2d,p) | <b>2</b>                                       |
| P1-P2                               | 2.3437   | 2.4386               | <b>2.3336</b>                    | 2.3226(16)                                     |
| P-N                                 | 1.748  | 1.772                | <b>1.743</b>                     | 1.740(4)                                       |
| Si-N                                | 1.744  | 1.758                | <b>1.731</b>                     | 1.737(4)                                       |
| Si-C                                | 1.896  | 1.895                | <b>1.872</b>                     | 1.883(4)                                       |
| N-C                                 | <b>1.479</b>   | 1.484                | 1.469                            | 1.480(6)                                       |
| N1-P-N2                             | <b>84.55</b>   | 83.94                | 84.97                            | 84.28(17)                                      |
| N-P1-P2                             | <b>108.15</b>  | <b>108.15</b>        | 104.70                           | 109.56(13)                                     |
| N1-Si-N2                            | 84.83  | <b>84.80</b>         | 85.64                            | 84.45(17)                                      |
| C-Si-C                              | 108.3  | <b>108.0</b>         | 110.1                            | 106.9(2)                                       |
| C-N-P                               | 125.6  | <b>124.8</b>         | 125.8                            | 124.7(3)                                       |
| C-N-Si                              | 134.1  | <b>134.2</b>         | 134.1                            | 135.5(3)                                       |
| Si-N-P                              | <b>95.24</b>   | 95.38                | 94.61                            | 95.09(18)                                      |
| Si...P*                             | <b>2.579</b>   | 2.610                | <b>2.553</b>                     | 2.566(5)                                       |
| N...N*                              | <b>2.353</b>   | 2.370                | 2.354                            | 2.335(4)                                       |
| Si...P1-P2*                         | 116.76   | <b>117.77</b>        | 111.79                           | 120.05(12)                                     |
| Si-N1...N2-P*                       | 175.80   | <b>173.35</b>        | 176.26                           | 170.27(3)                                      |
| N2-P1-P2-N3                         | 212.45   | <b>205.99</b>        | 214.95                           | 190.41(8)                                      |
| N1-P1-P2-N4                         | 33.88  | <b>29.15</b>         | 38.91                            | 11.33(9)                                       |
| Si1...P1-P2...Si2*                  | 128.63   | <b>123.87</b>        | 130.70                           | 106.33(3)                                      |
| $\Sigma_{\text{Bindungswinkel(N)}}$ | <b>354.9</b>   | 354.4                | 354.5                            | 355.4(3)                                       |

\* X...Y nicht bindend

### 3.3 Synthese von 1,3,1',3'-Tetra-*tert*-pentyl-4,4,4',4'-tetramethyl-[2.2']-di-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidinyl (3)

Meine ersten Untersuchungen<sup>[68]</sup> zur Darstellung des Diphosphans 1,3,1',3'-Tetra-*tert*-pentyl-4,4,4',4'-tetramethyl-[2.2']-di-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidinyl (3) führten zu einer erfolgreichen Synthese der Verbindung, jedoch zeigten die NMR-spektroskopischen Experimente die Unvollständigkeit der Reaktion. Bei der Umsetzung des Chlorphosphans (1,3-Di-*tert*-pentyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin)<sup>[21, 65]</sup> mit Magnesiumspänen konnte nach einer Reaktionszeit von 21 Tagen keine vollständige Umsetzung erzielt werden. Eine Wiederholung des Versuchs mit frisch gereinigten Magnesiumspänen führte nach einer Reaktionszeit von neun Tagen zu einer vollständigen Umsetzung.

Analog zu den oben beschriebenen Herstellungsverfahren der Diphosphane 1 und 2 kann auch 3 synthetisch zugänglich gemacht werden (Gleichung 5). Auf dieser Weise lässt sich die Reaktionszeit deutlich verkürzen und die Ausbeute auf bis zu 84.3 % erhöhen. In Zusammenarbeit mit J. Heimert<sup>[4]</sup> wird das entsprechende Chlorphosphan in THF mit Magnesiumamalgam für fünf Tage bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels *in vacuo* und das gebildete Magnesiumchlorid mittels Filtration wird die Zielverbindung als oranges Öl erhalten.



Gleichung 5: Syntheseroute zu 3.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abbildung 16) von 3 bestätigt trotz leichter Verunreinigungen eine vollständige Umsetzung und die intensiven Signale können eindeutig der Zielverbindung zugeordnet werden. Erwartungsgemäß sind die Protonen an den Methylgruppen am Silicium chemisch und magnetisch nicht äquivalent zueinander und rufen zwei scharfe Singulets bei 0.39 ppm (a') und 0.25 ppm (a) auf. Die terminalen Methylprotonen (c) erzeugen durch

Kopplung mit den chemisch und magnetisch nicht äquivalenten Methylenprotonen (d, d') ein Dublett vom Dublett, das als ein *pseudo*-Triplet im Spektrum bei 0.87 ppm ( $^3J_{H,H} = 7.4$  Hz) erscheint. Im Umkehrschluss koppeln die prochiralen Methylenprotonen (d, d') mit den Methylprotonen (c) und erzeugen ein überlagertes Quartett vom Dublett bei 1.55 ppm ( $^3J_{H,H} = 7.4$  Hz). Aufgrund der gehemmten Drehbarkeit der *tert*-Pentylgruppen werden die Methylprotonen (b, b') als nahe liegende Singulets bei 1.18 ppm und 1.16 ppm detektiert. Das experimentell erhaltenen Integralverhältnis von 6:6:8:13:24 (a:a':d+d':c:b+b') stimmt mit einer Ausnahme sehr gut mit dem theoretischem Integralverhältnis überein (6:6:8:12:24). Das erhöhte Integral für die terminalen Methylprotonen (c) rührt vom überlagerten Signal eines Nebenproduktes her.

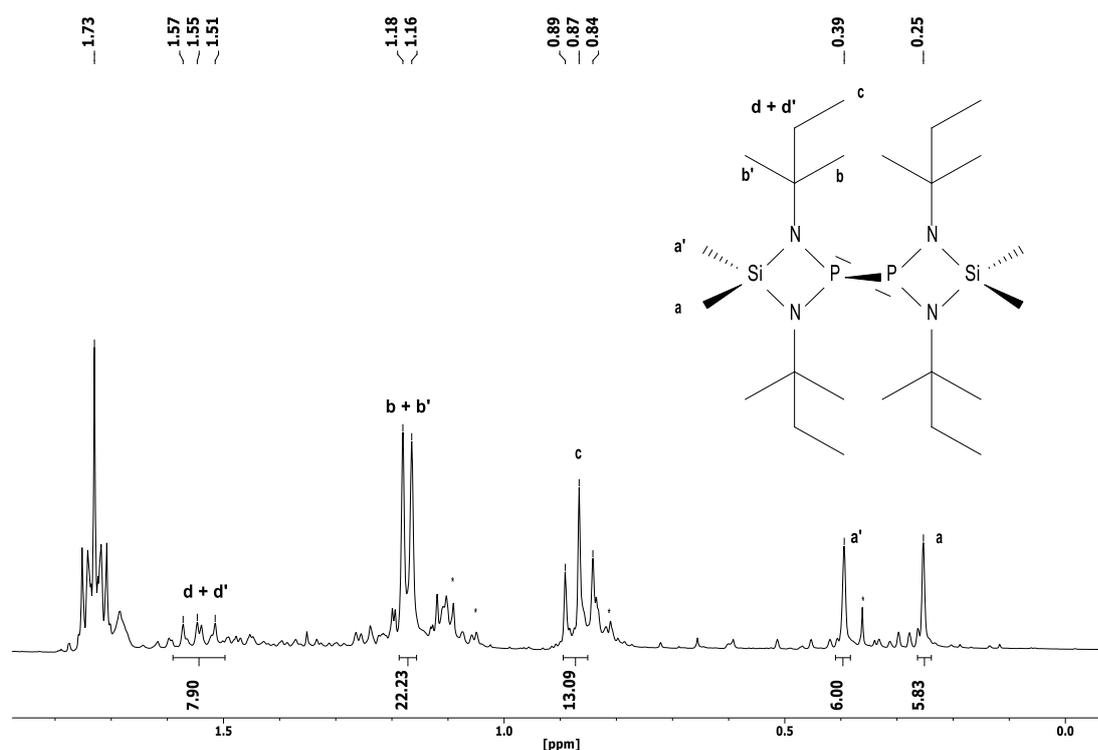


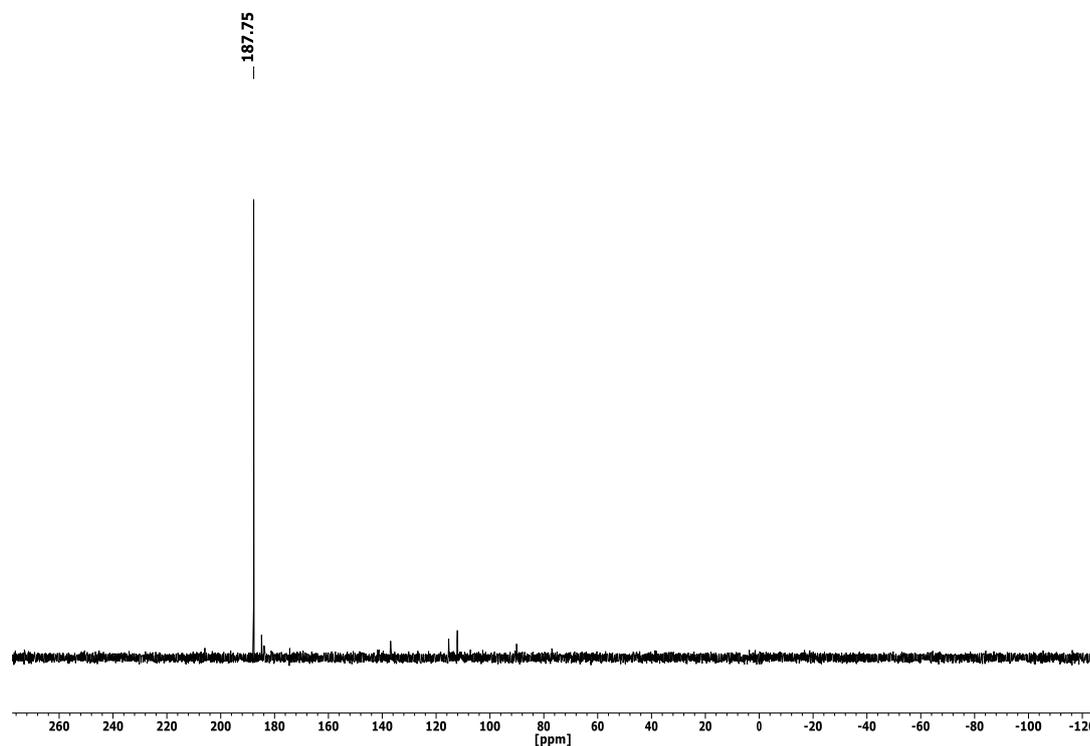
Abbildung 16:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **3** in  $\text{THF-d}_8$  bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 17) belegt ebenfalls die erfolgreiche Umsetzung zu **3**. Die Zielverbindung wird als ein Singulett bei 187.8 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 4.7$  Hz) identifiziert.

Die massenspektroskopischen Untersuchungen ergeben, dass durch homolytischen Spaltung der P–P-Bindung erhaltene Fragment einen Peak mit der Intensität von 72.3 % bei  $m/z = 259.2$  bildet. Der Molpeak wird bei  $m/z = 518.4$  mit einer Intensität von 8.6 % detektiert.

Schwingungs-Spektroskopische Untersuchungen von **3** mittels IR-Methode liefert ein zu **1** vergleichbares Bild. Die Bande der PN-Streckschwingung liegt bei  $1183\text{ cm}^{-1}$  und die CN-

Streckschwingung erzeugt eine intensive Bande bei  $1038\text{ cm}^{-1}$ . Die Banden der CH-Valenzschwingung der Alkylgruppen werden im Bereich von  $2965\text{ cm}^{-1}$  –  $2857\text{ cm}^{-1}$  und die  $\text{SiC}_2$ -Pendelschwingung bei  $855\text{ cm}^{-1}$  detektiert. Im Raman-Spektrum lassen sich die oben diskutierten Ergebnisse wiederfinden.



**Abbildung 17:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3** in  $\text{THF-d}_8$  bei  $25\text{ °C}$ .

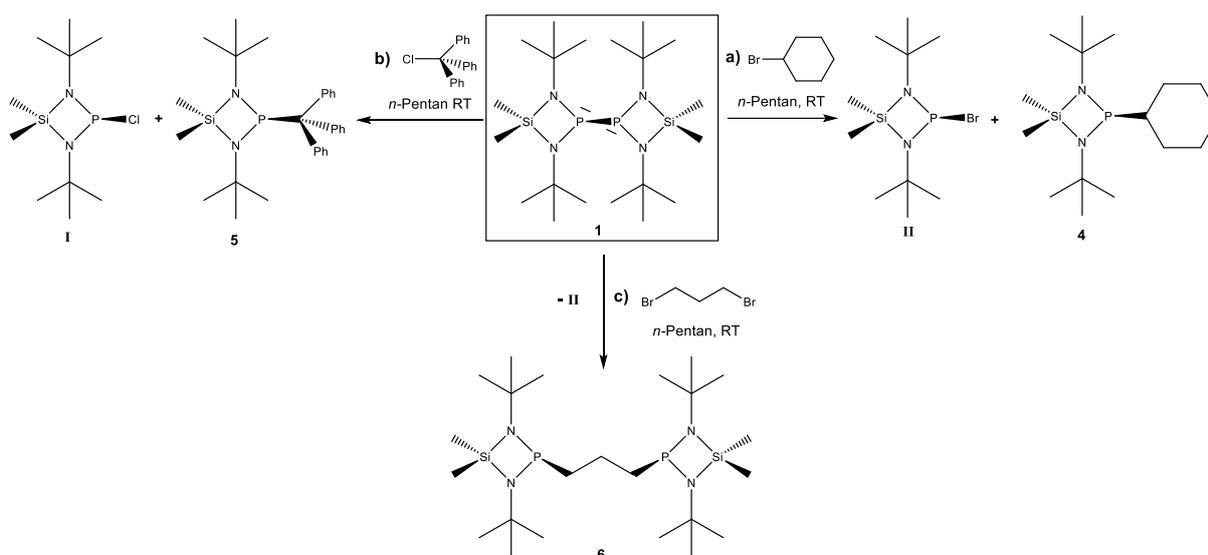
Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind ebenfalls sehr zufriedenstellend. Die experimentell bestimmten Werte (N: 11.24 %, C: 54.93 %, H: 11.21 %) stimmen gut mit den theoretischen Werten überein (N: 10.80 %, C: 55.56 %, H: 10.88 %).

### 3.4 Umsetzungen von **1** mit Bromcyclohexan, Tritylchlorid und Dibrompropan

Untersuchungen zeigen, dass **1** sich in  $\text{CDCl}_3$  zu **I** und  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{PCDCl}_2$  zersetzt. [22, 68]

Nun werden weitere Umsetzungen von **1** mit Halogenalkanen vorgestellt.

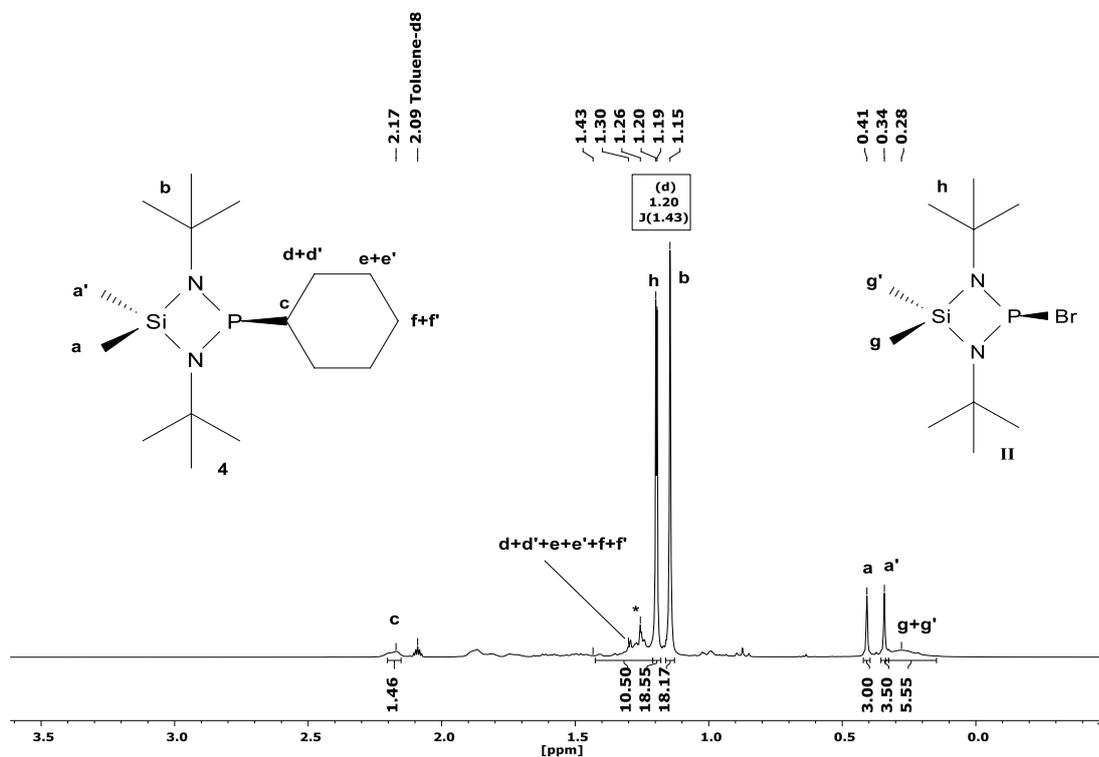
Das 1,3-Di-*tert*-butyl-2-cyclohexyl-4,4-dimethyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin (**4**) kann durch Umsetzung von **1** mit Bromcyclohexan synthetisch zugänglich gemacht werden. Dabei wird **1** in *n*-Pentan gelöst und bei  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  mit Bromcyclohexan in Reaktion gebracht. Nach zwei Tagen wird die farblose Lösung *in vacuo* getrocknet. Die Zielverbindung wird zusammen mit dem entsprechenden Bromphosphan 1,3-Di-*tert*-butyl-2-brom-4,4-dimethyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin (**II**)<sup>[67]</sup> als ein farbloses Öl erhalten. Eine Isolierung von **4** konnte weder durch Destillation noch durch Sublimation erreicht werden.



**Schema 10:** Syntheserouten zu **4**, **5** und **6**.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 18) zeigt erwartungsgemäß die Signale des Gemisches von **4** und **II**. Die Protonen der Methylgruppe am Silicium erzeugen jeweils ein Singulett bei 0.41 ppm ( $a'$ ) und 0.34 ppm ( $a$ ) ( $\Delta\nu_{1/2} = 1.9\text{ Hz}$ ). Das Singulett bei 1.15 ppm kann den Protonen der *tert*-Butylgruppe ( $b$ ) zugeordnet werden. Das Proton ( $c$ ) des Cyclohexans erzeugt ein Multiplett bei 1.27 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 16.5\text{ Hz}$ ). Die Signale der weiteren Protonen des Cyclohexans ( $d, d', e, e', f, f'$ ) können als sich stark überlagernde Multipletts im Bereich von 1.30 ppm bis 1.43 ppm detektiert werden. Die Signale des Nebenproduktes **II** lassen sich ebenfalls gut zuordnen. Die magnetisch und chemisch nicht äquivalenten Protonen der Methylgruppe am Silicium ( $g, g'$ ) erzeugen das breite Signal bei 0.28 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} > 30\text{ Hz}$ ). Die Protonen  $h$  werden als ein Dublett bei 1.20 ppm identifiziert ( $^4J_{\text{P,H}} = 1.4\text{ Hz}$ ). Aufgrund der überlagerten Signale

erscheinen die Integrale der Protonen der *tert*-Butylgruppe (b) und die Protonen des *cyclo*-Hexans (d,d',e,e',f,f') etwas vergrößert. Trotzdem stimmt das experimentell erhaltene Integralverhältnis von 3:3:1:10:18 (a':a:c:d+d'+e+e'+f+f':b) gut mit dem theoretischem Integralverhältnis überein. Der Vergleich der Integrale der beiden Substanzen zeigt, dass es sich um ein 1:1 Gemisch von **4** und **II** handelt.



**Abbildung 18:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum vom Produktgemisch in Tol- $\text{d}_8$  bei 25 °C.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 19) belegt die oben diskutierten Ergebnisse. Unter Berücksichtigung der chemischen Verschiebungen ausgewählter Vergleichsverbindungen (Tabelle 14) kann das intensive Singulett bei 151.6 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 4.4$  Hz) gut der Zielverbindung **4** und das Singulett bei 228.7 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 16.8$  Hz) dem Nebenprodukt **II** zugeordnet werden. Das experimentell erhaltene Integralverhältnis spricht ebenso für ein 1:1 Gemisch.

Im EI-Massenspektrum ergibt das bei Abspaltung des *cyclo*-Hexans erhaltene Fragment ( $m/z = 231$ ) den Basispeak. Der Molpeak ( $m/z = 315$ ) wird mit einer relativen Intensität von 23.5 gefunden. Der Molpeak des Nebenproduktes **II** kann bei  $m/z = 311$  mit einer relativen Intensität von 2.1 detektiert werden.

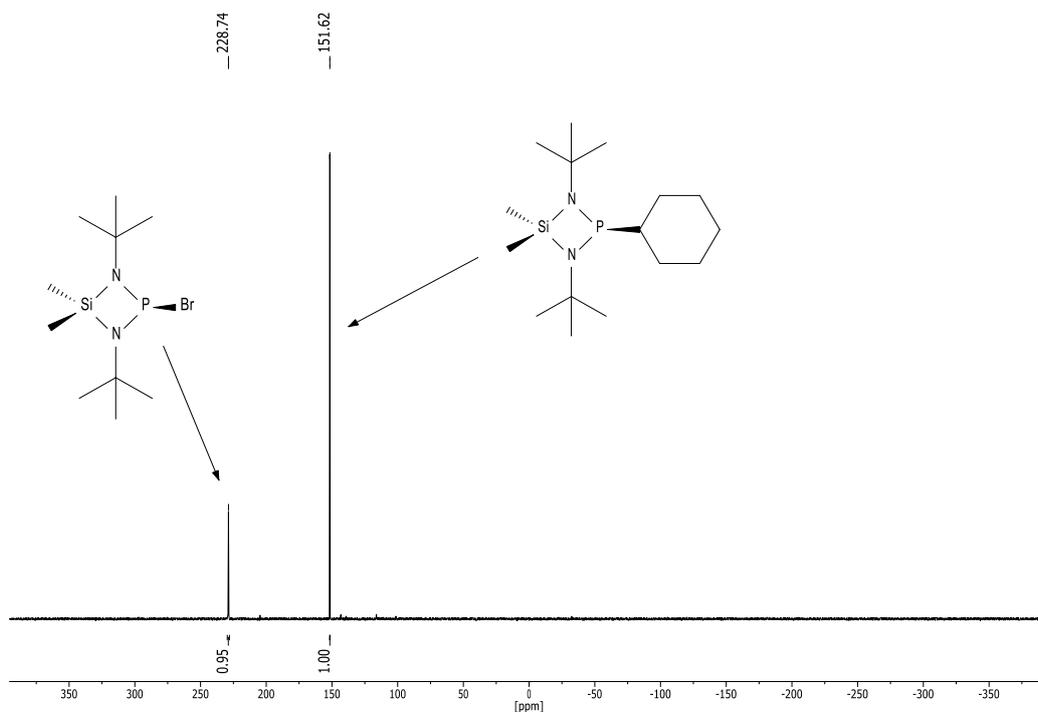


Abbildung 19:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum vom Produktgemisch **4** und **II** in Tol- $d_8$  bei 25 °C.

Tabelle 14: Chemische Verschiebungen ausgewählte Verbindungen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum.

| Struktur | Substitutionsmuster                                       | $\delta$ $^{31}\text{P}$ -NMR [ppm]                                       |
|----------|---|---|
|          | $R_1 = \text{Me}, R_2, R_3 = \text{tBu}, R_4 = \text{Ph}$ | 125.7 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) <sup>[17]</sup>                          |
|          | $R_1 = \text{Ph}, R_2, R_3 = \text{tBu}, R_4 = \text{Ph}$ | 130.2 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) <sup>[17]</sup>                          |
|          | $R_1 = \text{Me}, R_2, R_3 = \text{tBu}, R_4 = \text{Me}$ | 137.3 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) <sup>[17]</sup>                          |
|          | $R_1 = \text{Me}, R_2, R_3 = \text{iPr}, R_4 = \text{Ph}$ | 137.5 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) <sup>[17]</sup>                          |
|          | $R_1 = \text{Me}, R_2, R_3 = \text{Mes}, R_4 = \text{Et}$ | 175.9 ( $\text{CDCl}_3$ ) <sup>[44]</sup>                                 |
|          | $R_1, R_4 = \text{Me}, R_2, R_3 = \text{tBu}$             | $P_1, P_2 = 171.4$ ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) <sup>[184]</sup>            |
|          | $R_1 = \text{Me}, R_2, R_3 = \text{tBu}, R_4 = \text{Cl}$ | $P_1 = 200.4, P_2 = 237.0$<br>( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) <sup>[184]</sup> |
|          | $R_1, R_4 = \text{Cl}, R_2, R_3 = \text{Me}$              | 160.8 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) <sup>[185]</sup>                       |
|          | $X = \text{Br}$   | $P_1 = 91.9, P_2 = 195.0$<br>( $\text{CDCl}_3$ ) <sup>[184]</sup>         |
|          | $X = \text{I}$  | $P_1 = 93.6, P_2 = 193.4$<br>( $\text{CDCl}_3$ ) <sup>[184]</sup>         |

Das 1,3-Di-*tert*-butyl-4,4-dimethyl-2-trityl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin (**5**) wird durch Umsetzung von Tritylchlorid und **1** dargestellt. Nach einer Reaktionszeit von zwei Tagen bei Raumtemperatur ist die Reaktion beendet. Durch Spuren von **1** ist die Reaktionslösung blass gelb (Abbildung 21). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abbildung 20) zeigt die Unvollständigkeit der Reaktion. Die Signale lassen sich gut der Zielverbindung **5** und dem Nebenprodukt **I** zuordnen. Wie erwartet sind die Alkylgruppen am Siliciumatom aufgrund des trigonal-pyramidal umgebenen Phosphoratoms chemisch und magnetisch nicht äquivalent. Die Methylprotonen erzeugen im Spektrum Singulets bei -0.61 ppm (a) ( $\Delta\nu_{1/2} = 1.5$  Hz) und bei 0.34 ppm (a') ( $\Delta\nu_{1/2} = 1.7$  Hz). Die Protonen der *tert*-Butylgruppe am Stickstoffatom werden als ein Singulett mit einer Halbwertsbreite von  $\Delta\nu_{1/2} = 1.5$  Hz detektiert. Die Wasserstoffatome der Phenylringe können als stark überlagernde Multipletts im Bereich von 6.88 ppm bis 7.14 ppm identifiziert werden. Das erhaltene Integralverhältnis von 3:3:18:17 weicht leicht von dem erwarteten Integralverhältnis von 3:3:18:15 (a:a':b:Ar-H) ab. Das Tritylradikal ist mesomeriestabilisiert und kann somit durch mehrere Grenzstrukturen beschrieben werden. Ein Beispiel einer Grenzstruktur ist in Gleichung 6a abgebildet. Reagiert nun dieses Tritylradikal mit einem Phosphanylradikal könnte Verbindung **5a** entstehen.

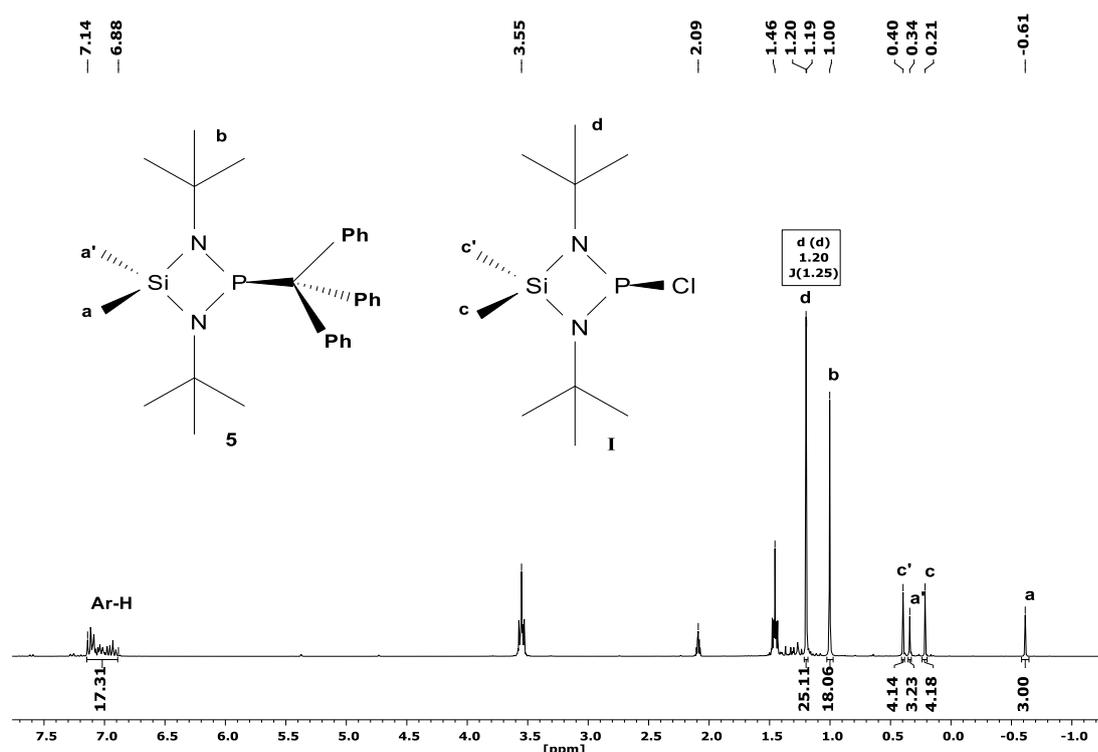
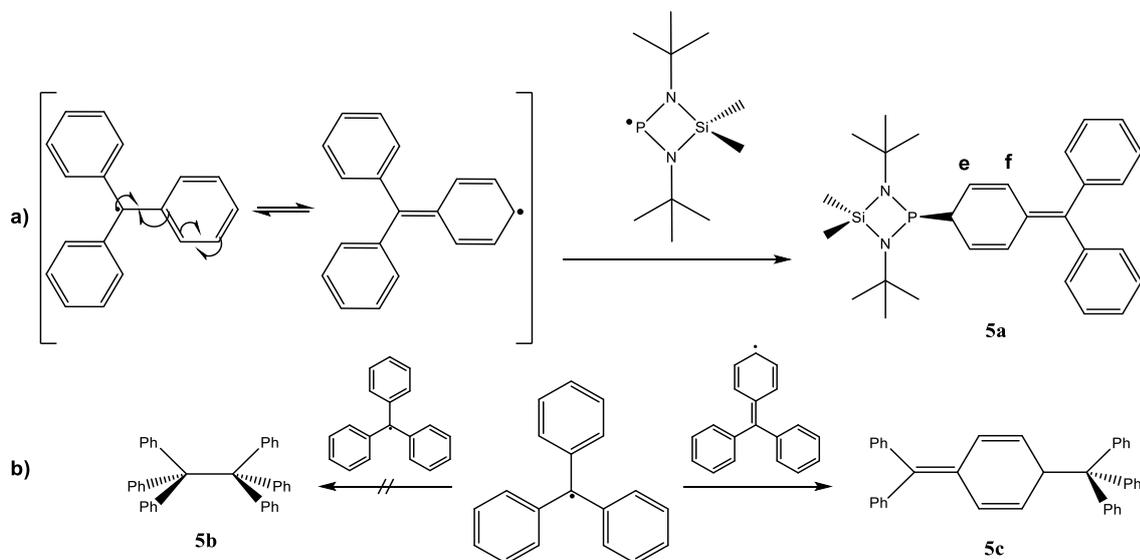


Abbildung 20: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum vom Produktgemisch in Tol-d<sub>8</sub> bei 25 °C.

Eine weitere denkbare Nebenreaktion des Tritylradikals wäre die Gomberg-Reaktion<sup>[186-188]</sup>. Zwei Tritylradikale dimerisieren dabei nicht zum Hexaphenylethan (**5b**) sondern zum 1-

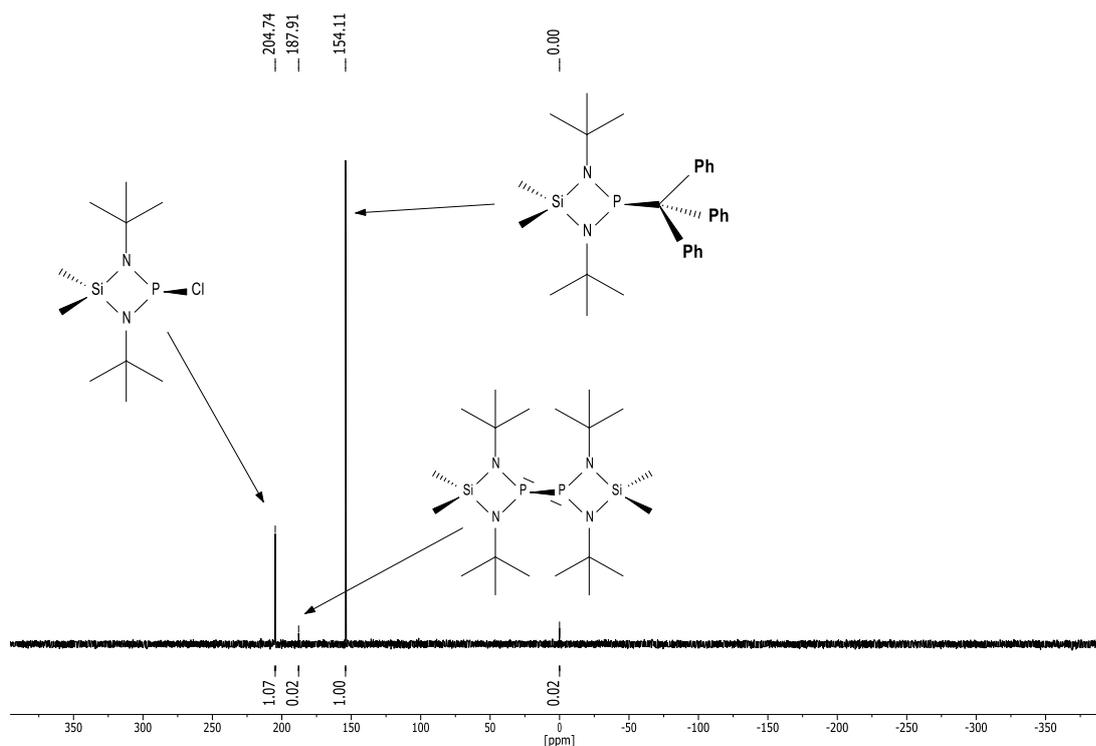
Diphenylmethylen-4-trityl-2.5-*cyclo*-hexadien (**5c**) (Gleichung 6b). Das erhaltene  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum widerspricht jedoch der Bildung von **5a** und **5c**. Die Methylenprotonen e und f müssten Signale in einem Bereich von 4.5 – 6 ppm<sup>[189]</sup> erzeugen bzw. 5.8 – 6.4 ppm<sup>[188]</sup> für **5c**, welches nicht der Fall ist. Neben den Signalen von **5** werden auch die Signale des Nebenprodukts **I** detektiert.



**Gleichung 6:** a) Ausgeschlossene Nebenreaktion zu **5a**. b) Dimerisierungsreaktion des Trityl-/Gombergdikals<sup>[186-188]</sup>.

Die Protonen der Methylgruppe am Silicium werden als Singulets bei 0.21 ppm (c) ( $\Delta v_{1/2} = 1.4$  Hz) und bei 0.40 ppm (c') ( $\Delta v_{1/2} = 1.5$  Hz) identifiziert. Das Signal bei 1.20 ppm ist den Protonen der *tert*-Butylgruppen zuzuordnen, die aufgrund einer Fernkopplung zum Phosphoratom als Dublett erscheinen ( $^4J_{\text{P,H}} = 1.3$  Hz). Das experimentell erhaltene Integralverhältnis (I) von 4:4:25 (c:c':d) entspricht einem Protonenverhältnis von 3:3:18. Mittels eubus Aufstockungsexperiments ist die Verbindung **I** zusätzlich bestätigt worden.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 21) belegt den obigen Befund. **5** erzeugt ein Singulett bei 154.1 ppm ( $\Delta v_{1/2} = 3.7$  Hz) und das Singulett bei 204.7 ppm ( $\Delta v_{1/2} = 18.3$  Hz) rührt von **I** her. Zudem kann bei 187.9 ppm ein Singulett detektiert werden, welches dem Edukt **1** zugeordnet werden kann.

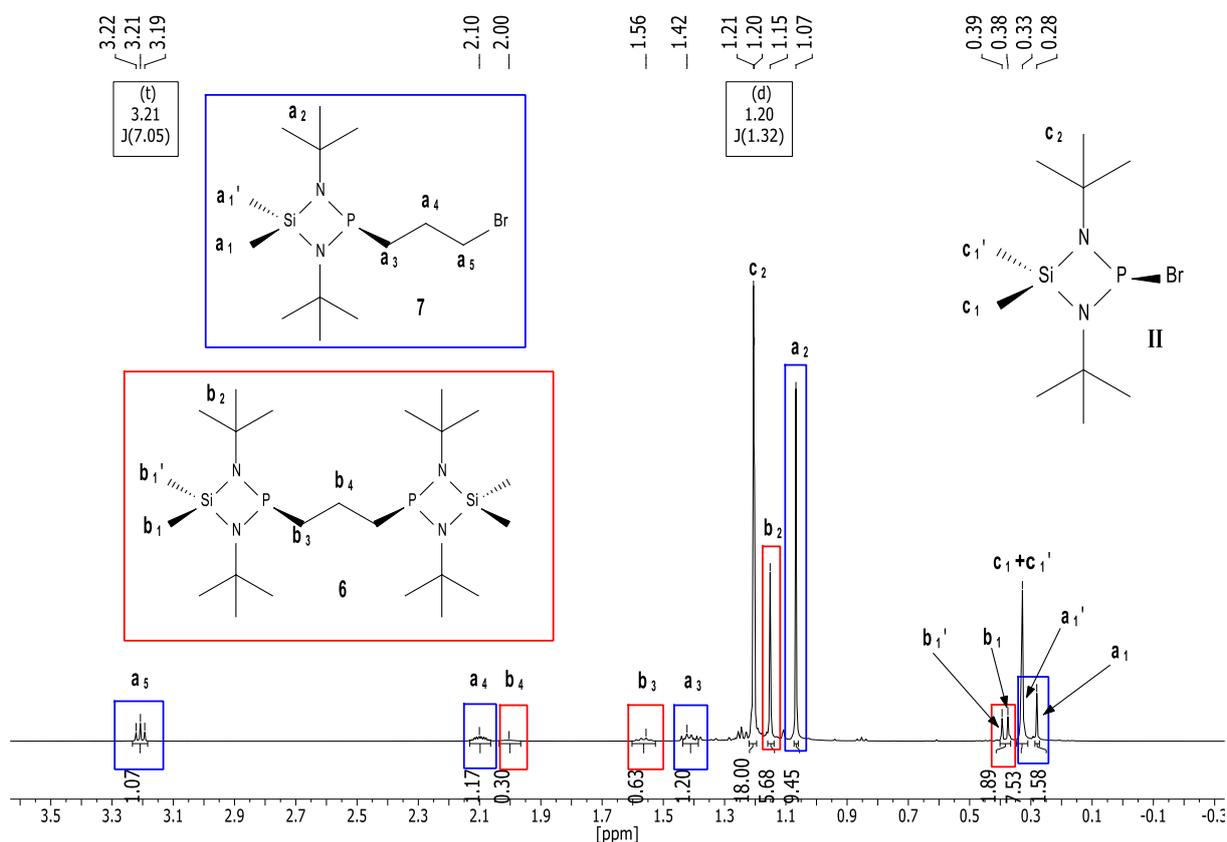


**Abbildung 21:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum vom Produktgemisch **5**, **I** und **1** in  $\text{CDCl}_3$  bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

Im EI-Massenspektrum ergibt das bei Abspaltung der Triphenylmethylgruppe erhaltene Fragment ( $m/z = 231$ ) den Basispeak. Der Molpeak ( $m/z = 475$ ) wird mit einer relativen Intensität von 61.1 gefunden.

Bei der Umsetzung von **1** mit Dibrompropan entstehen erwartungsgemäß das 1,3-Bis(1,3-di-*tert*-butyl-4,4-dimethyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiledtidinyl)propan (**6**) und **II** als Nebenprodukt als ein farbloses viskoses Öl. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 22) deutet auf eine weitere Verbindung hin. Es handelt sich vermutlich um das Monosubstitutionsprodukt 2-(3-Brompropyl)-1,3-di-*tert*-butyl-4,4-dimethyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin (**7**). Die Signale im Spektrum können den jeweiligen Verbindungen eindeutig zugeordnet werden. Die chemisch und magnetisch nicht äquivalenten Methylprotonen am Siliciumatom  $c_1$  und  $c_1'$  werden als ein überlagertes Singulett bei 0.33 ppm mit einer Halbwertsbreite von  $\Delta\nu_{1/2} = 2.7\text{ Hz}$  detektiert. Die entsprechenden Protonen der *tert*-Butylgruppe von **II** erzeugen ein Dublett bei 1.20 ppm ( $^4J_{\text{P,H}} = 1.3\text{ Hz}$ ). Die Methylprotonen der Zielverbindung **6** werden als sehr nahe liegende Singulett bei 0.38 ppm ( $b_1'$ ) und 0.39 ppm ( $b_1$ ) ( $\Delta\nu_{1/2} = 2.0\text{ Hz}$ ) detektiert und die Protonen der *tert*-Butylgruppe können als ein Singulett bei 1.15 ppm ( $b_2$ ) ( $\Delta\nu_{1/2} = 1.8\text{ Hz}$ ) identifiziert werden. Die Multipletts bei 1.56 ppm und 2.00 ppm können den Methylenprotonen  $b_3$  und  $b_4$  zugeordnet werden. Die Methylprotonen der Verbindung **7** können bei 0.28 ppm ( $a_1$ ) ( $\Delta\nu_{1/2} = 1.8\text{ Hz}$ ) und 0.31 ppm ( $a_1'$ ) detektiert werden. Die *tert*-Butylgruppe erzeugt ein Singulett bei

1.07 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 1.5$  Hz). Die Multipletts bei 1.42 ppm, 2.10 ppm und das Triplett bei 3.21 ppm ( $^3J_{P,H} = 7.1$  Hz) können den Protonen  $a_3$ ,  $a_4$  und  $a_5$  zugeordnet werden.



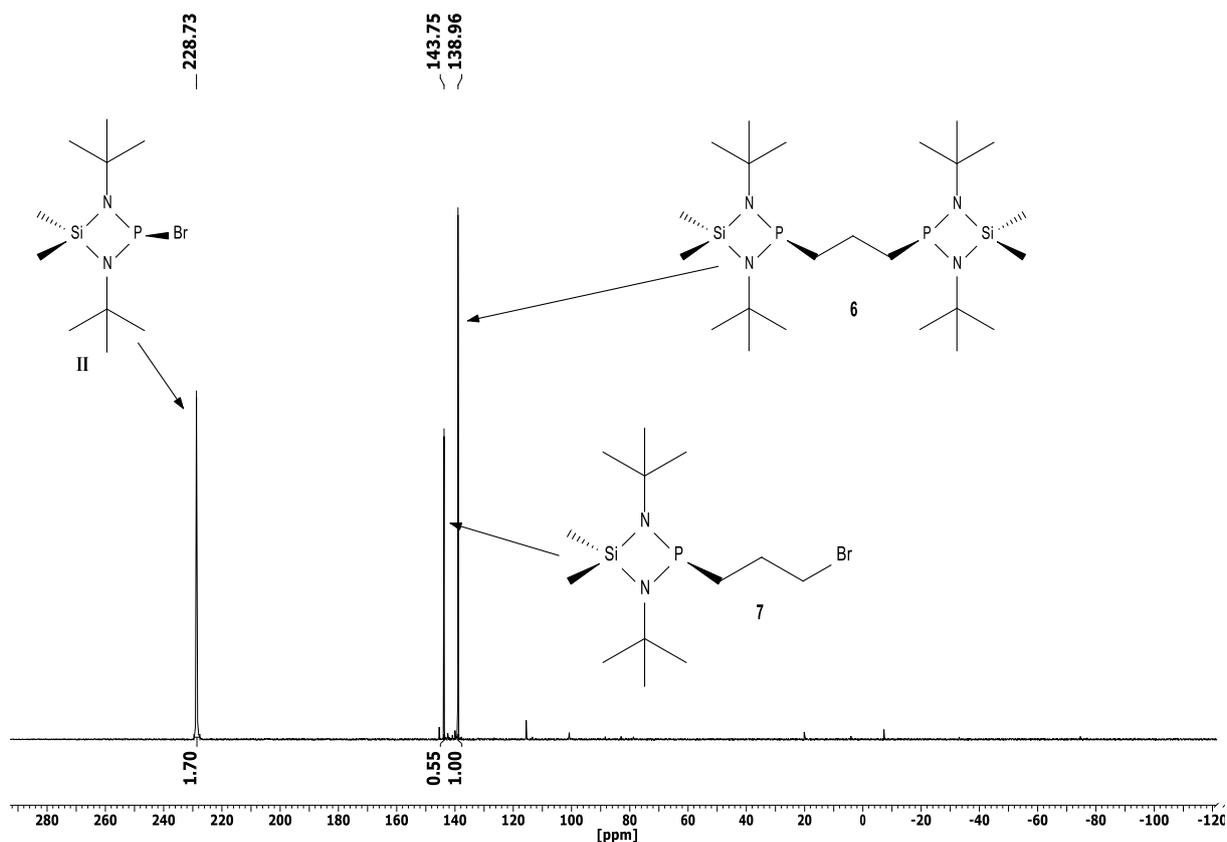
**Abbildung 22:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vom Produktgemisch in  $\text{Tol-d}_8$  bei  $25^\circ\text{C}$ .

Die experimentell erhaltenen Integrale der drei Verbindungen **II**, **6** und **7** stimmen gut mit dem theoretischen Integralverhältnis überein. Da die Protonen der Methylgruppe von **II** ( $c_1, c_1'$ ) von den Protonen  $a_1'$  überlagert sind muss dieses Integral um 1.58 abgezogen werden. Denn das Integral von  $a_1'$  sollte dem Integral von  $a_1$  entsprechen. Somit stimmt das experimentelle Integralverhältnis von 6:18 ( $c_1+c_1':c_2$ ) mit dem theoretischen Integralverhältnis überein. Zum Vergleich der Integralverhältnisse von **6** und **7** werden im ersten Schritt die Integrale aus Gründen der Übersichtlichkeit korrigiert. Dabei werden die experimentell erhaltenen Integrale für die Methylprotonen auf die Anzahl der Methylprotonen der entsprechenden Verbindung gesetzt. Das Integral von 1.89 (**6**) wird entsprechend den 12 Wasserstoffatomen auf den Wert 12 gesetzt. Dementsprechend wird das Integral von 1.58 (**7**) auf 3 (3H) gesetzt. Somit werden die restlichen Integrale korrigiert und in Tabelle 15 zusammengetragen. Aus der Tabelle ist zu entnehmen, dass die experimentellen Integralverhältnisse (**6**) von 2:4:12:36 ( $b_4:b_3:b_1+b_1':b_2$ ) und (**7**) von 2:2:2:6:18 ( $a_5:a_4:a_3:a_1+a_1':a_2$ ) sehr gut mit den entsprechenden theoretischen Integralverhältnissen übereinstimmen (2:4:12:36 bzw. 2:2:2:6:18).

**Tabelle 15:** Die experimentell erhaltenen Integrale werden zur Verdeutlichung korrigiert.

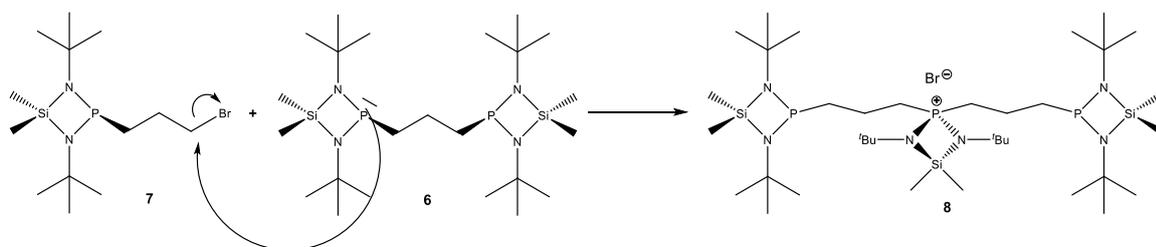
| 7:<br>Experimentelles<br>Integralverhältnis | 7: Korrigiertes<br>Integralverhältnis | 7:<br>gerunde<br>t | 6:<br>Experimentelles<br>Integralverhältnis | 6: Korrigiertes<br>Integralverhältnis | 6:<br>gerunde<br>t |
|---|---------------------------------------|--------------------|---|---------------------------------------|--------------------|
| 1.58  | 3.00                                  | <b>3</b>           | 1.89  | 12.00                                 | <b>12</b>          |
| 9.45  | 17.91                                 | <b>18</b>          | 5.68  | 36.13                                 | <b>36</b>          |
| 1.20  | 2.27                                  | <b>2</b>           | 0.63  | 4.02                                  | <b>4</b>           |
| 1.17  | 2.22                                  | <b>2</b>           | 0.30  | 1.88                                  | <b>2</b>           |
| 1.07  | 2.04                                  | <b>2</b>           | --  | --                                    | --                 |

Das Ergebnis der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie stimmt mit dem oben diskutierten Befund überein. Abbildung 23 zeigt das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Produktgemisches. **II** erzeugt erwartungsgemäß ein Singulett bei 228.7 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 35.1$  Hz). Das Singulett bei 139.0 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 20.5$  Hz) rührt von **6** her. Das bei etwas höherer Frequenz verschobene Singulett bei 143.8 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 17.6$  Hz) ist **7** zuzuordnen.



**Abbildung 23:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum vom Produktgemisch **II**, **6** und **7** in Tol- $d_8$  bei 25 °C.

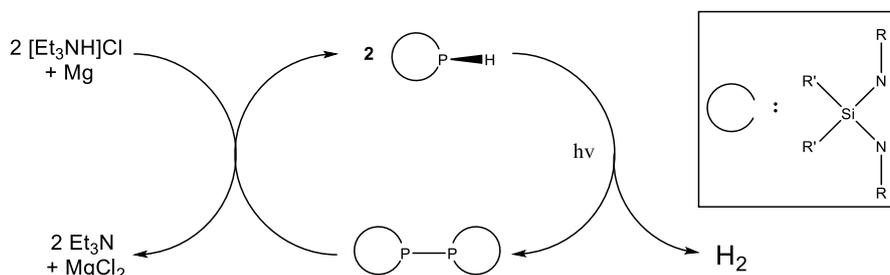
Im Verlauf einer Lagerungszeit von mehreren Monaten haben sich farblose Plättchen gebildet, die röntgenstrukturanalytisch untersucht werden (No646). Versuche zur Lösung und Verfeinerung der Festkörperstruktur schlagen aufgrund der mangelnden Qualität des Kristalls jedoch fehl. Es handelt sich vermutlich um ein Mehrling. Erste Versuche der Strukturlösung deuten auf ein Phosphoniumsalz (**8**) hin, wobei das  $\lambda^4$ -Phosphoratom von zwei Stickstoffatomen und von zwei Alkylresten substituiert ist. Eines der beiden Phosphoratom von **6** greift nucleophil das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom von **7** an und substituiert das Bromid (siehe Gleichung 7).



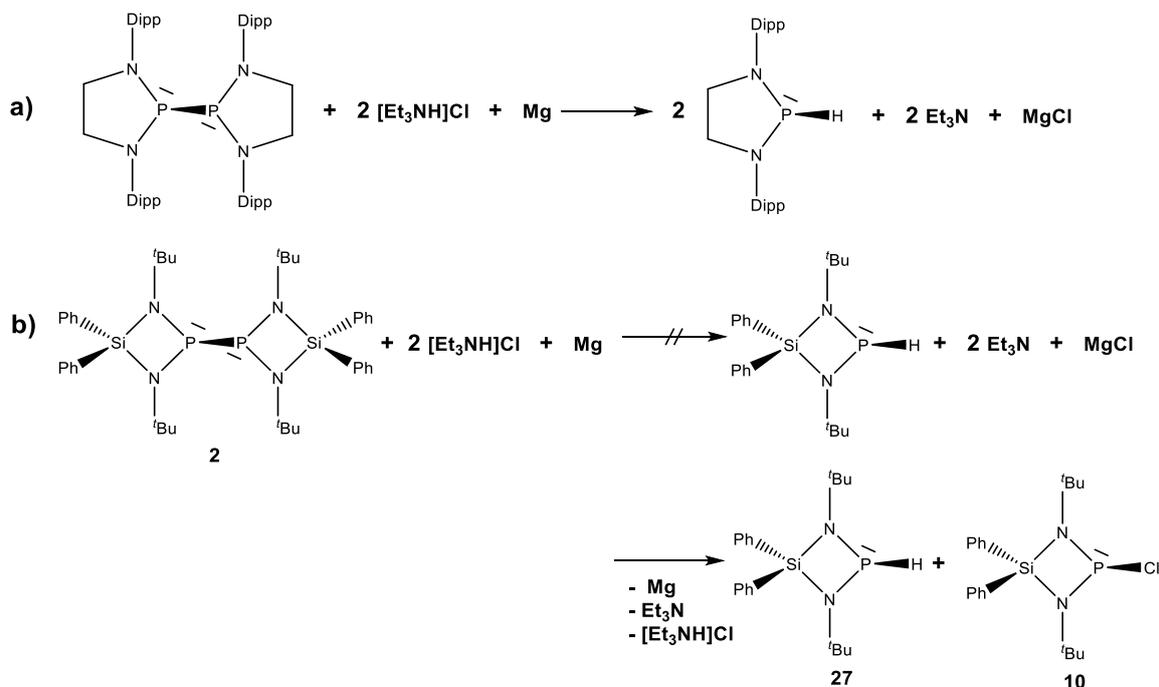
**Gleichung 7:** Möglicher Reaktionsmechanismus zu **8**.

### 3.4.1 Reaktivität von **2** gegenüber Triethylammoniumchlorid

2015 berichteten Puntigam *et al.* von photokatalytischer Erzeugung von elementarem Wasserstoff mittels *N*-heterocyclischer Phosphane (siehe Schema 9, Kap. 1.3). Dabei setzten sie Triethylammoniumhydrochlorid als Wasserstoffquelle, Magnesium und ein Diphosphan ein (Gleichung 8a). Eigene Untersuchungen zur photochemischen Dehydrokopplungsreaktion folgen in Kapitel 3.8.1. Nun gilt es zu untersuchen, wie das Diphosphan **2** mit dem Triethylammoniumhydrochlorid als potentielle Wasserstoffquelle reagiert und ob mit katalytischen Mengen Diphosphan Wasserstoff aus Triethylammoniumhydrochlorid in einer photochemischen Reaktion gewonnen werden kann (Schema 11). Zu einer THF-Lösung von **2** werden frisch gereinigtes Magnesium und in THF gelöstes Triethylammoniumhydrochlorid zugegeben (Gleichung 8b). Die Reaktion wird nach 12 h beendet und es wird nach Entfernen des Lösungsmittels ein gelbliches viskoses Öl erhalten.



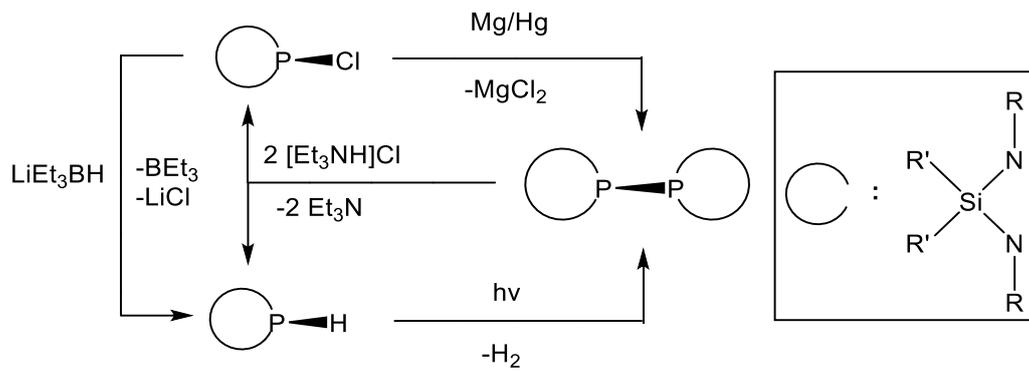
**Schema 11:** Photokatalytische Erzeugung von Wasserstoff aus Triethylaminhydrochlorid und Magnesium.



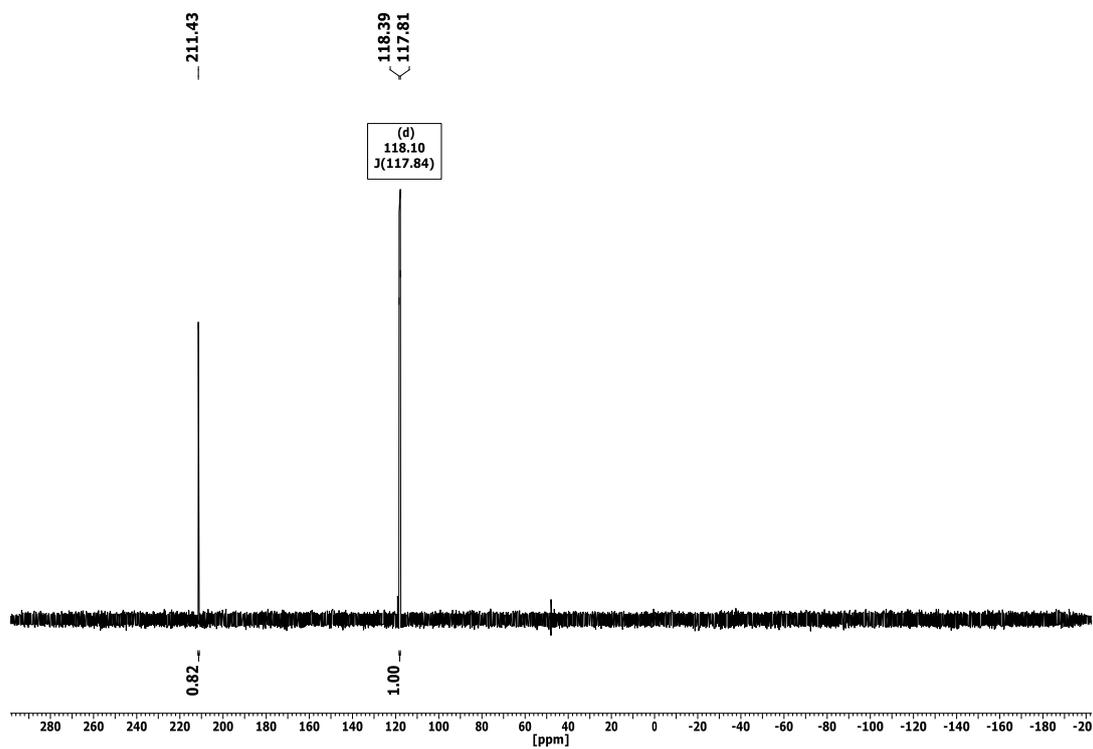
**Gleichung 8:** a) Umsetzung von [Et<sub>3</sub>NH]Cl mit Magnesium in Gegenwart eines Diphosphans. b) Disproportionierungsreaktion des Diphosphans zum Chlorphosphan **10**<sup>[2]</sup> und Phosphan **27**<sup>[68]</sup>.

Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (Abbildung 24) zeigt die Unvollständigkeit der Reaktion. Im Spektrum wird nicht nur das Signal der Zielverbindung detektiert, sondern auch das des 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidins **10**. Das P–H-Phosphan **27** erzeugt aufgrund der Kopplung zum Wasserstoffatom erwartungsgemäß ein Dublett bei 118.1 ppm<sup>[68]</sup>. Das Chlorphosphan **10** kann dem Singulett bei 211.4 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 12.0$  Hz) zugeordnet werden. Bisher ist es mir nicht gelungen die Synthese soweit zu optimieren, dass selektiv **27** entsteht.

Aus den bisherigen Erkenntnissen dieser Untersuchung kann ein Katalysezyklus vorgestellt werden (Schema 11a). Das ausgewählte Tetrakis(amino)diphosphan reagiert zunächst mit dem Triethylammoniumhydrochlorid zu den entsprechenden Chlorphosphan und P–H-Phosphan. Das Chlorphosphan kann mittels Magnesiumamalgam zum Diphosphan reduziert werden, wobei das P–H-Phosphan mittels photochemischer Reaktion und unter Bildung von Wasserstoff zum Diphosphan „zurück“ reagiert. Die Reduktion des entstandenen Chlorphosphans zum entsprechenden P–H-Phosphan ist ebenso denkbar. Auf diese Weisen lässt sich das Diphosphan als potentieller Katalysator für eine Wasserstoffsynthese verwenden.

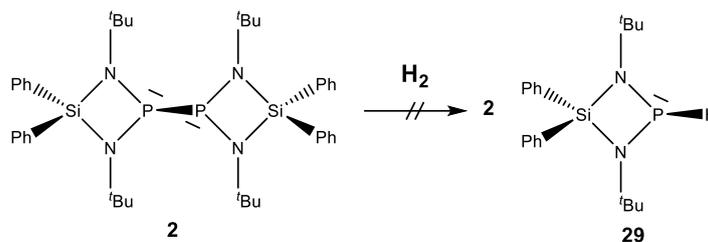


**Schema 11a:** Mögliche photokatalytische Erzeugung von Wasserstoff aus Triethylaminhydrochlorid und Magnesium.



**Abbildung 24:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum vom Produktgemisch **27** und **10** in  $\text{THF-d}_8$  bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.4.2 Reaktivität von **2** gegenüber Wasserstoff

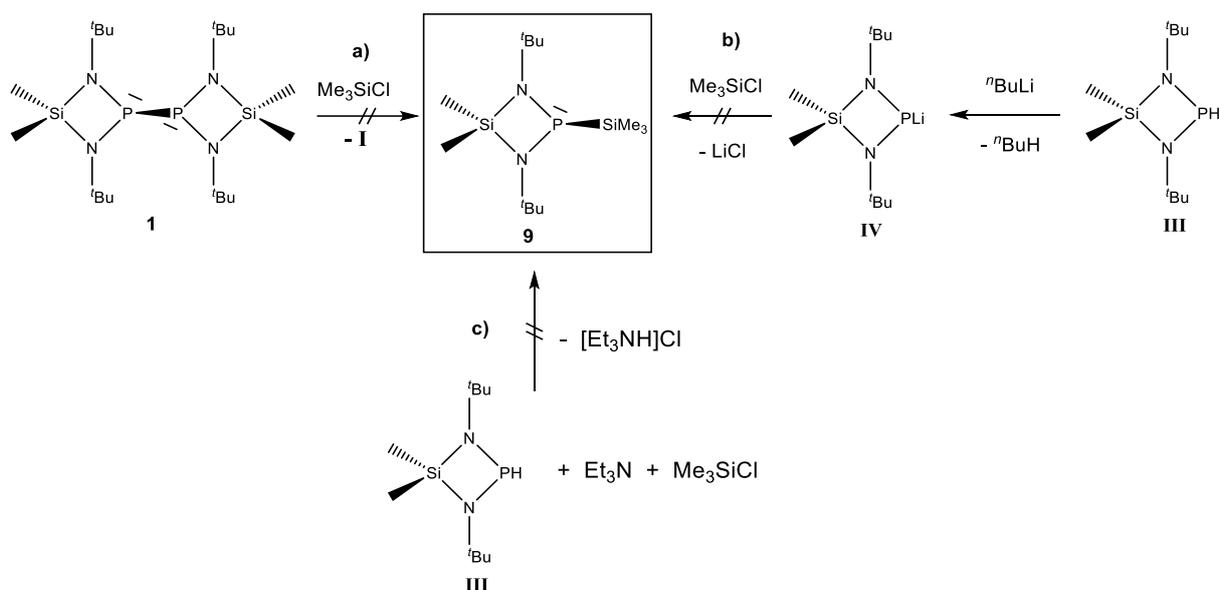


**Gleichung 9:** Umsetzung von **2** mit Wasserstoff in THF.

Im Kap 3.8.1 wird deutlich, dass durch Bestrahlung des P–H-Phosphans **27** Wasserstoff abgespalten und das entsprechende Diphosphan gebildet wird. Nun stellt sich die Frage, ob **2** Wasserstoff „aufnehmen“ kann und so zum entsprechenden P–H-Phosphan reagiert (Gleichung 9).

In einem Fingerkolben mit einer THF-Lösung von **2** wird zunächst einen Tag lang bei Raumtemperatur und anschließend einen Tag lang bei 45 °C gasförmiger Wasserstoff eingeleitet. Die Reaktionslösung zeigt keine optische Veränderung gegenüber der Referenzlösung. Spektroskopische Untersuchungen mittels <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie belegen das Ausbleiben der Reaktion. In den Spektren lassen sich lediglich die Signale des Edukts **2** und des Lösungsmittels detektieren. **2** kann bei den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht als Wasserspeicher eingesetzt werden.

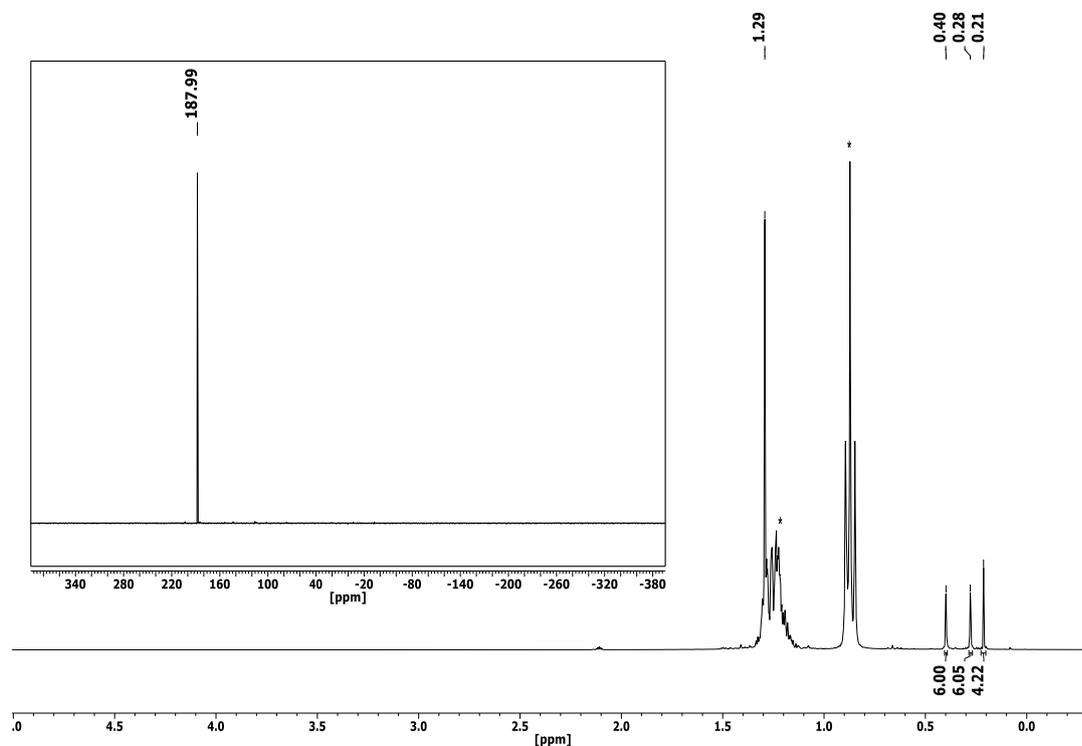
### 3.4.3 Versuche zur Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-4,4-dimethyl-2-trimethylsilyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin (9)



**Schema 12:** Versuche zur Synthese von **9**. A) Disproportionierungsreaktion von **1** zu **9** und **I**. B) Metallierungsreaktion von **III** und anschließende Umsetzung des Lithiophosphanid **IV** mit Trimethylchlorsilan. C) Kondensationsreaktion mit Triethylamin als Hilfsbase zum Abfangen des Hydrochlorids.

Ausgehend von den Diphosphanen **1** und **2** könnten erfolgreich neuartige Phosphane mit P–C-Bindungen synthetisiert werden (**4-7**). In diesem Abschnitt gilt es, die Reaktivität von **1** gegenüber Trimethylchlorsilan zu untersuchen und es werden Versuche gestartet, eine P–Si-Bindung zu knüpfen. Analog zu den Alkylierungsreaktionen in Kap. 3.4 wird **1** mit Trimethylchlorsilan in *n*-Pentan umgesetzt (siehe Schema 12). Zur Vermeidung versehentlicher Abtrennung von Edukten oder potentiellen Nebenprodukten wird die Reaktionslösung zur Erhöhung der Konzentration nur leicht eingeeengt und anschließend mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Breuers untersuchte die Bestrahlungsreaktion von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^i\text{Pe})_2\text{PCl}$  mit Tris(trimethylsilyl)phosphan und berichtet über die Bildung des P-Silylfunktionalisierten Phosphans  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^i\text{Pe})_2\text{PSi}(\text{Me})_3$  (**V**) mit einer chemischen Verschiebung von 139.7 ppm im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.<sup>[21]</sup> Da **9** und **V** sehr ähnliche Strukturmerkmale aufweisen und annähernd gleich substituiert sind, müssten die Phosphoratome der beiden Spezies chemisch gesehen sehr ähnlich sein und somit eine sehr ähnliche chemische Verschiebung im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufweisen. In Tabelle 16 sind Vergleichsverbindungen zusammengefasst. Es fällt auf, dass die Silyl-Gruppen die chemische Verschiebung der Phosphane in den Bereich niedrigerer Frequenzen verschiebt. Amino- und Halogen-Reste führen zu einer Tieffeldverschiebung.

Abbildung 25 zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR- und das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der gelblichen Reaktionslösung nach einer Reaktionszeit von 14 Tagen bei Raumtemperatur. Die Singulett bei 0.28 ppm ( $\Delta v_{1/2} = 1.7$  Hz), 0.40 ppm ( $\Delta v_{1/2} = 1.5$  Hz) und 1.29 ppm ( $\Delta v_{1/2} = 1.3$  Hz) rühren von **1** her. Die Protonen der Methylgruppe des Trimethylchorsilans werden als ein Singulett bei 0.21 ppm ( $\Delta v_{1/2} = 0.6$  Hz) detektiert. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt lediglich ein Singulett bei 188.0 ppm ( $\Delta v_{1/2} = 0.6$  Hz), welches dem Edukt **1** zugeordnet werden kann. Die Spektren zeigen, dass auf diesem Weg **9** nicht synthetisch zugänglich ist.

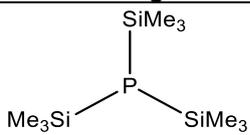
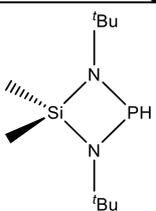
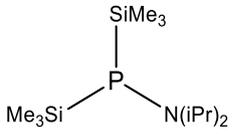
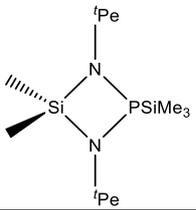
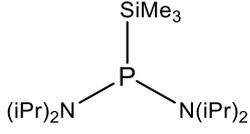
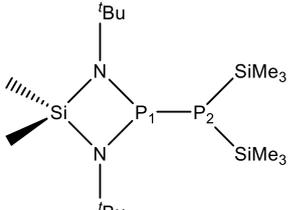
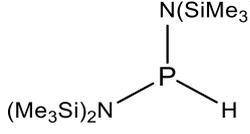
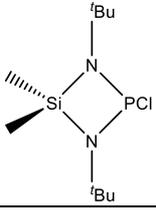
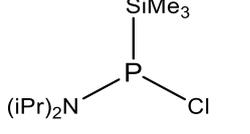
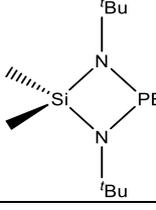


**Abbildung 25:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der nicht umgesetzten Reaktionslösung in  $\text{ToI-d}_8$  bei  $25^\circ\text{C}$  nach einer Reaktionszeit von 14 Tagen. Kleines Spektrum:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum derselben Reaktionslösung in  $\text{ToI-d}_8$  bei  $25^\circ\text{C}$ .

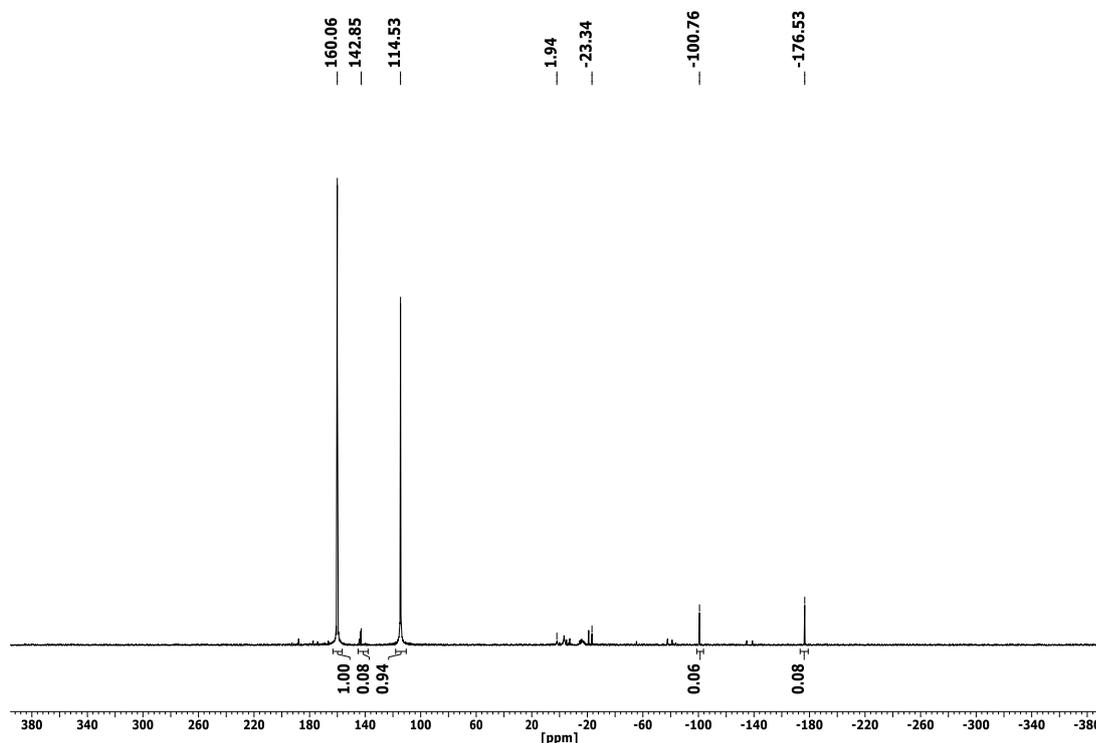
Der oben aufgeführte Versuch zur Synthese von **9** ausgehend vom Diphosphan **1** führt leider zu keinem Erfolg. Nun soll das literaturbekannte P-H-Phosphan 1,3-Di-*tert*-butyl-4,4-dimethyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin<sup>[67]</sup> (**III**) im ersten Schritt mittels *n*-Buthyllithium metalliert und anschließend mit Trimethylchorsilan umgesetzt werden (Schema 11b). Aufgrund der hohen Reaktivität des Lithierungsmittels und des Lithiumphosphanids (**IV**)<sup>[67]</sup> wird bei dieser Reaktion möglichst auf etherhaltige Lösungsmittel wie THF oder Diethylether verzichtet, da es sonst zur Etherspaltung kommen kann. <sup>[3, 190]</sup> **IV** ist in den gängigen organischen Lösungsmitteln wie *n*-Pentan, *n*-Hexan, Benzol und Toluol unlöslich. Die Substanz zersetzt sich in Diethylether und THF. Dabei wird eine Rotfärbung und Bildung eines dunklen Niederschlags beobachtet. Bei der Verwendung von Chloroform fällt in einer exothermen Reaktion heller Niederschlag aus,

der sich zunächst zügig beige färbt und teilweise auch dunkelbraun wird. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung von **IV** ist mir daher nicht gelungen. Bei einer Zusammenarbeit mit Sakse <sup>[3]</sup> konnte ebenfalls das Lithierungsprodukt von Me<sub>2</sub>Si(N<sup>t</sup>Pe)<sub>2</sub>PH (**26**) nicht in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Pentan, *n*-Hexan oder Toluol gelöst werden. Bei der Zugabe von THF-d<sub>8</sub> zu dem oben genannten Metallierungsprodukt führte das zu einer Reaktion des Feststoffes unter Rotfärbung, Zersetzung des Lösungsmittels und einer Bildung eines schwarzen Niederschlags, welcher sich weder in polarem noch in unpolarem Lösungsmittel löst.

**Tabelle 16:** Chemischer Verschiebung ausgewählte Vergleichsverbindungen im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum.

| Verbindung  | δ <sup>31</sup> P-NMR [ppm]                                | Verbindung   | δ <sup>31</sup> P-NMR [ppm]                                  |
|---|--|--|--|
|    | -248.7 (CDCl <sub>3</sub> ) <sup>[21]</sup>                |     | 119.0 <sup>[67]</sup><br>114.4 (Tol-d <sub>8</sub> )         |
|   | -50.3 (Tol-d <sub>8</sub> ) <sup>[93]</sup>                |   | 139.7 (CDCl <sub>3</sub> ) <sup>[21]</sup>                   |
|  | 36.4 (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) <sup>[93]</sup>      |  | P1: 190.6<br>P2: -136.4 (CDCl <sub>3</sub> ) <sup>[21]</sup> |
|  | 58.8 (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) <sup>[21, 191]</sup> |   | 204.7 (Tol-d <sub>8</sub> )                                  |
|  | 84.0 (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) <sup>[192]</sup>     |   | 228.7 (Tol-d <sub>8</sub> )                                  |

Bei der tropfenweisen Zugabe von *n*-Butyllithium zu einer gekühlten *n*-Hexan Lösung von **III** kann zunächst keine offensichtliche Veränderung der Reaktionslösung festgestellt werden. Erst beim Auftauen auf Raumtemperatur bildet sich ein farbloser Niederschlag. Anschließend wird bei -20 °C tropfenweise Trimethylchlorsilan hinzugefügt. Nach einer Reaktionszeit von vier Tagen ist das Reaktionsgemisch klar und leicht gelblich.



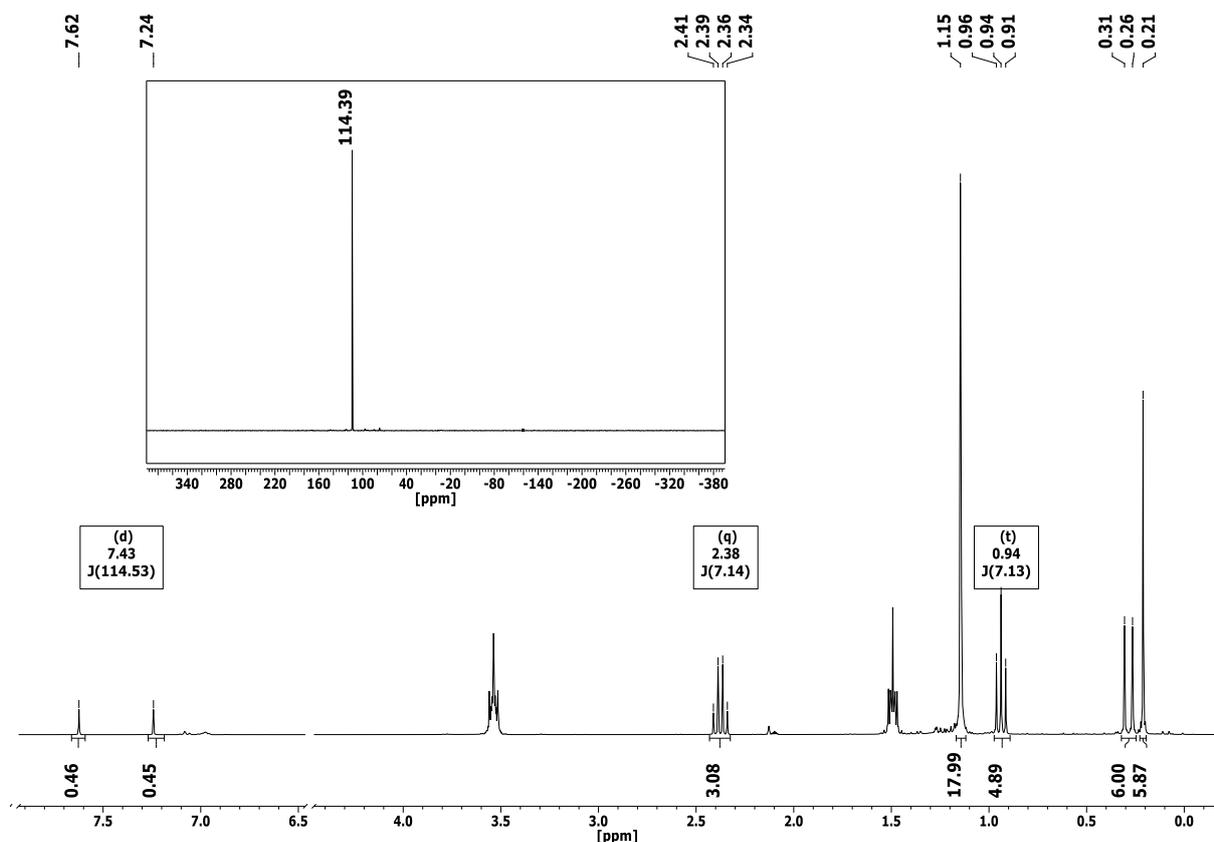
**Abbildung 26:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum vom Produktgemisch in Tol- $d_8$  bei 25 °C.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 26) zeigt die Unvollständigkeit der Reaktion. Das Singulett bei 142.9 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 11.3$  Hz) rührt vermutlich von der Zielverbindung **9** her. Das intensive Singulett bei 114.5 ppm kann als **III** identifiziert werden. Aufstockungsexperimente belegen den Befund. Die zahlreichen Signale mit geringeren Intensitäten im Bereich von 1.9 ppm bis -23.3 ppm deuten auf Oxidationsprodukte hin. Das Spektrum weist zudem drei weitere Singuletts signifikanter Intensität bei -176.5 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 6.7$  Hz), -100.8 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 7.1$  Hz) und 160.1 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 8.8$  Hz) auf. Aufgrund der chemischen Verbindung lässt sich vermuten, dass das Phosphoratom der ersten Spezies ( $\delta^{31}\text{P} = -176.5$  ppm) mit zwei Trimethylsilylgruppen substituiert ist und sinngemäß die um ca. 75 ppm in den höherfrequenten Bereich verschobene Spezies ( $\delta^{31}\text{P} = -100.8$  ppm) mit einer Trimethylsilylgruppe silyliert ist. Bei den entsprechenden Diisopropylamino-substituierten Verbindungen  $(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PSiMe}_3$  und  $(i\text{Pr}_2\text{N})\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$  wird die gleiche Beobachtung gemacht. Die Differenz der chemischen Verschiebung beträgt in diesem Fall ca. 86 ppm (Tabelle 16) und bekräftigt die obige Zuordnung. Die unbekannte Verbindung mit der chemischen

Verschiebung von 160.1 ppm bildet das Hauptprodukt der Reaktion und liegt zu **III** annähernd in einem Verhältnis von 1:1 vor. Aufgrund der relativ hohen Tieffeldverschiebung ist das Phosphoratom höchstwahrscheinlich nicht silyliert. Wegen der vorliegenden Multiplizitäten können unsymmetrische Diphosphane oder Polyphosphane ausgeschlossen werden, da sonst im Spektrum höhere Multiplizitäten als Singulets zu detektieren wären.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum lassen sich die stark überlagerten Signale nicht ohne weiteres zuordnen. Im Bereich von 0.22 ppm bis 0.42 ppm lassen sich zahlreiche Signale detektieren, die typisch für Methylgruppen am Silicium sind, und im Bereich von 1.10 ppm bis 1.29 ppm die Signale der Protonen der *tert*-Butylgruppen identifizieren. Das Dublett bei 7.44 ppm ( $^1J_{\text{PH}} = 114.2 \text{ Hz}$ ) rührt von **III** her und belegt die Anwesenheit des P–H-Phosphans.

