Untersuchungen zu Synthese, Reaktivität und Struktur spezieller Pentelsilyldiamide und verwandter Verbindungen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Erik Mecke

(geb. Schulze)

aus Bad Saarow-Pieskow

Düsseldorf, September 2020

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

Berichterstatter:

1. Prof. Dr. Walter Frank

2. Prof. Dr. Christian Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 16.09.2020

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Juni 2017 bis Juni 2020 im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl II: Material- und Strukturforschung der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. W. Frank durchgeführt.

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

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

Erik Mecke, Walter Frank, *Crystal structure of 1,3-di-tert-butyl-2-chloro-1,3,2-diazaphosphorinane – a saturated six-membered phosphorus nitrogen heterocycle with partially flattened chair conformation and a long P^{III}–Cl bond*, *Acta Crystallographica*, **2019**, *E75*, 552-556. (https://doi.org/10.1107/S2056989019004195)

Erik Mecke, Walter Frank, *Phosphorus-Halogen Bond Elongation and autoionization in a Cl,Br,I-series of N-heterocyclic phosphane halides with saturated backbone: diazaphosphorinane vs. diazaphosphorinenium salt*, *Polyhedron*, **2020**, im Druck. (https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114796)

Zwei Dinge sind zu unserer Arbeit nötig: Unermüdliche Ausdauer und die Bereitschaft, Etwas, in das man viel Zeit und Arbeit gesteckt hat, wieder wegzuwerfen.

Albert Einstein (1879 – 1955)

Physiker

Meinen Eltern gewidmet

Liste der verwendeten Abkürzungen

bspw.	beispielsweise
bzw.	beziehungsweise
d	Tag
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
DMP	2,6-Dimethylphenyl
EN	Elektronegativität
ESR	Elektronen-Spin-Resonanz
Et	Ethyl
FT	Fourier-Transformation
exp.	experimentell
^{i}Bu	*iso*-Butyl
^{i}Pr	*iso*-Propyl
IR	Infrarot
K	Kelvin
k.A.	keine Angabe
Lit.	Literatur
Me	Methyl
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl
Mes*	2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl
n-BuLi	*n*-Butyllithium
Nd:YAG	neodymdotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Kristall
NHP	*N*-heterocyclische Phospheniumkationen
NHC	*N*-heterocyclische Carbene
NMR	nuclear magnetic resonance

NRT	nitroxide radical trapping
NS	Number of scans
Occ.	Site occupation factor; Besetzungsfaktor der Teillage
p.A.	*pro Analysi*
PTFE	Polytetrafluorethylen
ppm	parts per million
Ph	Phenyl
RG	Raumgruppe
RT	Raumtemperatur
r_{kov}	Kovalenzradius
r_{vdW}	van-der-Waals Radius
δ	chemische Verschiebung im NMR-Spektrum
$t_{1/2}$	Halbwertszeit
^{t}Bu	*tert*-Butyl
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
Tol	Toluol
^{t}Pent	*tert*-Pentyl
v	diastereotope Verschiebung
vgl.	vergleiche
ΔH_{Diss}	Dissoziationsenthalpie
$\Delta v_{1/2}$	Halbwertsbreite im NMR-Spektrum
VSEPR	valence shell electron pair repulsion
vs.	versus
Z	Zahl Formeleinheiten pro Elementarzelle

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 1

1.1. Niedervalente Phosphorverbindungen 1

1.2. Diazaphosphorinane 1

1.3. 1,3,2λ^3,4-Diazaphosphasiletidine und -Diazaarsasiletidine 3

1.4. Gemischtvalente Tetraphosphete 5

1.5. Diarsane und Arsanylradikale 9

2. Aufgabenstellung 11

3. Eigene Ergebnisse 12

3.1. Herstellung und Eigenschaften der 1,3,2λ^3-Diazaphosphorinane **1** und **2** sowie des 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3,2λ^2-diazaphosphorinenium-iodids **3** 12

3.1.1. Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie 14

3.1.2. Charakterisierung mittels Schwingungsspektroskopie 16

3.1.3. Festkörperstrukturen der Verbindungen **1**, **2** und **3** 17

3.2. Neuartige *N*,*N*‘-alkylierte und –arylierte Diazaphosphasiletidine und Diazaarsasiletidine 25

3.2.1. Synthese von Bis(amino)silanen 26

3.2.1.1. Charakterisierung von **4** und **5** mittels NMR-Spektroskopie 28

3.2.1.2. Charakterisierung von **4** und **5** mittels Schwingungsspektroskopie 32

3.2.2. Ringschlussreaktionen zu Diazaphospha- und Diazaarsasiletidinen 32

3.3. Untersuchungen zur Reaktivität ausgewählter Diazaphospha- und Diazaarsasiletidine gegenüber Tris(trimethyl)silylphosphan 38

3.3.1. Synthese und Charakterisierung von Tris(1,3-bis(3-ethylpentan-3-yl)-4,4-dimethyl-1,3,2λ^3,4-diazaarsasiletidin-2-yl)phosphan–Toluol (1/2) (**14**) 38

3.3.2. Synthese und Charakterisierung von 2,2,8,8-Tetramethyl-1,3,7,9-tetrakis(3-methylpentan-3-yl)-1,3,7,9-tetraaza-4λ^5,5,6λ^5,10-tetraphospha-2,8-disiladispiro[3.1.3.1]-deca-4,6(10)-dien (**15**) 47

3.3.3. Synthese und Charakterisierung von 2-((1,3-Bis(3-ethylpentan-3-yl)-4,4-dimethyl-1,3,2λ^3,4-diazaphosphasiletidin-2-yl)phosphanyliden)-1,3-bis(3-ethylpentan-3-yl)-4,4-dimethyl-1,3,2λ^5,4-diazaphosphasiletidin (**16**) 55

3.4. Arseniumsalze durch Chloridabstraktion aus 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2λ^3,4-diazaarsasiletidin 68
3.4.1. Synthese und Charakterisierung der Arseniumsalze **17**-**19** 68
3.4.1.1. Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie 71
3.4.1.2. Charakterisierung mittels Schwingungsspektroskopie 75
3.4.1.3. Festkörperstrukturen der Verbindungen **17**, **18** und **19** 75
3.5. Herstellung neuartiger Tetrakis(amino)diarsane 83
3.5.1. Synthese und Charakterisierung der Tetrakis(amino)diarsane **20** und **21** 83
3.5.1.1. Festkörperstruktur der Verbindung **20** 87
3.5.1.2. Festkörperstruktur der Verbindung **21** 91
3.5.2. Untersuchungen zum Radikalcharakter von **20** und **21** 93
4. Experimenteller Teil 98
4.1. Allgemeine Arbeitstechniken 98
4.2. Analytische Methoden 98
4.2.1. Kernresonanzspektroskopie 98
4.2.2. Infrarot- und Raman-Spektroskopie 100
4.2.3. Elementaranalyse 100
4.2.4. Massenspektrometrie 101
4.2.5. Schmelzpunktbestimmung 101
4.2.6. Kristallstrukturanalyse 101
4.3. Chemikalien: Edukte und Lösungsmittel 102
4.3.1. Nach Literaturvorschriften synthetisierte Verbindungen 102
4.3.2. Chemikalien aus kommerziellen Quellen 102
4.3.3. Reinigung der Magnesiumspäne 103
4.4. Synthesevorschriften 104
4.4.1. Synthese von 2-Chlor-1,3-di-*tert*-butyl-1,3,2λ^3-diazaphosphorinan (**1**) 104
4.4.2. Synthese von 2-Brom-1,3-di-*tert*-butyl-1,3,2λ^3-diazaphosphorinan (**2**)[100] 106
4.4.3. Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3,2λ^2-diazaphosphorinenium-iodid (**3**)[100] 109
4.4.4. Synthese von 1-Chlor-1,1-dimethyl-*N*-(3-methylpentan-3-yl)silanamin (**4**) 112

4.4.5. Synthese von *N*-*tert*-Butyl-1,1-dimethyl-*N*‘-(3-methylpentan-3-yl)silandiamin (**5**) 113

4.4.6. Synthese von *N*,*N*‘-bis(3-ethylpentan-3-yl)-1,1-dimethylsilandiamin (**6**) 115

4.4.7. Synthese von *N*,*N*‘-bis(3-ethylpentan-3-yl)-1,1-diphenylsilandiamin (**7**) 117

4.4.8. Synthese von 1-*tert*-Butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-3-(methylpentan-3-yl)-1,3,2λ^3,4-diazaphosphasiletidin (**8**).....119

4.4.9. Synthese von 1-*tert*-Butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-3-(methylpentan-3-yl)-1,3,2λ^3,4-diazaarsasiletidin (**9**) 121

4.4.10. Synthese von 2-Chlor-4,4-dimethyl-1,3-bis(3-methyl-pentan-3-yl)-1,3,2λ^3,4-diazaarsasiletidin (**10**) 123

4.4.11. Synthese von 2-Chlor-1,3,-bis(3-ethylpentan-3-yl)-4,4-di-methyl-1,3,2λ^3,4-diazaphosphasiletidin (**11**).....125

4.4.12. Synthese von 2-Chlor-1,3,-bis(3-ethylpentan-3-yl)-4,4-dimethyl-1,3,2λ^3,4-diazaarsasiletidin (**12**) 127

4.4.13. Synthese von 2-Chlor-1,3,-bis(3-ethylpentan-3-yl)-4,4-diphenyl-1,3,2λ^3,4-diazaphosphasiletidin (**13**).....129

4.4.14. Synthese von Tris(1,3-bis(3-ethylpentan-3-yl)-4,4-dimethyl-1,3,2λ^3,4-diaza-arsasiletidin-2-yl)phosphan–Toluol (1/2) (**14**).....131

4.4.15. Synthese von 2,2,8,8-Tetramethyl-1,3,7,9-tetrakis(3-methylpentan-3-yl)-1,3,7,9-tetraaza-4λ^5,5,6λ^5,10-tetraphospha-2,8-disiladispiro[3.1.3.1]-deca-4,6(10)-dien (**15**)...134

4.4.16. Synthese von 2-((1,3-Bis(3-ethylpentan-3-yl)-4,4-dimethyl-1,3,2λ^3,4-diaza-phosphasiletidin-2-yl)phosphanyliden)-1,3-bis(3-ethylpentan-3-yl)-4,4-dimethyl-1,3,2λ^5,4-diazaphosphasiletidin (**16**).....137

4.4.17. Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-4,4-diphenyl-1,3,2λ^3-diazaarsasiletidinium-tetrachloridoborat (**17**) 142

4.4.18. Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-4,4-diphenyl-1,3,2λ^3-diazaarsasiletidinium-tetrachloridoaluminat (**18**).....145

4.4.19. Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-4,4-diphenyl-1,3,2λ^3-diazaarsasiletidinium-tetrachloridogallat (**19**).....148

4.4.20. Synthese von 1,3,1‘,3‘-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4‘,4‘-tetraphenyl-[2,2‘]-di-1,3,2λ^3,4-diazaarsasiletidinyl–Toluol (1/1) (**20**) 151

4.4.21. Synthese von 1,3,1‘,3‘-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4‘,4‘-tetramethyl-[2,2‘]-di-1,3,2λ^3,4-diazaarsasiletidinyl (**21**) 154

5. Zusammenfassung 157
6. Summary 160
7. Literaturverzeichnis 163
8. Anhang 172
8.1. Anhang zu Kapitel 3.1 172
8.1.1. Anhang für **1**[21] 172
8.1.2. Anhang für **2**[100] 173
8.1.3. Anhang für **3**[100] 176
8.2. Anhang zu Kapitel 3.2 179
8.2.1. Anhang für **4** 179
8.2.2. Anhang für **5** 180
8.2.3. Anhang für **6** 182
8.2.4. Anhang für **7** 183
8.2.5. Anhang für **8** 184
8.2.6. Anhang für **9** 185
8.2.7. Anhang für **10** 186
8.2.8. Anhang für **11** 187
8.2.9. Anhang für **12** 189
8.2.10. Anhang für **13** 190
8.3. Anhang zu Kapitel 3.3 191
8.3.1. Anhang für **14** 191
8.3.2. Anhang für **15** 198
8.3.3. Anhang für **16** 201
8.4. Anhang zu Kapitel 3.4 207
8.4.1. Anhang für **17** 207
8.4.2. Anhang für **18** 211
8.4.3. Anhang für **19** 216
8.5. Anhang zu Kapitel 3.5 220
8.5.1. Anhang für **20** 220
8.5.2. Anhang für **21** 223

8.5.3. Anhang zu den Untersuchungen zum Radikalcharakter 226

8.6. Verbindungsverzeichnis 229

1. Einleitung

1.1. Niedervalente Phosphorverbindungen

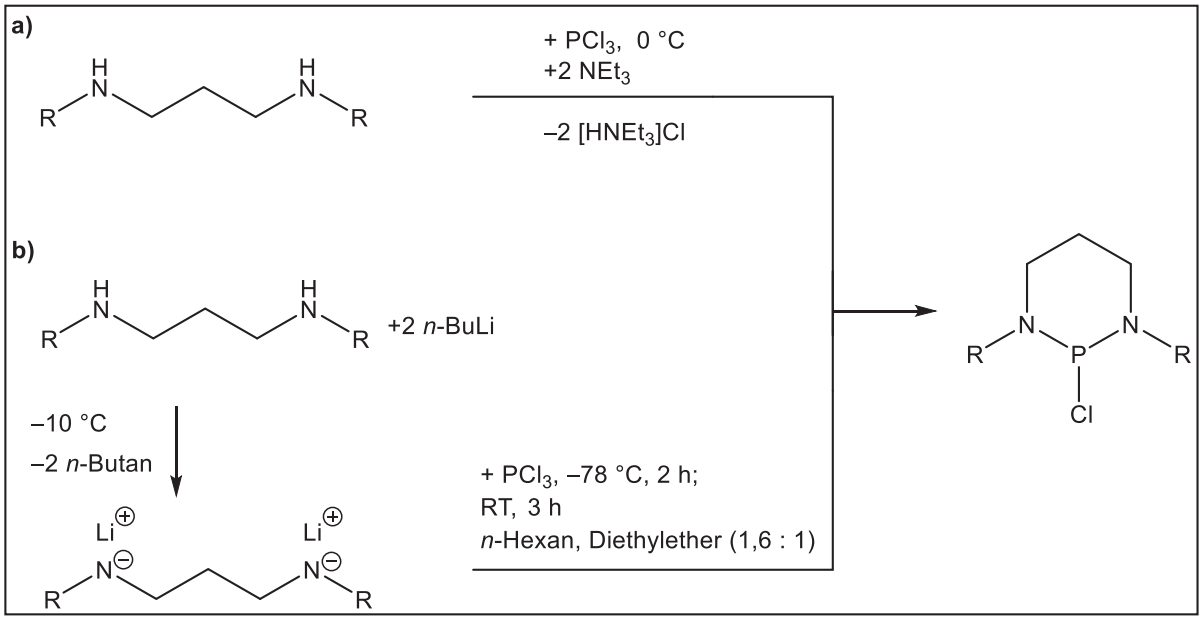
Lange Zeit konzentrierte sich die phosphororganische Chemie lediglich auf die „klassischen“ Phosphorverbindungen in der Oxidationsstufe +V, welche durch die große Relevanz z.B. bei der Wittig-Alkensynthese geprägt ist.[1] Poly- und niedervalente Phosphorverbindungen dagegen wurden bis in die 1970er Jahre als Laborkuriositäten betrachtet. Durch Entwicklung der ^{31}P-NMR-Spektroskopie und Verbesserung präparativer Arbeitstechniken gewann die „element-nahe“ Chemie des niedervalenten Phosphors jedoch an Bedeutung.[2] Aufgrund der ähnlichen Elektronendonor- und -akzeptoreigenschaften und der - nach Kohlenstoff - am stärksten ausgeprägten Tendenz zur Bildung homonuklearer Element-Element-Bindungen[3–5] wird Phosphor oftmals als „anorganischer Kohlenstoff“ (carbon copy)[6,7] bezeichnet. Dabei sind mittlerweile nicht nur die entsprechenden Analoga der organischen Spezies, sondern auch eine Vielzahl an Verbindungen, die sich in Struktur und chemischem Verhalten von den leichteren Homologen unterscheiden, bekannt.[2,8]

Zu den gängigen Phosphorverbindungen zählen solche mit $\lambda^3\sigma^3$- und $\lambda^5\sigma^4$-Konfiguration. Inzwischen sind aber auch diverse Substanzen mit Phosphoratomen in Koordinationszahlen von eins bis sechs erfolgreich synthetisiert und charakterisiert worden.[9,10] Als Beispiele sind hier die formal einfach gebundenen Phosphoratome in Phosphinidenen, aromatische Systeme wie Phosphinine oder Phosphole und Systeme mit Dreifachbindungsanteil wie die Phosphaalkine zu nennen.[11] Die Substanzklasse der phosphorhaltigen Heterocyclen umfasst mittlerweile eine Vielzahl an Vertretern. Die für diese Arbeit wichtigsten Substanzklassen stellen die Diazaphosphorinane[12,13], Diazaphospholidine[14] und Diazaphosphasiletidine[15] dar. Zur deutlicheren Abgrenzung von der klassischen Organophosphorchemie (+V) schlugen Dillon, Mathey und Nixon aufgrund der Ähnlichkeit zwischen den niedervalenten Kohlenstoff- und Phosphorverbindungen den Begriff „phosphaorganische Chemie“ vor.[6]

1.2. Diazaphosphorinane

Die Substanzklasse der 1,3,2λ^3-Diazaphosphorinane oder auch 1,3,2λ^3-Diazaphosphacyclohexane ist bereits seit den 1970er Jahren literaturbekannt.[13,16] Ausgehend vom entsprechenden Diamin konnten Maryanoff und Hutchins Vertreter der Klasse durch direkte Umsetzung mit Phosphortrichlorid erstmals gezielt synthetisieren.[16] Der bei der Reaktion freiwerdende Chlorwasserstoff wurde mit der Hilfsbase Triethylamin abgefangen (Schema 1, **a**).[13,16–20] Alternativ besteht die Möglichkeit, das Amin zunächst mit *n*-Butyllithium zu metallieren und anschließend mit Phosphortrichlorid umzusetzen (Schema 1, **b**).[17,21] Als Vorteile gegenüber der erstgenannten Methode sind hier die gesteigerte Nukleophilie des

Diamids und das Ausfallen des Lithiumchlorids während der Reaktion zu nennen, welche eine bedeutende Triebkraft für die Reaktion darstellen und eine Reaktionszeitverkürzung sowie Ausbeutesteigerung bewirken.



Schema 1: Allgemeine Syntheserouten zu 1,3,2λ^3-Diazaphosphorinanen: **a)** mit Triethylamin als Hilfsbase[13,18–20,22] **b)** durch Lithiierung und anschließende Lithiumchloridabspaltung.[17]

Hutchins *et al.* führten zudem umfassende, temperaturabhängige dynamische NMR-Untersuchungen zur Konformation verschiedener *N*,*N*‘-dimethylsubstituierter Diazaphosphorinane durch. Obwohl sie strukturell verwandt mit dem Cyclohexanmolekül sind, bei dem bei Raumtemperatur ein schneller Konformationswechsel durch Ringinversion stattfindet,[23] wird für Diazaphosphorinane im NMR-Spektrum kein solches Konformationsgleichgewicht beobachtet.[16] Daraus resultiert ein komplexes Spinsystem, in dem kein gemitteltes Signal für die anisochronen Ringprotonen beobachtet wird, welches Hutchins *et al.* als *AA’KK’QTX*-Muster (*X* = P, *AA’KK‘* = C_4- und C_6-Protonen, *Q* und *T* = C_5-Protonen) beschrieben. Des Weiteren stellten sie fest, dass die Lage und Anzahl der erhaltenen Signale abhängig von der Konzentration sind. Verantwortlich dafür ist ein intermolekularer Chloraustauschmechanismus[24–26] in Lösung.[16] Dieser führt, durch den Austausch der axialen und äquatorialen Position des Chlor-Substituenten am Phosphoratom, zur Invertierung der Konfiguration. Niedrige Konzentrationen führen zu einer Verlangsamung des Prozesses gegenüber der NMR-Zeitskala und somit zu komplizierteren Spektren.

Für die Orientierung des Substituenten am Phosphoratom wurde, wie auch bei den strukturell verwandten 1,3-Dioxaphosphorinanen[27] und 1,3-Dithiaphosphorinanen[12], eine bevorzugt axiale Position in der Sesselkonformation vorhergesagt.[16] Die Substituenten der Stickstoffatome nehmen dabei eine ‚diäquatoriale‘ Position ein. Diese ist durch den anomeren Effekt[28,29] zwischen dem axialen σ*-(P—Cl)-Orbital und den einsamen Elektronenpaaren an

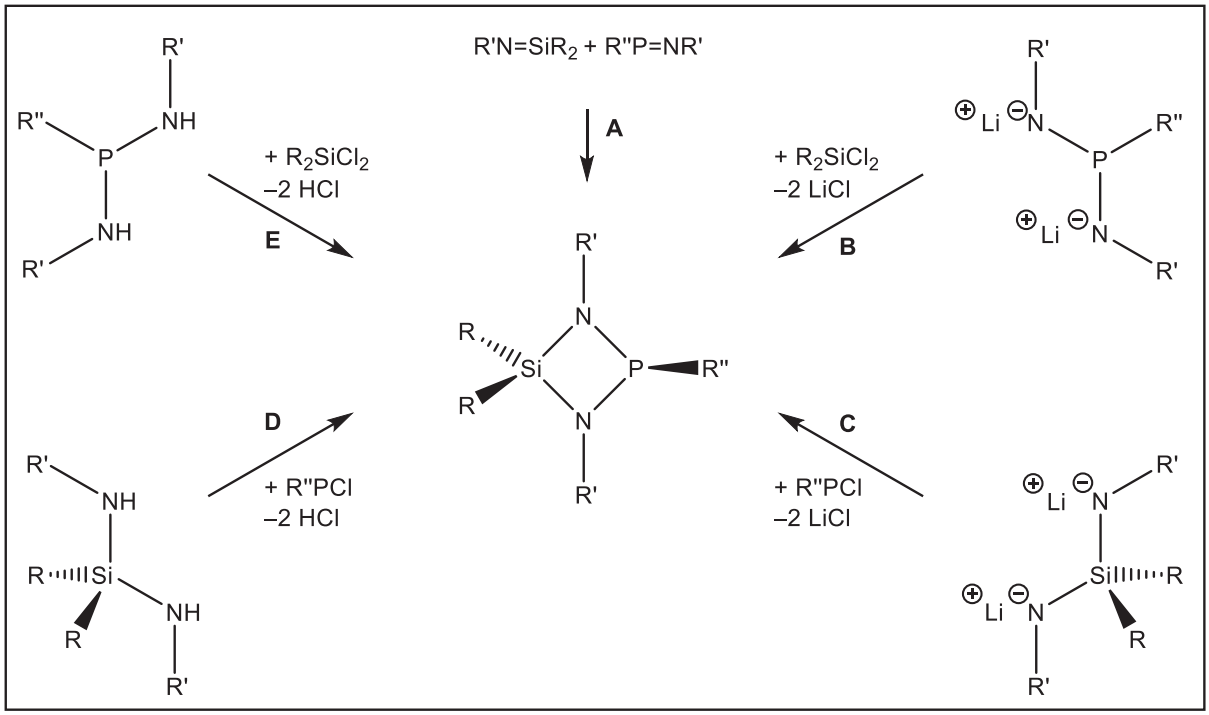
den Stickstoffatomen begünstigt. Neue kristallstrukturanalytische Untersuchungen des 2-Chlor-1,3-di-*tert*-butyl-1,3,2λ^3-diazaphosphorinans bestätigen die vorhergesagte Konformation der Diazaphosphorinane im Festkörper.[21]

Ausgehend von 2-chlorsubstituierten 1,3,2,λ^3-Diazaphosphorinanen sind diverse Folgereaktionen denkbar. So können sie zum Beispiel als Edukte für die Herstellung von Diphosphanen,[30] 2-hydridosubstituierten Verbindungen[14,31] oder als Liganden in Übergangsmetallkomplexen[14] verwendet werden.

1.3. 1,3,2λ^3,4-Diazaphosphasiletidine und -Diazaarsasiletidine

1,3,2λ^3,4-Diazaphosphasiletidine, auch als 1,3-Diaza-2-phospha-4-silacyclobutane bekannt, zeichnen sich durch ihr charakteristisches, annähernd planares SiN_2P-Grundgerüst mit einem dreibindigen Phosphoratom aus.[15] Ausgehend von Iminophosphanen konnten durch Umsetzung mit Chlorsilanen weitere Heterocyclen mit dem SiN_2P-Baustein synthetisch zugänglich gemacht werden.[32,33] Eine weitere Möglichkeit 2-chlorsubstituierte Diazaphosphasiletidine zu synthetisieren stellten Neemann und Klingebiel vor. Die Umsetzung eines lithiierten Aminofluorsilans mit Phosphortrichlorid unter thermolytischer Abspaltung von Difluordiorganylsilanen führt ebenfalls zu Substanzen dieser Klasse.[34] Untersuchungen an den Diazasilaelementidinen der 14. Gruppe (Ge, Sn, Pb) zeigten, dass bei der Reaktion mit Phosphortrichlorid im Falle des Diazaplumbasiletidins eine Substitution des Bleiatoms durch eine PCl-Einheit stattfindet und so ebenfalls die entsprechenden Diazaphosphasiletidine gebildet werden.[35] Bei den Diazagermasiletidinen und Diazasilastannetidinen wurde hingegen lediglich eine Oxidation der Metallatome beobachtet.

Eichhorn und Nöth fassten in einem Übersichtsartikel die gängigen Syntheserouten für 1,3,2λ^3,4-Diazaphosphasiletidine zusammen (s. Schema 2).[36] Demnach können die viergliedrigen Heterocyclen durch Reaktion von Bis(amino)silanen mit Chlorphosphanen (Syntheseroute **D**) oder durch Aminolyse von Chlorsilanen mit Bis(amino)phosphanen (Syntheseroute **E**) aufgebaut werden. Effizienter sind jedoch die Syntheserouten **B** bzw. **C**, die eine vorherige Lithiierung des jeweiligen Eduktes benötigen. Die Bildung des Lithiumchlorids bei der Umsetzung ist eine zusätzliche Triebkraft für die Reaktion zu den entsprechenden Produkten. Theoretisch ist auch eine [2+2] Cycloaddition eines Iminosilans mit einem Iminophosphan nach Route **A** denkbar.



Schema 2: Denkbare Syntheserouten zur Herstellung von 1,3,2λ^3-Diazaphosphasiletidinen.[36]

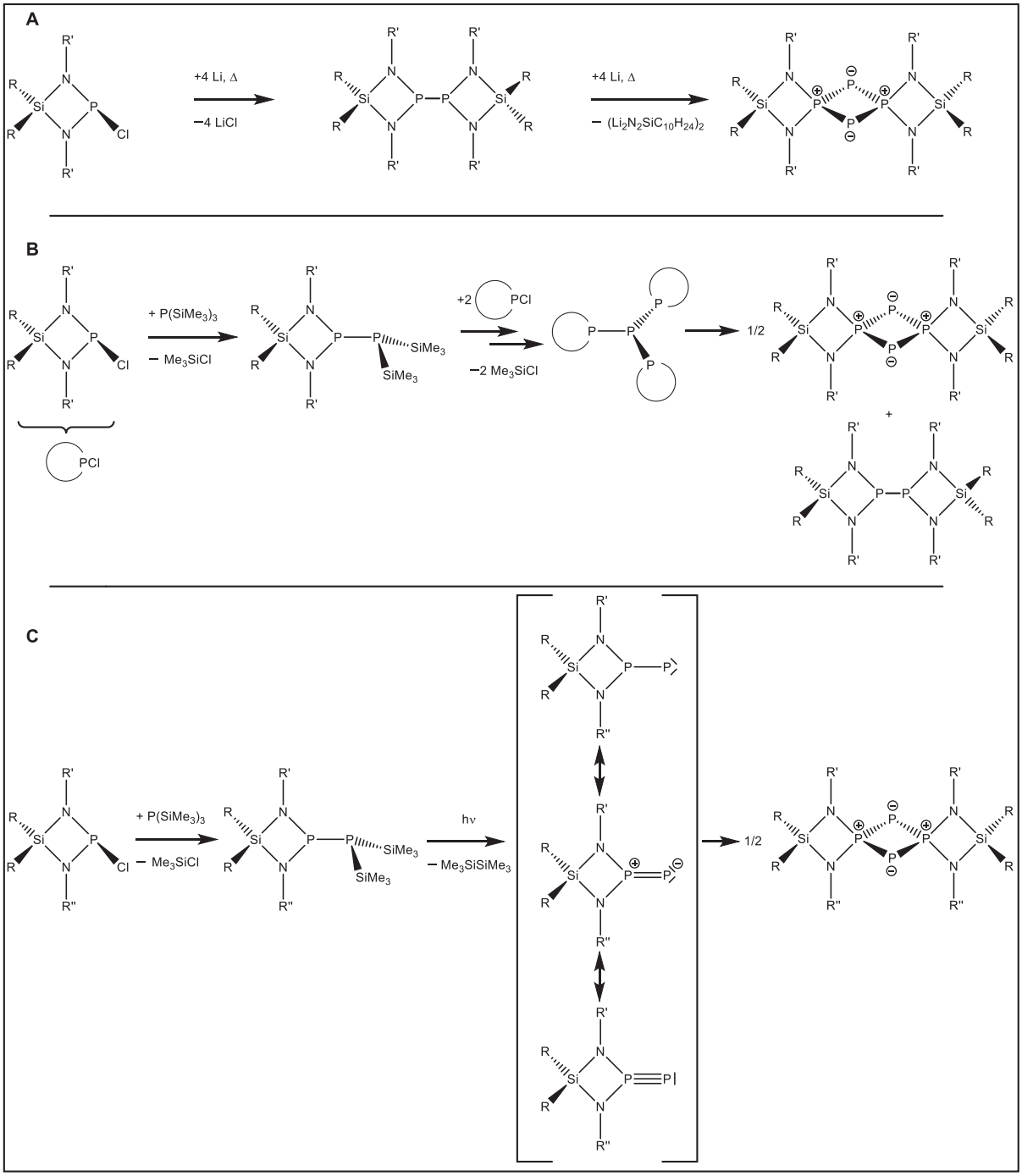
Die Synthese und Charakterisierung einer Reihe verschiedener 2-chlorsubstituierter Diazaphosphasiletidine konnte in den vergangenen Jahren vor allem im Arbeitskreis Frank erfolgreich durchgeführt werden.[36–43] Dabei sind sowohl symmetrisch *N*,*N*'-alkylierte und *N*,*N*'-arylierte 2-chlorsubstituierte Diazaphosphasiletidine, als auch die entsprechenden unsymmetrischen Derivate untersucht worden. Mit diesen lassen sich beispielsweise Addukte mit Lewis-Säuren oder Übergangsmetallkomplexe bilden.[44–46] Auch als Vorstufen für die Synthese von gemischtvalenten Tetraphospheten,[37,46–51] Diphosphanen,[47,48,52,53] oder Phosphoraziden[54] sind Diazaphosphasiletidine von Bedeutung.

Erste Berichte zu den nächst schwereren Homologen der 1,3,2λ^3,4-Diazaphosphasiletidine, den Diazaarsasiletidinen, gehen auf das Jahr 1984 zurück. Bei der Reaktion des Dilithiumsalzes des *N*,*N*'-Di-*tert*-butyl-*Si*,*Si*-dimethylsilandiamins mit Arsentrichlorid konnten Veith und Bertsch unter Lithiumchloridabspaltung das 2-Chlor-1,3-di-*tert*-butyl-3,3-dimethyl-1,3,2λ^3-diazaarsasiletidin herstellen (vgl. auch Schema 2, **C**).[55] Auf dieser Grundlage wurden im Arbeitskreis Frank zwischen 2012 und 2016 verschiedene weitere *N*,*N*'-alkylierte und *N*,*N*'-arylierte Diazaarsasiletidine synthetisiert und charakterisiert.[56–58] Diese können wiederum als Edukte zum Beispiel für die Synthese von Tetrakis(amino)diarsanen,[50,51] zur Bildung von Lewis-Säure Addukten[59,60] oder zur Bildung von polycyclischen Amiden mit *seco*-Norcuban-Struktur[58] verwendet werden.

1.4. Gemischtvalente Tetraphosphete

Als erstes gemischtvalentes 1λ^5,3λ^5-Tetraphosphet wurde im Arbeitskreis Frank vor über 20 Jahren ein dispirocyclisches Tetrakis(amino)derivat synthetisiert.[47] Im Laufe der Jahre wurden weitere Untersuchungen zur Syntheseoptimierung, zum Reaktionsverhalten und zur Klärung der Bindungsverhältnisse durch quantenchemische Rechnungen und experimentelle Elektronendichtebestimmungen durchgeführt.[44,46–51,61–64]

Für die Synthese von gemischtvalenten Tetrakis(amino)tetraphospheten wurden in der Literatur bisher drei verschiedene Syntheserouten vorgeschlagen. Erstmals konnte Petry bei der Reduktion des 2-Chlor-1,3-di-*tert*-butyl-4,4-dimethyl-1,3,2λ^3,4-diazaphosphasiletidins mit Lithium das entsprechende Tetraphosphet als Nebenprodukt erhalten (Schema 3, **A**).[47] Weiterführende Untersuchungen von Hoffmann zeigten, dass die Ausbeute optimiert werden kann, indem die beiden Edukte im annähernd äquimolaren Verhältnis eingesetzt werden.[50] Ferner entwickelte er eine neue Syntheseroute, in der er das chlorfunktionalisierte Diazaphosphasiletidin mit Tris(trimethylsilyl)phosphan im Verhältnis 3 : 1 unter thermolytischen Bedingungen umsetzte (Schema 3, **B**).[51] Reaktionskontrollen über ^{31}P-NMR-Spektroskopie zeigten, dass in einem ersten Schritt ein unsymmetrisches Diphosphan gebildet wird. Dieses reagiert über ein Triphosphan zu einem instabilen Isotetraphosphan, welches anschließend zum Tetraphosphet und dem entsprechenden symmetrischen Diphosphan zerfällt. Im Folgenden versuchte Breuers über die Thermolyse weitere neue Tetraphosphete herzustellen, allerdings erfolglos. Auch eine Mikrowellenbestrahlung führte nicht zum Erfolg, jedoch gelang es ihr unter photolytischen Bedingungen Umsetzungen zu erreichen, in denen qualitativ nur das Tetraphosphet gebildet wird.[37] Erstmals gelang es Breuers auch mit unsymmetrisch *N*,*N*‘-alkylierten Diazaphosphasiletidinen Tetraphosphete zu bilden (Schema 3, **C**).[37,49]

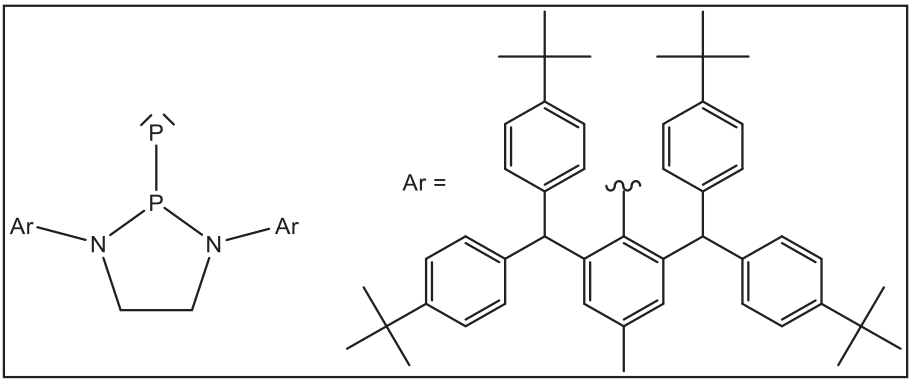


Schema 3: Synthesemethoden **A**-**C** zur Herstellung gemischtvalenter Tetraphosphete (**A** und **B**: R = Me, R‘ = ^{t}Bu; **C**: R = Me, R‘ = R‘‘ = ^{t}Bu; R = Me, R‘ = R‘‘ = ^{t}Pent; R = Ph, R‘ = R‘‘ = ^{t}Bu; R = Me, R‘ = ^{t}Pent, R‘‘ = ^{t}Bu).[47–49,51,61]

Bei Syntheseroute **C** werden das entsprechende Diazaphosphasiletidin und Tris(trimethylsilyl)phosphan im Verhältnis 1 : 1 mit einer 150 W Reflektorglühlampe bestrahlt. Durch das eingestrahlte Licht wird eine Abspaltung von Hexamethyldisilan induziert, was schließlich zur Produktbildung führt.[49,61] Als intermediäre Spezies formulierten Frank *et al*. ein Phosphidophosphoran (Schema 3, **C** oben), welches formal auch als Phosphonium-phosphenid (Schema 3, **C** mittig) oder Phosphinophosphiniden (Schema 3, **C** unten) betrachtet werden kann. Über eine Kopf-Schwanz-Dimerisierung reagiert dieses Monomer zum Tetraphosphet.[47–49,51,61] Bisher konnte allerdings nicht eindeutig nachgewiesen werden,

dass der Zerfall des Isotetraphosphans tatsächlich über das Phosphanylphosphiniden-Monomer verläuft. Als Indiz wird ein entsprechendes Fragment im Massenspektrum bei erhöhter Temperatur gefunden.[37] Der Beweis der Existenz eines freien Phosphinophosphinidens gelang Bertrand im Jahr 2016, in dem er dies eindeutig spektroskopisch nachweisen konnte (Schema 4).[65,66] Durch die große sterische Abschirmung ist die Substanz mehrere Monate in fester Form lagerbar. Zuvor konnten andere Arbeitsgruppen die Spezies bereits indirekt durch Abfangreaktionen[67–69] oder Komplexierung mit Übergangsmetallfragmenten[70–73] nachweisen. Unterstützend wurden ebenfalls quantenchemische Rechnungen angestellt.[74,75]

Da allerdings bis heute keine kristallstrukturanalytische Charakterisierung des freien Phosphinophosphinidens möglich war, stützen sich Untersuchungen zur Bindungslängenanalyse bisher auf NMR-spektroskopische Ergebnisse, quantenchemische Rechnungen[65] und Vergleiche mit den strukturell verwandten Phosphinonitrenen.[76] Die große Kopplungskonstante ($^1J_{P,P}$ = 884 Hz) und die kurze berechnete P—P-Bindungslänge (1.917 Å) sprechen eindeutig für einen Mehrfachbindungscharakter dieser Bindung und eigentlich gegen die Bezeichnung als Phosphinophosphiniden.[65]



Schema 4: Von Bertrand isoliertes Phosphinophosphiniden.[65]

Die Bindungssituation des zentralen P_4-Ringes in den 1λ⁵,3λ⁵-Tetraphospheten ist ebenfalls außergewöhnlich. Die Kristallstrukturbestimmung zeigte, dass die Bezeichnung als cyclobutadienanaloge Verbindung zwar formal richtig ist, nicht jedoch der tatsächlichen Bindungssituation gerecht wird. Die Bindungslängen liegen mit durchschnittlich 2.141 Å zwischen denen von typischen Einfach- und Doppelbindungen und weisen vor allem keine signifikante Bindungslängenalternanz auf.[47,48] Der zentrale Vierring weist weiterhin eine rautenförmige Verzerrung entlang der λ³-Phosphoratome auf, sodass sowohl eine Formulierung als Bis(ylidisches) System als auch als System mit delokalisierten Doppelbindungen plausibel erscheint (Abbildung 1, **A**).

Eine Kombination aus experimenteller und theoretischer Elektronendichtebestimmung gibt Aufschluss über die elektronische Situation im P_4-Ring (Abbildung 1, **B**).[49,61,62]

Gekennzeichnet ist dieser durch polare P—P-Bindungen, die zudem exo- und endocyclische Bindungsanteile aufweisen. Dabei rühren die exocyclischen Bindungsbeiträge von den freien Elektronenpaaren der bis(ylidischen) Grenzstruktur her. Die endocyclischen Anteile hingegen können als Beiträge einer nicht-klassischen Drei-Zentren Rückbindung[77,78] interpretiert werden. Aufgrund dieser ungewöhnlichen elektronischen Struktur wurde für den zentralen Vierring eine weitere mesomere Grenzstruktur mit delokalisierten Doppelbindungen vorgeschlagen (Abbildung 1, **A**, rechte Grenzstruktur).[49,61]

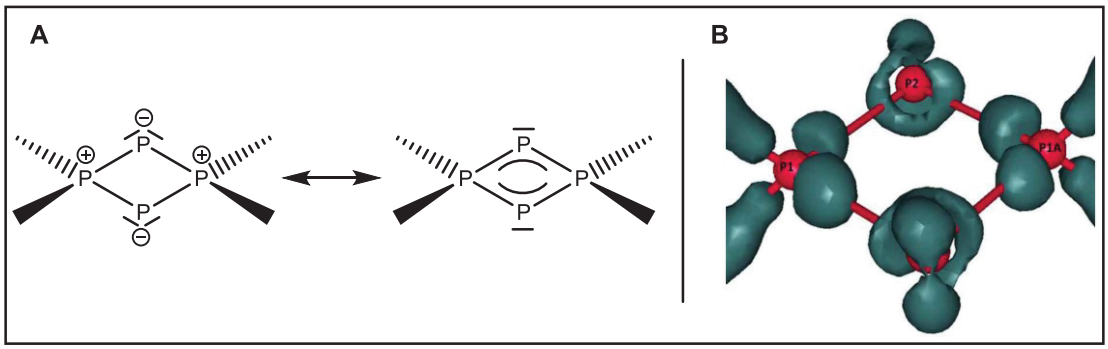


Abbildung 1: **A**: Bindungsverhältnisse in gemischtvalenten Tetraphospheten: Bis(ylidisches) System (links) oder System mit delokalisierten Doppelbindungen (rechts); **B**: Iso-Oberflächen-Darstellung der statischen Deformationsdichte im zentralen P_4-Ring [0.17 eÅ^3] (Abbildung der Literatur entnommen[62]).

Die beschriebene, ungewöhnliche elektronische Situation spiegelt sich auch in der Reaktivität der Tetraphosphete wider. Bei der Umsetzung mit elektronenarmen Alkinen beispielsweise kommt der bis(ylidische) Charakter der Tetraphosphete zum Tragen. Die Untersuchungen der gebildeten Tetraphosphinine[51] über NMR-spektroskopische und kristallstrukturanalytische Methoden bestätigten hierbei für den gebildeten zentralen Sechsring ebenfalls das Vorhandensein eines bis(ylidischen) Systems. Das Reaktionsverhalten bei der η^1-Koordination der λ^3-Phosphoratome an Wolframpentacarbonylfragmente[46] oder an Lewis-Säuren wie BCl_3 oder $GaCl_3$,[44] wobei die Phosphoratome im Festkörper trigonal planar umgeben sind, entspricht eher einer Reaktivität im Sinne der Grenzstruktur mit delokalisierten Doppelbindungen.

1.5. Diarsane und Arsanylradikale

Im Jahr 1976 gelang es der Arbeitsgruppe Lappert erstmals durch Reduktion der sterisch anspruchsvollen Dialkyl- bzw. Diamidophosphor- und -arsenhalogenide R_2ECl (E = P oder As; R = —$CH(SiMe_3)_2$ oder $N(SiMe_3)_2$) Lösungen von persistenten ($t_{1/2}$ > 1 Monat) Radikalen mit zweifach-koordinierten Phosphor- bzw. Arsenatomen dieser Verbindungen herzustellen (:Ė{$CH(SiMe_3)_2$}$_2$ bzw. :Ė{$N(SiMe_3)_2$}$_2$).[79] Dabei wurden Lösungen der jeweiligen Chloride mit dreifach-koordinierten Phosphor- oder Arsenatomen in Anwesenheit eines elektronenreichen Olefins photolytisch umgesetzt und die Radikalbildung *via* ESR-Spektroskopie bestätigt. Aufbauend darauf wurden Verbindungen mit anderen Substituenten am Phosphor und Arsen hergestellt, deren Halbwertszeiten bei Raumtemperatur in Toluol zwischen drei Tagen und über einem Jahr liegen.[80] Die Ergebnisse der ESR-Spektroskopie deuteten darauf hin, dass die zweibindigen, monomeren Radikale ‚V-förmig' vorliegen und das ungepaarte Elektron überwiegend im entsprechenden 3p- bzw. 4p-Orbital des Pnictogenatoms lokalisiert ist. Weiterführende quantenchemische und strukturelle Untersuchungen durch Elektronenbeugung in der Gasphase (GED) an den Verbindungen des Typs :Ė{$CH(SiMe_3)_2$}$_2$ bestätigten diese Annahme.[81,82] Interessanterweise wurde im Festkörper eine Dimerisierung der Radikale zu den entsprechenden Diphosphanen und Diarsanen, welche ungewöhnlich lange P—P- (2.3103 (7) Å) bzw. As—As-Bindungslängen (2.5384 (16) Å) aufweisen, beobachtet. Während in den Monomeren eine *syn,syn* Konformation eingenommen wird, wird für die Dimere eine *syn,anti* Konformation der $CH(SiMe_3)_2$ Substituenten gefunden.[81,82] Dabei ist im Festkörper eine Verzerrung in den Strukturparametern der Alkylliganden festzustellen, sodass, durch diese energetisch ungünstigere Konformation im Molekül, potentielle Energie vorhanden ist.

Die Dissoziation in die Monomere beim Schmelzen, Lösen oder Verdampfen der Kristalle führt demnach zu einer Freisetzung dieser gespeicherten Energie. Die Autoren vergleichen dieses Verhalten mit einer gestauchten Feder und schlugen die Bezeichnung als „Jack-in-the-Box" Moleküle vor.[81,82] Weiterführende quantenchemische Rechnungen[83] zeigten, dass für eine realistischere Beschreibung der energetischen Abläufe dieser Dissoziation ebenfalls Dispersions-Kräfte einbezogen werden müssen. Ohne diese wäre der Energiegewinn für eine homolytische P—P-Bindungsknüpfung nicht ausreichend, um den stabilisierenden Effekt der strukturellen Relaxation in den Radikalen (*syn,syn* Konformation) auszugleichen. Die attraktiven Dispersionswechselwirkungen sind demnach der Grund, dass die Dimerenbildung im Festkörper energetisch bevorzugt ist (Abbildung 2).[83]

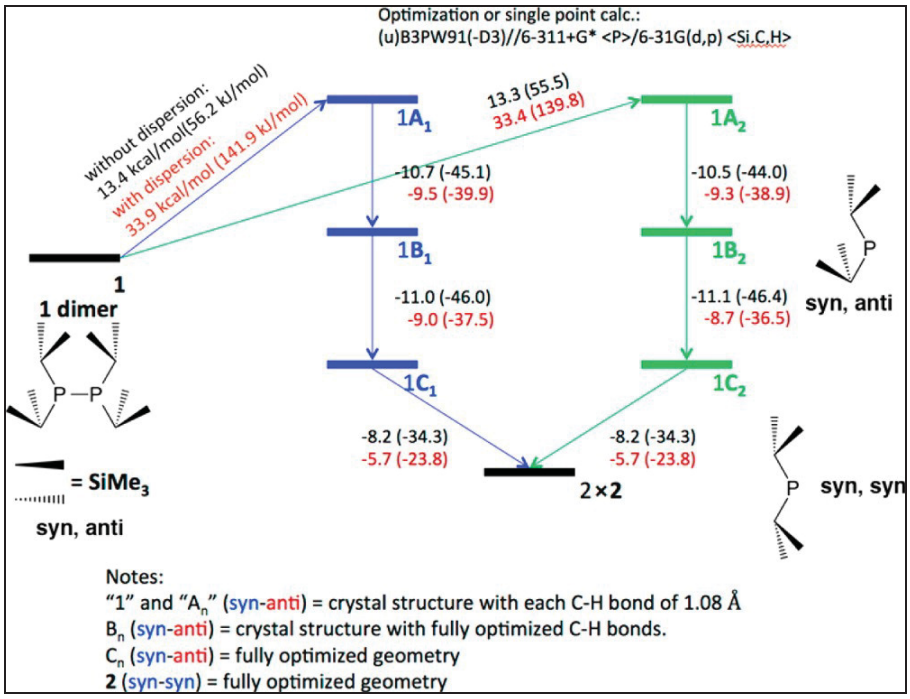


Abbildung 2: Darstellung der Ergebnisse der DFT-Rechnungen zum *syn,anti* Diphosphan „**1**" und *syn,syn* Monomer „**2**" (Abbildung der Literatur entnommen [83]).

Für *N*-heterocyclische Phosphanylradikale ($[CH]_2R_2N_2P\cdot$, R = Me, ^{t}Bu, Mes, Dipp) wurde eine andere Form der energetischen Stabilisierung diskutiert. Basierend auf einem Vergleich der ESR Hyperfeinkopplung der ^{31}P- und ^{14}N-Kerne sowie auf quantenchemischen Rechnungen folgerten Wright *et al.*, dass die Spindichte, im Gegensatz zu anderen Phosphanylradikalen, nicht hauptsächlich auf dem Phosphoratom zentriert, sondern über den Heterocyclus delokalisiert ist.[84] Sie beschrieben diese Spezies als 7π-Radikale, deren Bildung aus den entsprechenden Dimeren, durch eine Kombination aus sterischen Effekten (Abstoßung der sterisch anspruchsvollen Substituenten) und elektronischer Stabilisierung durch π-Delokalisierung, erleichtert wird. Übereinstimmend wird beispielsweise eine Bildung der Radikale $(CH)_2(Dipp)_2N_2P\cdot$ aus dem entsprechenden Dimer in Lösung bereits bei sehr milden Bedingungen beobachtet (Raumtemperatur).[84] Die experimentell ermittelte Dissoziationsenthalpie ΔH_{Diss} = 79 kJ/mol[85] liegt dabei deutlich unter der durchschnittlichen P—P-Bindungsenthalpie von 201 kJ/mol.[86]

In den letzten Jahren stieg das Interesse an persistenten Pnictogenradikalen auf Grundlage dieser Pionierarbeiten enorm an, sodass mittlerweile eine Vielzahl an Vertretern dieser Verbindungsklasse synthetisiert werden konnte.[48,50,51,53,84,85,87–99] Allgemein wird versucht die Dimerisierung durch sterisch anspruchsvolle Substituenten zu verhindern. Jedoch sind nur wenige Beispiele bekannt, in denen die Radikale auch im Festkörper als Monomere vorliegen.[95,98] Die Literatur fokussierte sich bisher hauptsächlich auf die phosphorhaltigen Derivate, die Arsenverbindungen sind dagegen bisher deutlich weniger intensiv untersucht worden.

2. Aufgabenstellung

Die Verbindungsklasse der Diazaphosphorinane, auch als Phosphacyclohexane oder Hexahydrophosphabenzole bezeichnet, ist durch den charakteristischen sechsgliedrigen Heterocyclus mit einem Phosphoratom gekennzeichnet. Jüngste Untersuchungen ergaben, dass das 2-Chlor-1,3-di-*tert*-butyl-1,3,2λ^3-diazaphosphorinan im Festkörper, wie bereits vor über 40 Jahren vorhergesagt, in der Sessel-Konformation mit dem Chloratom in axialer Position vorliegt und darüber hinaus als besonderes Kennzeichen einer besonders lange P—Cl-Bindung festzuhalten ist.[12][16,21] Die Bindungsverhältnisse mit anderen Halogensubstituenten wurden bisher noch gar nicht untersucht und sollen daher einen wesentlichen Aspekt dieser Forschungsarbeit darstellen. Der Fokus soll dabei auf der erstmaligen Synthese und Charakterisierung der entsprechenden 2-brom- und 2-iodsubstituierten Derivate und auf einer vergleichenden strukturchemischen Studie zur Autoionisationsneigung des Chlor-, Brom- und Iodderivats liegen. Zur Beurteilung der Abhängigkeit der Konformation vom jeweiligen Halogenatom soll ein Vergleich der Festkörperstrukturen dienen.