Die oben beschriebenen Untersuchungen zeigen, dass **9** weder über eine Disproportionierungsreaktion noch über den Weg der Metallierung und anschließender Silylierungsreaktion synthetisch zugänglich ist. Der Weg der Metallierung scheint eine zu unselektive Reaktion zu sein. Daher wird im nächsten Schritt eine Methode mit weniger reaktiven Reaktionspartnern gewählt (Schema 12 c).



**Abbildung 27:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in Tol- $d_8$  bei 25 °C nach einer Reaktionszeit von 14 Tagen bei Raumtemperatur. Kleines Spektrum:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum derselben Reaktionslösung in Tol- $d_8$  bei 25 °C.

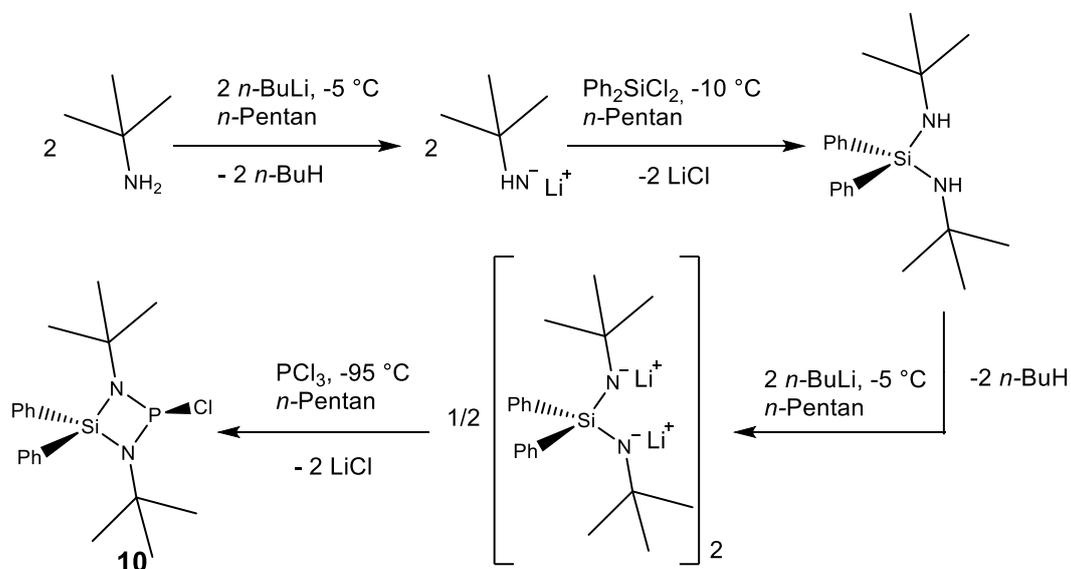
---

Verbindung **2** wird zusammen mit Triethylamin in *n*-Pentan gelöst. Bei -10 °C wird der farblosen Lösung das Trimethylchlorsilan tropfenweise zugefügt. NMR-Spektroskopische Untersuchungen (Abbildung 27) zeigen auch nach einer Reaktionszeit von 14 Tagen ausschließlich die Signale der Edukte. Das scharfe Singulett in Begleitung mit einem  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -Satellitendublett<sup>[127]</sup> ( $^2J_{\text{Si,H}} = 6.7 \text{ Hz}$ ) bei 0.21 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 0.9 \text{ Hz}$ ) rührt von den Protonen des Trimethylchlorsilans her. Das Triplett bei 0.94 ppm ( $^3J_{\text{H,H}} = 7.1 \text{ Hz}$ ) und das Quartett bei 2.38 ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$ ) können den terminalen Protonen der Methylgruppe bzw. den Methylenprotonen des Triethylamins zugeordnet werden. Die Singulets bei 0.26 ppm und 0.31 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 1.6 \text{ Hz}$ ) mit den  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -Satellitendubletts ( $^2J_{\text{Si,H}} = 6.7 \text{ Hz}$ ), das intensive Singulett bei 1.15 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 1.9 \text{ Hz}$ ) und das bekannte Dublett bei 7.43 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 1.0 \text{ Hz}$ ) mit einer Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{P,H}} = 114.5 \text{ Hz}$  stammen von dem P-H-Phosphans **III**. Aufstockungsexperimente mit den jeweiligen Edukten belegen die obige Zuordnung.

### 3.5 Synthese und Festkörperstruktur von 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin (10)

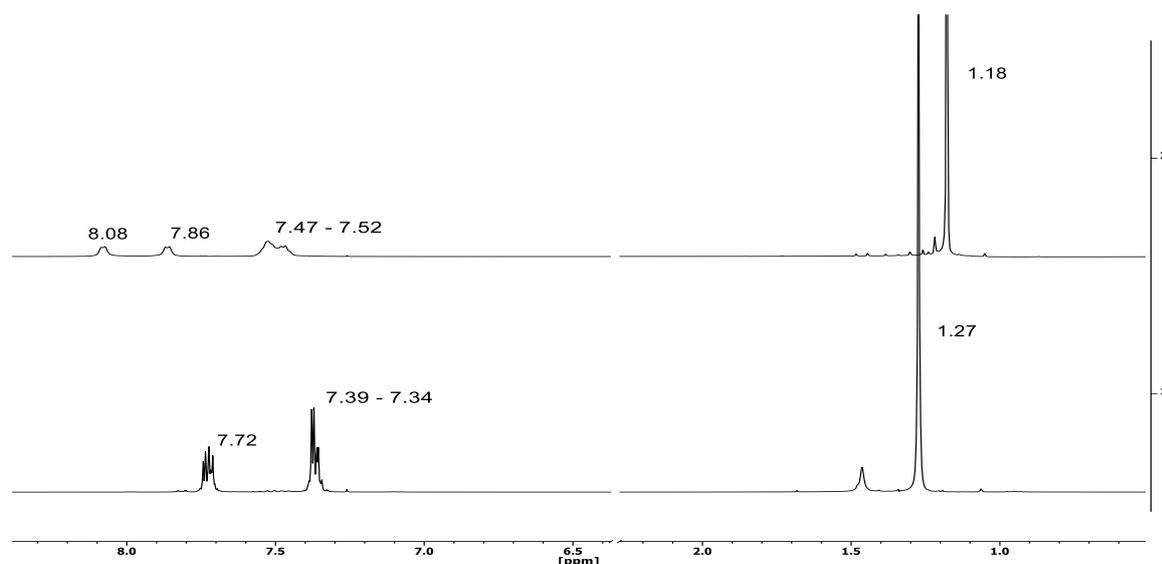
Nach dem derzeitigen Kenntnisstand konnten nur sehr wenige Festkörperstrukturen <sup>[21, 43, 44, 47]</sup> von Diazaphosphasiletidinen, unter Vernachlässigung des Wolframcarbonyl-Addukts und der Salze<sup>[22, 69]</sup>, erfolgreich bestimmt werden. Daher soll nun die kleine Anzahl an Festkörperstrukturen dieser Verbindungsklasse erweitert werden. 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin (**10**)<sup>[62]</sup> ist literaturbekannt und wurde bereits von mir 2012 im Rahmen einer Bachelorarbeit berichtet. Nun ist es mir mittels Sublimation gelungen **10** in deutlich höherer Reinheit zu isolieren. Außerdem konnten auf diese Weise Einkristalle gezüchtet werden, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind.<sup>[2]</sup>

Zur Herstellung des Diazaphosphasiletidins **10** wird zuerst das *N,N'*-Di-*tert*-butyl-*Si,Si*-diphenylsilandiamin<sup>[17]</sup> in *n*-Pentan gelöst mit *n*-Butyllithium umgesetzt (Gleichung 10). Das auf diese Weise erhaltene Lithiumamid  $\{[{}^t\text{BuNLi}]_2\text{SiPh}_2\}$ <sup>[15]</sup> existiert wie das analoge  $\{[{}^t\text{BuNLi}]_2\text{SiMe}_2\}$ <sup>[193]</sup> als Dimer und fällt in unpolaren Lösungsmitteln als farbloser Niederschlag aus. Im nächsten Schritt erfolgt die Ringschlussreaktion mit  $\text{PCl}_3$  bei  $-95\text{ }^\circ\text{C}$ . Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels in *vacuo* wird **10** wegen Spuren von sehr wenigen Verunreinigungen als ein sehr blass gelblicher Feststoff erhalten. Die Verunreinigungen lassen sich fast vollständig mittels Sublimation im Vakuum entfernen. Die Zielverbindung kann somit als farbloser kristalliner Feststoff erhalten werden und wird mit NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse, Massenspektrometrie, IR- und Raman-Spektroskopie charakterisiert.



**Gleichung 10:** Syntheseroute von **10**. Ausgehend vom *tert*-Butylamin wird nach Lithiierung und Umsetzung mit Dichlordiphenylsilan das Zwischenprodukt *N,N'*-Di-*tert*-butyl-*Si,Si*-diphenylsilandiamin erhalten. Nach der Lithiierung des erhaltenen Bis(amino)silans und der Ringschlussreaktion mit Phosphortrichlorid wird **10** erhalten.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 28a) belegt die erfolgreiche Synthese der Zielverbindung **10** und bestätigt ihre hohe Reinheit. Die Protonen der *tert*-Butyl-Gruppe (a) geben aufgrund der Fernkopplung zum Phosphorkern ( $^4J_{\text{P,H}}$ ) ein breites Singulett bei 1.18 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 2.2$  Hz). Das Phosphoratom ist *pseudo*-tetraedrisch umgeben und deshalb stehen die Phenylsubstituenten am Siliciumatom unterschiedlich zum Chloratom. Aus diesem Grund und der daraus ergebenden unterschiedlichen chemischen Umgebung ist eine Verdopplung der Signale für die Protonen der Phenylgruppen zu erwarten. Die *ortho*-ständigen Protonen b und b' werden jeweils als Multipletts bei 7.86 ppm bzw. bei 8.09 ppm detektiert. Die restlichen Protonen der Phenylgruppe erzeugen ein überlagertes Multiplett im Bereich von 7.47 bis 7.52 ppm (c,c',d,d'). Dieses Phänomen ist literaturbekannt und es handelt sich hierbei um die Auswirkung eines konzentrations- und temperaturbedingten Austauschprozess des Chloratoms [20-22, 27, 61]. Die gefundenen Integrale stimmen mit dem erwarteten Intensitätsverhältnis von 18:6:2:2 (a:c+c'+d+d':b:b') sehr gut überein. Ein Vergleich mit dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Bis(amino)silans  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NH}^t\text{Bu})_2$  gibt Erkenntnisse hinsichtlich des Substitutionseffekts (Abbildung 28). Die Anzahl der Signale im Spektrum verdeutlicht den Verlust der Symmetrie des Moleküls nach dem Ringschluss. Die *meta*- und *para*-ständigen Protonen der in diesem Fall chemisch und magnetisch äquivalenten Phenylringe erzeugen ein um 0.13 ppm in den niederfrequenten Bereich verschobenes Multiplett bei 7.34 ppm bis 7.39 ppm. Das Signal der *ortho*-ständigen Protonen liegt aufgrund der chemischen und magnetischen Äquivalenz der Phenylringe zusammen bei 7.72 ppm. Das Singulett der Protonen der *tert*-Butylgruppen des Bis(amino)silans liegt mit einer chemischen Verschiebung von 1.27 ppm um 0.09 ppm tieffeldverschoben als das entsprechende Signal bei **10**.



**Abbildung 28:** Unten:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum vom Bis(amino)silan in  $\text{CDCl}_3$  bei 25 °C. Oben:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **10** in  $\text{CDCl}_3$  bei 25 °C. Angaben in ppm.

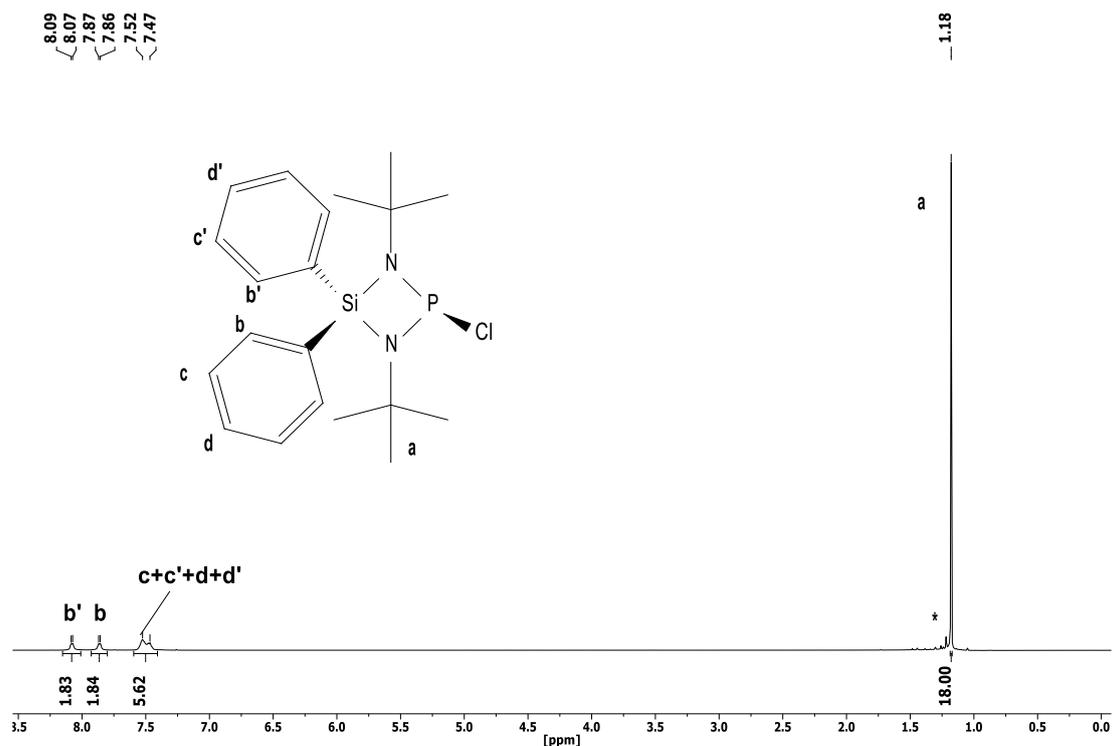


Abbildung 28a:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **10** in  $\text{CDCl}_3$  bei 25 °C.

Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum belegt den obigen Befund. Die tertiären Kohlenstoffatome erzeugen ein Dublett ( $^2J_{\text{P,C}} = 7.9$  Hz) bei 52.8 ppm. Die terminalen Kohlenstoffatome werden als ein Dublett ( $^3J_{\text{P,C}} = 6.9$  Hz) bei 32.1 ppm detektiert. Die Signale der Kohlenstoffatome der Phenylringe sind im Bereich von 128.4 bis 136.1 ppm zu finden (Abbildung 29).

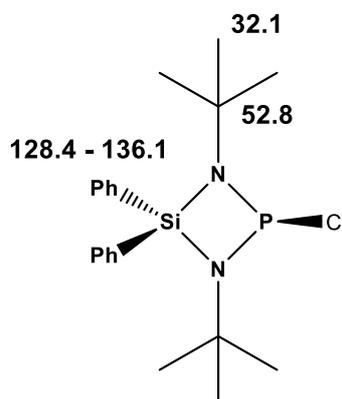


Abbildung 29: Zuordnung der Signale  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale von **10** in  $\text{CDCl}_3$  bei 25 °C. Angaben in ppm.

Auch hier zeigt eine Gegenüberstellung der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Bis(amino)silans und **10** Substitutionseffekte nach der Ringschlussreaktion. Die terminalen Kohlenstoffatome der Alkylgruppe des Edukts erzeugen ein um 1.7 ppm tieffeldverschobenes Singulett bei 33.8 ppm und die tertiären Kohlenstoffatome werden als ein um 2.8 ppm hochfeldverschobenes

Singulett bei 50.0 ppm detektiert. Die vier Signale der Phenylkohlenstoffatome werden im Bereich von 127.6 ppm bis 140.3 ppm detektiert.

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 30) wird die Zielverbindung als ein Singulett bei 214.4 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 8.1$  Hz) detektiert. Das Signal mit einer sehr geringen Intensität bei 0.0 ppm deutet auf Oxidation von **10** hin. Eine Gegenüberstellung mit ausgewählten Vergleichsverbindungen wird auf Tabelle 23 (Kap. 3.7) verwiesen.

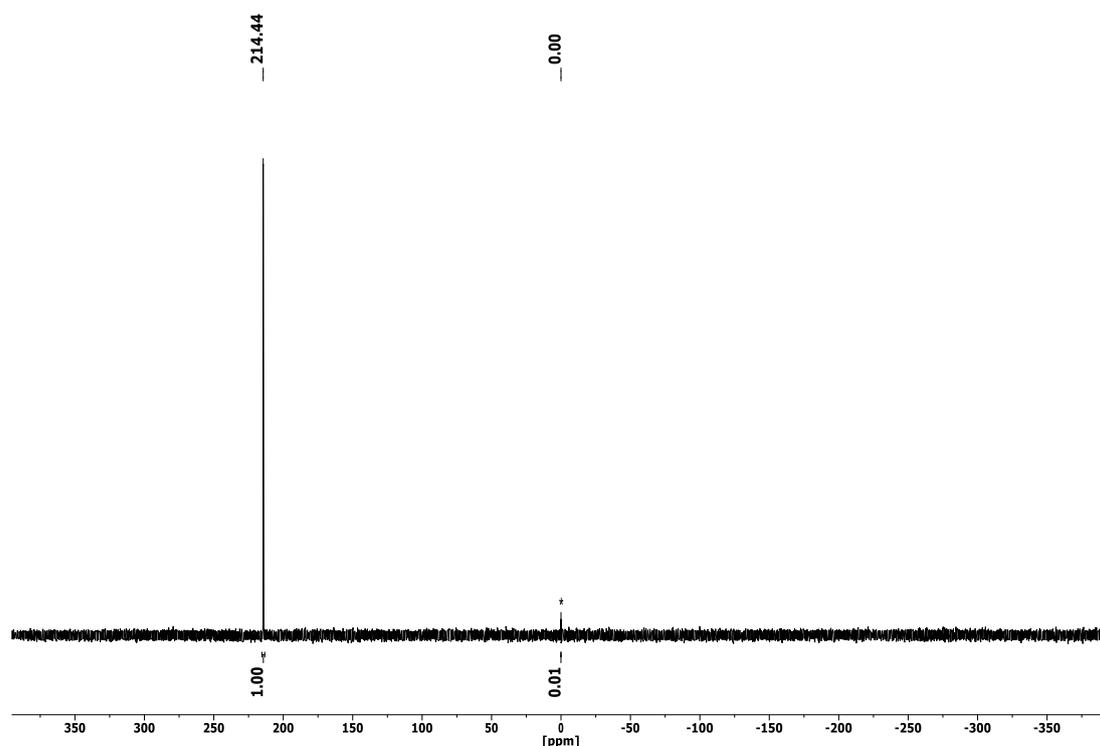
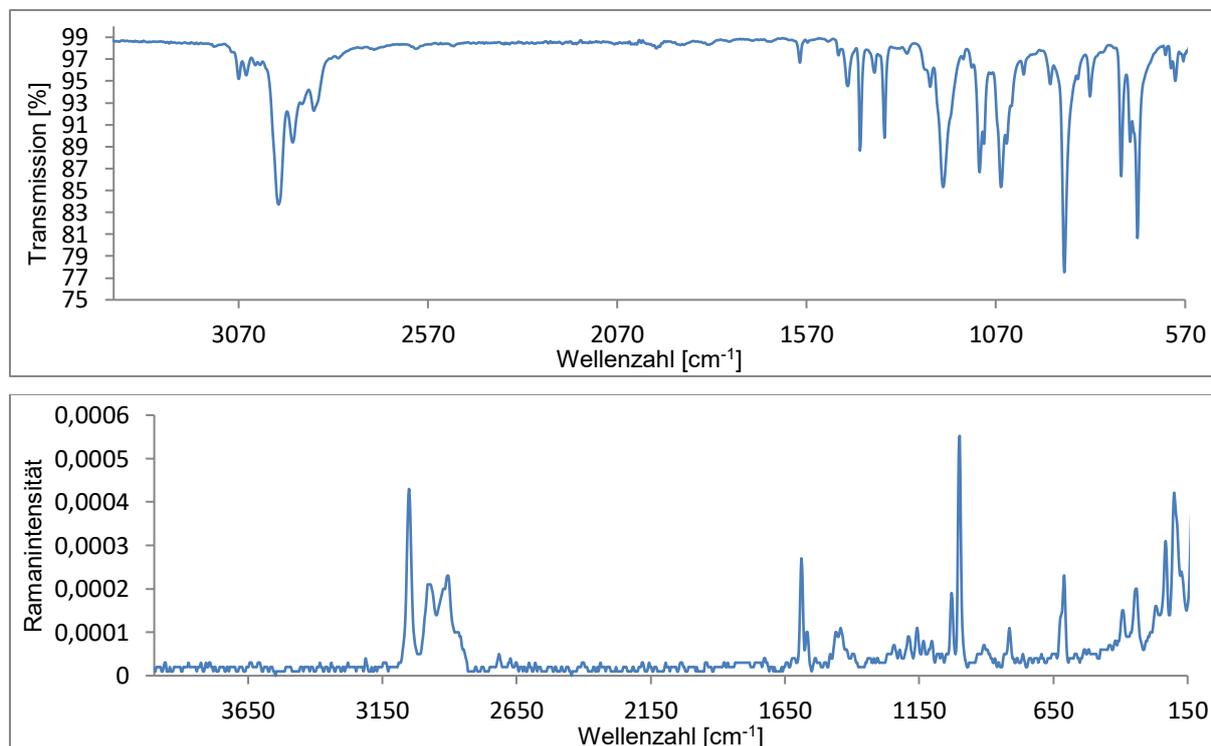


Abbildung 30:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **10** in  $\text{CDCl}_3$  bei 25 °C.

Das IR-Spektrum (Abbildung 31) weist keine Bande für die N–H-Valenzschwingung eines sekundären Amins auf, welches den erfolgreichen Ringschluss belegt. Im Bereich von 1774 bis 1964  $\text{cm}^{-1}$  sind die charakteristischen Banden der Ober- und Kombinationsschwingungen,<sup>[131, 183]</sup> bei 696  $\text{cm}^{-1}$  und 739  $\text{cm}^{-1}$  die charakteristischen Banden der Ringdeformationsschwingungen<sup>[194]</sup> des Phenylringes zu sehen. Vorige Untersuchungen zu Bis(amino)silanen<sup>[21, 22, 44]</sup> zeigen, dass sich die Bande der Si–N-Deformationsschwingung sich in der Größenordnung von 1220  $\text{cm}^{-1}$  befindet. Somit kann die im Spektrum gefundene Bande bei 1207  $\text{cm}^{-1}$  einer Si–N-Deformationsschwingung zugeordnet werden. Die Bande bei 1429  $\text{cm}^{-1}$  ist einer Si–C-Deformationsschwingung zu zuordnen<sup>[195]</sup>. Die charakteristischen Banden der Valenzschwingungen gesättigter Gruppen sind als sehr starke Banden bei 2965  $\text{cm}^{-1}$  und die Banden der Valenzschwingungen aromatischer Gruppen bei 2868  $\text{cm}^{-1}$  zu

finden. Die Bande bei  $1588\text{ cm}^{-1}$  deutet auf eine C=C-Valenzschwingung des Phenylrings hin. Das Raman-Spektrum unterstützt die oben genannten Ergebnisse. Das Ramanspektrum weist keine Besonderheiten auf und bestätigt den obigen Befund.



**Abbildung 31:** IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten) von **10**.

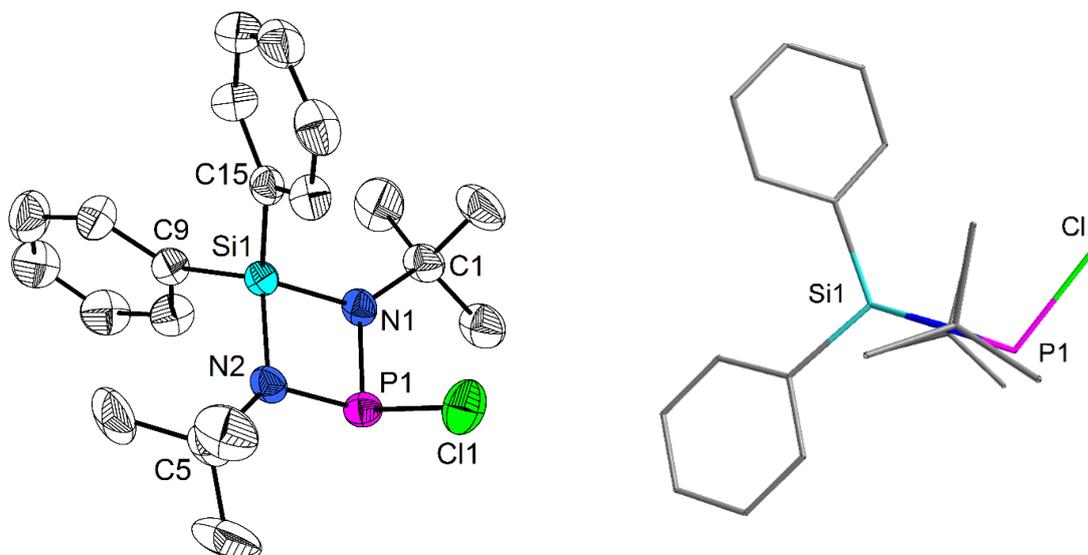
Die elementaranalytisch bestimmten prozentualen Anteile für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff zeigen gleichermaßen Konformität zwischen experimentellen und berechneten Werten und belegt die hohe Reinheit von **10** (berechnet: C 61.44 %, H 7.22%, N 7.17 %; gefunden: C 61.10 %, H 7.55 %, N 7.08 %).

**Tabelle 17:** Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von **10**.

| Verbindung                      | 10   |
|---------------------------------|--|
| Empirische Formel               | C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> ClN <sub>2</sub> PSi                       |
| Molare Masse                    | 390.95 g/mol   |
| Kristallform, -farbe            | prismatisch (0.44 x 0.38 x 0.21 mm), farblos                               |
| Kristallsystem                  | monoklin   |
| Raumgruppe                      | Cc   |
| Gitterkonstanten                | a = 13.4004(7) Å<br>b = 15.6272(6) Å<br>c = 10.3817(5) Å<br>β = 95.739(4)° |
| Volumen der Elementarzelle      | 2163.14(18) Å <sup>3</sup>   |
| Zahl der Formeleinheiten        | 4  |
| Berechnete Dichte               | 1.201 g/cm <sup>3</sup>  |
| Messtemperatur                  | 173 K  |
| Messgerät                       | Stoe IPDS II   |
| Strahlung und Wellenlänge       | Mo-K <sub>α</sub> , λ = 0.71073 Å  |
| Absorptionskoeffizient          | 0.31 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000)                          | 832  |
| Messbereich                     | 2.6° ≤ θ ≤ 29.1°   |
| Indexgrenzen                    | -18 ≤ h ≤ 18<br>-20 ≤ k ≤ 21<br>-14 ≤ l ≤ 14                               |
| Gemessene Reflexe               | 11994  |
| Unabhängige Reflexe             | 5765 [R <sub>int</sub> = 0.064]  |
| Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)] | 4920   |
| Verfeinerungsmethode            | kleinste Fehlerquadrate  |
| Reflexe/Parameter/Restraints    | 5765 / 255 / 32  |
| Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]  | R1 = 0.063, wR2 = 0.098 <sup>1)</sup>                                      |
| R-Werte (sämtliche Daten)       | R1 = 0.080, wR2 = 0.104  |
| Wichtungsschema                 | a = 0.0379, b = 3.7159   |
| GOOF                            | 1.495  |
| Restelektronendichte            | 0.26/-0.27 eÅ <sup>-3</sup>  |
| Vollständigkeit                 | 99 %   |

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

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP] \text{ mit } P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2]/3; \text{GOOF} = S = ([w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n - p))^{1/2}$$



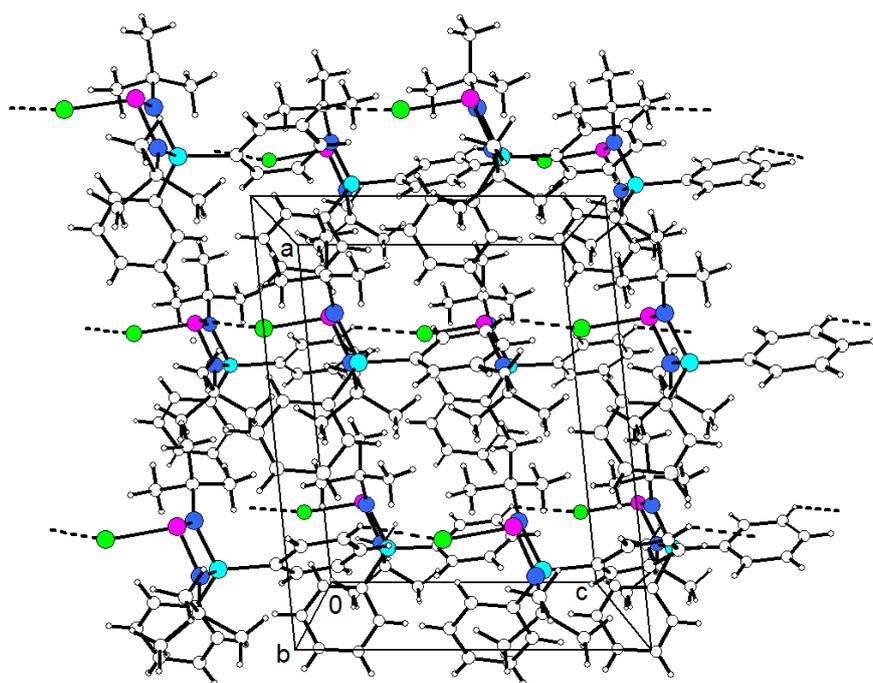
**Abbildung 32:** Links: Molekülstruktur von **10**. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50%. Die Fehlordnungen der beiden *tert*-Butyl-Gruppen werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die P1-C11-Bindung zeigt in Richtung des Betrachters. Rechts: Betrachtung des Moleküls in Richtung N2-N1. Der SiN<sub>2</sub>P-Viering ist mit dem Diederwinkel (Si1-N1...N2-P1) von 177.6(2)° nahezu planar.

Der Strukturbestimmung von **10** werden die Daten eines bei -100 °C an einem STOE IPDS II Diffraktometer durchgeführten Röntgenbeugungsexperiments zugrunde gelegt. Die primäre Lösung der Struktur erfolgt mittels direkter Methoden. Die Wasserstoffatome werden auf die berechneten Positionen generiert und bei der Endverfeinerung zusammen mit den entsprechenden Kohlenstoffatomen nach dem Reiter-Modell behandelt. Somit sind die C-H-Bindungen, H-C-H- und C-C-H-Bindungswinkel idealisiert. Den Wasserstoffatomen werden folgende  $U_{\text{iso}}$ -Werte zugewiesen: 1.5  $U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{Methyl}})$  und 1.2  $U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{Phenyl}})$ . Aufgrund von Restelektronendichte in den Bereichen der beiden *tert*-Butyl-Gruppen und verlängerten Ellipsoiden an den Kohlenstoffatomen der Alkylgruppen mit Ausnahme der tertiären Kohlenstoffatome, werden notwendigerweise Fehlordnungsmodelle eingeführt (Fehlordnungsverhältnis 0.752/0.248 (*tert*-Butyl-Gruppe an C1), 0.878/0.122 (*tert*-Butyl-Gruppe an C5)). Einige Daten zur Strukturbestimmung von **10** können aus Tabelle 17 entnommen werden.

---

**10** kristallisiert wie sein höheres Homolog  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{AsCl}$ <sup>[45]</sup> in der monoklinen Raumgruppe Cc. Die asymmetrische Einheit der Molekülstruktur besteht aus einem kristallographisch unabhängigen Molekül und ist durch den zentralen  $\text{SiN}_2\text{P}$ -Vierring als charakteristisches Element gekennzeichnet, der mit einem Torsionswinkel von  $177.6(2)^\circ$  ( $\text{Si1-N1}\cdots\text{N2-P1}$ ) nahezu planar ist (siehe Abbildung 32). Die Stickstoffatome weisen mit einer Bindungswinkelsumme von  $359.9(3)^\circ$  (N1) und  $359.4(3)^\circ$  (N2) eine annähernd trigonal-planare Koordinationsgeometrie auf, während das Silicium- und das Phosphoratom nach dem VSEPR-Modell<sup>[150, 151]</sup> verzerrt tetraedrisch und unter Berücksichtigung des einsamen Elektronenpaares am Phosphoratom *pseudo*-tetraedrisch umgeben sind. Die Si-C-Bindungslängen von  $1.864(5) \text{ \AA}$  (Si1-C9) und  $1.869(5) \text{ \AA}$  (Si1-C15) sind minimal kürzer als der Wert für eine Si-C-Standard-einfachbindungslänge von  $1.883(1) \text{ \AA}$ <sup>[120]</sup> und deutlich kürzer als die Si-C-Kovalenzradiensumme von  $1.94 \text{ \AA}$ <sup>[149]</sup>. Die C-N-Bindungslängen von **10** mit  $1.473(6) \text{ \AA}$  (N1-C1) und  $1.481(6) \text{ \AA}$  (N2-C5) stehen im Einklang mit dem Wert für die N-C-Einfachbindungslänge von  $1.442(4) \text{ \AA}$ <sup>[120]</sup> und dem Wert der Summe der N-C-Kovalenzradien von  $1.47 \text{ \AA}$ <sup>[149]</sup>. Das Phosphor- und das Siliciumatom tragen die Hauptlast der Ringspannung ( $\text{N1-Si1-N2 } 82.08(19)^\circ$  und  $\text{N1-P1-N2 } 85.4(2)^\circ$ ). Die Si-N-Bindungslängen ( $\text{Si1-N1 } 1.736(4) \text{ \AA}$  und  $\text{Si1-N2 } 1.749(4) \text{ \AA}$ ) überschreiten die tabellierten Werte für eine Si-N-Einfachbindung von  $1.724(3) \text{ \AA}$ <sup>[120]</sup>, sind jedoch kürzer als die Summe der Kovalenzradien ( $1.80 \text{ \AA}$ )<sup>[149]</sup>, stimmen aber gut mit ähnlichen Cyclosilazanverbindungen <sup>[1, 14, 42, 43, 47, 59, 152-159]</sup> überein. Im Umkehrschluss sind die P-N-Bindungslängen ( $\text{P1-N1 } 1.689(4) \text{ \AA}$  und  $\text{P1-N2 } 1.684(4) \text{ \AA}$ ) kürzer als eine typische P-N-Einfachbindung ( $1.704(9) \text{ \AA}$ )<sup>[120]</sup> und deutlich kürzer als die Summe der Kovalenzradien ( $1.76 \text{ \AA}$ )<sup>[149]</sup>. Ein Vergleich mit analogen Cyclophosphazanen gibt den gleichen Befund wieder <sup>[21, 22, 43, 44, 160-163, 196]</sup>. Dieses Phänomen kann dadurch erklärt werden, dass das Phosphoratom stärker mit den einsamen Elektronenpaaren der Stickstoffatome wechselwirkt als das Siliciumatom mit den genannten Elektronenpaaren. Trotz des einsamen Elektronenpaares am Phosphorkern herrscht hier ein Elektronendefizit, welches durch Wechselwirkung mit den beiden Elektronenpaaren der Stickstoffatome kompensiert wird. Daraus resultieren nicht nur die verhältnismäßig langen Si-N- und kurzen P-N-Bindungen, sondern auch der spitze  $\text{N1-Si1-N2}$ -Bindungswinkel von  $82.08(2)^\circ$ , der auch den kleinsten Winkel zwischen den vier ringbildenden Atomen repräsentiert. Die Stärkung der P-N-Bindung führt zu einer Schwächung und somit zu einer Verlängerung der P-Cl-Bindung ( $2.2078(17) \text{ \AA}$ ), die länger als eine typische P-Cl-Standard-einfachbindung ( $2.02 \text{ \AA}$ )<sup>[119, 120]</sup> ist, die P-Cl-Bindungslänge in  $\text{PCl}_3$  ( $2.034 \text{ \AA}$ )<sup>[197]</sup> und die Summe der Kovalenzradien ( $2.09 \text{ \AA}$ )<sup>[149]</sup> übersteigt. Die Verlängerung der P-Cl-Bindung kann ebenfalls durch eine  $n(\text{N})-\sigma^*(\text{P-Cl})$ -Hyperkonjugation erklärt werden: Die einsamen Elektronenpaare der Stickstoffatome wechselwirken mit dem antibindenden  $\sigma^*$ -Molekülorbital

der P–Cl-Bindung und sorgen für eine Verlängerung der P–Cl-Bindung<sup>[160]</sup>. Dieser Sachverhalt kann auch bei anderen Diazaphosphasiletidinen<sup>[1, 43, 44, 47]</sup> und Diazasilaelementidinen<sup>[14]</sup> festgestellt werden. Ein Vergleich der Si–N-, P–N- und P–Cl-Bindungslänge von **10** mit den entsprechenden Bindungen der bisher veröffentlichten *P*-chlor-substituierten Diazaphosphasiletidine ( $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{PCl}$ ,  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMe})_2\text{PCl}$ )<sup>[43, 47]</sup> gibt keine Anzeichen von Substitutionseffekten mit der Ausnahme der P–Cl-Bindung in  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{PCl}$ <sup>[43]</sup> (Tabelle 18), die durch die „Dimerisierung“ begründet wird (siehe unten). Abbildung 33 zeigt die Packung von **10** im Festkörper. Die P–Cl-Bindung ist parallel zu der *c*-Achse orientiert, zeigt aber in die entgegengesetzte Richtung. Die Distanz des Cl-Atoms und des *meta*-H-Atoms der Phenylgruppe des benachbarten Moleküls (Symmetriecode: *x*, *y*, *-z*) kann mit 2.90 Å als den kürzesten intermolekularen Abstand angesehen werden.



**Abbildung 33:** Packung von **10** im Festkörper. Der kürzeste intermolekulare Cl···H-Kontakt ist durch gestrichelte Linien eingezeichnet.

Die Cambridge Structural Database (CSD, Version 5.40 November 2018) liefert im Rahmen einer aktuellen Recherche zu Diazaphosphasiletidinen 143 Treffer. Jedoch tragen lediglich drei Verbindungen einen *Si*,*Si*-Diphenyl-Fragment und sieben Verbindungen sind *P*-chlor-substituiert. Zu diesen Verbindungen gehören BADLUO<sup>[198]</sup> und VUHTOJ<sup>[199]</sup>. Das Erstere ist ein *P*-Chlor(imino)phosphoran und das Zweite besteht aus einem *N,N'*-trimethylsilyl-*Si*-dispirocyclisches Kation mit einem tricyclischen  $\text{P}_5$ -Fragment. Ferner können die bereits erwähnten ILEKER<sup>[47]</sup> ( $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMe})_2\text{PCl}$ ) und DEXTOS<sup>[43]</sup> ( $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{PCl}$ ) wiedergefunden werden. Das dazugehörige  $\text{BCl}_3$ -Addukt (DEXTUY) und der  $\text{WO}_5$ -Komplex (DEXVAG) werden

---

ebenfalls als Treffer der Recherche angezeigt. Als Ergebnis der Suche ist noch das zuvor veröffentlichte Diazaphosphasiletidin YETCAE<sup>[1]</sup> ( $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Pe})_2\text{PCl}$ ) zu nennen, welches Bestandteil dieser Arbeit ist und in Kap. 3.3 näher beschrieben wird.

Strukturchemisch von Interesse ist schließlich noch eine Gegenüberstellung mit dem analogen Chlorphosphan 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin (**I**)<sup>[20, 43, 61]</sup> und dem höheren Homologen 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaarsasiletidin (**VI**)<sup>[14, 45]</sup>. In Tabelle 17 sind ausgewählte Bindungsverhältnisse der oben genannten Verbindungen zusammengefasst. Das Ersetzen der Methylgruppen am Silicium durch Phenylgruppen verändert die Geometrie des zentralen Vierrings kaum. Die Si-N-, P-N-, N-C-Bindungen bzw. die Si $\cdots$ E-, und N $\cdots$ N-Abstände geben mit Ausnahme der P-Cl-Bindung (**I**: 2.2498(6) Å vs. **10**: 2.2078(17) Å) und dem Diederwinkel (Si-N $\cdots$ N-E, 173.95(11)° vs. 177.6(2)°) keinen Aufschluss auf Substitutionseffekte (E = P, As). Der auffallende Unterschied liegt jedoch in der Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle. **10** liegt in der Elementarzelle mit vier Formeleinheiten als isolierte Moleküle vor, wohingegen die Elementarzelle von **I** vier Formeleinheiten enthält, jedoch zwei dieser Einheiten über ein Inversionszentrum so angeordnet ist, dass ihre Chloratome in Richtung auf das Phosphoratom des Nachbarmoleküls ausgerichtet sind. Das Phosphoratom hat zu seinem Chlorsubstituenten einen bindenden Abstand von 2.2498(6) Å, während der Abstand zum Chloratom des gegenüberliegenden Moleküls 4.6796(7) Å (P $\cdots$ Cl') beträgt. Dieses Phänomen der „Dimerisierung“ kann ebenfalls bei dem „Paar“ des schwereren Homologen beobachtet werden.  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{AsCl}$ <sup>[14]</sup> bildet wie das *P*-Derivat intermolekulare Assoziationen aus (As $\cdots$ Cl', 4.423(1) Å), während das  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{AsCl}$  in der Elementarzelle als isolierte Moleküle vorliegt<sup>[45]</sup>. Solche intermolekularen El $\cdots$ Cl-Bindungslängen, die deutlich über der jeweiligen Summe der van-der-Waals-Radien liegen ( $r_{\text{vdW}}(\text{P})+r_{\text{vdW}}(\text{Cl})=3.7$  Å,  $r_{\text{vdW}}(\text{As})+r_{\text{vdW}}(\text{Cl})=3.8$  Å)<sup>[149]</sup>, verdeutlichen, dass die „Dimerisierung“ nicht als Ergebnis einer Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung interpretiert werden sollte. Bei Betrachtung der Molekülstrukturen von der entsprechenden Derivate des Antimons ( $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{SbCl}$ ) und des Bismuths ( $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{BiCl}$ ) im Festkörper wird deutlich, dass diese über die verbrückenden Chloratome zu eindimensionalen über die leicht geknickte El-Cl $\cdots$ El-Cl-Kette verknüpft sind (E = Sb, Bi).

Nun werden die Ergebnisse quantenchemischer Berechnungen vorgestellt und mit den Bindungsverhältnissen im Festkörper von **10** verglichen. Tabelle 19 fasst ausgewählte Bindungslängen und Winkel der Festkörperstruktur von **10** und die mittels verschiedener Methoden und Basissätzen berechneten Werte von **10**<sub>calc</sub> zusammen. Dabei ist zu erwähnen, dass mit den drei genannten Methoden jeweils mit den Basissätzen 6-31+G(d), 6-311+G(d) und 6-311+G(2d,p) gerechnet wird. Tabelle 19 fasst lediglich die Methode/Basissatz-

Kombination mit den besten Übereinstimmungen zusammen. Es ist zu erkennen, dass das B3LYP-Niveau Werte mit der größten Abweichung liefert. Zudem wird der P–Cl-Abstand mit 2.2731 Å viel zu groß berechnet. Die Rechnung mit der Methode HF erzeugt hier besser übereinstimmende Resultate als das B3LYP-Niveau. Die P–Cl-Bindungslänge befindet sich mit 2.1827 Å in der gleichen Größenordnung wie die reale Bindungslänge von 2.2078(17) Å. Jedoch beschreibt diese Methode den SiN<sub>2</sub>P-Vierring mit einem Diederwinkel (Si1–N1···N2–P1) von 179.88° als „zu“ planar und gibt somit nur ausreichend die Geometrie des Moleküls wieder. Die größte Übereinstimmung der Abstände und Winkel gibt die Methode ωB97xD mit dem Basissatz 6-311+G(2d,p) wieder und liefert eine sehr gute Übereinstimmung der Molekülgeometrie. Der berechnete P–Cl-Abstand mit 2.2080 Å passt hervorragend zum experimentell ermittelten Abstand von 2.2078(17) Å. Ferner stimmen die errechneten Si–N- und P–N-Abstände mit den entsprechenden Abständen im Festkörper überein. Zudem wird der Diederwinkel (Si1–N1···N2–P1) mit 178.11° relativ gut beschrieben und die Bindungswinkelsummen der Stickstoffatome geben mit 359.9° (N1) und 358.6° (N2) eine übereinstimmende Geometrie der Stickstoffatome.

**Tabelle 18:** Ausgewählte Bindungsverhältnisse der Diazasilaelementidinen.

| Atome               | Abstände [Å] und Winkel [°] |                        |               |                        |                        |
|---------------------|-----------------------------|------------------------|---------------|------------------------|------------------------|
|                     | R = Me, E = P<br>[22, 43]   | R = Mes, E = P<br>[47] | R = Ph, E = P | R = Me, E = As<br>[14] | R = Ph, E = As<br>[45] |
| E–Cl                | 2.2498(6)                   | 2.1813(7)              | 2.2078(17)    | 2.345(1)               | 2.3085(17)             |
| E–N <sup>a</sup>    | 1.6815(14)                  | 1.6855(17)             | 1.684(4)      | 1.832(3)               | 1.824(4)               |
| Si–N <sup>a</sup>   | 1.7474(14)                  | 1.7441(17)             | 1.736(4)      | 1.750(3)               | 1.743(5)               |
| N–C <sup>a</sup>    | 1.473(2)                    | 1.435(2)               | 1.477(6)      | 1.479(5)               | 1.467(7)               |
| Si···E*             | 2.538(6)                    | 2.5509(9)              | 2.553(3)      | 2.663(1)               | 2.6638(15)             |
| N···N*              | 2.300(2)                    | ---                    | 2.288(3)      | 2.389(2)               | ---                    |
| N–E–N               | 86.32(7)                    | 85.68(8)               | 85.4(2)       | 81.4(1)                | 81.1(2)                |
| E–N–Si <sup>a</sup> | 95.50 (7)                   | 96.10(8)               | 96.3(2)       | 96.1(1)                | 96.6(2)                |
| N–Si–N              | 82.33(6)                    | 82.14(8)               | 82.08(19)     | 86.1(1)                | 85.7(2)                |
| Si···E–Cl*          | 105.00(2)                   | 106.47(3)              | 109.93(17)    | 104.1(0)               | 108.41(6)              |
| Si–N···N–E*         | 173.95(11)                  | ---                    | 177.6(2)      | ---                    | ---                    |

\* X···Y nicht bindend, <sup>a</sup> gemittelte Werte

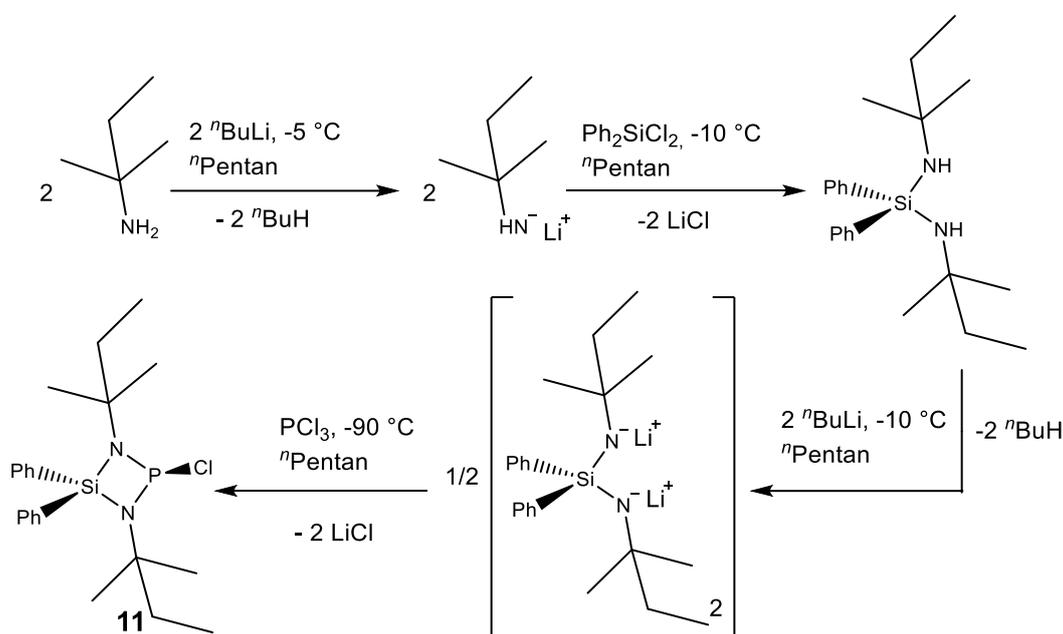
**Tabelle 19:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen und Winkel in **10** mit denen der quantenchemisch berechneten Molekülstruktur **10<sub>calc</sub>** (NImag = 0). Am besten übereinstimmende Werte sind fett markiert.

| Atome  | Abstände [Å] und Winkel [°]<br>(berechnet), 10 <sub>calc</sub> |                          |                                 | Abstände [Å] und Winkel [°]<br>(experimentell), 10 |
|--|--|--------------------------|---------------------------------|--|
|  | HF/<br>6-31+G(d)   | B3LYP/<br>6-311+G(d)     | ωB97xD/<br>6-311+G(2d,p)        |  |
| P1–Cl1   | 2.1827   | 2.2731                   | <b>2.2080</b>                   | 2.2078(17)   |
| P1–N2  | 1.6941   | 1.7145                   | <b>1.6927</b>                   | 1.684(4)   |
| P1–N1  | 1.6938   | 1.7136                   | <b>1.6925</b>                   | 1.689(4)   |
| Si1–N1   | 1.7516   | 1.7697                   | <b>1.7415</b>                   | 1.736(4)   |
| Si1–N2   | <b>1.7547</b>  | 1.7703                   | 1.7426                          | 1.749(4)   |
| Si1–C9   | 1.8855   | 1.8785                   | <b>1.8644</b>                   | 1.864(5)   |
| Si1–C15  | 1.8800   | 1.8823                   | <b>1.8610</b>                   | 1.869(5)   |
| N1–C1  | <b>1.4778</b>  | 1.4842                   | 1.4678                          | 1.473(6)   |
| N2–C5  | 1.4775   | <b>1.4839</b>            | 1.4678                          | 1.481(6)   |
| Si1…P1*  | <b>2.5547</b>  | 2.5900                   | 2.5419                          | 2.553(3)   |
| N1…N2*   | 2.3136   | 2.3295                   | <b>2.3091</b>                   | 2.288(3)   |
| N2–P1–N1   | 86.14  | <b>85.62</b>             | 86.02                           | 85.4(2)  |
| N2–P1–Cl1  | 104.11   | 104.89                   | <b>102.94</b>                   | 102.87(15)   |
| N1–P1–Cl1  | 103.03   | 103.26                   | <b>104.66</b>                   | 104.31(15)   |
| N1–Si1–N2  | 82.58  | <b>82.30</b>             | 83.02                           | 82.08(19)  |
| N1–Si1–C9  | <b>114.75</b>  | 113.24                   | 113.04                          | 114.6(2)   |
| N2–Si1–C9  | 115.84   | 114.31                   | <b>113.97</b>                   | 112.4(2)   |
| N1–Si1–C15   | 116.20   | 117.29                   | <b>114.35</b>                   | 115.4(2)   |
| N2–Si1–C15   | 115.84   | 115.34                   | <b>117.38</b>                   | 117.0(2)   |
| C9–Si1–C15   | 110.96   | 111.56                   | <b>112.19</b>                   | 112.3(2)   |
| C1–N1–P1   | 125.71   | 126.50                   | <b>128.15</b>                   | 128.1(3)   |
| C1–N1–Si1  | <b>135.85</b>  | 137.18                   | 136.26                          | 135.4(3)   |
| P1–N1–Si1  | 95.70  | <b>96.06</b>             | 95.50                           | 96.37(19)  |
| C5–N2–P1   | <b>127.95</b>  | 127.30                   | 128.82                          | 127.8(4)   |
| C5–N2–Si1  | 135.74   | <b>135.68</b>            | 134.36                          | 135.5(3)   |
| P1–N2–Si1  | 95.58  | <b>96.00</b>             | 95.44                           | 96.1(2)  |
| Bindungswinkelsum<br>me $\Sigma_{\text{Winkel}}(\text{N})$ | 357.3 (N1)<br><b>359.3</b> (N2)                                | 359.7 (N1)<br>359.0 (N2) | <b>359.9</b> (N1)<br>358.6 (N2) | 359.9(3) (N1)<br>359.4(3) (N2)                     |
| Si1…P1–Cl1*  | <b>108.67</b>  | 108.51                   | 108.06                          | 109.93(17)   |
| Si1–N1…N2–P1*  | 179.88   | 178.36                   | <b>178.11</b>                   | 177.6(2)   |

\* X…Y nicht bindend

### 3.6 Festkörperstruktur von 1,3-Di-*tert*-pentyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin (11)

In Zusammenarbeit mit M. Serio konnte erstmals für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von 1,3-Di-*tert*-pentyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin (**11**) erzeugt werden. Das genannte Diazaphosphasiletidin wurde in meiner vergangenen Forschungsarbeit<sup>[62]</sup> charakterisiert und kann wie in Gleichung 13 gezeigt synthetisiert werden. Zur Herstellung des Diazaphosphasiletidins **11** wird zuerst das *N,N'*-Di-*tert*-pentyl-Si,Si-diphenylsilandiamin in *n*-Pentan gelöst mit *n*-Butyllithium umgesetzt. Das so erhaltene Lithiumamid  $\{[{}^t\text{PeN}(\text{Li})]_2\text{SiPh}_2\}_2$  fällt in unpolaren Lösungsmitteln als farbloser Niederschlag aus. Im nächsten Schritt erfolgt die Ringschlussreaktion mit  $\text{PCl}_3$  bei  $-95\text{ }^\circ\text{C}$ . Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels in *vacuo* wird **11** wegen Spuren von sehr wenigen Verunreinigungen als ein gelbliches Öl erhalten, welches innerhalb von wenigen Stunden erstarrt. An der Kolbeninnenwandung bilden sich würfelförmige farblose Kristalle, die für das Einkristallröntgenstrukturanalyse eignen.



**Gleichung 11:** Syntheseroute von **11**. Ausgehend vom *tert*-Pentylamin wird nach Lithierung und Umsetzung mit Dichlordiphenylsilan das Zwischenprodukt *N,N'*-Di-*tert*-pentyl-Si,Si-diphenylsilandiamin hergestellt. Nach der Lithierung des erhaltenen Bis(amino)silans und der Ringschlussreaktion mit Phosphortrichlorid wird **11** generiert.

---

Der Strukturbestimmung von **11** werden die Daten eines bei -100 °C an einem STOE IPDS II Diffraktometer durchgeführten Röntgenbeugungsexperiments zugrunde gelegt. Die primäre Lösung der Struktur erfolgt mittels Direkter Methoden. Die Wasserstoffatome werden auf die berechneten Positionen generiert und bei der Endverfeinerung zusammen mit den entsprechenden Kohlenstoffatomen nach dem Reiter-Modell behandelt. Somit sind die C–H-Bindungen, H–C–H- und C–C–H-Bindungswinkel idealisiert. Den Wasserstoffatomen werden folgende  $U_{\text{iso}}$ -Werte zugewiesen: 1.5  $U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{Methyl}})$  und 1.2  $U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{Phenyl}})$ . Aufgrund von Restelektronendichte in den Bereichen aller *tert*-Pentyl-Gruppen und verlängerten Ellipsoiden an den Kohlenstoffatomen mit Ausnahme der tertiären Kohlenstoffatome, werden sinngemäß Fehlordnungsmodele eingeführt (Fehlordnungsverhältnis 0.892(4)/0.108(4) (C1), 0.665(5)/0.335(5) (C6), 0.883(4)/0.117(4) (C23), 0.863(5)/0.137(5). Einige Daten zur Strukturbestimmung von **11** können aus Tabelle 20 entnommen werden.

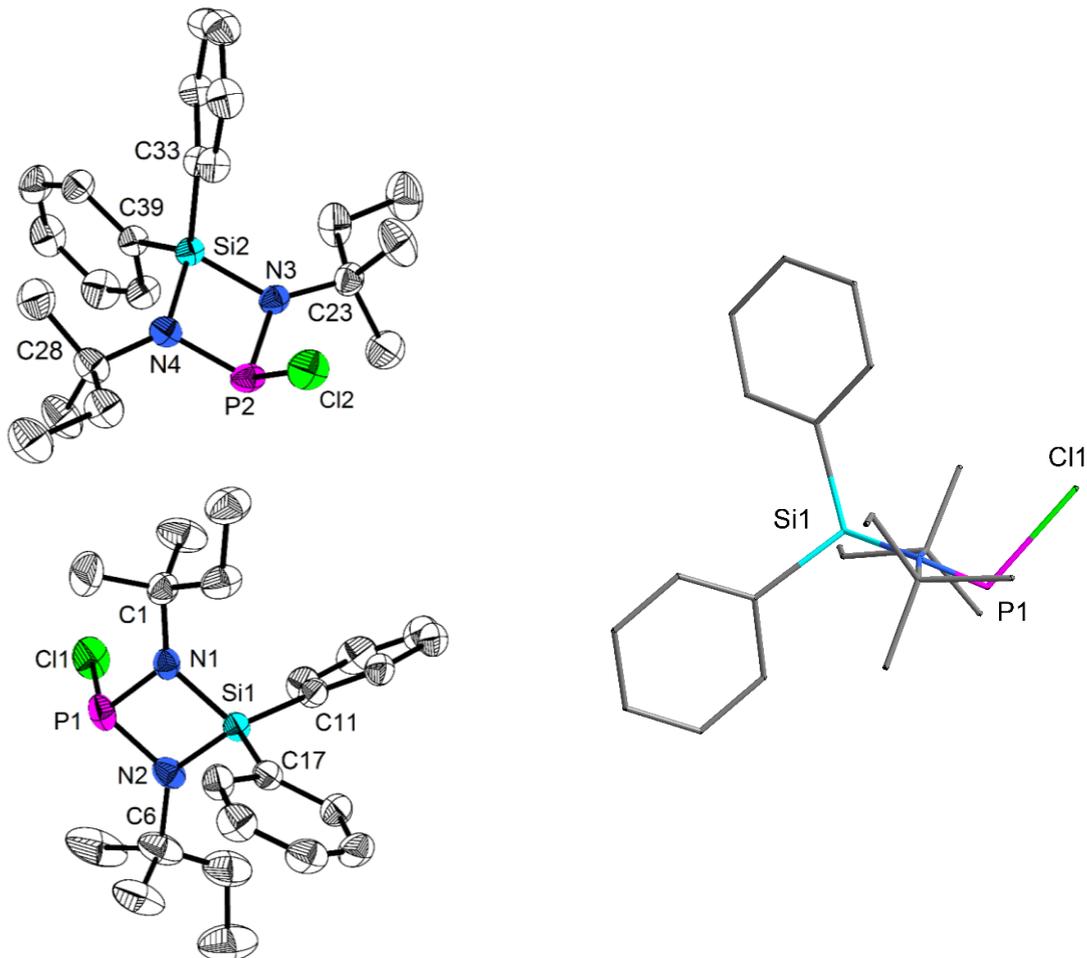
**11** kristallisiert wie sein höheres Homolog  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Pe})_2\text{AsCl}^{[45]}$  in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und die asymmetrische Einheit der Molekülstruktur besteht anders als bei dem 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin (**10**) aus zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen, deren Bindungsabstände und Winkel kaum voneinander unterscheiden. Die Chloratome sind nicht wie bei  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{PCl}$  (**I**) in Richtung auf das Phosphoratom des Nachbarmoleküls ausgerichtet (siehe Abbildung 34) und bilden somit keine intermolekularen P...Cl-Kontakte aus. Die Molekülstruktur von **11** weist ebenso die oben diskutierten Strukturmerkmale auf. Die P–Cl-Bindungsabstände mit 2.1963(3) Å (P1–Cl1) und 2.1967(7) Å (P2–Cl2) liegen im erwarteten Bereich und stimmen sehr gut mit der entsprechenden Bindungslänge in **10** überein. Alle weiteren ausgewählten Strukturparameter entsprechen den Erwartungen und sind zur Veranschaulichung in Tabelle 20 zusammengefasst.

**Tabelle 20:** Angaben zur Datensammlung und Kristallstrukturbestimmung von **11**.

| Verbindung                               | 11  |
|--|---|
| Empirische Formel                        | C <sub>2</sub> H <sub>32</sub> CIN <sub>2</sub> PSi   |
| Molare Masse                             | 419.02 g/mol  |
| Kristallform, -farbe                     | kubisch (0.50 x 0.49 x 0.49 mm), farblos  |
| Kristallsystem                           | triklin   |
| Raumgruppe                               | $P\bar{1}$  |
| Gitterkonstanten                         | $a = 11.8482(3) \text{ \AA}$<br>$b = 12.8044(3) \text{ \AA}$<br>$c = 15.6562(4) \text{ \AA}$<br>$\alpha = 77.694(2)^\circ, \beta = 84.144(2)^\circ, \gamma = 89.029(2)^\circ$ |
| Volumen der Elementarzelle               | 2308.48(10) Å <sup>3</sup>  |
| Zahl der Formeleinheiten                 | 4   |
| Berechnete Dichte                        | 1.206 g/cm <sup>3</sup>   |
| Messtemperatur                           | 173 K   |
| Messgerät                                | Stoe IPDS II  |
| Strahlung und Wellenlänge                | Mo-K <sub>α</sub> , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$   |
| Absorptionskoeffizient                   | 0.3 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000)                                   | 896   |
| Messbereich                              | $2.1^\circ \leq \theta \leq 29.3^\circ$   |
| Indexgrenzen                             | $-16 \leq h \leq 16$<br>$-17 \leq k \leq 17$<br>$-21 \leq l \leq 21$  |
| Gemessene Reflexe                        | 62121   |
| Unabhängige Reflexe                      | 12461 [ $R_{\text{int}} = 0.053$ ]  |
| Beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ] | 11305   |
| Verfeinerungsmethode                     | kleinste Fehlerquadrate   |
| Reflexe/Parameter/Restraints             | 12461 / 568 / 16  |
| Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]  | $R1 = 0.0527, wR2 = 0.1117^{(1)}$   |
| R-Werte (sämtliche Daten)                | $R1 = 0.0589, wR2 = 0.1148$   |
| Wichtungsschema                          | $a = 0.0525, b = 1.0979$  |
| GOOF                                     | 1.165   |
| Restelektronendichte                     | 0.48/-0.27 eÅ <sup>-3</sup>   |
| Vollständigkeit                          | 98.8 %  |

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

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP] \text{ mit } P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2]/3; \text{GOOF} = S = ([w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n - p))^{1/2}$$



**Abbildung 34:** Links: Asymmetrische Einheit von **11**. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50%. Die Fehlorderungen aller *tert*-Pentyl-Gruppen werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die P2–Cl2-Bindung zeigt in Richtung des Betrachters, wohingegen die P1–Cl1-Bindung in die entgegengesetzte Richtung zeigt. Rechts: Betrachtung eines der beiden Moleküle in Richtung N2–N1. Der SiN2P-Viering ist mit dem Diederwinkel (Si1–N1⋯N2–P1) von 177.49(3)° annähernd planar.

**Tabelle 21:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] in **11**.

| Atome         | Abstände [Å] und Winkel [°] | Atome       | Winkel [°] |
|---------------|-----------------------------|-------------|------------|
| Cl1–P1        | 2.1963(7)                   | N2–P1–N1    | 85.90(7)   |
| Cl2–P2        | 2.1967(7)                   | N2–P1–Cl1   | 102.51(6)  |
| P1–N2         | 1.6889(18)                  | N1–P1–Cl1   | 104.63(5)  |
| P1–N1         | 1.6928(15)                  | N4–P2–N3    | 85.75(7)   |
| P2–N4         | 1.6891(16)                  | N4–P2–Cl2   | 102.84(6)  |
| P2–N3         | 1.6932(15)                  | N3–P2–Cl2   | 104.60(5)  |
| Si1–N1        | 1.7392(15)                  | N1–Si1–N2   | 82.89(8)   |
| Si1–N2        | 1.7418(16)                  | N1–Si1–C11  | 114.89(7)  |
| Si1–C11       | 1.8577(17)                  | N2–Si1–C11  | 115.75(8)  |
| Si1–C17       | 1.8626(17)                  | N1–Si1–C17  | 114.24(8)  |
| Si2–N3        | 1.7387(15)                  | N2–Si1–C17  | 113.36(8)  |
| Si2–N4        | 1.7427(15)                  | C11–Si1–C17 | 112.65(8)  |
| Si2–C33       | 1.8601(17)                  | N3–Si2–N4   | 82.76(7)   |
| Si2–C39       | 1.8615(16)                  | N3–Si2–C33  | 114.36(7)  |
| N1–C1         | 1.479(2)                    | N4–Si2–C33  | 115.89(7)  |
| N2–C6         | 1.485(3)                    | N3–Si2–C39  | 114.69(7)  |
| N3–C23        | 1.481(2)                    | N4–Si2–C39  | 113.23(7)  |
| N4–C28        | 1.485(2)                    | C33–Si2–C39 | 112.77(7)  |
|               |                             | C1–N1–P1    | 129.08(12) |
|               |                             | C1–N1–Si1   | 134.89(12) |
|               |                             | P1–N1–Si1   | 95.55(8)   |
|               |                             | C6–N2–P1    | 127.36(14) |
| Si1…P1*       | 2.542(1)                    | C6–N2–Si1   | 133.92(15) |
| Si2…P2*       | 2.545(1)                    | P1–N2–Si1   | 95.60(8)   |
| N1…N2*        | 2.304(1)                    | C23–N3–P2   | 129.27(12) |
| N3…N4*        | 2.301(1)                    | C23–N3–Si2  | 134.41(12) |
| Si1…P1–Cl1*   | 109.99(2)                   | P2–N3–Si2   | 95.71(8)   |
| Si2…P2–Cl2*   | 110.19(2)                   | C28–N4–P2   | 126.89(12) |
| Si1–N1…N2–P1* | 177.49(3)                   | C28–N4–Si2  | 133.92(12) |
| Si2–N3…N4–P2* | 177.44(3)                   | P2–N4–Si2   | 95.71(8)   |

\* X…Y nicht bindend

---

### 3.7 Weitere Versuche zur Synthese neuer Aminosilane und Diazaphosphasiletidine (12-25)

In den vorherigen Kapiteln wurden Untersuchungen zur Reaktivität von Phosphanen und Diphosphanen vorgestellt, die *tert*-Butylgruppen an den Stickstoffatomen tragen. Untersuchungen zur Synthese von Tetraphospheten zeigen, dass die Substituenten an den Stickstoffatomen der Chlorphosphanen die Reaktivität stark beeinflussen. Während bei den *tert*-Butyl oder *tert*-Pentyl *N,N'*-substituierten Derivaten erfolgreich Tetraphosphete dargestellt wurden, so konnten beispielsweise mit mesityl-, diisopropylphenyl- oder supermesityl-*N,N'*-substituierten Chlorphosphanen nicht die entsprechenden Tetraphosphete generiert werden.<sup>[21]</sup> Unterschiedlich *N,N'*- und *Si,Si*-substituierte Bis(amino)silane weisen bei einer Ringschlussreaktion mit Phosphortrichlorid unterschiedliche Reaktivitäten und somit auch unterschiedliche Reaktionszeiten auf.<sup>[21, 44, 62, 63, 65, 66, 68]</sup> Aus diesen Gründen ist es von großem Interesse weitere neue Aminosilane bzw. Diazaphosphasiletidine zu synthetisieren. Hierbei werden sterisch sehr anspruchsvolle Gruppen wie die *tert*-Oktylgruppe oder polare Amine mit weiterem Donorzentrum wie eine Benzonitrilgruppe eingesetzt. In diesem Kapitel werden neuartige Aminosilane und Diazaphosphasiletidine vorgestellt, die in Zusammenarbeit unter meiner Anleitung synthetisiert wurden. Die einzelnen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren werden im Anhang hinterlegt. Die Ergebnisse weiterer Analysemethoden werden in Kap. 5.5 zusammengefasst. Das feste *Si*-Chlor-*N*-pyridin-*Si,Si*-diphenylsilandiamin<sup>[7]</sup> (**12**) kann sowohl mittels einer Aminolyse- (Schema 2a, Kap 1.1) als auch einer Metallierungsreaktion (Schema 2b) umgesetzt werden. Auffallend ist ein zusätzliches Singulett bei 1.44 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 1.2$  Hz) im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Aminolyse-Produkts, welches nicht von Edukten herrührt. Aufgrund der Lage des Signals im Spektrum kann es ebenfalls nicht vom Tautomer des 4-Aminopyridins oder vom Nebenprodukt 4-Aminopyridinhydrochlorid stammen. Es ist erwähnenswert, dass die Verbindung, welche das Signal bei 1.44 ppm erzeugt, nicht bei der Metallierungsreaktion entsteht, da es im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Metallierungsproduktes fehlt. Die übrigen intensiven Signale können eindeutig der Zielverbindung zugeordnet werden und belegen die erfolgreiche Synthese. **12** ist kaum in unpolaren Lösungsmitteln löslich was eine Hürde bei der Isolierung des Produktes darstellt. Das bei der Metallierung entstehende LiCl kann nicht aus dem Rohprodukt entfernt werden, da beide Substanzen kaum in unpolaren Lösungsmitteln löslich sind. Eine Auftrennung der beiden Substanzen mittels einer Sublimation schlug fehl. Da **12** weniger gut in THF löslich ist als das Aminhydrochlorid kann das Nebenprodukt mit einem hohen Ausbeuteverlust mittels THF ausgewaschen werden (Ausbeute: 19.3 % vs. 35.7 %). Das EI-Massenspektrum belegt die erfolgreiche Synthese der Zielverbindung. Bei *m/z* = 310 wird der Molpeak mit einer relativen Intensität von 100 % im Spektrum detektiert.

---

Die Bis(amino)silane *N,N'*-Di-(4-cyanophenyl)-*Si,Si*-diphenylsilandiamin<sup>[7]</sup> (**13**), *N,N'*-Di-(4-cyanophenyl)-*Si,Si*-dimethylsilandiamin<sup>[7]</sup> (**14**) und *N,N'*-Di-(2-cyanophenyl)-*Si,Si*-dimethylsilandiamin<sup>[7]</sup> (**15**) können mittels Metallierungsreaktion als Feststoffe in zufriedenstellender Reinheit synthetisch zugänglich gemacht werden (Ausbeute: 88.9 %, 69.0 % und 73.2 %). Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren sprechen für die erfolgreiche Synthese und belegen die Reinheit der Produkte. Auch in diesem Fall unterstützt das EI-Massenspektrum die obige Aussage. Die Molpeaks von **13** (*m/z* = 416), **14** (*m/z* = 292) und **15** (*m/z* = 292) können in den Massenspektren detektiert werden. In den entsprechenden IR- und Raman-Spektren lassen sich die intensiven Banden bzw. Linien der C–N-Valenzschwingungen der Nitrilgruppen bei 2224 cm<sup>-1</sup> (**13**), 2240 cm<sup>-1</sup> (**14**) und 2215 cm<sup>-1</sup> (**15**)<sup>[183]</sup> identifizieren. Aufgrund der äußerst schlechten Löslichkeit der oben aufgeführten Bis(amino)silane in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Pentan, *n*-Hexan, Diethylether und Toluol liegen **13**, **14** und **15** wie **12** (Metallierungsprodukt) in einem Gemisch mit LiCl vor. Daher weichen die Ergebnisse der CHNS-Elementaranalysen stark von den erwarteten Werten ab. Die Tabelle 22 fasst die Ergebnisse der CHNS-Elementaranalyse zusammen. Unter der Annahme, dass die Zielprodukte mit Lithiumchlorid in einem Verhältnis von 1:2 vorliegen, stimmen die experimentell erhaltenen Werte relativ gut mit den theoretischen Werten überein. Ausgehend von **13** und **14** lassen sich die entsprechenden Diazaphosphasiletidine 1,3-Dicyanophenyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin (**16**) und 1,3-Dicyanophenyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin (**17**) nicht mit folgender Methode synthetisieren:<sup>[7]</sup> **13** wird zunächst in THF gelöst, mittels *n*-BuLi metalliert und anschließend mit PCl<sub>3</sub> umgesetzt. Nach der Filtration und Entfernen des Lösungsmittels wird das Reaktionsgemisch als hochviskose gelbliche Suspension erhalten. Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum des Öls wird ein intensives Signal bei 111.4 ppm ( $\Delta v_{1/2} = 3.4$  Hz) (siehe Anhang) detektiert, welches dem Hauptprodukt der Reaktion zuzuordnen ist. NMR-spektroskopische Untersuchungen des leicht gelblichen Rückstandes der Filtration bestätigen jedoch, dass die Zielverbindung nicht hergestellt wurde. In dem für Diazaphosphasiletidine typischen Signalbereich von ca. 205 ppm bis 215 ppm (THF-d<sub>8</sub>) sind in beiden <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren keine Signale zu erkennen. Anstelle einer Metallierungsreaktion wird **14** für eine Aminolysereaktion zunächst in THF gelöst, mit Triethylamin vermischt und anschließend mit PCl<sub>3</sub> umgesetzt. Die gelbliche Suspension wird abfiltriert, mit *n*-Pentan gewaschen und das Lösungsmittel bzw. die Waschlösung mittels Vakuum entfernt, dabei wird ein leicht getrübbtes, gelbliches, viskoses Öl erhalten. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass die Zielverbindung **17** weder im Filtrat noch im Rückstand befindet. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum des Öls (siehe Anhang) zeigt, dass das Hauptprodukt der Reaktion ein Singulett bei 1.21 ppm ( $\Delta v_{1/2} = 4.8$  Hz) erzeugt, welches für ein λ<sup>5</sup>-Phosphoniumsalz spricht. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum

erzeugen mindestens fünf unbekannte Verbindungen in einem Bereich von 0.07 ppm bis 0.19 ppm überlagerte Signale für die Methylprotonen. Das wegen dem ungenauen LiCl-Gehalt in **13** und **14** resultierende falsche Verhältnis der Edukte zueinander könnte ein guter Grund für die unselektive Reaktion sein. Die Isolierung von **13** und **14** und die Darstellung von **16** und **17** bilden somit eine Grundlage für weitere Untersuchungen.

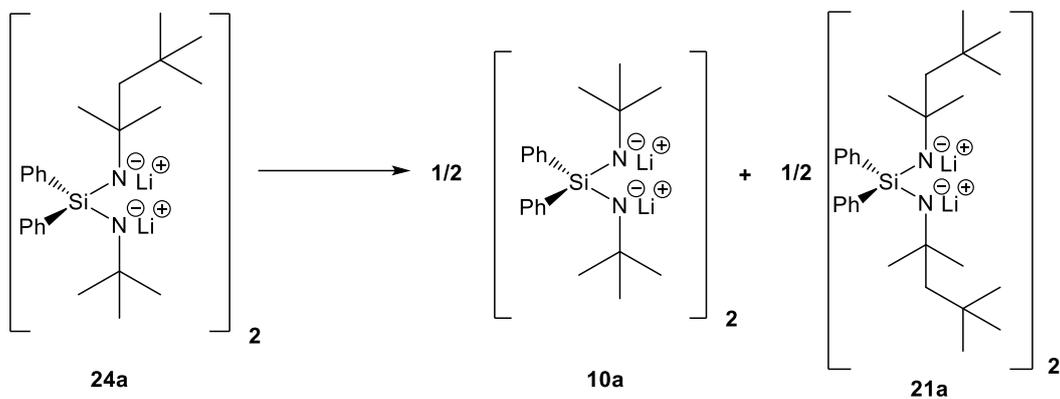
**Tabelle 22:** Ergebnisse der CHNS-Elementaranalysen ausgewählter Verbindungen. (\*Bei der Annahme, dass die Zielverbindung und Lithiumchlorid in einem Verhältnis von 1:2 stehen).

| Verbindung |            | Stickstoff % | Kohlenstoff % | Wasserstoff % |
|------------|------------|--------------|---------------|---------------|
| <b>12</b>  | berechnet* | 7.08         | 51.61         | 3.82          |
|            | gefunden   | 6.70         | 49.31         | 4.26          |
| <b>13</b>  | berechnet* | 11.18        | 62.29         | 4.02          |
|            | gefunden   | 10.89        | 61.23         | 4.23          |
| <b>14</b>  | berechnet* | 14.85        | 50.95         | 4.28          |
|            | gefunden   | 13.69        | 50.19         | 4.72          |
| <b>15</b>  | berechnet* | 14.85        | 50.95         | 4.28          |
|            | gefunden   | 13.38        | 48.69         | 4.52          |
| <b>19</b>  | berechnet  | 6.38         | 76.65         | 10.57         |
|            | gefunden   | 6.29         | 76.66         | 10.98         |
| <b>20</b>  | berechnet  | 8.90         | 68.71         | 13.46         |
|            | gefunden   | 9.36         | 68.20         | 13.54         |
| <b>21</b>  | berechnet  | 5.57         | 66.84         | 8.81          |
|            | gefunden   | 5.32         | 65.91         | 8.64          |
| <b>22</b>  | berechnet  | 7.39         | 57.04         | 10.64         |
|            | gefunden   | 7.45         | 56.81         | 10.82         |
| <b>23</b>  | berechnet  | 7.32         | 75.33         | 10.01         |
|            | gefunden   | 7.52         | 74.98         | 10.20         |
| <b>25</b>  | berechnet  | 6.63         | 79.57         | 7.15          |
|            | gefunden   | 6.76         | 79.27         | 7.48          |

Die Untersuchungen zur Umsetzung von vier Äquivalenten 1,1,3,3-Tetramethylbutylamin (*tert*-Octylamin) mit einem Äquivalent Dichlordiphenylsilan zeigen, dass bei einer Aminolysereaktion stets das monosubstituierte 1,1,3,3-Tetramethylbutylamino-diphenylchlorsilan<sup>[6]</sup> (**18**) als farbloses Öl synthetisiert wird. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (siehe Anhang) belegt die Unvollständigkeit der Reaktion, belegt zugleich die hohe Reinheit vom Reaktionsprodukt. Alle intensiven Signale können eindeutig der Zielverbindung zugeordnet werden und das experimentell erhaltene Integralverhältnis stimmt mit dem theoretischen Integralverhältnis sehr gut überein. **18** kann auch mittels Lithierungsreaktion hergestellt

---

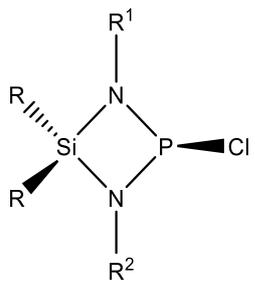
werden. Wendet man anstelle der Aminolyse die Metallierungsreaktion an so wird das zweifach substituierte Bis(amino)silan *N,N'*-Di-1,1,3,3-tetramethylbutyl-*Si,Si*-diphenylsilandiamin<sup>[6]</sup> (**19**) aufgrund geringer Verunreinigung als blassgelbes Öl mit einer Ausbeute von 84.0 % synthetisch zugänglich gemacht. Auf eine analoge Weise kann das *N,N'*-Di-1,1,3,3-tetramethylbutyl-*Si,Si*-dimethylsilandiamin<sup>[6]</sup> (**20**) als farbloses Öl mit einer Ausbeute von 81.9 % erhalten werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen zu **19** und **20** belegen eine zufriedenstellende Reinheit, sodass diese Verbindungen ohne weitere Aufreinigung in einer Ringschlussreaktion zu den entsprechenden Diazaphosphasiletidinen umgesetzt werden können. In ersten Schritt werden die genannten Bis(amino)silane mit *n*-BuLi umgesetzt und anschließend werden die erhaltenen Lithiumamide mit  $\text{PCl}_3$  in Reaktion gebracht. Auf diese Weise werden das 2-Chlor-1,3-bis-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-4,4-diphenyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin<sup>[6]</sup> (**21**) und das 2-Chlor-1,3-bis-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-4,4-dimethyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin<sup>[6]</sup> (**22**) als viskose Öle mit Ausbeuten von 68.0 % und 67.6 % erhalten.  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren und Elementaranalysen (Tabelle 22) belegen die erfolgreiche Synthese der Diazaphosphasiletidine **21** und **22**. Aufstockungsexperimente mit den jeweiligen Edukten und das Fehlen der Banden bzw. Ramanlinien von N–H-Schwingungen bestätigen ebenfalls den erfolgreichen Ringschluss. **21** erzeugt ein intensives Singulett bei 214.2 ppm mit einer Halbwertsbreite  $\Delta\nu_{1/2} = 5.3$  Hz und **22** ein etwas breiteres Singulett bei 213.1 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 8.3$  Hz) im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (siehe Anhang). Das unsymmetrisch *N,N'*-substituierte *N-tert*-Butyl-*N'*-1,1,3,3-tetramethylbutyl-*Si,Si*-diphenylsilandiamin<sup>[6]</sup> (**23**) kann in einer Additions- und Eliminierungsreaktion mit *tert*-Butylamid mindestens genauso selektiv wie die symmetrisch *N,N'*-substituierten Bis(amino)silane **13-15**, **19** und **20** synthetisiert und als Öl erhalten werden (Ausbeute 71.5 %). Der Versuch, ausgehend von **23** das Diazaphosphasiletidin 1-*tert*-Butyl-2-chlor-3-1,1,3,3-tetramethylbutyl-4,4-diphenyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin<sup>[6]</sup> (**24**) zu synthetisieren, gibt interessante Erkenntnisse. Die NMR-Spektroskopischen Untersuchungen des öligen Reaktionsproduktes zeigen, dass die Zielsubstanz auf diese Weise nicht dargestellt werden kann. Stattdessen liegt ein Gemisch aus **10** und **21** vor. Als Erklärungsansatz dient Gleichung 12. Das Lithierungsprodukt von **23** (**24a**) bildet mittels eines intermolekularen Austauschprozesses der Amidgruppen die symmetrisch *N,N'*-substituierten Lithiumamiden **10a** und **21a**. Im nächsten Schritt reagieren die so erhaltenen Silandiamide mit  $\text{PCl}_3$  in einer Ringschlussreaktion zu **12** und **21**. Aus dem Öl kristallisiert über Nacht **10** aus, was den obigen Befund unterstützt.



**Gleichung 12:** Mögliche intermolekulare Umaminierungsreaktion. Das unsymmetrisch  $N,N'$ -substituierte Lithiumamid **24a** reagiert aufgrund einer Umaminierungsreaktion zu den entsprechenden symmetrisch  $N,N'$ -substituierten Lithiumamiden **10a** und **21a**.