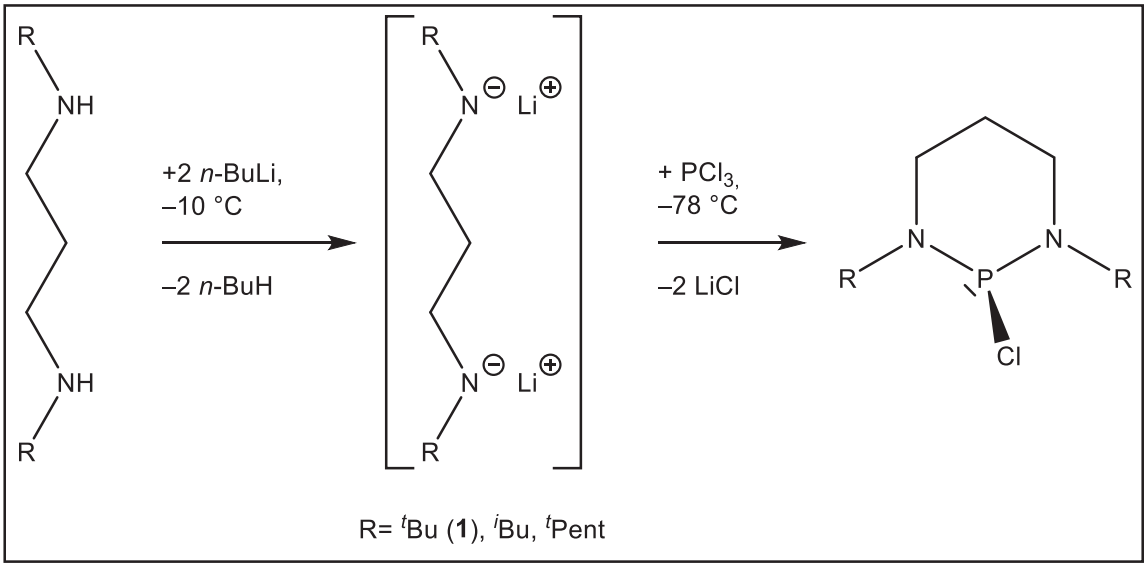
Ein weiteres Hauptaugenmerk liegt auf weiterführenden systematischen Untersuchungen zur Synthese von 1λ^5,3λ^5-Tetraphospheten aus *P*-chlorfunktionalisierten Diazaphosphasiletidinen und Tris(trimethylsilyl)phosphan.[48,49,51] In vorangegangenen Arbeiten konnte nachgewiesen werden, dass bei zu großem sterischen Anspruch der stickstoffgebundenen Substituenten der Diazaphosphasiletidine eine Bildung dieser formalen Tetraphosphabutadiene unterbleibt.[37] Es ist deshalb von besonderem Interesse, zu untersuchen, wie sich das Reaktionsverhalten der Phosphasiletidine gegenüber Tris(trimethylsilyl)phosphan mit steigendem sterischen Anspruch verändert. Dafür sollen zunächst maßgeschneidert sterisch anspruchsvolle Bis(amino)silane und anschließend daraus die Diazaphosphasiletidine synthetisiert und umfassend charakterisiert werden. Sinnvoll ist zudem nicht nur symmetrisch, sondern auch unsymmetrisch *N,N'*-substituierte Diazaphosphasiletidine herzustellen, da bereits geringe Unterschiede im sterischen Anspruch enormen Einfluss auf die Reaktivität haben könnten.

Zuletzt werden ausgewählte Folgereaktionen von Diazaarsasiletidinen näher betrachtet. Der Substanzklasse der niedervalenten Arsenverbindungen wurde in den letzten Jahren wenig Aufmerksamkeit gewidmet. Einerseits wird im Rahmen dieser Arbeit das Reaktionsverhalten des 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2λ^3,4-diazaarsasiletidins gegenüber den Trichloriden des Bors, Aluminiums und Galliums mit dem Ziel untersucht, neue *N*-heterocyclische Arsenium-Ionen herzustellen. Andererseits wird die Reduktion des Diazaarsasiletidins mit Magnesium auf Grundlage der Ergebnisse von Hoffmann[50,51] weiter erforscht.

3. Eigene Ergebnisse

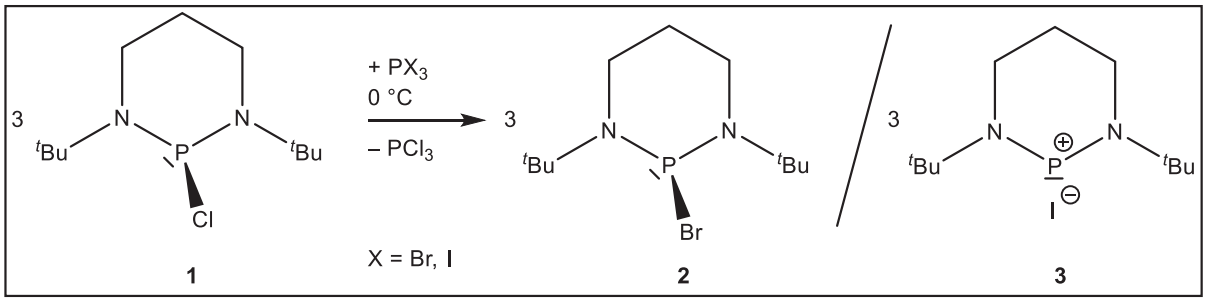
3.1. Herstellung und Eigenschaften der 1,3,2λ^3-Diazaphosphorinane 1 und 2 sowie des 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3,2λ^2-diazaphosphorinenium-iodids 3

Bereits in meiner Bachelorarbeit widmete ich mich der Untersuchung der Diazaphosphorinane.[17] Dabei konnte ich unter Anderem erfolgreich das literaturbekannte 2-Chlor-1,3-di-*tert*-butyl-1,3,2λ^3-diazaphosphorinan[13] (**1**) über eine alternative Syntheseroute in hoher Reinheit herstellen (vgl. Schema 5). Durch Sublimation des Rohproduktes gelang es mir, in meiner weiteren Forschungsarbeit, das Reinprodukt als farblose blockförmige Kristalle zu isolieren, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Struktur des sechsgliedrigen Phosphor-Stickstoff-Heterocyclus ist die bis dato einzige publizierte Kristallstruktur dieser Substanzklasse und soll in dieser Arbeit als einzige Form der Charakterisierung von **1** genügen, da weitere Methoden bereits beschrieben sind.[21]



Schema 5: Allgemeine Synthese von 2-Chlor-Diazaphosphorinanen *via* Metallierung.[17]

Ausgehend von **1** können 2-Brom-1,3-di-*tert*-butyl-1,3,2λ^3-diazaphosphorinan (**2**) und 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3,2λ^2-diazaphosphorinenium-iodid (**3**) durch Umsetzen mit dem jeweiligen Phosphortrihalogenid gemäß allgemeinem Schema erhalten werden.[100]



Schema 6: Synthese von **2** und **3** durch Umsetzen von **1** mit PBr_3 bzw. PI_3.

Die Aufreinigung der Rohprodukte von **2** und **3** durch Sublimation liefert für beide Verbindungen farblose Einkristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse brauchbar sind.

Die Synthese des entsprechenden 2-Fluor-1,3-di-*tert*-butyl-1,3,2λ^3-diazaphosphorinans ist ebenfalls möglich, wird aber aufgrund der diffizilen Handhabbarkeit von Phosphortrifluorid auf anderem Wege durchgeführt. Durch Umsetzung von **1** mit Tetramethylammoniumfluorid und katalytischen Mengen einer 48 %igen wässrigen HF-Lösung erfolgt ein Halogenaustausch. Der Erfolg der Reaktion konnte durch ^{1}H-NMR- ^{19}F-NMR- und ^{31}P{^{1}H}-NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt werden. Jedoch liegt die Verbindung bei Raumtemperatur flüssig vor und kristallisiert erst ab ca. –20 °C, sodass bisher keine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt werden konnte. Außerdem sind große Ausbeuteeinbußen durch die Arbeit im wässrigen Milieu und Nebenprodukte durch Hydrolyse bei der Reaktion nicht zu vermeiden.

Die Ergebnisse der Elementaranalysen der Verbindungen **2** und **3** sprechen für die erwarteten Produktzusammensetzungen (s. Tabelle 1). Für **2** beträgt die größte Abweichung lediglich 0.31 Prozentpunkte für den Kohlenstoffwert. Bei **3** hingegen ist die größte Abweichung beim Wasserstoffgehalt mit 0.65 Prozentpunkten zu beobachten.

Tabelle 1: Ergebnisse der Elementaranalyse von **2** und **3**.

Verbindung		Kohlenstoff %	Wasserstoff %	Stickstoff %
2	Berechnet	44.76	8.19	9.49
	Gefunden	45.07	7.90	9.32
3	Berechnet	38.61	7.07	8.19
	Gefunden	38.59	6.42	8.50

Bei den EI-massenspektroskopischen Untersuchungen wurden weder für **2** noch für **3** Molekülionenpeaks detektiert. Jedoch lassen sich in beiden Fällen Fragmente beobachten, die nach Abspalten des Halogenatoms $[M-X]^+$ entstehen (m/z = 215). Der ionische Charakter von **3** führte, im Gegensatz zu **1** und **2**, zu einer großen Zahl an unidentifizierbaren Peaks im Massenspektrum, sodass die Aussagekraft leider nicht sehr groß ist.

Die untersuchten Diazaphosphorinane zeigen alle eine gute Löslichkeit in den gängigen Solvenzien, wie Acetonitril, Chloroform, THF, Diethylether oder auch in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen (bspw. *n*-Pentan, Toluol). In Wasser und anderen protischen Lösungsmitteln sowie auch an der Luft tritt eine schnelle Zersetzung der Stoffe unter Wärme- und Gasentwicklung ein.

Die Verbindungen **2** und **3** lassen sich in einem Schmelzpunktröhrchen reversibel zersetzungsfrei aufschmelzen. Der ermittelte Schmelzpunkt von **2** liegt bei 62 °C, der von **3** bei 105 °C.

3.1.1. Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie

Die ^{1}H-NMR-Spektren der Verbindungen **1**, **2** und **3** weisen alle das gleiche Signalmuster auf. Lediglich die chemische Verschiebung der einzelnen Signale unterscheidet sich leicht. Exemplarisch ist in Abbildung 3 das Spektrum von **2** dargestellt. Durch die Kopplung zum Phosphoratom erscheint das Signal der *tert*-Butylgruppen als Dublett bei 1.40 ppm ($^{4}J_{H,P}$ = 3.5 Hz). Für die Methylenprotonen **b** und **c** werden jeweils Multipletts höherer Ordnung bei 1.91 ppm (**c**) und 3.10 ppm (**b**) erhalten. Bedingt dadurch, dass die Protonen der Methylengruppen im starren Ring anisochron sind, wird ein Spektrum höherer Ordnung gemäß dem *AA'KK'QTX*-Muster[16] erwartet. Durch intermolekulare Halogen-Austausch-Mechanismen, wie sie z.B. auch bei Diazaphosphasiletidinen beobachtet werden,[37,54] und das dynamische Verhalten des Ringes[24] vereinfacht sich das beobachtete Spektrum teilweise und es werden symmetrische Multipletts für die ‚Ringprotonen' (**b**, **c**) gefunden.

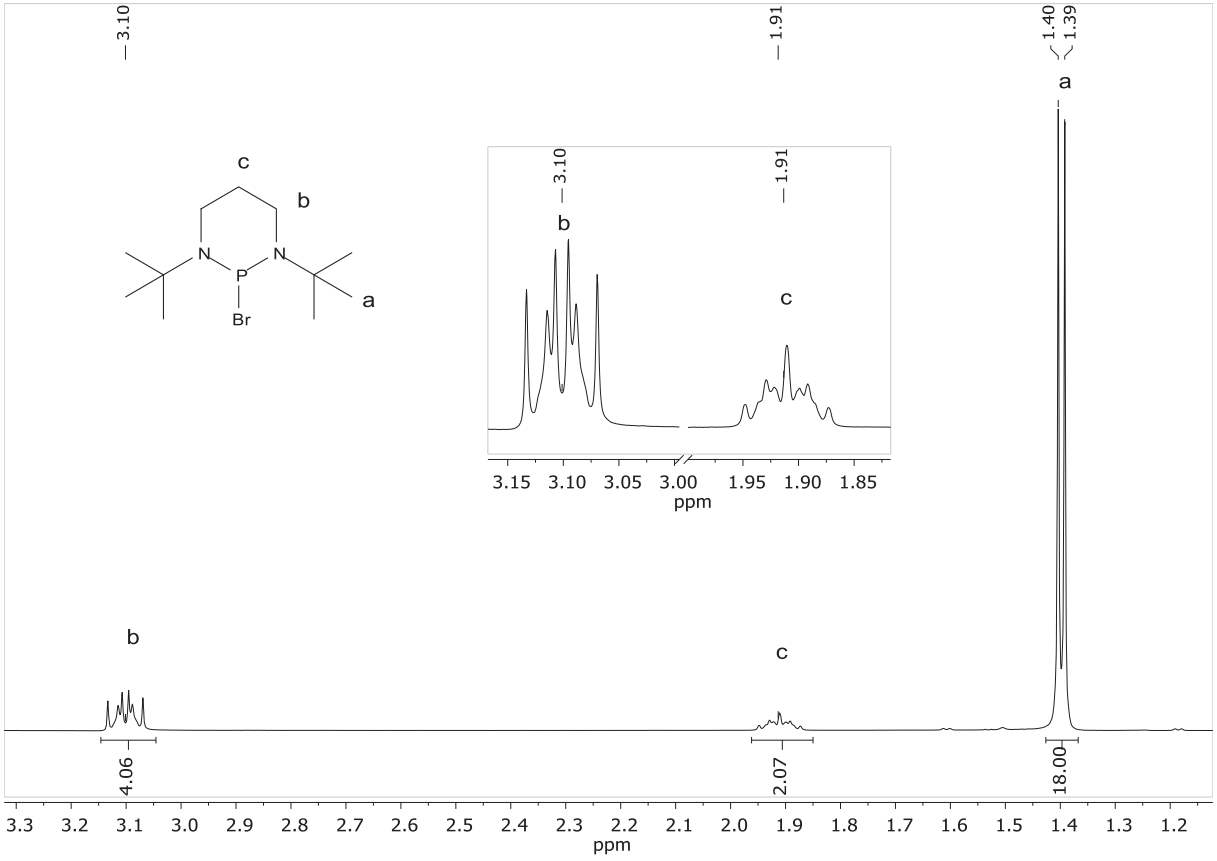


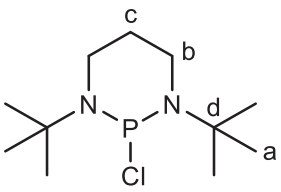
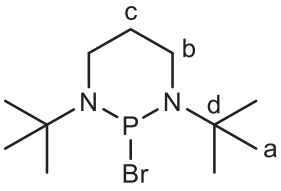
Abbildung 3: ^{1}H-NMR-Spektrum von **2** in $CDCl_3$ bei 25 °C.

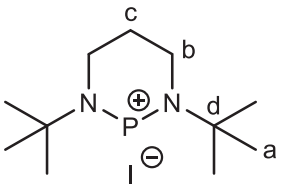
Im $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum treten, durch die Kopplung zum Phosphoratom, alle Signale als Dubletts auf. Ausnahme bildet das Signal der C_5-Kohlenstoffatome (**c**) in Verbindung **3**. Für dieses Signal wird lediglich ein breites Signal beobachtet, was von dem Einfluss des Iods auf die C_5-Methylengruppe durch den Raum zurückgeführt werden kann. Die jeweiligen chemischen Verschiebungen sowie Kopplungskonstanten sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die entsprechenden unterschiedlichen Signale der Verbindungen

unterscheiden sich wie die ^{1}H-NMR-Spektren nur wenig voneinander, was auf eine große strukturelle Ähnlichkeit in Lösung hindeutet.

Im ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektrum wird im Gegensatz zu Verbindung **1** und **2** für **3** ein stark verbreitertes Signal gefunden ($\Delta\nu_{1/2} \approx 460$ Hz). Diese Verbreiterung kann einerseits durch die Ionenpaarbildung und andererseits durch eine $^{1}J_{P,I}$-Kopplung hervorgerufen werden. Wahrscheinlich ist, dass in Lösung ein Gleichgewicht zwischen ionischer und kovalenter Form herrscht. Begründen lässt sich dies durch das mit **2** und **3** sehr ähnliche ^{1}H-NMR-Spektrum sowie die chemische Verschiebung des Phosphorresonanzsignals, weswegen eine $^{1}J_{P,I}$-Kopplung anzunehmen ist. Für das entsprechende 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3,2λ^{2}-Diazaphosphorinenium-tetrachloridoborat und die -tetrachloridometallate (Aluminium, Gallium), in denen Ionenpaare in Lösung vorliegen, befinden sich die scharfen Produktsignale in einem sehr definierten Bereich zwischen 255.0 ppm und 257.7 ppm.[44] Das Produktsignal von **3** wird dagegen bei 205.5 ppm detektiert und ist stark verbreitert. Dieses Spektrum und weitere nicht abgebildete ^{1}H-NMR, ^{13}C{^{1}H}-NMR und ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektren sind im Anhang hinterlegt.

Tabelle 2: Übersicht der Ergebnisse der NMR-Spektroskopie von **1**,**2** und **3**. Chemische Verschiebung in ppm.

Nr.	Verbindung	^{1}H-NMR	^{13}C{^{1}H}-NMR	^{31}P{^{1}H}-NMR
1[14,17]		**a**: 1.34, d, $^{4}J_{H,P}$ = 3.5 Hz **b**: 3.11, m **c**: 1.85, m	**a**: 28.5, d, $^{3}J_{C,P}$ = 17.1 Hz **b**: 40.4, d, $^{2}J_{C,P}$ = 5.6 Hz **c**: 26.1, d, $^{3}J_{C,P}$ = 1.2 Hz **d**: 57.8, d, $^{2}J_{C,P}$ = 20.2 Hz	165.4, s
2		**a**: 1.40, d, $^{4}J_{H,P}$ = 3.5 Hz **b**: 3.10, m **c**: 1.91, m	**a**: 28.0, d, $^{3}J_{C,P}$ = 16.6 Hz **b**: 41.9, d, $^{2}J_{C,P}$ = 6.5 Hz **c**: 25.1, d, $^{3}J_{C,P}$ = 0.8 Hz **d**: 58.9, d, $^{2}J_{C,P}$ = 19.6 Hz	189.2, s

3		**a**: 1.42, d, $^4J_{H,P}$ = 3.6 Hz **b**: 3.01, m **c**: 1.94, m	**a**: 27.4, d, $^3J_{C,P}$ = 16.2 Hz **b**: 43.7, d, $^2J_{C,P}$ = 5.6 Hz **c**: 24.1, s, br $\Delta\nu_{1/2}$ = 6.5 Hz **d**: 59.7, d, $^2J_{C,P}$ = 19.3 Hz	205.5, s, br $\Delta\nu_{1/2} \approx$ 460 Hz

3.1.2. Charakterisierung mittels Schwingungsspektroskopie

Im IR-Spektrum werden im Bereich von 2869 cm^{-1} bis 2971 cm^{-1} die Banden für die C─H-Streckschwingungen der CH_3- und CH_2-Gruppen detektiert.[23,101] Für die Deformationsschwingungen der CH_3-Gruppen werden Absorptionsbanden zwischen 1362 cm^{-1} und 1467 cm^{-1} beobachtet. Im Bereich von 1226 cm^{-1} bis 1277 cm^{-1} treten die Banden der C─C-Streckschwingungen der *tert*-Butylgruppen auf. Bei 1185 cm^{-1} ist die Bande der P─N-Streckschwingungen[37] und zwischen 1047 cm^{-1} und 1147 cm^{-1} Banden der N─C-Streckschwingungen zu erkennen.

Die Raman-Spektren bestätigen die Befunde der IR-spektroskopischen Untersuchungen. Die im IR getroffenen Zuordnungen der Absorptionsbanden können in erster Näherung auch für die Ramanlinien von **2** und **3** angewandt werden. Im Bereich von 2876 cm^{-1} bis 2977 cm^{-1} werden die Linien der C─H-Streckschwingungen detektiert.[23] Für die CH_3-und CH_2-Deformationsschwingungen werden Linien im Bereich zwischen 1367 cm^{-1} und 1467 cm^{-1} beobachtet. Die Linien von C─C-Streckschwingungen befinden sich zwischen 1220 cm^{-1} und 1271 cm^{-1}, von P─N-Streckschwingungen zwischen 1165 cm^{-1} und 1148 cm^{-1} und von N─C-Streckschwingungen von 1029 cm^{-1} bis 1114 cm^{-1}.

Die hohe Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit von **2** und **3** macht sich auch beim Vergleich der IR- und Raman-Spektren bemerkbar. Im IR werden, außer den bereits genannten, Banden bei ca. 2450 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} detektiert, die laut Literatur von sekundären Ammoniumsalzen stammen können, welche sich in Folge der Hydrolyse bilden.[23] Diese wurden allerdings im Ramanexperiment nicht beobachtet. Einen Erklärungsgrund hierfür liefert die Probenpräparation und –messung. Die Raman-Proben konnten in der Glovebox in abgeschlossene Behälter gefüllt und in diesen gemessen werden. Bei der Aufnahme der IR-Spektren wurden die Proben jedoch direkt auf das Gerät gegeben und wurden somit zwangsläufig der Atmosphäre ausgesetzt.

3.1.3. Festkörperstrukturen der Verbindungen **1**, **2** und **3**

Die Festkörperstrukturen der 1,3,2λ^3-Diazaphosphorinane **1** und **2** sowie des Diazaphosphorineniumsalzes **3** werden über Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen bestimmt. Ausgewählte Kristalldaten sind in Tabelle 3 zusammengefasst. In den Kapiteln 4.4.1 bis 4.4.3 sind die Einzelheiten zur Datensammlung, Strukturlösung sowie Strukturverfeinerung hinterlegt.

Zunächst soll der molekulare Aufbau der drei Diazaphosphorinane beschrieben und verglichen werden. Außerdem werden ausgewählte Atomabstände und Winkel dieser drei Verbindungen untersucht und mögliche strukturelle Auswirkungen des Halogenidaustauschs auf die Gesamtstruktur analysiert.

Tabelle 3: Ausgewählte Kristalldaten von Kristallstrukturbestimmungen der Verbindungen **1** bis **3**.

Verbindung	**RG**	***a* [Å]**	***b* [Å]**	***c* [Å]**	
$(CH_2)_3(N^tBu)_2PCl$ **1**[21]	$P2_1/c$	12.5954 (5)	9.1549 (3)	12.9614 (6)	
$(CH_2)_3(N^tBu)_2PBr$ **2**[100]	$P2_12_12_1$	9.5625 (7)	10.9041 (10)	14.2038 (10)	
$(CH_2)_3(N^tBu)_2PI$ **3**[100]	*Pbca*	12.2133 (6)	11.8083 (7)	20.6032 (8)	
Verbindung	**α [°]**	**β [°]**	**γ [°]**	***V* [Å]**	***Z***
$(CH_2)_3(N^tBu)_2PCl$ **1**[21]	90	101.547 (3)	90	1464.33 (10)	4
$(CH_2)_3(N^tBu)_2PBr$ **2**[100]	90	90	90	1481.0 (5)	4
$(CH_2)_3(N^tBu)_2PI$ **3**[100]	90	90	90	2971.4 (3)	8

1 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, **2** und **3** in den orthorhombischen Raumgruppen $P2_12_12_1$ bzw. *Pbca* mit den in der Tabelle 3 angegeben Gitterparametern. Abbildung 4 zeigt die molekularen Bausteine im Festkörper mit den entsprechenden Atom-Kennzeichnungen. Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Festkörperstrukturen sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

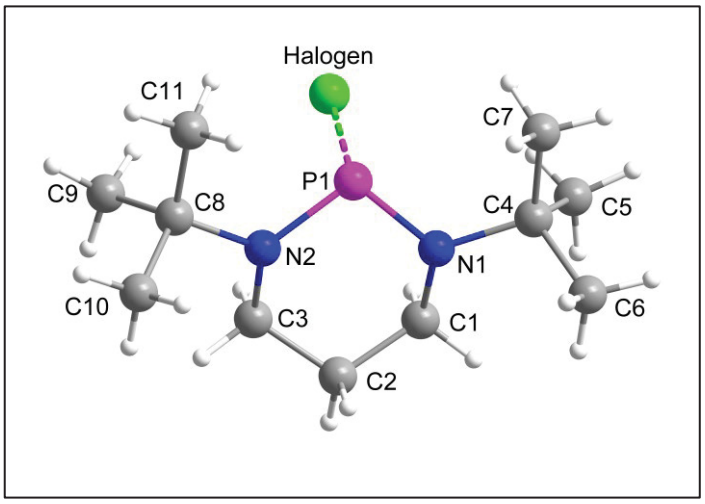


Abbildung 4: Strukturmodell für Verbindungen **1**,**2** und **3**. Das Halogenatom (grün) entspricht jeweils Cl1, Br1 bzw. I1. Im Fall von **3** ist das Iod-Atom nicht mehr kovalent an das Phosphoratom gebunden und das Kohlenstoffatom C2 ist fehlgeordnet (vgl. auch Abbildung 5, rechts).

Die asymmetrischen Einheiten der Kristallstrukturen beinhalten jeweils den charakteristischen sechsgliedrigen Heterocyclus als zentrales Strukturelement. Bei **1** und **2** liegt dieser in einer teilweise abgeflachten Sesselkonformation, mit einem Winkel von 53.07 (15)° (**1**) bzw. 54.0 (4)° (**2**) zwischen der Ebene der Ringkohlenstoffatome C1-C3 (MPLA1) und der besten Ebene von C1, C3, N1 sowie N2 (MPLA2), vor. Dies entspricht nahezu dem Winkel von 54.5 (6)° in der monoklinen Phase des Cyclohexans in Sesselkonformation.[102] Der Winkel zwischen MPLA2 und der Ebene, die sich aus den Stickstoff- und Phosphoratomen bildet, (MPLA3) weicht wie zu erwarten deutlich von diesem Wert mit 27.96 (7)° für **1** bzw. 23.2 (2)° für **2** ab (Abbildung 5). Dies ist durch die nahezu trigonal-planare Koordination der Stickstoffatome (Bindungswinkelsumme **1**: 356.2° (N1), 355.8° (N2); **2**: 356.4° (N1), 356.7° (N2)) zu erklären, welche eine Abflachung des Winkels zur Folge hat und die *tert*-Butylgruppen in eine *pseudo*-äquatoriale Orientierung zwingt. Das Halogenatom nimmt sowohl bei **1** (Winkel aus MPLA3 heraus: 106.83 (5)°) als auch bei **2** (Winkel aus MPLA3 heraus: 107.10 (14)°) die axiale Position ein und bestätigt somit die NMR-spektroskopischen Untersuchungen, in denen für die *tert*-Butylgruppen eine diäquatoriale und für das Chloratom eine bevorzugt axiale Orientierung in Lösung beschrieben wurde.[16]

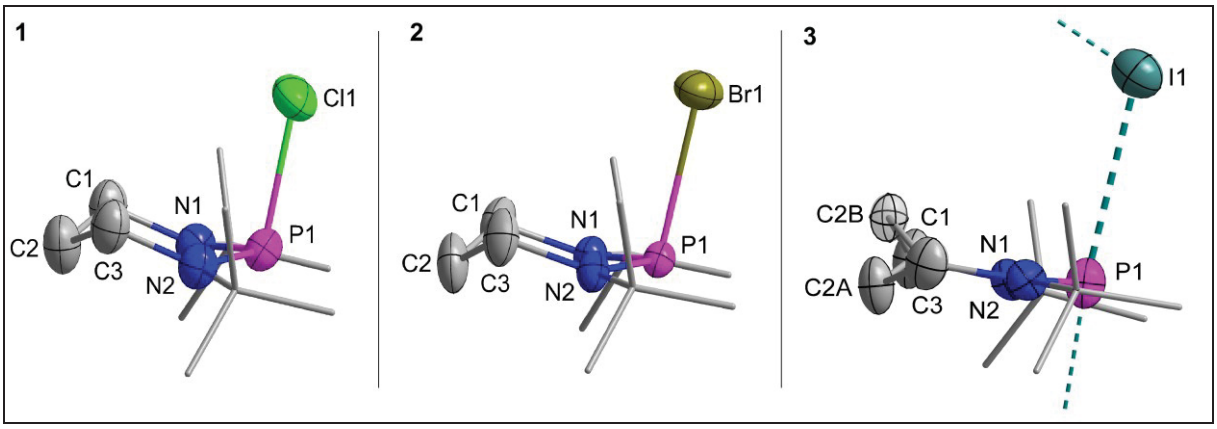


Abbildung 5: Sesselkonformation der Verbindungen **1** und **2**, sowie Konformation von **3** im Festkörper. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %. Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Verbindung **3** weist im Kohlenstoffrückgrat an der C2-Position eine Fehlordnung auf, sodass hier nicht mehr von einer bevorzugten Sesselkonformation wie bei **1** und **2** gesprochen werden kann. Bemerkenswert ist außerdem der deutlich kleinere Ebenenwinkel von MPLA2 zu MPLA3, welcher lediglich 8.3 (2)° beträgt. Dadurch ist der Heterocyclus am N_2P-Fragment quasi planar (s. Abbildung 5). Für die fehlgeordneten Kohlenstoffatome C2A und C2B wird ein Winkel zwischen der Ebene aus C1, C2A sowie C3 und MPLA2 von 41 (2)° beobachtet, der entsprechende Winkel für C2B beträgt 44.6 (8)°. Dies entspricht bereits einer Abflachung von ungefähr 10° im Vergleich zu **1** und **2**. Als Folge der Abflachung sind die Stickstoffatome nahezu perfekt trigonal-planar umgeben mit Bindungswinkelsummen von 359.8° (N1) und 360.0° (N2) und können daher als formal sp^2-hybridisiert beschrieben werden.[103]

Tabelle 4: Vergleich ausgewählter Atomabstände [Å] und Winkel [°] in den Festkörpern der Verbindungen **1**, **2** und **3**. Werte für Verbindung **3**, in denen C2 vorkommt sind gemittelte Werte der fehlgeordneten Kohlenstoffatompositionen C2A und C2B.

	1	**2**	**3**
P1—X1	2.2869 (6)	2.5516 (12)	3.2241 (15)
P1—N1	1.6584 (14)	1.655 (4)	1.634 (4)
P1—N2	1.6519 (14)	1.650 (4)	1.629 (4)
N1—C1	1.473 (2)	1.473 (6)	1.466 (7)
N1—C4	1.496 (2)	1.509 (6)	1.514 (6)
N2—C3	1.472 (2)	1.468 (6)	1.471 (7)
N2—C8	1.502 (2)	1.510 (6)	1.507 (6)
C1—C2	1.502 (3)	1.512 (7)	1.46 (2)
C2—C3	1.498 (3)	1.509 (7)	1.47 (2)
N2—P1—N1	102.93 (7)	103.81 (19)	105.7 (2)
N1—P1—X1	100.57 (6)	100.08 (13)	98.1 (1)
N2—P1—X1	100.22 (5)	100.83 (14)	94.5 (2)
C1—N1—C4	114.76 (14)	115.1 (4)	116.6 (4)

C1—N1—P1	121.73 (11)	122.8 (3)	124.6 (3)
C4—N1—P1	119.69 (12)	118.5 (3)	118.6 (3)
C3—N2—C8	115.07 (13)	115.1 (4)	116.4 (4)
C3—N2—P1	121.39 (12)	122.3 (3)	124.9 (3)
C8—N2—P1	119.34 (11)	119.3 (3)	118.7 (3)
N1—C1—C2	111.2 (2)	110.8 (4)	114.2 (9)
C3—C2—C1	112.1 (2)	111.4 (4)	118 (2)
N2—C3—C2	111.5 (2)	111.4 (4)	114.0 (9)
∢ MPLA1—MPLA2	53.07 (15)	54.0 (4)	43 (2)
∢ MPLA2—MPLA3	27.96 (7)	23.2 (2)	8.3 (2)
∢ MPLA3—X1	106.83 (5)	107.10 (14)	100.67 (2)

Eine genauere Betrachtung der P—N-Bindungslängen in den Verbindungen **1**, **2** und **3** (s. Tabelle 4) zeigt, dass diese deutlich unter der empirischen Standardeinfachbindungslänge von 1.704 (4) Å[104] liegen. Die entsprechenden N1—C1- und N2—C3-Bindungslängen sind dagegen länger als die in der Literatur geschilderte N—C-Standardeinfachbindungslänge mit 1.442 (4) Å.[104] Grund hierfür ist der am Phosphoratom herrschende Elektronenmangel, welcher trotz des einsamen Elektronenpaars auftritt. Kompensiert wird dies größtenteils durch die Wechselwirkung des Phosphoratoms mit den Stickstoffatomen, was sich in einer Verkürzung der P—N-Bindungslängen äußert. Diese Resultate decken sich mit Beobachtungen wie sie z.B. bei Diazaphosphasiletidinen gemacht werden. Dort ist die Orbitalwechselwirkung des Phosphoratoms mit den einsamen Elektronenpaaren der Stickstoffatome stärker als die des Siliciums, was ebenfalls zu einer Verkürzung der P—N-Bindungen und zu einer Verlängerung der Si—N-Bindungen führt.[38,43,44]

Auswirkung hat die P—N-Bindungsstärkung auf die Phosphor—Halogen-Bindung (P—X), die dadurch geschwächt wird. Im Fall von **3** wird infolgedessen im Festkörper keine kovalente Bindung mehr ausgebildet. Vielmehr handelt es sich um ein Ionenpaar, welches mit einem P···I-Abstand von 3.2241 (15) Å weit entfernt von der Summe der Kovalenzradien ($r_{kov}(P)+r_{kov}(I)$ = 2.46 Å)[105] und der Bindungslänge, die im festen PI_3 gefunden wird (2.463 Å)[106] liegt, allerdings noch innerhalb der Summe der van-der-Waals Radien ($r_{vdW}(P)+r_{vdW}(I)$ = 3.94 Å)[107]. Im Festkörper werden für das Iodid-Ion in **3** außerdem sehr schwache Wechselwirkungen zu weiteren Phosphoratomen von benachbarten Molekülen gefunden, die sich in einem Abstand von 3.9297 (15) Å befinden (vgl. Abbildung 5; Abbildung 7, rechts). Das daraus resultierende heteroallylische Kation ist als mesomeriestabilisiert zu deuten (s. Abbildung 6). Der Doppelbindungsanteil der P—N-Bindung spiegelt sich auch in den kurzen P—N-Bindungslängen wider (P—N1: 1.634 (4) Å, P—N2: 1.629 (4) Å), welche gut vergleichbar mit offenkettigen Bis(amino)phospheniumkationen[108] oder mit dem

Tetrachloridoaluminat Salz des entsprechenden Diazaphosphasiletidins[59] sind. Bei den strukturell verwandten 1,3,2λ^3-Diazaphospholidinen kann ebenfalls eine P—N-Bindungslängen Verkürzung beobachtet werden. Ausgehend vom 2-Chlor-1,3-di-*tert*-butyl-2,1,3-diazaphospholidin (P—N1: 1.652 (2) Å, P—N2: 1.656 (2) Å)[109] wird eine Verkürzung der Bindung um ca. 3 pm bei dem entsprechenden Hexafluoridophosphat (P—N1: 1.613 (2) Å, P—N2: 1.619 (2) Å[109]) beobachtet. Auf den ionischen Charakter von **3** kann auch der bereits angesprochene sehr flache Ebenenwinkel von MPLA2 zu MPLA3 (8.1 (2)°) zurückgeführt werden.

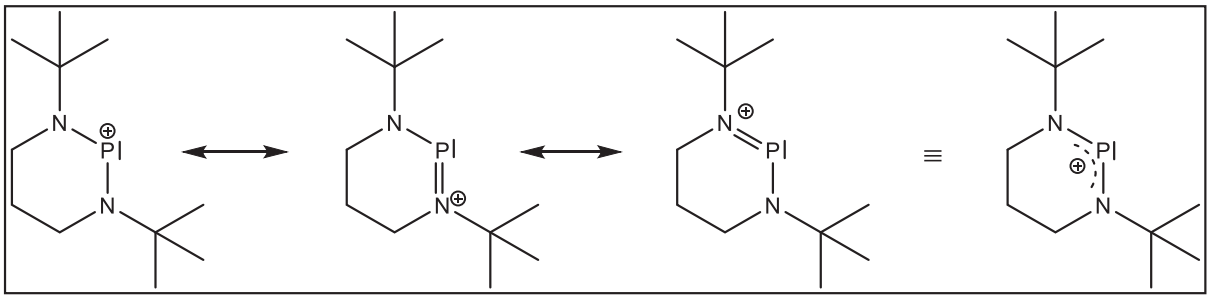
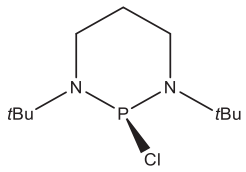
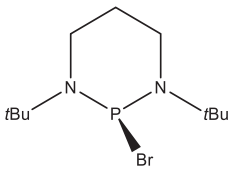
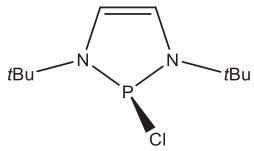
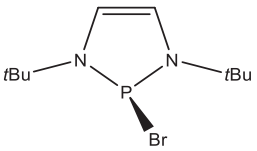
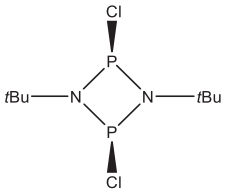
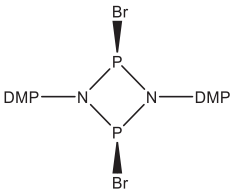
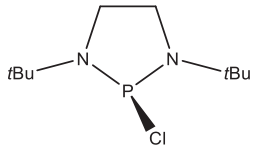
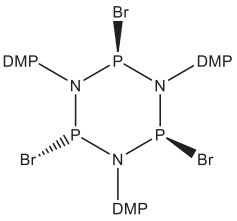
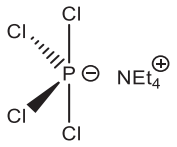
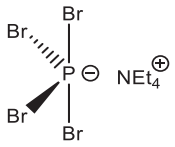
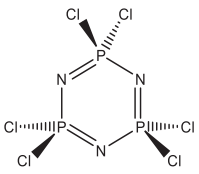
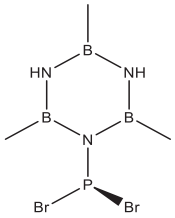
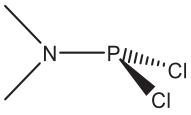


Abbildung 6: Mesomere Grenzstrukturen des *N*-heterocyclischen Phospheniumions.

Für die Schwächung der Phosphor—Halogen-Bindung kann für **1** und **2** die LP(N)→σ*(P—X) Hyperkonjugation der einsamen Elektronenpaare der Stickstoffatome mit dem antibindenden σ*-Molekülorbital der P—X-Bindung verantwortlich gemacht werden. Diese Wechselwirkung führt, dadurch, dass Elektronendichte in das antibindende Orbital geschoben wird, zu einer Elongation der P—Cl- bzw. P—Br-Bindung.[103,110] Der gleiche Effekt wird beispielsweise bei 2-chlorsubstituierten 1,3,2λ^3,4-Diazaphosphasiletidinen[44], Diazaphospholenen[111] oder auch 1,3,2λ^3-Diazaphsopholidinen[112] beschrieben und wird auch dort auf die genannte Hyperkonjugation zurückgeführt. Für **1** wird durch die Hyperkonjugation eine Bindungslänge von 2.2869 (6) Å gefunden, welche erheblich höher als die Standard-einfachbindungslänge von 2.02 Å[113] und ebenso deutlich größer als die P—Cl-Bindungslänge in PCl_3 (2.034 Å[106]) ist. Verbindung **2** zeigt das gleiche Verhalten. Auch hier liegt die Bindungslänge mit 2.5516 (12) Å deutlich über der Standardeinfachbindungslänge (2.15 Å[114]) und der ermittelten Bindungslänge in PBr_3 (2.216 Å[115]). Um die P—X-Bindungslängen besser einordnen zu können, sind in Tabelle 5 ausgewählte Vergleichsverbindungen angegeben. Es ist ersichtlich, dass es sich bei **1** und **2** um vergleichsweise lange Bindungen handelt.

Tabelle 5: P—Halogen-Bindungslängen [Å] aus den Festkörpern ausgewählter Verbindungen.

Verbindung	d(P—Cl)	Literatur	Verbindung	d(P—Br)	Literatur
	2.2869 (6)	**1**		2.5516 (12)	**2**
	2.6915 (4)	[116]		2.947 (1)	[117]
	2.114 (7) 2.096 (7)	[118]		2.293 (1) 2.301 (1)	[119]
	2.3136 (7)	[109]		2.308 (1) 2.286 (1) 2.324 (1)	[119]
	2.850 (4)[a] 2.118 (4)[a] 2.049 (4)[a] 2.044 (4)[a]	[120]		2.6292 (5)[d] 2.5260 (5)[d] 2.2544 (2)[d] 2.2192 (3)[d]	[121]
	1.993 (2)[b]	[122]		2.3065 (15)[e] 2.2611 (14)[e]	[123]
	2.092 (1)	[124]		2.216 (3)[f] 2.239 (3)[f] 2.875 (3)[f]	[125]
PCl_3	2.034 (2)[c] 2.019 (3)[c]	[126]	PBr_3	2.212 (3)[c] 2.216 (4)[c]	[115]

[a] Das Zentralatom im Anion ist verzerrt *pseudo*-trigonal bipyramidal umgeben. Eine der axialen P—Cl-Bindungen ist deutlich elongiert; [b] Gemittelte P—X-Bindungslänge; [c] Im Festkörper C_s-Symmetrie; [d] Die axialen P—Br-Bindungen sind verlängert; [e] Im Festkörper sind zwei kristallographisch unabhängige Moleküle vorhanden, Bindungslängenangabe bezieht sich auf je eines der Moleküle; [f] PBr_3···Trimethylamin-Addukt, die axiale P—Br-Bindung beträgt 2.875 (3) Å.

Obwohl Diazaphosphorinane bereits seit den 1970er Jahren bekannt sind[13,16] lässt sich bei einer Suche für die Substruktur der 2-Halogen-1,3,2-diazaphosphorinane in der Cambridge Structural Database (Version 5.41, November 2019 update[127]) nur eine weitere Verbindung finden (DEHZOH[128]). Dieses Chlorphosphan weist eine planare Koordination der zwei in Nachbarschaft zu den Stickstoffatomen stehenden Kohlenstoffatome auf, welche durch Exoalkylen-Gruppen forciert wird. Daher ist die P—Cl-Bindung in diesem Diazaphosphorinan mit 2.108 (2) Å deutlich kürzer als in **1** und verdeutlicht die Abhängigkeit der P—Cl-Bindungslänge von der Bindungssituation im Heterocyclus. Somit ist ein weiterer Vergleich mit direkt korrelierenden Strukturen nicht möglich. Strukturelle Ähnlichkeit besteht weiterhin zu den 1,3,2λ^3-Diazaphospholidinen, jedoch kann hier nur ein Vergleich zu dem entsprechenden chlorsubstituierten Derivat durchgeführt werden, da Verbindungen mit den anderen Halogensubstituenten nicht bekannt sind. Für das 2-Chlor-1,3-di-*tert*-butyl-2,1,3-diazaphospholidin wird im Vergleich zu **1** im Festkörper eine nahezu identische Bindungssituation am Phosphoratom gefunden (P—N = 1.652 (2) Å, P—Cl = 2.3136 (7) Å)[109].

Im Festkörper sind für **1** und **2** aufgrund der großen intermolekularen Abstände lediglich van-der-Waals-Wechselwirkungen als sekundäre Wechselwirkungen zu nennen. Durch die Raumgruppensymmetrie wird jedoch ein ansprechendes wellenförmiges bzw. zickzackförmiges Muster ausgebildet. In **3** bildet sich dieses durch die in Abbildung 7 erläuterten P—I-Kontakte aus.

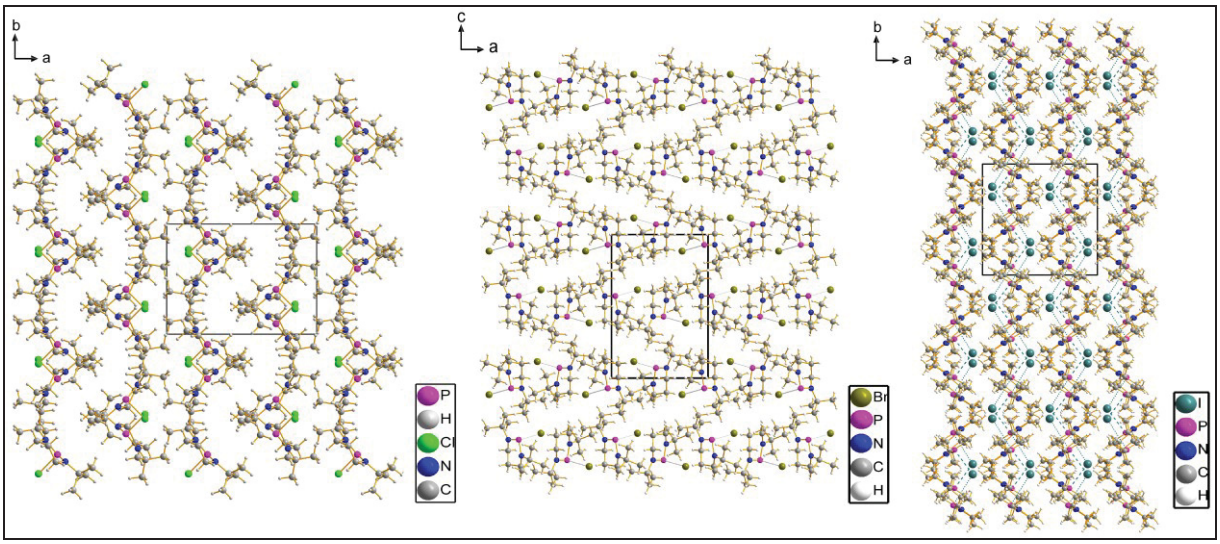


Abbildung 7: Packungsdiagramme von **1** (Blickrichtung [00$\bar{1}$]), **2** (Blickrichtung [010]) und **3** (Blickrichtung [00$\bar{1}$]). Elementarzellen sind in schwarz eingezeichnet.

Der Vergleich aller drei Strukturen untereinander ist nur bedingt möglich, da sich **3** durch seinen ionischen Charakter bereits stark von den anderen beiden Verbindungen unterscheidet. Dieses Verhalten wurde bereits für die *N*-heterocyclischen Diazaphosphole untersucht.[117] Ausgehend vom Chlor- bzw. Bromderivat, in denen eine kovalente P—X-Bindung vorliegt, beschrieben die Autoren ebenfalls die spontane Phosphor—Halogen

Bindungsspaltung beim entsprechenden Iodderivat. Für diese Autoionisation wurden zwei Effekte verantwortlich gemacht, welche die destabilisierenden Auswirkungen der Ladungstrennung und dem einhergehenden Verlust an kovalenter P—Halogen-Bindungsenergie kompensieren. Einen bedeutenden Beitrag liefert demnach die Aromatisierung des Phospheniumkations. Quantenchemische Rechnungen zeigten aber, dass dieser Effekt nicht ausreichend ist, sodass sowohl Effekte von intramolekularen als auch intermolekularen Einflüssen miteinbezogen werden müssen.[117] Derartige Untersuchungen an *N*-heterocyclischen Phosphorverbindungen mit einem aliphatischen Rückgrat wurden dagegen bisher noch gar nicht durchgeführt. In diesen ist der beschriebene Effekt der aromatischen Stabilisierung des Phospheniumkations nicht möglich. Die Untersuchungen in dieser Arbeit zeigen, dass trotz der fehlenden aromatischen Stabilisierung, eine Autoionisation im Falle von **3** stattfindet. Weiterführende Arbeiten, wie zum Beispiel quantenchemische Rechnungen, könnten Aufschluss über die Effekte, die zur Stabilisierung des Zustandes beitragen, geben. Allgemein sollte die negative LP(N)→σ^*(P—X) Hyperkonjugation mit zunehmender Größe des Halogenatoms durch die geringere Orbitalüberlappung abnehmen. Dies hätte eine Verlängerung der P—N-Bindungslänge und eine weniger stark ausgeprägte P—X-Bindungsverlängerung zur Folge. Andererseits wird durch die geringere Orbitalüberlappung die P—X-Bindung ebenfalls geschwächt, sodass eine relative Bindungsverlängerung zu erwarten wäre. Dieser Effekt sollte aber keinen Einfluss auf die P—N-Bindungslängen haben. Eine Verlängerung der P—N-Bindungslängen von **1** zu **2** tritt nicht auf. Diese sind mit durchschnittlich 1.655 Å für **1** und 1.653 Å für **2** nahezu gleich lang. Auch die P—X-Bindungslängen spiegeln die erwarteten Verhältnisse nicht wider. Ausgehend von der P—Cl-Standardeinfachbindungslänge von 2.02 Å[113] ist die Einfachbindung in **1** mit 2.2869 (6) Å um ca. 13 % länger. Die P—Br-Bindung in **2** (2.5516 (12) Å) ist im Vergleich zur Standardeinfachbindungslänge (2.15 Å[114]) hingegen um ungefähr 19 % verlängert. In der ionischen Verbindung **3** beträgt der P···I-Abstand 3.2242 (16) Å, was einer Verlängerung um 34 % gegenüber der Standardeinfachbindungslänge (2.40 (4) Å)[114] entspräche. Offensichtlich ist die Hyperkonjugation also nicht der einzige Effekt, der auf die Bindungslängen Einfluss nimmt. So wird der kovalente Bindungsanteil kleiner, ausgehend von **1** über **2** hin zu **3**. Einhergehend wird auch der Ebenwinkel von MPLA2—MPLA3 mit zunehmender Größe des Halogenatoms immer flacher (27.96 (7)° → 23.2 (2)° → 8.3 (2)°), was für eine Zunahme des allylischen Charakters des N_2P-Fragments (vgl. auch Abbildung 6) spricht. Die zunehmende Planarisierung korreliert also mit einer Zunahme des P—X-Abstandes und scheint in diesem Fall einen stärkeren Einfluss als die Hyperkonjugation auf die Gesamtstruktur zu haben.

3.2. Neuartige *N*,*N*‘-alkylierte und –arylierte Diazaphosphasiletidine und Diazaarsasiletidine

Die Substituenten an den Stickstoffatomen des Heterocyclus der Diazaphospha- und Diazaarsasiletidine bestimmen maßgeblich ihre Reaktivität. Abhängig vom Substitutionsmuster der Bis(amino)silane können die Reaktionszeiten mit Phosphortrichlorid bzw. Arsentrichlorid bereits stark variieren.[37,38,40,52,53,58,129,130] Vor allem jedoch bei Folgereaktionen ist der sterische Anspruch dieser Gruppen von Interesse. So konnten beispielsweise Tetrakis(amino)tetraphosphete aus den *N*,*N*‘-substituierten Diazaphosphasiletidinen mit *tert*-Butyl- und *tert*-Pentylgruppen erfolgreich dargestellt werden.[37,49] Es gelang bisher jedoch keine erfolgreiche Umsetzung mit den entsprechenden mesityl-, diisopropylphenyl- oder supermesitylsubstituierten Derivaten.[37] Um den sterischen Effekt auf die Reaktivität der Bis(amino)silane und deren Folgeprodukte besser zu verstehen, ist eine systematische Untersuchung sinnvoll.