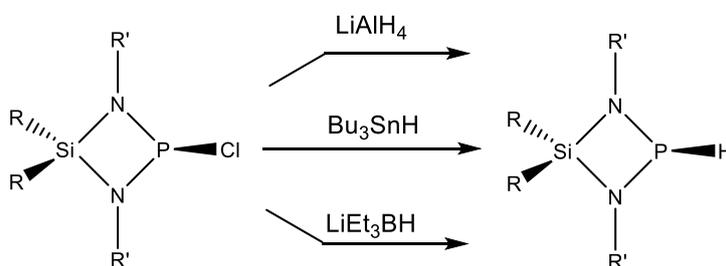
Nach der Lithiierung von Diphenylmethylamin (Benzhydrylamin) mittels  $n\text{-BuLi}$  und anschließender Umsetzung mit Dichlordiphenylsilan wird das symmetrisch  $N,N'$ -substituierte Bis(amino)silan  $N,N'$ -Bis-diphenylmethyl- $\text{Si},\text{Si}$ -dimethylsilandiamin<sup>[6]</sup> (**25**) in einer zufriedenstellenden Reinheit mit einer Ausbeute von 86.2 % als Öl erhalten. In Tabelle 23 sind zu vergleichszwecken ausgewählte Diazaphosphasiletidine mit chemischer Verschiebung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zusammengestellt.

**Tabelle 23:** Chemischer Verschiebung ausgewählte Diazaphosphasiletidine im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Werte stammen von eigener Messung, wenn nicht zitiert.

| Struktur   | Substitutionsmuster   | $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [ppm]   |
|--|---|---|
|  | R = Ph; R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = <sup>t</sup> Bu <sup>[62]</sup>                                     | 214.4 (CDCl <sub>3</sub> )<br>209.0 (Toluol-d <sub>8</sub> )<br>211.4 (THF-d <sub>8</sub> )   |
|  | R = Ph; R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = Dipp <sup>[68]</sup>  | 213.3 (CDCl <sub>3</sub> ) <sup>[68]</sup><br>211.0 (THF-d <sub>8</sub> ) <sup>[68]</sup>   |
|  | R = Ph; R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = <sup>t</sup> Pe <sup>[62]</sup>                                     | 216.2 (CDCl <sub>3</sub> ) <sup>[1]</sup>   |
|  | R = Ph; R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = <sup>t</sup> Oc   | 214.2 (CDCl <sub>3</sub> )  |
|  | R = Me; R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = <sup>t</sup> Oc   | 213.1 (CDCl <sub>3</sub> )  |
|  | R = Me; R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = <sup>i</sup> Bu <sup>[65]</sup>                                     | 214.6 (CDCl <sub>3</sub> ) <sup>[65]</sup>  |
|  | R = Me; R <sup>1</sup> = C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> = <sup>i</sup> Bu <sup>[200]</sup> | 211.7   |
|  | R = Me; R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = <sup>t</sup> Pe <sup>[21, 66]</sup>                                 | 214.6 (CDCl <sub>3</sub> ) <sup>[21]</sup>  |
|  | R = Me; R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = <sup>t</sup> Bu <sup>[61]</sup>                                     | 210 (CDCl <sub>3</sub> ) <sup>[61]</sup><br>212.3 (CDCl <sub>3</sub> )<br>205.6 (THF-d <sub>8</sub> )<br>205.5 (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) <sup>[20]</sup> |
|  | R = Me; R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = Dipp <sup>[65]</sup>  | 210.5 (CDCl <sub>3</sub> ) <sup>[65]</sup>  |
|  | R = Me; R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = Mes <sup>[21]</sup>   | 210.0 (CDCl <sub>3</sub> ) <sup>[21]</sup>  |
|  | R = Me; R <sup>1</sup> = Mes; R <sup>2</sup> = <sup>t</sup> Bu <sup>[21]</sup>                                | 211.3 (CDCl <sub>3</sub> ) <sup>[21]</sup>  |
|  | R = Me; R <sup>1</sup> = <sup>t</sup> Pe; R <sup>2</sup> = <sup>t</sup> Bu <sup>[21]</sup>                    | 211.6 (CDCl <sub>3</sub> ) <sup>[21]</sup>  |
|  | R = Me; R <sup>1</sup> = <sup>t</sup> Pe; R <sup>2</sup> = Mes <sup>[21]</sup>                                | 212.2 (CDCl <sub>3</sub> ) <sup>[21]</sup>  |
|  | R = Me; R <sup>1</sup> = Dipp; R <sup>2</sup> = <sup>t</sup> Bu <sup>[63]</sup>                               | 210.9 (CDCl <sub>3</sub> ) <sup>[63]</sup>  |
| R = Me; R <sup>1</sup> = Mes*; R <sup>2</sup> = <sup>t</sup> Bu <sup>[44]</sup>    | 211.4 (CDCl <sub>3</sub> ) <sup>[44]</sup>  |   |

### 3.8 Untersuchungen zu Hydrierungsreaktionen von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{PCI}$ (**I**) und $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{PCI}$ (**10**)

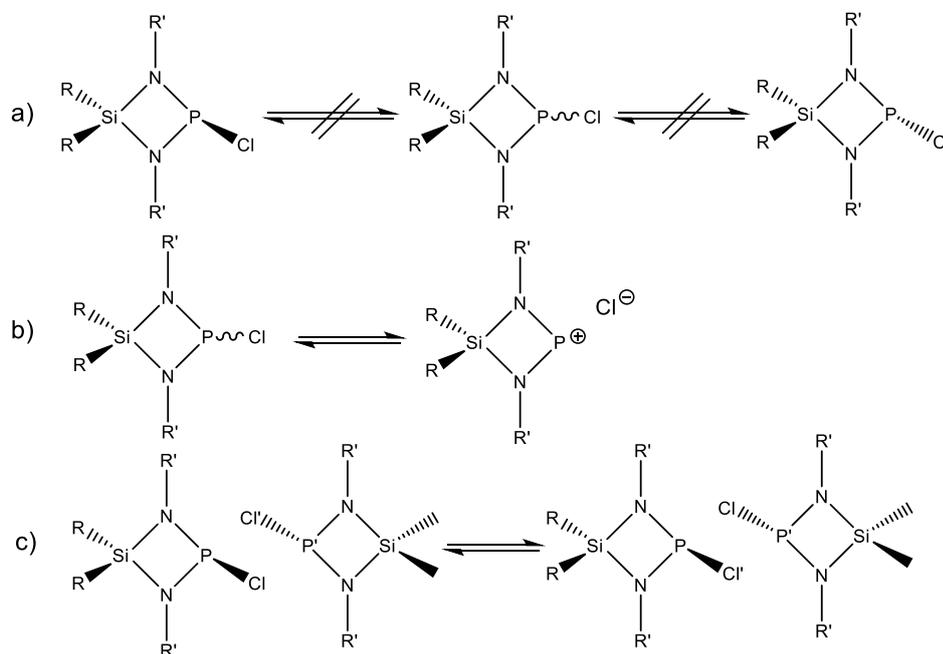
Petry berichtete in seiner Dissertation über Hydrierungsreaktionen des Diazaphosphasiletidins **I**. Dabei setzte er dieses Chlorphosphan mit verschiedenen Reduktionsmittels wie Tributylzinnhydrid, Lithiumhydrid, Lithiumtriethylborhydrid und Lithiumaluminiumhydrid um. Das 1,3-Di-*tert*-butyl-4,4-diphenyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin (**27**) konnte in einer nachfolgenden Arbeit<sup>[68]</sup> mittels Lithiumaluminiumhydrid und **10** in einer zufriedenstellenden Reinheit hergestellt werden. Weitere Berichte über P–H-Phosphane mit einem SiN<sub>2</sub>P-Hauptgerüst existieren nicht. Deshalb ist von Interesse, weitere verschieden substituierte P–H-funktionalisierte Phosphane herzustellen und ihre Reaktivitäten zu untersuchen. Zunächst werden die Hydrierungsreaktionen von **I** und **10** näher untersucht und anschließend werden neuartige P–H-Phosphane synthetisch zugänglich gemacht. Dabei werden die entsprechenden Chlorphosphane mit Lithiumaluminiumhydrid, Tributylzinnhydrid oder Lithiumtriethylborhydrid umgesetzt (Schema 13).



**Schema 13:** Reduktion des Chlorphosphans zum entsprechenden Phosphan.

**I** wird mit Lithiumaluminiumhydrid zu **III** umgesetzt. Entgegen der Literatur (zwei Wochen)<sup>[67]</sup> belegen NMR-Spektroskopische Untersuchungen eine vollständige Umsetzung bereits nach fünf Tagen (Ausbeute (Rohprodukt) 69.8 %, gelbes viskoses Öl). In einer Zusammenarbeit mit Sakse<sup>[3]</sup> konnte die Zielverbindung zusätzlich mittels <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR- und Raman-Spektroskopie charakterisiert werden. Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (THF-d<sub>8</sub>) werden drei Signale für die Kohlenstoffatome detektiert. Das terminale Kohlenstoffatom der *tert*-Butylgruppe am Stickstoff erzeugt aufgrund der vicinalen Kopplung zum Phosphorkern ein Dublett bei 31.9 ppm (<sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 6.9 Hz) und das tertiäre Kohlenstoffatom wird ebenfalls als Dublett mit einer Kopplungskonstante von <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 8.5 Hz bei 50.6 ppm identifiziert. Für die Methylkohlenstoffatome an dem Siliciumatom wird im Spektrum ein breites Singulett bei 4.7 ppm beobachtet. Abhängig von Konzentration und Temperatur werden statt dem breiten Signal zwei naheliegende Singulettts bei 4.2 ppm und 6.3 ppm (Tol-d<sub>8</sub>) detektiert. Diese Besonderheit tritt ebenfalls im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum auf.

Dieses Phänomen wurde auch bei *P*-chlorsubstituierten Diazaphosphasiletidinen <sup>[20, 21, 27]</sup> (und eigene Experimente) gefunden und ist in unserer Arbeitsgruppe mittels dynamischer NMR-Spektroskopie näher untersucht worden<sup>[201]</sup>. Ein intramolekularer Austausch wie z.B. eine Inversion der Konfiguration am Phosphoratom konnte mittels einer konzentrationsabhängigen Messreihe ausgeschlossen werden. Ob es sich um einen dissoziativen oder intermolekularen Chloraustausch handelt, ist noch nicht geklärt (siehe Schema 14).



**Schema 14:** A) intramolekularer und konzentrationsunabhängiger Chloraustausch. B) reversibler dissoziativer Chloraustausch. C) intermolekularer Chloraustausch.

Im Raman-Spektrum rührt die intensive Linie bei  $2054\text{ cm}^{-1}$  <sup>[67, 94, 131, 183]</sup> von der PH-Valenzschwingungen her. Weiterhin sind die Linien der  $\text{SiN}_2$ -Deformationsschwingung bei  $1220\text{ cm}^{-1}$  und die  $\text{SiC}_2$ -Deformationsschwingung bei  $1444\text{ cm}^{-1}$  zu detektieren. Die intensiven Linien im Bereich von  $2902\text{ cm}^{-1}$  werden von den CH-Valenzschwingungen erzeugt. Bei dem Versuch, das Öl im statischen Vakuum bei Temperaturen bis zu  $145\text{ }^\circ\text{C}$  zu destillieren, konnte kein Anstieg der Temperatur im Destillationstopf und kein Übergang einer flüssigen Phase beobachtet werden. Das Rohprodukt der Umsetzung mit  $\text{LiAlH}_4$  **III** kann ähnlich wie **I** mit hohem Ausbeuteverlust aufgereinigt werden. Die Ausbeuten fallen hierbei auf ca. 45 % (siehe Kap.6.4.2). **10** kann auch selektiv zu **27** umgesetzt werden (Ausbeute (Rohprodukt) 64.8 %, blass grüner Feststoff). **27** kann im dynamischen Vakuum bei erhöhter Temperatur (ca.  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ) sublimiert werden. Dabei entstehen stark verwachsene farblose Plättchen, die sich nicht für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse eignen. Geeignete Einkristalle der Verbindung konnten im Laufe der Forschungsarbeit auch nicht erzeugt werden.

Die Umsetzung zu **III** mittels Tributylzinnhydrid verläuft deutlich schneller als mit Lithiumaluminiumhydrid. Nach bereits fünf Stunden ist die Reaktion beendet. Nach Filtration und Entfernen leicht flüchtiger Substanzen *in vacuo* wird das Rohprodukt als dunkel gelbes viskoses Öl erhalten. Das  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes zeigen die Unvollständigkeit der Reaktion (Anhang). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind im Bereich von 0.14 ppm bis 0.41 ppm und 0.86 ppm bis 1.65 ppm zahlreiche überlagerte Signale zu detektieren. Dem ersteren können sehr wahrscheinlich die Protonen der Methylgruppen am Silicium und dem letzten die Protonen der *tert*-Butylgruppen verschiedener unbekannter Verbindungen zugeordnet werden. Bei 7.45 ppm wird ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{P,H}} = 113.9$  Hz identifiziert, das **III** zugeordnet werden kann. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 35) belegt ebenfalls die Synthese von **III** und zeigt anhand vieler Singulets im Bereich von 94.4 ppm bis -70.8 ppm weitere unbekannte Nebenprodukte. Das Singulett bei 114.3 ppm ( $\Delta v_{1/2} = 47.2$  Hz) kann der Zielverbindung zugeordnet werden. Aufgrund der unselektiven Reaktion des Reduktionsmittels mit **I** wird auf eine analoge Umsetzung mit **10** verzichtet.

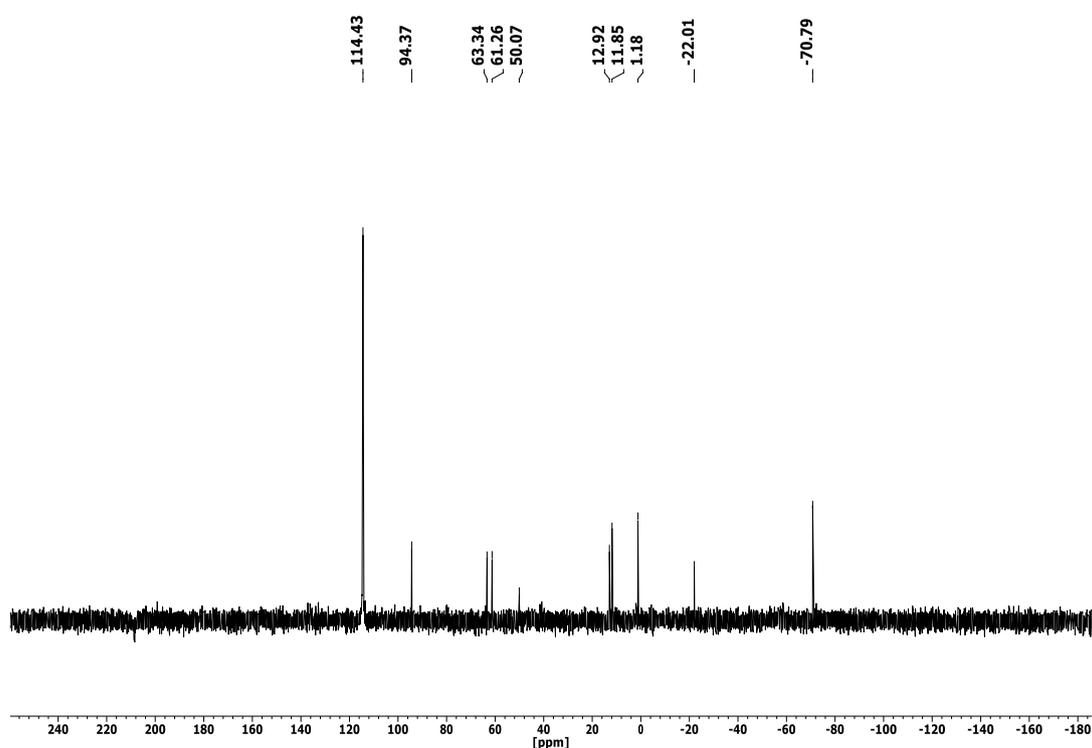


Abbildung 35:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **III** ( $\text{Bu}_3\text{SnH}$ -Ansatz) in  $\text{Tol-d}_8$  bei 25 °C.

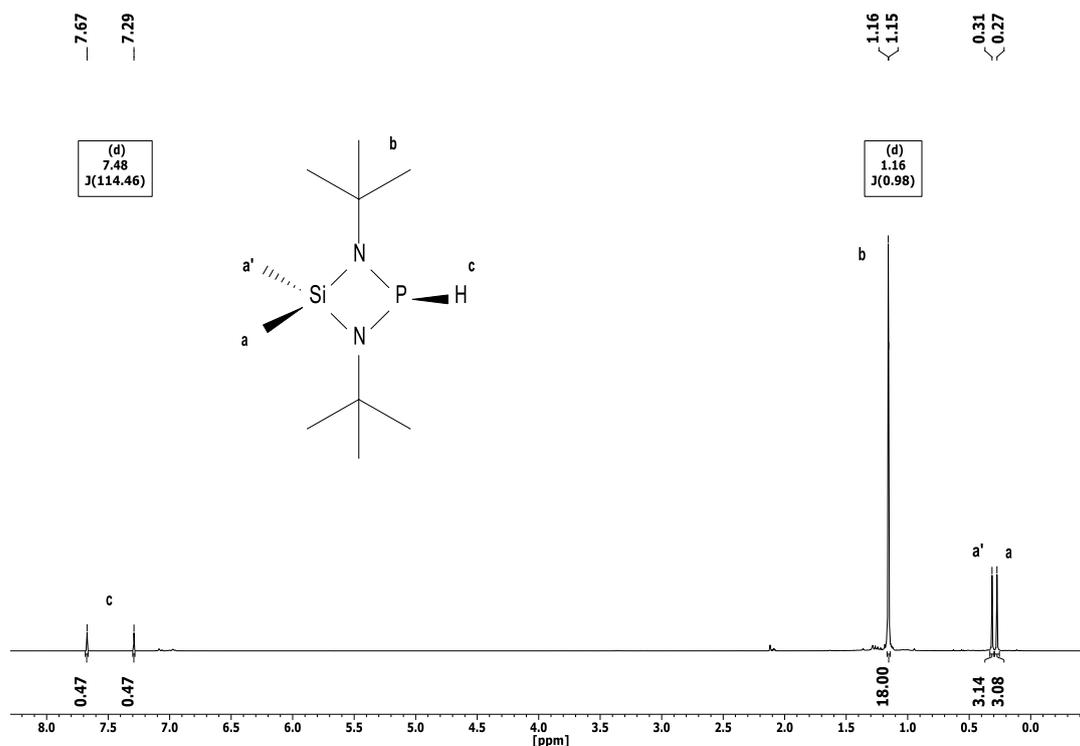
Schließlich werden **I** und **10** jeweils mit Lithiumtriethylborhydrid in THF umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 24 h werden die Lösungsmittel durch ein unpolares Lösungsmittel wie Toluol ersetzt, damit das bei der Reaktion gebildete Lithiumchlorid ausfällt. Nach Filtration und

Entfernen der leicht flüchtigen Substanzen wird **III** mit einer Ausbeute von 75.3 % als ein viskoses Öl und **27** mit einer Ausbeute von 75.9 % als Feststoff erhalten.

**Tabelle 24:** Reaktionszeiten der einzelnen Umsetzungen.

| Verbindung | LiAlH <sub>4</sub> | Bu <sub>3</sub> SnH | LiEt <sub>3</sub> BH |
|------------|--------------------|---------------------|----------------------|
| <b>III</b> | 5 d                | 5 h                 | 24 h                 |
| <b>27</b>  | 5 d                | ---                 | 24 h <sup>[3]</sup>  |

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum vom Reaktionsprodukt belegt die erfolgreiche Synthese und die hohe Reinheit von **III**. Erwartungsgemäß erzeugt das Proton (c) am Phosphoratom aufgrund der direkten Kopplung zum Phosphorkern ein Dublett bei 7.48 ppm (<sup>1</sup>J<sub>P,H</sub> = 114.5 Hz). Die chemisch und magnetisch nicht äquivalenten Methylprotonen (a) und (a') werden als naheliegende Singulets bei 0.27 ppm und 0.31 ppm detektiert (Δv<sub>1/2</sub> = 1.6 Hz). Die Protonen der *tert*-Butylgruppe (b) werden im Spektrum wegen der Kopplung zum Phosphorkern als ein Dublett bei 1.16 ppm (<sup>4</sup>J<sub>P,H</sub> = 1.0 Hz) identifiziert. Das erhaltene Integralverhältnis stimmt sehr gut mit dem erwarteten Integralverhältnis von 1:3:3:18 (c:a:a':b) überein.

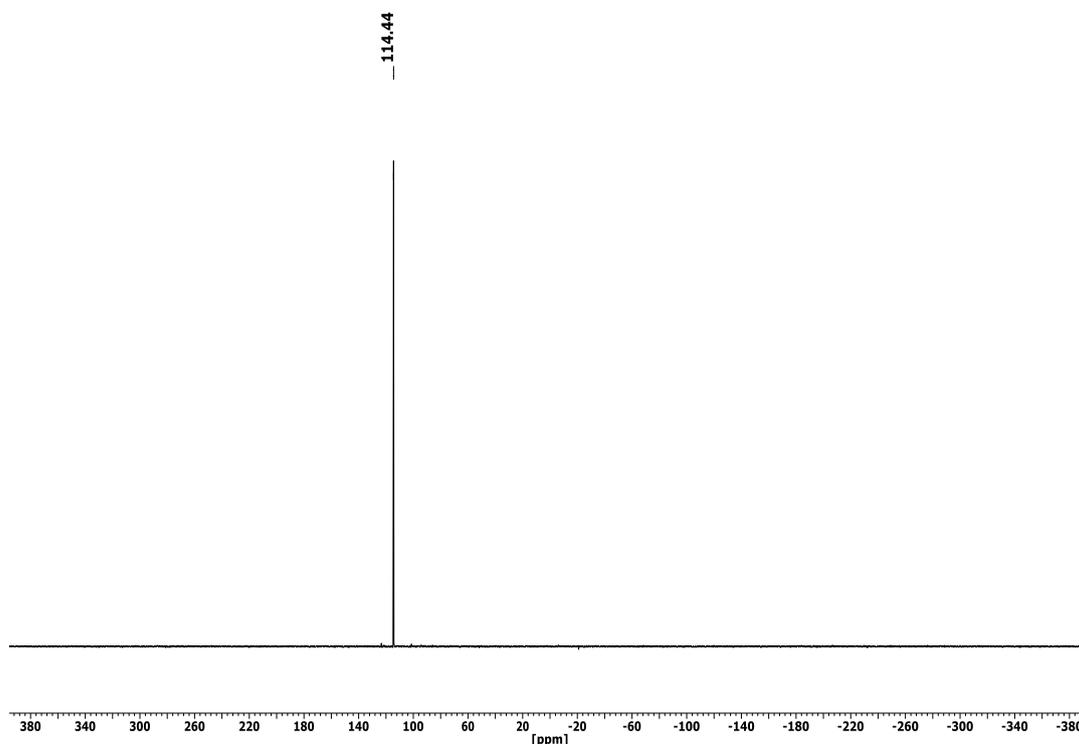


**Abbildung 36:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum vom Rohprodukt **III** (LiEt<sub>3</sub>BH-Ansatz) in Tol-d<sub>8</sub> bei 25 °C.

Die Signale im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum lassen sich ebenso gut zuordnen. Die Kohlenstoffatome der Methylgruppen am Silicium erzeugen im Spektrum zwei naheliegende

Singulett bei 4.2 ppm und 6.3 ppm. Die Dubletts der tertiären Kohlenstoffatome und der terminalen Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppe werden bei 50.0 ppm ( $^2J_{P,C} = 8.5$  Hz) und 31.6 ppm ( $^3J_{P,C} = 6.9$  Hz) identifiziert.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 37) unterstützt den obigen Befund. Das Proton am Phosphoratom erzeugt ein scharfes Singulett bei 114.2 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 7.1$  Hz), wohingegen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum aufgrund der Kopplung zum Wasserstoff ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von  $^1J_{P,H} = 115.0$  Hz erhalten wird.



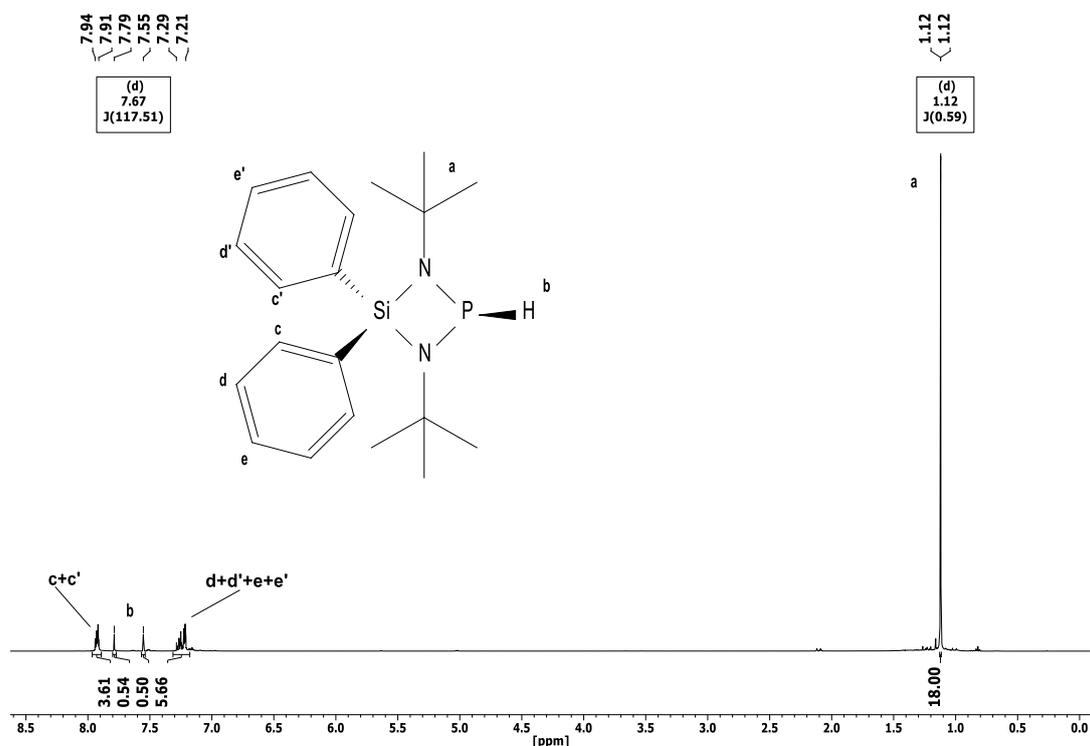
**Abbildung 37:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Rohprodukt **III** (LiEt<sub>3</sub>BH-Ansatz) in Tol-d<sub>8</sub> bei 25 °C.

Im IR-Spektrum können die charakteristischen Banden der CH-Valenzschwingungen bei 2963 cm<sup>-1</sup>, die Bande der SiN<sub>2</sub>-Deformationsschwingung bei 1217 cm<sup>-1</sup> und die Bande der SiC<sub>2</sub>-Deformationsschwingung bei 1428 cm<sup>-1</sup> detektiert werden. Die PH-Valenzschwingung erzeugt eine starke Bande bei 2055 cm<sup>-1</sup>. Das Ramanspektrum steht im Einklang mit den obigen Befunden. Die Linie für die PH-Valenzschwingung wird bei 2054 cm<sup>-1</sup> gefunden.

Im EI-Massenspektrum ergibt das bei Abspaltung des Wasserstoffs erhaltene Fragment ( $m/z = 231$ ) den Basispeak. Der Molpeak ( $m/z = 232$ ) wird mit einer relativen Intensität von 10.3 gefunden.

Die Ergebnisse der CHNS-Elementaranalyse sind ebenfalls zufriedenstellend. Die experimentell erhaltenen Werte stimmen gut mit den theoretischen Werten überein (berechnet: N 12.06 %, C 51.69 %, H 10.84 %; gefunden: N 12.51 %, C 51.02 %, H 10.33 %).

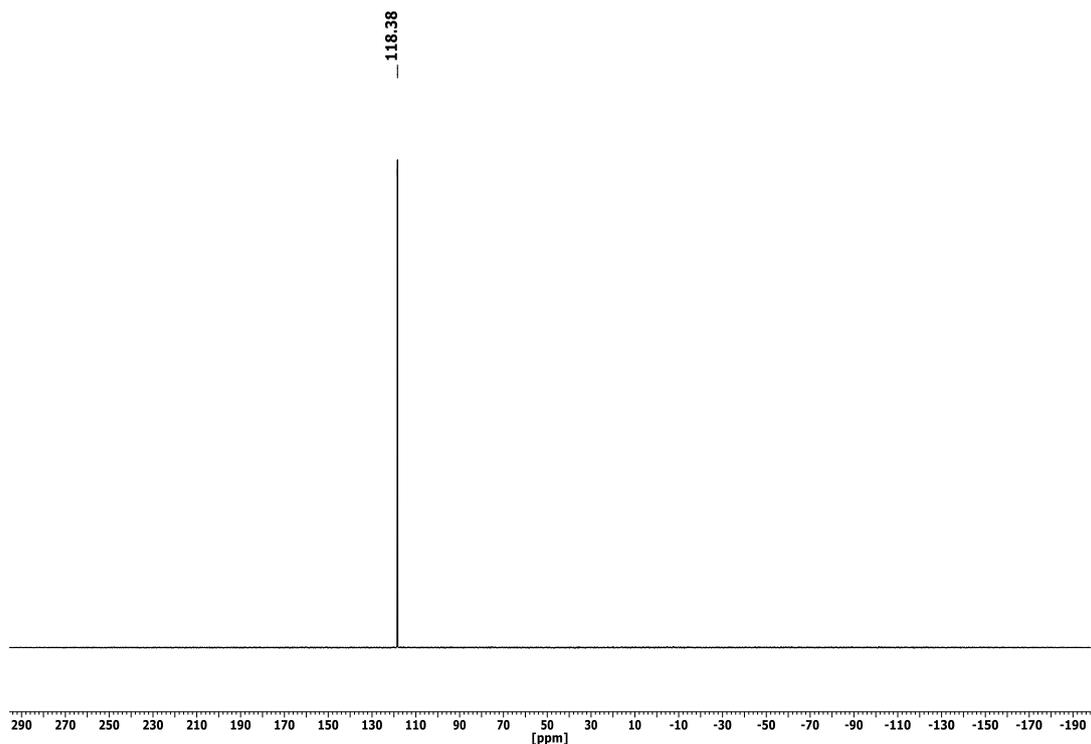
Abbildung 38 zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum vom Rohprodukt **27**. Die Protonen der *tert*-Butylgruppe (a) koppeln mit dem Phosphorkern und erzeugen ein Dublett bei 1.12 ppm ( $^4J_{\text{P,H}} = 0.6$  Hz). Die *ortho*-ständigen Protonen (c+c') der Phenylgruppe werden als überlagerte Multipletts in einem Bereich von 7.91 ppm und 7.94 ppm, die *meta*- (d+d') und *para*-ständigen (e+e') Protonen in einem Bereich von 7.21 ppm bis 7.29 ppm identifiziert. Das erhaltene Integralverhältnis stimmt sehr gut mit dem erwarteten Integralverhältnis von 1:4:6:18 (b:c+c':d+d'+e+e':a) überein.



**Abbildung 38:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum vom Rohprodukt **27** ( $\text{LiEt}_3\text{BH}$ -Ansatz) in  $\text{ToI-d}_8$  bei  $25^\circ\text{C}$ .

Die Signale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lassen sich ebenso eindeutig zuordnen. Erwartungsgemäß werden die terminalen Kohlenstoffatome der Alkylgruppe als ein Dublett bei 31.5 ppm ( $^3J_{\text{P,C}} = 6.6$  Hz) und die tertiären Kohlenstoffatome als ein Dublett bei 50.7 ppm ( $^2J_{\text{P,C}} = 7.9$  Hz) beschrieben. Die Kohlenstoffatome der Phenylgruppe erzeugen überlagerte Singulets in einem Bereich von 128.0 ppm bis 137.0 ppm.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 39) belegt ebenfalls die hohe Reinheit des Reaktionsproduktes. Das Proton am Phosphoratom erzeugt ein scharfes Singulett bei 118.4 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 4.4$  Hz), wohingegen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum aufgrund der Kopplung zum Wasserstoff ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{P,H}} = 116.8$  Hz erhalten wird.



**Abbildung 39:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Rohprodukt **27** ( $\text{LiEt}_3\text{BH}$ -Ansatz) in  $\text{ToI-d}_8$  bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

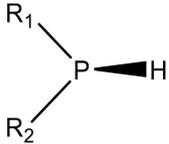
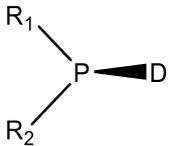
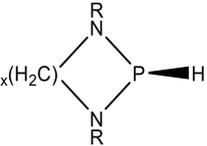
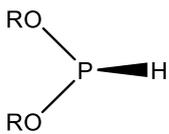
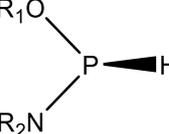
Die PH-Valenzschwingung erzeugt im IR-Spektrum eine starke Bande bei  $2058\text{ cm}^{-1}$  und im Ramanspektrum eine intensive Linie bei  $2063\text{ cm}^{-1}$ . Die Tabelle 25 enthält  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Daten ausgewählter Phosphane und die Lage der PH-Valenzschwingungsbanden im IR-Spektrum. Die relativ niedrigen Wellenzahlen der PH-Valenzschwingungen von **III** und **27** ( $2054\text{ cm}^{-1}$ ,  $2058\text{ cm}^{-1}$ ) im Vergleich zu den in Tabelle 25 aufgeführten Werten ( $2220$  bis  $2440\text{ cm}^{-1}$ ) deuten darauf hin, dass der  $\text{SiN}_2$ -Baustein die P–H-Bindung deutlich abschwächt.

Im EI-Massenspektrum ergibt das bei Abspaltung des Wasserstoffs erhaltene Fragment ( $m/z = 355$ ) den Basispeak. Der Molpeak ( $m/z = 356$ ) wird mit einer relativen Intensität von 21.1 gefunden.

Die Ergebnisse der CHNS-Elementaranalyse sind ebenfalls zufriedenstellend. Die experimentell erhaltenen Werte stimmen gut mit den theoretischen Werten überein (berechnet: N 7.86 %, C 67.38 %, H 8.20 %; gefunden: N 7.49 %, C 66.91 %, H 8.32 %).

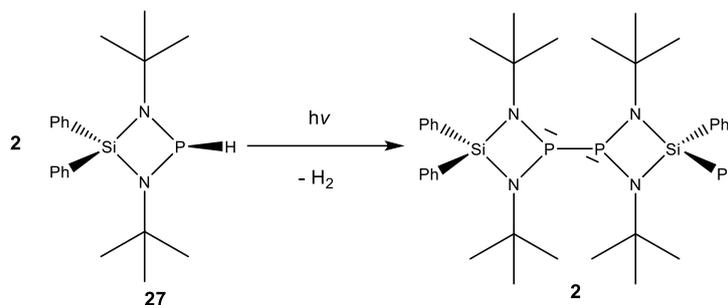
**III** und **27** reagieren stark exotherm unter Rauchentwicklung an der Luft. Dabei entsteht ein für hydrolysierte Diazaphosphasiletidine typischer stechender Geruch. Kleine Tropfen der jeweiligen Substanzen auf Papiertüchern an Luft können zum Brand führen.

**Tabelle 25:** Ausgewählte <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Daten von P-H-Phosphanen im Vergleich.

| Struktur  | Substitutionsmuster   | $\delta$ <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} [ppm] | <sup>1</sup> J <sub>P,H</sub> [Hz] | $\nu(\text{PH})$ [cm <sup>-1</sup> ] |
|---|---|---|------------------------------------|--------------------------------------|
| ---   | allgemein   | ---   | ---                                | 2440-2275 <sup>[130, 202]</sup>      |
|    | R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = Pr <sup>[203]</sup>   | -71.1   | 191.2                              | ---                                  |
|   | R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = Et <sup>[203]</sup>   | -55.5   | 190.0                              | ---                                  |
|   | R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = Me <sup>[203]</sup>   | -53.8   | 194.3                              | ---                                  |
|   | R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = Ph <sup>[203]</sup>   | -41.1   | 214.7                              | ---                                  |
|   | R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = Cy <sup>[203]</sup>   | -28.2   | 189.1                              | ---                                  |
|   | R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = iPr <sup>[203]</sup>  | -16.7   | 215.8                              | ---                                  |
|   | R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = <sup>t</sup> Bu <sup>[203]</sup>  | 20.1  | 191.3                              | ---                                  |
|   | R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = iPr <sub>2</sub> N <sup>[91]</sup>                                      | 42.1 (CDCl <sub>3</sub> )                       | 254                                | 2220                                 |
|   | R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = Et <sub>2</sub> N <sup>[204]</sup>                                      | 77.0 (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )           | 249                                | ---                                  |
|   | R <sub>1</sub> = N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , R <sub>2</sub> = CCl <sub>3</sub> <sup>[205]</sup>  | 65.2  | 224                                | 2310                                 |
|   | R <sub>1</sub> = N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , R <sub>2</sub> = SiCl <sub>3</sub> <sup>[205]</sup> | 79.2  | 228                                | 2290                                 |
|   | R <sub>1</sub> = Si <sup>t</sup> BuMe <sub>2</sub> , R <sub>2</sub> = Cl <sup>[205]</sup>                 | 101.2   | 193                                | 2295                                 |
|  | R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = iPr <sub>2</sub> N <sup>[204]</sup>                                     | 40.8 ( CDCl <sub>3</sub> )                      | 39                                 | $\nu(\text{PD}) = 1622$              |
|  | X = 2; R = <sup>t</sup> Bu <sup>[204]</sup>   | 57.9 (Pentan)                                   | 156                                | 2340                                 |
|   | X = 3; R = <sup>t</sup> Bu <sup>[204]</sup>   | 49.7 (Et <sub>2</sub> O)                        | 216                                | ---                                  |
|  | R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = <sup>t</sup> Bu <sup>[204]</sup>  | 115.1(Pentan)                                   | 205                                | ---                                  |
|   | R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = Et <sup>[204]</sup>   | 160.0(Pentan)                                   | 195                                | ---                                  |
|   | R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = Me <sup>[204]</sup>   | 172.0(Pentan)                                   | 195                                | ---                                  |
|  | R <sub>1</sub> = Me; R <sub>2</sub> = iPr <sup>[204]</sup>  | 106.5 (Pentan)                                  | 247                                | 2280                                 |

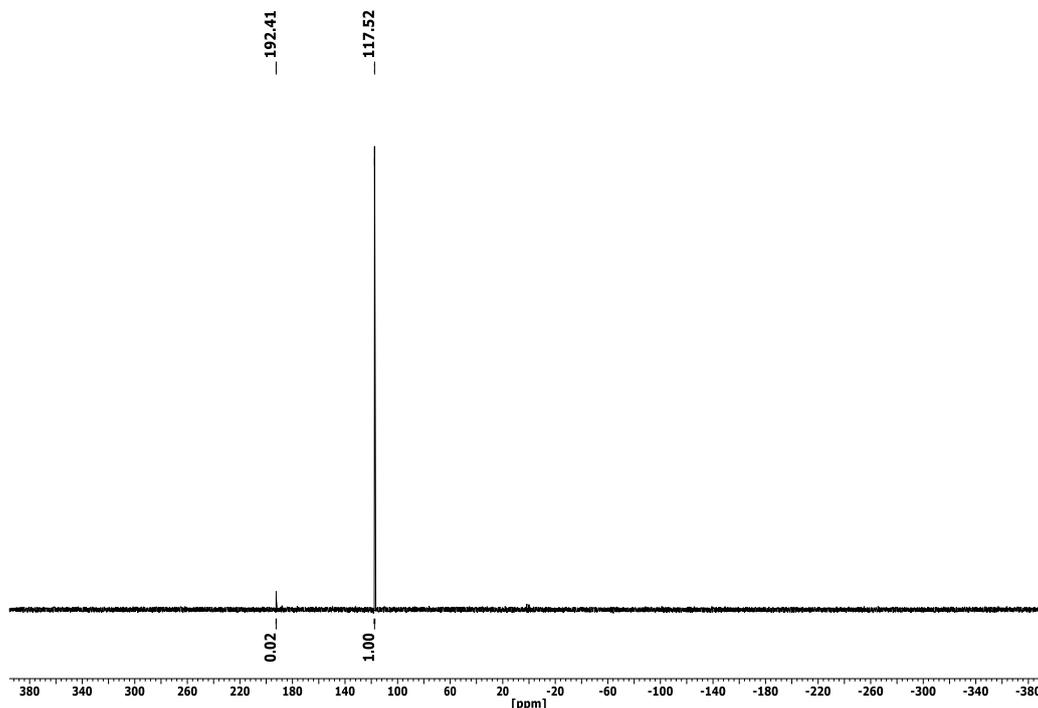
### 3.8.1 Photochemische und thermische Belastung von **27**

Das P–H-Phosphan **27** wird in THF gelöst und mit einer handelsüblichen Reflektorglühlampe (Osram, 150 W) bestrahlt (Emissionsspektrum im Anhang). Dabei wird untersucht, ob gasförmiger Wasserstoff und das Diazaphosphasiletidinyll **2** entstehen (siehe Gleichung 13). Aufgrund der hohen Wärmestrahlung der Lampe erwärmt sich die Lösung bis zu 44 °C. Auch nach einer Reaktionszeit von vier Wochen zeigt sich kaum Umsatz zum Diphosphan **2**.



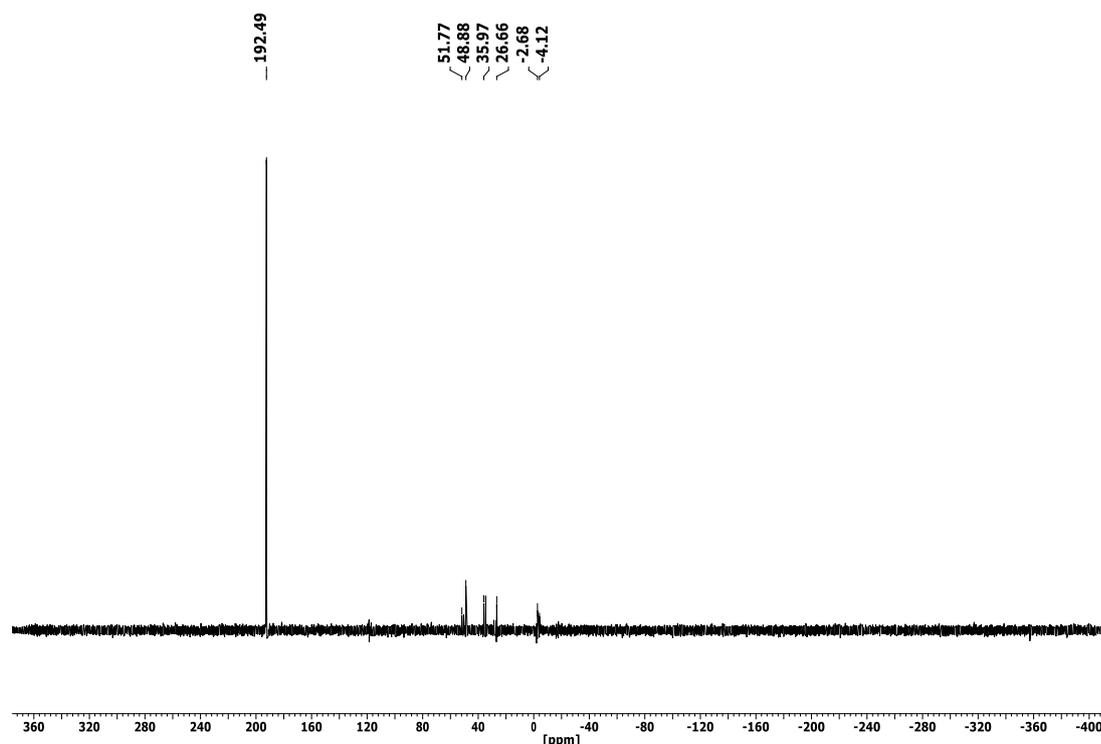
**Gleichung 13:** Bestrahlungsreaktion von **27**.

Abbildung 40 zeigt das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum nach einer vierwöchigen Reaktionszeit. Das intensive Singulett bei 117.5 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 8.4$  Hz) rührt vom Edukt **27** her und das Singulett bei 192.4 ppm kann dem Zielprodukt **2** zugeordnet werden. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum unterstützt die obige Aussage. Das Experiment, bei dem eine THF-Lösung von **27** vier Wochen unter Lichtausschluss bei 45 °C in einem Silikonbad erhitzt wurde, zeigt, dass **2** nicht thermisch sondern photochemisch gebildet wird.



**Abbildung 40:** <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Bestrahlungsreaktion von **27** (Reflektorglühlampe) in THF-d<sub>8</sub> bei 25 °C.

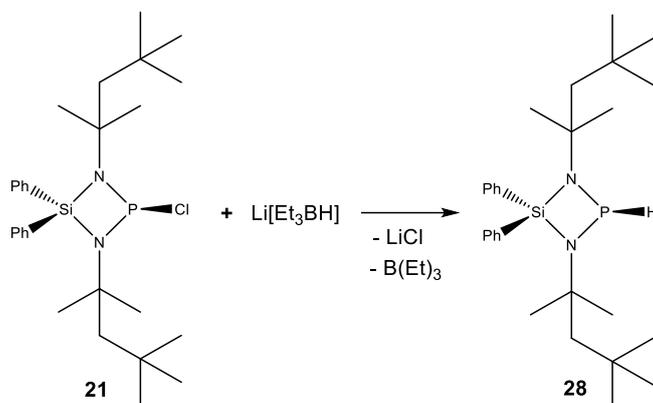
Bei der Verwendung eines Quecksilber-Mitteldruckstrahlers zeigt das Experiment einen deutlich höheren Umsatz. Hierbei wird die gesamte Apparatur mit Wasser gekühlt, sodass die Reaktionstemperatur 30 °C nicht überschreitet. Bei einer Bestrahlungszeit von ca. 45 min färbt sich die Reaktionslösung orange und NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen die Anwesenheit von **2** in der Reaktionslösung. Lässt man die diphosphanhaltige Lösung mindestens eine Stunde bestrahlen, so erscheint die Lösung in einem intensiven Rot. Die Farbe ändert sich innerhalb von 30 min wieder zur Farbe vor der Bestrahlung. Die Vermutung liegt nahe, dass mittels des intensiveren und kürzer welligen Lichts der Quecksilberdampfampe im Vergleich zu der Reflektorglühlampe das Gleichgewicht zur Seite der Phosphanylradikale verschoben wird (vgl. Gleichung 3, Kap. 3.1). Nach einer Bestrahlungszeit von 17 h wird das Phosphan **2** vollständig umgesetzt. Das Hauptprodukt der Reaktion ist wie erwartet **2**. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 41) zeigt die erfolgreiche Synthese des Diphosphans mittels photochemischer Dehydrokopplungsreaktion und deutet zugleich auf eine weniger selektive Synthesemethode als die oben beschriebene Reduktion mit Magnesium hin, da im Spektrum zusätzliche Singulettts im Bereich von -4.12 ppm bis 51.8 ppm detektiert werden.



**Abbildung 41:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Bestrahlungsreaktion von **27** (Quecksilberdampfampe) in  $\text{THF-d}_8$  bei 25 °C.

### 3.8.2 Synthese und Charakterisierung von 1,3-Bis-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-4,4-diphenyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin (**28**)

Das Diazaphosphasiletidin **21** wird mit Lithiumtriethylborhydrid zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch wird nach drei Tagen im Vakuum getrocknet und anschließend in Toluol suspendiert. Nach Filtration und Entfernen leichtflüchtiger Substanzen *in vacuo* wird 1,3-Bis-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-4,4-diphenyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin<sup>[6]</sup> (**28**) als ein aufgrund geringer Verunreinigung gelbes viskoses Öl mit einer Ausbeute von 83.1 % erhalten.



**Gleichung 14:** Umsetzung zu 1,3-Bis-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-4,4-diphenyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin (**28**).

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abbildung 42) des Rohproduktes belegt die erfolgreiche Synthese von **28**. Erwartungsgemäß erzeugt das Wasserstoffatom am Phosphorkern (d) ein Dublett bei 7.36 ppm mit einer typischen Kopplungskonstante von <sup>1</sup>J<sub>P,H</sub> = 119.9 Hz. Die terminalen Protonen der *tert*-Octyl-Gruppe (a) werden als ein scharfes Singulett bei 0.86 ppm ( $\Delta v_{1/2} = 1.3$  Hz) detektiert. Die nahe liegenden Singulett bei 1.19 ppm und 1.15 ppm ( $\Delta v_{1/2} = 2.2$  Hz) rühren von den Methylprotonen (c+c') her, die wie bei dem Edukt **21** chemisch und magnetisch nicht äquivalent sind. Dem entsprechend erzeugen die chemisch und magnetisch nicht äquivalenten Methylenprotonen (b+b') ein überlagertes Multiplett bei 1.54 ppm. Die *ortho*-ständigen Protonen (e+e') der Phenylgruppe werden als Multiplett bei 7.88 ppm und die *meta*- (f+f') und *para*-ständigen Protonen (g+g') in einem Bereich von 7.24 ppm bis 7.75 ppm als überlagerte Multipletts identifiziert. Das experimentell erhaltene Integralverhältnis stimmt mit dem erwarteten Integralverhältnis von 18+6+6+6+4+4+1 gut überein (a:c:c':f+f'+g+g':e+e':b+b':d).

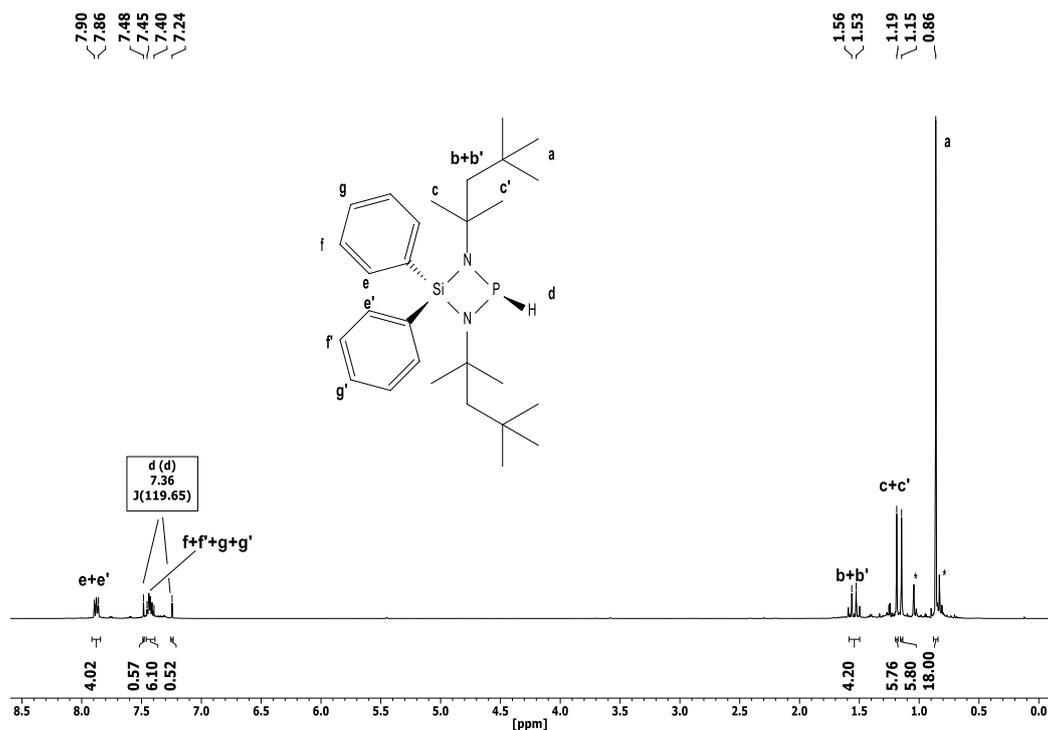


Abbildung 42:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **28** in  $\text{THF-d}_8$  bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 43) von **28** unterstützt die obige Zuordnung. Die intensiven Signale können der Zielverbindung eindeutig zugeordnet werden. Erwartungsgemäß werden die Methylenkohlenstoffatome und das am Stickstoffatome gebundene Kohlenstoffatom als Dubletts bei  $57.5\text{ ppm}$  ( $^3J_{\text{P,C}} = 7.6\text{ Hz}$ ) und  $55.7\text{ ppm}$  ( $^2J_{\text{P,C}} = 6.8\text{ Hz}$ ) identifiziert. Die terminalen Kohlenstoffatome und das tertiäre Kohlenstoffatom können als zwei überlagerte Singulets bei  $31.9\text{ ppm}$  detektiert werden. Die chemisch und magnetisch nicht äquivalenten Methylkohlenstoffatome erzeugen Dubletts bei  $30.7\text{ ppm}$  ( $^3J_{\text{C,P}} = 6.6\text{ Hz}$ ) sowie bei  $31.0\text{ ppm}$  ( $^3J_{\text{C,P}} = 6.5\text{ Hz}$ ). Die starküberlagerten Signale der Phenylgruppe sind oberhalb von  $128.5\text{ ppm}$  zu identifizieren.

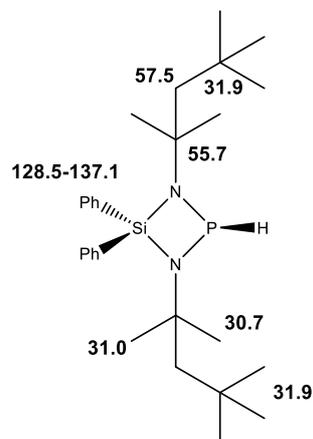
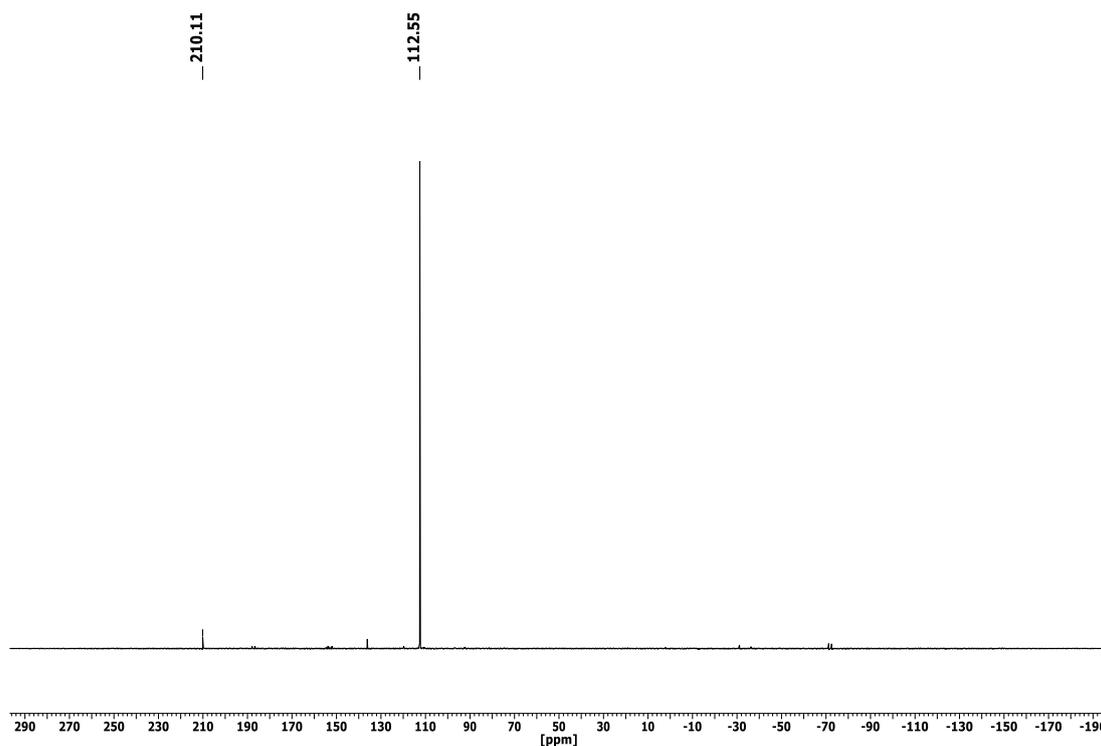


Abbildung 43: Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **28** in  $\text{THF-d}_8$  bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Angaben in ppm.

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 44) wird **28** als Singulett bei 112.6 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 5.1$  Hz) detektiert. Das schwache Signal bei 210.1 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 6.2$  Hz) rührt vom Edukt **21** her.



**Abbildung 44:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **28** in THF- $d_8$  bei 25 °C.

Die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen belegen ebenfalls die erfolgreiche Synthese von **28**. Im IR-Spektrum werden die Banden der CH-Valenzschwingung der Alkylgruppen bei  $2953\text{ cm}^{-1}$  bis  $2870\text{ cm}^{-1}$  detektiert. Die intensive Bande der PH-Valenzschwingung bei  $2063\text{ cm}^{-1}$  spricht für die erfolgreiche Synthese von **28**. Zudem können die Banden der  $\text{SiN}_2$ -Deformationsschwingung und die CN-Valenzschwingung bei  $1240\text{ cm}^{-1}$  und  $1044\text{ cm}^{-1}$  gefunden werden. Das Ergebnis der Raman Methode stimmt mit dem obigen Ergebnis überein. Die charakteristische Linie bei  $2076\text{ cm}^{-1}$  rührt von der PH-Valenzschwingung her. Die Linien der CH-Valenzschwingungen werden in einem Bereich von  $2955\text{ cm}^{-1}$  bis  $2906\text{ cm}^{-1}$  identifiziert. Die intensive Linie bei  $1000\text{ cm}^{-1}$  stammt von der Deformationsschwingung der Phenylgruppen.

Im EI-Massenspektrum ergibt das bei Abspaltung des Wasserstoffatoms erhaltene Fragment ( $m/z = 467$ ) als Basispeak. Der Molpeak ( $m/z = 468$ ) wird mit einer relativen Intensität von 8.2 gefunden.

Die bei der CHNS-Elementaranalyse erhaltenen Werte stimmen mit den theoretischen Werten gut überein (berechnet: N 5.98 %, C 71.75 %, H 9.68 %; gefunden: N 5.68 %, C 71.14 %, 9.83 %)

### 3.8.3 Synthese und Charakterisierung von 4,4-Dimethyl-1,3-di-*tert*-pentyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin (**29**)

In einer Zusammenarbeit mit Sakse wird das literaturbekannte 2-Chlor-4,4-dimethyl-1,3-di-*tert*-pentyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin<sup>[21]</sup> in THF mittels Lithiumaluminiumhydrid in einer zweitägigen Reaktion zu 4,4-Dimethyl-1,3-di-*tert*-pentyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin (**29**) reduziert. Nach Entfernen der entstandenen Salze und des Lösungsmittels wird **29** als viskoses Öl erhalten.

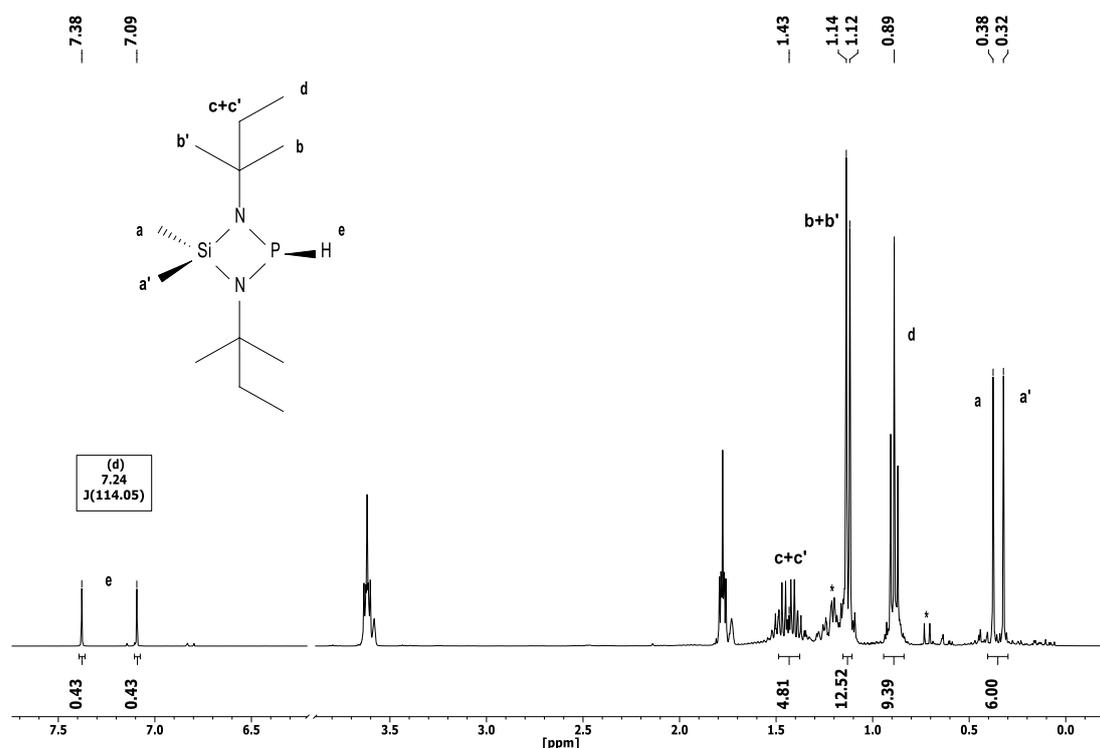
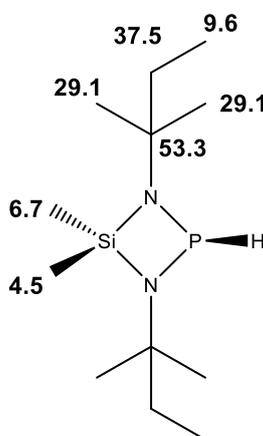


Abbildung 45: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **29** in THF-d<sub>8</sub> bei 25 °C.

Die intensiven Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abbildung 45) können der Zielverbindung eindeutig zugordnet werden. Die chemisch und magnetisch nicht äquivalenten Methylprotonen (a+a') erzeugen im Spektrum zwei nahe liegende Singulettts bei 0.32 ppm und 0.38 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 1.7$  Hz). Das niederfrequent befindliche Signal ist den zum Wasserstoff (e) *cis*-ständige Methylprotonen (a') zu zuordnen. Die terminalen Methylprotonen der *tert*-Pentylgruppe (d) koppeln zu den enantiotropen Methylenprotonen (c+c') und erzeugen bei 0.89 ppm ein Dublett vom Dublett ( $^3J_{H,H} = 7.4$  Hz), welches im Spektrum als ein *pseudo*-Tripletts erscheint. Im Umkehrschluss koppeln die Methylenprotonen (c+c') mit den Methylprotonen (d) zum Tripletts vom Dublett, erscheinen aber als ein stark überlagertes Signal bei 1.43 ppm. Die Methylprotonen (b+b') werden als nahe beieinander liegende Singulettts bei 1.12 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 2.3$  Hz) und 1.14 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 2.1$  Hz) detektiert. Erwartungsgemäß erzeugt das

Wasserstoffatom am Phosphoratom ein Dublett bei 7.24 ppm ( $^1J_{\text{H,H}} = 114.1$  Hz). Aufgrund der Verunreinigungen sind die erhaltenen Integrale der Protonen der *tert*-Pentylgruppe größer als die erwarteten Integrale. Das experimentell erhaltene Integralverhältnis von e:a+a' stimmt jedoch gut mit dem erwarteten Integralverhältnis von 1:6 überein.

Die intensiven Signale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 46) können ebenso gut **29** zugeordnet werden. Aufgrund der Kopplung zum Phosphorkern, erscheinen alle **29** zugehörigen Signale als Dubletts. Analog zum  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erscheinen die Kohlenstoffatome der Methylgruppe am Silicium als nahe beieinander liegende Signale bei 4.5 ppm ( $^3J_{\text{C,P}} = 1.5$  Hz) und 6.7 ppm ( $^3J_{\text{C,P}} = 1.1$  Hz). Letzteres Signal kann dem einsamen Elektronenpaar am Phosphoratom *cis*-ständigen Kohlenstoffatom zugewiesen werden. Die chemisch und magnetisch nicht äquivalenten Methylkohlenstoffatome des *tert*-Pentylrestes werden als überlagerte Dubletts bei 29.08 ppm ( $^3J_{\text{C,P}} = 6.5$  Hz) und 29.06 ppm ( $^3J_{\text{C,P}} = 6.8$  Hz) identifiziert. Die terminalen Kohlenstoffatome verursachen ein Dublett bei 9.6 ppm ( $^4J_{\text{C,P}} = 1.5$  Hz), die Methylenkohlenstoffatome ein Dublett bei 35.5 ppm ( $^3J_{\text{C,P}} = 6.8$  Hz) und das tertiäre Kohlenstoffatom ein Signal bei 53.3 ppm ( $^2J_{\text{C,P}} = 7.9$  Hz).



**Abbildung 46:** Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **29** in THF- $d_8$  bei 25 °C. Angaben in ppm.

Im IR-Spektrum lässt sich die Bande der PH-Valenzschwingungen bei 2053  $\text{cm}^{-1}$  detektieren. Die Banden der  $\text{SiC}_2$ -Deformationsschwingungen werden bei 1443  $\text{cm}^{-1}$  und der  $\text{SiN}_2$ -Deformationsschwingungen bei 1219  $\text{cm}^{-1}$  detektiert. Die CH-Valenzschwingungen geben eine intensive und breite Bande bei 2963  $\text{cm}^{-1}$ . Zudem sind die Banden der CN-, PN- und SiN-Valenzschwingungen des Vierrings bei 1073  $\text{cm}^{-1}$ , 1192  $\text{cm}^{-1}$  und 955  $\text{cm}^{-1}$  zu identifizieren. Das Raman-Spektrum bestätigt den obigen Befund. Die starke Linie der PH-Valenzschwingungen wird bei 2060  $\text{cm}^{-1}$  gefunden.

---

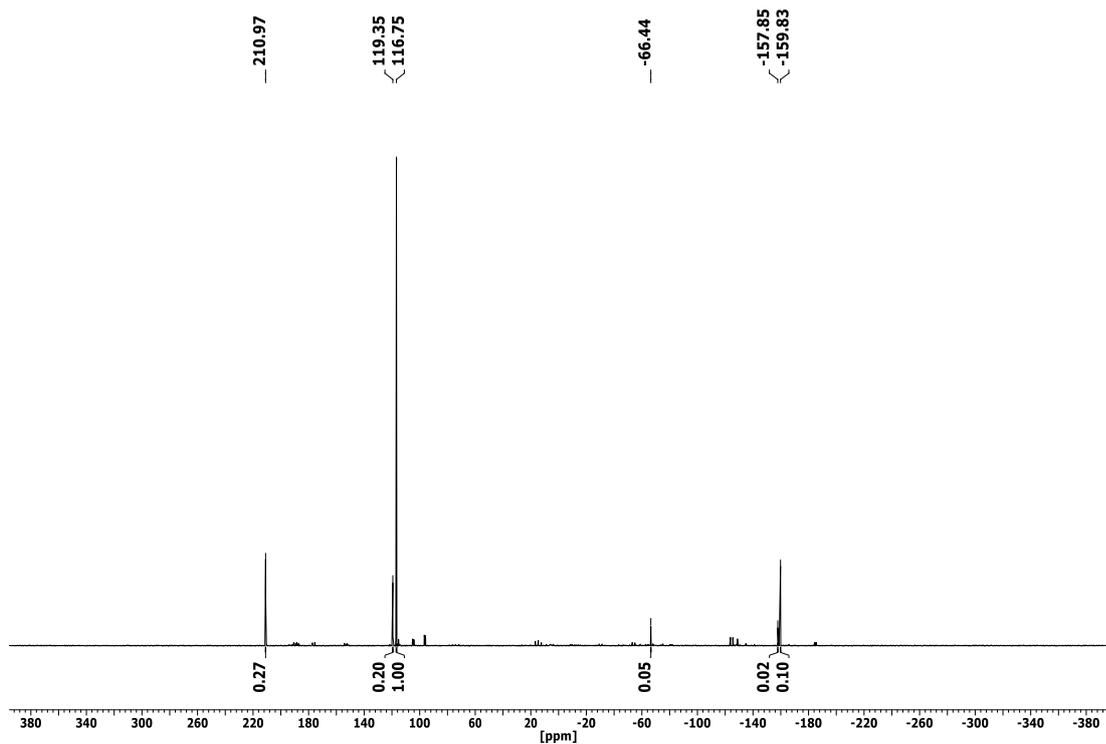
Im EI-Massenspektrum ergibt das bei Abspaltung des Wasserstoffs erhaltene Fragment ( $m/z = 259$ ) den Basispeak. Der Molpeak ( $m/z = 260$ ) wird mit einer relativen Intensität von 3.1 gefunden.

Das Ergebnis der CHNS-Elementaranalyse ist zufriedenstellend. Die experimentell erhaltenen Werte stimmen trotz der leichten Verunreinigung relativ gut überein (gefunden: N 10.62 %, C 54.08 %, H 10.76 %; berechnet: N 10.76 %, C 55.34 %, H 11.22 %).

### 3.8.4 Synthese und Charakterisierung von 1,3-Di-*tert*-pentyl-4,4-diphenyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin (**30**)

Das Chlorphosphan 2-Chlor-1,3-di-*tert*-pentyl-4,4-diphenyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin [1, 62] wird mit Lithiumaluminiumhydrid zum entsprechenden P-H-Phosphan 1,3-Di-*tert*-pentyl-4,4-diphenyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin<sup>[3]</sup> (**30**) umgesetzt. Die Reaktion erfolgt analog zu Schema 13 (Kap. 3.8). Das Chlorphosphan wird in THF gelöst und anschließend mit dem Reduktionsmittel umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von fünf Tagen bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und die zurückbleibende ölige Suspension mit Toluol aufgeschlämmt. Nach Entfernen der entstandenen Salze mittels Filtration mit Inertgasfritte und leicht flüchtiger Substanzen im Vakuum wird ein gelbes Öl erhalten. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (siehe Anhang) und das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (Abbildung 47) des Rohproduktes bestätigen, dass **30** das Hauptprodukt der Umsetzung ist und zeigen zudem die Unvollständigkeit der Reaktion. Erwartungsgemäß erscheint das Dublett des am Phosphoratom gebundenen Wasserstoffatoms im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei 7.41 ppm (<sup>1</sup>J<sub>P,H</sub> = 118.2 Hz). Die *ortho*-ständigen Phenylprotonen werden im Bereich von 7.82 ppm - 7.94 ppm und die *para*- und *meta*-ständigen Phenylprotonen im Bereich von 7.38 ppm - 7.50 ppm detektiert. Das Multiplett bei 1.39 ppm wird von den Methylenprotonen verursacht, welche theoretisch zwei überlagerten Quartetts ergeben müssten. Das Pseudotriplett der terminalen Methylprotonen liegt ebenfalls in der Form eines Multipletts bei 0.76 ppm vor. Die  $\alpha$ -ständigen Methylprotonen erzeugen wie **29** zwei nahe liegende Singulets bei 0.98 ppm und 1.04 ppm. Aufgrund der stark überlagerten Signale der Nebenprodukte und des Edukts wird hier das Integralverhältnis nicht bestimmt.

Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum unterstützt den obigen Befund. Das intensivste Signal bei 116.8 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 3.6$  Hz) kann **30** zugeordnet werden. Das Signal bei 210.9 ppm rührt vom Chlorphosphan her.



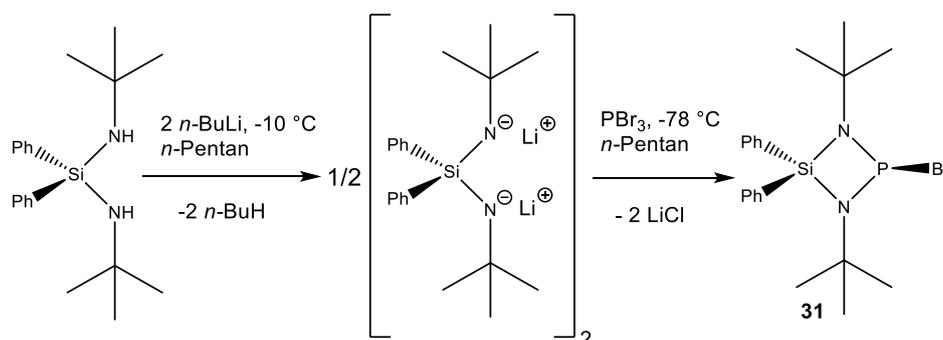
**Abbildung 47:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **30** in  $\text{THF-d}_8$  bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

Im EI-Massenspektrum ergibt das bei Abspaltung des Wasserstoffs erhaltene Fragment ( $m/z = 383$ ) den Basispeak. Der Molpeak ( $m/z = 384$ ) wird ebenfalls im Spektrum detektiert.

Die Ergebnisse der CHNS-Elementaranalyse weichen den Erwartungen entsprechend etwas von den theoretischen Werten ab (berechnet: N 7.28 %, C 68.71 %, H 8.65 %; gefunden: N 7.08%, C 67.10 %, H 8.37 %).

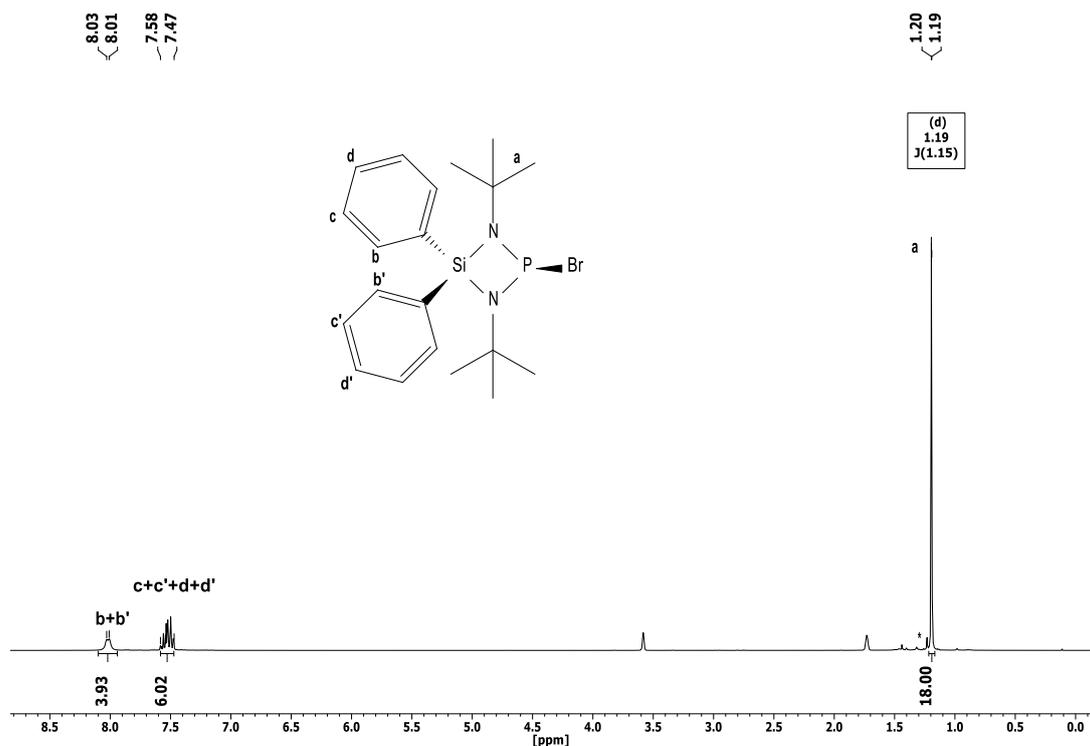
### 3.9 Synthese und Charakterisierung von 2-Brom-1,3-di-*tert*-butyl-4,4-diphenyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin (**31**)

In einer Zusammenarbeit mit Brückner wird im ersten Schritt das *N,N'*-Di-*tert*-butyl-*Si,Si*-diphenylsilandiamin<sup>[17]</sup> mittels *n*-BuLi zum entsprechenden Lithiumamid metalliert und anschließend mit Phosphortribromid umgesetzt. Nach Entfernen des gebildeten Lithiumchlorids und des Lösungsmittels *in vacuo* wird das Rohprodukt in *n*-Pentan umkristallisiert. Das Bromphosphan<sup>[5]</sup> (**31**) wird als farblosen Feststoff erhalten.



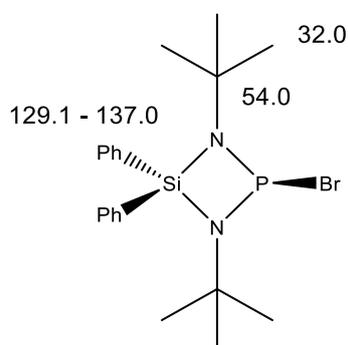
Gleichung 15: Syntheseroute zu **31**.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abbildung 48) belegt den erfolgreichen Ringschluss zu **31** und die hohe Reinheit des Produkts. Erwartungsgemäß erscheinen die Protonen der *tert*-Butylgruppe (a) wegen der Kopplung zum Phosphorkern als Dublett bei 1.19 ppm mit einer Kopplungskonstante von <sup>4</sup>J<sub>P,H</sub> = 1.1 Hz. Die *ortho*-ständigen Protonen (b+b') der Phenylringe werden als überlagerte Multipletts bei 8.01 ppm und 8.03 ppm detektiert. Die überlagerten Multipletts bei 7.47 ppm bis 7.58 ppm rühren von den *meta*- und *para*-ständigen Protonen her (c,c',d,d'). Das experimentell erhaltene Integralverhältnis stimmt mit dem theoretischen Integralverhältnis von 18:6:4 (a:c+c'+d+d':b+b') sehr gut überein.

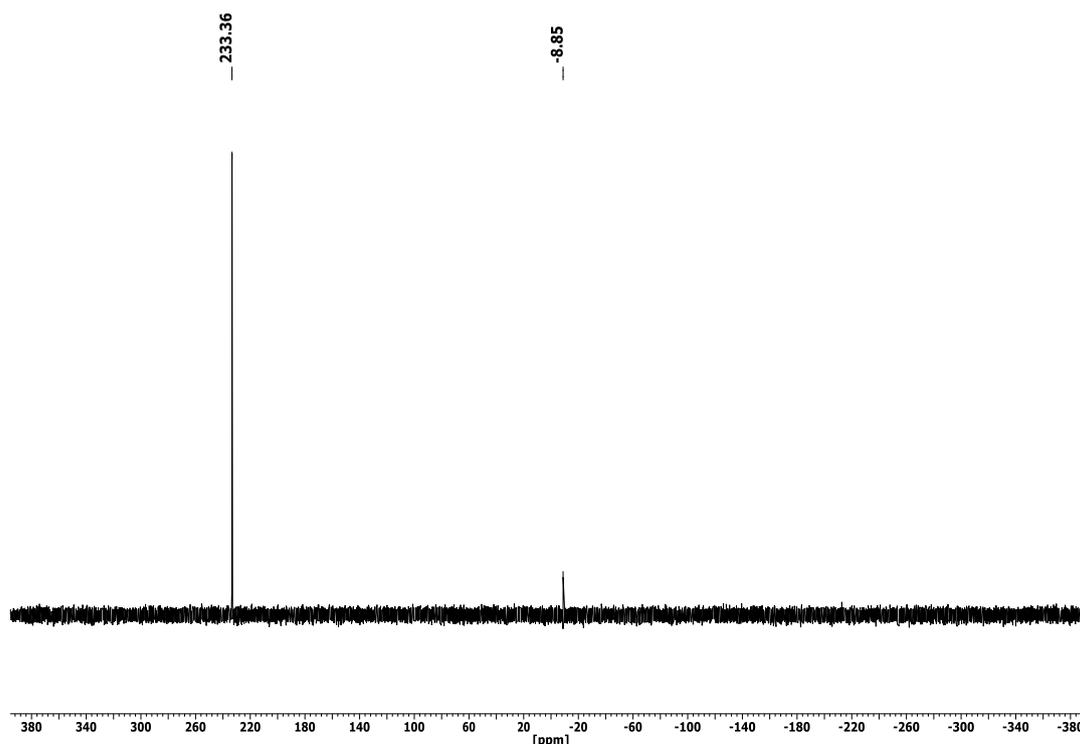


**Abbildung 48:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **31** in  $\text{THF-d}_8$  bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum belegt ebenso die hohe Reinheit der Titelverbindung. Die terminalen Kohlenstoffatome erzeugen im Spektrum aufgrund der Kopplung zum Phosphorkern ein Dublett bei 32.0 ppm ( $^3J_{\text{P,C}} = 7.3\text{ Hz}$ ) und das Dublett bei 54.0 ppm ( $^2J_{\text{P,C}} = 7.4\text{ Hz}$ ) ist den tertiären Kohlenstoffatomen zu zuordnen. Die Signale der Phenylkohlenstoffatome befinden sich typischer Weise im höherfrequenten Bereich des Spektrums und erzeugen Signale oberhalb von 129.1 ppm



**Abbildung 49:** Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **31** in  $\text{THF-d}_8$  bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Angaben in ppm.



**Abbildung 50:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **31** in  $\text{THF-d}_8$  bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

Abbildung 50 zeigt das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **31**. Das literaturbekannte Bromphosphan  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{PBr}^{[67]}$  wird bei 236 ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) detektiert wohingegen das  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{PCl}$  ein Signal bei 214.6 ppm ( $\text{CDCl}_3$ )<sup>[65]</sup> (210 ppm<sup>[61]</sup>) erzeugt, also um ca. 20 ppm im höher frequenten Bereich verschoben. Das intensive Singulett bei 233.4 ppm bildet das Hauptprodukt der hier beschriebenen Reaktion und kann der Zielverbindung zugeordnet werden. Erwartungsgemäß erzeugt **31** im Vergleich zu dem analogen Chlorphosphan **10** (211.4 ppm) ein um ebenfalls ca. 20 ppm niederfrequenteres Signal im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen geben weiteren Aufschluss. Das IR-Spektrum von **31** weist keine NH-Schwingungsbanden sekundärer Amine auf, die sonst in einem Bereich von  $3300$  bis  $3500\text{ cm}^{-1}$  und  $770 - 900\text{ cm}^{-1}$  erscheinen<sup>[130, 195]</sup>. Zudem sind die charakteristischen Banden der CH-Valenzschwingungen der Alkylgruppen bei  $2968\text{ cm}^{-1}$  lokalisiert. Die Banden der  $\text{SiN}_2$ -Deformationsschwingung können bei  $1243\text{ cm}^{-1}$  und die PN-Valenzschwingung  $1207\text{ cm}^{-1}$  identifiziert werden. Die Ergebnisse der Raman-Methode stimmen mit dem obigen Befund überein.

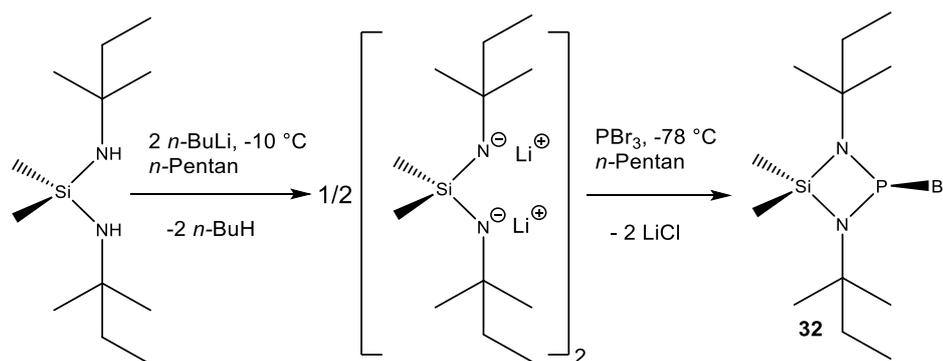
Im EI-Massenspektrum wird der Molpeak ( $m/z = 434$ ) mit einer Intensität von 9.2 erhalten. Das Fragment, welches bei der Abspaltung des Bromatoms entsteht, bildet den Basispeak bei  $m/z = 355$ .

---

Die Ergebnisse der CHNS-Elementaranalyse sind sehr zufriedenstellend. Die experimentell erhaltenen Werte stimmen gut mit den theoretischen Werten überein (berechnet: N 6.43 %, C 55.17 %, H 6.48 %; gefunden: N 6.27%, C 54.47 %, H 6.34 %).

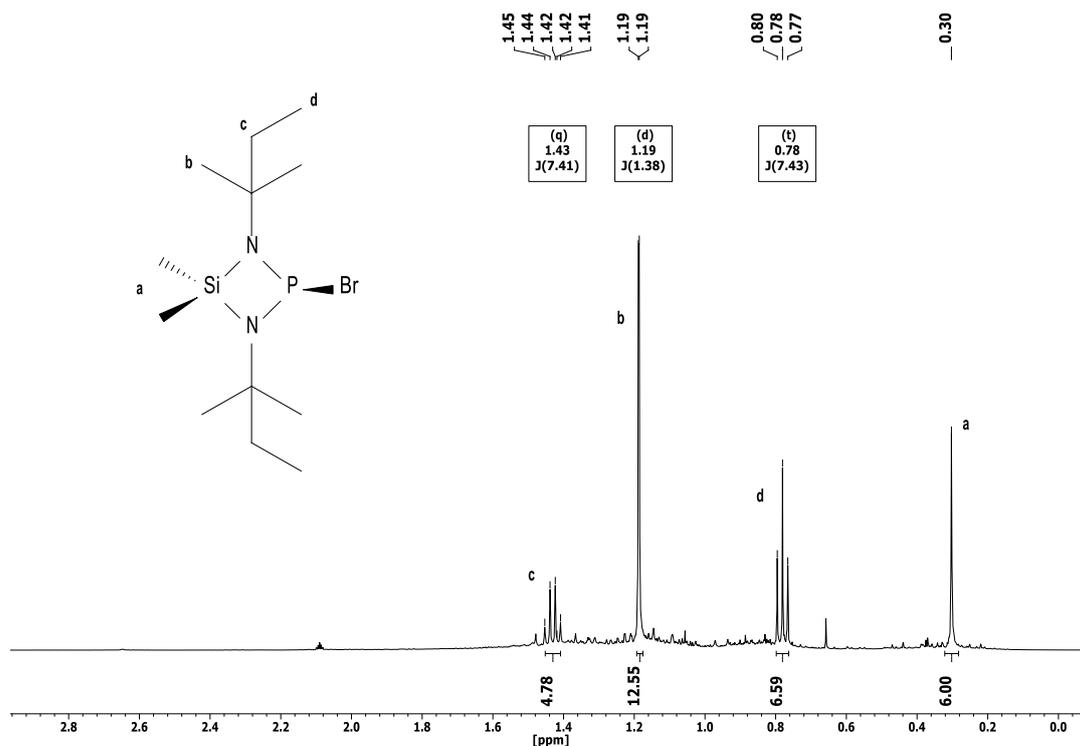
### 3.10 Synthese und Charakterisierung von 2-Brom-4,4-dimethyl-1,3-di-*tert*-pentyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin (32)

Das 2-Brom-4,4-dimethyl-1,3-di-*tert*-pentyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin<sup>[5]</sup> (**32**) kann analog zu **31** synthetisiert werden. Das entsprechende Bis(amino)silan wird mittels *n*-BuLi metalliert und anschließend mit Phosphortribromid umgesetzt (Gleichung 16). Nach Filtration und Verdampfen des Lösungsmittels *in vacuo* wird die Zielverbindung wegen Verunreinigungen als hoch viskoses oranges Öl erhalten.



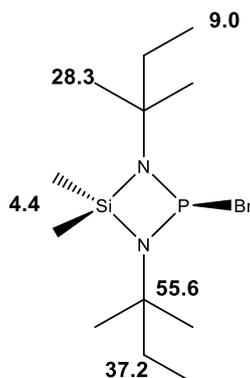
Gleichung 16: Syntheseroute zu **32**.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **32** erscheinen die chemisch und magnetisch nicht äquivalenten Methylprotonen (a) anders als bei **29**, Me<sub>2</sub>Si(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>PCl<sup>[22]</sup> und Me<sub>2</sub>Si(N<sup>t</sup>Pe)<sub>2</sub>PCl<sup>[21]</sup>. Sie erzeugen ein scharfes Singulett bei 0.30 ppm ( $\Delta v_{1/2} = 1.2$  Hz). Die Signale der Protonen der *tert*-Pentylgruppen und der exocyclischen Methylgruppen deuten auf einen gegenüber der NMR-Zeitskala schnell ablaufenden Bromidaustausch hin, da das Signalmuster dem Edukt *Si,Si*-Dimethyl-*N,N'*-di-*tert*-pentyl-silandiamin ähnelt. Es handelt sich vermutlich um einen konzentrationsabhängigen intermolekularen Austausch des Halogenids (vgl. Schema 14, Kap. 3.8). Die Protonen der endständigen Methylgruppe (d) erzeugen im Spektrum aufgrund der vicinalen Kopplung zu den Methylenprotonen (c) ein Triplett bei 0.78 ppm ( $^3J_{P,C} = 7.4$  Hz). Im Umkehrschluss koppeln die Methylenprotonen (c) mit den Methylprotonen (d) mit der gleichen Kopplungskonstante zum Quartett bei 1.43 ppm ( $^3J_{P,C} = 7.4$  Hz). Die Protonen der  $\alpha$ -ständigen Methylgruppe (b) koppeln mit dem Phosphorkern und geben ein Dublett bei 1.19 ppm ( $^3J_{P,C} = 7.4$  Hz) wieder. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum belegt die erfolgreiche Synthese, aber auch die Unvollständigkeit der Reaktion. Aufgrund von Nebenprodukten erscheinen die experimentell erhaltenen Integrale etwas größer als erwartet. Statt dem erwarteten Integralverhältnis von 12:6:6:4 (b:a:d:e) wird ein Integralverhältnis von 13:6:7:5 erhalten.



**Abbildung 51:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **32** in Tol-d<sub>8</sub> bei 25 °C.

Abbildung 52 fasst die chemischen Verschiebungen der einzelnen Kohlenstoffatome im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zusammen. Wie beim <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum treten die Signale der *tert*-Pentylgruppen in einfacher Ausführung. Die magnetisch und chemisch nicht äquivalenten Methylkohlenstoffatome am Siliciumkern erzeugen zwei sehr nahe liegende Singulettts bei 4.4 ppm ( $\Delta v_{1/2} = 5.8$  Hz). Die Dubletts bei 55.6 ppm ( $^2J_{P,C} = 6.1$  Hz), 37.2 ppm ( $^3J_{P,C} = 6.4$  Hz), 28.3 ppm ( $^3J_{P,C} = 8.6$  Hz) und 8.9 ppm ( $^4J_{P,C} = 2.4$  Hz) rühren von den tertiären Kohlenstoffatomen, den Methylenkohlenstoffatomen, den  $\alpha$ -ständigen Methylkohlenstoffatomen und den terminalen Kohlenstoffatomen her.



**Abbildung 52:** Zuordnung der Signale im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **32** in Tol-d<sub>8</sub> bei 25 °C. Angaben in ppm.

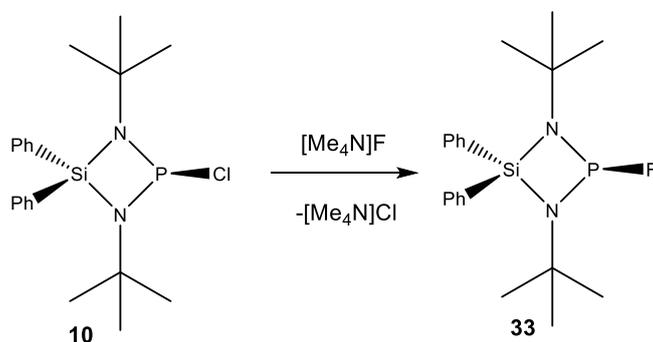
Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **31** unterstützt den obigen Befund. Das Zielprodukt erzeugt ein intensives Singulett bei 232.8 ppm. Zudem werden Signale von sehr geringer Intensitäten bei 145.0 ppm, 32.7 ppm, 20.0 ppm -8.7 ppm und -14.7 ppm detektiert.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen ergeben keine auffallenden Ergebnisse. Die Banden der  $\text{SiC}_2$ - und  $\text{SiN}_2$ -Deformationsschwingungen werden bei  $1462\text{ cm}^{-1}$  und  $1253\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Außerdem sind die Banden der CN-, PN-, und SiN-Valenzschwingungen bei  $1072\text{ cm}^{-1}$ ,  $1182\text{ cm}^{-1}$  und  $1009\text{ cm}^{-1}$  zu identifizieren.

Die Elementaranalyse gibt folgende Werte: gefunden: N 8.26 %, C 42.48 %, H 8.32 %, berechnet: N 8.14 %, C 40.93 %, H 8.26 %.

### 3.11 Umsetzung von **10** mit Tetramethylammoniumfluorid

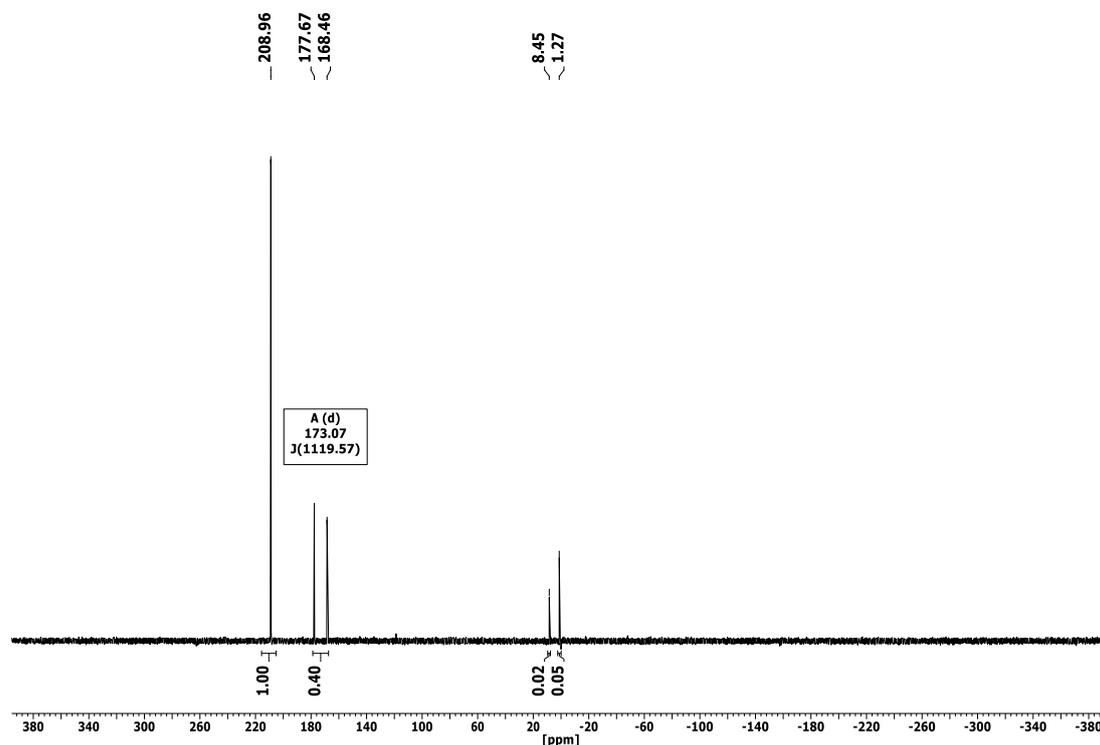
Petry zeigte mittels Umsetzung von drei Äquivalenten **I** mit einem Äquivalent Antimontrifluorid die erfolgreiche Synthese von  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{PF}^{[67]}$ . In einer Zusammenarbeit mit Brückner<sup>[5]</sup> wird das *P*-chlorsubstituierte Diazaphosphasiletidin **10** zunächst in *n*-Pentan mit einem Äquivalenten Tetramethylammoniumfluorid umgesetzt (Gleichung 17). NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass nach einer Reaktionszeit von einem Tag bei Raumtemperatur und zwei Stunden unter Rückfluss keine Umsetzung erfolgt ist. Bei der Zugabe von polarem Lösungsmittel wie THF zeigt das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung eine deutliche Umsetzung zu **33**.



**Gleichung 17:** Syntheseroute zu **33**.

Abbildung 53 zeigt das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von der Reaktionslösung nach Zugabe von THF und einer Reaktionszeit von insgesamt 48 h bei Raumtemperatur und vier Stunden unter Rückfluss. Das intensive Singulett bei 208.9 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 7.8\text{ Hz}$ ) rührt vom Chlorphosphan **10** her. Das Zielprodukt **33** erzeugt aufgrund der direkten Kopplung des Phosphoratoms zum Fluoratom ein Dublett bei 173.1 ppm ( $^1J_{\text{P,F}} = 1119.6\text{ Hz}$ ). Zudem werden zwei schwache

Signale bei 8.5 ppm und 1.3 ppm detektiert, die von unbekanntem Nebenprodukten erzeugt werden. Unter Berücksichtigung von in Tabelle 26 aufgeführten Vergleichsverbindungen erscheint die obige Zuordnung durchaus als sinnvoll.



**Abbildung 53:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von der Reaktionslösung nach Zugabe von THF in  $\text{ToI-d}_8$  bei 25 °C.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (siehe Anhang) der Reaktionslösung zeigt wie das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Unvollständigkeit der Reaktion. Neben Lösungsmittelsignalen von *n*-Pentan, Diethylether und THF [206, 207] werden die Signale von **I** und **33** detektiert. Das intensive Dublett bei 1.15 ppm ( $^4J_{\text{P,H}} = 1.0$  Hz), das überlagerte Multiplett bei 7.19 ppm und die beiden Multipletts bei 7.78 ppm und 8.15 ppm rühren von **I** her. Die Methylprotonen der *tert*-Butylgruppe von **33** erzeugen ein Singulett bei 1.11 ppm. Die *meta*- und *para*-ständigen Protonen der chemisch und magnetisch nicht äquivalenten Phenylgruppen werden als überlagerte Multipletts bei 7.19 ppm detektiert. Die *ortho*-ständigen Protonen der zum Fluorsubstituenten *cis* stehenden Phenylgruppe erzeugen ein Multiplett bei 7.89 ppm und das Multiplett der *ortho*-ständigen Protonen der anderen Phenylgruppe wird bei 8.03 ppm identifiziert.

**Tabelle 26:** Ausgewählte Fluorphosphane mit chemischer Verschiebung im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum und Kopplungskonstanten.

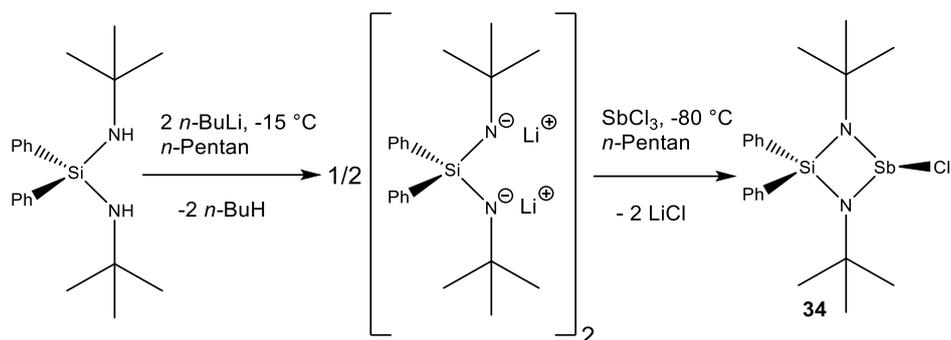
| Verbindung  | $\delta \text{ } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [ppm] | $^1J_{\text{P,F}}$ [Hz] |
|---|---|-------------------------|
| $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PF}_2$                                     | 202.6 <sup>[208]</sup>                              | 1166                    |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PF}$                                     | 162.3 <sup>[208]</sup>                              | 883                     |
| $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PF}$                                      | 150.9 <sup>[208]</sup>                              | 1046                    |
| $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PF}$                                      | 150.4 <sup>[208]</sup>                              | 1038                    |
| $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PF}$                             | 121.3 <sup>[208]</sup>                              | 1264                    |
| $[\text{4-FC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{H})\text{ClF}] [\text{GaCl}_4]$ | 90.1 <sup>[171]</sup>                               | 1154.8                  |
| $[\text{4-FC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{H})\text{F}_2] [\text{GaCl}_4]$ | 78.5 <sup>[171]</sup>                               | 1173.1                  |
| $(^t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N})_2\text{PF}$                | 179.1 <sup>[209]</sup>                              | 952                     |
| $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{PF}$                  | 173 <sup>[67]</sup>                                 | 1117                    |

### 3.12 Synthese und Charakterisierung von 1,3-Di-tert-butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazastibasiletidin (**34**)

Die Festkörperstrukturen cyclischer Bis(amino)-phospha-, -arsa-, -stiba- und -bismachloride mit dem Gerüst  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{EiCl}$  (Ei = P(**I**), As (**VI**), Sb, Bi) sind erfolgreich aufgeklärt worden.<sup>[14, 43]</sup> Innerhalb dieser homologen Reihe ist ausgehend von der Phosphor- bis hin zur Bismutspezies eine Zunahme der Ei–Cl-Bindung (P: 2.2498(6) Å, As: 2.345(1) Å, Sb: 2.472(3) Å, Bi: 2.748(4) Å) und Ei–N-Bindung zu beobachten. Bei den isotypen Kristallstrukturen von **I** und **VI** liegen die Moleküle im Festkörper isoliert vor, und zeigen nur eine schwache Tendenz zur Bildung von zentrosymmetrischen „Dimeren“. Bei den entsprechenden Kristallstrukturen des Antimon- und Bismutderivats, die ebenfalls isotyp sind, sind die Moleküle über die Chloratome mit dem jeweiligen Element des benachbarten Moleküls zu gewinkelten Ei–Cl⋯Ei–Cl-Ketten verknüpft.<sup>[14]</sup> **10** und  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{AsCl}$ <sup>[45]</sup> besitzen wie das Methylsubstituierte „Paar“ (**I** und **VI**) isotype Kristallstrukturen. Beide Verbindungen liegen im Festkörper als isolierte Moleküle vor, die anders als bei den oben genannten cyclischen Bis(amino)elementidinen weder ein „Dimer“ noch eine Ei–Cl⋯Ei–Cl-Kette bilden. Es stellt sich nun die Frage ob das 1,3-Di-tert-butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazastibasiletidin (**34**) wie seine niedrigeren Homologen im Festkörper als isoliertes Molekül vorliegt oder wie das  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{SbCl}$ <sup>[42]</sup> kettenartig verknüpft ist. Aus diesem Grund ist es zunächst notwendig das literaturunbekannte **34** zu synthetisieren.

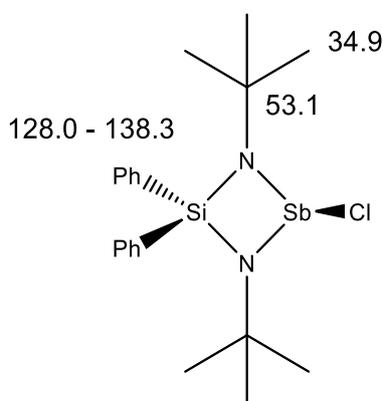
Im ersten Schritt wird analog zu **10** ausgehend von *N,N'*-Di-tert-butyl-Si,Si-diphenylsilandiamin mittels *n*-BuLi das entsprechende Lithiumamid hergestellt und schließlich mit Antimontrichlorid

zu **34** umgesetzt (Gleichung 18). Nach Filtration mittels einer Inertgasfritte und Verdampfen des Lösungsmittels *in vacuo* wird das Reaktionsprodukt als gelber Feststoff erhalten (85.6 % Ausbeute). Das Rohprodukt wird anschließend im dynamischen Vakuum bei 65 °C sublimiert. **34** wird als farblosen Feststoff mit einer Ausbeute von 55.3 % erhalten.

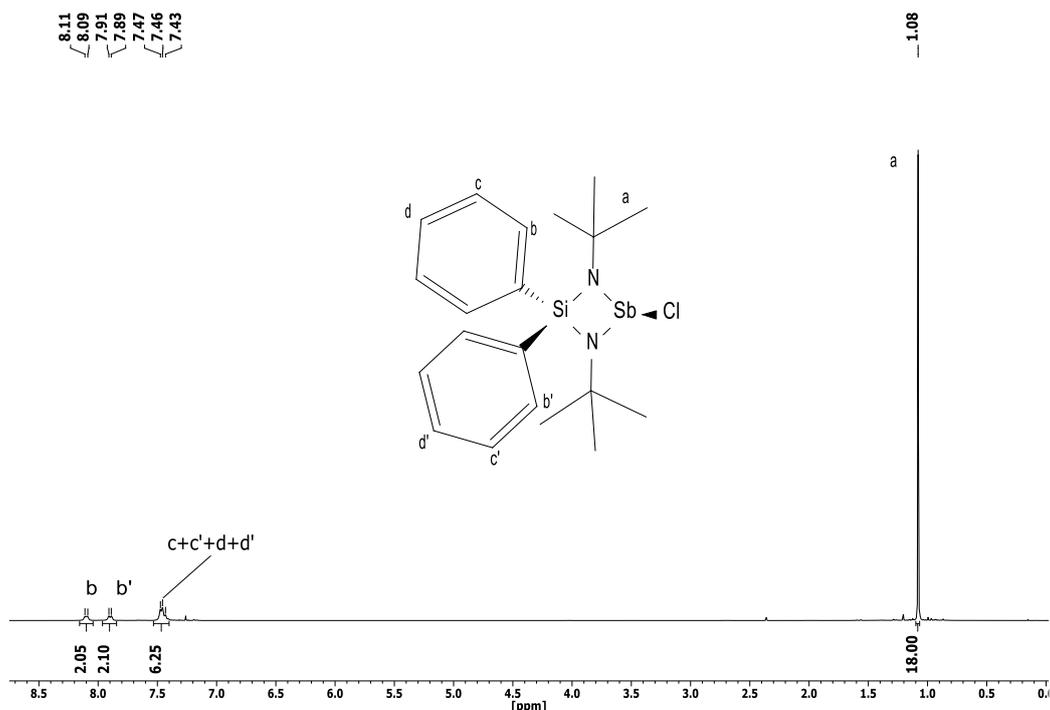


**Gleichung 18:** Syntheseroute zu **34**.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 55) belegt die erfolgreiche Ringschlussreaktion zu **34**. Das Singulett bei 1.08 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 0.8$  Hz) rührt von den Protonen der *tert*-Butylgruppe (a) her und liegen im Vergleich zu **10** um 0.14 ppm hochfeldverschoben (1.22 ppm). Erwartungsgemäß erzeugen die Protonen der Phenylgruppe überlagerte Multipletts oberhalb von 7.43 ppm. Die *ortho*-ständigen Protonen der chemisch und magnetisch nicht äquivalenten Phenylgruppen erzeugen zwei Multipletts bei 7.90 ppm (b') und 8.10 ppm (b). Die *meta*- (c,c') und *para*-ständigen (d,d') Protonen der Phenylgruppe werden als Multipletts in einem Bereich von 7.43 ppm bis 7.47 ppm identifiziert. Das experimentell erhaltenen Integralverhältnis stimmt mit dem theoretischem Integralverhältnis von 18:6:2:2 (a:c+c'+d+d':b:b') sehr gut überein.



**Abbildung 54:** Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **34** in  $\text{CDCl}_3$  bei 25 °C. Angaben in ppm.



**Abbildung 55:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **34** in CDCl<sub>3</sub> bei 25 °C.

Die Intensiven Signale im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (Abbildung 54) können der Zielverbindung zugeordnet werden. Die Methylkohlenstoffatome erzeugen ein scharfes Singulett bei 34.9 ppm ( $\Delta v_{1/2} = 1.5$  Hz) und die tertiären Kohlenstoffatome werden ebenfalls als scharfes Singulett bei 53.1 ppm ( $\Delta v_{1/2} = 1.1$  Hz) detektiert. Die Kohlenstoffatome der Phenylringe erzeugen überlagerte Signale im Bereich von 128.0 ppm bis 138.3 ppm.

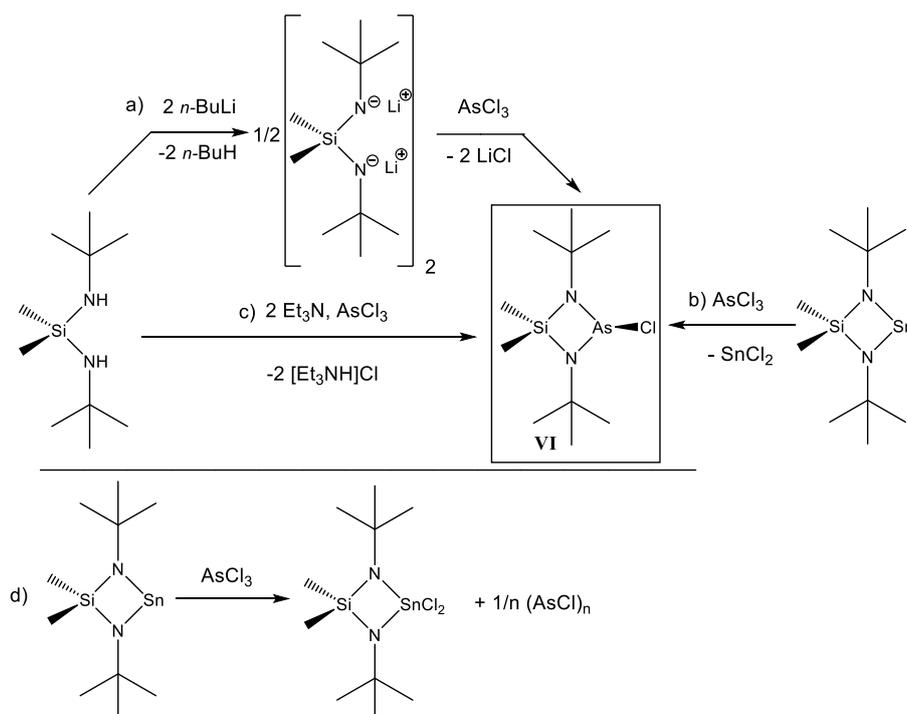
Die Banden der SiC<sub>2</sub>-Deformationsschwingungen werden bei 1427 cm<sup>-1</sup> und der SiN<sub>2</sub>-Deformationsschwingungen bei 1237 cm<sup>-1</sup> detektiert. Die CH-Valenzschwingungen geben eine intensive und breite Bande bei 2967 cm<sup>-1</sup>. Zudem sind die Banden der CN-, PN- und SiN-Valenzschwingungen des Vierrings bei 1042 cm<sup>-1</sup>, 1200 cm<sup>-1</sup> und 920 cm<sup>-1</sup> zu identifizieren. Das Raman-Spektrum bestätigt den obigen Befund.

Im EI-Massenspektrum lässt sich das bei Abspaltung des Halogenids erhaltene Fragment ( $m/z = 445$ ) als schwaches Signal wiederfinden (6.1 %). Der Molpeak ( $m/z = 480$ ) wird mit einer relativen Intensität von 1.2 % gefunden.

Die Ergebnisse der CHNS-Elementaranalyse sind ebenfalls zufriedenstellend. Die experimentell erhaltenen Werte stimmen gut mit den theoretischen Werten überein (berechnet: N 5.82 %, C 49.86 %, H 5.86 %; gefunden: N 5.77 %, C 50.84 %, H 6.25 %).

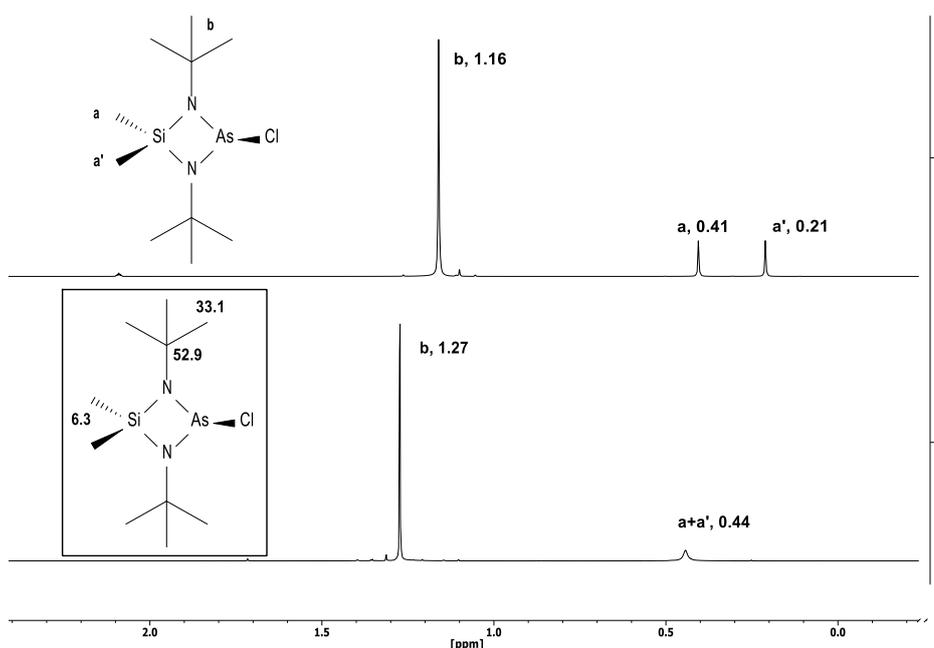
### 3.13 Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaarsasiletidin (IV) und Umsetzung mit LiEt<sub>3</sub>BH

Mit dem Ziel ein zu **III** analoges As–H-Arsan zu synthetisieren wird zunächst das Chlorarsan **IV** in ausreichender Reinheit synthetisch zugänglich gemacht. **IV** kann entweder ausgehend vom *N,N'*-Di-*tert*-butyl-Si,Si-dimethylsilandiamin mittels Lithiierung und anschließender Umsetzung mit Arsen trichlorid (Schema 15a)<sup>[14]</sup> oder auch ausgehend von einem Bis(amino)stannylene über eine Substitutionsreaktion des Zinnatoms im Ring gegen ein Arsenchlorid (Schema 15b)<sup>[14]</sup> dargestellt werden. Bei der Methode b) ist zu erwähnen, dass eine weitere Reaktion abläuft. Dabei entsteht durch oxidative Additionsreaktion von zwei Chloratomen auch das 1,3-Di-*tert*-butyl-4,4-dichlor-2,2-dimethyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazasilastannetidin und ein amorpher Festkörper (Schema 15d)<sup>[14]</sup>. Die Syntheseroute c) beschreibt eine Aminolysereaktion, wobei der freiwerdende Chlorwasserstoff mittels einer Hilfsbase entfernt wird. Das Ergebnis dieser Reaktion wird in diesem Kapitel näher beschrieben. Die Bildung des schwerlöslichen Lithiumchlorids bei der Methode a), des Triethylammoniumchlorid (c) und des Zinnchlorids (b) in unpolaren Lösungsmitteln bilden dabei eine gute Triebkraft für die einzelnen Reaktionen.



**Schema 15:** Ausgewählte Synthesemethoden zu **VI**. a) Metallierungsreaktion zum Lithiumamid und anschließende Umsetzung mit Arsen trichlorid<sup>[14]</sup>, b) Substitution des Zinnatoms durch ein Arsenchlorid<sup>[14]</sup>, c) Nucleophile Substitution, der freiwerdende Chlorwasserstoff wird mittels Et<sub>3</sub>N als Hilfsbase entfernt, d) oxidative Addition und Bildung eines amorphen Arsenchlorids.

Die Synthesemethode c) verläuft zwar deutlich langsamer als die Route a) (drei Tage vs. zwei Stunden<sup>[14]</sup>) liefert aber in der eigenen Versuchsdurchführung saubere Rohprodukte, sodass bei der anschließenden Aufreinigung mittels Sublimation eine höhere Ausbeute erzielt werden kann (68.9 %, nach Sublimation). Auf diese Weise wird das Chlorarsan **IV** als farbloser Feststoff erhalten. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abbildung 56) des Sublimationsproduktes belegt die hohe Reinheit der Substanz. Alle intensiven Signale können der Zielverbindung zugeordnet werden. Die Protonen der *tert*-Butylgruppe erzeugen ein Singulett bei 1.16 ppm ( $\Delta v_{1/2} = 1.8$  Hz, Tol-d<sub>8</sub>) bzw. 1.27 ppm ( $\Delta v_{1/2} = 0.9$  Hz, CDCl<sub>3</sub>). Für die chemisch und magnetisch nicht äquivalenten Methylprotonen werden in Abhängig vom Lösungsmittel entweder zwei nahe liegende Singulett bei 0.21 ppm und 0.41 ppm detektiert ( $\Delta v_{1/2} = 1.9$  Hz, Tol-d<sub>8</sub>) oder bei CDCl<sub>3</sub> ein breites Signal bei 0.44 ppm ( $\Delta v_{1/2} = 5.4$  Hz). Dieser Effekt ist zudem auch temperaturabhängig. Wie bei den Verbindungen **4**, **5**, **9**, **29**, **32** werden in Abhängigkeit der Temperatur unterschiedlich weit entfernte Signale für die Methylprotonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum detektiert. Eine Temperaturniedrigung führt zu einer Aufspaltung und eine Temperaturerhöhung führt zu einer Näherung der entsprechenden Signale. Die Erläuterung zu dem temperatur – und konzentrationsabhängigen Effekt ist in Kap. 3.8 beschrieben (vgl. Schema 14).



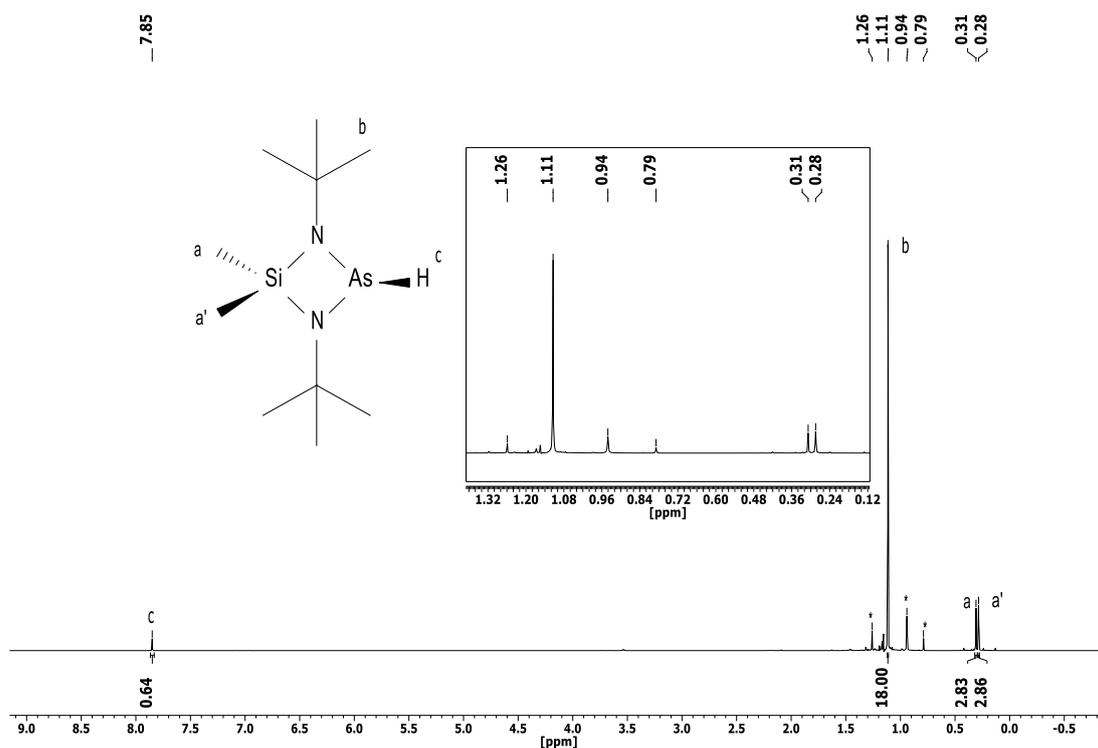
**Abbildung 56:** Unten: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **IV** in CDCl<sub>3</sub> bei 25 °C mit Zuordnung der Signale im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum Links (Angaben in ppm). Oben: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **IV** in Tol-d<sub>8</sub> bei 25 °C.

Auch das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum unterstützt den obigen Befund. Die intensiven Singulett können wie in Abbildung 56 (unten Links, CDCl<sub>3</sub>) zugeordnet werden. Die Kohlenstoffatome der terminalen Methylgruppe erzeugen ein Singulett bei 33.1 ppm ( $\Delta v_{1/2} = 1.1$  Hz), die tertiären

Kohlenstoffatome werden als scharfes Singulett bei 52.9 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 0.9$  Hz) und die Methylkohlenstoffatome am Silicium werden als Singulett bei 6.3 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 1.0$  Hz) detektiert. In dem  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Substanz in Toluol- $d_8$  werden die gleiche Anzahl an Signalen identifiziert (chemische Verschiebung/ Halbwertsbreite: 6.3 ppm/ 6.6 Hz, 32.9 ppm/ 1.7 Hz, 52.8 ppm/ 1.6 Hz).

Die Ergebnisse der CHNS-Elementaranalyse geben einen zufriedenstellenden Befund: gefunden: N 5.77 %, C 50.31 %, H 6.25 %. Berechnet: N 5.82 %, C 49.86 %, H 5.86 %).

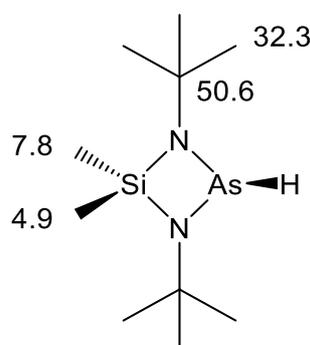
Die oben genannten analytischen Methoden belegen die erfolgreiche Ringschlussreaktion und die hohe Reinheit von **VI**. Schließlich wird **VI** mit dem Reduktionsmittel Lithiumtriethylborhydrid bei  $-78$  °C umgesetzt. Bei vollständiger Zugabe des Reduktionsmittels färbt sich das Reaktionsgemisch leicht rötlich. Nach drei Stunden bei Raumtemperatur fällt etwas schwarzer Niederschlag aus, vermutlich elementares Arsen. Nach zwei Tagen wird das Lösungsmittel evaporiert und durch Toluol ersetzt. Die Suspension wird mittels einer Inertgasfritte (Por. 4) filtriert und das Filtrat *in vacuo* getrocknet. Die Zielverbindung **35** wird als oranges Öl erhalten, welches in wenigen Tagen erstarrt. Das Öl zersetzt sich zügig bei Kontakt mit Luft und es beginnt zu rauchen. Die dabei entstehende Wärme kann ein Papiertuch zum Entflammen bringen.



**Abbildung 57:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **35** in Tol- $d_8$  bei 25 °C.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 57) belegt die erfolgreiche Synthese von **35**. Die Protonen der *tert*-Butylgruppe (b) geben ein Singulett bei 1.11 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 1.0$  Hz) und die chemisch und magnetisch nicht äquivalenten Methylprotonen (a, a') werden als zwei Singuletts bei 0.28 ppm und bei 0.31 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 1.4$  Hz) identifiziert. Das Proton am Arsenatom erzeugt ein Singulett im höherfrequenten Bereich bei 7.85 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 1.3$  Hz). Das experimentell erhaltene Integralverhältnis (0.5:3:3:18) weicht leicht vom erwarteten Integralverhältnis von 1:3:3:18 (c:a:a':b). Das Integral für das Arsen gebundene Wasserstoffatom erscheint geringer als erwartet, wohingegen das Integralverhältnis der Protonen b und a+a' sehr gut übereinstimmen. Ein intermolekularer Protonenaustausch kann als potentielle Ursache für das geringe Integral sein. Eine konzentrationsabhängige Messreihe würde wahrscheinlich weitere Kenntnisse darüber geben.

Die Signale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum können genauso gut zugeordnet werden (Abbildung 58). Die Methylkohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppe geben ein Singulett bei 32.3 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 1.6$  Hz) und das Singulett bei 50.6 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 1.4$  Hz) kann den tertiären Kohlenstoffatomen zugeordnet werden. Die Kohlenstoffatome der Methylgruppen am Silicium erzeugen zwei nahe liegende Singuletts bei 4.9 ppm und 7.8 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 1.7$  Hz).



**Abbildung 58:** Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **35** in Tol- $d_8$  bei 25 °C. Angaben in ppm.

Die experimentell erhaltenen Werte der Elementaranalyse stimmen gut mit den theoretischen Werten überein (gefunden: N 9.81 %, C 44.15 %, H 9.32 %; berechnet: N 10.14 %, C 43.47 %, 9.12 %)

Das Ramanspektrum deckt sich mit den oben diskutierten Ergebnissen. Im Bereich von  $2959\text{ cm}^{-1}$  bis  $2902\text{ cm}^{-1}$  sind Linien der CH-Streckschwingungen der Methylgruppen. Die Linien der  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingungen können im Bereich von  $1464\text{ cm}^{-1}$  bis  $1444\text{ cm}^{-1}$  detektiert werden. Die NC-, SC-, und SiN-Streckschwingungen erzeugen Linien bei  $1089\text{ cm}^{-1}$ ,  $1026\text{ cm}^{-1}$  und  $906\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.13.1 Synthese von 1,3,1',3'-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4',4'-tetramethyl-[2.2']-di-1,3,2,4-diazaarsasiletidinyll (VII) und Umsetzung mit Dichlormethan

Das 1,3,1',3'-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4',4'-tetramethyl-[2.2']-di-1,3,2,4-diazaarsasiletidinyll (VII) ist literaturbekannt und wurde bereits in unserem Arbeitskreis von Hofmann untersucht.<sup>[100]</sup> Dabei wurde das entsprechende Chlorarsan mittels Magnesium reduziert und so das Diarsan VII synthetisch zugänglich gemacht. In diesem Kapitel soll Diarsan VII mit Quecksilber versetztem Magnesium umgesetzt werden. Es ist von Interesse, ob diese Modifikation der Syntheseroute zu einer Beschleunigung der Reaktionszeit führt und ob die Selektivität der Reaktion beeinflusst wird (vgl. Gleichung 2, Kap. 3.1). Das Chlorarsan VI wird in THF gelöst und anschließend zum Magnesiumamalgam hinzugegeben. Nach einer Reaktionszeit von vier Tagen bei Raumtemperatur ist die Reaktion vollständig. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und der Rückstand mit Toluol aufgeschlämmt. Anschließend wird die Suspension abfiltriert und das Filtrat im Vakuum getrocknet. Das Reaktionsgemisch bleibt als rotes Öl zurück, das nach wenigen Tagen erstarrt.

Das  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum belegen die erfolgreiche Synthese von VII. Analog zu 1 können die erhaltenen Signale der Zielverbindung zugeordnet werden. Die chemisch und magnetisch nicht äquivalenten Methylprotonen (a,a') erzeugen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 60) erwartungsgemäß zwei liegende Singulets bei 0.26 ppm und 0.43 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 1.7$  Hz) und die Protonen der *tert*-Butylgruppe können als Singulett bei 1.27 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 1.9$  Hz) detektiert werden. Das erhaltene Integralverhältnis von 6:6:36 (a:a':b) stimmt mit dem theoretischen Integralverhältnis überein. Die Signale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum können gut zugeordnet werden. Die Methylkohlenstoffatome der Aminogruppe erzeugt ein Singulett bei 32.8 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 1.8$  Hz) und die tertiären Kohlenstoffatome werden als ein scharfes Singulett bei 52.6 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 1.1$  Hz) identifiziert. Die Kohlenstoffatome am Siliciumatom werden als überlagerte Singulets bei 6.2 ppm und 6.3 ppm detektiert.

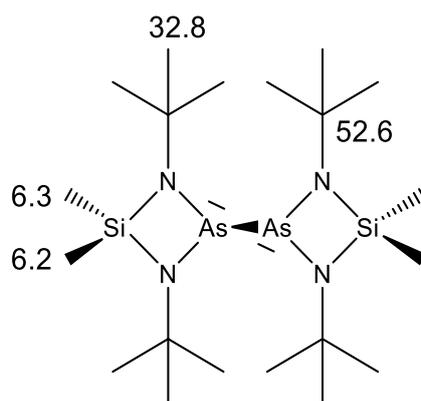
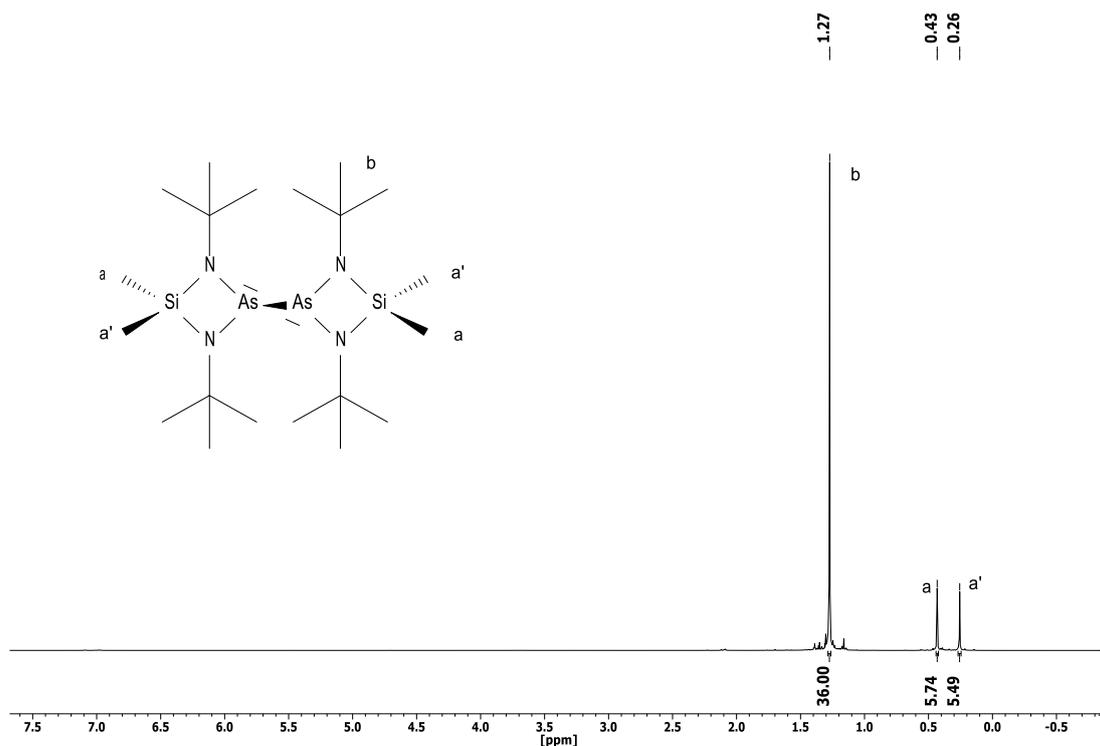


Abbildung 59: Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von VII in Tol- $d_8$  bei 25 °C. Angaben in ppm.



**Abbildung 60:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **VII** in Tol- $d_8$  bei 25 °C.

Das Ergebnis der CHNS-Elementaranalyse ist ebenfalls zufriedenstellend: gefunden: N 9.88 %, C 44.01 %, H 9.21 %; berechnet: N 10.17 %, C 43.63 %, H 8.79 %.

Das Diarsan **VII** zeigt wie die Diphosphane **1** und **2** eine hohe Reaktivität gegenüber halogenierten Kohlenwasserstoffen. **VII** wird in *n*-Pentan gelöst und Dichlormethan bei 0 °C umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von ca. 30 h hat sich das Reaktionsgemisch vollständig entfärbt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird ein farbloses viskoses Öl erhalten. Abbildung 61 zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von der Reaktionslösung. Die Singulets 0.21 ppm, 0.40 ppm und 1.16 ppm können dem Chlorarsan **VI** zugeordnet werden. Die anderen intensiven Signale können der neuen Verbindung 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlormethyl-4,4-dimethyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaarsasiletidin (**36**) zugeordnet werden. Die chemisch und magnetisch nicht äquivalenten Methylprotonen (b,b') werden als einzelne Singulets bei 0.28 ppm und 0.32 ppm gefunden. Die Protonen der *tert*-Butylgruppe (a) erzeugen ein Signal bei 1.07 ppm und die Methylprotonen (c) geben ein Singulett bei 3.38 ppm.

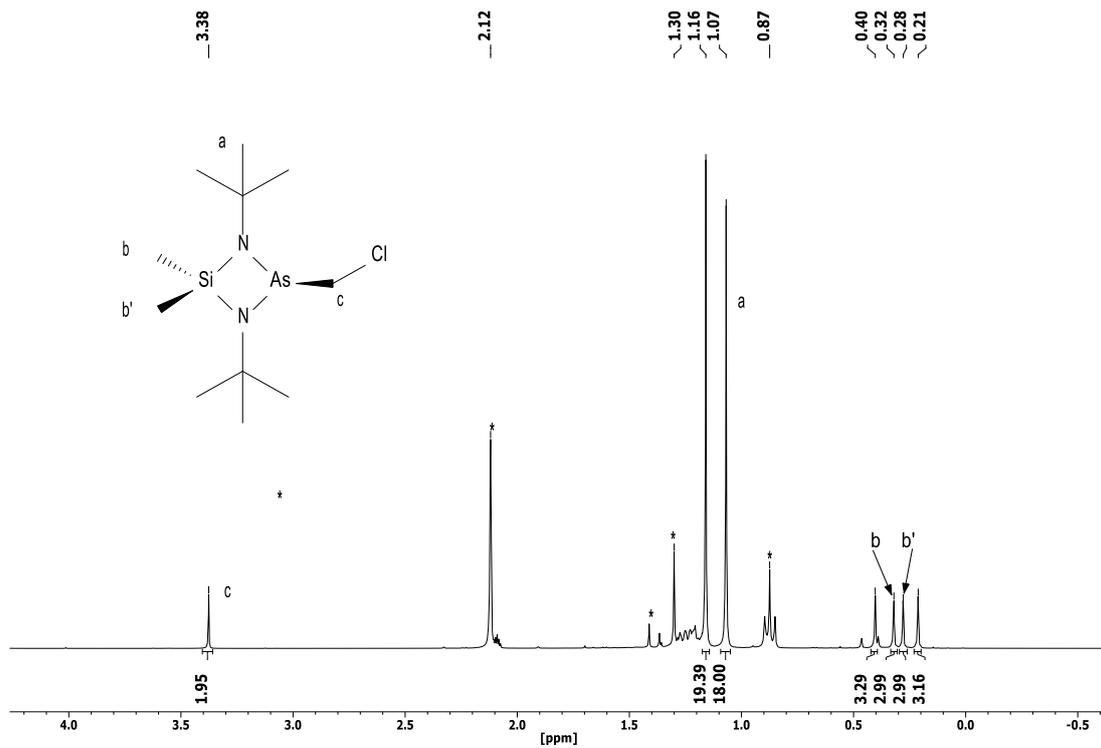


Abbildung 61: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **36** in Tol-d<sub>8</sub> bei 25 °C.

---

## 4. Experimenteller Teil

### 4.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der Edukte und Produkte werden die Experimente unter Feuchtigkeitsausschluss und unter Schutzgasatmosphäre (Argon N50, Air Liquide) durchgeführt<sup>[210-214]</sup>. Für die Experimente werden eine Glasvakuumapparatur mit PTFE-Hähnen (Firma Young), Glasgeräte mit PTFE-Hähnen (Young, Rettberg) und eine Öldrehschieberpumpe (bis zu  $1 \times 10^{-3}$  mbar) verwendet. Alle benötigten Glasgeräte, Teflonschläuche und Stahlkanülen werden im Trockenschrank bei 105 °C gelagert. Glasapparaturen und Vakuumschläuche werden vor dem Experiment an der Glasvakuumlinie mindestens dreimal evakuiert und mit Schutzgas geflutet. Die Zugabe und Entnahme aller Flüssigkeiten erfolgt bei Schutzgasgegenstrom mittels Septen, Plastikspritzen (NORM-JECT), Einweg- (Sterican, NEOJECT) bzw. Stahlkanülen und Teflonschläuchen. Hygroskopische und luftempfindliche Feststoffe werden in einer Inertgasbox der Firma MBraun (Labstar(2009) und Labstar(2016)) unter Argonatmosphäre (N50) gelagert und gehandhabt. Zur Abdichtung der Glasschliffe wird möglichst auf Schliiffett verzichtet. Stattdessen werden PTFE-Ringe eingesetzt. Als Kältebäder < 0 °C werden entweder Aceton oder Ethanol verwendet, die mittels flüssigen Stickstoffs eingestellt werden. Alle verwendeten Lösungsmittel werden unter Schutzgasatmosphäre über Molekularsieb (3 Å oder 4 Å) aufbewahrt<sup>[215]</sup>. Das Entfernen von Lösungsmitteln, leicht flüchtigen Substanzen und das Trocknen von Substanzen erfolgt an einer Glasvakuumapparatur im Hochvakuum (bis zu  $1 \times 10^{-3}$  mbar).

### 4.2 Analyseverfahren

#### 4.2.1 Kernresonanzspektroskopie

Sämtliche NMR-Proben werden mit einem Bruker Avance III 300 MHz oder 500 MHz oder mit einem Bruker Avance 600 MHz gemessen. Die Proben werden unter inerten Bedingungen in NMR-Röhrchen mit Young-PTFE-Spindel eingefüllt und in deuterierten Lösungsmittel gelöst.

Die Restsignale der deuterierten Lösungsmittel dienen als internen Standard.

|                          |                              |  |
|--------------------------|------------------------------|--|
| -CDCl <sub>3</sub> :     | <sup>1</sup> H δ = 7.26 ppm; | <sup>13</sup> C δ = 77.2 ppm <sup>[206, 207]</sup> |
| -Toluol-d <sub>8</sub> : | <sup>1</sup> H δ = 2.09 ppm; | <sup>13</sup> C δ = 20.4 ppm <sup>[206, 207]</sup> |
| -THF-d <sub>8</sub> :    | <sup>1</sup> H δ = 3.58 ppm; | <sup>13</sup> C δ = 25.4 ppm <sup>[206, 207]</sup> |

---

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR- bzw.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren werden auf das Signal von 85 %-iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\delta = 0$  ppm, extern) referenziert. NMR-Verschiebungen, die zu niedrigeren Frequenzen relativ zum Standard ( $\delta = 0$  ppm) verschoben erscheinen, werden mit einem negativen Vorzeichen versehen. Zur Charakterisierung der Multiplizitäten der NMR-Signale werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett,  $\Delta\nu_{1/2}$  = Halbwertsbreite in Hz,  $J$  = Kopplungskonstante (Betrag in Hz).

Die Kopplungskonstanten werden bei Spektren erster Ordnung oder annähernd erster Ordnung direkt aus den Signalmaxima bestimmt. Die Bearbeitung und Darstellung der aufgenommenen NMR-Spektren werden mit Hilfe des Programms MestReNova<sup>[216]</sup> durchgeführt.

#### 4.2.2 Infrarot- und Ramanspektroskopie

Die IR-Spektren werden entweder an einem Digilab Excalibur FTS 3500 Spektrometer der Firma Digilab mit der ATR-Technik (abgeschwächte Totalreflexion), welches mit einem Single Reflection HATR MIRacle von Pike (Diamant ATR Kristall) ausgestattet ist oder an einem FT-IR Spektrometer (Spektrum Two) der Firma Perkin Elmer aufgenommen, welches mit einem UATR Two (single reflection) misst. Der Messbereich beträgt  $4000\text{ cm}^{-1}$  bis  $350\text{ cm}^{-1}$  mit einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$ . Die FIR-Messung erfolgt an einem FT-IR/ FIR Spektrometer Frontier, welches mit einem PIKE GladiATR (single reflection, Diamant) ausgestattet ist. Der Messbereich beträgt  $700 - 30\text{ cm}^{-1}$ . Die Daten werden mit der Software *Perkin Elmer Spektrum 10* ATR-korrigiert.

Die Raman-Spektren werden mit einem Bruker MultiRAM aufgenommen, welches mit einem Nd: YAG-Laser  $1064\text{ nm}$ ,  $500\text{ mW}$  und einem InGaAs-Detektor ausgestattet ist. Das Gerät deckt den Spektralbereich von  $70\text{ cm}^{-1}$  bis  $3600\text{ cm}^{-1}$  (Stokes) bzw. von  $-120\text{ cm}^{-1}$  bis  $-3600\text{ cm}^{-1}$  ab. Die Auflösung beträgt  $8\text{ cm}^{-1}$ . Alle Proben werden unter inerten Bedingungen in Schraubdeckelgefäßen oder in Glaskapillaren abgegeben. Die Ramanmessungen erfolgt unter Schutzgas. Die Infrarotmessung erfolgt an der Luft. Folgende Abkürzungen werden verwendet: vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter.

#### 4.2.3 Massenspektrometrie

Alle Massenspektren werden mit der EI-Technik (electron impact ionization) an einem Triple-Quadrupol-Massenspektrometer TSQ 7000 (Finnigan MAT;  $m/z$  bis 4000) mit der Technik des Direkteinlasses (electron ionization) aufgenommen. Alle Proben werden in Aluminiumtiegeln unter Schutzgas abgefüllt und bis zur Messung gelagert.

---

#### 4.2.4 Elementaranalyse

Die Analysen zur Untersuchung von Stickstoff-, Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalte werden entweder mittels eines HEKAtech Euro EA 3000, CHNS-Analysator oder dem Gerät vario MICRO cube (Elementar Analysensystem GmbH, Hanau) untersucht. Die Proben werden unter Schutzgas in Schraubdeckelgefäßen abgegeben und kurz vor der Messung im Schutzgasgegenstrom in Tiegel eingewogen und dem Apparat zugeführt. Bei besonders luft- und oxidationsempfindlichen Substanzen werden die Proben in der Inertgas-Box in die Tiegel abgefüllt. Die Proben (ca. 2 mg, auf 0.001 mg genau) werden in einem Tiegel aus Zinn eingewogen und unter Sauerstoff bei einer Ofentemperatur von 1150 °C katalytisch ( $\text{WO}_3$ ) oxidiert. Die Reaktionsgase ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ ) werden im Heliumstrom über einen Reduktionskatalysator (850 °C, Cu) geleitet und in  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2$  überführt. Überschüssiger Sauerstoff wird aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Das Gasgemisch wird nach dem Prinzip der „thermisch programmierten Desorption“ (TPD) aufgetrennt. Die Gase werden dabei mit Ausnahme von  $\text{N}_2$  bei ca. 40 °C auf einer Adsorptionssäule gebunden. Nachdem  $\text{N}_2$  den Detektor (WLD) passiert hat wird die Temperatur der Adsorptionssäule stufenweise auf 200 °C erhöht, sodass  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und zuletzt  $\text{SO}_2$  nacheinander den Detektor erreichen.

Die Elementkonzentration wird aus dem Detektorsignal und Einwaage errechnet. Die Kalibrierung erfolgt durch die Messung von Standardproben (in der Regel Sulfanilamid).

#### 4.2.5 Kristallstrukturanalyse

Die Röntgenbeugungsexperimente werden mittels einem zweikreisigen Röntgendiffraktometer (STOE IPDS 2T der Firma STOE & Cie GmbH) unter Verwendung von monochromater  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) durchgeführt. Für das Experiment geeignete Kristalle werden unter einem Polarisationsmikroskop in perfluoriertem Öl, bei kaltem Stickstoffgegenstrom ausgewählt und anschließend auf einem Glasfaden befestigt. Die Kristalljustierung am Goniometerkopf erfolgt ebenfalls bei kaltem Stickstoffgegenstrom. Die Integration der einzelnen Beugungsintensitäten und die Datenreduktion werden mit dem Programm XArea<sup>[217]</sup> durchgeführt. Zur Lösung und Verfeinerung der erhaltenen Kristallstrukturen dient das Programmpaket SHELX-2016<sup>[218]</sup> unter der Benutzeroberfläche ShelXle<sup>[219]</sup>. Für die Lösung werden Direkte Methoden verwendet und für die Verfeinerung verläuft über Minimierung der Fehlerquadratsummen in mehreren Rechenzyklen. Hierbei werden zunächst alle Nichtwasserstoffatome lokalisiert, zunächst mit isotropen und schließlich mit anisotropen Auslenkungsparametern in der Rechnung berücksichtigt. Die Wasserstoffatome werden auf berechnete Positionen generiert und mit idealisierten C–H-Bindungslängen und Winkeln verfeinert. Die Absorptionskorrekturen werden mit dem Programm XPREP<sup>[220]</sup> (multiscan,

---

semi-empirisch) durchgeführt. Zur Visualisierung wird das Programm Diamond<sup>[221]</sup> herangezogen.

#### 4.2.6 UV-Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren werden entweder mit einem Zweistrahlsspektralphotometer SPECORD 210 PLUS (Analytik Jena) oder mit einem UV/Vis/NIR REV. 9B/9C (Perkin Elmer) aufgenommen. Eingebaute Strahlungsquellen sind eine Halogen- und eine Deuteriumlampe, deren Wellenlängenbereich 190 – 1100 nm beträgt. Im Spektrometer befinden sich ein Monochromator mit holografischen Gittern und zwei peltiertemperierte Photodioden als Strahlungsempfänger. Die Proben werden in quadratischen Quarzküvetten (10 mm) mit Schraubdeckel und Septum und mit vier polierten Fenstern unter Argongegenstrom abgefüllt. Die Messungen werden mit den folgenden Einstellungen durchgeführt:

Welllängenbereich: 300 - 800 nm

Lampenwechsel: 320 nm

Spaltbreite: 1 nm

Schrittweite: 0.5 nm

Geschwindigkeit: 5 nm/s

#### 4.2.7 ESR-Spektroskopie

Die ESR-Experimente werden am Bruker ELEXSYS 500E (X-Band) mit Oxford Instruments Helium-Kryostat (4 K) an der Universität Köln durchgeführt. Die Proben werden unter inerten Bedingungen in ESR-Röhrchen eingefüllt und in trockenem und entgastem Lösungsmittel gelöst.

### 4.3 Quantenchemische Rechnungen

Die quantenchemischen Rechnungen erfolgten mittels Verwendung des HPC-Clusters *Ivybridge* des *Zentrums für Informations- und Medientechnologie* (ZIM) der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf. Die erhaltenen Datensätze werden mit dem Programm *GaussView 3.07* visualisiert und die Bindungssituationen bestimmt. Es werden nur Datensätze ohne imaginäre Frequenzen ausgewertet ( $NImag = 0$ ).

## 4.4 Chemikalien: Edukte und Lösemittel

| Substanz                                      | Reinheit                          | Hersteller/ Literatur   |
|---|-----------------------------------|-------------------------|
| 2-Aminobenzonitril                            | umkristallisiert                  | Sigma-Aldrich           |
| 4-Aminobenzonitril                            | umkristallisiert                  | Roth                    |
| 4-Aminopyridin                                | sublimiert                        | Sigma-Aldrich           |
| Aceton <sup>a)</sup>                          | ≥ 99.8%                           | Emsure™                 |
| Antimontrichlorid                             | sublimiert                        | ACII                    |
| Arsenrichlorid                                | destilliert                       | Acros Organics          |
| Bismuttrichlorid                              | sublimiert                        | ACII                    |
| Bromcyclohexan <sup>a)</sup>                  | destilliert                       | Alfa Aesar              |
| Calciumhydrid                                 | ≥ 92 %                            | Riedel-de Haën          |
| CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>a)</sup> | 99.90 %                           | VWR                     |
| CDCl <sub>3</sub> <sup>a)</sup>               | 99.80 %                           | euriso_top              |
| Dibrompropan <sup>a)</sup>                    | destilliert                       | ACII                    |
| Dichlordimethylsilan                          | destilliert                       | Merck-Schuchardt        |
| Dichlordiphenylsilan                          | destilliert                       | TCI, Alfa Aesar         |
| Diethylether <sup>a)</sup>                    | ≥ 99.8%                           | Sigma-Aldrich           |
| Diphenylmethylamin <sup>a)</sup>              | destilliert                       | TCI                     |
| Ethylbromid                                   | 99 %                              | Merck                   |
| Industrie-Quecksilber                         | ≥99.9%                            | Degussa                 |
| Lithiumaluminiumhydrid                        | 98 %                              | Merck                   |
| Lithiumtriethylborhydrid                      | 1.7 M in THF                      | Acros Organics          |
| Magnesiumspäne                                | ≥ 99.9 %                          | Carl Roth GmbH          |
| Molekularsieb (3 Å, 4 Å)                      | ---                               | Carl Roth GmbH          |
| <i>n</i> -Butyllithium                        | 1.6 M in <i>n</i> -Hexan          | Acros Organics          |
| <i>n</i> -Butyllithium                        | 2.5 M in <i>n</i> -Hexan          | Acros Organics          |
| <i>n</i> -Hexan <sup>a)</sup>                 | 96.6 %                            | VWR International S.A.S |
| <i>n</i> -Pentan <sup>a)</sup>                | ≥ 99.8%                           | Emsure™                 |
| Phosphortribromid                             | destilliert                       | Sigma-Aldrich           |
| Phosphortrichlorid                            | destilliert                       | Merck                   |
| <i>tert</i> -Butylamin <sup>a)</sup>          | über CaH <sub>2</sub> destilliert | Grüssing GmbH           |
| <i>tert</i> -Octylamin <sup>a)</sup>          | über CaH <sub>2</sub> destilliert | TCI                     |
| <i>tert</i> -Pentylamin <sup>a)</sup>         | über CaH <sub>2</sub> destilliert | Acros Organics          |
| Tetraammoniumfluorid                          | 99 %                              | ACII                    |
| Tetrahydrofuran <sup>a)</sup>                 | 99.99 %                           | Fisher Chemicals        |
| Tetrahydrofuran-d <sub>8</sub> <sup>a)</sup>  | 99.5 %                            | deutero                 |
| Toluol <sup>a)</sup>                          | p.A.                              | VWR Prolabo             |
| Toluol-d <sub>8</sub> <sup>a)</sup>           | 99.0 %                            | deutero                 |
| Triethylamin <sup>a)</sup>                    | über CaH <sub>2</sub> destilliert | Grüssing GmbH           |

|                          |                  |                |
|--------------------------|------------------|----------------|
| Triethylaminhydrochlorid | umkristallisiert | ACII           |
| Trimethylchlorsilan      | destilliert      | Acros Organics |
| Tritylchlorid            | umkristallisiert | ACII           |

a) über Molsieb gelagert

#### 4.4.1 Aufreinigung von Magnesium

Die zur Umsetzung verwendeten Magnesiumspäne werden in einem 250 ml Schlenkkolben unter Schutzgasatmosphäre für vier Stunden trocken gerührt und anschließend bis zur kompletten Abdeckung des Magnesiums mit verdünnter Salzsäure (0.1 M) aufgefüllt und für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem die Säure mittels Spritze entfernt und das behandelte Magnesium mit wenigen Millilitern Diethylether gewaschen wird, lässt man anschließend das Magnesium bei 100 °C im Vakuum unter ständigem Rühren für zwei Stunden trocknen. Das Metall wird mit THF überschichtet und bei 0 °C unter starkem Rühren mit dem Zehntel der molaren Menge an Ethylbromid versetzt und für eine Stunde unter Rückfluss gerührt. Die dunkelgefärbte Lösung wird mittels Einwegspritze mit Stahlkanüle abdekantiert und mehrfach mit trockenem THF gewaschen bis das THF keine Färbung mehr aufweist. Das aktivierte Magnesium wird schließlich im Vakuum getrocknet und unter Argon gelagert (in Anlehnung an <sup>[222, 223]</sup>).

#### 4.4.2 Aufreinigung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^i\text{Bu})_2\text{PCI}$ (I)

Das zunächst aufgrund von geringen Verunreinigungen gelbe und ölige Chlorphosphan wird in einen 100 ml Kolben vorgelegt. Zwischen dem Kolben und der Glasvakuumapparatur wird eine Kühlfalle angebracht. Im dynamischen Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) werden zunächst leichtflüchtigere Nebenprodukte unter leichten Ausbeuteverlusten des Chlorphosphans verdampft. Dann wird die vorgeschaltete Kühlfalle mittels Stickstoff auf -196 °C gekühlt und der Kolben mit einem ca. 45 °C warmen Wasserbad erwärmt. Auf diese Weise kann das Chlorphosphan mittels Umkondensation aufgereinigt werden. Dabei entstehen an den gekühlten Stellen der Kondensationsapparatur farblose Kristalle von **I**. In Abhängigkeit der Heiztemperatur können Kristalle erzeugt werden, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind. **I** wird als farblosen Feststoff erhalten. Der dunkelbraune Rückstand wird verworfen.

## 4.5 Synthesevorschriften

### 4.5.1 Versuchsvorschriften der Diphosphane und weitere Umsetzungen

#### 4.5.1.1 Synthese von 1,3,1',3'-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4',4'-tetramethyl-[2.2']-di-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidinyll (1)

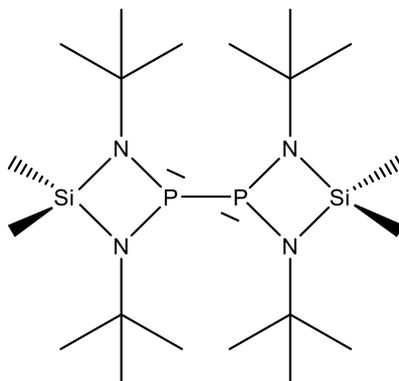


Abbildung 62: 1,3,1',3'-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4',4'-tetramethyl-[2.2']-di-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidinyll (X)

In einem 100 ml Schlenk Kolben werden 0.45 g (17.5 mmol, 24.31 g/mol) Magnesiumspäne mit zwei kleinen Tropfen Quecksilber vorgelegt und für 30 min stark gerührt. 9.34 g (35.0 mmol, 266.82 g/mol) 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin, in 45 ml THF gelöst, werden zum Mg/Hg-Gemisch hinzugegeben. Die Suspension färbt sich mit geringer Wärmeentwicklung sofort leicht grünlich und wird mit der Reaktionszeit orange. Das Reaktionsgemisch wird für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion lässt sich das Lösungsmittel *in vacuo* entfernen. Der Rückstand wird mit 80 ml Toluol auf suspendiert und mittels Inertgasfilter (Por. 4) filtriert. Das Filtrat wird *in vacuo* getrocknet. Das Rohprodukt wird als hell oranges Öl erhalten. X fällt nach wenigen Tagen als gelbe plättchenförmige Kristalle aus.

**M:** 462.75 g/mol

**Summenformel:** C<sub>20</sub>H<sub>48</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>

**Ausbeute:** 83.4 % (14.6 mmol; 6.74 g)

**Schmelzpunkt:** 45.5 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>, ppm): δ = 0.30 (s, 6 H; SiCH<sub>3</sub>), δ = 0.41 (s, 6 H; SiCH<sub>3</sub>), δ = 1.32 (s, 36 H; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, THF-d<sub>8</sub>, ppm): δ = 0.23 (s, 6 H; SiCH<sub>3</sub>), δ = 0.39 (s, 6 H; SiCH<sub>3</sub>), δ = 1.22 (s, 36 H; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, Toluol- $d_8$ , ppm):  $\delta = 6.6$  (s, 2 C; SiCH<sub>3</sub>),  $\delta = 8.0$  (s, 2 C; SiCH<sub>3</sub>),  $\delta = 33.6$  (d, 12 C,  $^3J_{\text{P,C}} = 7.2$  Hz; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),  $\delta = 50.2$  (d, 4 C,  $^2J_{\text{P,C}} = 7.9$  Hz; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, THF- $d_8$ , ppm):  $\delta = 6.8$  (s, 2 C; SiCH<sub>3</sub>),  $\delta = 8.2$  (s, 2 C; SiCH<sub>3</sub>),  $\delta = 33.9$  (d, 12 C,  $^3J_{\text{P,C}} = 7.2$  Hz; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),  $\delta = 50.4$  (d, 4 C,  $^2J_{\text{P,C}} = 7.9$  Hz; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161 MHz, Toluol- $d_8$ , ppm):  $\delta = 187.9$  (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, THF- $d_8$ , ppm):  $\delta = 187.6$  (s).

$^{29}\text{Si}$ -NMR (80 MHz, ppm):  $\delta = 10.3$  (sep,  $^2J_{\text{Si,H}} = 6.7$  Hz, THF- $d_8$ ),  $\delta = 10.2$  (sep,  $^2J_{\text{Si,H}} = 6.6$  Hz, Tol- $d_8$ ).

$^{15}\text{N}$ -NMR (60.82 MHz, THF- $d_8$ , ppm):  $\delta = 56.1$  (s).

#### Elementaranalyse:

|           | Stickstoff (%) | Kohlenstoff (%) | Wasserstoff (%) |
|-----------|----------------|-----------------|-----------------|
| berechnet | 12.11          | 51.92           | 10.46           |
| gefunden  | 12.13          | 51.99           | 10.11           |

#### Massenspektrometrie (EI):

| Fragment  | Summenformel   | Masse (ber.) | m/z (exp.) | rel. Intensität |
|---|--|--------------|------------|-----------------|
| [MO] <sup>+</sup>   | C <sub>20</sub> H <sub>48</sub> N <sub>4</sub> OP <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> | 479          | 478.3      | 4.2             |
| [M] <sup>+</sup>  | C <sub>20</sub> H <sub>48</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>  | 462          | 462.3      | 3.8             |
| [MH- <sup>t</sup> Bu] <sup>+</sup>                                    | C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>  | 405          | 405.2      | 2.9             |
| [Me <sub>2</sub> ( <sup>t</sup> BuN) <sub>2</sub> POSi] <sup>+</sup>  | C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> OPSi                            | 247          | 247.1      | 4.4             |
| [Me <sub>2</sub> ( <sup>t</sup> BuN) <sub>2</sub> HPHSi] <sup>+</sup> | C <sub>10</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> PSi                             | 233          | 233.1      | 23.5            |
| [Me <sub>2</sub> ( <sup>t</sup> BuN) <sub>2</sub> PHSi]               | C <sub>10</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> PSi                             | 232          | 232.1      | 10.3            |
| [M-Me <sub>2</sub> ( <sup>t</sup> BuN) <sub>2</sub> PSi] <sup>+</sup> | C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> PSi                             | 231          | 231.1      | 100.0           |
| [Me <sub>2</sub> SiN <sub>2</sub> H <sub>2</sub> P] <sup>+</sup>      | C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> PSi                               | 119          | 118.9      | 54.2            |
| [SiMe <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                                     | SiC <sub>2</sub> H <sub>6</sub>  | 58           | 58.0       | 7.5             |
| [ <sup>t</sup> Bu] <sup>+</sup>                                       | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>   | 57           | 57.1       | 7.2             |

**IR-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>): 2965 (vs), 2926 (s), 2902 (sh,m), 2870 (m), 2333 (vw), 1458 (m), 1429 (s), 1390 (s), 1363 (vw), 1303 (w), 1253 (sh,m), 1242 (m), 1207 (s), 1190 (m), 1155 (sh,w), 1126 (sh,w), 1112 (s), 1101 (sh,m), 1059 (s), 1044 (sh,m), 997 (m), 918 (m), 858 (vs), 825 (m), 785 (sh,w), 739 (s), 702 (s), 696 (vs), 621(vw), 599 (w), 596 (m), 541 (m).

**FIR-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 697 (vs), 671 (vs), 631 (sh, m), 578 (s), 558 (s), 531 (m), 499 (s), 474 (m), 457 (s), 457 (s), 423 (s), 372 (s), 321 (m), 285 (w), 262 (w), 221 (w), 176 (vw), 119 (vw), 101 (vw).

**Raman-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2950 (s), 2896 (vs), 2761 (vw), 2696 (vw), 1446 (m), 1438 (m), 1384 (sh), 1230 (w), 1214 (m), 1106 (w), 1025 (w), 902 (m), 802 (m), 678 (w), 667 (w), 559 (s), 466 (w), 416 (w), 397 (m), 327 (m).

**UV/Vis-Spektroskopie** ( $\lambda$ , l, nm,  $6 \cdot 10^{-4}$  mol/l): Toluol: 367.5, 441.5.  
THF: 366.5, 441.0.

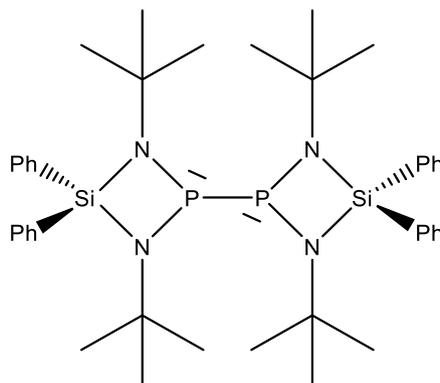
#### ESR-Spektroskopie:

G-Faktor = 2.0155

$a(^{31}\text{P})$ : 58.05 G (1P)

$a(^{14}\text{N})$ : 2.02 G (2N)

#### 4.5.1.2 Synthese von 1,3,1',3'-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4',4'-tetraphenyl-[2.2']-di-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidinyll (2)



**Abbildung 63:** 1,3,1',3'-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4',4'-tetraphenyl-[2.2']-di-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidinyll (x).

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 0.20 g (8.3 mmol, 24.31 g/mol) Magnesiumspäne mit einem kleinen Tropfen Quecksilber vorgelegt und für eine Stunde stark gerührt (bis sich ein Amalgam-Spiegel bildet). 6.47 g (16.5 mmol, 390.96 g/mol) 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin, in 60 ml THF gelöst, werden zum Mg/Hg-Gemisch hinzugegeben. Die Suspension färbt sich mit geringer Wärmeentwicklung sofort von farblos zu leicht grünlich und wird mit der Reaktionszeit orange. In 2 h ist die Reaktionslösung rötlich. Das Reaktionsgemisch wird für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der

---

Reaktion lässt sich das Lösungsmittel *in vacuo* entfernen. Der Rückstand wird mit 85 ml Toluol auf suspendiert und mittels Inertgasfilter (Por. 4) filtriert. Das Filtrat wird *in vacuo* auf ca. ¼ des Volumens eingengt. Die Zielverbindung fällt aus. Die überstehende Lösung wird entfernt und das Rohprodukt mehrfach mit wenigen Millilitern Toluol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird als orangefarbener Feststoff erhalten.

**M:** 711.03 g/mol

**Summenformel:** C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>

**Ausbeute:** 53.2 % (4.4 mmol, 3.12 g, nach Umkristallisation in Toluol)

**Schmelzpunkt:** 160.5 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>, ppm): δ = 1.19 (s, 18 H; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), δ = 1.50 (s, 18 H; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), δ = 7.09 – 7.28 (m, 12 H, *meta*-CH, *para*-CH), δ = 7.80 – 7.96 (m, 8 H; *ortho*-CH).

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, THF-d<sub>8</sub>, ppm): δ = 1.27 (s, 36 H; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), δ = 7.56 – 7.66 (m, 12 H; *meta*-CH, *para*-CH), δ = 7.99 – 8.20 (m, 8 H; *ortho*-CH).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (75 MHz, THF-d<sub>8</sub>, ppm): δ = 32.2 (d, 12 C, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 5.2 Hz; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), δ = 51.3 (s, 4 C; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), δ = 128.1-136.8 ppm (20 C; *ortho*-, *meta*-, *para*-CH).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (202 MHz, ppm): δ = 194.5 (s, Toluol-d<sub>8</sub>) δ = 193.3 (s, THF-d<sub>8</sub>).

**<sup>15</sup>N-NMR** (60.82 MHz, THF- d<sub>8</sub>, ppm): δ = 79.4 (s).

**Elementaranalyse:**

|           | Stickstoff (%) | Kohlenstoff (%) | Wasserstoff (%) |
|-----------|----------------|-----------------|-----------------|
| berechnet | 7.88           | 67.57           | 7.94            |
| gefunden  | 7.60           | 67.52           | 7.92            |

**Massenspektrometrie (EI):**

| Fragment   | Summenformel  | Masse (ber.) | m/z (exp.) | rel. Intensität |
|--|---|--------------|------------|-----------------|
| [Ph <sub>2</sub> ( <sup>t</sup> BuN) <sub>2</sub> PHOH] <sup>+</sup>             | C <sub>20</sub> H <sub>29</sub> N <sub>2</sub> OPSi | 372          | 372.2      | 15.9            |
| [Ph <sub>2</sub> ( <sup>t</sup> BuN) <sub>2</sub> PH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> | C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> PSi  | 357          | 357.2      | 100.0           |
| [M-Ph <sub>2</sub> ( <sup>t</sup> BuN) <sub>2</sub> PSi] <sup>+</sup>            | C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> PSi  | 355          | 355.2      | 49.9            |
| [Ph <sub>2</sub> <sup>t</sup> BuN <sub>2</sub> PH <sub>2</sub> Si] <sup>+</sup>  | C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> PSi  | 301          | 301.1      | 44.2            |
| [Ph <sub>2</sub> <sup>t</sup> BuN <sub>2</sub> PHSi] <sup>+</sup>                | C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> PSi  | 299          | 299.1      | 19.5            |
| [Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                 | C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> NSi                 | 199          | 199.0      | 86.9            |
| [Ph <sub>2</sub> SiNH] <sup>+</sup>  | C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NSi                 | 197          | 197.0      | 49.7            |
| [Ph] <sup>+</sup>  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                       | 77           | 77.4       | 6.8             |
| [ <sup>t</sup> Bu] <sup>+</sup>  | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>                      | 57           | 57.1       | 7.2             |

**IR-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>): 3069 (m); 3047 (w); 2955 (vs); 2927 (s); 2924 (vs); 2897 (sh,m); 2866 (m); 1961 (vw); 1898 (vw); 1822 (vw); 1659 (vw); 1589 (w); 1491 (s); 1359 (s); 1309 (w); 1201 (vs); 1109 (s); 1042 (s); 1021 (s); 866 (s); 834 (vs); 800 (s); 738 (s); 699 (s); 605 (m); 598 (m).

**FIR-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>): 700 (vs), 622 (sh,m), 598 (s), 506 (s), 482 (sh,m), 460 (m), 428 (m), 399 (sh,w), 342 (m), 275 (w), 246 (w), 220 (w), 180 (vw), 169 (vw), 138 (vw), 88 (vw).

**Raman-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>): 3381 (vw,  $\nu$ (NH)); 3048 (m,  $\nu$ (CH)); 2966 (w,  $\nu$ (CH)); 2922 (w,  $\nu$ (CH)); 2901(w,  $\nu$ (CH)); 1588 (w,  $\nu$ (C=C)); 999 (m,  $\nu$ (Si-Ar)); 919 (vw), 807(vw); 608 (w); 323 (w); 222 (w); 169 (w).

**UV/Vis-Spektroskopie** ( $\lambda$ , Toluol, nm, 6 \* 10<sup>-4</sup> mol/l): 364.0, 458.0.

**ESR-Spektroskopie:**

G-Faktor = 2.0150

$a(^{31}\text{P})$ : 59.00 G (1P)

$a(^{14}\text{N})$ : 2.00 G (2N)

### 4.5.1.3 Synthese von 1,3,1',3'-Tetra-*tert*-pentyl-4,4,4',4'-tetraphenyl-[2.2']-di-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidinyll (3)

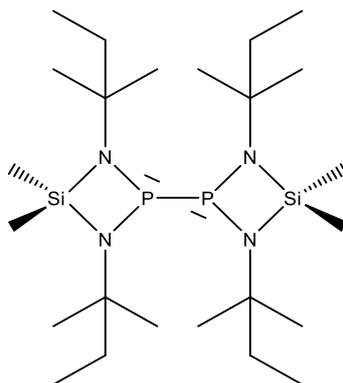


Abbildung 64: 4,4,4',4'-Tetramethyl-1,3,1',3'-tetra-*tert*-pentyl-[2.2']-di-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidinyll (x).