Ausgehend vom *tert*-Butylrest (vgl. Abbildung 8, **A**) kann der sterische Anspruch durch formale Substitution einer Methylgruppe durch eine Ethylgruppe erhöht werden (**B**). Substitution einer weiteren Methylgruppe liefert Vertreter der Verbindungsklasse **C**, welche ich in meiner Masterarbeit erstmals zugänglich machen konnte.[131] Auf Grundlage der dabei gewonnenen Erkenntnisse sollte die Synthese der Bis(amino)silane **D**, die innerhalb der Reihe den größten sterischen Anspruch aufweisen, möglich sein. Auch eine Kombination der jeweiligen Reste und somit die Synthese asymmetrisch substituierter Bis(amino)silane erscheint sinnvoll, um die Abhängigkeit der Reaktivität vom Substitutionsmuster zu untersuchen.

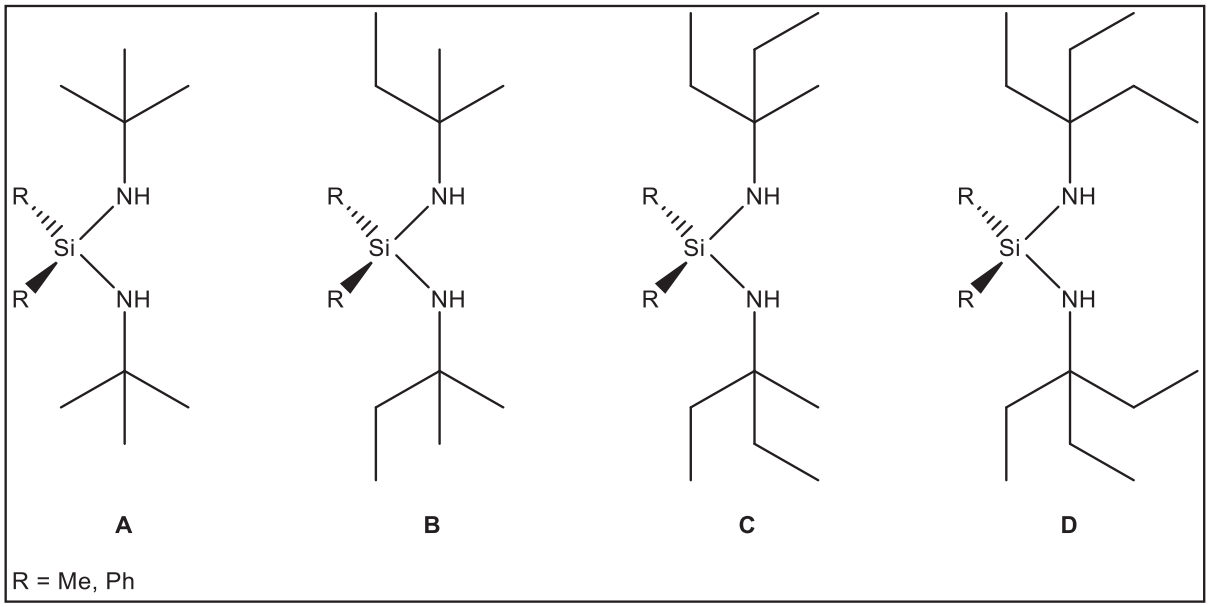


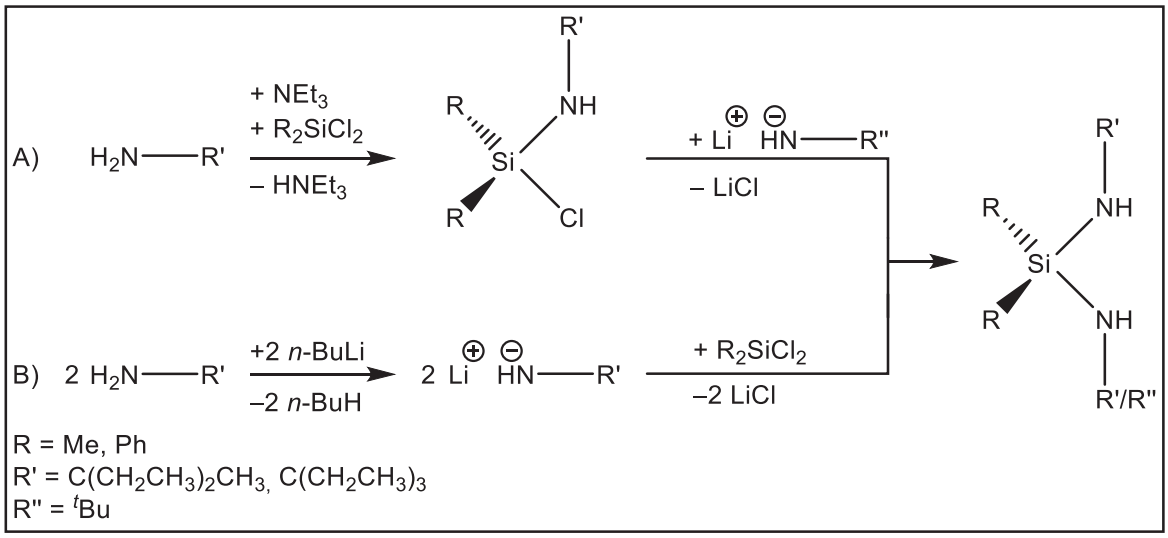
Abbildung 8: Steigerung des sterischen Anspruchs der Aminogruppen von Bis(amino)silanen durch systematische Substitution der Methylgruppen am *tert*-Butylrest.

3.2.1. Synthese von Bis(amino)silanen

Die Herstellung der Bis(amino)silane ist über verschiedene Wege möglich. Dabei wird für die Synthese von asymmetrischen Bis(amino)silanen zunächst das jeweilige Aminochlorsilan benötigt. Auch hier sind die drei bekannten Syntheserouten denkbar. Die Lithiierung des Amins und anschließende Umsetzung mit dem entsprechenden Diorganyldichlorsilan in äquimolarem Verhältnis sollte wegen der gesteigerten Nukleophilie des Amids am zügigsten verlaufen. Als problematisch hierbei stellt sich jedoch die Produktzusammensetzung heraus. Aufgrund der erhöhten Reaktivität lässt es sich nicht vermeiden, dass neben dem monosubstituierten Silan auch das symmetrische Bis(amino)silan entsteht. Die Trennung der beiden Stoffe stellt sich in Folge aufgrund der geringen thermischen Belastbarkeit des Aminochlorsilans als äußerst schwierig heraus, sodass sich in diesem Fall die Methode als ungeeignet erweist. Auf eine Umsetzung im Verhältnis Amin : Chlorsilan von 2 : 1 und dem damit einhergehenden doppelt so hohen Verbrauch an Amin wird aus wirtschaftlichen Gründen abgesehen, da das verwendete Amin zunächst zeitaufwändig über eine modifizierte Ritter-Reaktion[132,133] dargestellt werden muss. Die Verwendung der Hilfsbase Triethylamin liefert indes zufriedenstellende Ergebnisse. Es wird selektiv das Aminochlorsilan in akzeptabler Ausbeute gebildet. Der zweite Schritt erfolgt dann über die Umsetzung mit dem zuvor lithiierten Amin (s. Schema 7, A).

Bei der Synthese symmetrischer Bis(amino)silane empfiehlt sich der Lithiierungsschritt (s. Schema 7, B), da die intermediär gebildeten Amide einerseits erhöhte Nukleophilie aufweisen und anderseits die Wahrscheinlichkeit für eine Umaminierung bei thermischer Belastung verringert wird.[36,38,134] Auch wird hier die Bildung des entsprechenden Aminochlorsilans nicht beobachtet.

Als Lösungsmittel, sowohl bei der Synthese der asymmetrischen als auch bei der Synthese der symmetrischen Bis(amino)silane, eignen sich aprotische, unpolare Lösungsmittel wie *n*-Pentan oder *n*-Hexan. Das gebildete Triethylaminhydrochlorid bzw. das Lithiumchlorid weist in diesen eine schlechte Löslichkeit auf und fällt daher aus der Reaktionslösung aus. Durch inerte Filtration ist es möglich, die sich gebildeten Niederschläge effizient von den gelösten Produkten abzutrennen. Nachdem die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt wurden, verbleiben die Produkte als hydrolyse- und luftempfindliche farblose bis blass-gelbe Öle.



Schema 7: Synthese von asymmetrisch (A) und symmetrisch (B) substituierten *N,N*‘-alkylierten und –arylierten Bis(amino)silanen.

Über die in Schema 7 dargestellten Methoden können das Aminochlorsilan 1-Chlor-1,1-dimethyl-*N*-(3-methylpentan-3-yl)silanamin (**4**), das asymmetrische Bis(amino)silan *N*-*tert*-Butyl-1,1-dimethyl-*N*‘-(3-methylpentan-3-yl)silandiamin (**5**) sowie die symmetrischen Bis(amino)silane *N*,*N*‘-bis(3-ethylpentan-3-yl)-1,1-dimethylsilandiamin (**6**) und *N*,*N*‘-bis(3-ethylpentan-3-yl)-1,1-diphenylsilandiamin (**7**) neu synthetisiert und mittels NMR-, IR- und Raman-Spektroskopie, Elementaranalyse und Massenspektrometrie charakterisiert werden.

Exemplarisch soll hier die Analytik der Verbindungen **4** und **5** als Vertreter eines Aminochlorsilans bzw. eines Bis(amino)silans im Detail diskutiert werden. Die analytischen Daten zu den anderen Verbindungen sind unter Kapitel 4.4 zu finden. Nicht abgebildete NMR-Spektren sind dem Anhang zugefügt.

Die Ergebnisse der Elementaranalysen zeigen für alle Verbindungen eine gute Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten Werten (Tabelle 6) und bestätigen somit eine erfolgreiche Produktbildung. Kontakt mit Luftsauerstoff und –feuchtigkeit führt bei den Verbindungen **4**-**7** zu einer schnellen Trübung gepaart mit einer Rauch- und Wärmeentwicklung. Durch die Hydrolyse an der Luft während der Probenpräparation entstehen folglich Abweichungen.

Bei der EI-Massenspektrometrie wurden nicht für alle Verbindungen die jeweiligen Molekülionenpeaks beobachtet. Ein Phänomen, welches für diese Substanzklasse nicht untypisch ist, da Zerfallsreaktionen schon vor der Ionisierung der Moleküle einsetzen können. Dennoch können für alle Verbindungen prägnante Fragmente detektiert werden, die zusammen mit den anderen angewandten Analysemethoden auf eine erfolgreiche Produktbildung schließen lassen (siehe auch Kapitel 4.4).

Tabelle 6: Ergebnisse der CHN-Elementaranalysen des neuen Aminochlorsilans **4** und der symmetrischen und asymmetrischen Bis(amino)silane **5**-**7**.

Verbindung		Kohlenstoff %	Wasserstoff %	Stickstoff %
4	Berechnet	49.58	10.40	7.23
	Gefunden	49.19	10.33	8.18
5	Berechnet	62.54	13.12	12.16
	Gefunden	62.26	13.17	12.02
6	Berechnet	67.06	13.37	9.78
	Gefunden	66.10	13.13	9.42
7	Berechnet	76.03	10.31	6.82
	Gefunden	75.82	10.96	6.49

3.2.1.1. Charakterisierung von **4** und **5** mittels NMR-Spektroskopie

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von **4** (Abbildung 9) weist die fünf erwarteten Produktsignale auf. Das Integralverhältnis von 6:6:4:4 (**a**:**b**:**c+d**:**e**) bestätigt die erfolgreiche Synthese. Für die *Si*-Methylgruppe wird ein Singulett mit deutlich ausgeprägten ^{29}Si-Satelliten bei 0.45 ppm erhalten. Die Methylprotonen **b** erzeugen ein Triplett ($^{3}J_{H,H}$ = 7.4 Hz) bei 0.84 ppm. Für die *α*-ständigen Methylprotonen **c** wird ein Singulett beobachtet, welches mit dem breiten Signal der Aminprotonen **d** ($\Delta\nu_{1/2} \approx 20$ Hz) überlagert und die Methylenprotonen **e** liefern ein Quartett ($^{3}J_{H,H}$ = 7.4 Hz) bei 1.40 ppm.

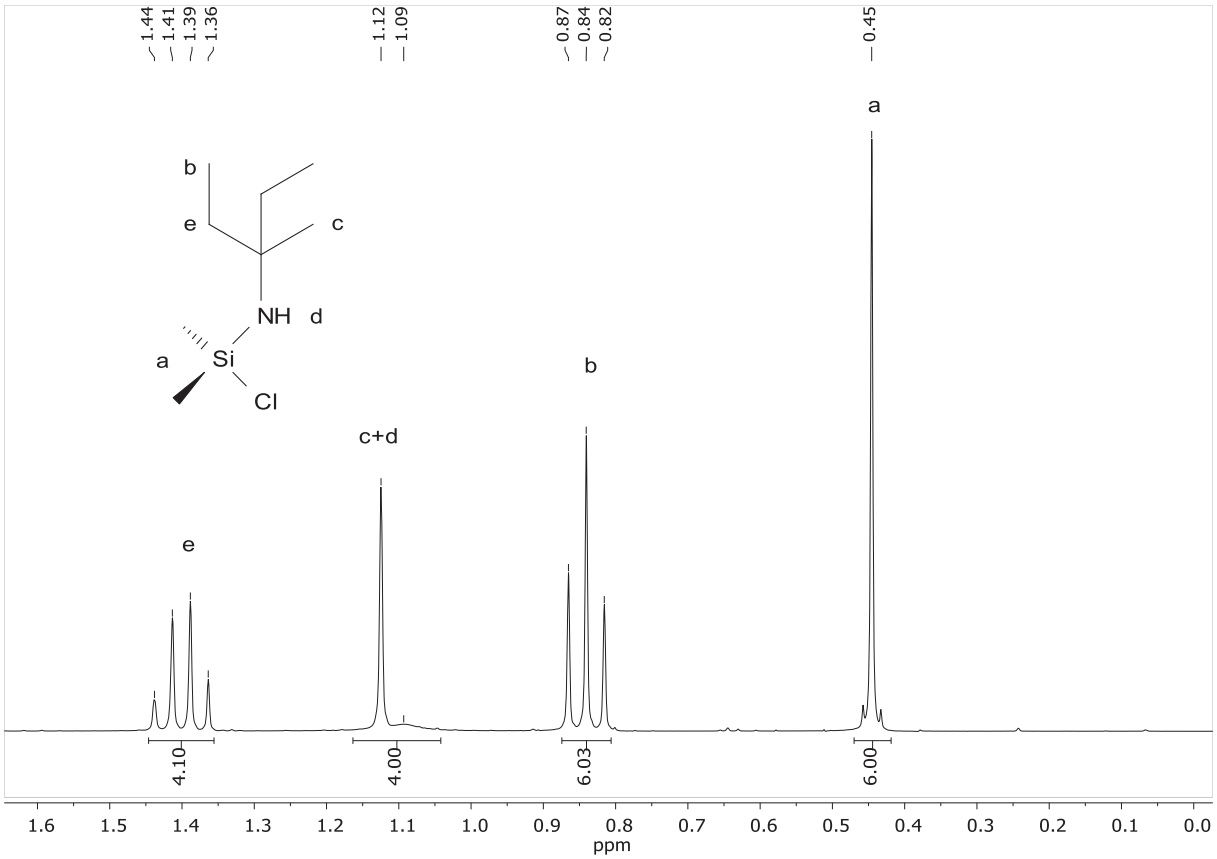


Abbildung 9: ^{1}H-NMR-Spektrum von **4** in $CDCl_3$ bei 25 °C.

Das $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum bestätigt den obigen Befund. Es werden fünf Singuletts detektiert, die allesamt dem Produkt zugeordnet werden können (Abbildung 10).

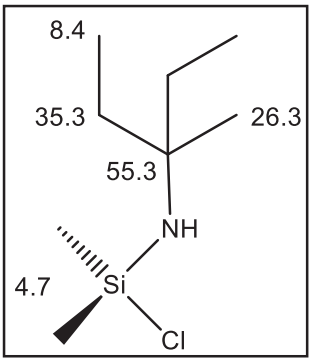


Abbildung 10: Zuordnung der Signale im $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum von **4** in $CDCl_3$ bei 25 °C. Angaben in ppm.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von **5** (Abbildung 11) sind erwartungsgemäß sieben Produktsignale zu erkennen. Das im Experiment erhaltene Integralverhältnis von 9:6:6:4:3:1:1 (**g**:**a**:**b**:**e+e'**:**c**:**d**:**f**) stimmt mit dem zu erwartenden überein. Die Methylgruppen am Siliciumatom **a** erzeugen ein Singulett bei 0.07 ppm. Für die Aminprotonen **d** und **f** werden jeweils zwei breite Signale bei 0.42 ppm ($\Delta\nu_{1/2}$ = 10.0 Hz) und 0.58 ppm ($\Delta\nu_{1/2}$ = 10.7 Hz) gefunden. Die Methylprotonen **b** erzeugen ein Triplett bei 0.81 ppm ($^{3}J_{H,H}$ = 7.4 Hz). Durch das prochirale tertiäre Kohlenstoffatom weisen die Ethylgruppen CH_2-Gruppen mit diastereotopen H-Atomen auf,

weshalb ein ABX_3-Spinsystem erwartet wird. In diesem Fall ist die diastereotope Verschiebung (*v*) jedoch sehr gering, sodass das Muster der Methylenprotonen **e** und **e'** einem Quartett von Dubletts ähnelt ($^3J_{H,H}$ = 7.5 Hz, $v_{H(\mathbf{e}),H(\mathbf{e'})}$ = 1.9 Hz). Die Methylprotonen **c** und **g** liefern jeweils ein Singulett bei 1.08 ppm bzw. 1.17 ppm.

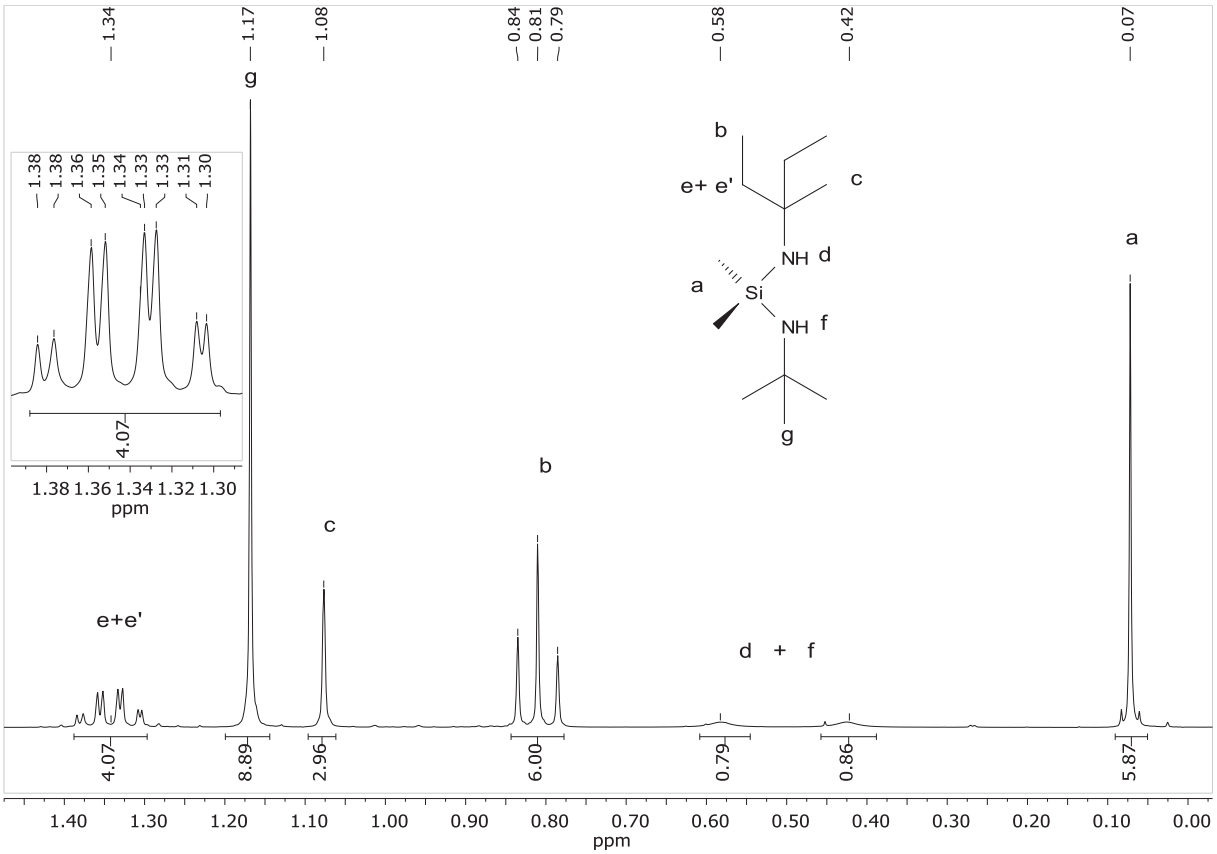


Abbildung 11: ^{1}H-NMR-Spektrum von **5** in $CDCl_3$ bei 25 °C.

Die Zuordnung der Signale im $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum (Abbildung 12) ist zunächst nicht für alle Kohlenstoffatome ohne Weiteres durchführbar. Die primären Kohlenstoffatome der siliciumgebundenen Methylgruppen liefern ein Singulett bei 4.1 ppm. Für die primären Kohlenstoffatome der Ethylgruppen des *N*-Alkylsubstituenten wird ein Signal bei 8.6 ppm erhalten. Weitere Signale werden bei 26.9 ppm, 34.0 ppm, 35.6 ppm, 49.3 ppm und 54.0 ppm detektiert. Mit Hilfe des ^{13}C-NMR-Spektrums (Abbildung 13) und dem Vergleich mit Verbindung **4** können auch diese Signale zweifelsfrei zugeordnet werden. Im ^{13}C-NMR-Spektrum erzeugt das Signal bei 26.9 ppm ein Quartett von Multipletts. In Verbindung **4** wird bei ähnlicher Verschiebung das Signal der primären Kohlenstoffatome der *α*-ständigen Methylgruppe gefunden. Ein weiteres Quartett von Multipletts wird bei 34.0 ppm beobachtet, welches auf Grund seiner großen Intensität von den primären Kohlenstoffatomen der *tert*-Butylgruppe stammen muss. Im Umkehrschluss stammt das Triplett von Multipletts bei 35.6 ppm von den sekundären Kohlenstoffatomen. Für die tertiären Kohlenstoffatome der

Verbindung werden jeweils Multipletts bei 49.3 ppm und 54.0 ppm gefunden, wobei das tieffrequente Signal, nach Vergleich mit Verbindung **4**, der *tert*-Butylgruppe zugeordnet wird.

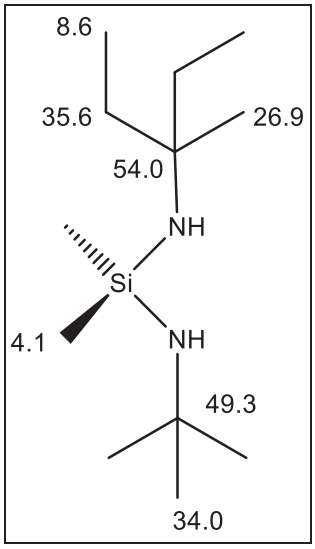


Abbildung 12: Zuordnung der Signale im $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum von **5** in $CDCl_3$ bei 25 °C. Angaben in ppm.

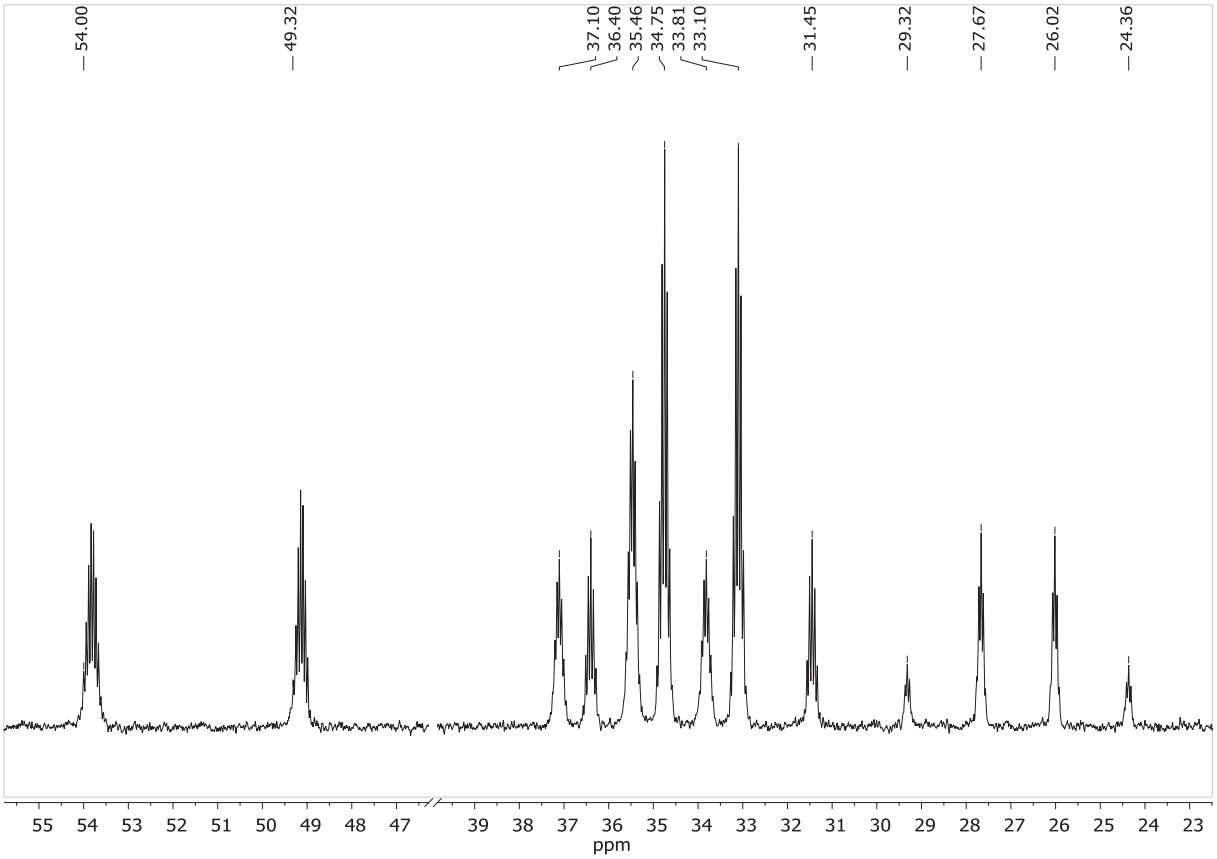


Abbildung 13: Auszug aus dem ^{13}C-NMR-Spektrum von **5** in $CDCl_3$ bei 25 °C.