In einem 30 ml Fingerkolben werden 0.94 g (3.2 mmol, 294.88 g/mol) 2-Chlor-1,3-di-*tert*-pentyl-4,4-dimethyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin in 15 ml THF gelöst, 0.04 g (1.6 mmol, 24.31 g/mol) Magnesiumspäne und einen Tropfen Quecksilber vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird für fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt, der Rückstand mit 20 ml Toluol aufgeschlämmt und mittels Spritzenfilter abfiltriert. X wird *in vacuo* getrocknet und als oranges, klares Öl erhalten.

**M:** 518.86 g/mol

**Summenformel:** C<sub>24</sub>H<sub>56</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>

**Ausbeute:** 84.3 % (1.35 mmol; 0.70 g)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>, ppm): δ = 0.22 (s, 6 H; CH<sub>3</sub>), δ = 0.41 (s, 6 H; CH<sub>3</sub>), δ = 0.81 (m, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz; C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), δ = 1.14 (s, 12 H; C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), δ = 1.19 (s, 12 H; C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), δ = 1.43 (m, 8 H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz; C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, THF-d<sub>8</sub>, ppm): δ = 0.25 (s, 6 H; CH<sub>3</sub>), δ = 0.39 (s, 6 H; CH<sub>3</sub>), δ = 0.87 (m, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz; C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), δ = 1.16 (s, 12 H; C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), δ = 1.18 (s, 12 H; C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), δ = 1.55 (m, 8 H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz; C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (75 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>, ppm): δ = 4.9 (s, 2 C, SiC), δ = 5.7 (s, 2 C, SiC), δ = 9.0 (d, 4 C, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.5 Hz; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>), δ = 28.4 (d, 4 C, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 9.6 Hz; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), δ = 29.4 (d, 4 C, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.5 Hz; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), δ = 37.3 (d, 4 C, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.2 Hz; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>), δ = 54.8 (d, 4 C, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 9.8 Hz; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (121 MHz, ppm): δ = 185.0 (s, Toluol-d<sub>8</sub>), δ = 187.8 (s, THF-d<sub>8</sub>).

---

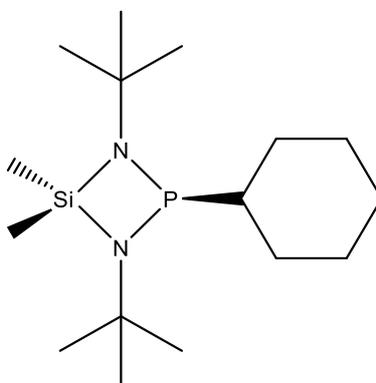
**Elementaranalyse:**

|           | Stickstoff (%) | Kohlenstoff (%) | Wasserstoff (%) |
|-----------|----------------|-----------------|-----------------|
| berechnet | 10.80          | 55.56           | 10.88           |
| gefunden  | 11.24          | 54.93           | 11.21           |

**IR-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2965 (vs), 2925 (s), 2880 (s), 2857 (sh), 2333 (vw), 1462 (s), 1385 (m), 1364 (s), 1295 (vw), 1251 (s), 1183 (s), 1073 (s), 1038 (sh), 919 (m), 890 (s), 855 (s), 788 (s), 700 (w), 613 (w).

**Raman-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2968 (s); 2939 (s); 2903 (s); 1443 (m); 923 (vw), 774 (m); 608 (m); 345 (m); 201 (m).

#### 4.5.1.4 Umsetzung von 1,3,1',3'-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4',4'-tetramethyl-[2.2']-di-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidinyll mit Bromcyclohexan (4)



**Abbildung 65:** 1,3-Di-*tert*-butyl-2-cyclohexyl-4,4-dimethyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin.

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 0.45 g (1 mmol, 462.75 g/mol) 1,3,1',3'-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4',4'-tetramethyl-[2.2']-di-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidinyll in 20 ml *n*-Pentan gelöst. Zu dieser Lösung werden 0.12 ml (1 mmol, 163.06 g/mol, 1.33g/ml) Bromcyclohexan bei -5 °C langsam hinzuge tropft. Nach einer Reaktionszeit von zwei Tagen bei Raumtemperatur wird die klare Reaktionslösung farblos. Das Gemisch wird *in vacuo* getrocknet und es bleibt ein viskoses farbloses Öl übrig.

**M:** 314.53 g/mol

**Summenformel:** C<sub>16</sub>H<sub>35</sub>N<sub>2</sub>PSi

**Ausbeute:** nicht bestimmt

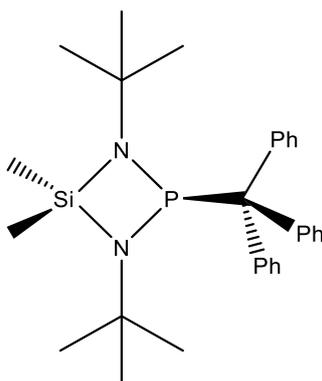
$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, Toluol- $d_8$ , ppm):  $\delta = 0.34$  (m, 3H;  $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 0.41$  (m, 3H;  $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 1.15$  (d; 18H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ),  $\delta = 1.26 - 1.43$  (m, 10H, *cyc*-Hexyl).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, Toluol- $d_8$ , ppm):  $\delta = 151.6$  (s).

#### Massenspektrometrie (EI):

| Fragment  | Summenformel                                       | Masse (ber.) | m/z (exp.) | rel. Intensität |
|---|--|--------------|------------|-----------------|
| $[\text{M}]^+$  | $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{PSi}$   | 315          | 314.5      | 23.5            |
| $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{PBr}]^+$ | $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{BrN}_2\text{PSi}$ | 311          | 310.1      | 2.1             |
| $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}^t\text{Bu})_2\text{P}]^+$  | $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{PSi}$   | 233          | 233.1      | 100.0           |
| $[\text{M-}^{cy}\text{Hex}]^+$                              | $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{PSi}$   | 231          | 231.1      | 88.1            |
| $[\text{C}^{cy}\text{Hex}]$                                 | $\text{C}_6\text{H}_{11}$                          | 83           | 83.1       | 19.1            |
| $[\text{Me}_2\text{SiN}_2(^t\text{Bu})\text{P}]^+$          | $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_2\text{PSi}$      | 174          | 174.1      | 78.1            |
| $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH})_2]^+$                     | $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{Si}$          | 86           | 86.1       | 65.3            |
| $[\text{HN}^t\text{Bu}]^+$                                  | $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{Ni}$                 | 73           | 73.1       | 19.1            |
| $[^t\text{Bu}]^+$   | $\text{C}_5\text{H}_{11}$                          | 57           | 57.1       | 16.1            |

#### 4.5.1.5 Umsetzung von 1,3,1',3'-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4',4'-tetramethyl-[2.2']-di-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidinyl mit Tritylchlorid (5)



**Abbildung 66:** 1,3-Di-*tert*-butyl-4,4-dimethyl-2-trityl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin.

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 0.24 g (5.1 mmol, 462.75 g/mol) in 15 ml *n*-Pentan gelöst. Zu dieser Lösung werden 1.4 g (5.1 mmol, 278.78 g/mol, gelöst in 25 ml *n*-Pentan/THF, 1:1) Tritylchlorid bei  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  langsam hinzugegossen. Nach einer Reaktionszeit von zwei Tagen bei Raumtemperatur ist die klare Lösung blass gelb gefärbt. Das Gemisch wird auf ca. 15 ml eingedunstet.

**M:** 474.70 g/mol

**Summenformel:** C<sub>29</sub>H<sub>39</sub>N<sub>2</sub>PSi

**Ausbeute:** nicht bestimmt

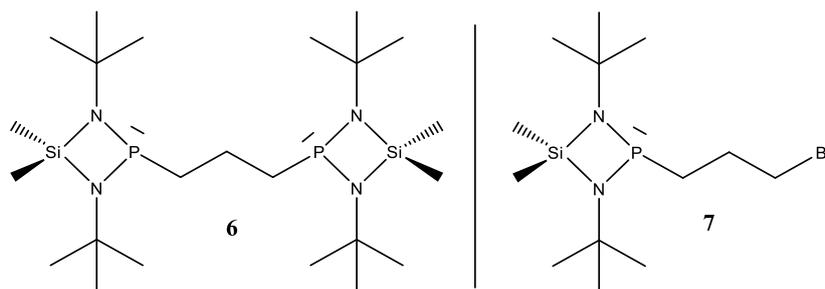
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>, ppm): δ = 0.40 (s, 3 H; CH<sub>3</sub>), δ = 0.55 (s, 3 H; CH<sub>3</sub>), δ = 1.21 (s; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), δ = 7.11 – 7.35 (m, 15 H, *ortho*-CH, *meta*-CH, *para*-CH).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (121 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>, ppm): δ = 154.1 (s).

**Massenspektrometrie (EI):**

| Fragment  | Summenformel  | Masse (ber.) | m/z (exp.) | rel. Intensität |
|---|---|--------------|------------|-----------------|
| [M] <sup>+</sup>  | C <sub>29</sub> H <sub>39</sub> N <sub>2</sub> PSi                            | 475          | 474.3      | 61.1            |
| [(Me <sub>2</sub> (N <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> PSi) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> | C <sub>20</sub> H <sub>48</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> | 462          | 462.3      | 3.8             |
| [CPh <sub>3</sub> ]   | C <sub>19</sub> H <sub>15</sub>   | 243          | 243.1      | 38.4            |
| [M-CPh <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>  | C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> PSi                            | 231          | 231.1      | 100.0           |
| [Me <sub>2</sub> SiN <sub>2</sub> H <sub>2</sub> P] <sup>+</sup>                    | C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> PSi                              | 119          | 118.9      | 70.1            |
| [Ph] <sup>+</sup>   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   | 77           | 77.4       | 43.1            |
| [SiMe <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>   | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Si  | 58           | 58.0       | 14.4            |
| [ <sup>t</sup> Bu] <sup>+</sup>   | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>  | 57           | 57.1       | 11.1            |

#### 4.5.1.6 Umsetzung von 1,3,1',3'-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4',4'-tetramethyl-[2.2']-di-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidinyll mit Dibrompropan



**Abbildung 67:** Links: 1,3-Bis(1,3-di-*tert*-butyl-4,4-dimethyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidinyl)propan (6). Rechts: 2-(3-Brompropyl)-1,3-di-*tert*-butyl-4,4-dimethyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin (7).

In einem 25 ml Schlenkcolben werden 0.45 g (1 mmol, 462.75 g/mol) 1,3,1',3'-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4',4'-tetramethyl-[2.2']-di-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidinyll in 10 ml *n*-Pentan gelöst. Zu dieser Lösung werden 0.05 ml (0.5 mmol, 201.89 g/mol, 1.98 g/ml) Dibrompropan bei -5 °C langsam hinzugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 3 h bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung farblos. Es ist ein farbloser Niederschlag zu erkennen. Der Niederschlag löst sich fast vollständig bei Zugabe von 5 ml *n*-Pentan. Die überstehende Lösung wird mittels Spritze entnommen und mit einem Filtrieraufsatz filtriert. Das Filtrat wird *in vacuo* getrocknet. Es bleibt ein farbloses Öl zurück, welches nach wenigen Tagen erstarrt.

**Ausbeute:** nicht bestimmt

Zu **6**: <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>, ppm): δ = 0.38 (s, 6H; CH<sub>3</sub>), δ = 0.39 (s, 6H; CH<sub>3</sub>), δ = 1.15 (s, 36H NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), δ = 1.42 (m, 2H; PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), δ = 2.10 (m, 2H; PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), δ = 3.21 (m, 2H; CH<sub>2</sub>Br)

Zu **7**: <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>, ppm): δ = 0.28 (s, 3H; CH<sub>3</sub>), δ = 0.33 (s, 3H; CH<sub>3</sub>), δ = 1.07 (s; 18H NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), δ = 1.56 (m, 4H; PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), δ = 2.00 (m, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, 2H; PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (202 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>, ppm): δ = 139.0 (s, **6**), δ = 143.8 (s, **7**)

#### 4.5.1.7 Umsetzung von 1,3,1',3'-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4',4'-tetraphenyl-[2.2']-di-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidinyll mit Triethylammoniumchlorid und Magnesium

In einem 100 ml Schlenk Kolben werden 0.42 g (0.6 mmol, 711.03 g/mol) 1,3,1',3'-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4',4'-tetraphenyl-[2.2']-di-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidinyll in 35 ml THF gelöst. 0.016 g (0.6 mmol, 24.3 g/mol) Mg-Späne und 0.16 g (1.2 mmol, 137.65 g/mol, in 5 ml THF gelöst) Triethylammoniumchlorid werden bei Raumtemperatur hinzugegeben. Die Suspension wird nach ca. 12 h farblos.

#### 4.5.1.8 Umsetzung von 1,3,1',3'-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4',4'-tetraphenyl-[2.2']-di-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidinyll mit Wasserstoff

In einem 25 ml Fingerkolben werden 0.65 g (1.4 mmol, 462.75 g/mol) 1,3,1',3'-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4',4'-tetramethyl-[2.2']-di-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidinyll in 15 ml THF gelöst. Der Wasserstoff wird mittels Teflonschlauch mit angebrachter Kanüle in die Lösung an der niedrigsten Stelle eingeleitet. Nach einer Reaktionszeit von 24 h bei Raumtemperatur und 24 h bei 45 °C wird der Versuch abgebrochen. Die Reaktionslösung zeigt keine optische Änderung und ist wie anfänglich gefärbt. NMR-Spektroskopische Untersuchungen zeigen ebenfalls keine Veränderung zur Referenzlösung.

#### 4.5.1.9 Umsetzung von 1,3,1',3'-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4',4'-tetramethyl-[2.2']-di-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidinyll mit Trimethylchlorsilan (9)

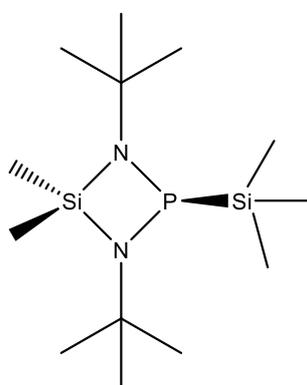


Abbildung 68: 1,3-Di-*tert*-butyl-4,4-dimethyl-2-trimethylsilyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin.

In einem 100 ml Schlenk Kolben werden 0.53 g (1.1 mmol, 462.74 g/mol) 1,3,1',3'-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4',4'-tetramethyl-[2.2']-di-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidinyll in 18 ml *n*-Pentan gelöst.

---

Die langsame Zugabe von 0.12 g (1.1 mmol, 108.64 g/mol, 0.854 g/ml) Trimethylchlorsilan erfolgt bei -20 °C. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur für 14 d gerührt.

#### **4.5.1.10 Umsetzung von 1,3-Di-*tert*-butyl-4,4-dimethyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin mit *n*Buthyllithium und Trimethylchlorsilan**

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 0.79 g (3.4 mmol, 232.38 g/mol) 1,3-Di-*tert*-butyl-4,4-diphenyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin in 20 ml *n*-Hexan gelöst. Bei -80 °C werden 1,4 ml *n*-BuLi (3.4 mmol, 2.5 mol/l in *n*-Hexan) zugetropft. Das Kühlbad wird nach ca. 30 min entfernt, das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur aufgetaut und für 12 h gerührt. Beim Auftauvorgang hat sich ein farbloser Niederschlag gebildet. Die Reaktionslösung bleibt farblos. Die tropfenweise Zugabe von 0.34 g (3.1 mmol, 108.64 g/mol, 0.856 g/ml) Trimethylchlorsilan erfolgt bei -20 °C. Nach 4 d Reaktionszeit ist die Lösung klar und leicht gelblich gefärbt.

#### **4.5.1.11 Umsetzung von 1,3-Di-*tert*-butyl-4,4-dimethyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin mit Trimethylchlorsilan und Triethylamin**

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 1.12 g (4.8 mmol, 232.38 g/mol) 1,3-Di-*tert*-butyl-4,4-diphenyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin und 0.49 g (4.8 mmol, 101.19 g/mol, 0.726 g/ml) Triethylamin in 35 ml *n*-Pentan gelöst. Die langsame Zugabe von 0.52 g (4.8 mmol, 108.64 g/mol, 0.854 g/ml) Trimethylchlorsilan erfolgt bei -10 °C. Das Reaktionsgemisch nach 30 min aufgetaut und für 14 d bei Raumtemperatur gerührt.

## 4.5.2 Versuchsvorschriften der Aminosilane und Aminophosphate

### 4.5.2.1 Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin (10)

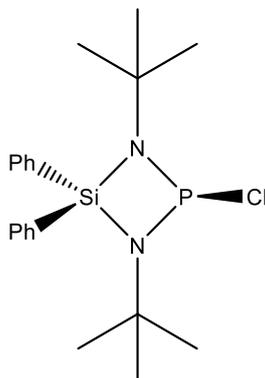


Abbildung 69: 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin.

In einem 150 ml Schlenkcolben werden 7.94 g (24.3 mmol, 326.56 g/mol) *N,N'*-Di-*tert*-butyl-*Si,Si*-diphenylsilandiamin in 80 ml *n*-Pentan gelöst. Bei -10 °C werden 19.4 ml (48.6 mmol, 2.5 mol/l in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium langsam hinzugegeben. Ein weißer Niederschlag fällt aus. Die Suspension wird für weitere 20 min bei genannter Temperatur gekühlt, dann auf Raumtemperatur aufgetaut und für 24h gerührt. 2.12 ml (24.3 mmol, 137.33 g/mol, 1.574 g/ml)  $\text{PCl}_3$  werden bei -90 °C zum lithiierten Bis(amino)silan vorsichtig hinzugetropft. Nach vollständiger Zugabe des  $\text{PCl}_3$  wird die Suspension zunächst für zwei Stunden bei -50 °C gerührt und auf Raumtemperatur aufgetaut. Das ausgefallene Lithiumchlorid wird mittels einer Inertgasfritte (Por.4) abgetrennt und das Filtrat im Vakuum getrocknet. Der so erhaltene farblose Feststoff wird mit wenigen Millilitern *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

**M:** 390.97 g/mol

**Summenformel:**  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{ClN}_2\text{PSi}$

**Ausbeute:** 89.7 % (21.9 mmol, 8.56 g)

**Schmelzpunkt:** 120.5 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 1.18$  (s, 18 H;  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ),  $\delta = 7.47 - 7.52$  (m, 6 H; *meta*-CH, *para*-CH),  $\delta = 7.86$  (m, 2 H; *ortho*-CH),  $\delta = 8.09$  (m, 2 H; *ortho*-CH).

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, Toluol- $d_8$ , ppm):  $\delta = 1.16$  (s, 18 H;  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ),  $\delta = 7.17 - 7.26$  (m, 6 H; *meta*-CH, *para*-CH),  $\delta = 7.80$  (m, 2 H; *ortho*-CH),  $\delta = 8.16$  (m, 2 H; *ortho*-CH).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 32.1$  (d, 6 C,  $^3J_{\text{P,C}} = 6.9$  Hz;  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ),  $\delta = 52.8$  (d, 2 C,  $^2J_{\text{P,C}} = 8.9$  Hz;  $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ),  $\delta = 128.4$  (s, 2 C; *meta*-C),  $\delta = 128.7$  (s, 2 C; *meta*-C), 140

$\delta = 130.8$  (s, 1 C; *para-C*),  $\delta = 131.0$  (s, 1 C; *para-C*),  $\delta = 134.2$  (s, 2 C; *ortho-C*),  $\delta = 134.8$  (s, 4 C; *ortho-C*),  $\delta = 135.7$  (s, 1 C; *ipso-C*),  $\delta = 136.1$  (s, 1 C; *ipso-C*).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 214.4$  (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (242 MHz, Toluol- $d_8$ , ppm):  $\delta = 209.0$  (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (242 MHz, THF- $d_8$ , ppm):  $\delta = 211.4$  (s).

#### Elementaranalyse:

|           | Stickstoff (%) | Kohlenstoff (%) | Wasserstoff (%) |
|-----------|----------------|-----------------|-----------------|
| berechnet | 7.17           | 61.44           | 7.22            |
| gefunden  | 7.08           | 61.10           | 7.56            |

#### Massenspektrometrie (EI):

| Fragment   | Summenformel                                       | Masse (ber.) | m/z (exp.) | rel. Intensität |
|--|--|--------------|------------|-----------------|
| $[\text{M}]^+$   | $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{ClN}_2\text{PSi}$ | 419          | 419.0      | 15.2            |
| $[\text{M-Me}]^+$  | $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{PSi}$   | 375          | 375.1      | 90.0            |
| $[\text{M-Cl}]$  | $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{PSi}$   | 355          | 355.2      | 100.0           |
| $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NH})(\text{N}^t\text{Bu})\text{P}]^+$ | $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{PSi}$   | 299          | 299.2      | 49.8            |
| $[\text{Ph}_2\text{SiN}_2\text{H}_2\text{P}]^+$                    | $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{PSi}$   | 243          | 243.0      | 80.9            |
| $[\text{Ph}_2\text{SiNH}_2]^+$                                     | $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NSi}$             | 198          | 198.0      | 23.1            |
| $[\text{Ph}_2\text{SiNH}]^+$                                       | $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NSi}$             | 197          | 197.0      | 50.8            |
| $[\text{tBu}]^+$   | $\text{C}_4\text{H}_9$                             | 57           | 57.1       | 9.3             |

**IR-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3130 (vw), 3068 (w), 3051 (w), 3014 (sh,w), 2965 (vs), 2926 (s), 2902 (sh,m), 2868 (m), 2335 (vw), 1964 (vw), 1892 (vw), 1830 (vw), 1774 (vw), 1588 (w), 1487 (w), 1458 (m), 1429 (s), 1390 (s), 1363 (vw), 1303 (w), 1253 (sh,m), 1242, (m), 1207 (s), 1155 (sh,w), 1126 (sh,w), 1112 (s), 1101 (sh,m), 1056 (s), 1041 (sh,m), 997 (m), 925 (m), 889 (vs), 821 (m), 785 (sh,w), 739 (s), 702 (s), 696 (vs), 621(vw), 599 (w), 596 (m).

**Raman-Spektroskopie**( $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3050 (s), 2926 (m), 2900 (m), 2858 (sh,w), 1589 (s), 1562 (w), 1450 (w), 1434 (w), 1392 (vw), 1025(m), 999 (vs), 902 (vs), 809 (w), 624 (sh), 609 (m), 385 (m), 347 (m), 262 (w), 231 (s), 196 (s), 177 (sh,m).

#### 4.5.2.2 Synthese von 2-Chlor-1,3-di-*tert*-pentyl-4,4-diphenyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin (11)

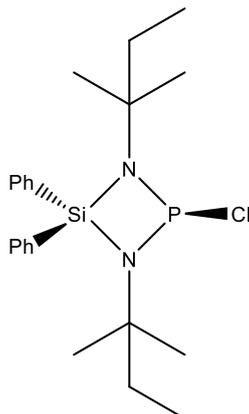


Abbildung 70: 2-Chlor-1,3-di-*tert*-pentyl-4,4-diphenyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin.

In einem 250 ml Schlenk Kolben werden 6.51 g (18.4 mmol, 354.60 g/mol) *N,N'*-Di-*tert*-pentyl-*Si,Si*-diphenylsilandiamin in 80 ml *n*-Pentan gelöst. Bei -10 °C werden 14.7 ml (36.8 mmol, 2.5 mol/l in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium langsam hinzugegeben. Ein weißer Niederschlag fällt aus. Die Suspension wird für weitere 20 min bei genannter Temperatur gekühlt, dann auf Raumtemperatur aufgetaut und für 24 h gerührt. 1.6 ml (18.4 mmol, 137.33 g/mol, 1.574 g/ml) PCl<sub>3</sub> werden bei -90 °C zum lithiierten Bis(amino)silan vorsichtig hinzuge tropft. Nach vollständiger Zugabe des PCl<sub>3</sub> wird die Suspension zunächst für zwei Stunden bei -50 °C gerührt und auf Raumtemperatur aufgetaut. Das ausgefallene Lithiumchlorid wird mittels einer Inertgasfritte (Por.4) abgetrennt und das Filtrat im Vakuum getrocknet. Das erhaltene leicht gelbliche Öl erstarrt innerhalb von zwei Stunden.

**M:** 419.02 g/mol

**Summenformel:** C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>ClN<sub>2</sub>PSi

**Ausbeute:** 89.2 % (16.3 mmol, 6.84 g)

**Schmelzpunkt:** 70.0 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 0.9 (*pseudo-t*, 6H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), δ = 1.09 (s, 6H; C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), δ = 1.13 (s, 6H; C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), δ = 1.51 (q, 4H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), δ = 7.48 (m, 6H; *meta-CH*, *para-CH*), δ = 7.86 (m, 2H; *ortho-CH*), δ = 8.09 (m, 2H; *ortho-CH*).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 9.2$  (s, 2C,  $\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $\delta = 28.6$  (d, 2C,  $^3J_{\text{PC}}=7.5$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $\delta = 29.2$  (d, 2C,  $^3J_{\text{PC}}= 6.6$  Hz;  $\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $\delta = 36.9$  (d, 2C,  $^4J_{\text{PC}}= 6.8$  Hz;  $\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $\delta = 55.9$  (d, 2C,  $^2J_{\text{PC}}= 6.5$  Hz;  $\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $\delta = 128.3 - 136.3$  (12C, Aromat-C).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta = 216.2$

#### Elementaranalyse:

|           | Stickstoff % | Kohlenstoff % | Wasserstoff % |
|-----------|--------------|---------------|---------------|
| berechnet | 6.69         | 63.06         | 7.70          |
| gefunden  | 6.73         | 62.30         | 7.76          |

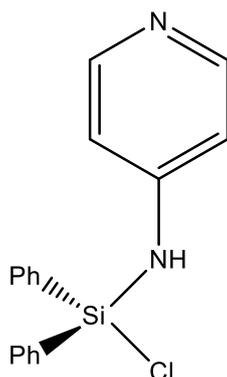
#### Massenspektrometrie (EI):

| Fragment  | Summenformel                                       | Masse (ber.) | m/z (exp.) | rel. Intensität |
|---|--|--------------|------------|-----------------|
| $[\text{M}]^+$                                  | $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{ClN}_2\text{PSi}$ | 419          | 418.1      | 5.1             |
| $[\text{M}-\text{Me}]^+$                        | $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{ClN}_2\text{PSi}$ | 403          | 403.2      | 2.5             |
| $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$             | $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{ClN}_2\text{PSi}$ | 389          | 389.0      | 100.0           |
| $[\text{M}-\text{Cl}]^+$                        | $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{PSi}$   | 383          | 383.2      | 82.1            |
| $[\text{M}-\text{Cl}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$   | $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{PSi}$   | 354          | 354.2      | 9.0             |
| $[\text{Ph}_2\text{SiN}_2\text{H}_2\text{P}]^+$ | $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{PSi}$   | 243          | 243.0      | 64.7            |
| $[\text{Ph}_2\text{SiNH}]^+$                    | $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NSi}$             | 197          | 197.0      | 40.1            |
| $[\text{tBu}]^+$                                | $\text{C}_4\text{H}_9$                             | 57           | 517        | 16.3            |

**IR-Spektroskopie** ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3069 (w), 3049 (w), 2966 (vs), 2927 (m), 2878 (m), 1966 (vw), 1904 (vw), 1872 (vw), 1777 (vw), 1589 (m), 1461 (m), 1427 (s), 1171 (s), 1115 (vs), 1046 (s), 979 (w); 922 (m), 880 (vs), 814 (w), 782 (vw), 738 (s), 715 (m), 697 (s) 632 (w), 562 (w).

**Raman-Spektroskopie** ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3051 (m), 2973 (w), 2938 (w), 2904 (sh, w), 1590 (w), 1000 (m), 396 (vw), 347 (vw), 236 (w), 201 (m), 178 (sh, w).

### 4.5.2.3 Synthese von *Si*-Chlor-*N*-pyridin-*Si*,*Si*-diphenylsilanamin (12)



**Abbildung 71:** *Si*-Chlor-*N*-pyridin-*Si*,*Si*-diphenylsilanamin.

1) In einem 100 ml Schlenk Kolben werden zu 1.4 g (15.0 mmol, 94.11 g/mol) 4-Aminopyridin in 50 ml THF 1.9 g (7.5 mmol, 253.20 g/mol, 1.204 g/ml) Dichlordiphenylsilan bei 0 °C zu getropft. Nach 15 min wird das Kühlbad entfernt und auf Raumtemperatur erwärmt. Das Produkt fällt als farbloser Niederschlag aus. Nach einer Reaktionszeit von 7 d wird die flüssige Phase der farblosen Suspension entfernt und der Feststoff *in vacuo* getrocknet. Die Zielverbindung wird als farblosen Feststoff erhalten.

**M:** 310.07 g/mol

**Summenformel:** C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>Si

**Ausbeute:** 48.6 % (3.6 mmol, 1.13 g)

**IR-Spektroskopie** ( $\nu$ , cm<sup>-1</sup>): 3628 (w), 3392 (w), 3128 (sh), 3111 (sh), 3071 (s), 3030 (s), 2957 (s), 2909 (s), 2857 (s), 2820 (sh), 2780 (m), 2650 (m), 1962 (w), 1893 (w), 1882 (w), 1823 (w), 1769 (w), 1638 (s), 1596 (s), 1575 (sh), 1506 (vs), 1430 (s), 1413 (m), 1346 (m), 1326 (s), 1300 (m), 1300 (m), 1217 (m), 1202 (m), 1117 (s), 1066 (w), 997 (s), 919 (s), 899 (sh), 821 (s), 796 (m), 742 (s), 717 (m), 694 (s), 539 (m), 528 (w), 499 (m), 492 (m), 467 (m).

**Raman-Spektroskopie** ( $\nu$ , cm<sup>-1</sup>): 3628 (w), 3393 (w), 3363 (w), 3050 (s), 1589 (s), 1319 (m), 1292 (m), 1199 (w), 1168 (w), 1118 (w), 1114 (w), 1037 (w), 1025 (w), 998 (s), 910 (w), 786 (w), 663 (w), 640 (vw), 605 (vw), 497 (vw), 389 (vw), 316 (vw).

2) In einem 100 ml Schlenkkolben werden 1.12 g (11.9 mmol, 94.11 g/mol) 4-Aminopyridin in 90 ml THF gelöst. Die tropfenweise Zugabe von 4.8 ml (11.9 mmol, 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium erfolgt bei –90 °C und wird für eine Stunde gerührt. Es fällt ein gelblicher Niederschlag aus. Anschließend wird die Suspension auf –25 °C erwärmt und eine weitere Stunde gerührt. Anschließend werden 3.0 g (11.9 mmol, 253.20 g/mol, 1.204 g/ml) Dichlordiphenylsilan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird nach 1 h auf Raumtemperatur aufgewärmt und über Nacht gerührt. Der hell gelbe Feststoff wird mittels Inertgasfilter (Por.4) abfiltriert, mehrfach mit wenigen Millilitern THF gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Die Zielverbindung wird als blassgelber Feststoff erhalten.

**M:** 310,07 g/mol

**Summenformel:** C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>Si

**Ausbeute:** 35.3 % (4.2 mmol, 1.68 g, **M:** 395.64 g/mol, mit zwei Äquivalenten LiCl)

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 4.88 (s, 1H; NH), δ = 6.64 (dd, 2H, PyrH), δ = 7.44 (m, 6H; ArH), δ = 7.73 (m, 2H; ArH), δ = 8.16 (d, 1H, PyrH).

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, THF-d<sub>8</sub>, ppm): δ = 6.65 (s, 1H; NH), δ = 6.74 (dd, 2H, PyrH), δ = 7.41 (m, 6H; ArH), δ = 7.76 (m, 2H; ArH), δ = 8.12 (d, 1H, PyrH).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 113.0 (s, 2C; Pyr), δ = 128.6 (s, 4C; Ar), δ = 131.7 (s, 2C; Ar), δ = 134.6 (s, 4C; Ar), δ = 150.5 (s, 2C; Pyr), δ = 151.7 (s, 1C; Pyr).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (150 MHz, THF-d<sub>8</sub>, ppm): δ = 112.9 (s, 2C; Pyr), δ = 128.2 (s, 4C; Ar), δ = 131.1 (s, 2C; Ar), δ = 133.9 (s, 2C; Ar), δ = 134.5 (s, 4C; Ar), δ = 149.5 (s, 2C; Pyr), δ = 150,2 (s, 1C; Pyr).

#### Elementaranalyse:

|                         | Stickstoff % | Kohlenstoff % | Wasserstoff % |
|-------------------------|--------------|---------------|---------------|
| berechnet               | 9.01         | 65.69         | 4.86          |
| berechnet <sup>1)</sup> | 6.40         | 46.62         | 3.45          |
| berechnet <sup>2)</sup> | 7.08         | 51.61         | 3.82          |
| berechnet <sup>3)</sup> | 7.93         | 57.80         | 4.28          |
| gefunden                | 6.70         | 49.31         | 4.26          |

\*Bei der Annahme, dass die Zielverbindung und Lithiumchlorid im Verhältnis von 1) 1:3, 2) 1:2, 3) 1:1 stehen.

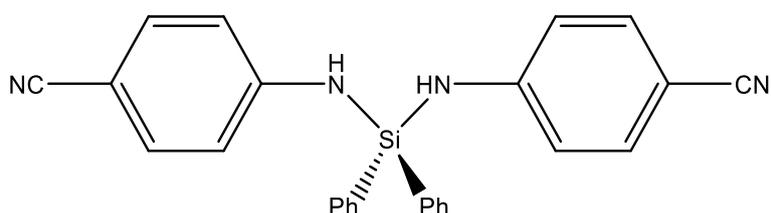
### Massenspektrometrie (EI):

| Fragment                               | Summenformel  | Masse (ber.) | m/z (exp.) | rel. Intensität |
|--|---|--------------|------------|-----------------|
| [M] <sup>+</sup>                       | C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> Si | 310          | 310.1      | 100.0           |
| [(Ph) <sub>2</sub> SiNCl] <sup>+</sup> | C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> ClNSi               | 232          | 232.0      | 12.0            |
| [(Ph) <sub>2</sub> SiCl] <sup>+</sup>  | C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> ClSi                | 218          | 218.0      | 19.4            |
| [PhSi(NHPyr)Cl] <sup>+</sup>           | C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>2</sub> Si | 233          | 233.0      | 19.2            |
| [Si(NHPyr)Cl] <sup>+</sup>             | C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ClN <sub>2</sub> Si   | 155          | 155.0      | 21.0            |
| [NH <sub>2</sub> Pyr] <sup>+</sup>     | C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub>        | 95           | 95.1       | 5.4             |
| [Ph] <sup>+</sup>                      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                       | 77           | 77.0       | 9.8             |

**IR-Spektroskopie** ( $\nu$ , cm<sup>-1</sup>): 3394 (w), 3306 (m), 3218 (m), 3051 (m), 3048 (m), 2975 (m), 1982 (w), 1895 (w), 1821 (w), 1744 (w), 1639 (w), 1607 (vs), 1518 (m), 1509 (s), 1427 (m), 1430 (s), 1405 (m), 1325 (s), 1298 (m), 1218 (m), 1193 (w), 1109 (m), 1111 (m), 1068 (m), 1011 (m), 997 (sh), 928 (m), 912 (m), 851 (s), 821 (m), 819 (m), 791 (m), 718 (m), 697 (s), 690 (s), 573 (m), 529 (s), 495 (s), 477 (m).

**Raman-Spektroskopie** ( $\nu$ , cm<sup>-1</sup>): 3394 (w), 3054 (s), 1600 sh), 1589 (s), 1446 (w), 1292 (w), 1300 (w), 1207 (w), 1180 (w), 1149 (w), 1103 (w), 1033 (m), 999 (s), 906 (m), 775 (w), 696 (w), 590 (w), 543 (w).

#### 4.5.2.4 Synthese von *N,N'*-Di-(4-cyanophenyl)-*Si,Si*-diphenylsilandiamin (13)



**Abbildung 72:** *N,N'*-Di-(4-cyanophenyl)-*Si,Si*-diphenylsilandiamin.

In einem 100 ml Schlenkcolben werden zu 2.4 g (20.0 mmol, 118.14 g/mol) 4-Aminobenzonitril in 40 ml *n*-Pentan, 10 ml Diethylether und 15 ml THF 8.0 ml (20.0 mmol, 2.5 M, in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium bei – 40 °C getropft. Es fällt ein gelblicher Niederschlag aus. Nach 15 min werden 2.5 g (10 mmol, 253.20 g/mol, 1.204 g/ml) Dichlordiphenylsilan langsam zur Suspension getropft, wodurch sich die Suspension entfärbt. Nach 15 min wird die farblose Suspension auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Dabei färbt sich die Suspension hell gelb. Das Rohprodukt wird mittels Inertgasfilter (Por. 4) abgetrennt, mehrfach mit wenigen Millilitern

THF gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Die Zielverbindung wird als blassgelber Feststoff erhalten.

**M:** 416.56 g/mol

**Summenformel:** C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>Si

**Ausbeute:** 88.9 % (8.9 mmol, 4.46 g, **M:** 501.34 g/mol, mit 2.0 Äquivalenten LiCl)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, THF-d<sub>8</sub>, ppm): δ = 6.45 (s, 2H; **NH**), δ = 7.06 (m, 4H, *ortho*-ArH), δ = 7.26 (m, 10H; *ortho*-, *meta*-, *para*-SiArH), δ = 7.75 (m, 4H; *meta*-ArH).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (75 MHz, THF-d<sub>8</sub>, ppm): δ = 102.3 (s, 2C; *para*-Ar), δ = 118.8 (s, 4C; *ortho*-Ar), δ = 120.1 (s, 2C; **CN**), δ = 129.1 (s, 4C; *meta*-SiAr), δ = 131.5 (s, 2C; *para*-SiAr), δ = 133.9 (s, 6C; *meta*-Ar+*ipso*-SiAr), δ = 135.8 (s, 4C; SiAr), δ = 152.4 (s, 2C; *ipso*-Ar).

#### Elementaranalyse:

|            | Stickstoff % | Kohlenstoff % | Wasserstoff % |
|------------|--------------|---------------|---------------|
| berechnet  | 13.45        | 74.97         | 4.84          |
| berechnet* | 11.18        | 62.29         | 4.02          |
| gefunden   | 10.89        | 61.23         | 4.23          |

\*mit zwei Äquivalenten LiCl.

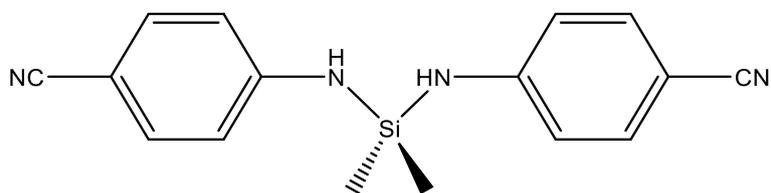
#### Massenspektrometrie (EI):

| Fragment                                    | Summenformel                                      | Masse (ber.) | m/z (exp.) | rel. Intensität |
|---|---|--------------|------------|-----------------|
| [M] <sup>+</sup>                            | C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> Si | 416          | 416.2      | 15.9            |
| [(Ph) <sub>2</sub> Si(NHPhCN)] <sup>+</sup> | C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> Si | 299          | 299.1      | 100.0           |
| [(Ph) <sub>2</sub> Si] <sup>+</sup>         | C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> Si                | 182          | 182.0      | 1.8             |
| [PhSi(NHPhCN)] <sup>+</sup>                 | C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> Si  | 221          | 221.0      | 66.6            |
| [(Ph) <sub>2</sub> Si(NHPhCN)] <sup>+</sup> | C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> Si | 298          | 298.1      | 74.0            |
| [HNPhCN] <sup>+</sup>                       | C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub>      | 117          | 117.1      | 11.6            |
| [Ph] <sup>+</sup>                           | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                     | 77           | 77.0       | 5.1             |

**IR-Spektroskopie** (ν, cm<sup>-1</sup>): 3829 (vw), 3392 (w), 3296 (s), 3065 (m), 3005 (w), 3000 (w), 2995 (w), 2221 (s), 2166 (w), 2053 (w), 1978 (vw), 1914 (vw), 1884 (vw), 1791 (vw), 1638 (w), 1604 (s), 1581 (m), 1509 (s), 1468 (s), 1426 (s), 1322 (m), 1308 (s), 1253 (m), 1177 (s), 1115 (s), 996 (w), 965 (w), 933 (w), 923 (m), 902 (s), 841 (s), 790 (sh), 782 (m), 742 (m), 717 (sh), 701 (s), 645 (m).

**Raman-Spektroskopie** ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3745 (vw), 3585 (vw), 3298 (w), 3072 (w), 3058 (m), 3045 (m), 3010 (vw), 2224 (s), 1608 (s), 1592 (sh), 1471 (w), 1465 (w), 1305 (m), 1176 (s), 997 (m), 786 (m), 449 (vw), 391 (vw).

#### 4.5.2.5 Synthese von *N,N'*-Di-(4-cyanophenyl)-*Si,Si*-dimethylsilandiamin (14)



**Abbildung 73:** *N,N'*-Di-(4-cyanophenyl)-*Si,Si*-dimethylsilandiamin.

In einem 100 ml Schlenk Kolben werden zu 1.7 g (14.6 mmol, 118.14 g/mol) 4-Aminobenzonitril in 40 ml *n*-Pentan und 20 ml THF 5.8 ml (14.6 mmol, 2.5 M, in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  getropft. Die Reaktionslösung wird blassgelb. Nach 15 min werden 0.9 g (7.3 mmol, 129.06 g/mol, 1.07 g/ml) Dichlordimethylsilan langsam zum Gemisch getropft, wodurch sich die Lösung entfärbt. Nach 15 min wird die farblose Lösung auf Raumtemperatur erwärmt, dabei fällt etwas farbloser Niederschlag aus. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt. Der Feststoff wird mit ca. 50 ml *n*-Pentan gewaschen. Die klare Lösung wird mittels Spritze entfernt und der Feststoff *in vacuo* getrocknet. Die Zielverbindung wird als farbloser Feststoff erhalten.

**M:** 292.42 g/mol

**Summenformel:**  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Si}$

**Ausbeute:** 69.0 % (5.3 mmol, 1.9 g, **M:** 377.20 g/mol, mit 2.0 Äquivalenten LiCl).

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz, THF- $d_8$ , ppm):  $\delta = 0.44$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 6.09$  (s, 2H; **NH**),  $\delta = 6.98$  (m, 4H, **ArH**),  $\delta = 7.29$  (m, 4H, **ArH**).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (75 MHz, THF- $d_8$ , ppm):  $\delta = -1.5$  (s, 2C,  $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 101.3$  (s, 2C; *para*-**Ar**),  $\delta = 117.8$  (s, 4C; *ortho*-**Ar**),  $\delta = 120.1$  (s, 2C; **CN**),  $\delta = 133.9$  (s, 2C; *meta*-**Ar**),  $\delta = 152.8$  (s, 2C; *ipso*-**Ar**).

**Elementaranalyse:**

|            | Stickstoff % | Kohlenstoff % | Wasserstoff % |
|------------|--------------|---------------|---------------|
| berechnet  | 19.16        | 65.72         | 5.52          |
| berechnet* | 14.85        | 50.95         | 4.28          |
| gefunden   | 13.69        | 50.19         | 4.72          |

\*mit zwei Äquivalenten LiCl.

**Massenspektrometrie (EI):**

| Fragment  | Summenformel                                      | Masse (ber.) | m/z (exp.) | rel. Intensität |
|---|---|--------------|------------|-----------------|
| [M] <sup>+</sup>  | C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> Si | 292          | 292.1      | 48.9            |
| [Me <sub>2</sub> Si(NHPhCN)] <sup>+</sup>                 | C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> Si  | 175          | 175.1      | 100.0           |
| [Me <sub>2</sub> Si] <sup>+</sup>                         | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Si                  | 58           | 58.1       | 2.0             |
| [MeSi(NHPhCN)] <sup>+</sup>                               | C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> Si | 277          | 277.1      | 14.0            |
| [Si(NHPhCN) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                   | C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> Si  | 261          | 261.1      | 1.4             |
| [(Me <sub>2</sub> )Si(NHPhCN) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> | C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> Si | 292          | 292.1      | 48.9            |
| [HNPhCN] <sup>+</sup>                                     | C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub>      | 117          | 117.1      | 23.4            |

**IR-Spektroskopie** ( $\nu$ , cm<sup>-1</sup>): 3402 (w), 3266 (s), 2955 (w), 2857 (w), 2706 (vw), 2630 (vw), 2630 (vw), 2555 (vw), 2496 (vw), 2239 (vs), 1899 (vw), 1899 (vw), 1628 (sh), 1603 (vs), 1596 (s), 1580 (sh), 1510 (s), 1506 (s), 1462 (m), 1399 (m), 1315 (vs), 1263 (m), 1171 (s), 1117 (vw), 1071 (vw), 1050 (vw), 893 (vs), 834 (s), 806 (m), 786 (sh), 771 (sh), 645 (vw), 600 (vw), 552 (vw), 547 (m), 382 (m).

**Raman-Spektroskopie** ( $\nu$ , cm<sup>-1</sup>): 3405 (vw), 3255 (vw), 3062 (w), 2931 (vw), 2883 (w), 2240 (vs), 2048 (vw), 1604 (s), 1311 (m), 1208 (m), 1172 (s), 852 (m), 836 (m), 790 (m), 651 (vw), 636 (vw), 381 (vw).

#### 4.5.2.6 Synthese von *N,N'*-Di-(2-cyanophenyl)-*Si,Si*-dimethylsilandiamin (15)

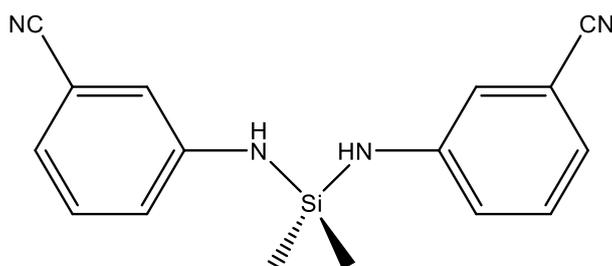


Abbildung 74: *N,N'*-Di-(2-cyanophenyl)-*Si,Si*-dimethylsilandiamin.

In einem 100 ml Schlenkcolben werden zu 1.8 g (15.0 mmol, 118.14 g/mol) 2-Aminobenzonitril in 35 ml *n*-Pentan und 30 ml THF 6.0 ml (15.0 mmol, 2.5 M, in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium bei  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  getropft. Die Reaktionslösung wird gelb. Nach 15 min werden 0.9 g (7.5 mmol, 129.06 g/mol, 1.07 g/ml) Dichlordimethylsilan langsam zum Gemisch getropft, wodurch sich die Lösung entfärbt. Nach 30 min wird die farblose Lösung auf Raumtemperatur erwärmt, dabei fällt etwas farbloser Niederschlag aus und die Suspension färbt sich etwas gelblich. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt. Der Feststoff wird mit ca. 40 ml *n*-Pentan gewaschen. Die klare Lösung wird mittels Spritze entfernt und der Feststoff *in vacuo* getrocknet. Die Zielverbindung wird als blassgelber Feststoff erhalten.

**M:** 292.42 g/mol

**Summenformel:**  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Si}$

**Ausbeute:** 73.2 % (5.5 mmol, 2.1 g, **M:** 377.20 g/mol, mit 2.0 Äquivalenten LiCl).

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz, THF- $d_8$ , ppm):  $\delta = 0.54$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 5.10$  (s, 2H; NH),  $\delta = 6.76$  (m, 2H, ArH),  $\delta = 7.22 - 7.43$  (m, 6H, ArH).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (75 MHz, THF- $d_8$ , ppm):  $\delta = -1.7$  (s, 2C,  $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 101.3$  (s, 2C; Ar),  $\delta = 117.0$  (s, 2C; Ar), 118.1 (s, 2C; CN), 119.6 (s, 2C; Ar),  $\delta = 133.7$  (s, 2C; Ar),  $\delta = 134.6$  (s, 2C; Ar),  $\delta = 150.4$  (s, 2C; Ar).

#### Elementaranalyse:

|            | Stickstoff % | Kohlenstoff % | Wasserstoff % |
|------------|--------------|---------------|---------------|
| berechnet  | 19.16        | 65.72         | 5.52          |
| berechnet* | 14.85        | 50.95         | 4.28          |
| gefunden   | 13.38        | 48.69         | 4.52          |

\*mit zwei Äquivalenten LiCl.

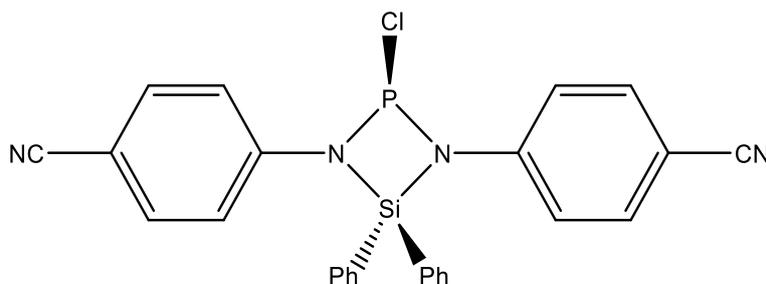
### Massenspektrometrie (EI):

| Fragment  | Summenformel                                    | Masse (ber.) | m/z (exp.) | rel. Intensität |
|---|---|--------------|------------|-----------------|
| $[(\text{Me}_2)\text{Si}(\text{NHPPhCN})_2]^+$        | $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Si}$ | 292          | 292.1      | 15.8            |
| $[(\text{Me})_2\text{Si}(\text{NHPPhCN})]^+$          | $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Si}$    | 175          | 175.1      | 100.0           |
| $[(\text{Me})_2\text{Si}(\text{NHPPh})_2\text{CN}]^+$ | $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{Si}$    | 266          | 266.1      | 3.6             |
| $[\text{MeSi}(\text{NHPPhCN})]^+$                     | $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{Si}$ | 277          | 277.1      | 6.4             |
| $[\text{MeSi}(\text{NHPPh})]^+$                       | $\text{C}_7\text{H}_8\text{NSi}$                | 134          | 134        | 22.9            |

**IR-Spektroskopie** ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3459 (w), 3406 (vw), 3340 (s), 3318 (s), 3255 (vw), 3064 (w), 3037 (vw), 3008 (w), 2963 (s), 2931 (vw), 2872 (w), 2240 (vs), 2048 (vw), 2215 (vs), 1630 (sh), 1601 (s), 1574 (vs), 1401 (s), 1311 (m), 1262 (m), 1208 (m), 1162 (s), 1172 (s), 895 (m), 850 (m), 836 (m), 790 (m), 652 (vw), 638 (vw).

**Raman-Spektroskopie** ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3343 (w), 3320 (w), 3255 (vw), 3087 (w), 3064 (s), 3039 (w), 2969 (w), 2908 (vw), 2883 (w), 2219 (vs), 1604 (m), 1251 (m), 1045 (m).

#### 4.5.2.7 Versuch zur Synthese von 1,3-Di-cyanophenyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin (16)



**Abbildung 75:** 1,3-Di-cyanophenyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin.

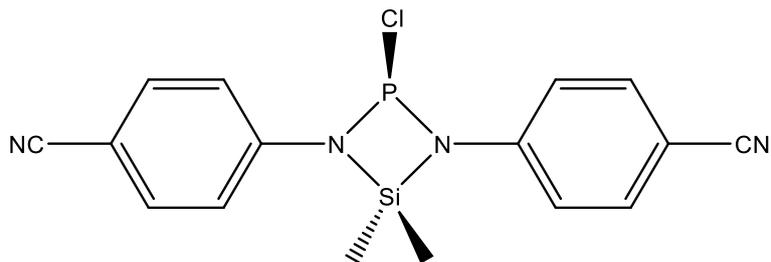
In einem 100 ml Schlenk Kolben werden 4.4 g (8.8 mmol, 501.34 g/mol) *N,N'*-Di-(4-cyanophenyl)-*Si,Si*-diphenylsilandiamin (mit LiCl) (**13**) in 40 ml THF gelöst. Die tropfenweise Zugabe von 1.7 ml (4.4 mmol, 2.5 M, in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium erfolgt bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ . Zum Reaktionsgemisch werden nach wenigen Minuten werden 1.2 g (8.8 mmol, 137.33 g/mol, 1.574 g/ml)  $\text{PCl}_3$  langsam getropft. Ein gelblicher Niederschlag fällt aus. Die Suspension wird für eine weitere Stunde bei genannter Temperatur gerührt und auf Raumtemperatur aufgetaut. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* verdampft.

**M:** 480.97 g/mol

**Summenformel:**  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{ClN}_4\text{PSi}$

**Ausbeute:** nicht bestimmt.

#### 4.5.2.8 Versuch zur Synthese von 1,3-Di-cyanophenyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2λ3,4-diazaphosphasiletidin (17)



**Abbildung 76:** 1,3-Di-cyanophenyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2λ3,4-diazaphosphasiletidin.

In einem 100 ml Schlenk Kolben werden 2.6 g (6.9 mmol, 377.20 g/mol) *N,N'*-Di-(4-cyanophenyl)-*Si,Si*-dimethylsilandiamin (mit LiCl) (**14**) und 1.5 g (14.4 mmol, 101.19 g/mol, 0.726 g/ml) Triethylamin in ca. 45 ml THF und 20 ml Aceton gelöst. Die Zugabe von 0.9 g (6.9 mmol, 137.33 g/mol, 1.574 g/ml)  $\text{PCl}_3$  erfolgt bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ . Die Suspension färbt sich blassgelb. Nach 20 Minuten wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur aufgewärmt und über Nacht gerührt. Das Rohprodukt fällt als Niederschlag aus. Die Suspension wird mittels Inertgasfilter (Por. 4) filtriert und das gelbliche Rohprodukt zunächst mit wenigen Millilitern *n*-Pentan gewaschen und anschließend *in vacuo* getrocknet.

**M:** 356.82 g/mol

**Summenformel:**  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ClN}_4\text{PSi}$

**Ausbeute:** nicht bestimmt.

#### 4.5.2.9 Synthese von 1,1,3,3-Tetramethylbutylaminodiphenylchlorsilan (18)

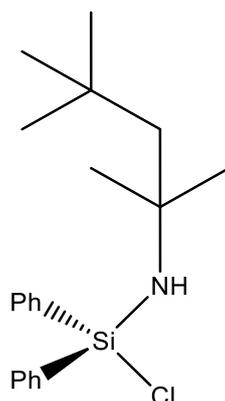


Abbildung 77: 1,1,3,3-Tetramethylbutylaminodiphenylchlorsilan.

1) In einem 250 ml Schlenkkolben werden zu 3.2 g (24.9 mmol, 129.24 g/mol, 0.805 g/ml) *tert*-Octylamin in 100 ml *n*-Pentan bei  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  1.6 g (6.2 mmol, 253.20 g/mol, 1.204 g/ml) Dichlordiphenylsilan zugetropft. Nach 15 min wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur aufgewärmt. Es fällt farbloser flockiger Niederschlag aus. Am Folgetag wird die farblose Suspension mittels Inertgasfilter (Por. 4) abfiltriert und das Filtrat *in vacuo* getrocknet. Die Zielverbindung wird als klares farbloses Öl erhalten.

**M:** 345.99 g/mol

**Summenformel:**  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{ClNSi}$

**Ausbeute:** nicht bestimmt.

2) In einem 100 ml Schlenkkolben werden zu 3.7 g (28.6 mmol, 129.24 g/mol, 0.805 g/ml) *tert*-Octylamin in 40 ml *n*-Pentan bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  11.5 ml (28.6 mmol, 2.5 M, in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium langsam zugefügt. Nach 10 min wird das Reaktionsgemisch aufgetaut und über Nacht gerührt. Bei  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  werden 7.2 g (28.6 mmol, 253.20 g/mol, 1.204 g/ml) Dichlordiphenylsilan zugetropft. Es fällt farbloser Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wird nach 15 min auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Der Niederschlag wird mittels Inertgasfilter (Por 4.) entfernt und das Lösungsmittel *in vacuo* verdampft. Die Zielverbindung wird als klares farbloses Öl erhalten.

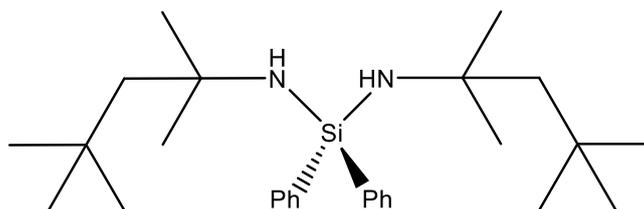
**M:** 345.99 g/mol

**Summenformel:**  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{ClNSi}$

**Ausbeute:** 64.3 % (18.4 mmol, 6.35 g)

**$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):**  $\delta = 1.05$  (s, 9H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $\delta = 1.25$  (s, 6H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $\delta = 1.55$  (s, 2H;  $\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $\delta = 1.89$  (s, 1 H; NH),  $\delta = 7.42$  (m, 6H, *meta*-, *para*-ArH),  $\delta = 7.77$  (m, 4H; *ortho*-ArH).

#### 4.5.2.10 Synthese von *N,N'*-Di-1,1,3,3-Tetramethylbutyl-*Si,Si*-diphenylsilandiamin (19)



**Abbildung 78:** *N,N'*-Di-1,1,3,3-Tetramethylbutyl-*Si,Si*-diphenylsilandiamin.

In einem 100 ml Schlenkkolben werden zu 4.0 g (31.1 mmol, 129.24 g/mol, 0.805 g/ml) *tert*-Octylamin in 40 ml *n*-Pentan bei  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  12.4 ml (31.1 mmol, 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium zugegeben. Nach 15 min wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt, dabei fällt ein farbloser Niederschlag aus. Bei  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  werden 3.9 g (15.6 mmol, 253.20 g/mol, 1.204 g/ml) Dichlordiphenylsilan langsam hinzugegeben und anschließend auf Raumtemperatur aufgetaut. Am Folgetag wird der Niederschlag mittels Inertgasfilter (Por. 4) abgetrennt und das Filtrat *in vacuo* getrocknet. Das Produkt wird als blassgelbes klares Öl erhalten.

**M:** 438.78 g/mol

**Summenformel:**  $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{Si}$

**Ausbeute:** 84.0 % (13.1 mmol, 5.8 g)

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):**  $\delta = 1.03$  (s, 18 H;  $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 1.25$  (s, 12 H;  $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 1.52$  (s, 4 H;  $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 1.66$  (s, 2 H; NH),  $\delta = 7.33$  (m, 6 H; ArH),  $\delta = 7.66$  (m, 4 H; *ortho*-ArH).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):**  $\delta = 31.8$  (s, 2C;  $\text{C}(\text{CH}_3)$ ),  $\delta = 31.9$  (s, 6C;  $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 32.8$  (s, 4C;  $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 54.0$  (s, 2C;  $\text{C}(\text{CH}_3)$ ),  $\delta = 59.0$  (s, 2C;  $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 127.3$  (s, 4C; Ar),  $\delta = 128.6$  (s, 2C; Ar),  $\delta = 134.9$  (s, 4C; Ar),  $\delta = 140.4$  (s, 2C; Ar).

#### Elementaranalyse:

|           | Stickstoff % | Kohlenstoff % | Wasserstoff % |
|-----------|--------------|---------------|---------------|
| berechnet | 6.38         | 76.65         | 10.57         |
| gefunden  | 6.29         | 76.66         | 10.98         |

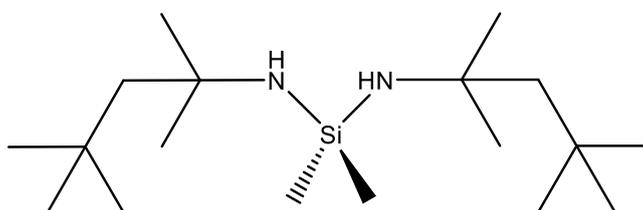
### Massenspektrometrie (EI):

| Fragment   | Summenformel                                      | Masse (ber.) | m/z (exp.) | rel. Intensität |
|--|---|--------------|------------|-----------------|
| [M-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ]                                | C <sub>23</sub> H <sub>35</sub> N <sub>2</sub> Si | 367          | 367.3      | 58.5            |
| [Ph <sub>2</sub> SiN <sub>2</sub> H <sub>8</sub> ] <sup>+</sup>    | C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> Si | 255          | 255.1      | 63.2            |
| [Ph <sub>2</sub> SiNHC <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ] <sup>+</sup> | C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> NSi               | 238          | 238.1      | 15.7            |
| [Ph <sub>2</sub> SiNH] <sup>+</sup>                                | C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NSi               | 198          | 198.0      | 100.0           |

**IR-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>): 3386 (w); 3069 (w); 3050 (w); 2951 (vs); 2905 (s); 2872 (sh); 1590 (w); 1472 (m); 1378 (s); 1364 (m); 1244 (sh); 1221 (s); 1106 (s); 1021 (s); 739 (m); 698 (s); 586 (w); 513 (m).

**Raman-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>): 3385 (vw); 3050 (s); 2954 (sh); 2908 (sh); 2781 (vw); 2710 (vw); 1590 (m); 999 (s); 917 (vw); 621 (vw); 302 (vw).

#### 4.5.2.11 Synthese von *N,N'*-Di-1,1,3,3-Tetramethylbutyl-*Si,Si*-dimethylsilandiamin (20)



**Abbildung 79:** *N,N'*-Di-1,1,3,3-Tetramethylbutyl-*Si,Si*-dimethylsilandiamin.

In einem 100 ml Schlenkkolben werden zu 3.8 g (29.3 mmol, 129.24 g/mol, 0.805 g/ml) *tert*-Octylamin in 40 ml *n*-Pentan bei 0 °C 11.7 ml (29.3 mmol, 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium zugegeben. Nach 15 min wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt, dabei fällt farbloser Niederschlag aus. Bei -10 °C werden 1.9 g (14.7 mmol, 129.06 g/mol, 1.07 g/ml) Dichlordimethylsilan langsam hinzugegeben und anschließend auf Raumtemperatur aufgetaut. Der Niederschlag wird nach 24 h mittels Inertgasfilter (Por. 4) abgetrennt und das Filtrat *in vacuo* getrocknet. Das Produkt wird als farbloses klares Öl erhalten.

**M:** 314.63 g/mol

**Summenformel:** C<sub>18</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>Si

**Ausbeute:** 81.9 % (12.0 mmol; 3.8 g)

**$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)**  $\delta = 0.08$  (s, 6H;  $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 0.67$  (s, 2H; NH),  $\delta = 1.00$  (s, 18H;  $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 1.23$  (s, 12H;  $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 1.42$  (s, 4H;  $\text{CH}_2$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):**  $\delta = 4.2$  (s, 2C;  $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 32.0$  (s, 2C; C( $\text{CH}_3$ )),  $\delta = 32.0$  (d, 6C;  $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 33.3$  (d, 4C;  $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 53.4$  (d, 2C; C( $\text{CH}_3$ )),  $\delta = 59.3$  (s, 2C;  $\text{CH}_2$ ).

#### Elementaranalyse:

|           | Stickstoff % | Kohlenstoff % | Wasserstoff % |
|-----------|--------------|---------------|---------------|
| berechnet | 8.90         | 68.71         | 13.46         |
| gefunden  | 9.36         | 68.20         | 13.54         |

#### Massenspektrometrie (EI):

| Fragment                                      | Summenformel                                    | Masse (ber.) | m/z (exp.) | rel. Intensität |
|---|---|--------------|------------|-----------------|
| $[\text{M-Me}(\textit{tert}\text{-Butyl})]^-$ | $\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Si}$ | 243          | 243.2      | 100.0           |
| $[\text{MeSiN}_2\text{C}_4\text{H}_{11}]^+$   | $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Si}$    | 130          | 131.0      | 8.8             |
| $[\textit{tert}\text{-Octyl}]^+$              | $\text{C}_8\text{H}_{17}$                       | 114          | 114.0      | 87.7            |
| $[\text{Me}_2\text{SiNH}]^+$                  | $\text{C}_2\text{H}_7\text{NSi}$                | 74           | 74.0       | 50.9            |

**IR-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3387 (w); 2952 (vs); 2903 (s); 2873 (sh); 1471 (m); 1377 (m); 1364 (s); 1249 (m); 1223 (s); 1021 (s); 833 (s); 778 (m); 677 (w).

**Raman-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3386 (v); 2955 (sh); 2905 (sh); 2784 (vw); 2709 (vw); 1448 (m); 1152 (vw), 974 (vw); 747 (w); 635 (w).

#### 4.5.2.12 Synthese von 2-Chlor-1,3-bis-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-4,4-diphenyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin (21)

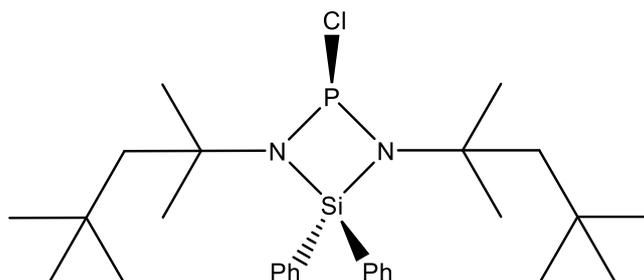


Abbildung 80: 2-Chlor-1,3-bis-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-4,4-diphenyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin.

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 5.7 g (13.1 mmol, 438.78 g/mol) *N,N'*-Di-1,1,3,3-Tetramethylbutyl-*Si,Si*-diphenylsilandiamin (**19**) in 40 ml *n*-Pentan vorgelegt und bei – 10 °C mit 10.5 ml (26.2 mmol, 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium umgesetzt. Nach 15 min wird die Suspension aufgetaut und über Nacht gerührt. Bei -78 °C werden 1.8 g (13.1 mmol, 137.33 g/mol, 1.574 g/ml) Dichlordiphenylsilan langsam zugetropft und für 30 min bei genannter Temperatur gerührt. Anschließend wird die Suspension auf Raumtemperatur erwärmt. Nach einer Stunde wird die beige farbene Suspension mittels Inertgasfilter (Por. 4) abfiltriert und das blassgelbe Filtrat *in vacuo* getrocknet. Das Produkt wird als gelbliches viskoses Öl erhalten.

**M:** 503.18 g/mol

**Summenformel:** C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>ClN<sub>2</sub>PSi

**Ausbeute:** 68.0 % (8.9 mmol, 4.5 g)

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):** δ = 0.83 (s, 18H; CH<sub>3</sub>), δ = 1.28 (s, 12H; CH<sub>3</sub>), δ = 1.60 (s, 4H; CH<sub>2</sub>), δ = 7.51 (m, 6H; Ph), δ = 7.98 (m, 4H; Ph).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):** δ = 30.9 (m, 2+2C; CH<sub>3</sub>), δ = 31.4 (s, 2C; C(CH<sub>3</sub>)), δ = 31.6 (s, 6C; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), δ = 57.5 (d, 2C; <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.0 Hz; CH<sub>2</sub>), δ = 57.6 (d, 4C; <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.5 Hz; C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), δ = 127.9 – 136.2 (s, 10C; Ph).

**<sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):** δ = 214.2 (s).

**<sup>31</sup>P-NMR (202.5 MHz, THF-d<sub>8</sub>, ppm):** δ = 202.5 (s).

**Elementaranalyse:**

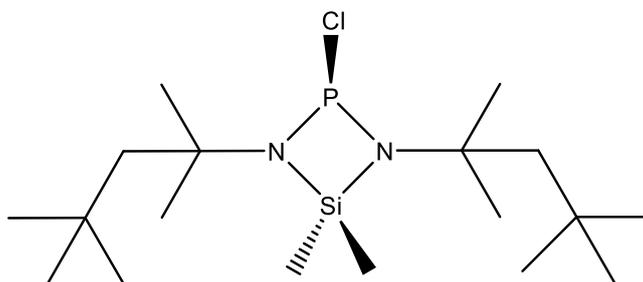
|           | Stickstoff % | Kohlenstoff % | Wasserstoff % |
|-----------|--------------|---------------|---------------|
| berechnet | 5.57         | 66.84         | 8.81          |
| gefunden  | 5.32         | 65.91         | 8.64          |

**Massenspektrometrie (EI):**

| Fragment                            | Summenformel  | Masse (ber.) | m/z (exp.) | rel. Intensität |
|-------------------------------------|---|--------------|------------|-----------------|
| [M] <sup>+</sup>                    | C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> ClN <sub>2</sub> Si | 502          | 502.3      | 11.6            |
| [M-Cl] <sup>+</sup>                 | C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> N <sub>2</sub> Si   | 467          | 467.3      | 100.0           |
| [MH <sub>2</sub> -PCl] <sup>+</sup> | C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> N <sub>2</sub> Si   | 438          | 438.3      | 21.8            |
| [ <i>tert</i> -Octyl] <sup>+</sup>  | C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>                      | 114          | 114.0      | 76.1            |

**IR-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>): 3071 (w); 3051 (w); 2951 (vs); 2954 (vs); 2872 (sh); 1590 (w); 1472 (m); 1429 (s); 1378 (s); 1367 (m); 1241 (m); 1202 (sh); 1115 (s); 1041 (s); 739 (s); 697 (vs); 574 (w); 529 (m).

**Raman-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>): 3053 (s); 2957 (sh); 2908 (sh); 2787 (vw); 2716 (vw); 1591 (m.); 1000 (s); 916 (vw); 737 (m); 620(vw).

**4.5.2.13 Synthese von 2-Chlor-1,3-bis-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-4,4-dimethyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin (22)**

**Abbildung 81:** 2-Chlor-1,3-bis-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-4,4-dimethyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin.

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 3.8 g (12.0 mmol, 314.63 g/mol) *N,N'*-Di-1,1,3,3-Tetramethylbutyl-*Si,Si*-dimethylsilandiamin (**20**) in 40 ml *n*-Pentan vorgelegt und bei -5 °C mit 9.6 ml (24.0 mmol, 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium umgesetzt. Nach 15 min wird die Suspension aufgetaut und über Nacht gerührt. Bei -78 °C werden 1.6 g (12.0 mmol, 137.33 g/mol, 1.574 g/ml) PCl<sub>3</sub> langsam zugetropft und für einer Stunde bei genannter Temperatur gerührt. Anschließend wird die Suspension auf Raumtemperatur erwärmt. Nach

einer Stunde wird die leicht beige farbige Suspension mittels Inertgasfilter (Por. 4) abfiltriert und das blassgelbe Filtrat *in vacuo* getrocknet. Das Produkt wird als gelbliches viskoses Öl erhalten.

**M:** 379.04 g/mol

**Summenformel:** C<sub>18</sub>H<sub>40</sub>ClN<sub>2</sub>PSi

**Ausbeute:** 67.6 % (8.1 mmol, 3.1 g)

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):** δ = 0.56 (s, 6H; SiCH<sub>3</sub>), δ = 1.00 (s, 18H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), δ = 1.40 (m, 16H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):** δ = 5.8 (s, 2C; SiCH<sub>3</sub>), δ = 31.8 (s, 2C; C(CH<sub>3</sub>)), δ = 31.9 (s, 6C; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), δ = 31.9 (s, 4C; C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), δ = 56.7 (d, 2C; <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.4 Hz, CH<sub>2</sub>), δ = 57.2 (d, 2C; <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.0 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):** δ = 213.1 (s).

#### Elementaranalyse:

|           | Stickstoff % | Kohlenstoff % | Wasserstoff % |
|-----------|--------------|---------------|---------------|
| berechnet | 7.39         | 57.04         | 10.64         |
| gefunden  | 7.45         | 56.81         | 10.82         |

#### Massenspektrometrie (EI):

| Fragment                            | Summenformel  | Masse (ber.) | m/z (exp.) | rel. Intensität |
|-------------------------------------|---|--------------|------------|-----------------|
| [M] <sup>+</sup>                    | C <sub>18</sub> H <sub>40</sub> ClN <sub>2</sub> Si | 379          | 379.0      | 5.4             |
| [M-Cl] <sup>+</sup>                 | C <sub>18</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> Si   | 343          | 343.3      | 100.0           |
| [MH <sub>2</sub> -PCl] <sup>+</sup> | C <sub>18</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub> Si   | 314          | 314.3      | 16.7            |
| [ <i>tert</i> -Octyl] <sup>+</sup>  | C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>                      | 114          | 114.0      | 42.3            |

**IR-Spektroskopie** (ν̄, cm<sup>-1</sup>): 2954 (vs); 2917 (vs); 2872 (sh); 2679 (vw); 2586 (vw); 1473 (m); 1378 (s); 1367 (m); 1258 (m); 1217 (sh); 1053 (s); 1021 (sh); 890 (s); 789 (sh); 705 (vw); 608 (vw).

**Raman-Spektroskopie** (ν̄, cm<sup>-1</sup>): 2957 (sh); 2906 (vs); 2786 (vw); 2714 (vw); 1446 (m); 1243 (m); 917 (w); 737 (m); 650 (vw).

#### 4.5.2.14 Synthese von *N*-*tert*-butyl-*N'*-1,1,3,3-tetramethylbutyl-*Si*,*Si*-diphenylsilandiamin (23)

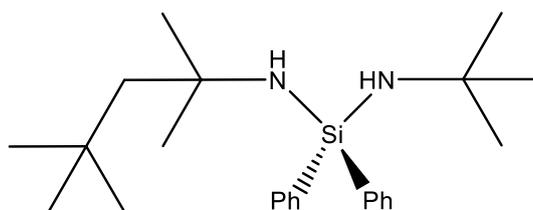


Abbildung 82: *N*-*tert*-Butyl,*N'*-1,1,3,3-tetramethylbutyl-*Si*,*Si*-diphenylsilandiamin.

In einem 100 ml Schlenk Kolben werden zu 0.9 g (12.3 mmol, 73.14 g/mol, 0.696 g/ml) *tert*-Butylamin in 40 ml *n*-Pentan bei -5 °C 4.9 ml (12.3 mmol, 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium zugefügt. Nach 10 min wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Anschließend werden dazu 4.3 g (12,3 mmol, 345.99 g/mol) 1,1,3,3-Tetramethylbutylaminodiphenylchlorsilan (**18**) in 20 ml *n*-Pentan bei -10 °C langsam zugegeben. Nach 15 min wird das Reaktionsgemisch aufgetaut und über Nacht gerührt. Die farblose Suspension wird mittels Inertgasfritte (Por. 4) abfiltriert und das Filtrat *in vacuo* getrocknet. Das Produkt wird als blass gelbes Öl erhalten.

**M:** 382.67 g/mol

**Summenformel:** C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>Si

**Ausbeute:** 71.5 % (8.8 mmol; 3.3 g)

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):** δ = 1.02 (s, 9H; CH<sub>3</sub>), δ = 1.21 (s, 9H; CH<sub>3</sub>), δ = 1.24 (s, 6H; CH<sub>3</sub>), δ = 1.40 (s, 1H; NH), δ = 1.51 (s, 2H; CH<sub>2</sub>), δ = 1.65 (s, 1H; NH), δ = 7.32 (m, 6H; CH), δ = 7.65 (m, 4H; CH).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):** δ = 32.0 (s, 1C; C(CH<sub>3</sub>)), δ = 32.1 (s, 3C; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), δ = 33.0 (s, 2C; C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), δ = 33.8 (s, 3C; <sup>t</sup>Bu C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), δ = 50.0 (s, 1C; <sup>t</sup>Bu C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), δ = 54.2 (s, 1C; C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), δ = 59.2 (s, 1C; CH<sub>2</sub>), δ = 127.5 (s, 2C; *meta*-C), δ = 127.6 (s, 2C; *meta*-C), δ = 128.8 (s, 1C; *para*-C), δ = 128.9 (s, 1C; *para*-C), δ = 135.0 (s, 2C; *ortho*-C), δ = 135.1 (s, 2C, *ortho*-C), δ = 140.3 (s, 1C, *ipso*-C), δ = 140.6 (s, 1C, *ipso*-C).

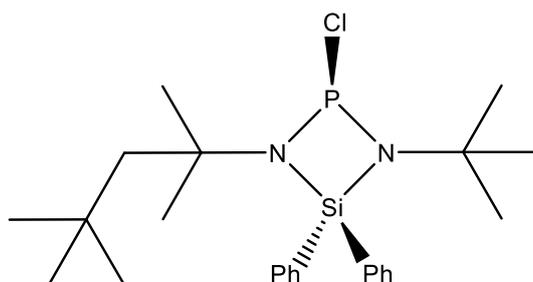
#### Elementaranalyse:

|           | Stickstoff % | Kohlenstoff % | Wasserstoff % |
|-----------|--------------|---------------|---------------|
| berechnet | 7.32         | 75.33         | 10.01         |
| gefunden  | 7.52         | 74.98         | 10.20         |

**IR-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3387 (w); 2952 (vs); 2903 (s); 2873 (sh); 1471 (m); 1377 (m); 1364 (s); 1249 (m); 1223 (s); 1021 (s); 833 (s); 778 (m); 677 (w).

**Raman-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3386 (v); 2955 (sh); 2905 (sh); 2784 (vw); 2709 (vw); 1448 (m); 1152 (vw), 974 (vw); 747 (w); 635 (w).

#### 4.5.2.15 Versuch zur Synthese von 1-*tert*-Butyl-2-chlor-3-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-4,4-diphenyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin (**24**)



**Abbildung 83:** 1-*tert*-Butyl-2-chlor-3-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-4,4-diphenyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin.

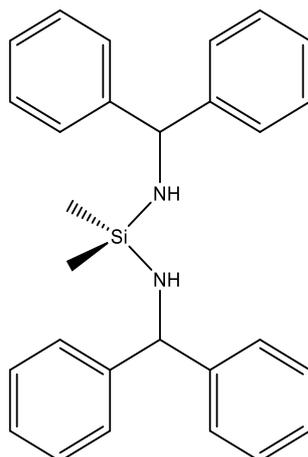
In einem 100 ml Schlenk Kolben werden 5.4 g (14.0 mmol, 382.67 g/mol) *N-tert*-Butyl,*N'*-1,1,3,3-tetramethylbutyl-*Si*,*Si*-diphenylsilandiamin (**23**) in 40 ml *n*-Pentan gelöst. Bei  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  werden dazu 11.2 ml (28.1 mmol, 2.5 M in *n*-Hexan) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird nach 15 min auf Raumtemperatur erwärmt und für 24 h gerührt. Zum Reaktionsgemisch werden bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  1.9 g (14.0 mmol, 137.33 g/mol, 1.574 g/ml)  $\text{PCl}_3$  langsam zugetropft. Es fällt farbloser Niederschlag aus. Nach 30 min wird die Suspension auf Raumtemperatur aufgetaut und für eine Stunde gerührt. Anschließend wird die Suspension mittels einer Inertgasfritte (Por. 4) abfiltriert und das Filtrat *in vacuo* getrocknet. Das Reaktionsprodukt wird als gelbes Öl erhalten, aus welchem sich über Nacht farblose Kristalle bilden.

**M:** 447.07 g/mol

**Summenformel:**  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{ClPSi}$

**Ausbeute:** nicht bestimmt.

#### 4.5.2.16 Synthese von *N,N'*-Bis-diphenylmethyl-*Si,Si*-dimethylsilandiamin (25)



**Abbildung 84:** *N,N'*-Bis-1,1,3,3-Tetramethylbutyl-*Si,Si*-dimethylsilandiamin.

In einem 100 ml Schlenkcolben werden zu 5.3 g (29.1 mmol, 183.25 g/mol, 1.063 g/ml) Benzhydrylamin in 40 ml *n*-Pentan bei 0 °C 11.7 ml (29.1 mmol, 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium zugegeben. Nach 15 min wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und für 3 d gerührt, dabei fällt farbloser Niederschlag aus. Bei -10 °C werden 1.9 g (14.5 mmol, 129.06 g/mol, 1.07 g/ml) Dichlordimethylsilan langsam hinzuge tropft und anschließend auf Raumtemperatur aufgetaut. Der Niederschlag wird nach 24 h mittels Inertgasfilter (Por. 4) abgetrennt und das Filtrat *in vacuo* getrocknet. Das Produkt wird als blass grünes Öl erhalten.

**M:** 422.65 g/mol

**Summenformel:** C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>Si

**Ausbeute:** 86.2 % (12.5 mmol; 5.3 g)

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):** δ = 0.01 (s, 6H; CH<sub>3</sub>), δ = 1.44 (d, 2H; <sup>3</sup>J<sub>N,H</sub> = 10.4 Hz, NH), δ = 5.16 (d, 2H; <sup>3</sup>J<sub>N,H</sub> = 10.4 Hz, CH), δ = 7.23 (m, 20H; Ph).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):** δ = 0.6 (s, 2C; CH<sub>3</sub>), δ = 59.3 (s, 2C; CH), δ = 126.5 (s, 4C; Ph), δ = 127.3 (s, 8C; Ph), δ = 128.3 (s, 8C; Ph), δ = 147.3 (s, 4C; Ph).

**Elementaranalyse:**

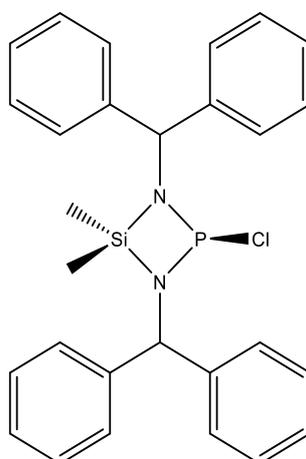
|           | Stickstoff % | Kohlenstoff % | Wasserstoff % |
|-----------|--------------|---------------|---------------|
| berechnet | 6.63         | 79.57         | 7.15          |
| gefunden  | 6.76         | 79.27         | 7.48          |

**Massenspektrometrie (EI):**

| Fragment  | Summenformel                                      | Masse (ber.) | m/z (exp.) | rel. Intensität |
|---|---|--------------|------------|-----------------|
| [M-Me( <i>tert</i> -Butyl)] <sup>-</sup>                          | C <sub>13</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> Si | 243          | 243.2      | 100.0           |
| [MeSiN <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> ] <sup>+</sup> | C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> Si  | 130          | 131.0      | 8.8             |
| [ <i>tert</i> -Octyl] <sup>+</sup>                                | C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>                    | 114          | 114.0      | 87.7            |
| [Me <sub>2</sub> SiNH] <sup>+</sup>                               | C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> NSi                 | 74           | 74.0       | 50.9            |

**IR-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>): 3403 (m); 3083 (w); 3061 (w); 3026 (m); 2955 (m); 2926 (sh); 1598 (w); 1491 (m); 1450 (m); 1399 (m); 1336 (vw); 1252 (s); 1186 (s); 1028 (s); 742 (m); 695 (s); 604 (m); 529 (sh).

**Raman-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>): 3400 (vw); 3058 (s); 2959 (sh); 2899 (s); 2708 (vw); 1600 (m); 1003 (s); 925 (vw); 621 (w); 286 (vw).

**4.5.2.17 Versuch zur Synthese von 1,3-Bis-diphenylmethyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin (26)**

**Abbildung 85:** 1,3-Bis-diphenylmethyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin.

In einem 100 ml Schlenkcolben werden zu 4.6 g (10.8 mmol, 422.65 g/mol) *N,N'*-Bis-1,1,3,3-Tetramethylbutyl-*Si,Si*-dimethylsilandiamin (**25**) in 40 ml *n*-Pentan bei -25 °C 8.7 ml (21.7 mmol, 2.5 M in *n*-Hexan) zugefügt. Nach 10 min wird das Reaktionsgemisch auf

Raumtemperatur erwärmt und für 24 h gerührt. Die tropfenweise Zugabe von 1.5 g (10.8 mmol, 137.33 g/mol, 1.574 g/ml)  $\text{PCl}_3$  erfolgt bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ . Es fällt farbloser Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wird nach 30 min aufgetaut und für eine Stunde gerührt. Der Niederschlag wird mittels einer Inertgasritze (Por. 4) abgetrennt und das Filtrat *in vacuo* getrocknet. Das Reaktionsprodukt wird als gelben Feststoff erhalten.

**M:** 487.05 g/mol

**Summenformel:**  $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{ClN}_2\text{PSi}$

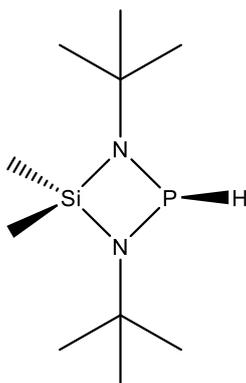
**Ausbeute:** nicht bestimmt.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, THF- $d_6$ , ppm):**  $\delta = 5.55$  (s, 2H; CH),  $\delta = -0.26$  (s, 6H;  $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 7.54$  (m, 20 H; CH).

**$^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz, THF- $d_6$ , ppm):**  $\delta = 210.8$  (s, 1P)

#### 4.5.2.18 Untersuchungen zu Hydrierungsreaktionen von I und 10

a) Umsetzungen von 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin mit ausgewählten Hydrierungsmitteln:



**Abbildung 86:** 1,3-Di-*tert*-butyl-4,4-dimethyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin (III).

1) In einem 100 ml Schlenkkolben werden 1.47 g (5.5 mmol, 266.82 g/mol) Chlorphosphan I in 40 ml THF gelöst. Bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  werden 0.21 g (1.25 mmol, 37.95 g/mol) Lithiumaluminiumhydrid hinzugegeben. Nach einer Reaktionszeit von sieben Tagen wird das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Pentan aufgeschlämmt. Die flüssige Phase wird einer Spritze aufgenommen und mittels Aufsatzfilter filtriert. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt. Es bleibt ein gelbes viskoses Öl zurück. Bei den Versuchen das Rohprodukt im statischen Vakuum bei Temperaturen bis zu  $150\text{ }^\circ\text{C}$  zu destillieren konnte kein Anstieg der

---

Temperatur am Destillationskopf und kein Übergang einer flüssigen Phase beobachtet werden. Stattdessen nimmt das Rohprodukt eine dunklere Farbe an.

**Ausbeute:** 69.8 % (3.5 mmol, 0.81 g)

2) In einem 100 ml Schlenkcolben werden 1.67 g (6.3 mmol, 266.82 g/mol) Chlorphosphan **I** in 30 ml THF gelöst. Bei -78 °C werden 1.8 g (6.3 mmol, 291.04 g/mol, 1.1 g/ml) Tributylzinnhydrid tropfenweise zur Lösung hingegeben. Es fällt farbloser Niederschlag aus. Nach 15 min wird das Kühlbad entfernt und die Suspension aufgetaut. Nach einer Reaktionszeit von fünf Stunden wird das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Die ölige Suspension wird mit *n*-Pentan aufgeschlämmt und anschließend filtriert. Das Filtrat wird *in vacuo* getrocknet und es bleibt ein gelbes viskoses Öl zurück.

**Ausbeute:** 71.2 % (5.2 mmol, 1.21 g)

3) In einem 50 ml Fingerkolben werden 2.0 g (7.5 mmol, 266.82 g/mol) Chlorphosphan **I** in 35 ml THF gelöst. Bei -50 °C werden 4.4 ml (7.5 mmol, 1.7 M in THF) Lithiumtriethylborhydrid hinzugegeben. Nach 20 min wird das Kühlbad entfernt und die klare Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur aufgetaut. Das Lösungsmittel wird nach 24 h *in vacuo* verdampft und durch Toluol ersetzt. Die Suspension wird mittels Filtrieraufsatz abfiltriert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels und leicht flüchtiger Substanzen *in vacuo* wird das PH-Phosphan als leicht gelbliches und viskoses Öl erhalten.

**Ausbeute:** 75.3 % (5.6 mmol, 1.31 g)

**M:** 232.38 g/mol

**Summenformel:** C<sub>10</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>PSi

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>, ppm): δ = 0.27 (s, 3 H; SiCH<sub>3</sub>), δ = 0.30 (s, 3 H; SiCH<sub>3</sub>), δ = 1.15 (s, 18 H; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), δ = 7.44 (d, 1 H, <sup>1</sup>J<sub>P,H</sub> = 115.1 Hz; **PH**).

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, THF-d<sub>8</sub>, ppm): δ = 0.32 (s, 3 H; SiCH<sub>3</sub>), δ = 0.38 (s, 3 H; SiCH<sub>3</sub>), δ = 1.19 (s, 18 H; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), δ = 7.26 (d, 1 H, <sup>1</sup>J<sub>P,H</sub> = 121.7 Hz; **PH**).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (150 MHz, THF-d<sub>8</sub>, ppm): δ = 4.6 (s, 2 C, CH<sub>3</sub>Si); 31.8 (d, 6 C, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.9 Hz; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); δ = 50.6 (d, 2 C, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.5 Hz; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (150 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>, ppm): δ = 4.2 (s, 1 C; SiCH<sub>3</sub>), δ = 6.3 (s, 1 C; SiCH<sub>3</sub>), δ = 31.6 (d, 6 C, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.9 Hz; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), δ = 50.0 (d, 2 C, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.5 Hz; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, ppm):  $\delta = 114.4$  (s, Toluol- $d_8$ ),  $\delta = 113.1$  (s, THF- $d_8$ ).

$^{31}\text{P}$ -NMR (202 MHz, ppm):  $\delta = 116.2$  (d,  $^1J_{\text{P,H}} = 115.0$  Hz Toluol- $d_8$ ),  $\delta = 113.7$  (d,  $^1J_{\text{P,H}} = 126.6$  Hz Toluol- $d_8$ ).

#### Elementaranalyse:

|           | Stickstoff % | Kohlenstoff % | Wasserstoff % |
|-----------|--------------|---------------|---------------|
| berechnet | 12.06        | 51.69         | 10.84         |
| gefunden  | 12.51        | 51.02         | 10.33         |

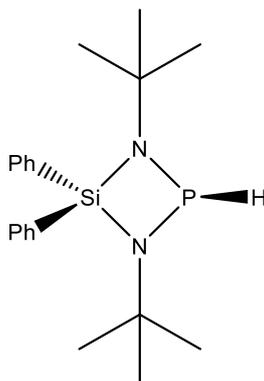
#### Massenspektrometrie (EI):

| Fragment  | Summenformel                                     | Masse (ber.) | m/z (exp.) | rel. Intensität |
|---|--|--------------|------------|-----------------|
| $[\text{M}]^+$                                    | $\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{PSi}$ | 232          | 232.2      | 10.3            |
| $[\text{M}-\text{H}]^+$                           | $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{PSi}$ | 231          | 231.1      | 100.0           |
| $[\text{Me}_2\text{SiN}_2(\text{tBu})\text{P}]^+$ | $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_2\text{PSi}$    | 174          | 174.1      | 80.1            |
| $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH})_2]^+$           | $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{Si}$        | 86           | 86.1       | 48.9            |
| $[\text{HN}^t\text{Bu}]^+$                        | $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{Ni}$               | 73           | 73.1       | 7.3             |
| $[\text{tBu}]^+$                                  | $\text{C}_5\text{H}_{11}$                        | 57           | 57.1       | 16.1            |

**IR-Spektroskopie** ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2963 (vs), 2923 (s), 2878 (m), 2055 (s), 2053 (m, sh), 1460 (m), 1428 (s), 1380 (m), 1361 (w), 1251 (s), 1234 (s), 1192 (s), 1073 (s), 1048 (s), 986 (sh), 955 (w), 912 (m), 870 (vs), 820 (s), 773 (s), 696 (s), 598 (m).

**Raman-Spektroskopie** ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2967 (s), 2919 (w), 2902 (vs), 2054 (s), 1462 (w), 1444 (w), 1312 (w), 1220 (w), 1167 (w), 1064 (w), 958 (w), 921 (vw), 908 (m), 806 (m), 557 (m).

b) Umsetzungen von 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin (**10**) mit ausgewählten Hydrierungsmitteln



**Abbildung 87:** 1,3-Di-*tert*-butyl-4,4-diphenyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin (**27**).

1) In einem 100 ml Schlenkkolben werden 0.63 g (1.6 mmol, 390.96 g/mol) Chlorphosphan **10** in 40 ml THF gelöst. 0.02 g (0.4 mmol, 37.95 g/mol) Lithiumaluminiumhydrid wird bei -78 °C langsam zur Lösung hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird nach 20 min aufgetaut. Nach einer Reaktionszeit von fünf Tagen bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Der Rückstand lässt sich in Diethylether aufnehmen. Der ausgefallene Niederschlag wird mittels Filtrieraufsatz entfernt. Das Reaktionsprodukt wird *in vacuo* getrocknet und als viskoses grünliches Öl erhalten, das nach einigen Tagen erstarrt.

**Ausbeute:** 64.8 % (1.04 mmol, 0.37 g)

2) In einem 100 ml Schlenkkolben werden 1.81 g (4.6 mmol, 390.97 g/mol) Chlorphosphan **10** in 30 ml THF gelöst. Bei -78 °C werden 1.4 g (4.6 mmol, 291.04 g/mol, 1.1 g/ml) Tributylzinnhydrid tropfenweise zur Lösung hingegeben. Es fällt farbloser Niederschlag aus. Nach 15 min wird das Kühlbad entfernt und die Suspension aufgetaut. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt. Die ölige Suspension wird mit *n*-Pentan aufgeschlämmt und anschließend filtriert. Das Filtrat wird *in vacuo* getrocknet und es bleibt ein gelbes viskoses Öl zurück.

**Ausbeute:** 66.2 % (3.1 mmol, 1.09 g)

3) In einem 100 ml Schlenkkolben werden 1.6 g (4.1 mmol, 390.97 g/mol) Chlorphosphan **10** in 40 ml THF gelöst. Bei -78 °C werden 2.4 ml (4.1 mmol, 1.7 M in THF) Lithiumtriethylborhydrid hinzugegeben. Nach 30 min wird das Kühlbad entfernt und die klare Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur aufgetaut. Das Lösungsmittel wird nach 24 h *in vacuo* verdampft und durch Toluol ersetzt. Die Suspension wird mittels Filtrieraufsatz abfiltriert. Nach Verdampfen des

Lösungsmittels und leicht flüchtiger Substanzen *in vacuo* wird das PH-Phosphan als leicht gelbliches und viskoses Öl erhalten, was nach einigen Stunden erstarrt.

**Ausbeute:** 75.9 % (3.3 mmol, 1.21 g)

**M:** 356.18 g/mol

**Summenformel:** C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>PSi

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>, ppm): δ = 1.11 (s, 18 H; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), δ = 7.21 – 7.27 (m, 6 H; *meta*-CH, *para*-CH), δ = 7.65 (d, 1 H, <sup>1</sup>J<sub>P,H</sub> = 117.6 Hz; PH), δ = 7.90 – 7.93 (m, 4 H; *ortho*-CH).

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, THF-d<sub>8</sub>, ppm) δ = 1.08 (s, 18 H; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), δ = 7.40 – 7.48 (m, 6 H; *meta*-CH, *para*-CH), δ = 7.43 (d, 1 H, <sup>1</sup>J<sub>P,H</sub> = 117.1 Hz; PH), δ = 7.84 – 7.87 (m, 4 H; *ortho*-CH).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (75 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>, ppm): δ = 31.5 (d, 6 C, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.5 Hz; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), δ = 50.4 (d, 2 C, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.9 Hz; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), δ = 128.0 – 137.0 (m, 12 C; *meta*-C, *para*-C, *ortho*-C, *ipso*-C).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (242 MHz, ppm): δ = 118.4 (s, Toluol-d<sub>8</sub>), δ = 117.3 (s, THF-d<sub>8</sub>).

**Elementaranalyse:**

|           | Stickstoff % | Kohlenstoff % | Wasserstoff % |
|-----------|--------------|---------------|---------------|
| berechnet | 7.86         | 67.38         | 8.20          |
| gefunden  | 7.49         | 66.91         | 8.32          |

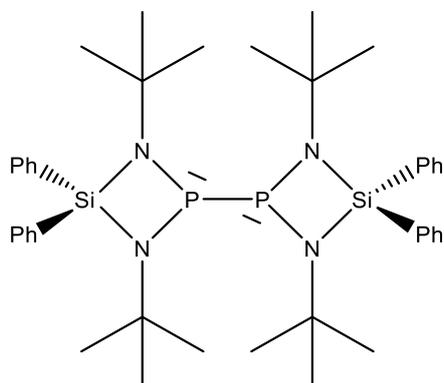
**Massenspektrometrie (EI):**

| Fragment   | Summenformel                                       | Masse (ber.) | m/z (exp.) | rel. Intensität |
|--|--|--------------|------------|-----------------|
| [M] <sup>+</sup>   | C <sub>20</sub> H <sub>29</sub> N <sub>2</sub> PSi | 356          | 356.2      | 21.1            |
| [M-H] <sup>+</sup>   | C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> PSi | 355          | 355.2      | 100.0           |
| [Ph <sub>2</sub> SiN <sub>2</sub> H <sub>2</sub> P] <sup>+</sup> | C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> PSi | 243          | 243.0      | 73.2            |
| [Ph <sub>2</sub> SiNH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                | C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> NSi                | 198          | 198.0      | 24.8            |
| [Ph <sub>2</sub> SiNH] <sup>+</sup>                              | C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NSi                | 197          | 197.0      | 43.2            |
| [ <sup>t</sup> Bu] <sup>+</sup>                                  | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                      | 57           | 517        | 10.2            |

**IR-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>): 3135 (vw), 3068 (w), 3049 (w), 2963 (vs), 2929 (s), 2901 (s), 2866 (m), 2336 (vw), 2058 (s), 1966 (vw), 1899 (vw), 1826 (vw), 1774 (vw), 1589 (w), 1428 (s), 1362 (s), 1216 (s), 1115 (s), 1058 (s), 1032 (s), 902 (m), 862 (s), 737 (s), 697 (s), 593 (m); 551 (m).

**Raman-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3051 (m), 2966 (w), 2923 (w), 2920 (w), 2063 (w), 1589 (w), 999 (m), 921 (vw), 811(w), 604 (w).

#### 4.5.2.19 Bestrahlungsreaktionen und thermische Belastung von 27



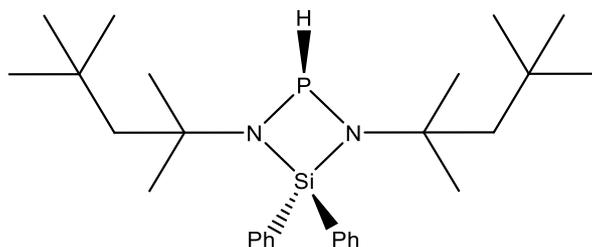
**Abbildung 88:** 1,3,1',3'-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4',4'-tetraphenyl-[2.2']-di-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidinyl.

1) In einem 30 ml Fingerkolben werden 1.0 g (2.8 mmol, 356.18 g/mol) 1,3-Di-*tert*-butyl-4,4-diphenyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin (**27**) in 20 ml THF gelöst. Im Kolben wird ein leichter Unterdruck erzeugt und verschlossen. Die Reflektorglühlampe (Osram, 150 W) wird in einem Abstand von 30 cm platziert. Auf der gegenüberliegenden Seite, hinter dem Reaktionsgefäß wird ein Spiegel aufgestellt. Das Reaktionsgemisch wärmt sich bis zu 44 °C auf. Die Reaktion wird nach ca. vier Wochen eingestellt.

2) In einem 10 ml Quartzfingerkolben werden 0.32 g (0.9 mmol, 356.18 g/mol) 1,3-Di-*tert*-butyl-4,4-diphenyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin (**27**) in 6 ml THF gelöst. Die Lösung wird mit einer Quecksilberdampfampe (Heraeus, 150 W, UV-Tauchstrahler TQ 150 – Quecksilber-Mitteldruckstrahler) für 17 h bestrahlt.

3) In einem 100 ml Schlenk Kolben werden 0.51 g (1.4 mmol, 356.18 g/mol) 1,3-Di-*tert*-butyl-4,4-diphenyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin (**27**) in 35 ml THF gelöst und für 4 Wochen bei ca. 45 °C gerührt. Das Reaktionsgefäß wird mehrlagig mit Aluminiumfolie bedeckt.

#### 4.5.2.20 Synthese von 1,3-Bis-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-4,4-diphenyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin (28)



**Abbildung 89:** 1,3-Bis-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-4,4-diphenyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin.

In einem 50 ml Schlenkkolben werden 3.8 g (7.6 mmol, 503.18 g/mol) 2-Chlor-1,3-bis-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-4,4-diphenyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin (**21**) in 20 ml THF gelöst. Bei 0 °C werden 4.5 ml (7.6 mmol, 1.7 M in THF) Lithiumtriethylborhydrid langsam zugetropft. Das Reaktionsgefäß wird anschließend auf Raumtemperatur aufgetaut und für drei Tage gerührt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* verdampft und durch 20 ml Toluol ersetzt, wodurch ein farbloser Niederschlag ausfällt. Nach Absetzen des Niederschlages wird die flüssige Phase mittels Spritzenfilter filtriert und das Filtrat wird *in vacuo* getrocknet. Das Rohprodukt wird als gelbes viskoses Öl erhalten.

**M:** 468.74 g/mol

**Summenformel:** C<sub>28</sub>H<sub>45</sub>N<sub>2</sub>PSi

**Ausbeute:** 83.1 % (6.4 mmol, 2.98 g)

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, THF-d<sub>8</sub>, ppm):** δ = 0.86 (s, 18 H; CH<sub>3</sub>), δ = 1.15 (s, 6 H; CH<sub>3</sub>), δ = 1.19 (s, 6 H; CH<sub>3</sub>), δ = 1.52 (s, 4 H; CH<sub>2</sub>), δ = 7.36 (d, 1 H; PH), δ = 7.40 - 7.45 (m, 6 H; CH), δ = 7.86 - 7.90 (m, 4 H; CH).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75.5 MHz, THF-d<sub>8</sub>, ppm):** δ = 30.7 (d, 2 C; CH<sub>3</sub>), δ = 31.0 (d, 2 C, CH<sub>3</sub>), δ = 31.9 (s, 2 C, C(CH<sub>3</sub>)), δ = 31.9 (s, 6 C; CH<sub>3</sub>), δ = 55.7 (d, 2 C; C(CH<sub>3</sub>)), δ = 57.5 (d, 2 C; CH<sub>2</sub>), δ = 128.5 - 137.1 (s, 10 C; Ar).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.5 MHz, THF-d<sub>8</sub>, ppm):** δ = 112.6 (s).

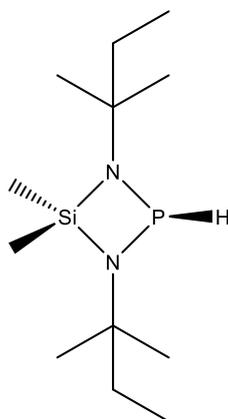
### Elementaranalyse:

|           | Stickstoff % | Kohlenstoff % | Wasserstoff % |
|-----------|--------------|---------------|---------------|
| berechnet | 5.98         | 71.75         | 9.68          |
| gefunden  | 5.68         | 71.14         | 9.83          |

**IR-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3069 (w); 3050 (w); 2953 (vs); 2903 (sh); 2871 (sh); 2063 (s); 1589 (w); 1472 (m); 1429 (s); 1383 (m); 1365 (s); 1240 (m); 1203 (sh); 1111 (s); 1044 (s); 864 (s); 737 (s); 698 (vs).

**Raman-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3051 (s); 2955 (sh); 2906 (s); 2784 (vw); 2711 (vw); 2076 (m); 1590 (m); 1000 (s); 917 (vw); 736 (m); 620 (w).

### 4.5.3 Synthese von 4,4-Dimethyl-1,3-di-*tert*-pentyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin (29)



**Abbildung 90:** 4,4-Dimethyl-1,3-di-*tert*-pentyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin.

In einem 100 ml Schlenkcolben werden zu 2.5 g (8.5 mmol, 294.88 g/mol) 2-Chlor-4,4-dimethyl-1,3-di-*tert*-pentyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidine in 40 ml THF 1.45 ml (1.3 mmol, 37.95 g/mol, 0.9 M in Diethylether) Lithiumaluminiumhydrid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel *in vacuo* verdampft und Rückstand mit 30 ml *n*-Pentan aufgeschlämmt. Die klare flüssige Phase wird mittels Spritze aufgenommen und *in vacuo* getrocknet. Die Zielverbindung wird als gelbes viskoses Öl erhalten.

**M:** 260.44 g/mol

**Summenformel:** C<sub>12</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>PSi

**Ausbeute:** 56.5 % (4.8 mmol, 1.3 g)

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, THF-d<sub>8</sub>, ppm): δ = 0.32 (s, 3H, H<sub>3</sub>CSi); 0.38 (s, 3H, H<sub>3</sub>CSi); 0.89 (*pseudo-t*, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 1.12 (d, 12H, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 7.3 Hz, (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>C); 1.43 (m, 4H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 7.24 (d, 1H, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 114.0 Hz, PH).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100 MHz, THF-d<sub>8</sub>, ppm): δ = 4.5 (s, 1C, CH<sub>3</sub>Si); 6.7 (s, 1C, CH<sub>3</sub>Si); 9.8 (d, 2C, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.5 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 29.1 (d, 2C, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.8 Hz, C(CH<sub>3</sub>)); 29.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.5 Hz, 2C, C(CH<sub>3</sub>)); 35.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.8 Hz, 2C, CH<sub>2</sub>); 53.3 (d, 2C, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.9 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, THF-d<sub>8</sub>, ppm): δ = 112.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 114.0 Hz)

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (162 MHz, THF-d<sub>8</sub>, ppm): δ = 112.1 (s)

#### Elementaranalyse:

|           | Stickstoff (%) | Kohlenstoff (%) | Wasserstoff (%) |
|-----------|----------------|-----------------|-----------------|
| berechnet | 10.76          | 55.34           | 11.22           |
| gefunden  | 10.62          | 54.08           | 10.76           |

**Raman-Spektroskopie** (ν, cm<sup>-1</sup>): 2966 (s); 2938 (vs); 2903 (vs); 2060 (vs); 1443 (w); 1219 (vw); 915 (m); 551 (m).

**Infrarotspektroskopie** (ν, cm<sup>-1</sup>): 2963 (vs); 2923 (s); 2878 (m); 2053 (s); 1460 (m); 1380 (m); 1361 (m); 1251 (s); 1234 (s); 1192 (s); 1073 (s); 1048 (s); 986 (sh); 955 (w); 912 (m); 870 (vs); 820 (s); 773 (s).

#### 4.5.3.1 Synthese von 1,3-Di-*tert*-pentyl-4,4-diphenyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin (30)

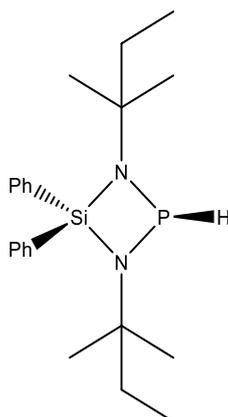


Abbildung 91: 1,3-Di-*tert*-pentyl-4,4-diphenyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin.

In einem 100 ml Schlenkcolben werden zu 2.1 g (5.5 mmol, 419.02 g/mol) 2-Chlor-1,3-di-*tert*-pentyl-4,4-diphenyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin (**11**) in 40 ml THF 1.6 ml (1.4 mmol, 37.95 g/mol, 0.9 M in Diethylether) Lithiumaluminiumhydrid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel *in vacuo* verdampft und Rückstand mit 35 ml *n*-Pentan aufgeschlämmt. Die klare flüssige Phase wird mittels Spritze aufgenommen und *in vacuo* getrocknet. Die Zielverbindung wird als gelbes viskoses Öl erhalten.

**M:** 384.58 g/mol

**Summenformel:** C<sub>22</sub>H<sub>33</sub>N<sub>2</sub>PSi

**Ausbeute:** nicht bestimmt

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, THF-d<sub>8</sub>, ppm): δ = 7.34 – 7.47 (m, 6H, *meta*-CH, *para*-CH); 7.78 - 7.90 (m, 4H, *ortho*-CH); 7.37 (d, 1H, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 118.2 Hz, PH); 0.72 (m, 6H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 0.97 (m, 12H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.35 (m, 4H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (122 MHz, THF-d<sub>8</sub>, ppm): δ = 116.7 (s)

#### Elementaranalyse:

|           | Stickstoff (%) | Kohlenstoff (%) | Wasserstoff (%) |
|-----------|----------------|-----------------|-----------------|
| berechnet | 7.28           | 68.71           | 8.65            |
| gefunden  | 7.08           | 67.10           | 8.37            |

#### 4.5.3.2 Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-2-brom-4,4-diphenyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin (31)

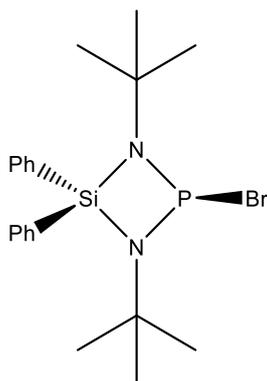


Abbildung 92: 1,3-Di-*tert*-butyl-2-brom-4,4-diphenyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin.

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 1.79 g (5.5 mmol, 326.56 g/mol) *N,N'*-Di-*tert*-butyl-*Si,Si*-diphenylsilandiamin in 30 ml *n*-Pentan gelöst. Zu der klaren Lösung werden 6.9 ml (11.0 mmol, 1.6 M, in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium bei -10 °C tropfenweise hinzugefügt. Nach 15 min wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur aufgewärmt und für 24 h gerührt. Anschließend werden bei -78 °C 1.5 g (5.5 mmol, 270.69 g/mol, 2.85 g/ml) Phosphortribromid langsam hinzugetropft. Die Reaktionslösung wird bei genannter Temperatur für eine Stunde gerührt und anschließend auf Raumtemperatur aufgewärmt. Es fällt ein leicht orangefarbener Niederschlag aus. Nach einer weiteren Reaktionszeit von einer Stunde wird die Suspension mittels Inertgasfilter (Por. 4) abfiltriert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum und Umkristallisation in *n*-Pentan wird die Zielverbindung als farbloser Feststoff erhalten.

**M:** 435.42 g/mol

**Summenformel:** C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>BrN<sub>2</sub>PSi

**Ausbeute:** 63.9 % (3.5 mmol, 1.53 g)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, THF-d<sub>8</sub>, ppm): δ = 1.19 (d, 18 H, <sup>4</sup>J<sub>P,H</sub> = 1.1 Hz; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), δ = 7.50 – 7.55 (m, 6 H; *meta*-CH, *para*-CH), δ = 8.02 (m, 4 H; *ortho*-CH).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (75 MHz, THF-d<sub>8</sub>, ppm): δ = 32.9 (d, 6 C, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.3 Hz; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), δ = 54.0 (d, 2 C, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.4 Hz; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), δ = 129.1 – 137.0 (12C, Aromat-C).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (121 MHz, THF-d<sub>8</sub>, ppm): δ = 233.4 (s).

**Elementaranalyse:**

|           | Stickstoff % | Kohlenstoff % | Wasserstoff % |
|-----------|--------------|---------------|---------------|
| berechnet | 6.43         | 55.17         | 6.48          |
| gefunden  | 6.27         | 54.47         | 6.34          |

**Massenspektrometrie (EI):**

| Fragment   | Summenformel   | Masse (ber.) | m/z (exp.) | rel. Intensität |
|--|--|--------------|------------|-----------------|
| [M] <sup>+</sup>   | C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> BrN <sub>2</sub> PSi | 434          | 434.1      | 9.2             |
| [M-Br] <sup>+</sup>  | C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> PSi   | 355          | 355.2      | 100             |
| [Ph <sub>2</sub> SiN <sub>2</sub> H <sub>2</sub> P] <sup>+</sup> | C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> PSi   | 243          | 243.0      | 64.7            |
| [Ph <sub>2</sub> SiNH] <sup>+</sup>                              | C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NSi                  | 197          | 197.0      | 38.6            |
| [ <sup>t</sup> Bu] <sup>+</sup>                                  | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                        | 57           | 57         | 15.9            |

**IR-Spektroskopie** ( $\nu$ , cm<sup>-1</sup>): 3069 (w), 3050 (w), 2968 (vs), 2927 (m), 2878 (m), 2866 (w), 1967 (vw), 1904 (vw), 1827 (vw), 1777 (vw), 1587 (w), 1485 (w), 1461 (w), 1428 (m), 1390 (m), 1364 (m), 1243 (w), 1207 (m), 1114 (vs), 1103 (m), 1057 (s), 996 (vw); 926 (w), 888 (vs), 823 (w), 781 (vw), 740 (s), 717 (m), 696 (s), 562 (w).

**Raman-Spektroskopie** ( $\nu$ , cm<sup>-1</sup>): 3049 (s); 2974 (m); 2923 (m); 2904(w); 2776 (vw); 2715 (vw); 1588 (s); 1459 (w); 1443 (w); 1223 (vw); 1190 (w); 1104 (w); 1001 (s); 914 (vw); 814 (w); 608 (m).

### 4.5.3.3 Synthese von 2-Brom-1,3-di-*tert*-pentyl-4,4-diphenyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin (32)

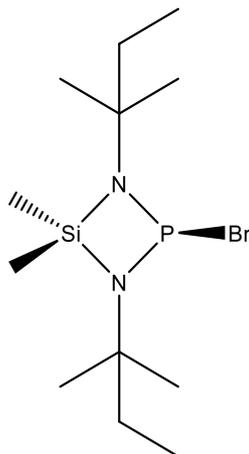


Abbildung 93: 2-Brom-1,3-di-*tert*-pentyl-4,4-dimethyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin.

In einem 100 ml Schlenkkolben werden zu 2.4 g (10.4 mmol, 230.47 g/mol) *Si,Si*-Dimethyl-*N,N'*-di-*tert*-pentyl-silandiamin in 40 ml *n*-Pentan bei -10 °C 8.3 ml (20.8 mmol, 2.5 M in *n*-Hexan) Butyllithium hinzugegropft. Das Kühlbad wird nach 15 min entfernt, die Reaktionslösung auf Raumtemperatur aufgewärmt und für 24 h gerührt. Zur leicht trüben Suspension werden 1.4 g (10.4 mmol, 137.33 g/mol, 1.57 g/ml) Phosphortrichlorid bei -78 °C langsam zugegeben. Es fällt ein blass orangefarbener Niederschlag aus. Nach 2 h wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur aufgewärmt und mittels Inertgasfilter (Por. 4) abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels *in vacuo* wird die Zielverbindung als oranges viskoses Öl erhalten.

**M:** 339.33 g/mol

**Summenformel:** C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>BrN<sub>2</sub>PSi

**Ausbeute:** 76.1 % (7.9 mmol, 2.7 g)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, THF-d<sub>8</sub>, ppm): δ = 0.30 (s, 6H; SiCH<sub>3</sub>), δ = 0.78 (t, 6H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,4 Hz, C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), δ = 1.19 (d, 12H; <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 1.4 Hz, C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), δ = 1.43 (q, 4H; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,4 Hz, C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (75 MHz, THF-d<sub>8</sub>, ppm): δ = 4.4 (s, 1C, SiCH<sub>3</sub>), δ = 4.4 (s, 1C, SiCH<sub>3</sub>), δ = 9.0 (d, 2C, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 2.5 Hz NC(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), δ = 28.3 (d, 2C, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 8.7 Hz, NC(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), δ = 37.2 (d, 2C, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 6.4 Hz; NC(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), δ = 55.6 (d, 2C, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 6.1 Hz; NC(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, THF- $d_8$ , ppm):  $\delta = 233.4$  (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, THF- $d_8$ , ppm):  $\delta = 232.8$  (s).

#### Elementaranalyse:

|           | Stickstoff % | Kohlenstoff % | Wasserstoff % |
|-----------|--------------|---------------|---------------|
| berechnet | 8.26         | 42.48         | 8.32          |
| gefunden  | 8.14         | 40.93         | 8.26          |

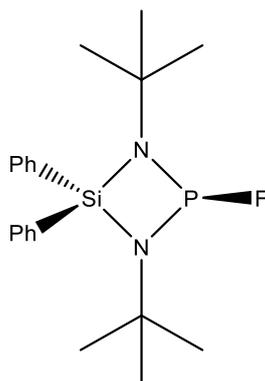
#### Massenspektrometrie (EI):

| Fragment                               | Summenformel                                       | Masse (ber.) | m/z (exp.) | rel. Intensität |
|--|--|--------------|------------|-----------------|
| $[\text{M}]^+$                         | $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{BrN}_2\text{PSi}$ | 339          | 338.1      | 10.1            |
| $[\text{M}-\text{Br}]^+$               | $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{PSi}$   | 259          | 259.2      | 100             |
| $[\text{Me}_2\text{SiNH}]^+$           | $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NSi}$             | 197          | 197.0      | 25.1            |
| $[\text{Me}_2\text{SiN}^i\text{Pe}]^+$ | $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{NSi}$                | 143          | 143.1      | 12.8            |
| $[\text{Me}_2\text{SiH}_2]^+$          | $\text{C}_2\text{H}_8\text{Si}$                    | 60           | 60.0       | 24.9            |
| $[\text{Pe}]^+$                        | $\text{C}_5\text{H}_{11}$                          | 71           | 71.1       | 9.6             |

**IR-Spektroskopie** ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2965 (vs), 2928 (m), 2879 (m), 2866 (w), 1962 (vw), 1385 (m), 1365 (m), 1253 (w), 1208 (w), 1182 (vs), 1121 (w), 1072 (s), 889 (m); 790 (m).

**Raman-Spektroskopie** ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2970 (m), 2937 (m), 2904(m), 2762 (vw), 2728 (vw), 1442 (w), 1224 (w), 1123 (w), 1016 (w), 992 (w), 1104 (w), 914 (vw), 812 (w), 800 (w), 607 (m).

#### 4.5.3.4 Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-2-fluor-4,4-diphenyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin (33)



**Abbildung 94:** 1,3-Di-*tert*-butyl-2-fluor-4,4-diphenyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin.

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 0.2 g (2.1 mmol, 93.15 g/mol) Tetramethylammoniumfluorid in 20 ml *n*-Pentan suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0.8 g (2.1 mmol, 326.56 g/mol) 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaphosphasiletidin in 40 ml *n*-Pentan gelöst bei 0 °C hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird zunächst bei Raumtemperatur über Nacht und dann für zwei Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach einer weiteren Reaktionszeit von 24 h werden 10 ml Diethylether hinzugegeben und wieder für zwei Stunden unter Rückfluss gerührt. Zur Suspension werden 10 ml THF zugefügt und über Nacht gerührt. Aus zeitlichen Gründen wird die Reaktion abgebrochen.

**M:** 374.52 g/mol

**Summenformel:** C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>FN<sub>2</sub>PSi

**Ausbeute:** nicht bestimmt

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, Tol-d<sub>8</sub>, ppm):  $\delta$  = 1.19 (d, 18 H, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),  $\delta$  = 7.20 – 7.24 (m, 6 H; *meta*-CH, *para*-CH),  $\delta$  = 7.88 – 8.03 (m, 4 H; *ortho*-CH).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (121 MHz, Tol-d<sub>8</sub>, ppm):  $\delta$  = 233.4 (d, <sup>4</sup>J<sub>PF</sub> = 1119.3 Hz).

#### 4.5.4 Versuchsvorschriften weiterer Diazasilaelementidinen mit SiN<sub>2</sub>E-Gerüst.

##### 4.5.4.1 Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazastibasiletidin (34)

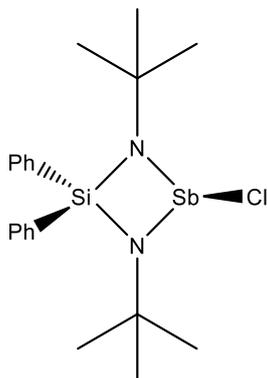


Abbildung 95: 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazastibasiletidin.

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 1.0 g (3.1 mmol, 326.55 g/mol) *N,N'*-Di-*tert*-butyl-*Si,Si*-diphenylsilandiamin in 35 ml *n*-Pentan gelöst. Bei -15 °C werden zur Lösung 2.5 ml (6.2 mmol, 2.5 M in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium hinzu getropft. Die Reaktionslösung wird nach 15 min auf Raumtemperatur aufgetaut und für 24 h gerührt. Zu der Suspension werden 0.70 g (3.1 mmol, 228.13 g/mol, in 15 ml Toluol gelöst) Antimontrichlorid bei -80 °C langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird für drei Stunden bei -25 °C gerührt und färbt sich dabei leicht gelblich. Beim Auftauen auf Raumtemperatur fällt grauer Niederschlag aus. Nach einer weiteren Reaktionszeit von einer Stunde bei Raumtemperatur wird die Suspension mittels Inertgasfilter (Por. 4) abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels *in vacuo* wird das Rohprodukt als gelblicher Feststoff erhalten. Der Feststoff wird im dynamischen Vakuum bei 65 °C sublimiert. Das Chlorstiban wird als farbloser Feststoff erhalten.

**M:** 481.75 g/mol

**Summenformel:** C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>ClN<sub>2</sub>SbSi

**Ausbeute:** 55.3 % (1.7 mmol, 0.84 g, nach der Sublimation)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 1.08 (s, 18 H; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), δ = 7.43 – 7.47 (m, 6 H; *meta*-CH, *para*-CH), δ = 7.89 – 7.91 m, 2 H; *ortho*-CH), δ = 8.09 – 8.11 (m, 2 H; *ortho*-CH).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 34.9 (s, 6 C; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), δ = 53.1 (s, 2 C; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), δ = 128.0 – 138.3 (m, 12 C; *meta*-C, *para*-C, *ortho*-C, *ipso*-C).

**Massenspektrometrie (EI):**

| Fragment                            | Summenformel  | Masse (ber.) | m/z (exp.) | rel. Intensität |
|-------------------------------------|---|--------------|------------|-----------------|
| [M] <sup>+</sup>                    | C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> ClN <sub>2</sub> SbSi | 480          | 481.7      | 1.2             |
| [MH <sub>2</sub> -Me] <sup>+</sup>  | C <sub>19</sub> H <sub>27</sub> ClN <sub>2</sub> SbSi | 467          | 467.1      | 100.0           |
| [M-Me] <sup>+</sup>                 | C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>2</sub> SbSi | 465          | 465.1      | 83.8            |
| [M-Cl] <sup>+</sup>                 | C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> SbSi   | 445          | 6.1        | 6.1             |
| [Ph <sub>2</sub> SiNH] <sup>+</sup> | C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NSi                   | 197          | 197.0      | 46.7            |
| [Ph <sub>2</sub> Si] <sup>+</sup>   | C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> Si                    | 182          | 182.1      | 18.6            |
| [Ph] <sup>+</sup>                   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                         | 77           | 77.1       | 5.4             |
| [ <sup>t</sup> Bu] <sup>+</sup>     | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                         | 57           | 517        | 10.2            |

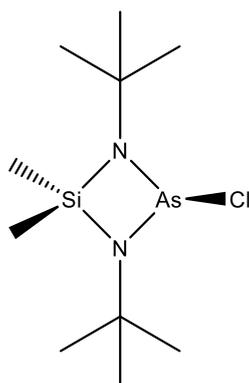
**Elementaranalyse:**

|           | Stickstoff % | Kohlenstoff % | Wasserstoff % |
|-----------|--------------|---------------|---------------|
| berechnet | 5.82         | 49.86         | 5.86          |
| gefunden  | 5.77         | 50.84         | 6.25          |

**IR-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>): 3389 (vw), 3135 (vw), 3068 (w), 3049 (w), 2967 (vs), 2923 (sh), 2862 (m), 2713 (w), 2336 (vw), 1980 (vw), 1902 (vw), 1829 (vw), 1769 (vw), 1663 (w), 1588 (w), 1484 (w), 1460 (m), 1427 (s), 1389 (m), 1379 (sh), 1361 (s), 1308 (w), 1266 (w), 1237 (m), 1200 (s), 1116 (sh), 1107 (s), 1042 (s), 1021 (s), 997 (sh), 920 (w), 825 (s), 784 (s), 734 (s), 712 (m), 696 (s), 575 (m), 501 (s), 468 (m), 379 (m).

**Raman-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>): 3174 (vw), 3133 (vw), 3051 (s), 2968 (m), 2898 (m), 2859 (w), 2772 (vw), 2710 (vw), 1589 (s), 1568 (w), 1462 (w), 1440 (w), 1237 (w), 1220 (w), 1188 (w), 1110 (m), 1031 (m), 1000 (s), 921 (vw), 911 (w), 832 (w), 811(w), 605 (w), 557 (s), 505 (vw), 406 (vw), 272(s), 207 (m), 170 (m).

#### 4.5.4.2 Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaarsasiletidin (VI)



**Abbildung 96:** 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaarsasiletidin.

In einem 100 ml Schlenk Kolben werden 2.41 g (11.9 mmol, 202,14 g/mol) *N,N*-Di-*tert*-butyl-*Si,Si*-dimethylsilandiamin und 2.4 g (23.8 mmol, 101.19 g/mol, 0.73 g/ml) Triethylamin in 35 ml *n*-Pentan gelöst. Die tropfenweise Zugabe von 2.16 g (11.9 mmol, 181.28 g/mol, 2.16 g/ml) Arsentrichlorid erfolgt bei -78 °C. Nach 20 min wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur aufgetaut. Farbloser Niederschlag fällt aus, der im Laufe der Reaktionszeit beige wird. Nach einer Reaktionszeit von drei Tagen wird die Suspension mittels Inertgasfilter (Por. 4) filtriert. Das farblose Filtrat wird *in vacuo* getrocknet. Das Rohprodukt wird als farbloser Feststoff erhalten. Die Verbindung wird im dynamischen Vakuum bei 50 °C sublimiert. Das Chlorarsan wird als farbloser Feststoff erhalten.

**M:** 311.77 g/mol

**Summenformel:** C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>AsClN<sub>2</sub>Si

**Ausbeute:** 68.9 % (8.2 mmol; 2.56 g, nach Sublimation)

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 0.44 (s, 6 H; SiCH<sub>3</sub>), δ = 1.27 (s, 18 H; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, ppm): δ = 0.22 (s, 3 H; SiCH<sub>3</sub>), δ = 0.41 (s, 3 H; SiCH<sub>3</sub>), δ = 1.16 (s, 18 H; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 6.3 (s, 2 C; SiCH<sub>3</sub>), δ = 33.1 (s, 6 C; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), δ = 52.9 (s, 2 C; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (125 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, ppm): δ = 6.3 (s, 2 C; SiCH<sub>3</sub>), δ = 32.9 (s, 6 C; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), δ = 52.8 (s, 2 C; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

### Elementaranalyse:

|           | Stickstoff % | Kohlenstoff % | Wasserstoff % |
|-----------|--------------|---------------|---------------|
| berechnet | 5.82         | 49.86         | 5.86          |
| gefunden  | 5.77         | 50.31         | 6.25          |

#### 4.5.4.3 Umsetzung von VI mit LiEt<sub>3</sub>BH (35)

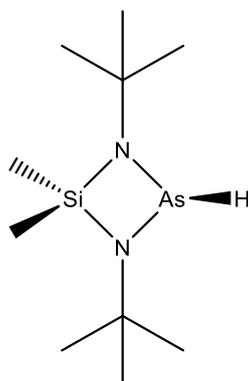


Abbildung 97: 1,3-Di-*tert*-butyl-4,4-dimethyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaarsasiletidin.

In einem 100 ml Schlenkcolben werden 1.04 g (3.4 mmol, 310.77 g/mol) 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaarsasiletidin (VI) in 30 ml *n*-Pentan gelöst. 2.0 ml (3.4 mmol, 1.7 M in THF) Lithiumtriethylborhydrid werden bei -78 °C zum Chlorarsan hinzugegossen. Die Lösung färbt sich nach vollständiger Zugabe des Hydrierungsmittels leicht rötlich. Nach 20 min wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach einer Reaktionszeit von drei Stunden fällt schwarzer Niederschlag aus und die überstehende Lösung ist gelblich gefärbt. Nach fünf Tagen Reaktionszeit wird das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und die ölige Suspension mit 35 ml Toluol aufgeschlämmt. Die Suspension wird mittels Inertgasfilter (Por. 4) abfiltriert und das Filtrat *in vacuo* getrocknet. Das Produkt wird als oranges Öl erhalten, was innerhalb von Tagen erstarrt.

**M:** 276.33 g/mol

**Summenformel:** C<sub>10</sub>H<sub>25</sub>AsN<sub>2</sub>Si

**Ausbeute:** 61.2 % (2.1 mmol, 0.58 g)

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, THF-d<sub>8</sub>, ppm): δ = 0.22 (s, 3 H; SiCH<sub>3</sub>), δ = 0.25 (s, 3 H; SiCH<sub>3</sub>), δ = 1.11 (s, 18 H; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), δ = 7.66 (s, 1 H; AsH).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Tol-d<sub>8</sub>, ppm): δ = 0.28 (s, 3 H; SiCH<sub>3</sub>), δ = 0.31 (s, 3 H; SiCH<sub>3</sub>), δ = 1.11 (s, 18 H; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), δ = 7.85 (s, 1 H; AsH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, THF- $d_8$ , ppm):  $\delta = 4.9$  (s, 1C; SiCH<sub>3</sub>),  $\delta = 7.9$  (s, 1C; SiCH<sub>3</sub>),  $\delta = 32.6$  (s, 6C; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),  $\delta = 51.2$  (s, 2 C; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, Tol- $d_8$ , ppm):  $\delta = 4.9$  (s, 1C; SiCH<sub>3</sub>),  $\delta = 7.8$  (s, 1C; SiCH<sub>3</sub>),  $\delta = 33.1$  (s, 6C; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),  $\delta = 52.9$  (s, 2 C; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

#### Elementaranalyse:

|           | Stickstoff % | Kohlenstoff % | Wasserstoff % |
|-----------|--------------|---------------|---------------|
| berechnet | 10.14        | 43.47         | 9.12          |
| gefunden  | 9.81         | 44.15         | 9.32          |

#### Massenspektrometrie (EI):

| Fragment   | Summenformel  | Masse (ber.) | m/z (exp.) | rel. Intensität |
|--|---|--------------|------------|-----------------|
| [M-H] <sup>+</sup>   | C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> AsN <sub>2</sub> Si | 275          | 275.1      | 100.0           |
| [Me <sub>2</sub> SiN <sub>2</sub> ( <sup>t</sup> Bu)As] <sup>+</sup> | C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> AsN <sub>2</sub> Si  | 218          | 218.0      | 74.1            |
| [Me <sub>2</sub> SiHNNH] <sup>+</sup>                                | C <sub>6</sub> H <sub>17</sub> NSi                  | 131          | 131.1      | 42.1            |
| [Me <sub>2</sub> Si(NH) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>                  | C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> Si     | 86           | 86.1       | 48.9            |
| [HN <sup>t</sup> Bu] <sup>+</sup>                                    | C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> Ni                   | 73           | 73.1       | 5.9             |
| [ <sup>t</sup> Bu] <sup>+</sup>                                      | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                       | 57           | 517        | 17.2            |

**Raman-Spektroskopie** ( $\tilde{\nu}$ , cm<sup>-1</sup>): 3387 (w), 3137 (vw), 3100 (vw), 3061 (s), 2959 (s), 2902 (vs), 2704 (m), 1464 (m), 1444 (sh), 1227 (m), 1215 (m), 1113 (w), 1089 (w), 1027 (w), 950 (m), 906 (m), 810 (w), 791(sh), 719 (vw), 674 (w), 658 (vw), 638 (m), 540 (s), 501 (w), 427 (vw), 372 (vw), 337 (m), 296 (m).

#### 4.5.4.4 Synthese von 1,3,1',3'-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4',4'-tetramethyl-[2.2']-di-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaarsasiletidinyl (VII)

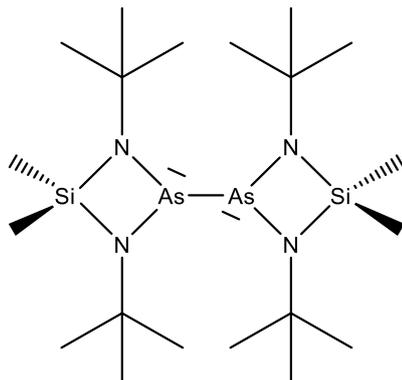


Abbildung 98: 1,3,1',3'-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4',4'-tetramethyl-[2.2']-di-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaarsasiletidinyl.

In einem 25 ml Fingerkolben werden 0.05 g (2.1 mmol, 24.31 g/mol) Magnesiumspäne und einem Tropfen Quecksilber bis zur Bildung eines Amalgamspiegels gerührt. Nach ca. einer Stunde werden 1.34 g (4.3 mmol, 310.77 g/mol, gelöst in 15 ml *n*-Pentan/THF, 1:1) 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaarsasiletidin (VI) zugegeben. Die Reaktionslösung färbt sich sofort leicht gelblich. Ein dunkler Niederschlag fällt innerhalb von wenigen Minuten aus. Das Lösungsmittel wird nach vier Tagen Reaktionszeit *in vacuo* verdampft und durch 20 ml Toluol ersetzt. Der dunkle Niederschlag wird mittels Inertgasfilter (Por. 4) abgetrennt. Das rötliche Filtrat wird anschließend *in vacuo* getrocknet. Die Zielverbindung wird als rötliches Öl erhalten, das nach einigen Tagen erstarrt.

**M:** 550.65 g/mol

**Summenformel:** C<sub>20</sub>H<sub>48</sub>As<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>

**Ausbeute:** 81.4 % (1.8 mmol; 1.0 g)

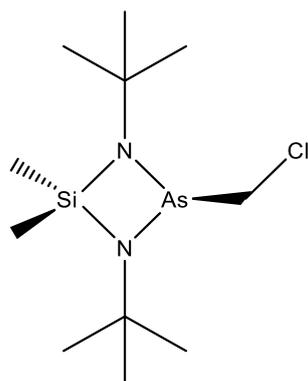
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, Tol-d<sub>8</sub>, ppm): δ = 0.23 (s, 6 H; SiCH<sub>3</sub>), δ = 0.38 (s, 6 H; SiCH<sub>3</sub>), δ = 1.15 (s, 36 H; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (126 MHz, Tol-d<sub>8</sub>, ppm): δ = 6.2 (s, 2 C; SiCH<sub>3</sub>), δ = 6.3 (s, 2 C; SiCH<sub>3</sub>), δ = 32.8 (s, 12 C; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), δ = 52.6 (s, 4 C; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

#### Elementaranalyse:

|           | Stickstoff % | Kohlenstoff % | Wasserstoff % |
|-----------|--------------|---------------|---------------|
| berechnet | 10.17        | 43.63         | 8.79          |
| gefunden  | 9.88         | 44.01         | 9.21          |

#### 4.5.4.5 Umsetzung von VII mit Dichlormethan (36)



**Abbildung 99:** 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlormethyl-4,4-dimethyl-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaarsasiletidin.

In einem 50 ml Schlenkkolben werden 0.74 g (1.3 mmol, 550.65 g/mol) 1,3,1',3'-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4',4'-tetramethyl-[2.2']-di-1,3,2 $\lambda^3$ ,4-diazaarsasiletidinyl (**VII**) in 20 ml *n*-Pentan gelöst. Es werden 0.1 g (1.3 mmol, 84.93 g/mol, 1.33 g/ml) Dichlormethan bei 0 °C hinzugegeben und nach 10 min auf Raumtemperatur aufgetaut. Die Reaktionslösung entfärbt sich vollständig nach einer Reaktionszeit von ca. 30 h. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und es bleibt ein viskoses und farbloses Öl übrig.

**M:** 324.08 g/mol

**Summenformel:** C<sub>11</sub>H<sub>26</sub>AsClN<sub>2</sub>Si

**Ausbeute:** nicht bestimmt

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, Tol-d<sub>8</sub>, ppm):  $\delta$  = 0.28 (s, 3 H; SiCH<sub>3</sub>),  $\delta$  = 0.32 (s, 3 H; SiCH<sub>3</sub>),  $\delta$  = 1.15 (s, 18 H; NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>),  $\delta$  = 3.38 (s, 2 H; AsCH<sub>2</sub>Cl).

#### 4.5.4.6 Umsetzung von I mit III

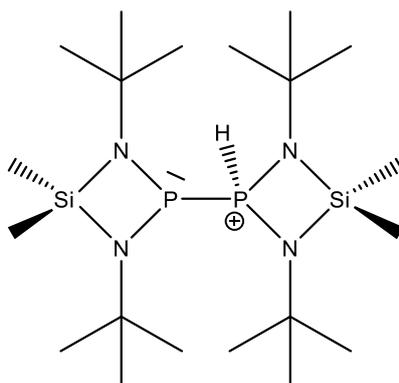


Abbildung 100: Strukturvorschlag für das Diphosphan-Kation.

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 1.03 g (4.4 mmol, 232.38 g/mol) 1,3-Di-*tert*-butyl-4,4-dimethyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin in 40 ml *n*-Pentan vorgelegt. Bei -40 °C werden 0.61 ml (4.4 mmol, 101.19 g/mol) Triethylamin hinzugegeben. 1.18 g (4.4 mmol, 266.82 g/mol) 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2λ<sup>3</sup>,4-diazaphosphasiletidin werden langsam zum Reaktionsgefäß getropft. Das Gemisch wird auf Raumtemperatur aufgetaut, für drei Tage gerührt und anschließend für 6 h bei 60 °C unter Rückfluss erhitzt.

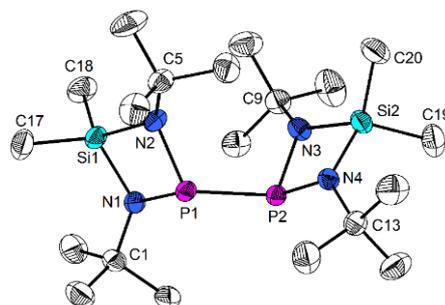
**M:** 463.76 g/mol

**Summenformel:** C<sub>20</sub>H<sub>49</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub><sup>+</sup>

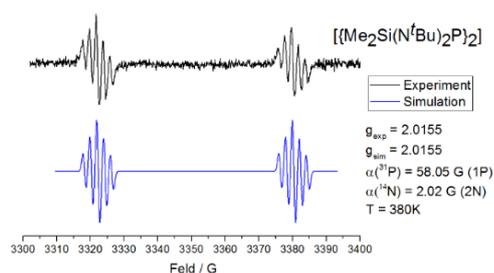
**Ausbeute:** nicht bestimmt

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation ist es gelungen die äußerst hydrolyse- und luftempfindlichen Tetrakis(amino)diphosphane **1-3**<sup>[67, 68]</sup> mittels optimierter Synthesemethoden in kürzerer Reaktionszeit und zufriedenstellender Reinheit synthetisch zugänglich zu machen. Die Festkörperstrukturen von den ersten literaturbekannten Diphosphanen mit einem SiN<sub>2</sub>P-

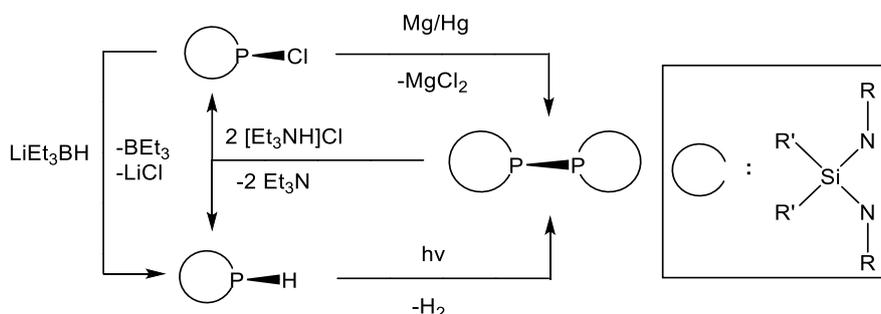


Grundgerüst **1** und **2** können aufgeklärt werden und liefern mit 2.3104(9) Å (**1**) bzw. 2.3226(16) Å (**2**) außerordentlich lange P–P-Bindungen (P–P-Standard Einfachbindung (2.19 Å)). ESR-Spektroskopische Untersuchungen dieser beiden Verbindungen ergeben,



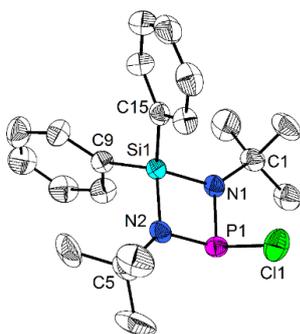
dass die damit in Gleichgewicht stehenden Phosphanylradikale mit Werten von 58.05 G (**1**) bzw. 59.00 G (**2**) für die Hyperfeinkopplung zum Phosphoratom  $a(^{31}\text{P})$  deutlich unter dem Bereich von acyclischen Phosphanylradikalen liegen ( $a(^{31}\text{P})$  63–108 G<sup>[112]</sup>). Werte von 2.02 G (**1**) bzw. 2.00 G (**2**) für

die Hyperfeinkopplung  $a(^{14}\text{N})$  deuten auf eine sehr schwache Delokalisierung des Elektronenspins im Heterocyclus hindeutet. Umsetzungen von **1** mit Bromcyclohexan, Tritylchlorid und Dibrompropan liefern jeweils ein Gemisch aus den entsprechenden Halogenphosphanen und Organylphosphanen **4-7**. Die Erkenntnis, dass mittels photochemischer Reaktion Wasserstoff aus dem P–H-Phosphan **27** erzeugt werden kann und dass **2** mit Triethylammoniumhydrochlorid zu **10** und **27** reagiert, lässt einen Entwurf eines Katalysecyclus zu:



Die Liste der Festkörperstrukturen von Diazaphosphasiletidinen kann mittels röntgenographischer Untersuchungen von **10** und **11** erweitert werden. Die P–Cl-Bindungslängen (2.2078(17) Å (**10**) bzw. 2.1965(7) Å (**11**)) der oben genannten Chlorphosphane sind länger als die P–Cl-Bindungslänge in  $\text{PCl}_3$  (2.034 Å<sup>[197]</sup>), entsprechen aber erwartungsgemäß den Werten der Literatur.<sup>[43, 47]</sup>

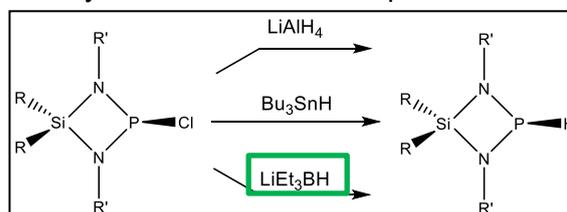
Computerchemische Untersuchungen ergeben, dass mittels der Methode  $\omega$ B97xD und dem Basissatz 6-311+G(2d,p) ermittelte Werte für die Bindungsverhältnisse von **1**, **2** und **10** hervorragend mit den entsprechenden Werten im Festkörper übereinstimmen.



Außerdem ist es in Zusammenarbeit gelungen <sup>[3, 6, 7]</sup> die neuen Aminosilane **12-15**, **18-20**, **23**, **25** und die neuen Diazaphosphasiletidine **21** und **22** synthetisch zugänglich zu machen. Chlorphosphane mit sterisch anspruchsvollen Substituenten an den Stickstoffatomen bilden den Grundstein für weitere Untersuchungen zur Reaktivität am Phosphorzentrum. Lassen sich somit beispielsweise Diphosphane mit sterisch anspruchsvollen Substituenten generieren, die aufgrund der

erhöhten Abschirmung am Phosphorkern stabilere Phosphanylradikale liefern?

Eine Versuchsreihe mit den Umsetzungen von Diazaphosphasiletidinen mit verschiedenen Hydrierungsmitteln wie Lithiumaluminium-, Tributylzinn- und Lithiumtriethylborhydrid zeigt, dass das letztere ein sehr geeignetes Reduktionsmittel zur Synthese von P-H-Phosphanen ist. So können die P-H-Phosphane **III**, **27** – **30** erfolgreich dargestellt werden. Eine Bestrahlungsreaktion von **27** führt unter Wasserstoffabspaltung zu einer vollständigen Umsetzung zu **2**.

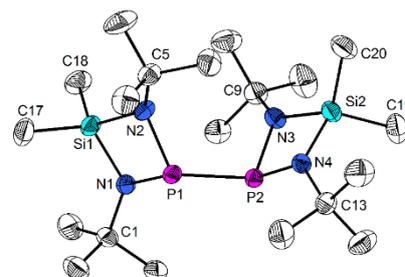


Ferner ist es gelungen die literaturunbekannten Bromphosphane<sup>[5]</sup> **31** und **32** darzustellen und mittels NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Schwingungsspektroskopie zu charakterisieren. Das Diazastibasiletidin **34** kann in hoher Reinheit mittels Ringschlussreaktion des entsprechenden Lithiumamids mit Antimonchlorid synthetisch zugänglich gemacht werden. Aufgrund der minderen Qualität der gezüchteten Kristalle steht die Bestimmung der Festkörperstruktur aus. Es sind aber gute Ansatzpunkte für weitere Versuche zur Einkristallzucht gegeben. Das As-H-Arsan **35** kann durch eine Hydrierungsreaktion des Chlorarsans **VI** mittels Lithiumtriethylborhydrid synthetisch zugänglich gemacht werden. Das Diarsan **VII** kann analog zu **1** ebenfalls durch eine Reduktion von **VI** mittels Magnesiumamalgam dargestellt werden und reagiert mit Dichlormethan zu **36** und **VI**.

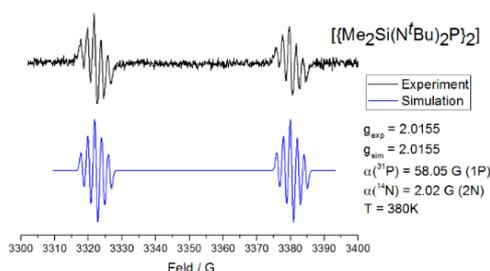


## 5.1 Summary and Outlook

Within this doctoral thesis the highly air and hydrolysis sensitive tetrakis(amino)diphosphines **1-3** has been successfully synthesized. By means of magnesium amalgam reduction, a new synthesis route is established giving the mentioned diphosphines in reduced reaction time and high purity. The crystal structures of the first reported diphosphines

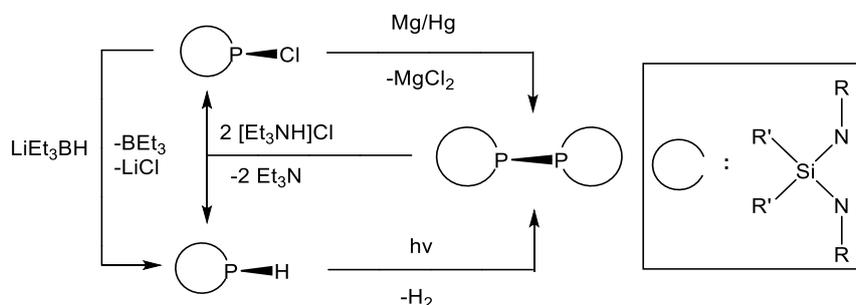


with a SiN<sub>2</sub>P four-membered ring as central building block **1** and **2** have been solved. The crystal structure determinations reveal remarkable P–P distances: 2.3104(9) Å (**1**) and 2.3226(16) Å (**2**), respectively (P–P standard single bond length 2.19 Å). EPR-investigations

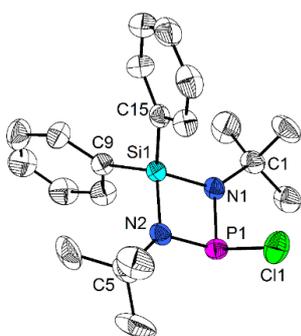


of the corresponding phosphanyl radicals enabled to determine the hyperfine couplings with the nuclear spins of the <sup>31</sup>P (*I* = 1/2) and two <sup>14</sup>N (*I* = 1). The hyperfine couplings to phosphorus *a*(<sup>31</sup>P) = 58.05 G (**1**) and 59.00 G (**2**), respectively, are lesser than reported hyperfine couplings *a*(<sup>31</sup>P) of acyclic phosphanyl radicals (*a*(<sup>31</sup>P) 63-108 G<sup>[112]</sup>).

The hyperfine couplings to nitrogen *a*(<sup>14</sup>N) 2.02 G (**1**) and 2.00 G (**2**), respectively, give evidence that the spin density is not mainly phosphorus-based as in other phosphanyl radicals and is rather delocalized over the heterocycle. The chemical reactions of **1** with bromocyclohexane, tritylchloride and dibromopropane yield mixtures of the corresponding *P*-halides and organylphosphines **4-7**. Photochemical reactions of **27** give hydrogen gas and **2**. By means of triethylamine hydrochloride the compounds **10** and **27** can be obtained from **2** in close to quantitative yields. The combination of the dehydrocoupling reaction and the reaction with triethylamine hydrochloride allows to construct a reactioncycle for a photocatalytic generation of hydrogen gas from the mentioned hydrochloride:



Structural analyses of diazaphosphasiletidines **10** and **11** show that the P–Cl-bond lengths (2.2078(17) Å (**10**) and 2.1965(7) Å (**11**) are remarkably elongated compared to the P–Cl distance in PCl<sub>3</sub> (2.034 Å<sup>[197]</sup>). However, thus correspond to the distances in related *P*-chloro-substituted diazaphosphasiletidines.<sup>[43, 47]</sup>

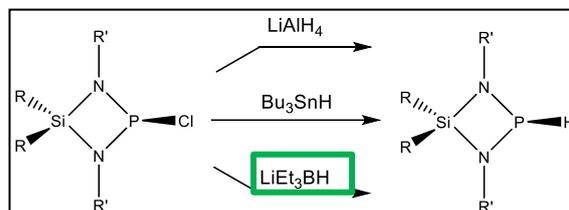


Furthermore, ab initio quantum chemical calculations at the ( $\omega$ B97xD/ 6-311+G(2d,p) level of theory are carried out and the obtained results for **1**<sub>calc</sub>, **2**<sub>calc</sub> and **10**<sub>calc</sub> give very good agreement to the experimental structural parameters of **1**, **2** and **10**. Moreover, aminosilanes **12** -**15**, **18-20**, **23**, **25** and diazaphosphasiletidines **21** and **22** have been synthesized in collaboration<sup>[3, 6, 7]</sup>. *P*-chlorosubstituted diazaphosphasiletidines with sterically demanding *N*-substituted moieties form the

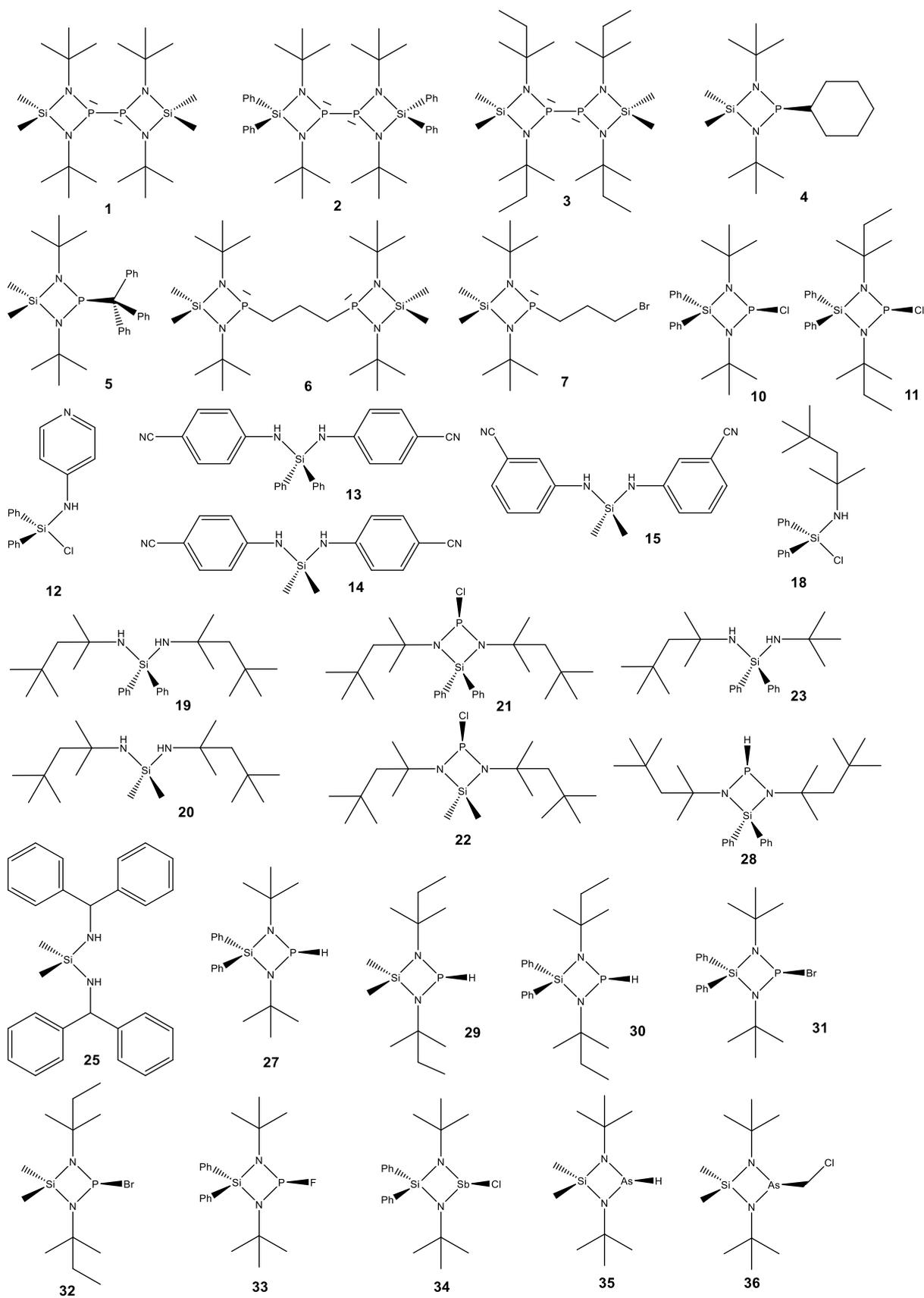
cornerstone for additional investigations on reactivity of the phosphorus atom. For example, is it possible to generate diphosphanes with sterically demanding substituents that produce more stable phosphanyl radicals due to increased shielding on the phosphorus core?

The trial series of diazaphosphasiletidines reacting with different kinds of reducing agents such as lithium aluminium hydride, tributyltin hydride and lithium triethylborohydride show that the latter agent is the most suited for hydrogenation.

The compounds **III**, **27** – **30** are obtained by using the mentioned reducing agents. By means of photolysis a new synthetic route is established to obtain **2** via dehydrocoupling of **27**.



Furthermore, the new bromophosphanes<sup>[5]</sup> **31** and **32** have been synthesized and characterized by NMR, vibrational spectroscopy and elemental analysis. The diazastibasiletidine **34** can be made synthetically accessible in high purity by means of a ring closure reaction of the corresponding lithium amide with antimony chloride. Due to the inferior quality of the crystals, the crystal structure of the mentioned compound could not yet be determined. However results give a good starting point for further experiments on single crystal growth. The As-H-substituted diazastibasiletidine **35** can be obtained by a hydrogenation reaction of the corresponding As-Cl-substituted diazarsasiletidine **VI** with lithium triethylborohydride. The tetrakis(amino)diarsane **VII** can also be synthesized analogously to **1** by a reduction of **VI** by means of magnesium amalgam and reacts with dichloromethane to form **36** and **VI**.



---

## 6. Literaturverzeichnis

- [1] D. Mo, M. Serio, W. Frank, *Z. Kristallogr. NCS* **2018**, 233, 139.
- [2] D. Mo, W. Frank, *Acta Cryst.* **2019**, E75, 405.
- [3] A. Sakse, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2015**.
- [4] J. Heimert, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2016**.
- [5] M. Brückner, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2017**.
- [6] A. Frommelius, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2017**.
- [7] N. Bettermann, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2018**.
- [8] E. Larsson, B. Smith, L. G. Sillén, *Acta Chem. Scand.* **1949**, 3, 487.
- [9] H. H. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 5802.
- [10] R. A. Benkeser, R. E. Robinson, H. Landesman, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 5699.
- [11] W. Fink, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 1071.
- [12] W. Fink, *Helvet. Chim. Acta* **1964**, 47, 498.
- [13] U. Wannagat, S. Klemke, *Monatsh. Chem.* **1979**, 110, 1089.
- [14] M. Veith, B. Bertsch, *Z. anorg. allg. Chem.* **1988**, 557, 7.
- [15] S. D. Cosham, A. L. Johnson, G. K.-Köhn, K. C. Molloy, *J. Organomet. Chem.* **2014**, 772-773, 27.
- [16] R. Murugavel, N. Palanisami, R. J. Butcher, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 675, 64.
- [17] B. Eichhorn, H. Nöth, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2000**, 55b, 352.
- [18] M. Yao, Y. Ding, X. Ma, Z. Deng, M. Zhong, Z. Yang, *Inorg. Chim. Acta* **2017**, 455, 271.
- [19] E. Duguet, M. Schappacher, A. Soum, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 458, 9.
- [20] O. J. Scherer, M. Püttmann, C. Krüger, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2076.
- [21] V. Breuers, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2014**.
- [22] H. Gün, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2017**.
- [23] U. Klingebiel, A. Meller, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 2430.
- [24] M. Veith, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, 14, 263.
- [25] M. Veith, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 287.
- [26] M. Veith, M. Grosser, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1982**, 37b, 1375.
- [27] M. Veith, M. Grosser, V. Huch, *Z. anorg. allg. Chem.* **1984**, 513, 89.
- [28] M. Veith, W. Frank, F. Töllner, H. Lange, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 326, 315.
- [29] M. Veith, A. Spaniol, J. Pöhlmann, F. Gross, V. Huch, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2625.

- 
- [30] W. Frank, *Dissertation*, Technische Universität Carolin-Wilhelmina, Braunschweig, **1985**.
- [31] M. Veith, H. Lange, A. Belo, O. Recktenwald, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 1600.
- [32] W. Storch, W. Jackstiess, H. Nöth, G. Winter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1977**, 16, 478.
- [33] W. Frank, V. Petry, E. Gerwalin, G. J. Reiß, *Angewandte Chemie* **1996**, 108, 1616.
- [34] W. Frank, V. Petry, E. Gerwalin, G. J. Reiss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 1512.
- [35] O. J. Scherer, N. T. Kulbach, W. Glässel, *Z. Naturforsch.* **1978**, 33b, 652.
- [36] C. Bessenbacher, W. Kaim, *J. Chem. Soc.* **1989**, 469.
- [37] H. Bürger, D. Beiersdorf, *Z. anorg. allg. Chem.* **1979**, 459, 111.
- [38] D. J. Brauer, H. Bürger, E. Essig, W. Geschwandtner, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 190, 343.
- [39] D. J. Brauer, H. Bürger, G. R. Liewald, J. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 310, 317.
- [40] F. Preuss, M. Scherer, C. Klingkirm, G. Hornung, M. Vogel, W. Frank, G. Reiß, *Z. Naturforsch.* **1999**, 54b, 1396.
- [41] V. Passarelli, F. Benetollo, P. Zanella, G. Carta, G. Rosetto, *Dalton Transactions* **2003**, 1411.
- [42] M. Veith, B. Bertsch, V. Huch, *Z. anorg. allg. Chem.* **1988**, 559, 73.
- [43] H. Gün, C. Mettlach, W. Frank, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2017**, 72, 873.
- [44] N. Meyer, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2011**.
- [45] L. Belter, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2016**.
- [46] B. Bertsch, *Dissertation*, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **1986**.
- [47] V. Breuers, W. Frank, *Z. Kristallogr.* **2016**, 231, 529.
- [48] U. Wannagat, S. Klemke, *Monatsh. Chem.* **1979**, 110, 1077.
- [49] U. Klingebiel, P. Werner, A. Meller, *Monatsh. Chem.* **1976**, 107, 939.
- [50] E. Niecke, W. Bitter, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 415.
- [51] V. Breuers, C. W. Lehmann, W. Frank, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 4596.
- [52] R. Rodriguez, D. Gau, Y. Contie, T. Kato, N. S.-Merceron, A. Bacelredo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 11492.
- [53] A. Bacelredo, T. Kato, R. Rodriguez, N. Nakata, S. Marrot, L. S.-Jalms, *WO2015/004397A1* **2015**.
- [54] R. Rodriguez, D. Gau, Y. Contie, T. Kato, N. S.-Merceron, A. Bacelredo, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 11694.
- [55] I. Schranz, L. P. Grocholl, L. Stahl, R. J. Staples, A. Johnson, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3037.
- [56] I. Schranz, G. R. Lief, C. J. Carrow, D. C. Haagenson, L. Grocholl, L. Stahl, R. J. Staples, R. Boomishankar, A. Steiner, *Dalton Trans.* **2005**, 3307.

- 
- [57] A. Bacelredo, T. Kato, R. Rodriguez, N. Nakata, S. Marrot, L. S.-Jalms, *US2016145283(A1)* **2016**.
- [58] B. Wrackmeyer, C. Köhler, W. Milius, M. Herberhold, *Z. anorg. allg. Chem.* **1995**, 621, 1625.
- [59] L. E. Anagho, J. F. Bickley, A. Steiner, L. Stahl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3271.
- [60] J. K. West, L. Stahl, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 12728.
- [61] J. Neemann, U. Klingebiel, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 527.
- [62] D. Mo, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2012**.
- [63] D. Privou, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2012**.
- [64] L. Belter, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2010**.
- [65] N. Schulz, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2011**.
- [66] G. Sommer, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2011**.
- [67] V. Petry, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, **1996**.
- [68] D. Mo, *Masterarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2014**.
- [69] C. Casel, *Dissertation*, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2004**.
- [70] L. Gattermann, W. Haussknecht, *Chem. Ber.* **1890**, 23, 1174.
- [71] C. Dörken, *Chem. Ber.* **1888**, 21, 1505.
- [72] A. Hinke, W. Kuchen, J. Kutter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, 20, 1060.
- [73] A. Hinke, W. Kuchen, J. Kutter, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 1112.
- [74] W. Kuchen, H. Buchwald, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 2871.
- [75] A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 2226.
- [76] K. Issleib, K. Krech, *Chem. Ber.* **1965**, 98, 1093.
- [77] F. W. Bennet, H. J. Emeleus, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1953**, 0, 1565.
- [78] W. Grünwald, *Dissertation*, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Aachen, **1964**.
- [79] K. Issleib, W. Seidel, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 2681.
- [80] D. L. Dodds, M. F. Haddow, A. G. Orpen, P. G. Pringle, *Organomet.* **2006**, 25, 5937.
- [81] M. Drieß, G. Haiber, *Z. anorg. allg. Chem.* **1993**, 619, 215.
- [82] L. Centofanti, R. W. Rudolph, *Inorg. Synth.* **1969**, 12, 182.
- [83] A. Gautier, *C. R. Acad. Sci.* **1941**, 78, 102.
- [84] A. Besson, L. Fournier, *C. R. Acad. Sci.* **1910**, 150.
- [85] V. Gutmann, *Monatsh. Chem.* **1954**, 86, 98.
- [86] J. E. E. Germann, R. N. Traxler, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, 49, 307.
- [87] T. Moeller, J. E. Huheey, *Inorg. Chem.* **1962**, 27, 315.
- [88] R. I. Pyrkun, Y. A. Levin, E. I. Gol'dfarb, *Zh. Obshch. Khim* **1973**, 43, 1705.
- [89] B. W. Tattershall, N. L. Rendall, *Polyhedron* **1994**, 13, 1517.

- 
- [90] A. Wolff, J. Pallmann, E. Brunner, T. Doert, M. Ruck, *Z. anorg. allg. Chem.* **2017**, *643*, 20.
- [91] R. B. King, N. D. Sadanani, P. M. Sundaram, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 477.
- [92] R. B. King, N. D. Sadanani, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1719.
- [93] H. R. G. Bender, E. Niecke, M. Nieger, H. Westermann, *Z. anorg. allg. Chem.* **1994**, *620*, 1194.
- [94] D. Gudat, A. Haghverdi, M. Nieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3084.
- [95] S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4905.
- [96] O. Puntigam, D. Förster, N. A. Giffin, S. Burck, J. Bender, F. Ehret, A. D. Hendsbee, M. Nieger, J. D. Masuda, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2041.
- [97] O. Puntigam, L. Könczöl, L. Nyulaszi, D. Gudat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11567.
- [98] O. Puntigam, L. Könczöl, L. Nyulaszi, D. Gudat, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 11730.
- [99] D. Gudat, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1307.
- [100] T. Hoffmann, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2000**.
- [101] O. Puntigam, I. Hajdok, M. Nieger, M. Niemeyer, S. Strobel, D. Gudat, *Z. anorg. allg. Chem.* **2011**, *637*, 988.
- [102] A. I. Arkhynchuk, A. Orthaber, S. Ott, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 1760.
- [103] H. Nöth, H.-J. Vetter, *Chem. Ber.* **1961**, *41*, 1505.
- [104] M. Blum, O. Puntigam, S. Plebst, F. Ehret, J. Bender, M. Nieger, D. Gudat, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1987.
- [105] N. Szykiewicz, L. Ponikiewski, R. Grubba, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 16885.
- [106] N. A. Giffin, A. D. Hendsbee, J. D. Masuda, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 12636.
- [107] L. Liu, D. A. Ruiz, D. Munz, G. Bertrand, *Chem* **2016**, *1*, 147.
- [108] S. L. Hinchley, C. A. Morrison, D. W. H. Rankin, C. L. B. Macdonald, R. J. Wiacek, A. H. Cowley, M. F. Lappert, G. Gundersen, J. A. C. Clyburne, P. P. Power, *Chem. Comm.* **2000**, 2045.
- [109] S. L. Hinchley, C. A. Morrison, D. W. H. Rankin, C. L. B. Macdonald, R. J. Wiacek, A. Voigt, A. H. Cowley, M. F. Lappert, G. Gundersen, J. A. C. Clyburne, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9045.
- [110] S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4801.
- [111] J.-P. Bezombes, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. E. Nycz, *Dalton Trans.* **2004**, 499.
- [112] P. P. Power, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 789.
- [113] M. J. S. Gynane, A. Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power, H. Goldwhite, *Dalton Trans.* **1980**, 2428.

- 
- [114] J. M. Rawson, A. Alberola, A. Whalley, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2560.
- [115] R. Edge, R. J. Less, E. J. L. McInnes, K. Müther, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Comm.* **2009**, 1691-1693.
- [116] D. Förster, H. Dilger, F. Ehret, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3989.
- [117] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 12402.
- [118] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3913.
- [119] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr.* **1991**, *B47*, 192.
- [120] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr.* **1985**, *B41*, 244.
- [121] G. Gangadhararao, K. C. K. Swamy, *J. Chem. Sci.* **2015**, *127*, 197.
- [122] L. Stahl, *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, *210*, 203.
- [123] G. Bulloch, R. Keat, D. G. Thompson, *J. Chem. Sci., Dalton Trans.* **1977**, 99.
- [124] A. Hinz, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 14659.
- [125] S. V. Maslennikov, I. V. Spirina, A. V. Piskunov, S. N. Maslennikova, *Russ. J. Gen. Chem.* **2001**, *71*, 1837.
- [126] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 102nd*, Walter de Gruyter & Co, Berlin, **2007**, 919.
- [127] H. Schmidbauer, *Chem. Ber.* **1997**, *97*, 270.
- [128] H. W. Roesky, H. Hofmann, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1984**, *39b*, 1315.
- [129] N. Kuhn, K. Jendral, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1991**, *46*, 280.
- [130] P. J. Larkin, *IR and Raman Spectroscopy: principles and spectral interpretation*, Elsevier, **2011**.
- [131] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Vol. 4*, Wiley, New Jersey, **1986**.
- [132] M. Gediga, S. Burck, J. Bender, D. Förster, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 1818.
- [133] M. Blum, *Poster Presentation: A new insight into the homolytical bond dissociation of Tetraaminodiphosphines - IRIS 2014, P091*.
- [134] S. Ito, M. Kikuchi, M. Yoshifuji, A. J. Arduengo, T. A. Konovalova, L. D. Kispert, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4447.
- [135] N. A. Giffin, A. D. Hendsbee, T. L. Roemmele, M. D. Lumsden, C. C. Pye, J. D. Masuda, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11837.
- [136] F. Bär, A. Berndt, K. Dimroth, *Chem. unserer Zeit* **1975**, *9*, 18.
- [137] F. Bär, A. Berndt, K. Dimroth, *Chem. unserer Zeit* **1975**, *9*, 43.
- [138] P. Agarwal, N. A. Piro, K. Meyer, P. Müller, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3171.