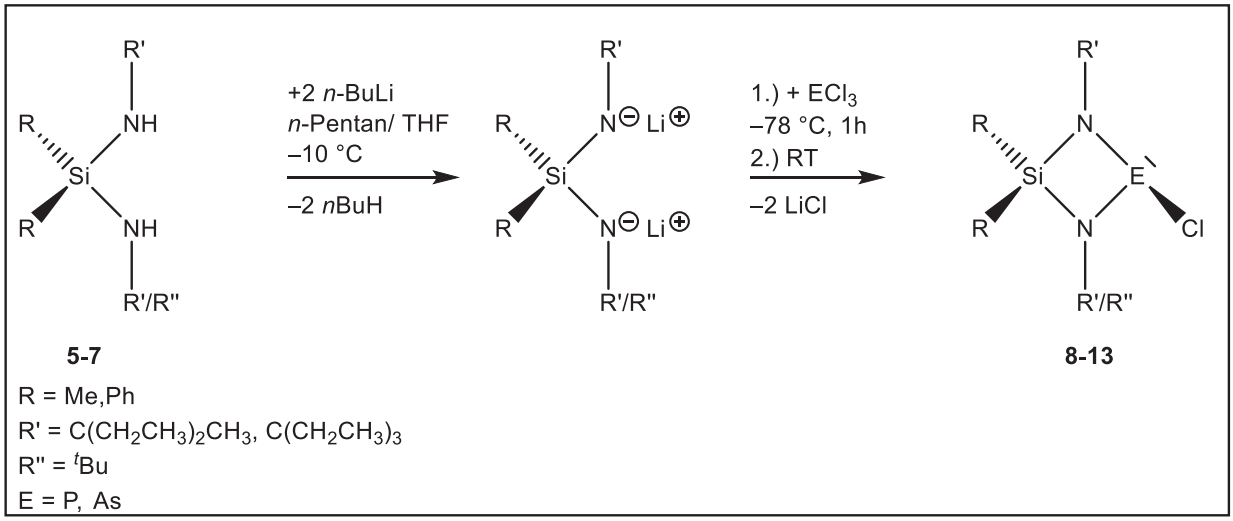
3.2.1.2. Charakterisierung von **4** und **5** mittels Schwingungsspektroskopie

Die Verbindungen **4** und **5** weisen viele gemeinsame charakteristische Banden im IR-Spektrum auf. So wird die für sekundäre Amine typische Bande der N─H-Valenzschwingung bei 3372 cm^{-1} (**4**) bzw. 3392 cm^{-1} (**5**) gefunden. Die Banden der C─H-Valenzschwingungen der CH_3- und CH_2-Gruppen treten im Bereich von 2879 cm^{-1} bis 2968 cm^{-1} auf.[23,101] Die entsprechenden C─H-Deformationsschwingungen liefern Banden bei 1460 cm^{-1}. Von 1257 cm^{-1} bis 1228 cm^{-1} werden die C─C-Streckschwingungsbanden der aliphatischen Bestandteile gefunden. Bei 1378 cm^{-1} wird für **5** zudem die charakteristische Absorption der *tert*-Butylgruppe detektiert.[23] Im Spektrum von **4** kann bei 796 cm^{-1} die charakteristische Si─Cl-Valenzschwingungsbande beobachtet werden.[38]

Die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie unterstützen die im IR vorgenommenen Schwingungszuordnungen. Bei 3378 cm^{-1} (**4**) und 3391 cm^{-1} (**5**) werden erneut die N─H-Valenzschwingungen detektiert. Die starken Linien der C─H-Valenzschwingungen sind im Bereich von 2903 cm^{-1} bis 2969 cm^{-1} zu finden und die C─H-Deformationsschwingungen liegen im Bereich von 1403 cm^{-1} bis 1447 cm^{-1}.[23,101] Die Linie bei 649 cm^{-1} im Spektrum von **4** kann der Si─Cl-Valenzschwingung zugeordnet werden.[38]

3.2.2. Ringschlussreaktionen zu Diazaphospha- und Diazaarsasiletidinen

Die symmetrischen Diazaphospha- und Diazaarsasiletidine werden aus den jeweiligen Bis(amino)silanen hergestellt. Hierbei wird zunächst mit *n*-Butyllithium zweifach lithiiert und anschließend bei –78 °C das Phosphortrichlorid bzw. Arsentrichlorid zugegeben (Schema 8).



Schema 8: Allgemeine Syntheseroute für symmetrische und asymmetrische Diazaphospha- bzw. Diazaarsasiletidine **8**-**13** in dieser Arbeit.

Das bei der Reaktion entstandene Lithiumchlorid wird anschließend inert abfiltriert und nach Entfernen der Lösungsmittel *in vacuo* werden die Produkte als klare, gelbe bis braune Öle erhalten.

Aufreinigungsversuche der Rohprodukte schlugen bisher fehl, da sich die Substanzen durch die thermische Belastung bei Vakuumdestillationsversuchen oder beim Umkondensieren zersetzten. Es konnten in dieser Arbeit die Verbindungen 1-*tert*-Butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-3-(methylpentan-3-yl)-1,3,2λ^3,4-diazaphosphasiletidin (**8**), 1-*tert*-Butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-3-(methylpentan-3-yl)-1,3,2λ^3,4-diazaarsasiletidin (**9**), 2-Chlor-4,4-dimethyl-1,3-bis(3-methylpentan-3-yl)-1,3,2λ^3,4-diazaarsasiletidin (**10**), 2-Chlor-1,3,-bis(3-ethylpentan-3-yl)-4,4-dimethyl-1,3,2λ^3,4-diazaphosphasiletidin (**11**), 2-Chlor-1,3,-bis(3-ethylpentan-3-yl)-4,4-dimethyl-1,3,2λ^3,4-diazaarsasiletidin (**12**) und 2-Chlor-1,3,-bis(3-ethylpentan-3-yl)-4,4-diphenyl-1,3,2λ^3,4-diazaphosphasiletidin (**13**) in befriedigender Reinheit synthetisiert und charakterisiert werden.

Die Ergebnisse der CHN-Elementaranalysen sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Weiterführende Analytik wird exemplarisch nur für die Verbindung **11** detaillierter besprochen. Weitere Analysenergebnisse der anderen Verbindungen sind in Kapitel 4.4 hinterlegt.

Tabelle 7: Ergebnisse der CHN-Elementaranalysen der neuen asymmetrischen (**8**,**9**) und symmetrischen (**10**-**13**) Diazaphosphasiletidine und Diazaarsasiletidine.

Verbindung		Kohlenstoff %	Wasserstoff %	Stickstoff %
8	Berechnet	48.88	9.57	9.50
	Gefunden	49.52	9.38	10.23
9	Berechnet	42.54	8.33	8.27
	Gefunden	43.55	8.28	8.64
10	Berechnet	45.83	8.79	7.64
	Gefunden	46.06	8.91	7.48
11	Berechnet	54.74	10.34	7.98
	Gefunden	54.07	9.89	8.17
12	Berechnet	48.66	9.19	7.09
	Gefunden	48.14	9.05	7.06
13	Berechnet	65.73	8.49	5.90
	Gefunden	66.10	8.36	5.70

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von **11** (Abbildung 14) sind fünf Produktsignale erkennbar. Das im Experiment erhaltene Integralverhältnis von 18:6:6:3:3 (**b**:**c**:**c‘**:**a**:**a‘**) stimmt mit dem zu erwartenden Verhältnis überein. Allerdings weichen die experimentell ermittelten Werte leicht vom Idealwert ab, was offensichtlich auf Verunreinigungen zurückgeführt werden kann. Zudem werden weitere Signale beobachtet, welche nicht dem Produkt **11** zugehörig sind, die ebenfalls von Verunreinigungen stammen müssen. Da das Phosphoratom *pseudo*-tetraedrisch umgeben ist, wird die Symmetrie des Moleküls erniedrigt. Dies hat zur Folge, dass die Protonen der beiden siliciumgebundenen Methylgruppen chemisch und magnetisch nicht äquivalent sind. Daher werden im NMR-Spektrum zwei deutlich separierte Singuletts bei 0.47 ppm (**a‘**) ($\Delta\nu_{1/2}$ = 2.2 Hz) und 0.56 ppm (**a**) ($\Delta\nu_{1/2}$ = 2.1 Hz) erhalten. Gemäß Literatur wird das Signal bei tieferen Frequenzen der Methylgruppe am Silicium zugeordnet, die *cis*-ständig zum Chlorsubstituenten am Phosphoratom steht.[135,136] Veranschaulichen lässt sich dies anhand des elektronischen Einflusses der einsamen Elektronenpaare an den Stickstoffatomen. Da die sterisch anspruchsvollen Alkylgruppen dem Chlorsubstituenten ausweichen, befinden sich die einsamen Elektronenpaare und der Chlorsubstituent auf der gleichen Seite der SiN_2P-Vierringebene. Dadurch wird die Methylgruppe auf dieser Ringseite stärker abgeschirmt und somit zu tiefer Frequenz verschoben. Zudem ist eine Fernkopplung der einzelnen Protonen zum Phosphorkern zu erwarten ($^{4}J_{P,H}$), welche allerdings nicht aufgelöst werden kann, sodass die Methylprotonen **a** und **a‘** lediglich als verbreiterte Singuletts auftreten. Für die Methylprotonen **b** wird aufgrund der Kopplung zu den Methylenprotonen **c** und **c‘** ein Dublett von Dubletts erwartet, welche jedoch aufgrund ähnlicher skalarer Kopplungskonstanten und chemischer Verschiebungswerte als *pseudo*-Triplett erscheinen ($^{3}J_{H,H}$ = 7.4 Hz). Für die insgesamt zwölf Methylenprotonen (**c+c‘**) werden zwei Multipletts bei 1.47 ppm und 1.57 ppm beobachtet. Wegen des Chloratoms ist hier die magnetische Unterschiedlichkeit der Methylenprotonen stärker ausgeprägt als bei den entsprechenden Bis(amino)silanen (vgl. Abbildung 11). Auch hier sind die H-Atome der CH_2-Gruppen aufgrund des prochiralen Zentrums (tert. Kohlenstoffatom) diastereotop und liefern daher ein Spinsystem mit ABX_3-Muster, die sowohl die $^{2}J_{H,H}$(**c**:**c‘**)-Kopplung und die $^{3}J_{H,H}$(**c/c‘**:**b**)-Kopplung beinhalten.[137–139]

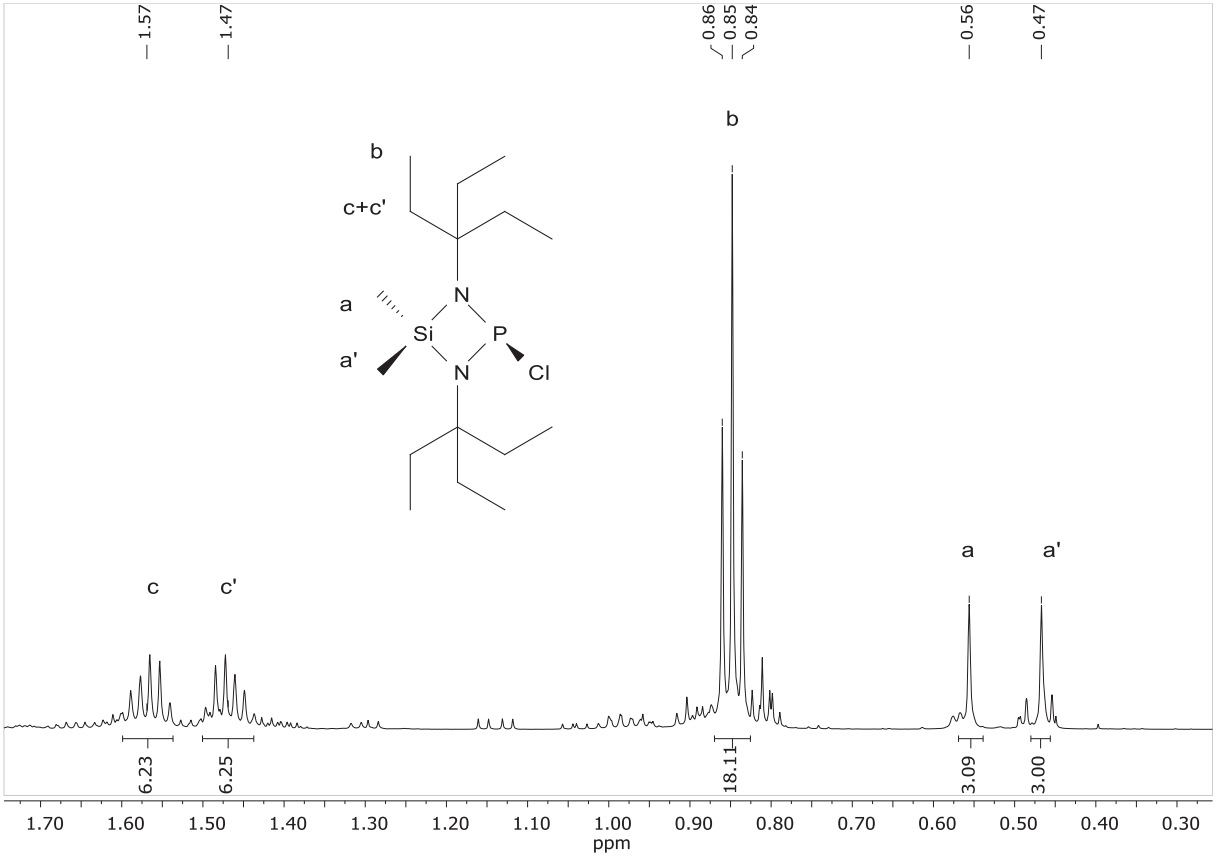
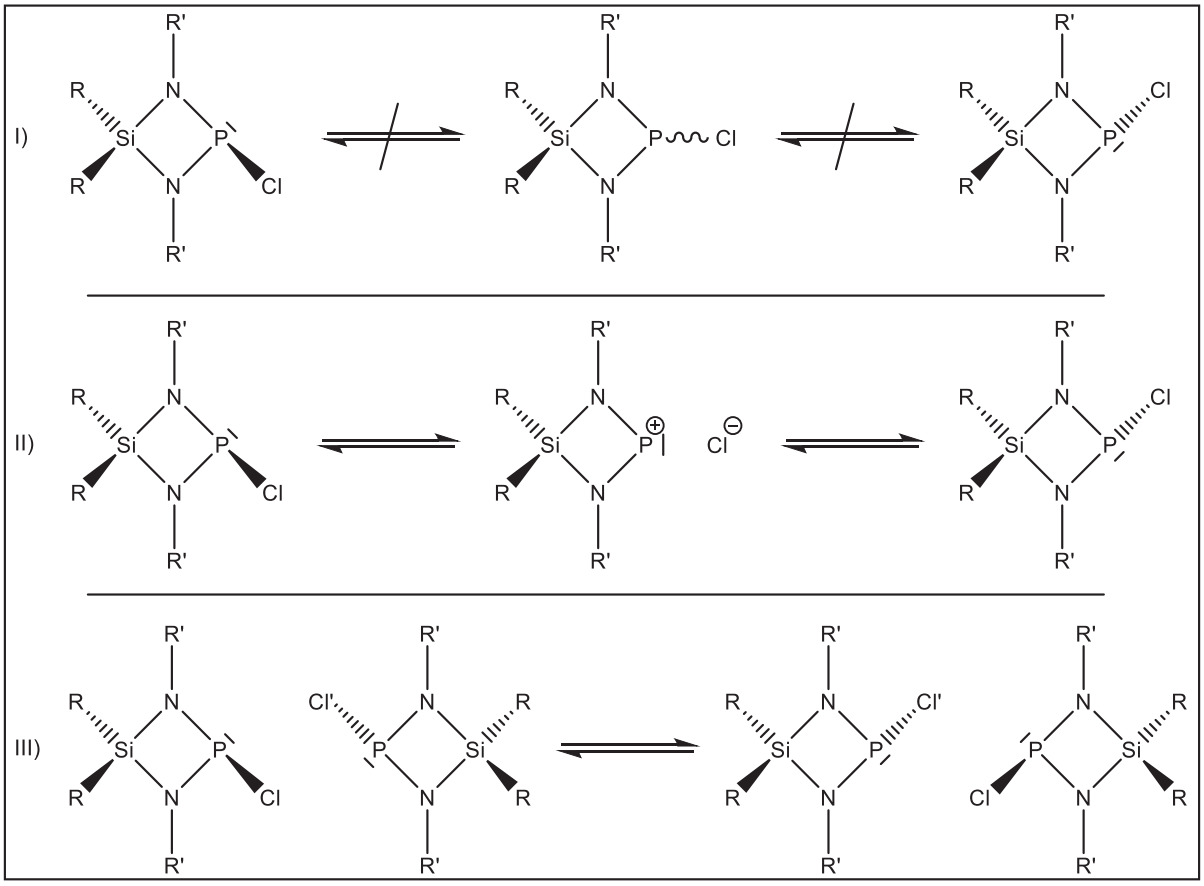


Abbildung 14: ^{1}H-NMR-Spektrum von **11** in $CDCl_3$ bei 25 °C.

Ein bekanntes Phänomen der Diazaphosphasiletidine und Diazaarsasiletidine ist, dass für die *Si*-Methylgruppen nicht immer zwei separierte Signale gefunden werden, sondern manchmal lediglich ein breites, gemitteltes Signal beobachtet wird (u.A. Verbindung **10** in dieser Arbeit).[35,37,135] Zurückführen lässt sich dies auf Chlor-Austauschmechanismen in Lösung. Dabei wurde ein intermolekularer Austausch (Schema 9, **II** und **III**) mittels konzentrationsabhängiger dynamischer NMR-Untersuchungen in unserer Arbeitsgruppe nachgewiesen.[44] Ungeklärt ist bisher noch, ob es sich um einen dissoziativen (Schema 9, **II**) oder koordinierten intermolekularen (Schema 9, **III**) Chloraustausch handelt. Je langsamer dieser Chloraustausch stattfindet, desto deutlicher sind die Signale separiert und desto stärker sollte die jeweilige Konfiguration fixiert sein. Im Umkehrschluss heißt das, dass die Spaltung der As/P—Cl-Bindung leichter sein sollte, wenn im NMR-Spektrum ein gemitteltes Signal beobachtet wird. Mit steigendem sterischen Anspruch der *N*-Alkylsubstituenten sollte die As/P—Cl-Bindung weiter sterisch abgeschirmt werden, sodass der Chloraustausch gegenüber der NMR-Zeitskala verlangsamt wird.



Schema 9: Intramolekularer (**I**), dissoziativer (**II**) und intermolekularer (**III**) Chloraustauschmechanismus.

Die Signale im $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum von **11** (Abbildung 15) können eindeutig zugeordnet werden. Durch Kopplung zum Phosphoratom erscheinen alle zugehörigen Signale als Dubletts. Für die siliciumgebundenen Kohlenstoffatome werden zwei separierte Dubletts bei 4.8 ppm ($^3J_{C,P}$ = 2.1 Hz) und 5.9 ppm ($^3J_{C,P}$ = 3.7 Hz) erhalten. Gemäß der Literatur wird auch hier das Signal bei tieferen Frequenzen der zum Chlorsubstituenten c*is*-ständigen bzw. zum einsamen Elektronenpaar am Phosphoratom *trans*-ständigen Methylgruppe zugeordnet (s. Abbildung 15).[136,140,141] Für die primären Kohlenstoffatome des *N*-Alkylsubstituenten wird ein Dublett bei 7.9 ppm ($^4J_{C,P}$ = 2.7 Hz), für die sekundären Kohlenstoffatome ein Dublett bei 29.7 ppm ($^3J_{C,P}$ = 7.7 Hz) und für die tertiären Kohlenstoffatome ein Dublett bei 60.9 ppm ($^2J_{C,P}$ = 5.8 Hz) detektiert.

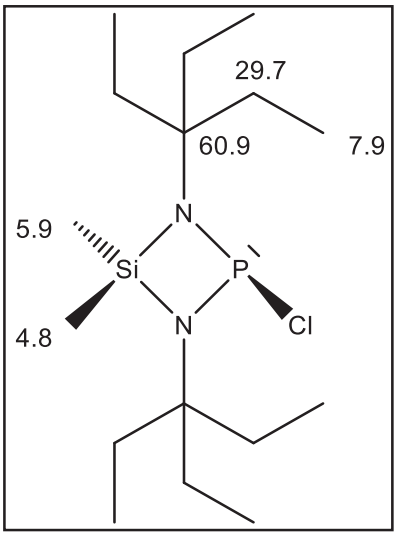


Abbildung 15: Zuordnung der Signale im $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum von **11** in $CDCl_3$ bei 25 °C. Angaben in ppm.

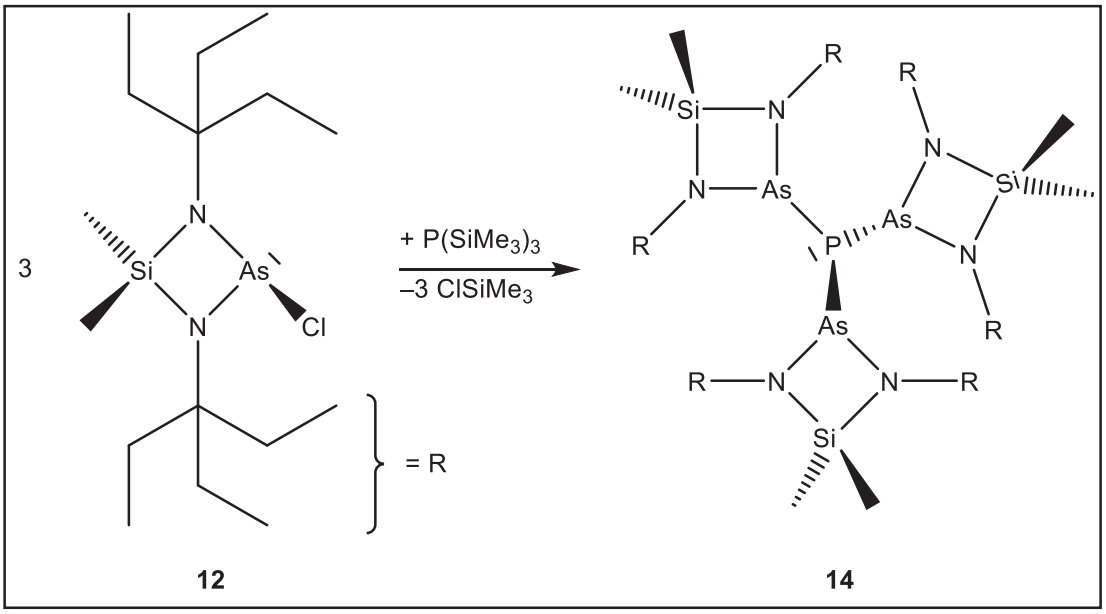
Im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum wird für **11** ein Singulett bei 219.0 ppm beobachtet. Außerdem sind kleinere Singuletts bei 109.9 ppm und bei 0.0 ppm von Nebenprodukten zu finden.

Im IR-Schwingungsspektrum von **11** ist die charakteristische N─H-Valenzschwingungsbande des Eduktes bei 3393 cm^{-1} wie zu erwarten nicht mehr detektierbar. Die Schwingungsbanden der C─H-Streckschwingungen befinden sich im Bereich von 2879 cm^{-1} bis 2964 cm^{-1}. Die Schwingungsbanden bei 1162 cm^{-1} (P─N-Valenzschwingung), 1065 cm^{-1} (C─N-Valenzschwingung) und 945 cm^{-1} (Si─N-Valenzschwingung) deuten auf das Vorhandensein des SiN_2P-Heterocyclus hin. Im Raman-Spektrum sind ebenfalls Linien für diese charakteristischen Si─C- und N─C-Streckschwingungen im Bereich von 1044 cm^{-1} bis 1200 cm^{-1} vorhanden.

3.3. Untersuchungen zur Reaktivität ausgewählter Diazaphospha- und Diazaarsasiletidine gegenüber Tris(trimethyl)silylphosphan

3.3.1. Synthese und Charakterisierung von Tris(1,3-bis(3-ethylpentan-3-yl)-4,4-dimethyl-1,3,2λ^3,4-diazaarsasiletidin-2-yl)phosphan–Toluol (1/2) (**14**)

Zur Synthese von **14** wird Verbindung **12** mit Tris(trimethylsilyl)phosphan im Verhältnis 3 : 1 in THF umgesetzt (Schema 10). Die zunächst klare, blass-gelbe Lösung färbt sich innerhalb weniger Tage bei Raumtemperatur orange. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird zunächst ein gelb-oranges klares Öl erhalten, welches nach einigen Tagen bei 60 °C im Blockofen erstarrt. Eine Umkristallisation aus Toluol liefert Einkristalle in Form von gelben Stäbchen, die für ein Röntgenbeugungsexperiment geeignet sind. Außerdem werden die Kristalle von **14** mittels NMR-Spektroskopie, IR- und Raman-Spektroskopie, Elementaranalyse sowie Massenspektrometrie charakterisiert.