- 
- [139] P. Agarwal, N. A. Piro, K. Meyer, P. Müller, C. C. Cummins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3111.
- [140] B. Cetinkaya, A. Hudson, M. F. Lappert, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 609.
- [141] S. K. Wong, J. K. S. Wan, *Spectrosc. Lett.* **1970**, *3*, 135.
- [142] U. Schmidt, K. Kabitzke, K. Markau, A. Müller, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1497.
- [143] P. J. W. Elder, T. L. Roemmele, M. Taghavikish, T. A. Engesser, H. Scherer, I. Krossing, R. T. Boere, T. Chivers, *Heteroat. Chem.* **2014**, *25*, 501.
- [144] O. Back, B. Donnadiou, M. v. Hopffgarten, K. S, R. Tonner, G. Frenking, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 858.
- [145] S. Ishida, F. Hirakawa, T. Iwamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12968.
- [146] A. Brückner, A. Hinz, J. B. Priebe, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7534.
- [147] A. Brückner, A. Hinz, J. B. Priebe, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7426.
- [148] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 102nd*, Walter de Gruyter & Co, Berlin, **2007**, 746.
- [149] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 102nd*, Walter de Gruyter & Co, Berlin, **2007**, 2002-2006.
- [150] R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **1957**, *11*, 339.
- [151] R. J. Gillespie, I. Hargittai, *The VSEPR Model of Molecular Geometry, 8th*, Allyn & Bacon, Boston, **1991**.
- [152] S. A. A. Shah, H. W. Roesky, P. Lubini, H.-G. Schmidt, *Acta Crystallogr.* **1996**, *C52*, 2810.
- [153] J. Schneider, E. Popowski, K. Junge, H. Reinke, *Z. anorg. allg. Chem.* **2001**, *627*, 2680.
- [154] N. Kocher, C. Selinka, D. Leusser, D. Kost, I. Kalikhman, D. Stalke, *Z. anorg. allg. Chem.* **2004**, *630*, 1777.
- [155] A. Szöllösy, L. Parkanyi, L. Bihatsi, P. Hencsei, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *251*, 159.
- [156] W. Clegg, M. Haase, G. M. Sheldrick, N. Vater, *Acta Crystallogr.* **1984**, *C40*, 871.
- [157] W. Clegg, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick, N. Vater, *Z. anorg. allg. Chem.* **1984**, *482*, 88.
- [158] L. Bihatsi, P. Hencsei, L. Parkanyi, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *251*, 159.
- [159] L. Parkanyi, G. Argay, P. Hencsei, J. Nagy, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *116*, 299.
- [160] A. Schulz, A. Villinger, A. Westenkirchner, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11457.
- [161] M. Chakravarty, R. R. Suresh, K. C. Swamy, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9819.
- [162] K. W. Muir, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 2395.

- 
- [163] D. C. Haagenson, G. R. Lief, L. Stahl, R. J. Staples, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 2748.
- [164] J. E. Richman, R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3378.
- [165] D. Troy, J. P. Legros, G. P. McQuillan, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 58, 217.
- [166] W. D. Sheldrick, H. W. Roesky, D. Amirzadeh-Asl, *Phosphorus and Sulfur*. **1983**, 14, 161.
- [167] H. Schumann, R. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 88, C13.
- [168] R. Grubba, L. Ponikiewski, J. Chojnacki, J. Pikies, *Acta Cryst.* **2009**, E65, o2214.
- [169] J.-P. Bezombes, K. B. Borisenko, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. E. Nycz, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *Dalton Trans.* **2004**, 1980.
- [170] S. Konietzny, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2003**.
- [171] W. Frank, B. Gelhausen, G. J. Reiß, R. Salzer, *Z. Naturforsch.* **1998**, 53b, 1149.
- [172] R. A. Gaussian 98, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, S. D. J. C. Burant, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomais, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, G. A. P. J. Ochterski, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, K. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, A. L. G. Liu, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, W. C. B. Johnson, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- [173] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [174] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- [175] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650.
- [176] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 5639.
- [177] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 3265.
- [178] D. R. Hartree, W. Hartree, *Proc. Roy. Soc.* **1935**, A150, 9.
- [179] V. Fock, *Z. Physik* **1930**, 61, 126.
- [180] J.-D. Chai, M. H.-Gordon, *PCCP* **2008**, 10, 6615.
- [181] G. W. T. M. J. Frisch, 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, 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, Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [182] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *A140*, 1133.
- [183] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Aufl., Thieme, Stuttgart, New York, **2005**.
- [184] O. J. Scherer, G. Schnabl, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 2996.
- [185] R. Jefferson, J. F. Nixon, T. M. Painter, R. Keat, L. Stobbs, *Dalton Trans* **1973**, *13*, 1414.
- [186] M. Gomberg, *Chem. Ber.* **1900**, *33*, 3150.
- [187] M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1900**, 757.
- [188] H. Lankamp, W. T. Nauta, C. McLean, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *2*, 249.
- [189] E. Breitmaier, *Vom NMR-Spektrum zur Strukturformel organischer Verbindungen*, 3. Aufl., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2005**, 11.
- [190] A. Mearcker, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1002.
- [191] V. D. Romanenko, *J. Gen. Chem. USSR* **1985**, *55*, 48.
- [192] V. D. Romanenko, V. F. Shul'gin, V. V. Scopenko, L. N. Markovski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 808.
- [193] D. J. Brauer, H. Bürger, G. R. Liewald, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, 119.
- [194] J. B. Lambert, S. Gronert, H. F. Shurvell, D. A. Lightner, *Spektroskopie*, 2. Aufl., Pearson, München, **2012**.
- [195] L. W. Breed, R. L. Elliott, J. C. Wiley, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *31*, 179.
- [196] E. Mecke, W. Frank, *Acta Cryst.* **2019**, *E75*, 552.
- [197] J. Galy, R. Enjalbert, *J. Solid State Chem.* **1982**, 1.
- [198] M. Nieger, E. Niecke, R. Detsch, *CCDC 178897: Experimental Crystal Structure Determination* **2002**, CSD Cambridge.
- [199] M. H. Holthausen, J. J. Weigand, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1953.
- [200] U. Klingebiel, P. Werner, A. Meller, *Monatsh. Chem.* **1976**, 939.
- [201] H. Gün, *Masterarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2013**.
- [202] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Vol. 4, Wiley, New Jersey, **1986**, 473.

- 
- [203] M. Scheer, S. Gremler, E. Herrmann, D. Dargatz, H.-D. Schädler, *Z. anorg. allg. Chem.* **1993**, 619, 1047.
- [204] R. B. King, P. M. Sundaram, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1784.
- [205] E. Niecke, W. Güth, M. lysek, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1985**, 40b, 331.
- [206] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512.
- [207] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organomet.* **2010**, 29, 2176.
- [208] L. Riesel, D. Sturm, A. Nagel, S. Taudien, A. Beuster, A. Karwatzki, *Z. anorg. allg. Chem.* **1986**, 542, 157.
- [209] A. H. Cowley, M. Lattman, J. C. Wilburn, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2916.
- [210] A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, 47, 154.
- [211] A. Stock, E. Kuß, O. Prieß, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, 47, 3109.
- [212] A. Stock, C. Somieski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1916**, 49, 111.
- [213] D. F. Shriver, M. A. Drezdson, *The manipulation of air-sensitive compounds*, 2nd, John Wiley & Sons Inc., Canada, **1986**, 30-40.
- [214] H. Willner, *Vakuumtechniken in der präparativen Chemie*, Wuppertal, **2004**, 9-20.
- [215] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of laboratory chemicals*, 6th, Elsevier, Amsterdam [u.a.], **2009**.
- [216] *MestReNova, Version 11.0.0*, Mestrelab Research S. L., Santiago de Compostela, **2016**.
- [217] *XArea, Version 1.55*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2009**.
- [218] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2015**, 71, 3.
- [219] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, 44, 1281.
- [220] *XPREP, Version 5.1*, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, **1997**.
- [221] K. Brandenburg, *Diamond, Version 4.1.4*, Crystal Impact GbR, Bonn, **2016**.
- [222] K. V. Baker, J. M. Brown, N. Hughes, A. J. Skarmulis, A. Sexton, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 698.
- [223] U. Tilstam, H. Weinmann, *Organic Press Research & Development* **2002**, 6, 906.

## 7. Anhang

### 7.1 Anhang für $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{P}_2\}_2$ (1)

Tabelle 7.1: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter.

| Atome | x/a         | y/b         | z/c         | $U_{\text{eq}}^{1)}$ bzw. $U_{\text{iso}}^{2)}$ |
|-------|-------------|-------------|-------------|---|
| P1    | -0.06802(6) | 0.30894(3)  | 0.26446(4)  | 0.02311(17)                                     |
| P2    | -0.02422(6) | 0.24068(3)  | 0.14200(4)  | 0.02286(17)                                     |
| Si1   | -0.05845(7) | 0.43549(3)  | 0.25261(5)  | 0.02812(19)                                     |
| Si2   | 0.20541(7)  | 0.19179(4)  | 0.13429(5)  | 0.02889(19)                                     |
| N1    | -0.1638(2)  | 0.37242(10) | 0.20004(15) | 0.0259(5)                                       |
| N2    | 0.0502(2)   | 0.37127(10) | 0.29630(15) | 0.0267(5)                                       |
| N3    | 0.1151(2)   | 0.26282(11) | 0.09544(15) | 0.0276(5)                                       |
| N4    | 0.0810(2)   | 0.17943(10) | 0.20254(15) | 0.0253(5)                                       |
| C1    | -0.3107(3)  | 0.37111(13) | 0.16595(19) | 0.0294(6)                                       |
| C2    | -0.3841(3)  | 0.36857(16) | 0.2512(2)   | 0.0434(7)                                       |
| H21   | -0.4808     | 0.3674      | 0.2267      | 0.065   |
| H22   | -0.3616     | 0.4080      | 0.2918      | 0.065   |
| H23   | -0.3570     | 0.3287      | 0.2899      | 0.065   |
| C3    | -0.3487(3)  | 0.43446(15) | 0.1074(2)   | 0.0447(7)                                       |
| H31   | -0.4449     | 0.4342      | 0.0810      | 0.067   |
| H32   | -0.2992     | 0.4366      | 0.0541      | 0.067   |
| H33   | -0.3264     | 0.4732      | 0.1497      | 0.067   |
| C4    | -0.3495(3)  | 0.31100(15) | 0.1009(2)   | 0.0403(7)                                       |
| H41   | -0.2986     | 0.3113      | 0.0482      | 0.060   |
| H42   | -0.4454     | 0.3128      | 0.0734      | 0.060   |
| H43   | -0.3296     | 0.2703      | 0.1391      | 0.060   |
| C5    | 0.1613(3)   | 0.36612(13) | 0.38051(19) | 0.0323(6)                                       |
| C6    | 0.1098(3)   | 0.35615(17) | 0.4745(2)   | 0.0469(8)                                       |
| H61   | 0.0543      | 0.3161      | 0.4693      | 0.070   |
| H62   | 0.0564      | 0.3947      | 0.4862      | 0.070   |
| H63   | 0.1857      | 0.3512      | 0.5285      | 0.070   |
| C7    | 0.2431(4)   | 0.42981(17) | 0.3843(3)   | 0.0538(9)                                       |
| H71   | 0.1875      | 0.4678      | 0.3950      | 0.081   |
| H72   | 0.2740      | 0.4356      | 0.3229      | 0.081   |
| H73   | 0.3205      | 0.4270      | 0.4376      | 0.081   |
| C8    | 0.2490(3)   | 0.30777(16) | 0.3637(2)   | 0.0448(8)                                       |
| H81   | 0.2850      | 0.3155      | 0.3046      | 0.067   |
| H82   | 0.1956      | 0.2670      | 0.3563      | 0.067   |
| H83   | 0.3230      | 0.3033      | 0.4192      | 0.067   |
| C9    | 0.1244(3)   | 0.31683(13) | 0.02620(19) | 0.0322(6)                                       |
| C10   | -0.0136(3)  | 0.34678(14) | -0.0089(2)  | 0.0359(6)                                       |
| H101  | -0.0739     | 0.3127      | -0.0423     | 0.054   |

---

|      |            |             |            |           |
|------|------------|-------------|------------|-----------|
| H102 | -0.0070    | 0.3834      | -0.0537    | 0.054     |
| H103 | -0.0488    | 0.3636      | 0.0468     | 0.054     |
| C11  | 0.2205(3)  | 0.36916(16) | 0.0770(3)  | 0.0492(8) |
| H111 | 0.2241     | 0.4065      | 0.0328     | 0.074     |
| H112 | 0.3099     | 0.3498      | 0.0959     | 0.074     |
| H113 | 0.1895     | 0.3849      | 0.1349     | 0.074     |
| C12  | 0.1761(4)  | 0.28944(18) | -0.0609(2) | 0.0557(9) |
| H121 | 0.1817     | 0.3254      | -0.1069    | 0.083     |
| H122 | 0.1149     | 0.2551      | -0.0926    | 0.083     |
| H123 | 0.2651     | 0.2702      | -0.0391    | 0.083     |
| C13  | 0.0352(3)  | 0.11778(12) | 0.2427(2)  | 0.0309(6) |
| C14  | -0.0351(4) | 0.07170(16) | 0.1628(2)  | 0.0492(8) |
| H141 | 0.0283     | 0.0575      | 0.1224     | 0.074     |
| H142 | -0.1098    | 0.0953      | 0.1226     | 0.074     |
| H143 | -0.0691    | 0.0327      | 0.1921     | 0.074     |
| C15  | 0.1577(3)  | 0.08305(16) | 0.2995(3)  | 0.0516(9) |
| H151 | 0.2205     | 0.0735      | 0.2563     | 0.077     |
| H152 | 0.1307     | 0.0414      | 0.3263     | 0.077     |
| H153 | 0.2010     | 0.1118      | 0.3525     | 0.077     |
| C16  | -0.0598(4) | 0.13506(16) | 0.3102(3)  | 0.0538(9) |
| H161 | -0.1405    | 0.1557      | 0.2729     | 0.081     |
| H162 | -0.0159    | 0.1661      | 0.3601     | 0.081     |
| H163 | -0.0843    | 0.0945      | 0.3413     | 0.081     |
| C17  | -0.1158(3) | 0.48628(15) | 0.3487(2)  | 0.0460(8) |
| H171 | -0.1841    | 0.5179      | 0.3182     | 0.069     |
| H172 | -0.0396    | 0.5105      | 0.3860     | 0.069     |
| H173 | -0.1536    | 0.4570      | 0.3922     | 0.069     |
| C18  | -0.0064(3) | 0.49630(14) | 0.1673(2)  | 0.0426(7) |
| H181 | -0.0812    | 0.5261      | 0.1427     | 0.064     |
| H182 | 0.0198     | 0.4726      | 0.1129     | 0.064     |
| H183 | 0.0695     | 0.5223      | 0.2013     | 0.064     |
| C19  | 0.2096(4)  | 0.12963(15) | 0.0360(2)  | 0.0458(8) |
| H191 | 0.2727     | 0.1443      | -0.0043    | 0.069     |
| H192 | 0.1201     | 0.1255      | -0.0042    | 0.069     |
| H193 | 0.2380     | 0.0865      | 0.0650     | 0.069     |
| C20  | 0.3811(3)  | 0.19929(16) | 0.2001(2)  | 0.0434(7) |
| H201 | 0.4377     | 0.2144      | 0.1552     | 0.065     |
| H202 | 0.4127     | 0.1560      | 0.2269     | 0.065     |
| H203 | 0.3857     | 0.2315      | 0.2530     | 0.065     |

---

**Tabelle 7.1.1:** Uij-Werte [ $\text{\AA}^2$ ].

| Atom | $U_{11}$   | $U_{22}$   | $U_{33}$   | $U_{23}$    | $U_{13}$    | $U_{12}$    |
|------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| P1   | 0.0247(4)  | 0.0195(3)  | 0.0252(3)  | 0.0011(2)   | 0.0048(2)   | -0.0009(3)  |
| P2   | 0.0223(3)  | 0.0210(3)  | 0.0249(3)  | 0.0002(2)   | 0.0033(2)   | 0.0001(3)   |
| Si1  | 0.0292(4)  | 0.0194(4)  | 0.0345(4)  | 0.0011(3)   | 0.0027(3)   | -0.0006(3)  |
| Si2  | 0.0256(4)  | 0.0281(4)  | 0.0344(4)  | 0.0025(3)   | 0.0092(3)   | 0.0046(3)   |
| N1   | 0.0239(11) | 0.0212(10) | 0.0318(11) | 0.0023(9)   | 0.0034(9)   | 0.0021(9)   |
| N2   | 0.0291(12) | 0.0207(10) | 0.0278(11) | -0.0002(8)  | -0.0008(9)  | -0.0031(9)  |
| N3   | 0.0261(12) | 0.0289(11) | 0.0293(11) | 0.0069(9)   | 0.0089(9)   | 0.0032(9)   |
| N4   | 0.0238(11) | 0.0230(10) | 0.0296(11) | 0.0026(9)   | 0.0063(8)   | 0.0016(9)   |
| C1   | 0.0219(13) | 0.0307(14) | 0.0344(14) | 0.0010(11)  | 0.0021(10)  | 0.0022(11)  |
| C2   | 0.0322(16) | 0.0542(19) | 0.0464(18) | -0.0034(15) | 0.0142(13)  | 0.0002(15)  |
| C3   | 0.0344(17) | 0.0418(18) | 0.0539(19) | 0.0081(14)  | -0.0019(13) | 0.0112(14)  |
| C4   | 0.0232(14) | 0.0443(17) | 0.0511(18) | -0.0141(14) | 0.0015(12)  | -0.0021(13) |
| C5   | 0.0308(15) | 0.0287(14) | 0.0330(14) | 0.0005(11)  | -0.0055(11) | -0.0009(12) |
| C6   | 0.053(2)   | 0.0516(19) | 0.0316(15) | -0.0032(14) | -0.0040(13) | 0.0026(16)  |
| C7   | 0.048(2)   | 0.0452(19) | 0.058(2)   | 0.0022(15)  | -0.0178(15) | -0.0177(16) |
| C8   | 0.0362(17) | 0.0444(18) | 0.0468(18) | -0.0040(14) | -0.0099(13) | 0.0112(14)  |
| C9   | 0.0361(16) | 0.0304(14) | 0.0328(14) | 0.0081(11)  | 0.0131(11)  | -0.0005(12) |
| C10  | 0.0399(17) | 0.0343(14) | 0.0326(14) | 0.0114(12)  | 0.0049(12)  | -0.0015(13) |
| C11  | 0.0410(19) | 0.0419(18) | 0.063(2)   | 0.0129(15)  | 0.0050(15)  | -0.0084(15) |
| C12  | 0.070(2)   | 0.059(2)   | 0.0474(19) | 0.0149(17)  | 0.0342(17)  | 0.0135(19)  |
| C13  | 0.0337(15) | 0.0214(13) | 0.0381(15) | 0.0072(11)  | 0.0081(11)  | 0.0020(11)  |
| C14  | 0.051(2)   | 0.0340(16) | 0.060(2)   | 0.0017(14)  | 0.0039(15)  | -0.0113(15) |
| C15  | 0.050(2)   | 0.0364(17) | 0.064(2)   | 0.0202(15)  | 0.0001(16)  | 0.0028(15)  |
| C16  | 0.067(2)   | 0.0335(16) | 0.072(2)   | 0.0123(16)  | 0.0406(19)  | 0.0008(16)  |
| C17  | 0.050(2)   | 0.0324(16) | 0.0540(19) | -0.0144(14) | 0.0057(15)  | 0.0039(14)  |
| C18  | 0.0431(18) | 0.0272(14) | 0.0559(19) | 0.0118(13)  | 0.0056(14)  | -0.0045(13) |
| C19  | 0.055(2)   | 0.0375(16) | 0.0503(18) | -0.0012(14) | 0.0228(15)  | 0.0110(15)  |
| C20  | 0.0278(16) | 0.0478(18) | 0.0557(19) | 0.0052(15)  | 0.0105(13)  | 0.0054(14)  |

## 7.2 Anhang für {Ph<sub>2</sub>Si(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>}<sub>2</sub> (2)

Tabelle 7.2: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter.

| Atome | x/a         | y/b         | z/c         | U <sub>eq</sub> <sup>1)</sup> bzw. U <sub>iso</sub> <sup>2)</sup> |
|-------|-------------|-------------|-------------|---|
| P1    | 0.22442(10) | 0.84353(11) | 0.40282(3)  | 0.0309(3)   |
| P2    | 0.16645(10) | 0.81764(11) | 0.34095(3)  | 0.0280(3)   |
| Si1   | 0.23738(11) | 0.65722(13) | 0.44804(3)  | 0.0325(3)   |
| Si2   | 0.34074(10) | 0.83437(12) | 0.29462(3)  | 0.0288(3)   |
| N1    | 0.3375(3)   | 0.7375(4)   | 0.41979(9)  | 0.0322(8)   |
| N2    | 0.1201(3)   | 0.7471(4)   | 0.42569(10) | 0.0332(8)   |
| N3    | 0.2535(3)   | 0.9367(3)   | 0.32064(10) | 0.0325(8)   |
| N4    | 0.2654(3)   | 0.7154(3)   | 0.31848(9)  | 0.0290(8)   |
| C1    | 0.4744(4)   | 0.7444(5)   | 0.41529(12) | 0.0386(11)  |
| C2    | 0.5068(4)   | 0.8712(5)   | 0.39833(14) | 0.0445(12)  |
| H21   | 0.5963      | 0.8740      | 0.3941      | 0.067   |
| H22   | 0.4857      | 0.9392      | 0.4149      | 0.067   |
| H23   | 0.4590      | 0.8814      | 0.3751      | 0.067   |
| C3    | 0.5127(5)   | 0.6363(5)   | 0.39033(15) | 0.0509(13)  |
| H31   | 0.6023      | 0.6421      | 0.3864      | 0.076   |
| H32   | 0.4654      | 0.6424      | 0.3669      | 0.076   |
| H33   | 0.4948      | 0.5558      | 0.4018      | 0.076   |
| C4    | 0.5442(5)   | 0.7314(7)   | 0.45322(14) | 0.0581(16)  |
| H41   | 0.6346      | 0.7318      | 0.4502      | 0.087   |
| H42   | 0.5202      | 0.6524      | 0.4646      | 0.087   |
| H43   | 0.5219      | 0.8019      | 0.4687      | 0.087   |
| C5    | -0.0100(4)  | 0.7822(5)   | 0.43457(15) | 0.0471(13)  |
| C6    | -0.0981(6)  | 0.7502(11)  | 0.4027(2)   | 0.117(3)  |
| H61   | -0.1842     | 0.7665      | 0.4091      | 0.175   |
| H62   | -0.0889     | 0.6614      | 0.3965      | 0.175   |
| H63   | -0.0783     | 0.8021      | 0.3817      | 0.175   |
| C7    | -0.0188(9)  | 0.9194(9)   | 0.4423(3)   | 0.143(4)  |
| H71   | -0.1068     | 0.9440      | 0.4425      | 0.214   |
| H72   | 0.0221      | 0.9666      | 0.4233      | 0.214   |
| H73   | 0.0226      | 0.9377      | 0.4660      | 0.214   |
| C8    | -0.0495(6)  | 0.7077(8)   | 0.46728(18) | 0.086(2)  |
| H81   | -0.1340     | 0.7327      | 0.4733      | 0.129   |
| H82   | 0.0086      | 0.7244      | 0.4881      | 0.129   |
| H83   | -0.0485     | 0.6179      | 0.4615      | 0.129   |
| C9    | 0.2290(4)   | 1.0748(4)   | 0.32270(14) | 0.0394(11)  |
| C10   | 0.2470(6)   | 1.1329(5)   | 0.28469(15) | 0.0602(16)  |
| H101  | 0.2313      | 1.2234      | 0.2856      | 0.090   |
| H102  | 0.1884      | 1.0939      | 0.2668      | 0.090   |
| H103  | 0.3327      | 1.1180      | 0.2777      | 0.090   |

---

|      |           |           |             |            |
|------|-----------|-----------|-------------|------------|
| C11  | 0.0929(5) | 1.0970(5) | 0.3335(2)   | 0.0696(19) |
| H111 | 0.0778    | 1.1873    | 0.3358      | 0.104      |
| H112 | 0.0798    | 1.0558    | 0.3568      | 0.104      |
| H113 | 0.0350    | 1.0619    | 0.3147      | 0.104      |
| C12  | 0.3192(5) | 1.1367(5) | 0.35084(14) | 0.0500(13) |
| H121 | 0.2987    | 1.2260    | 0.3529      | 0.075      |
| H122 | 0.4049    | 1.1277    | 0.3432      | 0.075      |
| H123 | 0.3115    | 1.0959    | 0.3745      | 0.075      |
| C13  | 0.2244(4) | 0.5839(4) | 0.30937(12) | 0.0331(10) |
| C14  | 0.1854(5) | 0.5210(5) | 0.34497(14) | 0.0460(13) |
| H141 | 0.1617    | 0.4335    | 0.3400      | 0.069      |
| H142 | 0.1143    | 0.5662    | 0.3544      | 0.069      |
| H143 | 0.2556    | 0.5233    | 0.3631      | 0.069      |
| C15  | 0.1133(5) | 0.5816(5) | 0.28069(14) | 0.0484(13) |
| H151 | 0.0893    | 0.4944    | 0.2755      | 0.073      |
| H152 | 0.1382    | 0.6222    | 0.2583      | 0.073      |
| H153 | 0.0423    | 0.6267    | 0.2902      | 0.073      |
| C16  | 0.3353(5) | 0.5135(5) | 0.29438(16) | 0.0511(14) |
| H161 | 0.3091    | 0.4287    | 0.2870      | 0.077      |
| H162 | 0.4029    | 0.5081    | 0.3132      | 0.077      |
| H163 | 0.3650    | 0.5586    | 0.2733      | 0.077      |
| C17  | 0.2274(5) | 0.4800(5) | 0.44495(12) | 0.0379(11) |
| C18  | 0.3318(5) | 0.4056(5) | 0.45491(15) | 0.0511(13) |
| H181 | 0.4077    | 0.4449    | 0.4630      | 0.061      |
| C19  | 0.3255(6) | 0.2742(6) | 0.45306(15) | 0.0589(16) |
| H191 | 0.3974    | 0.2253    | 0.4594      | 0.071      |
| C20  | 0.2143(8) | 0.2152(6) | 0.44193(16) | 0.0674(18) |
| H201 | 0.2098    | 0.1262    | 0.4412      | 0.081      |
| C21  | 0.1110(7) | 0.2858(6) | 0.43198(17) | 0.0643(16) |
| H211 | 0.0354    | 0.2457    | 0.4241      | 0.077      |
| C22  | 0.1175(5) | 0.4167(5) | 0.43345(15) | 0.0498(13) |
| H221 | 0.0454    | 0.4643    | 0.4265      | 0.060      |
| C23  | 0.2688(4) | 0.6998(5) | 0.49783(12) | 0.0374(11) |
| C24  | 0.2894(5) | 0.8265(5) | 0.50660(13) | 0.0460(12) |
| H241 | 0.2887    | 0.8872    | 0.4877      | 0.055      |
| C25  | 0.3112(6) | 0.8657(6) | 0.54300(16) | 0.0628(16) |
| H251 | 0.3242    | 0.9519    | 0.5485      | 0.075      |
| C26  | 0.3135(6) | 0.7762(7) | 0.57095(15) | 0.0675(18) |
| H261 | 0.3293    | 0.8013    | 0.5955      | 0.081      |
| C27  | 0.2927(6) | 0.6518(7) | 0.56258(15) | 0.0662(17) |
| H271 | 0.2930    | 0.5910    | 0.5815      | 0.079      |
| C28  | 0.2711(5) | 0.6143(5) | 0.52644(13) | 0.0501(13) |
| H281 | 0.2575    | 0.5279    | 0.5212      | 0.060      |
| C29  | 0.5186(4) | 0.8434(5) | 0.30035(11) | 0.0327(10) |

---

|      |           |           |             |            |
|------|-----------|-----------|-------------|------------|
| C30  | 0.5955(4) | 0.7369(5) | 0.30188(14) | 0.0436(12) |
| H301 | 0.5584    | 0.6561    | 0.2999      | 0.052      |
| C31  | 0.7257(5) | 0.7470(6) | 0.30622(15) | 0.0507(13) |
| H311 | 0.7755    | 0.6732    | 0.3069      | 0.061      |
| C32  | 0.7822(5) | 0.8627(6) | 0.30944(14) | 0.0497(14) |
| H321 | 0.8704    | 0.8691    | 0.3127      | 0.060      |
| C33  | 0.7089(5) | 0.9699(6) | 0.30788(16) | 0.0552(15) |
| H331 | 0.7472    | 1.0501    | 0.3100      | 0.066      |
| C34  | 0.5783(5) | 0.9609(5) | 0.30323(15) | 0.0449(12) |
| H341 | 0.5295    | 1.0354    | 0.3020      | 0.054      |
| C35  | 0.3013(4) | 0.8404(4) | 0.24370(11) | 0.0319(9)  |
| C36  | 0.1771(4) | 0.8613(5) | 0.23030(12) | 0.0386(11) |
| H361 | 0.1134    | 0.8725    | 0.2470      | 0.046      |
| C37  | 0.1463(5) | 0.8657(5) | 0.19302(13) | 0.0456(12) |
| H371 | 0.0619    | 0.8772    | 0.1846      | 0.055      |
| C38  | 0.2390(5) | 0.8532(5) | 0.16825(13) | 0.0501(13) |
| H381 | 0.2183    | 0.8589    | 0.1429      | 0.060      |
| C39  | 0.3618(5) | 0.8324(6) | 0.18044(13) | 0.0518(13) |
| H391 | 0.4249    | 0.8224    | 0.1634      | 0.062      |
| C40  | 0.3925(4) | 0.8262(5) | 0.21793(12) | 0.0401(11) |
| H401 | 0.4768    | 0.8121    | 0.2260      | 0.048      |

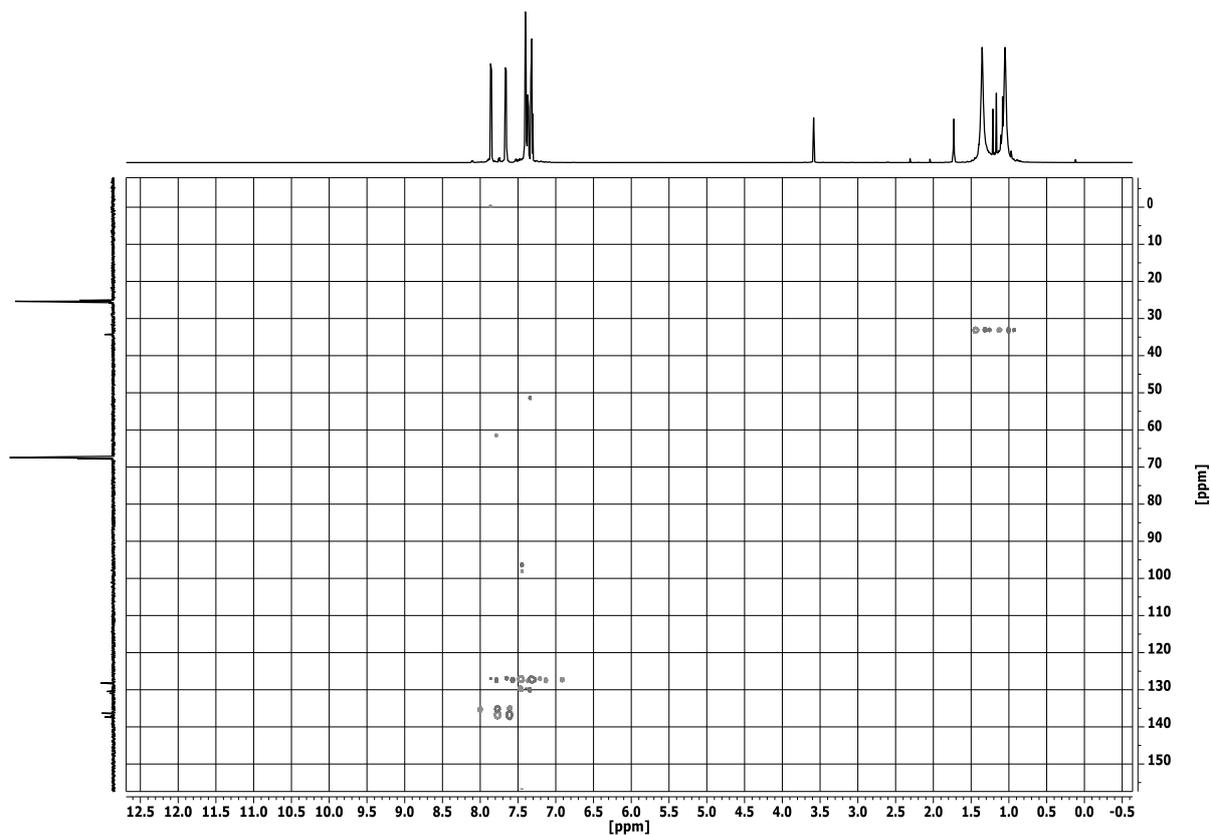
**Tabelle 7.2.1:** Uij-Werte [ $\text{\AA}^2$ ].

| Atom | $U_{11}$   | $U_{22}$   | $U_{33}$   | $U_{23}$    | $U_{13}$   | $U_{12}$    |
|------|------------|------------|------------|-------------|------------|-------------|
| P1   | 0.0275(6)  | 0.0350(6)  | 0.0303(6)  | -0.0003(5)  | 0.0039(4)  | 0.0002(5)   |
| P2   | 0.0224(5)  | 0.0310(6)  | 0.0306(6)  | 0.0011(5)   | 0.0022(4)  | 0.0002(5)   |
| Si1  | 0.0281(6)  | 0.0400(7)  | 0.0296(6)  | 0.0017(6)   | 0.0030(5)  | -0.0016(5)  |
| Si2  | 0.0242(6)  | 0.0328(6)  | 0.0296(6)  | 0.0012(5)   | 0.0034(4)  | -0.0019(5)  |
| N1   | 0.0209(18) | 0.047(2)   | 0.0290(19) | 0.0060(17)  | 0.0028(14) | -0.0020(16) |
| N2   | 0.0251(19) | 0.044(2)   | 0.031(2)   | 0.0032(17)  | 0.0074(15) | -0.0001(16) |
| N3   | 0.032(2)   | 0.0308(19) | 0.035(2)   | 0.0014(17)  | 0.0077(16) | -0.0013(16) |
| N4   | 0.0260(19) | 0.0305(19) | 0.0308(19) | -0.0007(16) | 0.0058(15) | -0.0018(15) |
| C1   | 0.019(2)   | 0.064(3)   | 0.033(2)   | 0.005(2)    | 0.0039(18) | -0.001(2)   |
| C2   | 0.031(2)   | 0.060(3)   | 0.043(3)   | 0.008(2)    | 0.004(2)   | -0.011(2)   |
| C3   | 0.035(3)   | 0.065(4)   | 0.054(3)   | 0.001(3)    | 0.011(2)   | 0.008(2)    |
| C4   | 0.026(3)   | 0.101(5)   | 0.047(3)   | 0.012(3)    | -0.004(2)  | -0.004(3)   |
| C5   | 0.028(3)   | 0.062(3)   | 0.052(3)   | 0.005(3)    | 0.009(2)   | 0.004(2)    |
| C6   | 0.041(3)   | 0.239(8)   | 0.071(4)   | 0.021(5)    | 0.007(3)   | 0.005(5)    |
| C7   | 0.093(6)   | 0.111(6)   | 0.232(9)   | -0.011(6)   | 0.087(6)   | 0.023(5)    |
| C8   | 0.048(4)   | 0.139(7)   | 0.074(4)   | 0.030(4)    | 0.038(3)   | 0.014(4)    |
| C9   | 0.042(3)   | 0.029(2)   | 0.048(3)   | 0.003(2)    | 0.005(2)   | 0.001(2)    |
| C10  | 0.088(4)   | 0.036(3)   | 0.055(3)   | 0.011(3)    | -0.007(3)  | -0.006(3)   |

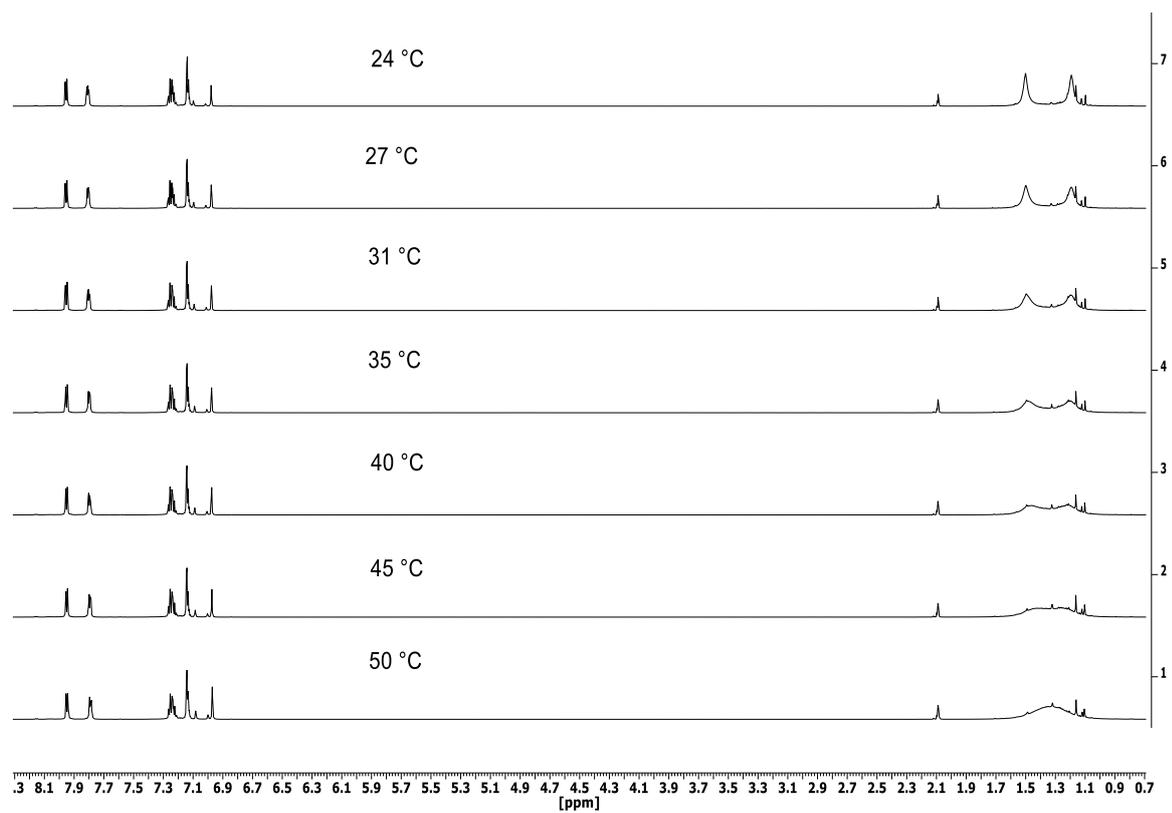
---

|     |          |          |          |           |            |             |
|-----|----------|----------|----------|-----------|------------|-------------|
| C11 | 0.049(3) | 0.037(3) | 0.123(6) | 0.002(3)  | 0.016(4)   | 0.013(3)    |
| C12 | 0.062(3) | 0.035(3) | 0.054(3) | -0.009(2) | 0.009(3)   | -0.007(2)   |
| C13 | 0.031(2) | 0.033(2) | 0.036(2) | -0.001(2) | 0.0044(19) | -0.0049(19) |
| C14 | 0.049(3) | 0.036(3) | 0.054(3) | 0.006(2)  | 0.008(2)   | -0.010(2)   |
| C15 | 0.047(3) | 0.051(3) | 0.047(3) | -0.005(3) | 0.001(2)   | -0.014(2)   |
| C16 | 0.046(3) | 0.039(3) | 0.069(4) | -0.012(3) | 0.012(3)   | -0.003(2)   |
| C17 | 0.044(3) | 0.042(3) | 0.028(2) | 0.002(2)  | 0.006(2)   | -0.001(2)   |
| C18 | 0.056(3) | 0.050(3) | 0.047(3) | -0.001(3) | 0.005(3)   | 0.006(3)    |
| C19 | 0.080(4) | 0.049(3) | 0.048(3) | 0.004(3)  | 0.012(3)   | 0.022(3)    |
| C20 | 0.114(6) | 0.042(3) | 0.047(3) | -0.002(3) | 0.018(4)   | -0.004(4)   |
| C21 | 0.078(4) | 0.058(4) | 0.057(4) | -0.002(3) | 0.008(3)   | -0.017(3)   |
| C22 | 0.052(3) | 0.042(3) | 0.056(3) | 0.004(3)  | 0.005(3)   | -0.006(2)   |
| C23 | 0.035(3) | 0.050(3) | 0.028(2) | 0.000(2)  | 0.0024(19) | 0.003(2)    |
| C24 | 0.049(3) | 0.050(3) | 0.039(3) | 0.000(3)  | 0.000(2)   | -0.003(3)   |
| C25 | 0.063(4) | 0.066(4) | 0.060(4) | -0.019(3) | 0.002(3)   | 0.000(3)    |
| C26 | 0.071(4) | 0.098(5) | 0.032(3) | -0.011(3) | -0.003(3)  | 0.012(4)    |
| C27 | 0.086(5) | 0.075(4) | 0.038(3) | 0.015(3)  | 0.008(3)   | 0.024(4)    |
| C28 | 0.062(3) | 0.054(3) | 0.035(3) | 0.005(2)  | 0.008(2)   | 0.006(3)    |
| C29 | 0.027(2) | 0.045(3) | 0.026(2) | 0.003(2)  | 0.0051(17) | -0.004(2)   |
| C30 | 0.034(3) | 0.049(3) | 0.047(3) | 0.002(2)  | 0.002(2)   | -0.002(2)   |
| C31 | 0.033(3) | 0.067(4) | 0.052(3) | 0.004(3)  | 0.002(2)   | 0.007(3)    |
| C32 | 0.026(2) | 0.076(4) | 0.048(3) | 0.004(3)  | 0.001(2)   | -0.005(3)   |
| C33 | 0.039(3) | 0.068(4) | 0.060(4) | -0.003(3) | 0.006(3)   | -0.024(3)   |
| C34 | 0.037(3) | 0.043(3) | 0.055(3) | -0.004(2) | 0.009(2)   | -0.005(2)   |
| C35 | 0.033(2) | 0.033(2) | 0.030(2) | -0.001(2) | 0.0035(17) | -0.0033(19) |
| C36 | 0.033(2) | 0.048(3) | 0.035(2) | -0.003(2) | 0.0070(19) | 0.002(2)    |
| C37 | 0.039(3) | 0.057(3) | 0.039(3) | -0.005(2) | -0.005(2)  | 0.010(2)    |
| C38 | 0.061(3) | 0.062(3) | 0.027(2) | 0.001(2)  | 0.002(2)   | 0.005(3)    |
| C39 | 0.049(3) | 0.072(4) | 0.036(3) | -0.009(3) | 0.017(2)   | 0.003(3)    |
| C40 | 0.034(2) | 0.049(3) | 0.038(2) | -0.002(2) | 0.0073(19) | -0.002(2)   |

---



HSQC-NMR-Spektrum von **2**.



$^1\text{H}$ -NMR-Spektren in Tol- $d_8$  bei verschiedenen Temperaturen und gleicher Konzentrationen.

### 7.3 Anhang für Ph<sub>2</sub>Si(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>PCI (10)

Tabelle 7.3: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter.

| Atome | x/a         | y/b         | z/c         | U <sub>eq</sub> <sup>1)</sup> bzw. U <sub>iso</sub> <sup>2)</sup> |
|-------|-------------|-------------|-------------|---|
| Cl1   | 0.72280(12) | 0.34044(10) | 0.44721(13) | 0.0555(4)   |
| P1    | 0.75140(9)  | 0.32990(8)  | 0.65977(11) | 0.0340(3)   |
| Si1   | 0.63594(9)  | 0.21721(8)  | 0.74331(11) | 0.0292(3)   |
| N1    | 0.6359(3)   | 0.3262(2)   | 0.7115(4)   | 0.0327(9)   |
| N2    | 0.7534(3)   | 0.2234(3)   | 0.6842(4)   | 0.0347(9)   |
| C1    | 0.5626(4)   | 0.3962(3)   | 0.7149(5)   | 0.0403(11)  |
| C2    | 0.4879(6)   | 0.3880(5)   | 0.5905(9)   | 0.059(2)  |
| H21   | 0.4348      | 0.4309      | 0.5925      | 0.089   |
| H22   | 0.4582      | 0.3306      | 0.5867      | 0.089   |
| H23   | 0.5238      | 0.3972      | 0.5139      | 0.089   |
| C3    | 0.5049(7)   | 0.3845(6)   | 0.8317(10)  | 0.073(3)  |
| H31   | 0.4508      | 0.4268      | 0.8292      | 0.110   |
| H32   | 0.5503      | 0.3924      | 0.9109      | 0.110   |
| H33   | 0.4763      | 0.3268      | 0.8307      | 0.110   |
| C4    | 0.6140(6)   | 0.4825(4)   | 0.7091(9)   | 0.0531(19)  |
| H41   | 0.5638      | 0.5282      | 0.7083      | 0.080   |
| H42   | 0.6484      | 0.4858      | 0.6303      | 0.080   |
| H43   | 0.6630      | 0.4892      | 0.7851      | 0.080   |
| C2A   | 0.5825(18)  | 0.4340(15)  | 0.8546(19)  | 0.059(2)  |
| H24   | 0.5403      | 0.4847      | 0.8622      | 0.089   |
| H25   | 0.6533      | 0.4502      | 0.8713      | 0.089   |
| H26   | 0.5664      | 0.3909      | 0.9179      | 0.089   |
| C3A   | 0.579(2)    | 0.4643(16)  | 0.619(3)    | 0.073(3)  |
| H34   | 0.5288      | 0.5095      | 0.6240      | 0.110   |
| H35   | 0.5728      | 0.4397      | 0.5319      | 0.110   |
| H36   | 0.6463      | 0.4885      | 0.6386      | 0.110   |
| C4A   | 0.4558(13)  | 0.3610(13)  | 0.712(3)    | 0.0531(19)  |
| H44   | 0.4086      | 0.4085      | 0.7168      | 0.080   |
| H45   | 0.4514      | 0.3224      | 0.7853      | 0.080   |
| H46   | 0.4391      | 0.3295      | 0.6307      | 0.080   |
| C5    | 0.8384(4)   | 0.1638(4)   | 0.6749(5)   | 0.0464(12)  |
| C6    | 0.9360(5)   | 0.2115(6)   | 0.6854(13)  | 0.084(3)  |
| H61   | 0.9906      | 0.1718      | 0.6721      | 0.126   |
| H62   | 0.9480      | 0.2374      | 0.7716      | 0.126   |
| H63   | 0.9332      | 0.2566      | 0.6194      | 0.126   |
| C7    | 0.8229(6)   | 0.1177(5)   | 0.5448(8)   | 0.071(2)  |
| H71   | 0.8780      | 0.0773      | 0.5377      | 0.106   |
| H72   | 0.8215      | 0.1597      | 0.4745      | 0.106   |
| H73   | 0.7591      | 0.0865      | 0.5386      | 0.106   |

|      |           |           |           |            |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|
| C8   | 0.8350(6) | 0.0952(6) | 0.7785(8) | 0.075(3)   |
| H81  | 0.8821    | 0.0493    | 0.7628    | 0.112      |
| H82  | 0.7670    | 0.0718    | 0.7755    | 0.112      |
| H83  | 0.8539    | 0.1204    | 0.8639    | 0.112      |
| C6A  | 0.799(4)  | 0.075(2)  | 0.647(9)  | 0.084(3)   |
| H64  | 0.8552    | 0.0353    | 0.6409    | 0.126      |
| H65  | 0.7599    | 0.0560    | 0.7170    | 0.126      |
| H66  | 0.7558    | 0.0744    | 0.5649    | 0.126      |
| C7A  | 0.890(4)  | 0.160(4)  | 0.814(3)  | 0.071(2)   |
| H74  | 0.9482    | 0.1210    | 0.8164    | 0.106      |
| H75  | 0.9131    | 0.2169    | 0.8416    | 0.106      |
| H76  | 0.8430    | 0.1381    | 0.8722    | 0.106      |
| C8A  | 0.915(4)  | 0.216(4)  | 0.608(7)  | 0.075(3)   |
| H84  | 0.9742    | 0.1814    | 0.5984    | 0.112      |
| H85  | 0.8848    | 0.2350    | 0.5230    | 0.112      |
| H86  | 0.9345    | 0.2668    | 0.6612    | 0.112      |
| C9   | 0.6452(4) | 0.1891(3) | 0.9186(4) | 0.0350(10) |
| C10  | 0.6963(4) | 0.2448(4) | 1.0070(5) | 0.0455(12) |
| H101 | 0.7210    | 0.2975    | 0.9776    | 0.055      |
| C11  | 0.7117(4) | 0.2239(4) | 1.1385(5) | 0.0547(14) |
| H111 | 0.7460    | 0.2627    | 1.1979    | 0.066      |
| C12  | 0.6774(5) | 0.1475(5) | 1.1817(5) | 0.0598(16) |
| H121 | 0.6877    | 0.1338    | 1.2712    | 0.072      |
| C13  | 0.6286(5) | 0.0909(4) | 1.0973(5) | 0.0596(16) |
| H131 | 0.6052    | 0.0379    | 1.1276    | 0.072      |
| C14  | 0.6134(4) | 0.1115(3) | 0.9657(5) | 0.0451(12) |
| H141 | 0.5805    | 0.0715    | 0.9070    | 0.054      |
| C15  | 0.5370(3) | 0.1539(3) | 0.6457(4) | 0.0350(10) |
| C16  | 0.4537(4) | 0.1194(4) | 0.6972(6) | 0.0493(13) |
| H161 | 0.4452    | 0.1282    | 0.7860    | 0.059      |
| C17  | 0.3831(4) | 0.0724(4) | 0.6203(7) | 0.0622(17) |
| H171 | 0.3274    | 0.0483    | 0.6571    | 0.075      |
| C18  | 0.3932(5) | 0.0604(4) | 0.4901(7) | 0.0632(18) |
| H181 | 0.3452    | 0.0274    | 0.4380    | 0.076      |
| C19  | 0.4732(5) | 0.0966(4) | 0.4362(6) | 0.0534(14) |
| H191 | 0.4796    | 0.0899    | 0.3464    | 0.064      |
| C20  | 0.5442(4) | 0.1429(3) | 0.5136(5) | 0.0417(11) |
| H201 | 0.5990    | 0.1677    | 0.4758    | 0.050      |

**Tabelle 7.3.1:**  $U_{ij}$ -Werte [ $\text{\AA}^2$ ].

| Atom | $U_{11}$   | $U_{22}$   | $U_{33}$  | $U_{23}$    | $U_{13}$    | $U_{12}$   |
|------|------------|------------|-----------|-------------|-------------|------------|
| Cl1  | 0.0735(10) | 0.0566(9)  | 0.0376(6) | 0.0061(6)   | 0.0126(6)   | 0.0008(8)  |
| P1   | 0.0318(6)  | 0.0347(6)  | 0.0360(6) | -0.0022(5)  | 0.0057(5)   | -0.0002(6) |
| Si1  | 0.0298(6)  | 0.0277(6)  | 0.0301(6) | -0.0025(5)  | 0.0030(4)   | 0.0026(5)  |
| N1   | 0.032(2)   | 0.0295(19) | 0.038(2)  | -0.0009(15) | 0.0075(17)  | 0.0074(17) |
| N2   | 0.031(2)   | 0.039(2)   | 0.034(2)  | 0.0012(17)  | 0.0066(17)  | 0.0092(18) |
| C1   | 0.035(3)   | 0.032(2)   | 0.055(3)  | -0.005(2)   | 0.007(2)    | 0.008(2)   |
| C2   | 0.041(4)   | 0.045(4)   | 0.088(6)  | -0.005(4)   | -0.013(4)   | 0.015(3)   |
| C3   | 0.067(6)   | 0.063(5)   | 0.098(7)  | 0.004(5)    | 0.041(5)    | 0.026(5)   |
| C4   | 0.046(4)   | 0.035(3)   | 0.076(5)  | -0.007(3)   | -0.001(4)   | 0.008(3)   |
| C2A  | 0.041(4)   | 0.045(4)   | 0.088(6)  | -0.005(4)   | -0.013(4)   | 0.015(3)   |
| C3A  | 0.067(6)   | 0.063(5)   | 0.098(7)  | 0.004(5)    | 0.041(5)    | 0.026(5)   |
| C4A  | 0.046(4)   | 0.035(3)   | 0.076(5)  | -0.007(3)   | -0.001(4)   | 0.008(3)   |
| C5   | 0.036(3)   | 0.046(3)   | 0.058(3)  | -0.003(3)   | 0.008(2)    | 0.016(2)   |
| C6   | 0.030(3)   | 0.070(5)   | 0.151(9)  | -0.032(6)   | 0.002(4)    | 0.010(4)   |
| C7   | 0.061(5)   | 0.067(5)   | 0.087(6)  | -0.025(4)   | 0.020(4)    | 0.024(4)   |
| C8   | 0.062(5)   | 0.072(5)   | 0.094(6)  | 0.026(5)    | 0.024(4)    | 0.043(4)   |
| C6A  | 0.030(3)   | 0.070(5)   | 0.151(9)  | -0.032(6)   | 0.002(4)    | 0.010(4)   |
| C7A  | 0.061(5)   | 0.067(5)   | 0.087(6)  | -0.025(4)   | 0.020(4)    | 0.024(4)   |
| C8A  | 0.062(5)   | 0.072(5)   | 0.094(6)  | 0.026(5)    | 0.024(4)    | 0.043(4)   |
| C9   | 0.036(2)   | 0.038(2)   | 0.031(2)  | -0.0014(19) | 0.0042(18)  | 0.0016(19) |
| C10  | 0.046(3)   | 0.050(3)   | 0.040(3)  | -0.004(2)   | 0.006(2)    | -0.003(2)  |
| C11  | 0.055(3)   | 0.074(4)   | 0.034(3)  | -0.008(3)   | -0.003(2)   | -0.007(3)  |
| C12  | 0.061(4)   | 0.090(5)   | 0.028(2)  | 0.008(3)    | 0.002(2)    | -0.002(4)  |
| C13  | 0.071(4)   | 0.063(4)   | 0.045(3)  | 0.016(3)    | 0.009(3)    | 0.004(3)   |
| C14  | 0.053(3)   | 0.041(3)   | 0.041(3)  | 0.004(2)    | 0.003(2)    | -0.005(2)  |
| C15  | 0.036(2)   | 0.029(2)   | 0.038(2)  | 0.0018(19)  | -0.0021(18) | 0.0033(19) |
| C16  | 0.038(3)   | 0.055(3)   | 0.054(3)  | 0.003(3)    | 0.002(2)    | -0.007(3)  |
| C17  | 0.042(3)   | 0.064(4)   | 0.077(4)  | 0.016(3)    | -0.007(3)   | -0.012(3)  |
| C18  | 0.054(4)   | 0.051(3)   | 0.078(4)  | 0.002(3)    | -0.028(3)   | -0.010(3)  |
| C19  | 0.064(4)   | 0.049(3)   | 0.043(3)  | -0.009(2)   | -0.014(3)   | 0.005(3)   |
| C20  | 0.046(3)   | 0.038(3)   | 0.040(2)  | -0.003(2)   | -0.001(2)   | 0.003(2)   |

## 7.4 Anhang für Ph<sub>2</sub>Si(N<sup>t</sup>Pe)<sub>2</sub>PCI (11)

**Tabelle 7.4:** Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter.

| Atome | x/a         | y/b         | z/c         | U <sub>eq</sub> <sup>1)</sup> bzw. U <sub>iso</sub> <sup>2)</sup> |
|-------|-------------|-------------|-------------|---|
| Cl1   | 0.40851(4)  | 0.92813(5)  | 0.73670(4)  | 0.05338(14)   |
| Cl2   | 1.08565(4)  | 0.54349(5)  | 0.26905(4)  | 0.05019(13)   |
| P1    | 0.57620(4)  | 0.99404(4)  | 0.68008(4)  | 0.03739(11)   |
| P2    | 0.91626(4)  | 0.58286(4)  | 0.32422(3)  | 0.03386(10)   |
| Si1   | 0.73086(4)  | 0.87843(4)  | 0.75278(3)  | 0.02756(10)   |
| Si2   | 0.76401(4)  | 0.50553(4)  | 0.25180(3)  | 0.02541(9)  |
| N1    | 0.65354(12) | 0.88669(11) | 0.66294(10) | 0.0303(3)   |
| N2    | 0.64615(13) | 0.98601(12) | 0.76999(11) | 0.0365(3)   |
| N3    | 0.84147(12) | 0.46741(12) | 0.34184(9)  | 0.0292(3)   |
| N4    | 0.84621(12) | 0.62118(11) | 0.23403(10) | 0.0313(3)   |
| C1    | 0.64194(15) | 0.81907(15) | 0.59858(13) | 0.0357(4)   |
| C2    | 0.6073(4)   | 0.8866(3)   | 0.5143(2)   | 0.0805(13)  |
| H21   | 0.6655      | 0.9412      | 0.4896      | 0.121   |
| H22   | 0.5348      | 0.9214      | 0.5263      | 0.121   |
| H23   | 0.5990      | 0.8412      | 0.4722      | 0.121   |
| C3    | 0.7570(2)   | 0.7663(2)   | 0.5839(2)   | 0.0472(7)   |
| H31   | 0.8145      | 0.8232      | 0.5607      | 0.057   |
| H32   | 0.7783      | 0.7267      | 0.6415      | 0.057   |
| C4    | 0.7617(3)   | 0.6895(3)   | 0.52129(19) | 0.0603(8)   |
| H41   | 0.8387      | 0.6611      | 0.5147      | 0.090   |
| H42   | 0.7411      | 0.7276      | 0.4638      | 0.090   |
| H43   | 0.7082      | 0.6304      | 0.5451      | 0.090   |
| C5    | 0.5530(2)   | 0.7308(3)   | 0.6391(3)   | 0.0607(9)   |
| H51   | 0.4796      | 0.7638      | 0.6514      | 0.091   |
| H52   | 0.5773      | 0.6884      | 0.6939      | 0.091   |
| H53   | 0.5458      | 0.6843      | 0.5977      | 0.091   |
| C2A   | 0.7310(16)  | 0.7386(19)  | 0.608(2)    | 0.0472(7)   |
| H24   | 0.7382      | 0.7055      | 0.5567      | 0.071   |
| H25   | 0.7114      | 0.6836      | 0.6613      | 0.071   |
| H26   | 0.8031      | 0.7724      | 0.6124      | 0.071   |
| C3A   | 0.669(3)    | 0.899(2)    | 0.5067(12)  | 0.0805(13)  |
| H33   | 0.6227      | 0.9646      | 0.5013      | 0.097   |
| H34   | 0.7508      | 0.9183      | 0.4941      | 0.097   |
| C4A   | 0.632(2)    | 0.821(2)    | 0.4483(16)  | 0.0603(8)   |
| H44   | 0.6094      | 0.8636      | 0.3927      | 0.090   |
| H45   | 0.5674      | 0.7775      | 0.4798      | 0.090   |
| H46   | 0.6953      | 0.7749      | 0.4361      | 0.090   |
| C5A   | 0.5245(12)  | 0.7775(13)  | 0.5994(11)  | 0.031(4)  |
| H54   | 0.5255      | 0.7271      | 0.5603      | 0.047   |

|      |             |             |             |             |
|------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| H55  | 0.4741      | 0.8372      | 0.5793      | 0.047       |
| H56  | 0.4969      | 0.7410      | 0.6593      | 0.047       |
| C6   | 0.65451(19) | 1.06929(17) | 0.82212(17) | 0.0525(6)   |
| C7   | 0.5349(6)   | 1.1237(7)   | 0.8256(7)   | 0.088(3)    |
| H71  | 0.5181      | 1.1567      | 0.7659      | 0.131       |
| H72  | 0.5350      | 1.1787      | 0.8606      | 0.131       |
| H73  | 0.4770      | 1.0697      | 0.8527      | 0.131       |
| C8   | 0.6775(6)   | 1.0153(6)   | 0.9109(5)   | 0.0652(14)  |
| H81  | 0.7502      | 0.9766      | 0.9067      | 0.078       |
| H82  | 0.6172      | 0.9613      | 0.9347      | 0.078       |
| C9   | 0.6842(5)   | 1.0870(4)   | 0.9758(4)   | 0.0891(17)  |
| H91  | 0.7084      | 1.0450      | 1.0308      | 0.134       |
| H92  | 0.6093      | 1.1178      | 0.9875      | 0.134       |
| H93  | 0.7390      | 1.1447      | 0.9510      | 0.134       |
| C7A  | 0.7191(11)  | 1.0067(12)  | 0.9071(9)   | 0.061(3)    |
| H74  | 0.7920      | 0.9789      | 0.8862      | 0.092       |
| H75  | 0.7322      | 1.0567      | 0.9446      | 0.092       |
| H76  | 0.6715      | 0.9473      | 0.9410      | 0.092       |
| C8A  | 0.5455(16)  | 1.113(2)    | 0.8486(16)  | 0.0891(17)  |
| H83  | 0.4931      | 1.0522      | 0.8746      | 0.107       |
| H84  | 0.5141      | 1.1536      | 0.7953      | 0.107       |
| C9A  | 0.5474(7)   | 1.1859(7)   | 0.9151(6)   | 0.0652(14)  |
| H94  | 0.4712      | 1.2143      | 0.9261      | 0.098       |
| H95  | 0.6005      | 1.2453      | 0.8911      | 0.098       |
| H96  | 0.5717      | 1.1447      | 0.9704      | 0.098       |
| C10  | 0.7413(2)   | 1.1540(2)   | 0.7740(2)   | 0.0670(8)   |
| H101 | 0.8162      | 1.1210      | 0.7683      | 0.101       |
| H102 | 0.7447      | 1.2103      | 0.8074      | 0.101       |
| H103 | 0.7188      | 1.1851      | 0.7155      | 0.101       |
| C11  | 0.70864(15) | 0.75330(14) | 0.83810(11) | 0.0310(3)   |
| C12  | 0.78538(17) | 0.66858(14) | 0.84524(12) | 0.0361(4)   |
| H121 | 0.8549      | 0.6765      | 0.8084      | 0.043       |
| C13  | 0.7618(2)   | 0.57305(16) | 0.90532(14) | 0.0444(5) U |
| H131 | 0.8146      | 0.5160      | 0.9090      | 0.053       |
| C14  | 0.6618(2)   | 0.56101(17) | 0.95957(14) | 0.0498(5) U |
| H141 | 0.6463      | 0.4960      | 1.0013      | 0.060       |
| C15  | 0.5841(2)   | 0.64305(19) | 0.95348(14) | 0.0497(5) U |
| H151 | 0.5150      | 0.6343      | 0.9908      | 0.060       |
| C16  | 0.60672(17) | 0.73838(16) | 0.89280(13) | 0.0400(4)   |
| H161 | 0.5523      | 0.7941      | 0.8884      | 0.048       |
| C17  | 0.88367(14) | 0.91430(13) | 0.72332(12) | 0.0300(3)   |
| C18  | 0.96758(15) | 0.88290(15) | 0.77996(13) | 0.0363(4)   |
| H181 | 0.9480      | 0.8375      | 0.8358      | 0.044       |
| C19  | 1.07943(16) | 0.91710(17) | 0.75594(15) | 0.0450(5)   |

|      |             |             |             |            |
|------|-------------|-------------|-------------|------------|
| H191 | 1.1355      | 0.8945      | 0.7951      | 0.054      |
| C20  | 1.10913(17) | 0.98360(18) | 0.67561(16) | 0.0472(5)  |
| H201 | 1.1856      | 1.0067      | 0.6594      | 0.057      |
| C21  | 1.02780(17) | 1.01677(17) | 0.61865(15) | 0.0459(5)  |
| H211 | 1.0482      | 1.0630      | 0.5633      | 0.055      |
| C22  | 0.91616(16) | 0.98254(15) | 0.64218(13) | 0.0379(4)  |
| H221 | 0.8608      | 1.0058      | 0.6025      | 0.045      |
| C23  | 0.85553(15) | 0.36590(15) | 0.40588(12) | 0.0337(4)  |
| C24  | 0.8852(5)   | 0.3928(3)   | 0.4910(3)   | 0.0689(11) |
| H241 | 0.9562      | 0.4338      | 0.4799      | 0.103      |
| H242 | 0.8942      | 0.3266      | 0.5345      | 0.103      |
| H243 | 0.8241      | 0.4354      | 0.5135      | 0.103      |
| C25  | 0.7410(3)   | 0.3080(4)   | 0.4219(3)   | 0.0463(9)  |
| H251 | 0.6832      | 0.3543      | 0.4452      | 0.056      |
| H252 | 0.7190      | 0.2981      | 0.3648      | 0.056      |
| C26  | 0.7384(3)   | 0.1996(2)   | 0.4850(2)   | 0.0608(8)  |
| H261 | 0.6615      | 0.1697      | 0.4932      | 0.091      |
| H262 | 0.7607      | 0.2081      | 0.5417      | 0.091      |
| H263 | 0.7913      | 0.1512      | 0.4606      | 0.091      |
| C24A | 0.752(3)    | 0.299(4)    | 0.405(3)    | 0.0463(9)  |
| H244 | 0.7600      | 0.2685      | 0.3524      | 0.069      |
| H245 | 0.6843      | 0.3439      | 0.4046      | 0.069      |
| H246 | 0.7450      | 0.2411      | 0.4575      | 0.069      |
| C25A | 0.903(4)    | 0.376(2)    | 0.4914(16)  | 0.0689(11) |
| H253 | 0.9865      | 0.3864      | 0.4801      | 0.083      |
| H254 | 0.8707      | 0.4407      | 0.5100      | 0.083      |
| C26A | 0.8770(19)  | 0.2790(17)  | 0.5656(11)  | 0.0608(8)  |
| H264 | 0.9305      | 0.2763      | 0.6098      | 0.091      |
| H265 | 0.8843      | 0.2140      | 0.5419      | 0.091      |
| H266 | 0.7994      | 0.2841      | 0.5927      | 0.091      |
| C27  | 0.9473(2)   | 0.29849(18) | 0.36811(18) | 0.0572(6)  |
| H271 | 1.0198      | 0.3372      | 0.3575      | 0.086      |
| H272 | 0.9263      | 0.2845      | 0.3126      | 0.086      |
| H273 | 0.9548      | 0.2305      | 0.4100      | 0.086      |
| C28  | 0.83491(16) | 0.73172(14) | 0.18230(13) | 0.0371(4)  |
| C29  | 0.7766(5)   | 0.7243(8)   | 0.1006(3)   | 0.0551(13) |
| H291 | 0.7657      | 0.7964      | 0.0659      | 0.083      |
| H292 | 0.7028      | 0.6888      | 0.1189      | 0.083      |
| H293 | 0.8241      | 0.6830      | 0.0650      | 0.083      |
| C30  | 0.9534(2)   | 0.7787(2)   | 0.1507(2)   | 0.0431(6)  |
| H301 | 0.9974      | 0.7278      | 0.1212      | 0.052      |
| H302 | 0.9916      | 0.7845      | 0.2029      | 0.052      |
| C31  | 0.9584(3)   | 0.8882(2)   | 0.0879(2)   | 0.0588(8)  |
| H311 | 1.0369      | 0.9143      | 0.0768      | 0.088      |

---

|      |             |             |             |            |
|------|-------------|-------------|-------------|------------|
| H312 | 0.9107      | 0.9387      | 0.1143      | 0.088      |
| H313 | 0.9307      | 0.8819      | 0.0323      | 0.088      |
| C29A | 0.9579(13)  | 0.7806(15)  | 0.1894(14)  | 0.0431(6)  |
| H294 | 1.0176      | 0.7361      | 0.1678      | 0.065      |
| H295 | 0.9659      | 0.7817      | 0.2509      | 0.065      |
| H296 | 0.9646      | 0.8536      | 0.1539      | 0.065      |
| C30A | 0.758(4)    | 0.720(6)    | 0.113(3)    | 0.0551(13) |
| H303 | 0.6768      | 0.7206      | 0.1347      | 0.066      |
| H304 | 0.7762      | 0.6566      | 0.0880      | 0.066      |
| C31A | 0.800(2)    | 0.8317(16)  | 0.0459(13)  | 0.074(7)   |
| H314 | 0.7888      | 0.8270      | -0.0144     | 0.112      |
| H315 | 0.8804      | 0.8438      | 0.0499      | 0.112      |
| H316 | 0.7552      | 0.8912      | 0.0617      | 0.112      |
| C32  | 0.7643(2)   | 0.79763(17) | 0.23868(17) | 0.0526(6)  |
| H321 | 0.8031      | 0.8009      | 0.2904      | 0.079      |
| H322 | 0.6896      | 0.7641      | 0.2575      | 0.079      |
| H323 | 0.7550      | 0.8701      | 0.2042      | 0.079      |
| C33  | 0.78979(14) | 0.42232(13) | 0.16785(10) | 0.0271(3)  |
| C34  | 0.71330(15) | 0.34506(14) | 0.15749(11) | 0.0324(3)  |
| H341 | 0.6421      | 0.3363      | 0.1922      | 0.039      |
| C35  | 0.74005(17) | 0.28107(16) | 0.09721(13) | 0.0397(4)  |
| H351 | 0.6871      | 0.2292      | 0.0905      | 0.048      |
| C36  | 0.84394(18) | 0.29270(16) | 0.04674(13) | 0.0418(4)  |
| H361 | 0.8618      | 0.2494      | 0.0049      | 0.050      |
| C37  | 0.92155(17) | 0.36705(16) | 0.05714(13) | 0.0403(4)  |
| H371 | 0.9933      | 0.3741      | 0.0232      | 0.048      |
| C38  | 0.89504(15) | 0.43145(15) | 0.11700(11) | 0.0333(4)  |
| H381 | 0.9489      | 0.4825      | 0.1237      | 0.040      |
| C39  | 0.61046(13) | 0.52868(13) | 0.27989(11) | 0.0275(3)  |
| C40  | 0.52760(15) | 0.52649(15) | 0.22260(12) | 0.0346(4)  |
| H401 | 0.5487      | 0.5086      | 0.1673      | 0.041      |
| C41  | 0.41503(16) | 0.55002(17) | 0.24537(14) | 0.0430(4)  |
| H411 | 0.3599      | 0.5474      | 0.2059      | 0.052      |
| C42  | 0.38312(16) | 0.57701(17) | 0.32476(15) | 0.0453(5)  |
| H421 | 0.3061      | 0.5932      | 0.3401      | 0.054      |
| C43  | 0.46351(17) | 0.58050(18) | 0.38220(14) | 0.0447(5)  |
| H431 | 0.4417      | 0.5993      | 0.4371      | 0.054      |
| C44  | 0.57602(15) | 0.55667(15) | 0.35993(12) | 0.0358(4)  |
| H441 | 0.6305      | 0.5595      | 0.3999      | 0.043      |

---

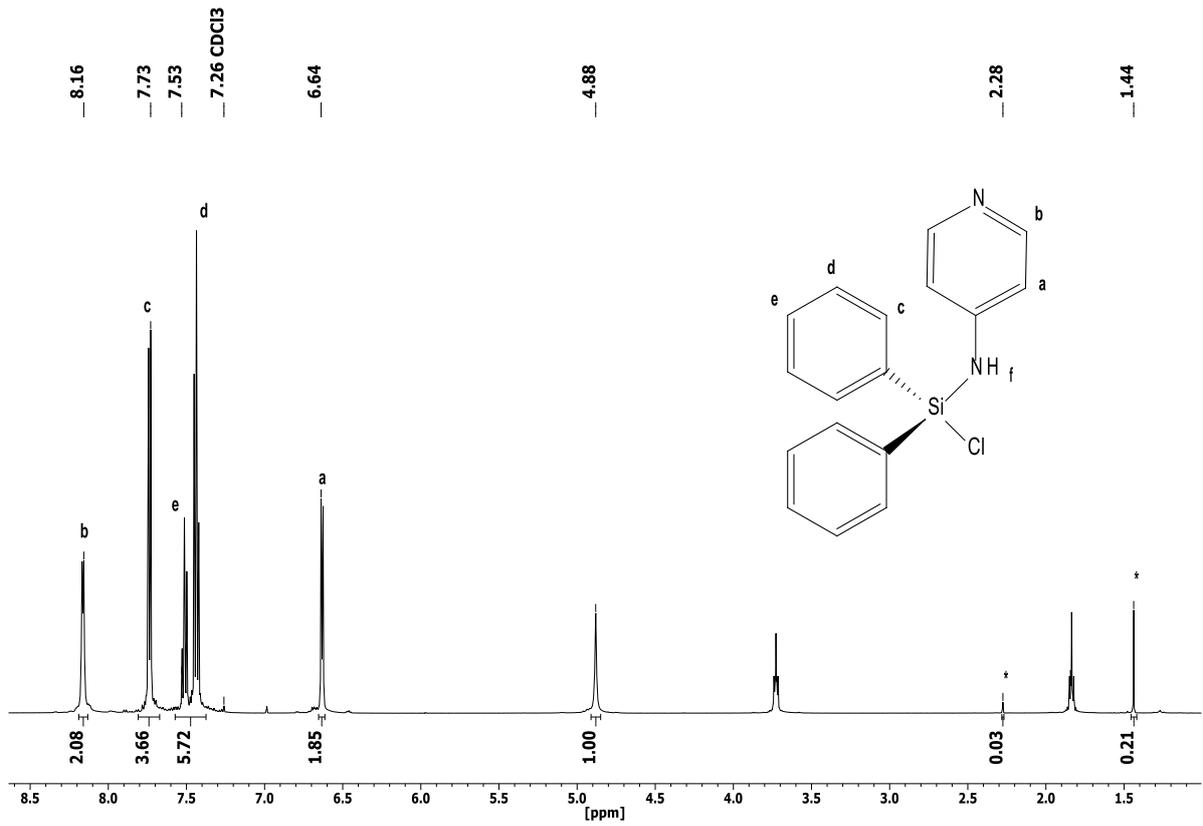
**Tabelle 7.4.1:**  $U_{ij}$ -Werte [ $\text{\AA}^2$ ].

| Atom | $U_{11}$    | $U_{22}$   | $U_{33}$   | $U_{23}$     | $U_{13}$     | $U_{12}$     |
|------|-------------|------------|------------|--------------|--------------|--------------|
| Cl1  | 0.0235(2)   | 0.0533(3)  | 0.0789(4)  | -0.0078(3)   | 0.0022(2)    | 0.00216(19)  |
| Cl2  | 0.0220(2)   | 0.0592(3)  | 0.0713(4)  | -0.0196(3)   | -0.0013(2)   | -0.00087(19) |
| P1   | 0.0273(2)   | 0.0282(2)  | 0.0512(3)  | 0.00208(19)  | -0.00084(19) | 0.00372(17)  |
| P2   | 0.0261(2)   | 0.0381(2)  | 0.0410(3)  | -0.01662(19) | -0.00310(18) | -0.00133(17) |
| Si1  | 0.0230(2)   | 0.0259(2)  | 0.0323(2)  | -0.00355(17) | -0.00122(17) | -0.00001(16) |
| Si2  | 0.01938(19) | 0.0297(2)  | 0.0274(2)  | -0.00760(16) | 0.00005(15)  | -0.00021(15) |
| N1   | 0.0240(6)   | 0.0285(7)  | 0.0359(7)  | -0.0015(6)   | -0.0032(5)   | 0.0009(5)    |
| N2   | 0.0293(7)   | 0.0305(7)  | 0.0498(9)  | -0.0115(6)   | 0.0016(6)    | 0.0016(6)    |
| N3   | 0.0235(6)   | 0.0341(7)  | 0.0315(7)  | -0.0100(6)   | -0.0033(5)   | 0.0009(5)    |
| N4   | 0.0243(6)   | 0.0306(7)  | 0.0386(8)  | -0.0084(6)   | 0.0007(6)    | -0.0018(5)   |
| C1   | 0.0305(8)   | 0.0382(9)  | 0.0386(9)  | -0.0067(7)   | -0.0069(7)   | -0.0007(7)   |
| C2   | 0.127(4)    | 0.0658(19) | 0.0564(17) | -0.0129(14)  | -0.049(2)    | 0.027(2)     |
| C3   | 0.0334(13)  | 0.0609(17) | 0.0542(18) | -0.0282(13)  | -0.0041(11)  | 0.0021(11)   |
| C4   | 0.0560(16)  | 0.0770(19) | 0.0592(16) | -0.0390(15)  | -0.0083(13)  | 0.0093(14)   |
| C5   | 0.0453(15)  | 0.0525(17) | 0.087(2)   | -0.0289(17)  | 0.0102(15)   | -0.0181(13)  |
| C2A  | 0.0334(13)  | 0.0609(17) | 0.0542(18) | -0.0282(13)  | -0.0041(11)  | 0.0021(11)   |
| C3A  | 0.127(4)    | 0.0658(19) | 0.0564(17) | -0.0129(14)  | -0.049(2)    | 0.027(2)     |
| C4A  | 0.0560(16)  | 0.0770(19) | 0.0592(16) | -0.0390(15)  | -0.0083(13)  | 0.0093(14)   |
| C5A  | 0.032(8)    | 0.029(8)   | 0.029(8)   | 0.007(6)     | -0.009(6)    | -0.003(6)    |
| C6   | 0.0468(12)  | 0.0409(11) | 0.0739(16) | -0.0289(11)  | 0.0102(11)   | -0.0028(9)   |
| C7   | 0.041(2)    | 0.071(3)   | 0.167(9)   | -0.078(5)    | 0.023(3)     | 0.006(2)     |
| C8   | 0.070(3)    | 0.064(3)   | 0.071(3)   | -0.041(2)    | 0.004(3)     | 0.002(2)     |
| C9   | 0.090(3)    | 0.102(4)   | 0.095(3)   | -0.066(3)    | -0.004(3)    | -0.010(3)    |
| C7A  | 0.064(7)    | 0.066(5)   | 0.064(6)   | -0.036(5)    | -0.019(6)    | 0.019(6)     |
| C8A  | 0.090(3)    | 0.102(4)   | 0.095(3)   | -0.066(3)    | -0.004(3)    | -0.010(3)    |
| C9A  | 0.070(3)    | 0.064(3)   | 0.071(3)   | -0.041(2)    | 0.004(3)     | 0.002(2)     |
| C10  | 0.0598(15)  | 0.0442(12) | 0.101(2)   | -0.0318(13)  | 0.0120(14)   | -0.0123(11)  |
| C11  | 0.0309(8)   | 0.0319(8)  | 0.0290(8)  | -0.0025(6)   | -0.0046(6)   | -0.0048(6)   |
| C12  | 0.0391(9)   | 0.0344(9)  | 0.0338(9)  | -0.0025(7)   | -0.0084(7)   | -0.0008(7)   |
| C13  | 0.0560(12)  | 0.0342(9)  | 0.0421(10) | 0.0002(8)    | -0.0178(9)   | -0.0009(8)   |
| C14  | 0.0661(14)  | 0.0436(11) | 0.0348(10) | 0.0092(8)    | -0.0162(10)  | -0.0169(10)  |
| C15  | 0.0471(12)  | 0.0595(13) | 0.0370(10) | 0.0012(9)    | 0.0010(9)    | -0.0199(10)  |
| C16  | 0.0350(9)   | 0.0439(10) | 0.0380(10) | -0.0023(8)   | -0.0020(8)   | -0.0048(8)   |
| C17  | 0.0243(7)   | 0.0281(8)  | 0.0374(9)  | -0.0077(6)   | -0.0013(6)   | 0.0002(6)    |
| C18  | 0.0308(9)   | 0.0384(9)  | 0.0402(10) | -0.0081(7)   | -0.0062(7)   | 0.0001(7)    |
| C19  | 0.0272(9)   | 0.0511(12) | 0.0611(13) | -0.0182(10)  | -0.0121(9)   | 0.0010(8)    |
| C20  | 0.0268(9)   | 0.0490(11) | 0.0679(14) | -0.0195(10)  | 0.0018(9)    | -0.0075(8)   |
| C21  | 0.0351(10)  | 0.0449(11) | 0.0528(12) | -0.0044(9)   | 0.0066(9)    | -0.0104(8)   |
| C22  | 0.0288(8)   | 0.0361(9)  | 0.0453(10) | -0.0012(8)   | -0.0027(7)   | -0.0020(7)   |
| C23  | 0.0298(8)   | 0.0380(9)  | 0.0341(9)  | -0.0082(7)   | -0.0065(7)   | 0.0053(7)    |
| C24  | 0.113(3)    | 0.0536(19) | 0.0455(13) | -0.0100(12)  | -0.0356(16)  | 0.0060(18)   |

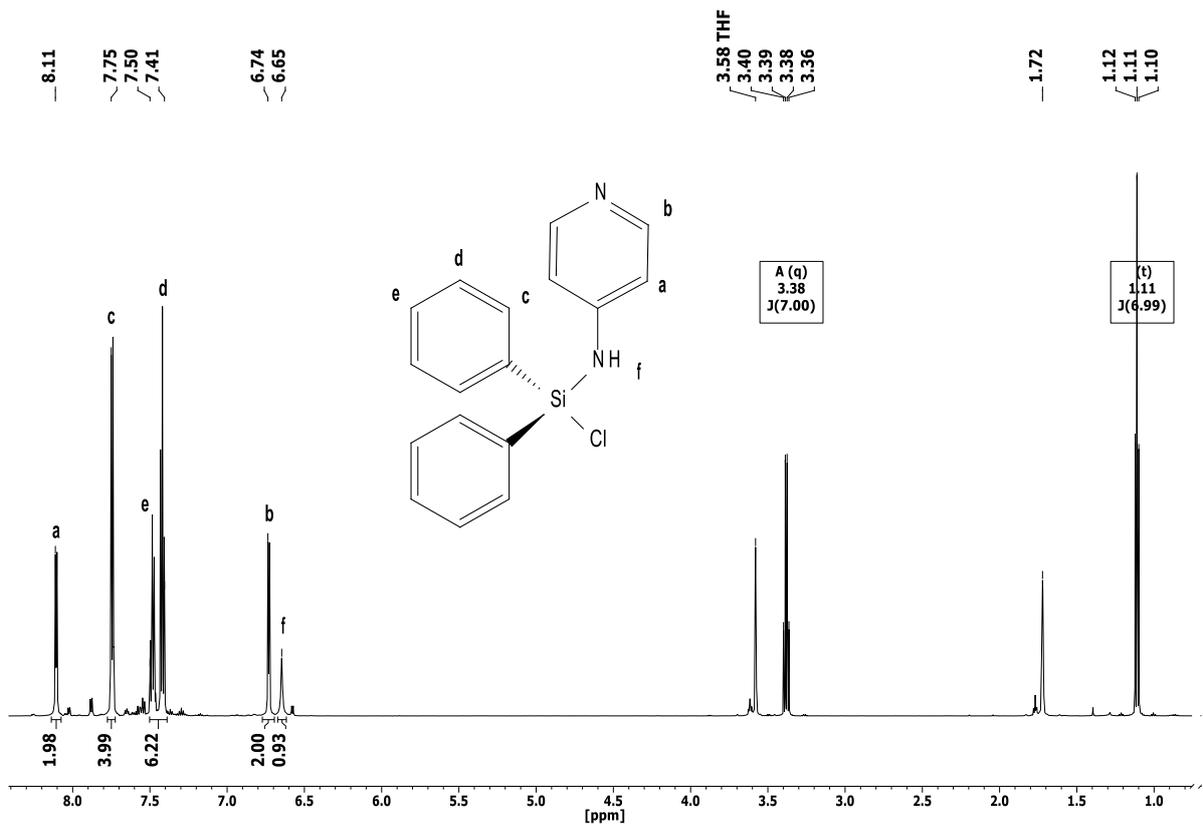
---

|      |            |            |            |             |             |             |
|------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| C25  | 0.0341(13) | 0.0460(15) | 0.051(3)   | 0.0060(13)  | -0.0006(12) | 0.0004(12)  |
| C26  | 0.0553(16) | 0.0512(15) | 0.0637(18) | 0.0143(13)  | -0.0036(13) | -0.0047(12) |
| C24A | 0.0341(13) | 0.0460(15) | 0.051(3)   | 0.0060(13)  | -0.0006(12) | 0.0004(12)  |
| C25A | 0.113(3)   | 0.0536(19) | 0.0455(13) | -0.0100(12) | -0.0356(16) | 0.0060(18)  |
| C26A | 0.0553(16) | 0.0512(15) | 0.0637(18) | 0.0143(13)  | -0.0036(13) | -0.0047(12) |
| C27  | 0.0427(12) | 0.0441(12) | 0.0785(17) | -0.0076(11) | 0.0095(11)  | 0.0124(9)   |
| C28  | 0.0327(9)  | 0.0312(8)  | 0.0449(10) | -0.0061(7)  | 0.0045(8)   | -0.0014(7)  |
| C29  | 0.069(3)   | 0.0457(14) | 0.045(2)   | 0.0047(19)  | -0.012(2)   | -0.008(2)   |
| C30  | 0.0377(11) | 0.0412(11) | 0.0454(16) | -0.0023(12) | 0.0063(12)  | -0.0081(9)  |
| C31  | 0.0594(17) | 0.0434(14) | 0.0649(18) | 0.0018(12)  | 0.0081(14)  | -0.0121(12) |
| C29A | 0.0377(11) | 0.0412(11) | 0.0454(16) | -0.0023(12) | 0.0063(12)  | -0.0081(9)  |
| C30A | 0.069(3)   | 0.0457(14) | 0.045(2)   | 0.0047(19)  | -0.012(2)   | -0.008(2)   |
| C31A | 0.12(2)    | 0.055(11)  | 0.049(11)  | 0.005(8)    | -0.040(12)  | 0.015(11)   |
| C32  | 0.0509(12) | 0.0385(10) | 0.0646(14) | -0.0112(10) | 0.0110(11)  | 0.0090(9)   |
| C33  | 0.0259(7)  | 0.0311(8)  | 0.0236(7)  | -0.0055(6)  | 0.0000(6)   | 0.0020(6)   |
| C34  | 0.0299(8)  | 0.0363(9)  | 0.0303(8)  | -0.0081(7)  | 0.0023(6)   | -0.0014(7)  |
| C35  | 0.0430(10) | 0.0387(9)  | 0.0393(10) | -0.0142(8)  | 0.0002(8)   | -0.0036(8)  |
| C36  | 0.0501(11) | 0.0422(10) | 0.0340(9)  | -0.0150(8)  | 0.0047(8)   | 0.0052(8)   |
| C37  | 0.0365(9)  | 0.0467(10) | 0.0344(9)  | -0.0075(8)  | 0.0093(7)   | 0.0048(8)   |
| C38  | 0.0282(8)  | 0.0378(9)  | 0.0321(8)  | -0.0060(7)  | 0.0029(7)   | -0.0002(7)  |
| C39  | 0.0214(7)  | 0.0308(8)  | 0.0295(8)  | -0.0060(6)  | 0.0010(6)   | -0.0004(6)  |
| C40  | 0.0278(8)  | 0.0414(9)  | 0.0349(9)  | -0.0090(7)  | -0.0031(7)  | 0.0012(7)   |
| C41  | 0.0247(8)  | 0.0520(11) | 0.0523(12) | -0.0091(9)  | -0.0084(8)  | 0.0021(8)   |
| C42  | 0.0231(8)  | 0.0506(11) | 0.0582(13) | -0.0075(9)  | 0.0051(8)   | 0.0055(8)   |
| C43  | 0.0360(10) | 0.0546(12) | 0.0428(11) | -0.0154(9)  | 0.0089(8)   | 0.0067(9)   |
| C44  | 0.0281(8)  | 0.0453(10) | 0.0355(9)  | -0.0138(8)  | -0.0008(7)  | 0.0025(7)   |

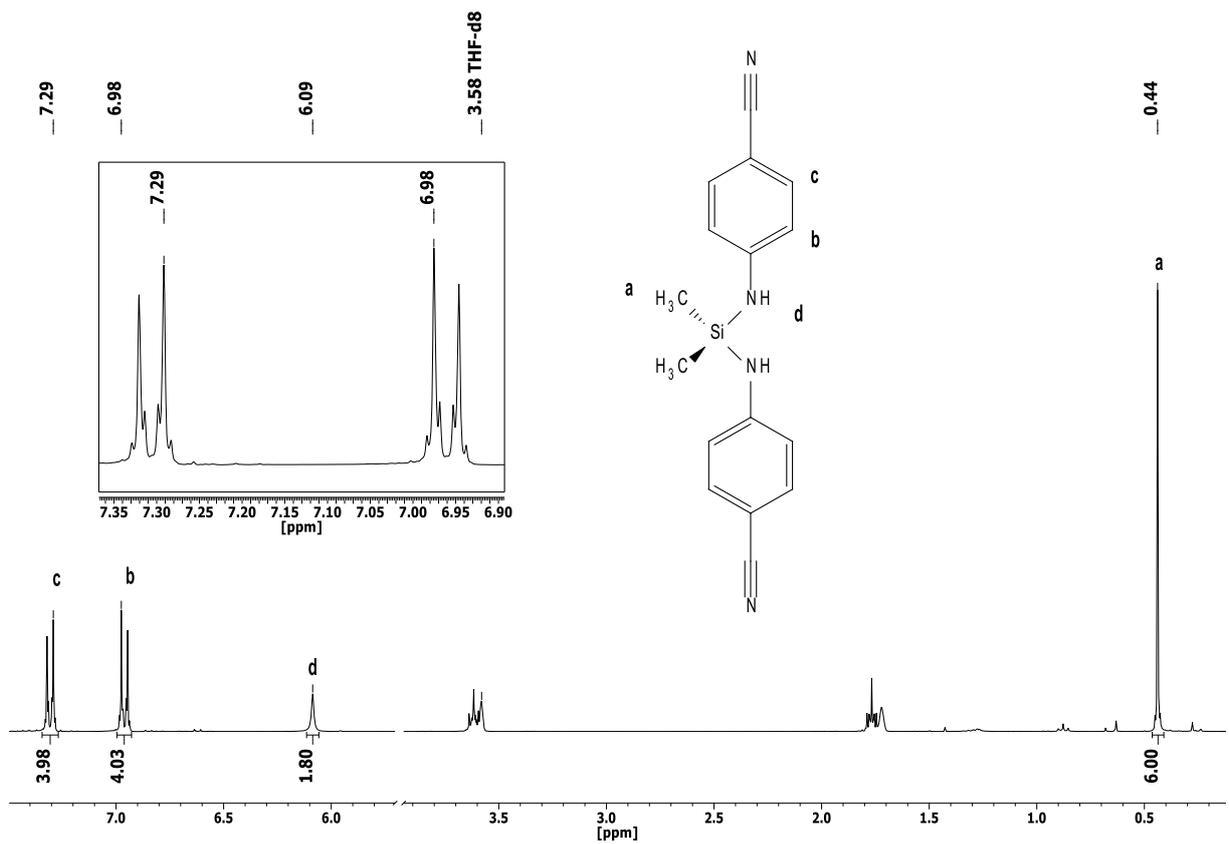
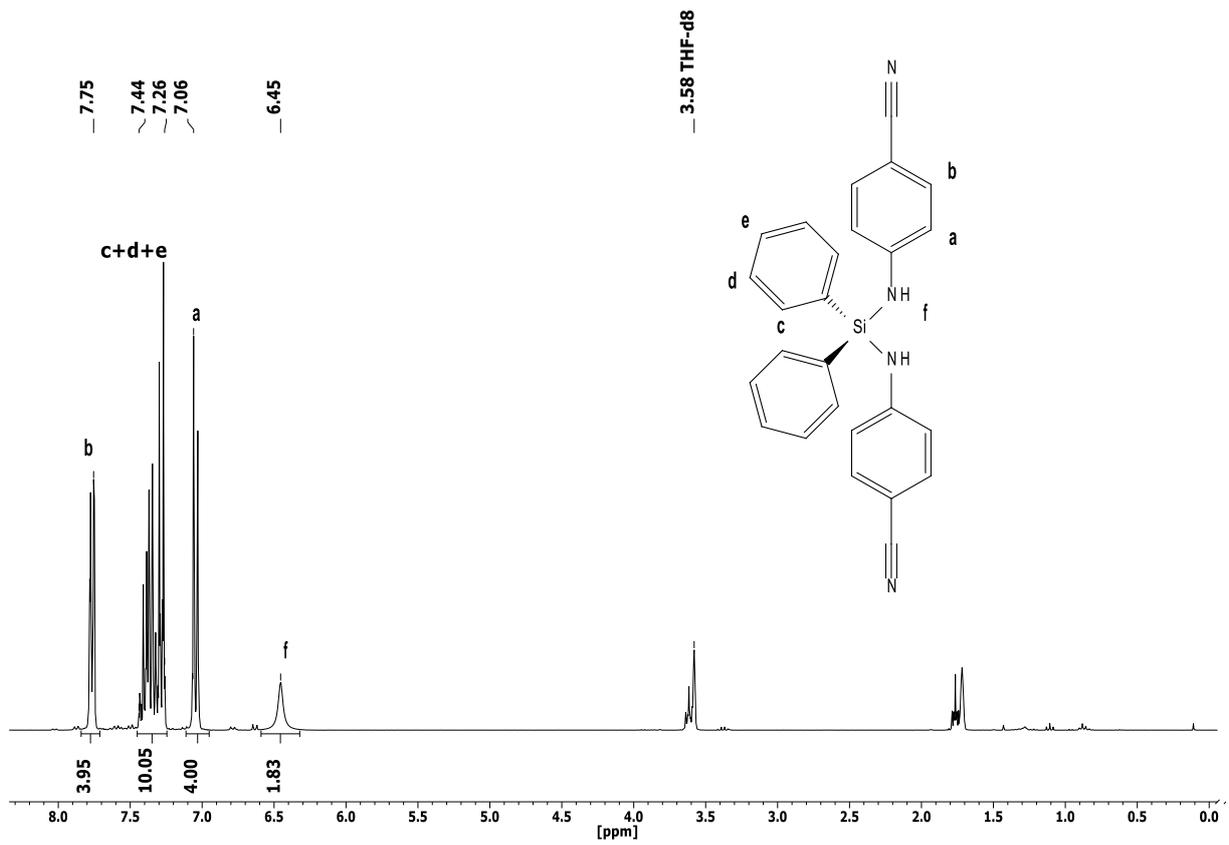
---

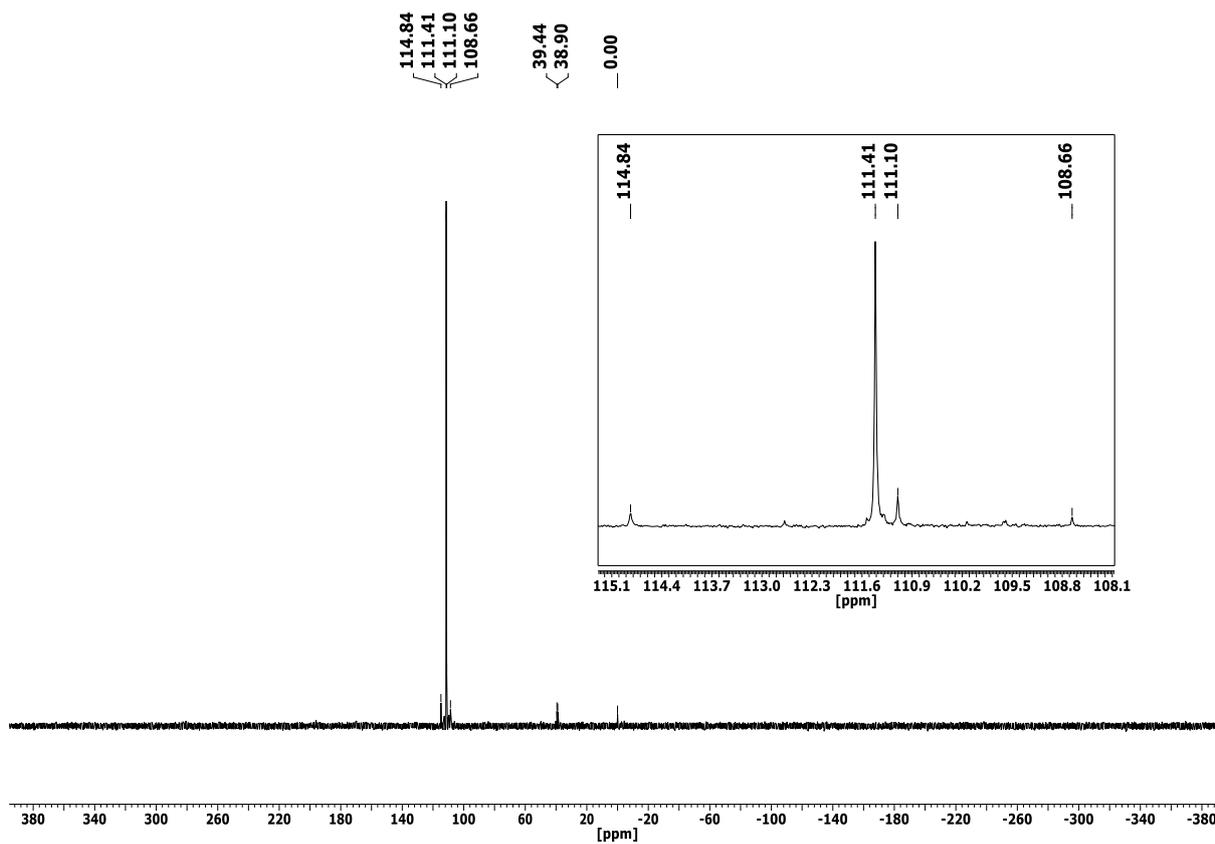
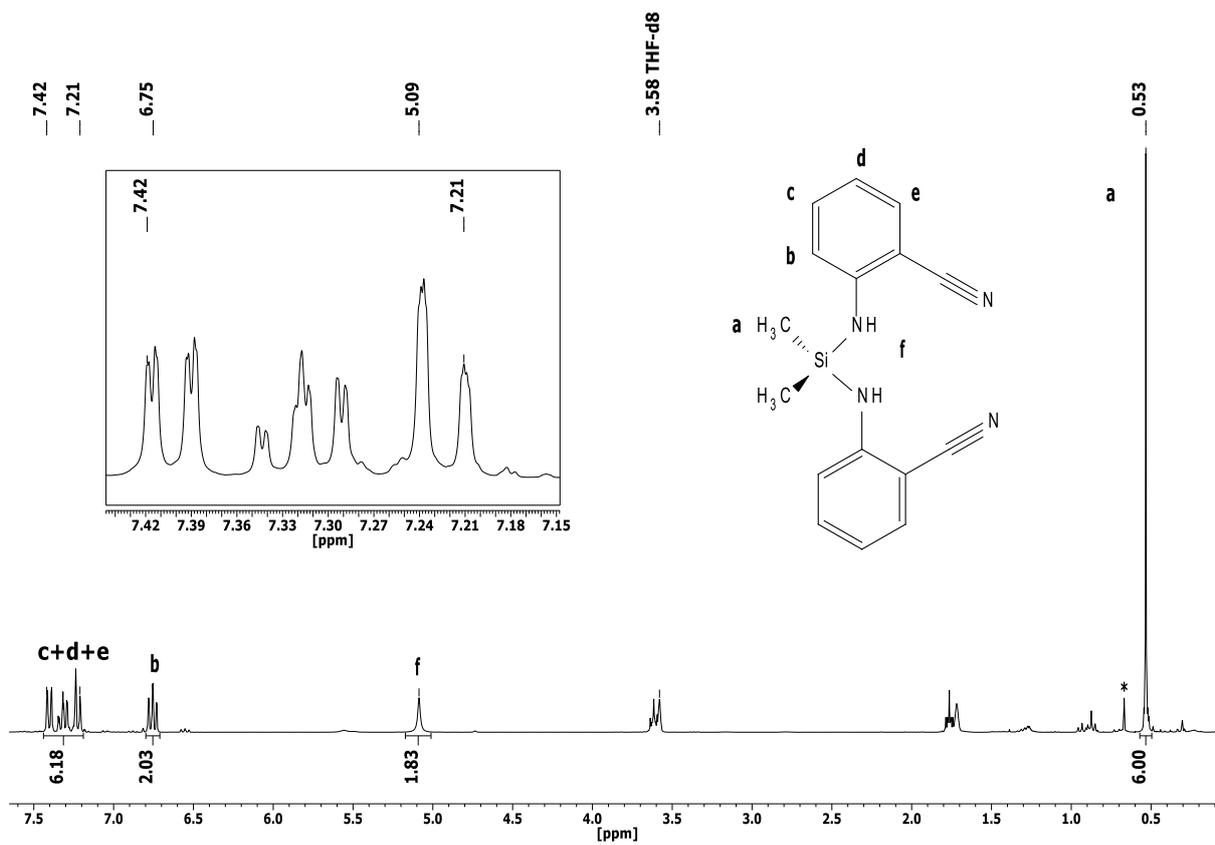


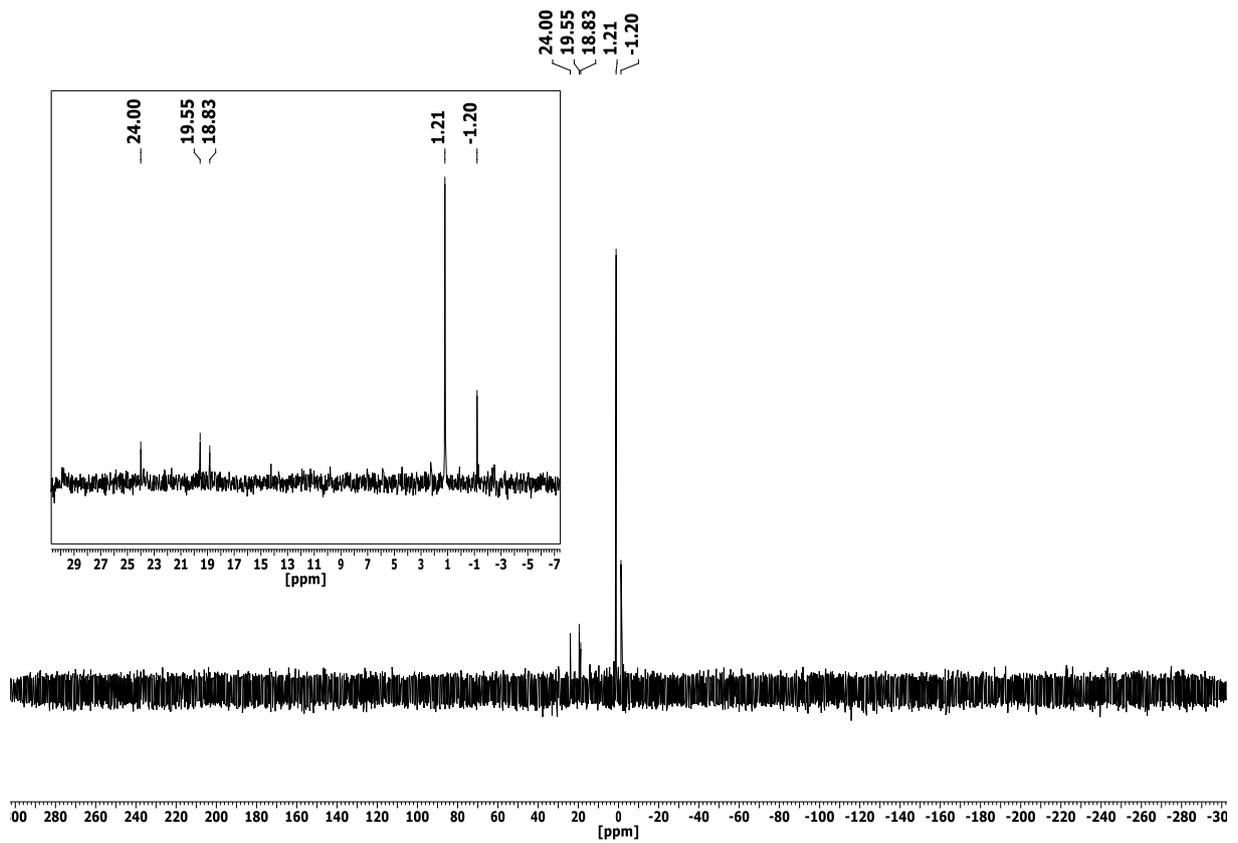
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **12** in CDCl<sub>3</sub> bei 25 °C.



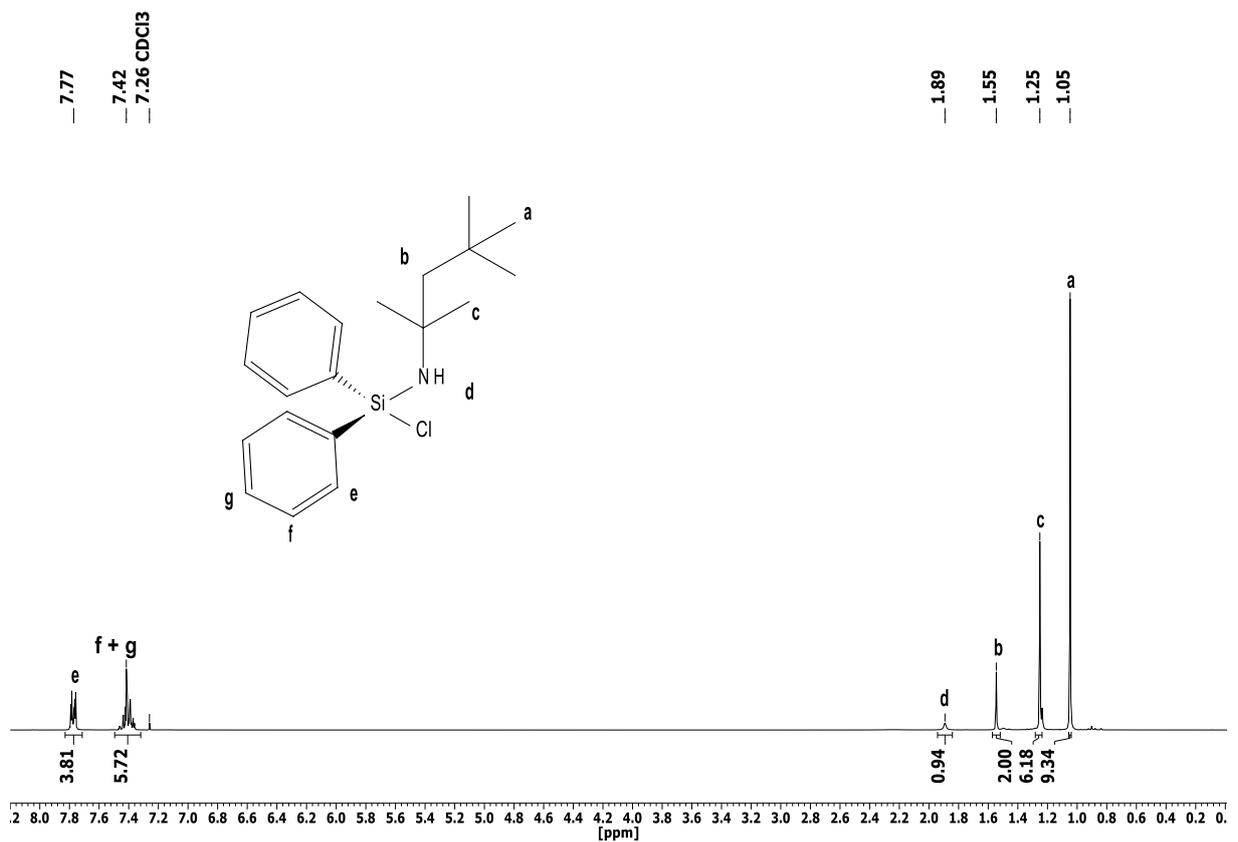
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **12** in THF-d<sub>8</sub> bei 25 °C.



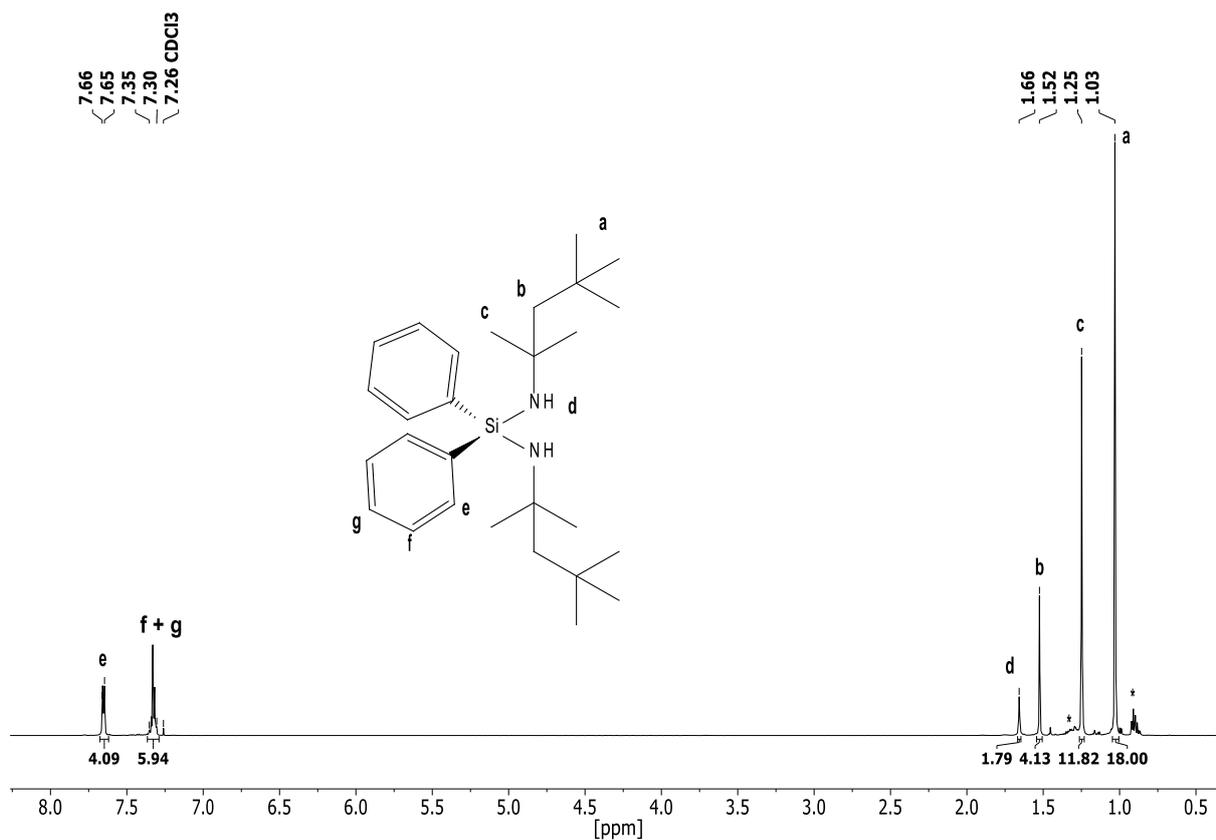




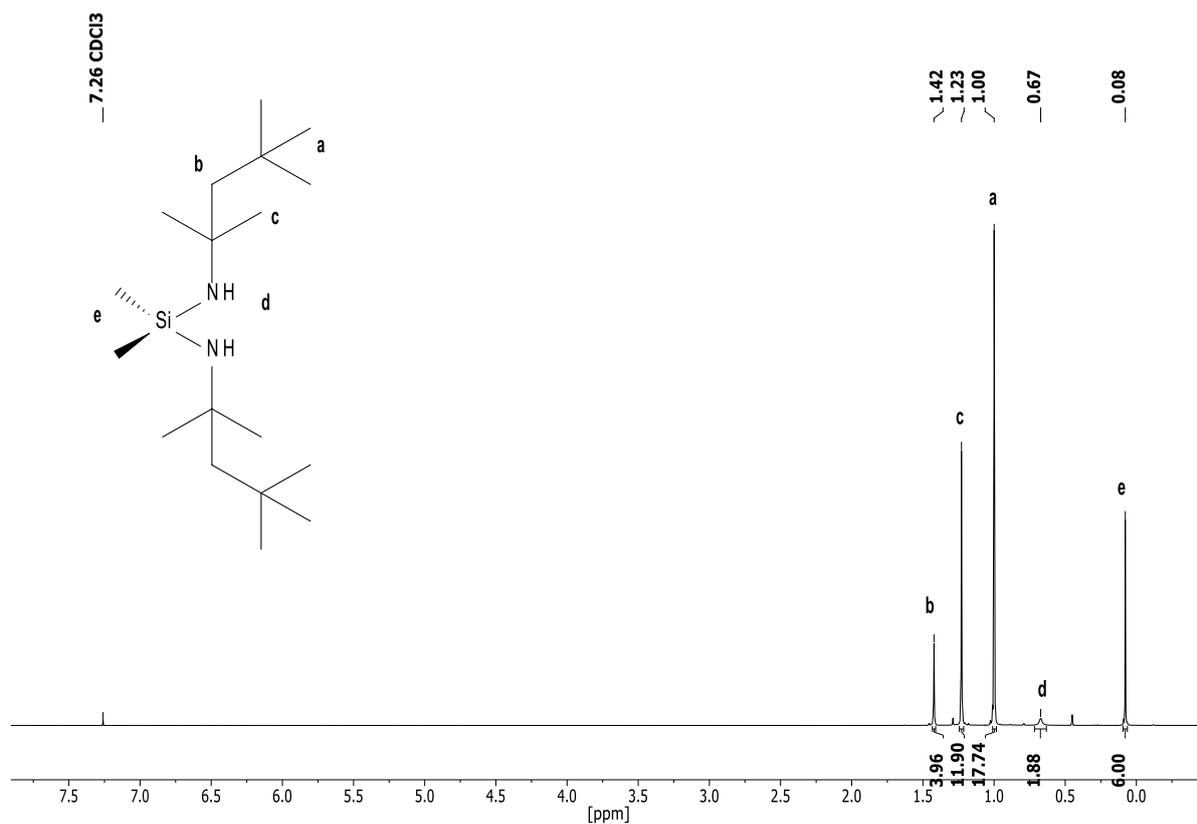
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches von **17** in THF- $d_8$  bei 25 °C.



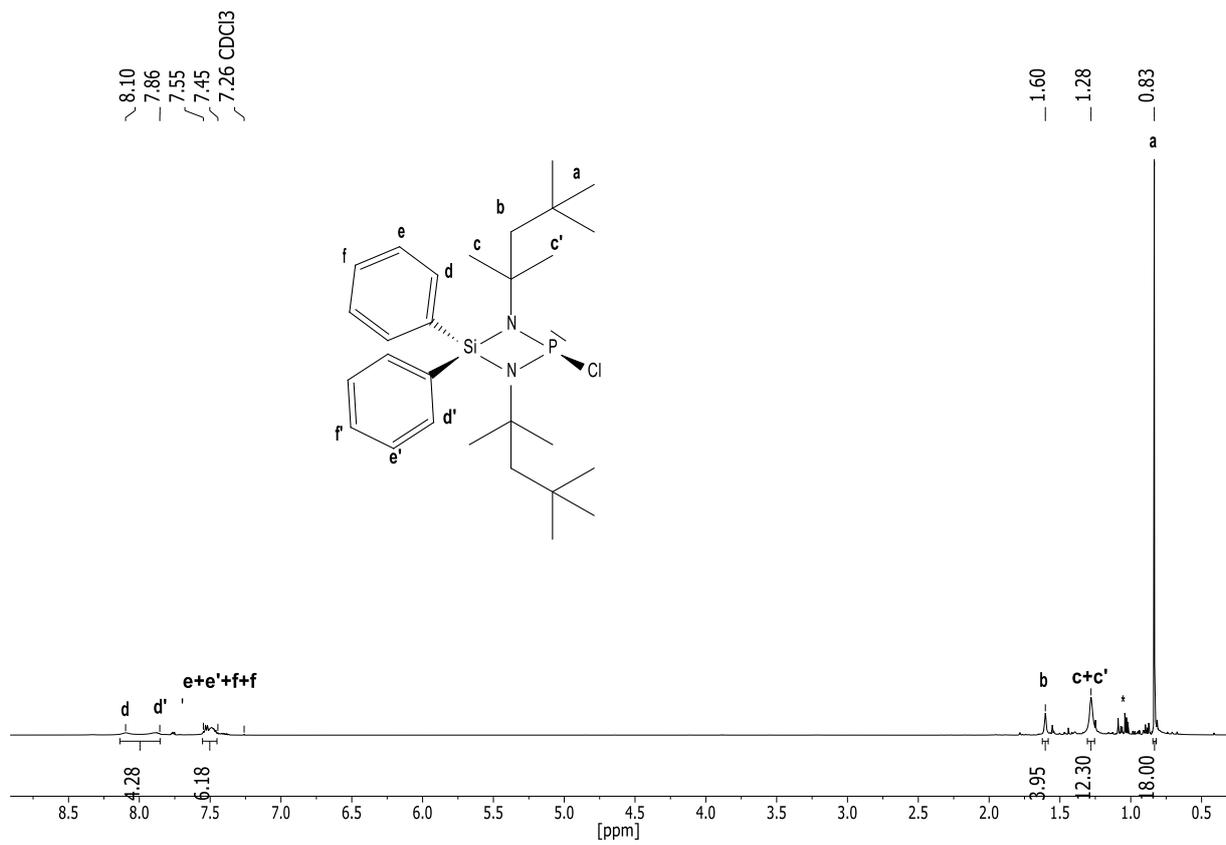
$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **18** in  $\text{CDCl}_3$  bei 25 °C.



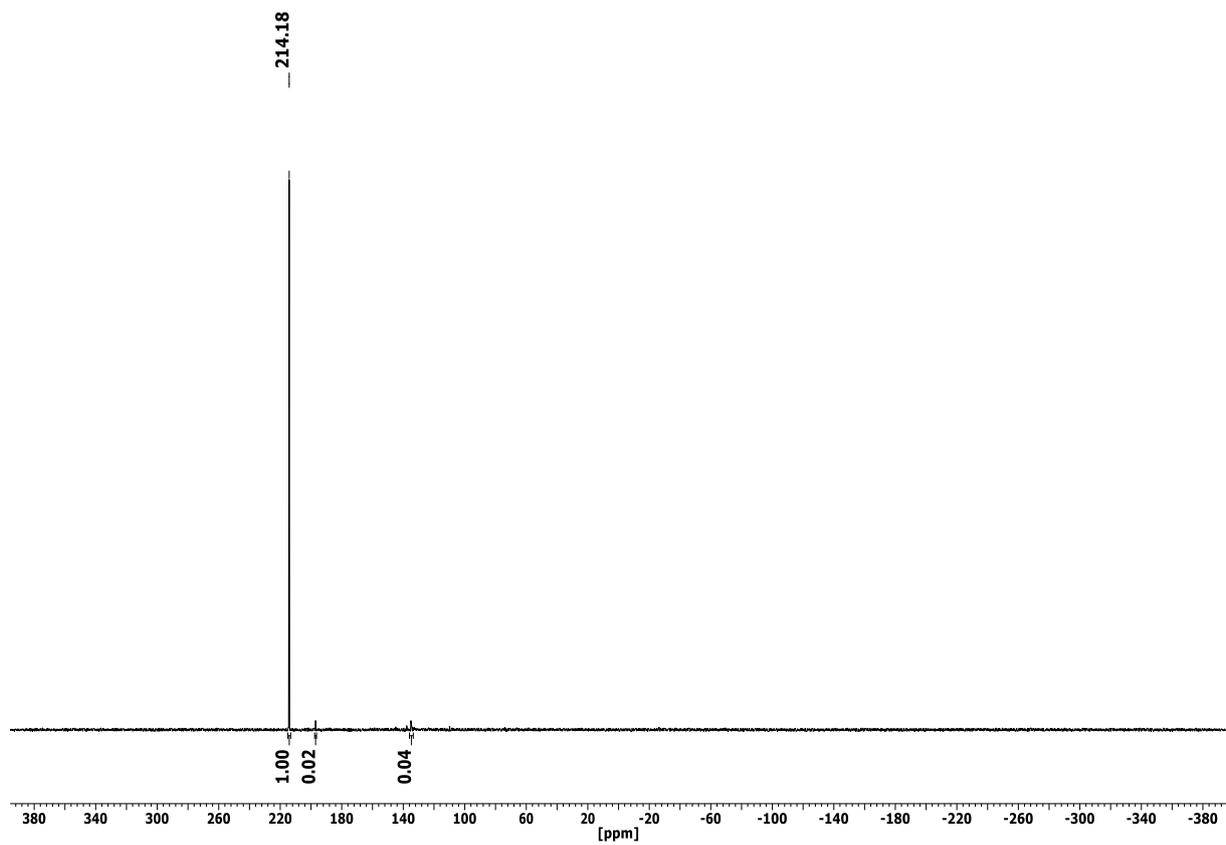
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **19** in  $\text{CDCl}_3$  bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .



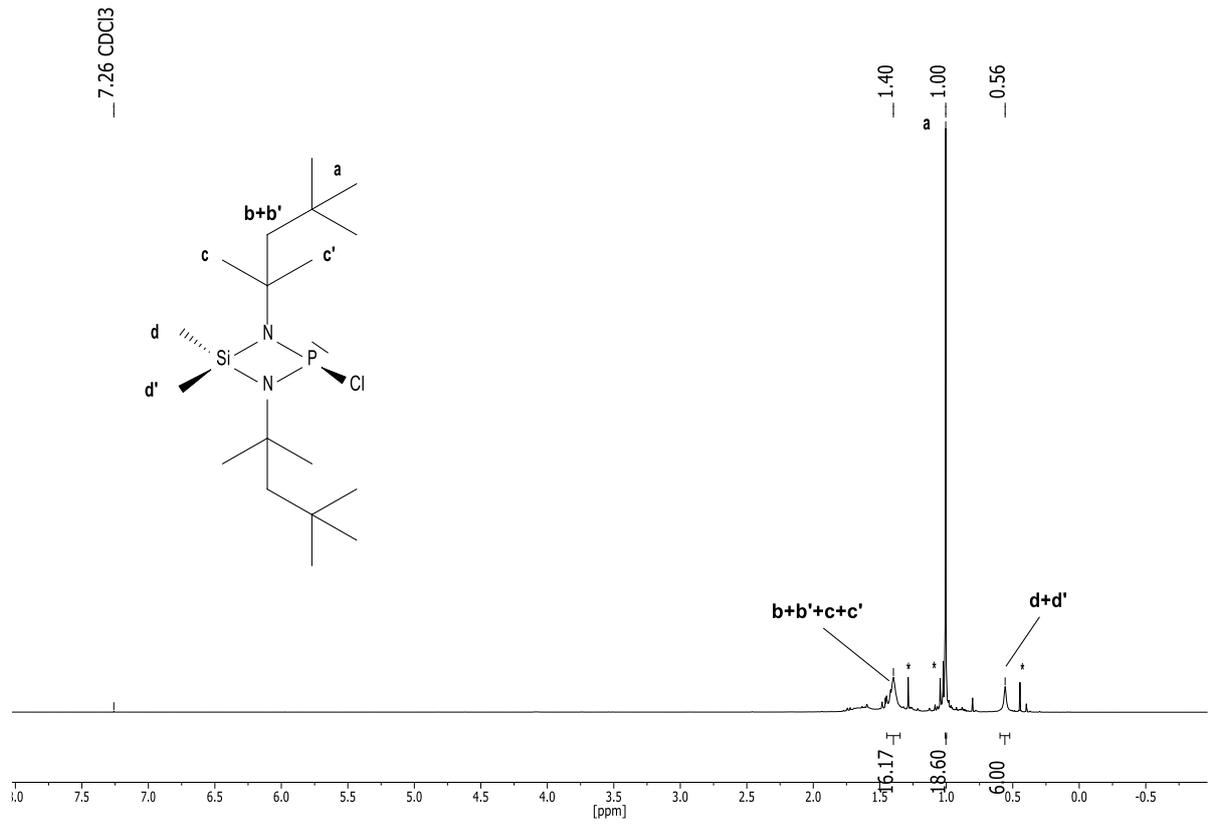
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **20** in  $\text{CDCl}_3$  bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .



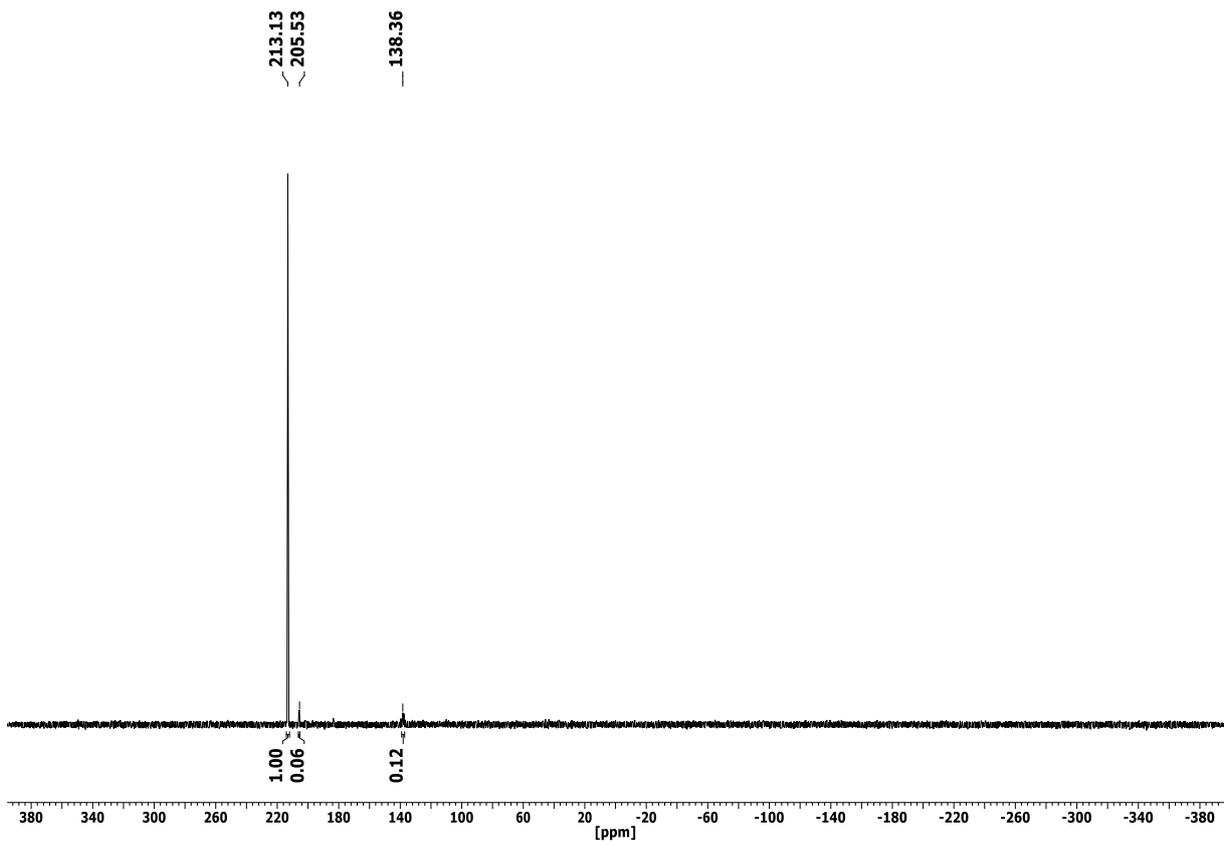
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **21** in CDCl<sub>3</sub> bei 25 °C.



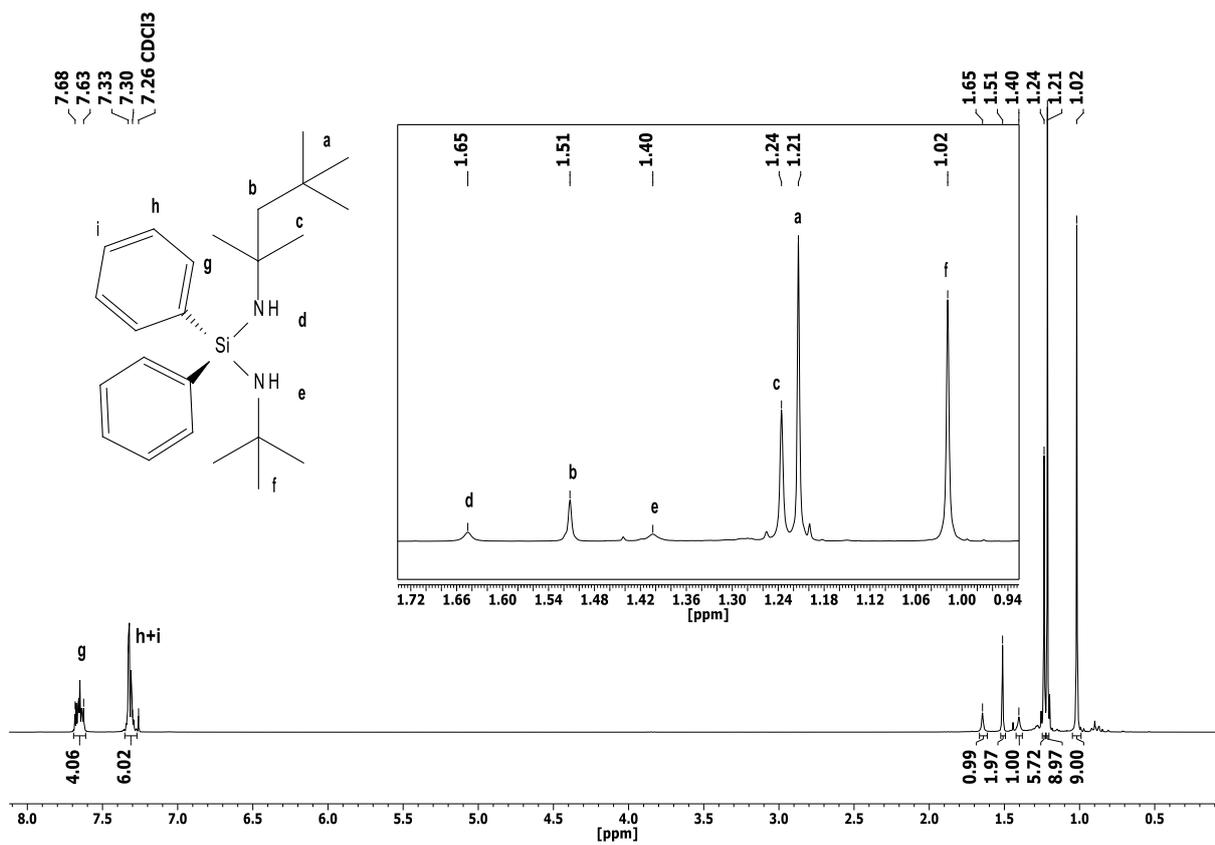
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **21** in CDCl<sub>3</sub> bei 25 °C.



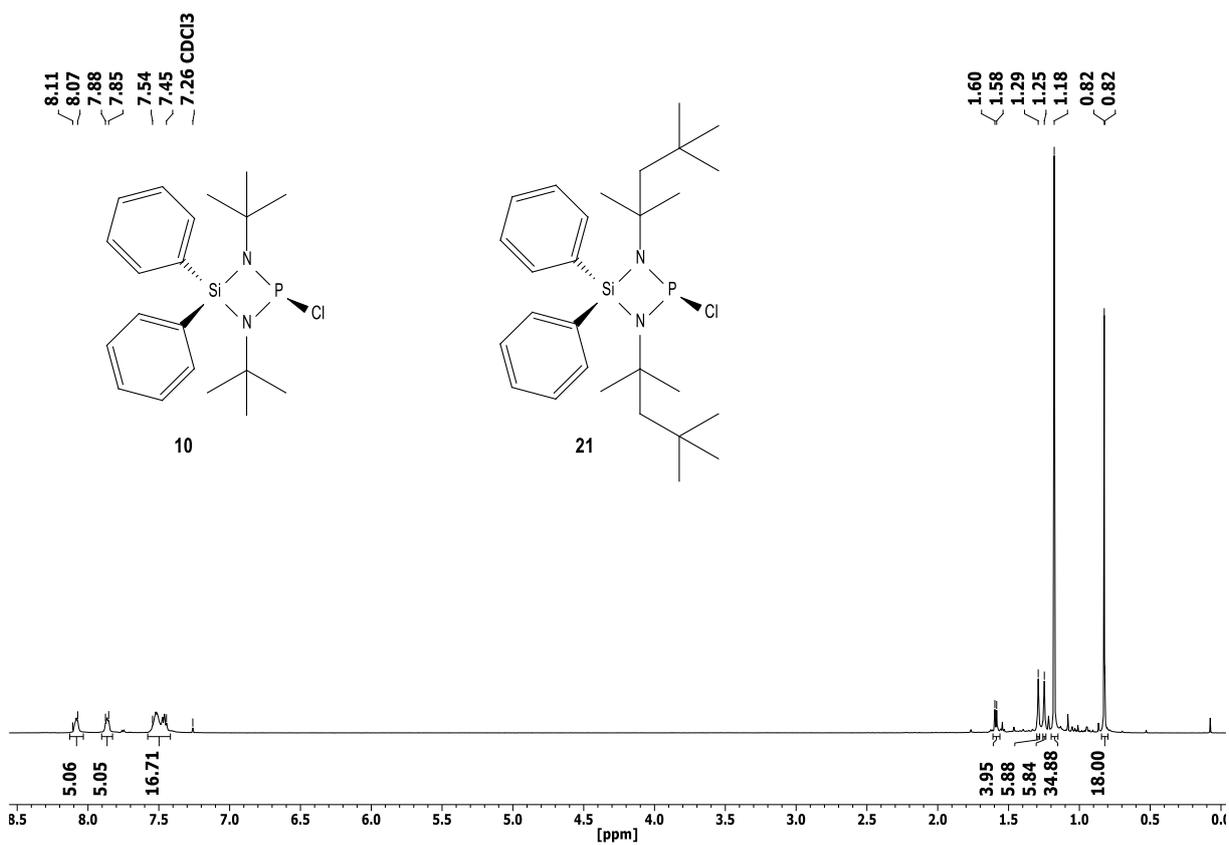
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **22** in CDCl<sub>3</sub> bei 25 °C.



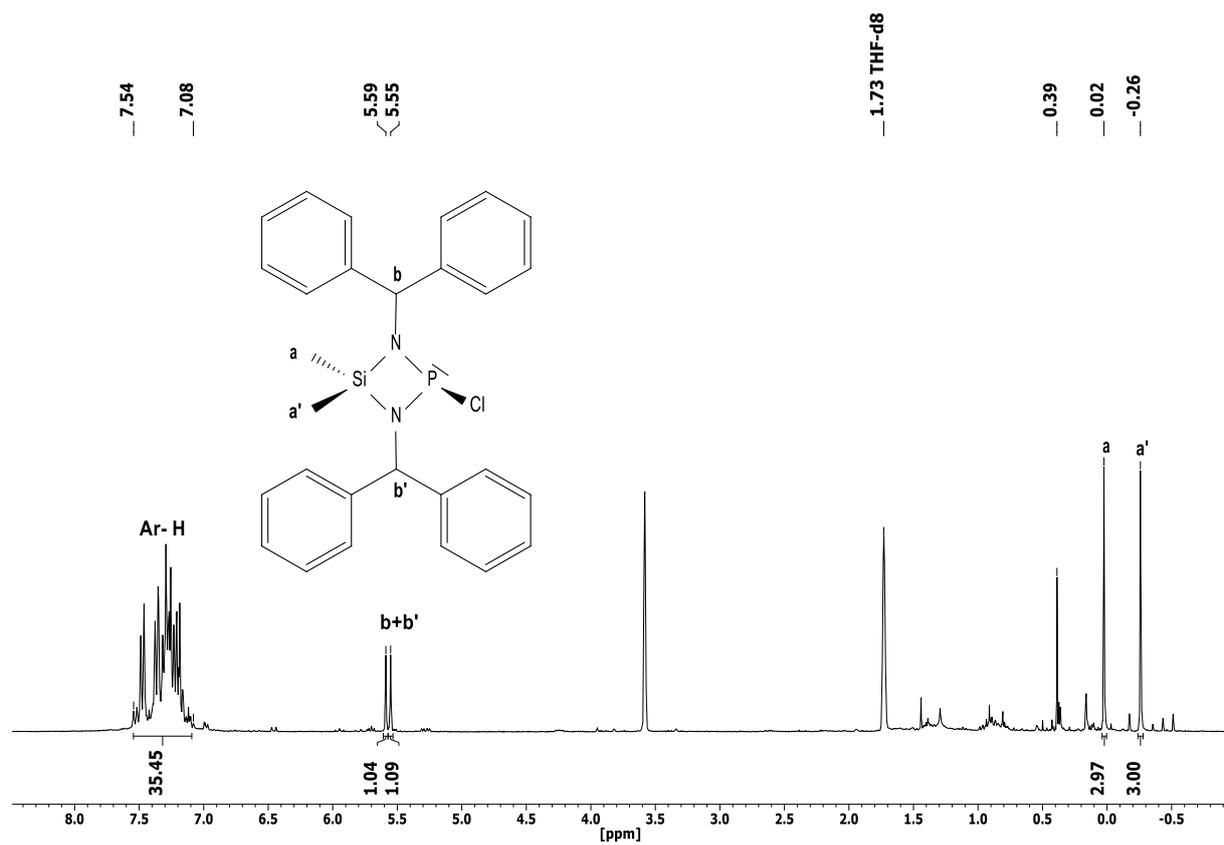
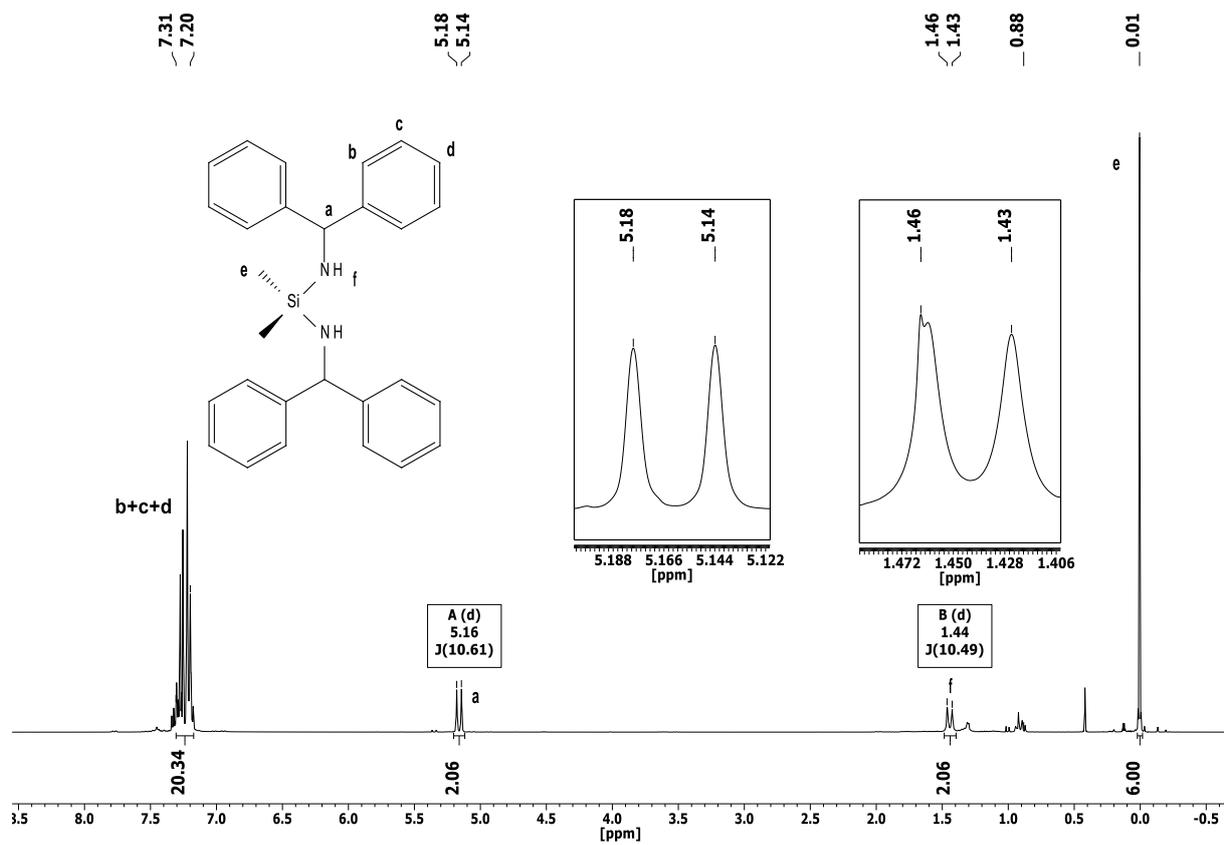
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **22** in CDCl<sub>3</sub> bei 25 °C.

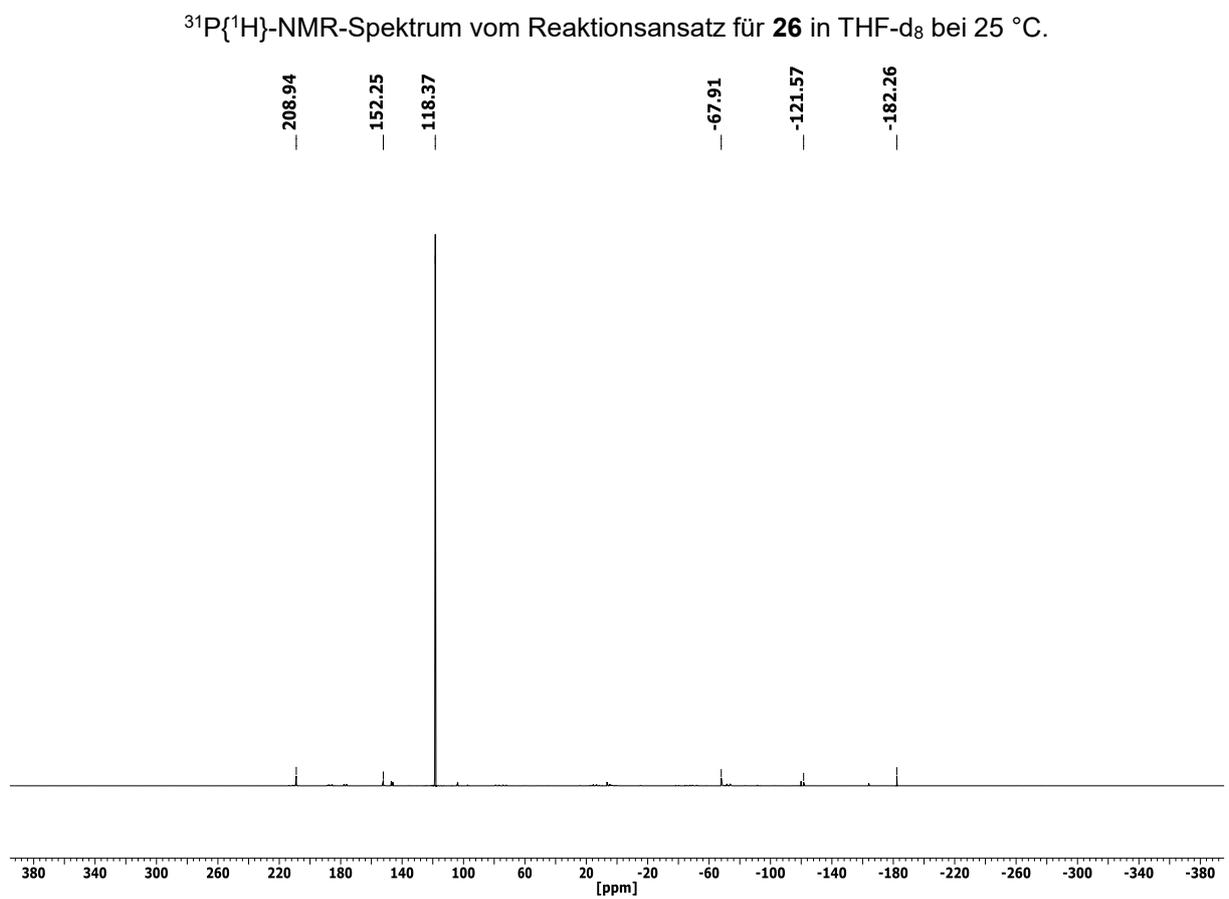
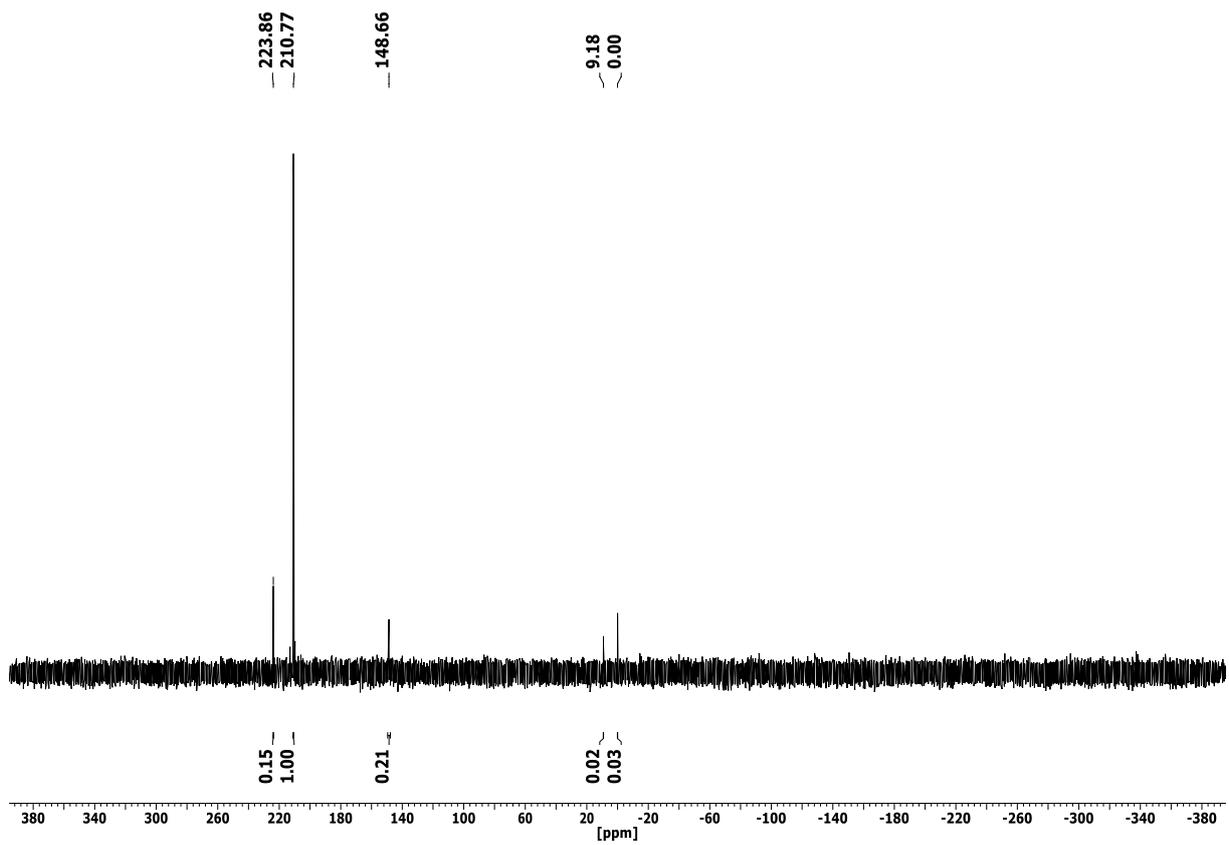


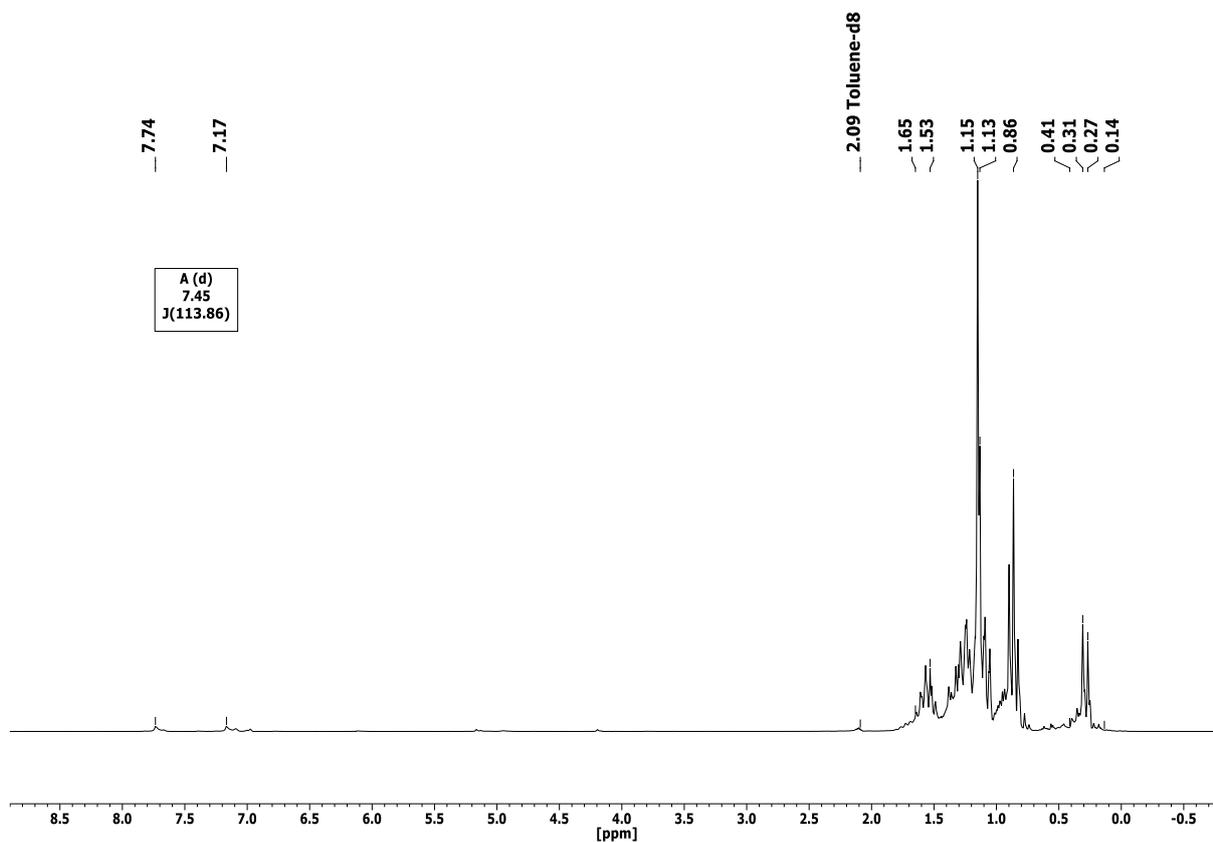
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **23** in CDCl<sub>3</sub> bei 25 °C.



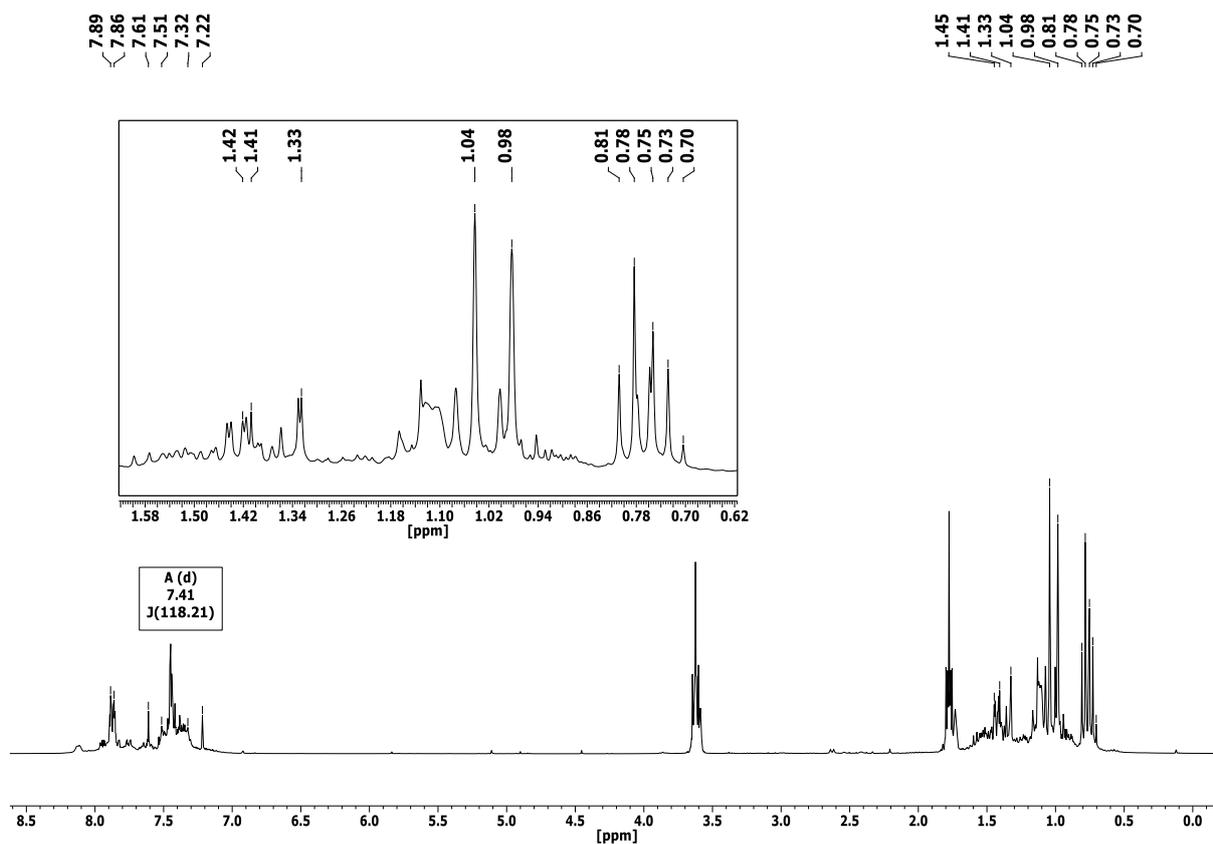
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum vom Syntheserversuch von **24** in CDCl<sub>3</sub> bei 25 °C.





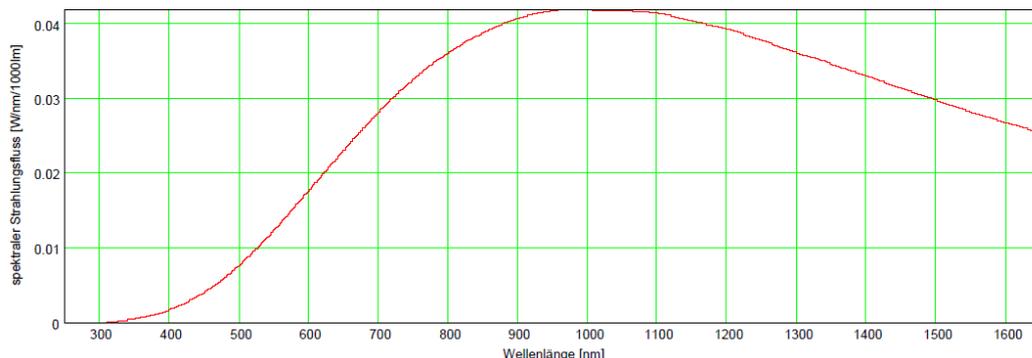


$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **III** ( $\text{Bu}_3\text{SnH}$ ) in  $\text{Tol-d}_8$  bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .



$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **30** in  $\text{THF-d}_8$  bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

Allgebrauchslampe CLASSIC A CL 240V 150W;  $U_i = 240V, 50Hz AC$ ; Lampe-Nr. 125/03-1:

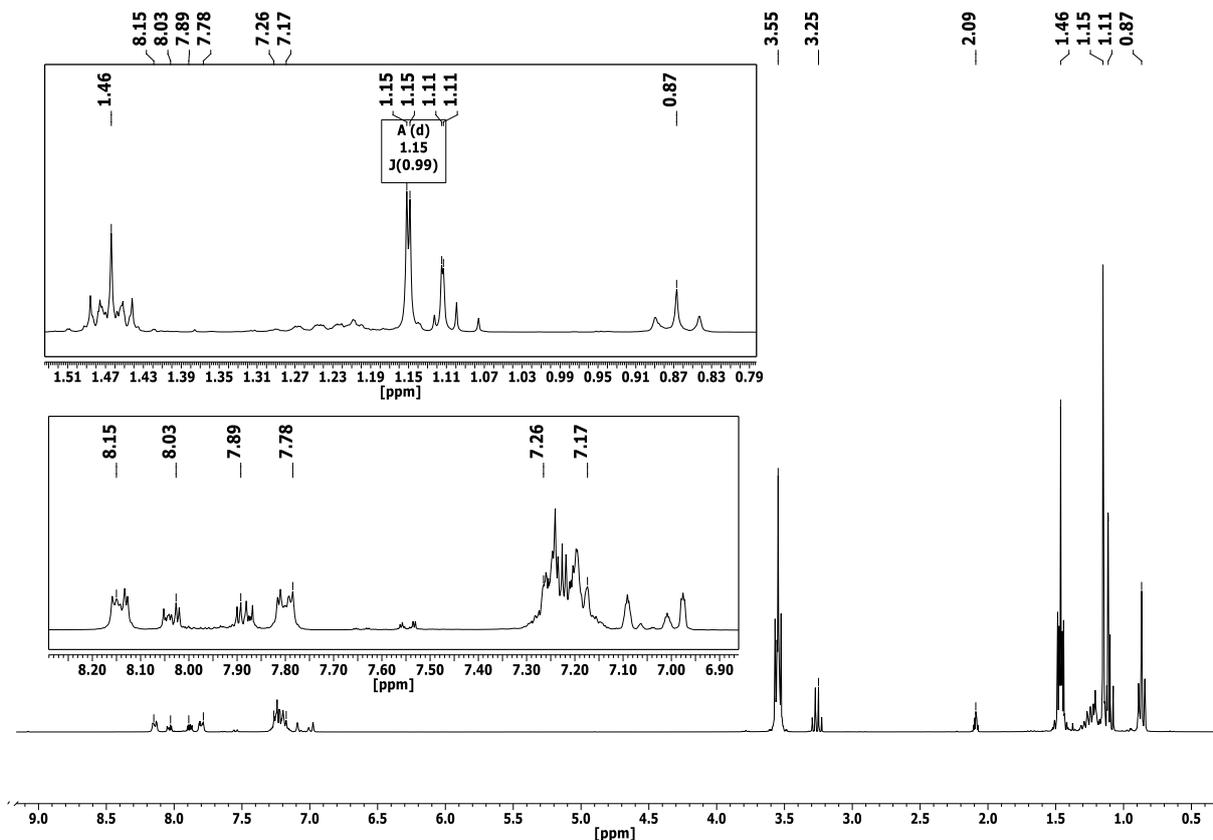


| elektrische Werte:         | Normfarbwertanteile:   | Strahlungsanteile je 1000 lm:            | zulässige Bestrahlungszeiten je 1000 lx bewertet ab 250nm: |
|----------------------------|------------------------|--|--|
| $U_i = 240 V$ ;            | $x = 0.4557$           | 250...280nm UVC = "< Nachweisgrenze"     | <b>Polycarbonatschädigung</b>                              |
| $I_i = 0,623 A$ ;          | $y = 0.4101$           | 280...315nm UVB = 0.464 mW               | Polycarbonat_OG = 1.56 mW/m²                               |
| $P_i = 149,5 W$ ;          |                        | 315...400nm UVA = 59.1 mW                | Polycarbonat_PH = 0.63 mW/m²                               |
|                            | <b>Farbtemperatur:</b> | 380...780nm VIS = 6.59 W                 | <b>Ausbleichwirkung</b>                                    |
|                            | $T_N = 2754 K (0,2)$   | 780...1650nm IR = 31.5 W                 | Zeituna = 30 Tage  |
| <b>Lichtstrom:</b>         | <b>Farbwiedergabe:</b> | 250...1650nm Gesamt = 38.1 W             | Aquarell = 35 Tage   |
| $\Phi = 2085 lm$           | $R_a = 100 (P2750)$    | Nachweisgrenze = $1 \times 10^{-4} W/nm$ | Offarben = 169 Tage  |
|                            |                        |  | Kunstdruck = 238 Tage                                      |
|                            |                        |  | Textilien = 58 Tage  |
| <b>Alterung:</b> unbekannt |                        |  | <b>Einfluss auf die Haut</b>                               |
|                            |                        |  | NIOSH_Haut = 755 Stunden                                   |
|                            |                        |  | ERYTHEM = "> 1000 Stunden"                                 |
|                            |                        |  | PIGMENT_direkt = 675 Stunden                               |
|                            |                        |  | <b>Einfluss auf das Auge</b>                               |
|                            |                        |  | NIOSH_Auge = 46 Stunden                                    |
|                            |                        |  | KONJUNKTIVITIS = "> 1000 Stunden"                          |
|                            |                        |  | KERATITIS = "> 1000 Stunden"                               |

Dateiname = "Allgebrauchslampe\_CLASSIC\_A\_CL\_240V\_150W\_#125\_03-1\_061103"

Halbrieter, 06.11.2003

Emissionsspektrum einer 150 W Reflektorglühlampe.



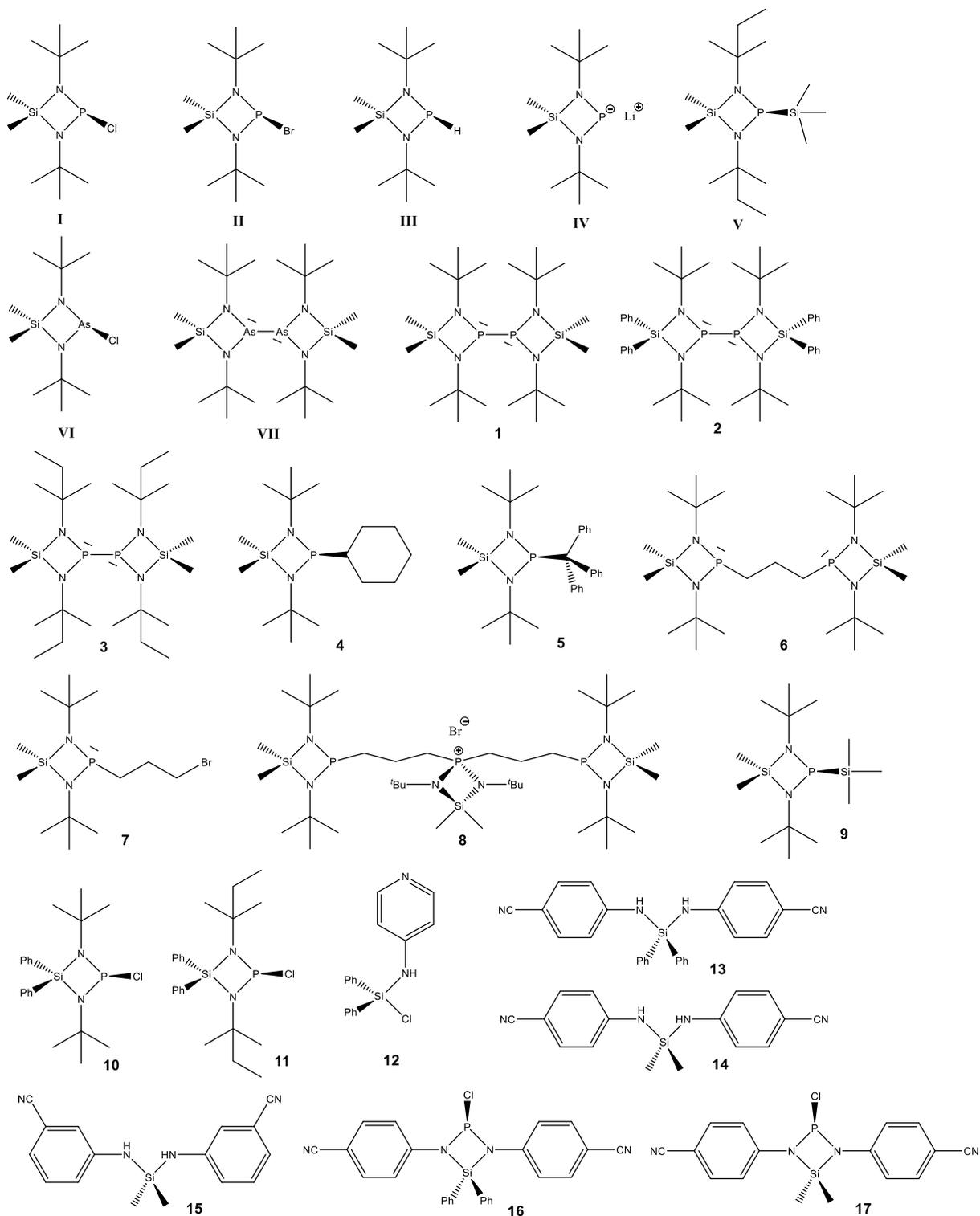
$^1H$ -NMR-Spektrum von der Umsetzung von **10** zu **33** in Tol- $d_8$  bei 25 °C (nach Zugabe von THF).

---

## 7.5 Abkürzungsverzeichnis

|                   |   |
|-------------------|---|
| $a(X)$            | Hyperfeinkopplung des Kerns X                       |
| calc.             | berechnet   |
| CSD               | Cambridge Structural Database                       |
| cyc               | cyclo   |
| d                 | Tag   |
| DFT               | Dichte-Funktional-Theorie                           |
| Dipp              | Diisopropylphenyl (2,6-Diisopropylphenyl)           |
| Et                | Ethyl   |
| exp.              | experimentell                                       |
| $g$               | $g$ -Faktor   |
| iPr               | isoPropyl   |
| IR                | Infrarot  |
| K                 | Kelvin  |
| Lit.              | Literatur   |
| Me                | Methyl  |
| Mes               | Mesitylen (2,4,6-Trimethylphenyl)                   |
| Mes*              | Supermesitylen(2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl) |
| $n$ -BuLi         | $n$ -Buthyllithium                                  |
| NImag             | Anzahl imaginärer Frequenzen                        |
| NMR               | Nuclear Magnetic Resonance                          |
| p. A.             | <i>Pro Analysis</i>                                 |
| Ph                | Phenyl  |
| ppm               | parts per million                                   |
| PTFE              | Polytetrafluorethylen                               |
| RT                | Raumtemperatur                                      |
| <sup>t</sup> Bu   | <i>tert</i> -Butyl                                  |
| THF               | Tetrahydrofuran                                     |
| <sup>t</sup> Oct  | <i>tert</i> -Octyl                                  |
| Tol               | Toluol  |
| <sup>t</sup> Pe   | <i>tert</i> -Pentyl                                 |
| Tr.               | Tropfen   |
| vgl.              | vergleich   |
| VSEPR             | Valence shell electron pair repulsion               |
| Z                 | Zahl Formeleinheiten pro Elementarzelle             |
| $\delta$          | chemische Verschiebung im NMR-Spektrum              |
| $\Delta\nu_{1/2}$ | Halbwertsbreite eines Signals im NMR-Spektrum       |

## 7.6 Molekülverzeichnis





---

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

---

Dennis Mo