Schema 10: Umsetzung des Diazaarsasiletidins **12** mit Tris(trimethylsilyl)phosphan.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum (Abbildung 16) weist insgesamt fünf Produktsignale im Verhältnis von 54:18:18:9:9 (**b**:**c**:**c'**:**a**:**a'**) auf. Die intensitätsgleichen Singuletts bei 0.33 ppm und 0.44 ppm stammen von den insgesamt 18 Wasserstoffatomen der Silylgruppen. Auch hier wird das Signal bei tieferen Frequenzen der Methylgruppe am Silicium zugeordnet, die *trans*-ständig zum einsamen Elektronenpaar des Arsenatoms steht. Das *pseudo*-Triplett bei 0.90 ppm ($^3J_{H,H}$ = 7.4 Hz) kann den Protonen der endständigen Methylgruppen **b** zugeordnet werden. Für die „Methylenprotonen" **c** und **c'** werden hingegen zwei deutlich separierte Multipletts bei 1.47 ppm und 1.73 ppm erhalten. Offensichtlich weisen die Moleküle der Verbindung in Lösung C_{3v}-Symmetrie auf, sodass für die drei Heterocyclen identische Signale beobachtet werden.

Bei 2.30 ppm und 7.16 ppm werden Signale des Lösungsmittels Toluol detektiert, welche durch seine Einlagerung im Kristall oder Anhaftung am Kristall hervorgerufen werden. Somit bestätigt das ^{1}H-NMR-Spektrum eine erfolgreiche Synthese ohne nennenswerte Nebenprodukte.

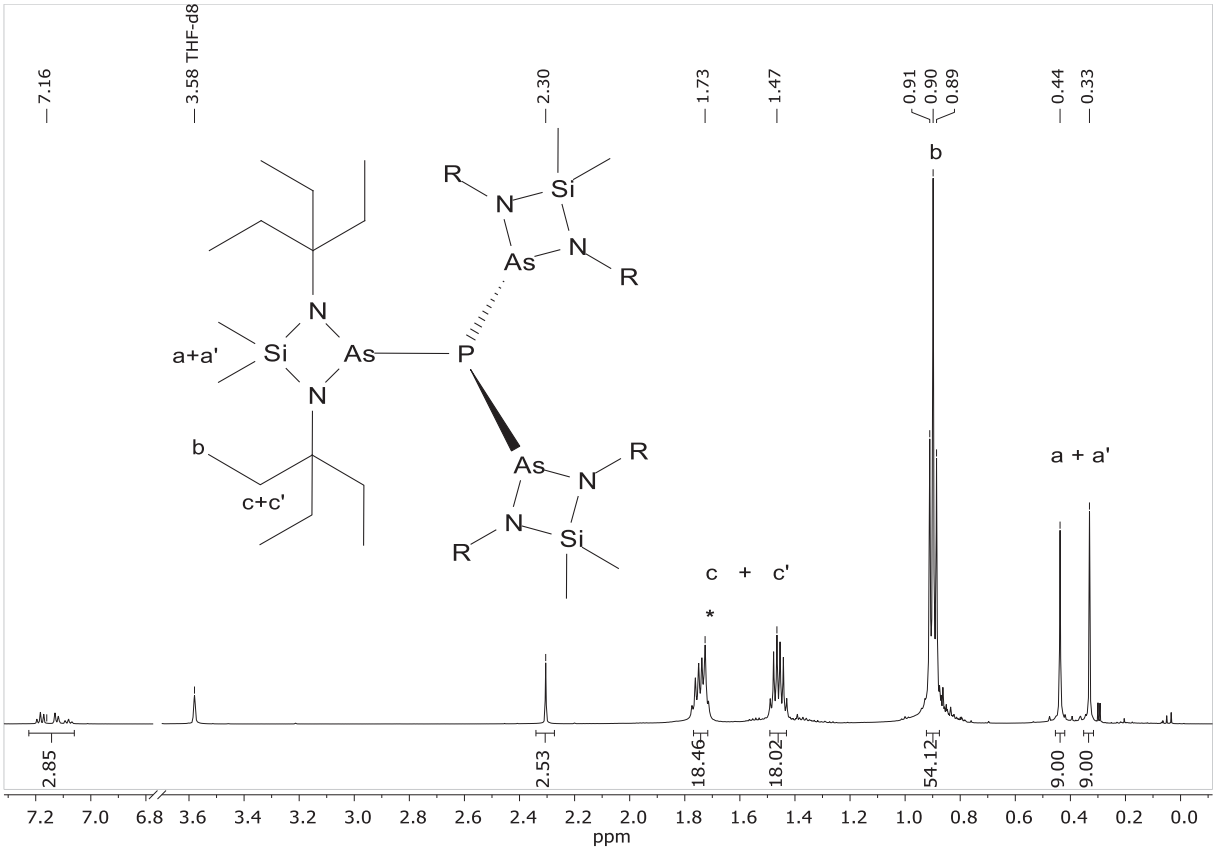


Abbildung 16: ^{1}H-NMR-Spektrum von **14** in THF-d_8 bei 25 °C. * = Überlagerung mit dem Restprotonensignal von THF-d_8.

Auch im ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum werden für die siliciumgebundenen Kohlenstoffatome zwei unterscheidbare Signale gefunden. Wegen der Kopplung zum Phosphoratom treten diese als Dubletts auf. Interessant ist hierbei, dass das tieffrequente Signal eine deutlich größere Kopplung zum Phosphoratom aufweist ($^{4}J_{C,P}$ = 4.4 Hz), als das Signal bei höheren Frequenzen ($^{4}J_{C,P}$ = 1.1 Hz). Für die Signale des *N*-Alkylsubstituenten werden keine Dubletts beobachtet. Die Signale treten lediglich als verbreiterte Singuletts auf. Den tertiären Kohlenstoffatomen wird das Signal bei 61.3 ppm ($\Delta\nu_{1/2}$ = 3.0 Hz) zugeordnet. Die sekundären Kohlenstoffatome liefern ein Singulett bei 32.4 ppm ($\Delta\nu_{1/2}$ = 13.3 Hz) und die primären Kohlenstoffatome werden bei 9.4 ppm ($\Delta\nu_{1/2}$ = 2.4 Hz) detektiert (Abbildung 17).

Im ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektrum wird das Produktsignal bei 54.4 ppm beobachtet und liegt damit im erwarteten Bereich.[51]

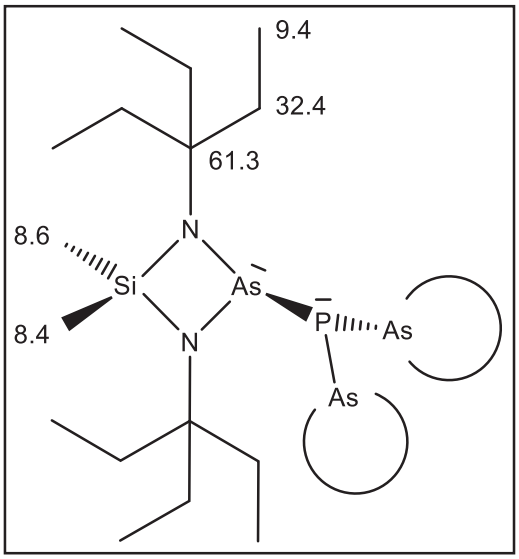


Abbildung 17: Zuordnung der Signale im $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum von **14** in THF-d_8 bei 25 °C. Angaben in ppm.

Im IR-Spektrum von **14** werden im Bereich von 2877 cm^{-1} bis 2962 cm^{-1} die Banden der C─H-Valenzschwingungen beobachtet. Die entsprechenden Banden der C─H-Deformationsschwingungen werden bei 1454 cm^{-1} detektiert. Weiterhin treten bei 1372 cm^{-1} die Banden der symmetrischen CH_3-Deformationsschwingungen, bei 1220 cm^{-1} bis 1250 cm^{-1} Banden der Si─CH_3-Deformationsschwingungen und C─C-Streckschwingungen und bei 1055 cm^{-1} die C─N-Valenzschwingungsbanden auf. Die Banden der Si─N-Valenzschwingungen, der Si─CH_3-Pendelschwingungen und der CH_2-*rocking*-Schwingungen werden bei 927 cm^{-1}, 862 cm^{-1} bzw. 729 cm^{-1} detektiert. Das Raman-Spektrum zeigt keine Auffälligkeiten im Vergleich zu den im IR-Spektrum ermittelten Ergebnissen.

Die bei der Elementaranalyse ermittelten Werte weisen nur geringfügige Abweichungen von den Erwartungswerten auf, so dass die Synthese eines sauberen Produktes bestätigt wird (berechnet: C 51.97 %, H 9.81 %, N 7.58 %; gefunden: C 52.24 %, H 9.67 %, N 6.93 %).

Im EI-Massenspektrum wird kein Molekülionenpeak beobachtet. Der Basispeak mit m/z = 359.2 kann dem $Me_2Si(NC(CH_2CH_3)_3)_2As^+$-Fragment zugeordnet werden und spricht für die Instabilität der entsprechenden P─As-Bindung. Das $Me_2SiNH(NC(CH_2CH_3)_3)As^+$-Fragment mit einem Peak bei m/z = 261.2 (rel. Intensität: 17.28 %) könnte auf eine weitere Fragmentierung unter Abspaltung eines Alkylrestes hindeuten.

Eine Schmelzpunktanalyse zeigt, dass sich **14** nicht zersetzungsfrei schmelzen lässt. Ab ca. 140 °C geht der gelbe Feststoff in ein braunes viskoses Öl über.

Durch die Umkristallisation lassen sich Einkristalle von **14** erhalten, die für ein Röntgenbeugungsexperiment geeignet sind. Nach der Auswahl eines Kristalls unter dem Polarisationsmikroskop erfolgt die Datensammlung bei einer Messtemperatur von –40 °C. Die primäre Strukturlösung erfolgt mittels Direkter Methoden. Die Verfeinerung wird zunächst mit isotropen und anschließend mit anisotropen Auslenkungsfaktoren durchgeführt. Eine stickstoffgebundene Alkylgruppe muss dabei durch ein Modell mit Fehlordnung beschrieben werden und die U_{ij}-Komponenten der Kohlenstoffatome müssen einander durch „restraints“ vom Typ „RIGU“ und „SADI“ angeglichen werden. Die Wasserstoffatome werden auf berechneten Positionen generiert und mittels Reiter-Modell bei freier Rotation der Methylgruppen verfeinert. Somit sind die H—C—H- und C—C—H-Bindungswinkel idealisiert. Dabei werden die U_{iso}-Werte der Wasserstoffatome auf das 1.5-fache der U_{eq}-Werte der zugehörigen C-Atome gesetzt. Des Weiteren befinden sich zwischen den Molekülen im Kristall Hohlräume in denen das Solvens Toluol eingelagert ist. In Kapitel 4.4.14 sind wesentliche Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung aufgeführt.

Das Tris(arsanyl)phosphan **14** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Die gewählte asymmetrische Einheit unter Vernachlässigung des eingelagerten Solvens ist in Abbildung 18 wiedergegeben. Charakteristisch für die Verbindung ist die „all-*trans*“-Anordnung der drei Heterocyclen die zu einer schaufelradartigen Anordnung führt (s. auch Abbildung 19). Das zentrale Phosphoratom ist an der Spitze einer trigonal pyramidalen Koordinationsfigur mit einer Summer der As—P—As-Winkel von annähernd 321°. Mit durchschnittlich 2.424 Å sind die Arsen—Phosphor-Bindungslängen etwas größer als die Summe der Kovalenzradien von 2.26 Å[105] und liegen auch etwas oberhalb der Arsen—Phosphor-Bindungslängen (2.301 Å[142] – 2.388 Å[51]) von strukturell verwandten Verbindungen (s. Tabelle 9). Obwohl hier schon von einer verlängerten As—P-Bindung gesprochen werden kann, sind in der Literatur noch deutlich größere Bindungslängen dokumentiert. So wird für das 1,3-Dimesityl-2-(2,3,4,5-tetraethyl-1H-arsol-1-yl)-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaphosphol beispielsweise eine As—P-Bindungslänge von 2.588 (1) Å im Festkörper berichtet.[143] Weitere ausgewählte Bindungslängen und Winkel von **14** sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

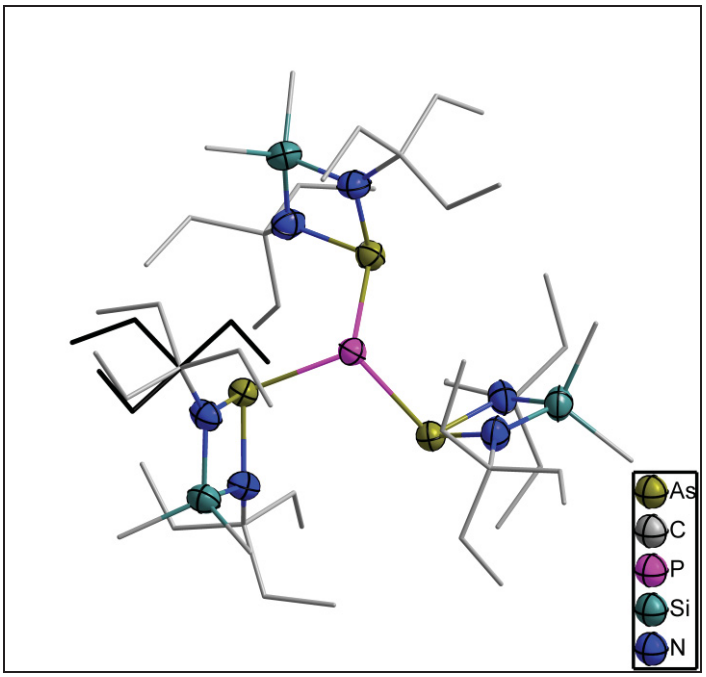


Abbildung 18: Ausgewählter Teil der asymmetrischen Einheit von **14**. Wasserstoffatome und eingelagerte Solvensmoleküle (Toluol) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die fehlgeordnete Alkylgruppe ist grau bzw. schwarz dargestellt. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %.

Hoffmann gelang es erstmals im Rahmen der Arbeiten zu seiner Dissertation einen Vertreter der Verbindungsklasse der Tris(arsanyl)phosphane strukturell aufzuklären.[51] Davor berichtete Schumann bereits im Jahr 1968 von der Synthese der Verbindung $P(AsPh_2)_3$, dem ersten Tris(arsanyl)phosphan.[144] Als Ausgangsverbindung verwendete Hoffmann das 2-Chlor-1,3-di-*tert*-butyl-4,4-dimethyl-1,3,2λ^3,4-diazaarsasiletidin, um daraus das entsprechende Tris(arsanyl)phosphan **I** herzustellen.[51] Auch dieses weist die bereits angesprochene „all-*trans*"-Anordnung auf (vgl. Abbildung 19, rechts).

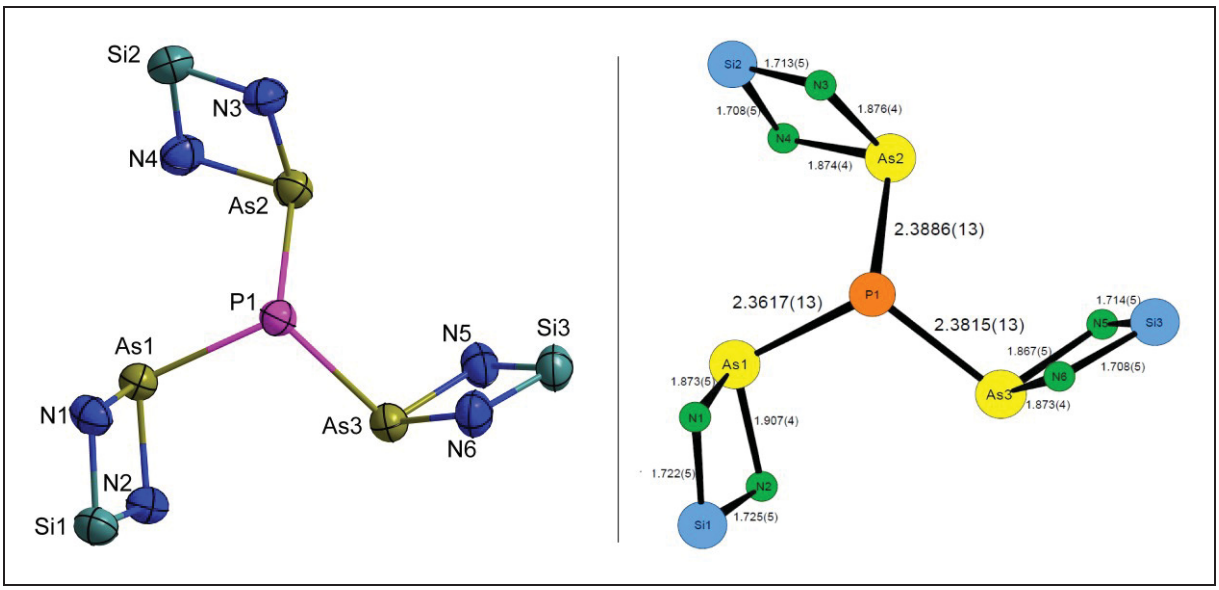


Abbildung 19: Schaufelradartige „all-*trans*" Anordnung in Verbindung **14** (links) und der Vergleichsverbindung **I**[51] (rechts) (rechte Abbildung der Literatur[51] entnommen).

Durch einen Vergleich der Strukturen von **14** und **I** kann der Einfluss des sterischen Anspruchs der *N*-Alkylsubstituenten auf die Gesamtstruktur untersucht werden. So hat der gesteigerte sterische Anspruch sowohl Einfluss auf die Bindungslängen, als auch auf die Bindungswinkel (vgl. Tabelle 8). Besonders interessant ist dieser Effekt auf die zentrale $P(As)_3$-„Pyramide“. Die As—P-Bindungslänge nimmt von durchschnittlich 2.377 Å (**I**) auf 2.424 Å (**14**) zu. Außerdem ist die Pyramidalisierung des Phosphoratoms in **14** deutlich ausgeprägter. So wird hier eine Bindungswinkelsumme von 321° beobachtet. Im Vergleich dazu beträgt die Bindungswinkelsumme bei **I** 333°. Im Gegenzug wird für alle N—As—P-Bindungswinkel für **14** eine Vergrößerung dieser gegenüber **V** beobachtet, was sich in einem verringerten Abkippen der viergliedrigen Heterocyclen widerspiegelt. Auf den Heterocyclus selbst hat die Erhöhung des sterischen Einflusses nur einen marginalen Einfluss, was sich in annähernd gleichen Bindungslängen und Winkeln innerhalb des Ringes zeigt.

Tabelle 8: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **14** und der Literaturverbindung **I**[51].

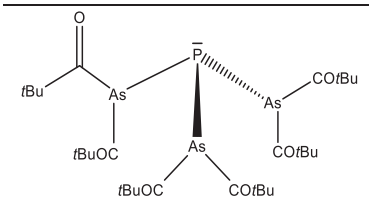
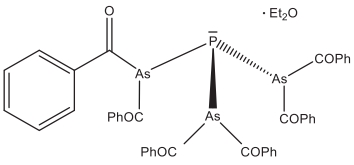
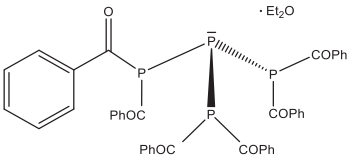
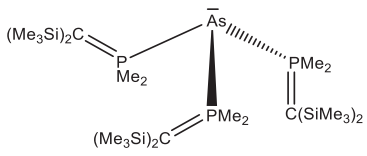
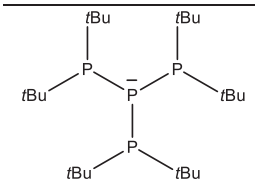
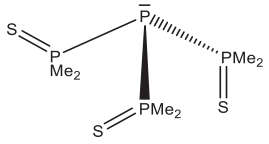
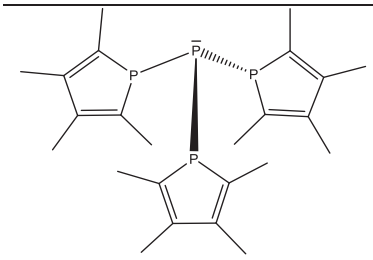
Bindungslänge	**14 [Å]**	**I**[51] **[Å]**
P1—As1	2.4163 (13)	2.3617 (13)
P1—As2	2.4300 (13)	2.3886 (13)
P1—As3	2.4255 (13)	2.3815 (13)
As1—N1	1.885 (4)	1.873 (5)
As1—N2	1.890 (4)	1.907 (4)
As2—N3	1.881 (4)	1.876 (4)
As2—N4	1.899 (4)	1.874 (4)
As3—N5	1.884 (4)	1.873 (4)
As3—N6	1.888 (4)	1.867 (5)
Si1—N1	1.718 (4)	1.722 (5)
Si1—N2	1.737 (4)	1.725 (5)
Si2—N3	1.730 (4)	1.713 (5)
Si2—N4	1.740 (4)	1.708 (5)
Si3—N5	1.720 (4)	1.714 (5)
Si3—N6	1.733 (4)	1.708 (5)
Winkel	**[°]**	**[°]**
As1—P1—As2	105.92 (5)	110.27 (5)
As1—P1—As3	106.69 (5)	108.09 (5)
As2—P1—As3	107.81 (5)	114.75 (6)
N1—As1—P1	103.7 (1)	99.6 (2)
N2—As1—P1	110.6 (1)	108.5 (1)
N1—As1—N2	79.2 (2)	78.9 (2)

N3—As2—P1	102.8 (1)	97.7 (1)
N4—As2—P1	110.1 (1)	108.1 (1)
N3—As2—N4	79.4 (2)	78.4 (2)
N5—As3—P1	110.4 (1)	106.0 (1)
N6—As3—P1	103.8 (1)	101.5 (1)
N5—As3—N6	79.1 (2)	78.9 (2)
Si1—N1—As1	96.6 (2)	96.1 (2)
Si1—N2—As1	95.7 (2)	94.7 (2)
Si2—N3—As2	96.4 (2)	96.4 (2)
Si2—N4—As2	95.4 (2)	96.7 (2)
Si3—N5—As3	96.0 (2)	96.2 (2)
Si3—N6—As3	96.4 (2)	96.6 (3)
N1—Si1—N2	88.3 (2)	88.3 (2)
N3—Si2—N4	88.3 (2)	87.8 (2)
N5—Si3—N6	88.2 (2)	87.9 (2)

Strukturelle Ähnlichkeit besteht nicht nur zu anderen Tris(arsanyl)phosphanen, sondern auch zu dem von Karsch beschriebenen Tris(alkylidenphosphoranyl)arsan[145], welches als „inverses“ Tris(arsanyl)phosphan beschrieben werden kann. Neben diesem wird ebenfalls für verschiedene Isotetraphosphane oder das Tris(trimethylthiophosphanyl)phosphoran eine „all-*trans*“-Konfiguration der Substituenten beobachtet (Tabelle 9). Dabei ist der Einfluss der Bindigkeit der benachbarten Heteroatome zum Zentralatom nicht eindeutig, da zum Beispiel sowohl kürzere als auch längere Bindungen für Verbindungen mit drei- bzw. fünfbindigen Phosphoratomen gefunden werden. Jedoch ist in allen Fällen eine Bindungsverlängerung bei gleichzeitiger Zunahme des sterischen Anspruchs festzustellen.

Tabelle 9: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] ausgewählter Vergleichsstrukturen.

Verbindung	Bindungslängen [Å]		Winkel [°]		Lit.
14	P1—As1	2.4163 (13)	As1—P1—As2	105.97 (4)	—
	P1—As2	2.4300 (13)	As2—P1—As3	107.93 (4)	
	P1—As3	2.4255 (13)	As3—P1—As1	106.72 (4)	
			Σ = 320.6		
I	P1—As1	2.362 (1)	As1—P1—As2	110.27 (5)	[51]
	P1—As2	2.388 (1)	As2—P1—As3	114.75(6)	
	P1—As3	2.382 (1)	As1—P1—As3	108.09 (5)	
			Σ = 333.1		

	P1—As1	2.305 (2)[a]	As1—P1—As1'	108.39 (11)	[146]
	P—As1 P—As2 P—As3	2.3010 (9) 2.3057 (15) 2.3063 (9)	As1—P—As2 As2—P—As3 As1—P—As3 Σ = 320.1	105.79 (5) 105.72 (4) 108.63 (3)	[142]
	P1—P2 P1—P3 P1—P4	2.1759 (8) 2.1819 (9) 2.1819 (15)	P2—P1—P3 P2—P1—P4 P3—P1—P4 Σ = 322.1	108.75 (3) 106.47 (5) 106.85 (4)	[146]
	As—P1 As—P2 As—P3	2.3830 (7) 2.3858 (7) 2.3874 (7)	P1—As—P2 P1—As—P3 P2—As—P3 Σ = 316.8	104.82 (2) 106.06 (2) 105.88 (2)	[145]
	Ø (P—P) = 2.191[b]		Ø (P—P—P) = 120[b]		[147]
	P1—P2 P1—P3 P1—P4	2.222 (2) 2.230 (2) 2.226 (2)	P2—P1—P3 P2—P1—P4 P3—P1—P4 Σ = 317.2	106.6 (1) 104.8 (1) 105.8 (1)	[148]
	P1—P2 P1—P3 P1—P4	2.217 (5) 2.237 (5) 2.215 (5)	P2—P1—P3 P2—P1—P4 P3—P1—P4 Σ = 312.6	106.4 (2) 102.4 (2) 103.8 (2)	[149]

[a] Das Molekül weist im Festkörper C_3-Symmetrie auf. [b] In der Literatur werden nur gemittelte Werte angegeben; Das Phosphoratom ist trigonal planar umgeben.

Im Festkörper von **14** sind die intermolekularen Abstände zu groß, um stärkere als van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Molekülen anzunehmen. In die großen Lücken zwischen den einzelnen Molekülen der Substanz sind Toluolmoleküle im Verhältnis 1 : 2 eingelagert (**14** : Toluol) (s. Abbildung 20).

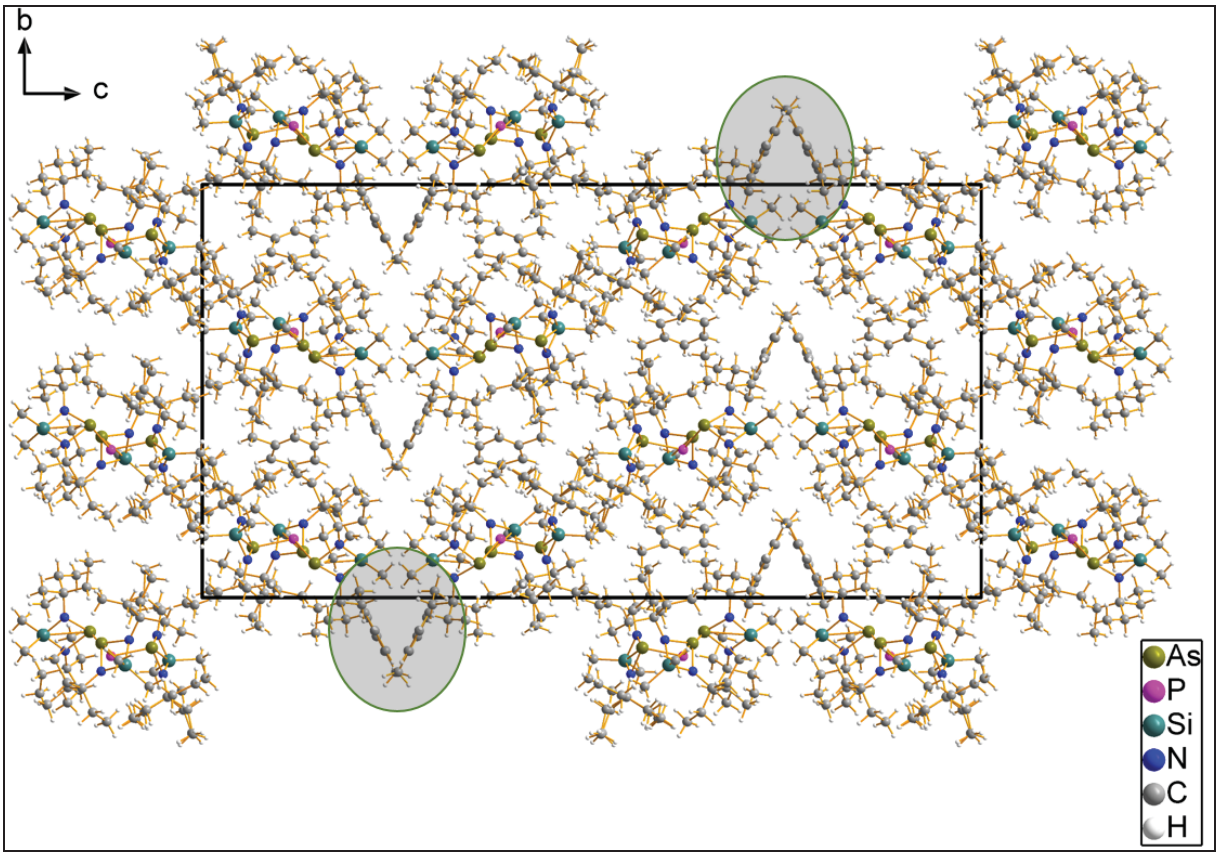
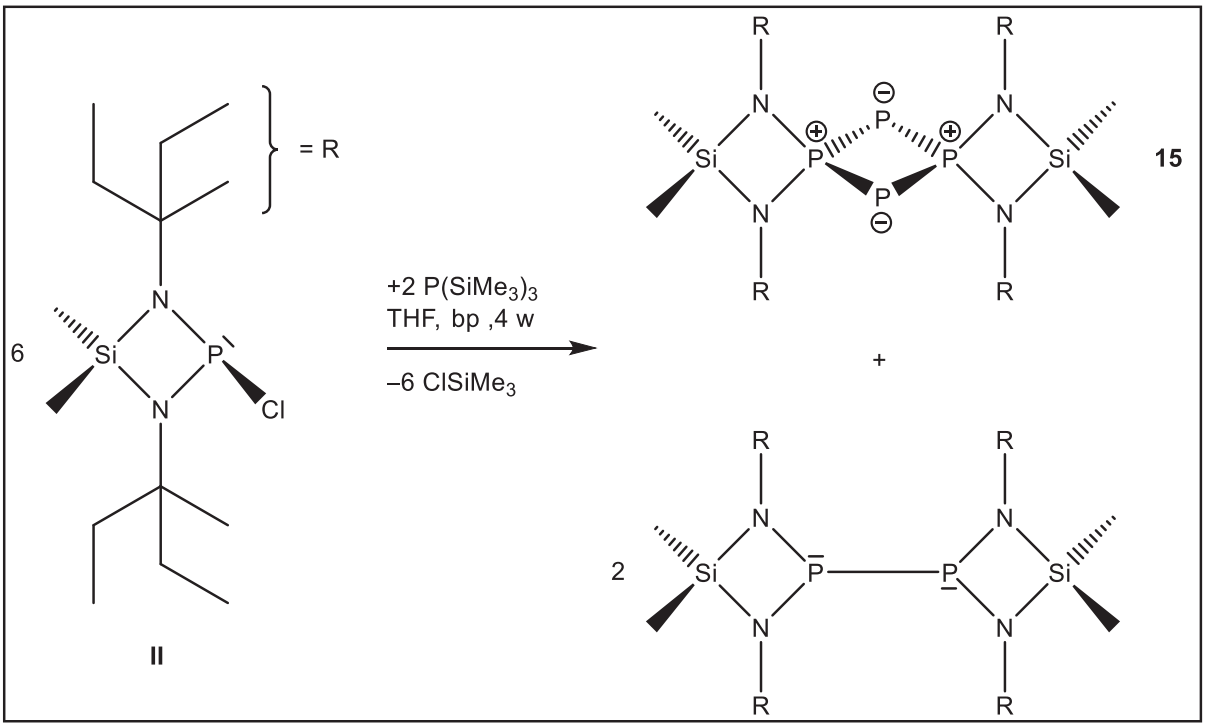


Abbildung 20: Packungsdiagramm von **14** (Blickrichtung [100]). Die Elementarzelle ist in schwarz eingezeichnet. Zur besseren Veranschaulichung sind ausgewählte Toluolmoleküle eingekreist.

3.3.2. Synthese und Charakterisierung von 2,2,8,8-Tetramethyl-1,3,7,9-tetrakis(3-methylpentan-3-yl)-1,3,7,9-tetraaza-4λ^5,5,6λ^5,10-tetraphospha-2,8-disiladispiro[3.1.3.1]-deca-4,6(10)-dien (**15**)

Das 2,2,8,8-Tetramethyl-1,3,7,9-tetrakis(3-methylpentan-3-yl)-1,3,7,9-tetraaza-4λ^5,5,6λ^5,10-tetraphospha-2,8-disiladispiro[3.1.3.1]-deca-4,6(10)-dien **15** kann durch Umsetzung von 2-Chlor-4,4-dimethyl-1,3-bis(3-methylpentan-3-yl)-1,3,2λ^3,4-diazaphosphasiletidin **II** mit Tris-(trimethylsilyl)phosphan im Verhältnis von 3 : 1 in THF unter thermolytischen Bedingungen hergestellt werden (Schema 11). Nach Einengen der Reaktionslösung wird zunächst ein beige-braunes, trübes Öl erhalten. Bei der Reaktionskontrolle wird als Nebenprodukt im ^{31}P-NMR-Spektrum eine Substanz mit einem charakteristischen AMX-Spektrum beobachtet, die im folgenden Kapitel ausführlich besprochen wird und bei weiteren Untersuchungen als (Phosphanyl)phosphinidenphosphoran identifiziert wurde. Bei Zugabe von kaltem *n*-Pentan verbleibt **15** in Form eines gelben Pulvers als ungelöster Feststoff, der nach kurzer Zeit sedimentiert. Nach mehrmaligem Waschen mit kaltem *n*-Pentan kann **15** isoliert werden.



Schema 11: Synthese von **15** durch die Reaktion von **II** mit $P(SiMe_3)_3$ bei milden Thermolysebedingungen.

Wie auch andere Verbindungen dieser Substanzklasse ist **15** längere Zeit ohne Zersetzung an der Luft stabil.[37] Es weist sowohl in polaren aprotischen als auch in unpolaren organischen Lösungsmitteln eine mäßige Löslichkeit auf, was die Separation durch das Waschen mit kaltem *n*-Pentan begünstigt. Nichtsdestotrotz werden auch in der Waschlösung Produktanteile gefunden. Die Charakterisierung erfolgt mittels spektroskopischer und analytischer Methoden.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum (Abbildung 21) wird für die Produktsignale ein Integralverhältnis von 27:12:12:8:8 (**b**:**a**:**c**:**d**:**d'**) gefunden. Die Abweichung vom Erwartungswert 24 für die Methylprotonen **b** ist leicht verständlich, da Signalüberlagerungen von Verunreinigungen deutlich erkennbar sind. Diese können überwiegend den Signalen des Eduktes **II** zugeordnet werden. Das gefundene *pseudo*-Triplett ($^{3}J_{H,H}$ = 7.32 Hz) bei 0.91 ppm, welches sich aus zwei überlagerten Dubletts von Dubletts zusammensetzt, stammt eindeutig von den Methylprotonen **b**. Für die *Si*-Methylprotonen **a** wird ein scharfes Singulett bei 0.47 ppm detektiert, was für eine höhere Symmetrie (D_{2h}-Symmetrie) im Vergleich zum heterocyclischen Edukt spricht. Demnach sind diese Protonen chemisch und magnetisch äquivalent. Gleiches gilt für die Methylprotonen **c**, für die ebenfalls ein Singulett bei 1.31 ppm gefunden wird. Besonders interessant ist der deutliche chemische und magnetische Unterschied der Methylenprotonen **d** und **d'**. Diese liefern zwei separierte Dubletts von Quartetts bei 1.99 ppm ($^{2}J_{H,H}$ = 14.43 Hz; $^{3}J_{H,H}$ = 7.32 Hz) und 2.50 ppm ($^{2}J_{H,H}$ = 14.43 Hz; $^{3}J_{H,H}$ = 7.32 Hz).

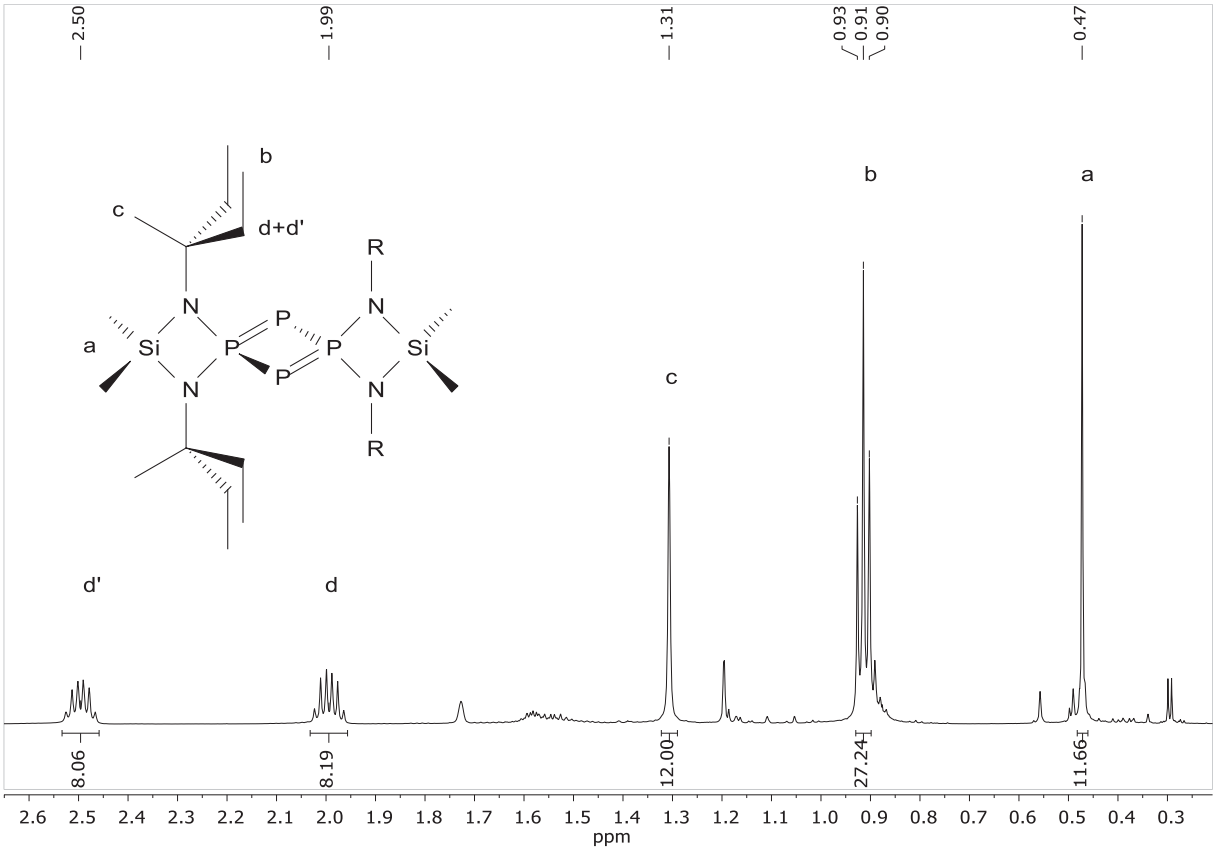


Abbildung 21: ^{1}H-NMR-Spektrum von **15** in THF-d_8 bei 25 °C.

Verstehen lässt sich dieser Unterschied durch die Position der Wasserstoffatome zum zentralen P_4-Ring. Breuers konnte durch experimentelle Elektronendichtebestimmung und theoretische Rechnungen zeigen, dass sich oberhalb des Phosphor-Vierrings Elektronendichte befindet.[37] Eine Wechselwirkung mit den Wasserstoffatomen in räumlicher Nähe (Abbildung 22, **d'**; s. auch Abbildung 26, unten) wird zu einer Entschirmung und damit auch einer Verschiebung zu höheren Frequenzen im NMR führen. Offensichtlich ist selbst in

Lösung die Beweglichkeit der Alkylgruppen so stark eingeschränkt, dass von fixierten Positionen gesprochen werden kann. Lediglich die Rotation der Methylgruppen scheint weiterhin ungehindert zu sein.

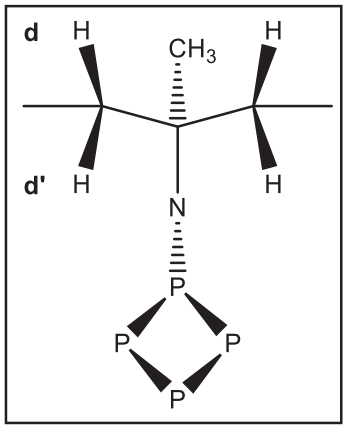


Abbildung 22: Position der Wasserstoffatome **d** und **d'** relativ zum P_4-Ring in **15**. Die unterschiedliche räumliche Nähe zum Ring bewirkt eine chemische und magnetische Unterscheidbarkeit.

Die Zuordnung der $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Resonanzen (Abbildung 23) bestätigt die erhöhte Symmetrie. Aufgrund der vielen Zustände bei der Kopplung mit den A_2B_2-Phosphor-Kernen treten die Signale lediglich als verbreiterte Singuletts auf und können nicht aufgelöst werden (Ø $\Delta\nu_{1/2}$ = 4.7 Hz).

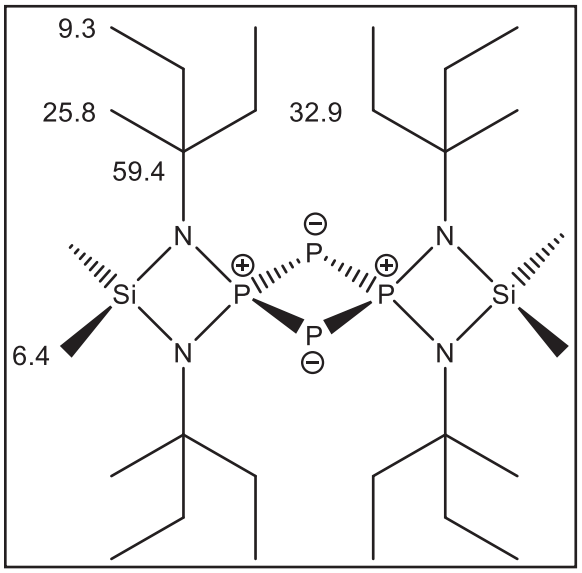


Abbildung 23: Zuordnung der Signale im $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum von **15** in Toluol-d_8 bei 25 °C. Angaben in ppm.

Das für die Tetrakis(amino)tetraphosphete charakteristische $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum zeigt das zu erwartende A_2B_2-Spinsystem (Abbildung 24).

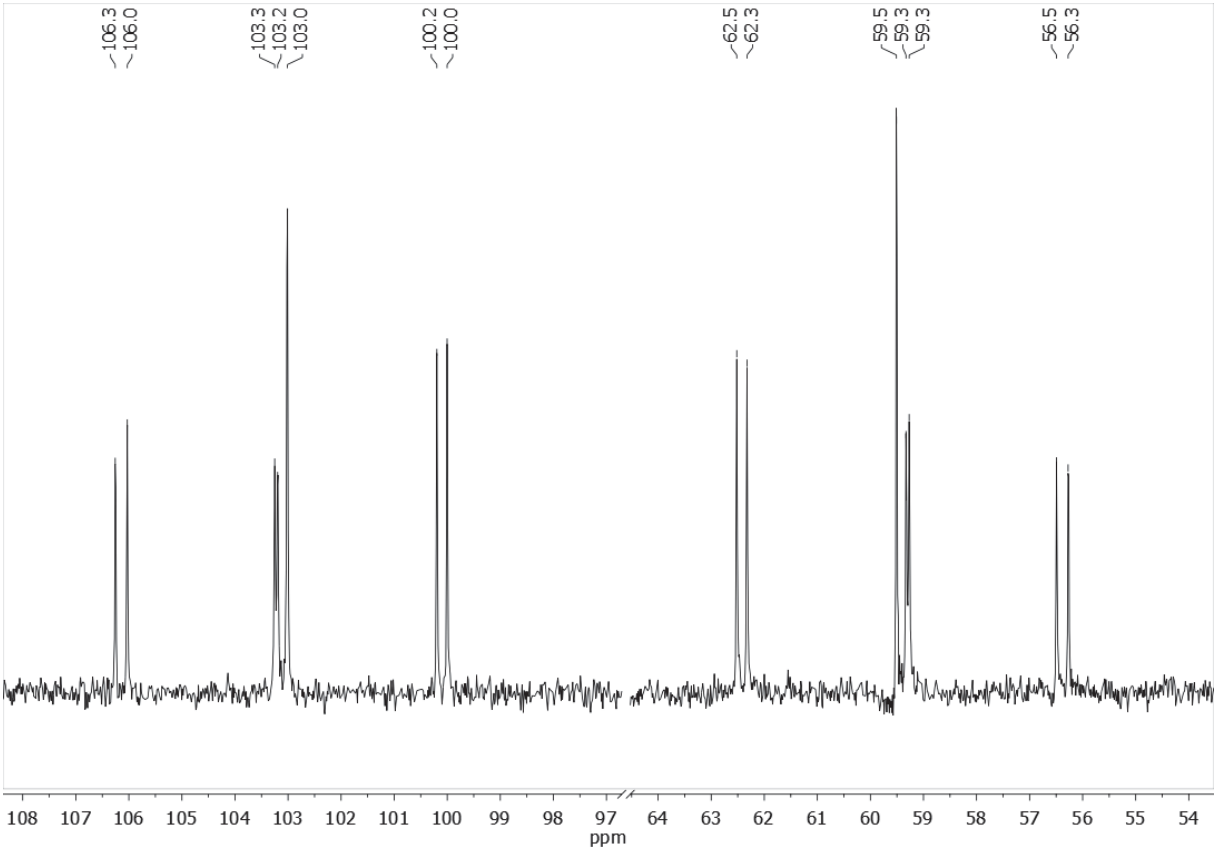


Abbildung 24: $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum von **15** in Toluol-d_8 bei 25 °C.

Es sind hier 14 der theoretisch 18 möglichen Übergänge zu beobachten. Die chemischen Verschiebungen der Phosphoratome sind unmittelbar aus dem Spektrum ersichtlich. Der A-Teil und der B-Teil sind bei 59.5 ppm bzw. 103.0 ppm zu finden. Da es sich hier aber um ein Spektrum höherer Ordnung handelt, ist die $^{1}J_{P,P}$-Kopplungskonstante nicht ohne weiteres abzulesen. Eine Simulation mit dem Programm gNMR[150] ergibt eine Kopplungskonstante von $^{1}J_{P,P}$ = 369 Hz. Dabei wird für Simulation und experimentelles Spektrum eine hervorragende Übereinstimmung gefunden (Abbildung 25).

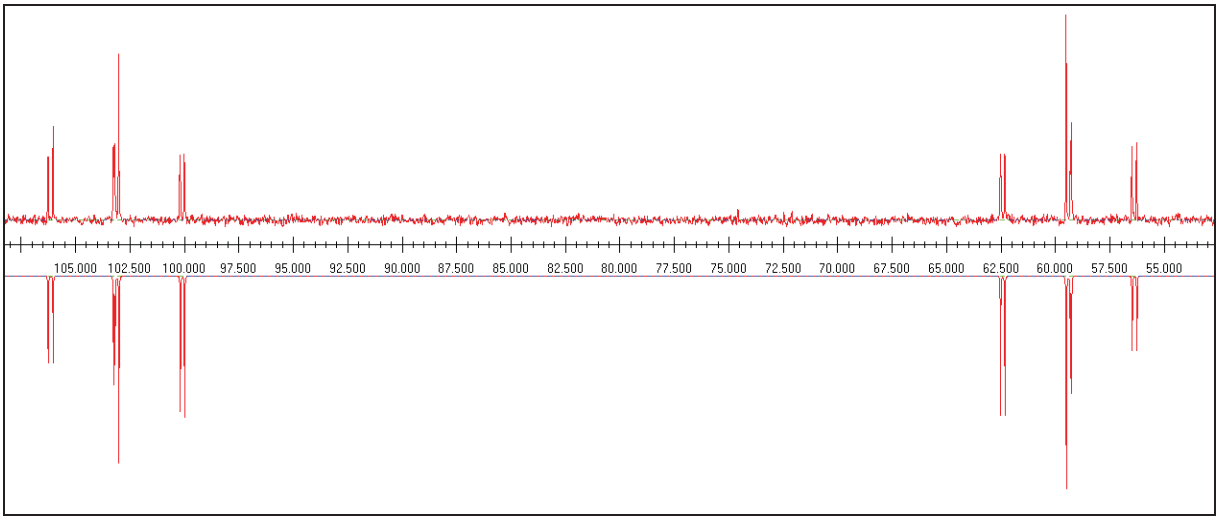


Abbildung 25: Experimentelles (oben) und simuliertes $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum (unten) von **15**.

Im IR-Spektrum werden für die C─H-Valenzschwingungen im Bereich von 2871 cm^{-1} bis 2961 cm^{-1} die intensivsten Absorptionsbanden beobachtet. Die Banden der C─H-Deformationsschwingungen werden bei 1457 cm^{-1} detektiert, die der symmetrischen CH_3-Deformationsschwingungen bei 1369 cm^{-1}. Die Banden im Bereich von 1218 cm^{-1} bis 1250 cm^{-1} können den Si─CH_3-Deformations- und C─C-Streckschwingungen zugeordnet werden. Weitere charakteristische Banden befinden sich bei 1181 cm^{-1}, 1049 cm^{-1} und 869 cm^{-1}, welche von den P─N- und C─N-Valenzschwingungen sowie der Si─CH_3-Pendelschwingung stammen. Das Raman-Spektrum bestätigt die im IR vorgenommenen Zuordnungen, jedoch ist zu erwähnen, dass eine Fluoreszenz beobachtet wird, die vor allem im Bereich von 80 cm^{-1} bis 1250 cm^{-1} auftritt und dort schwache Linien überdeckt.

Die Ergebnisse der CHN-Elementaranalyse zeigen eine sehr gute Übereinstimmung der experimentellen mit den theoretischen Werten für die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalte (berechnet: C 52.80 %, H 10.13 %, N 8.80 %; gefunden: C 52.92 %, H 10.24 %, N 8.52 %).

Im EI-Massenspektrum wird der Molekülionenpeak bei m/z = 636 mit einer relativen Intensität von 5.16 % beobachtet. Als Basispeak wird das NHP-Radikalkation bei m/z = 275 gefunden $[Me_2Si(NCCH_3(CH_2CH_3)_2)_2P]^{+\cdot}$. Somit bestätigt auch das Massenspektrum die erfolgreiche Produktbildung.

Verbindung **15** beginnt sich bei einer Schmelzpunktanalyse ab einer Temperatur von ca. 125 °C irreversibel zu zersetzen. Der gelbe Feststoff geht dabei in ein braunes, viskoses Öl über.

Durch Umkristallisation aus THF lassen sich für ein Röntgenbeugungsexperiment geeignete Einkristalle von **15** erhalten. Die Messung erfolgt bei einer Temperatur von –50 °C. Einzelheiten zur Datensammlung, Strukturlösung und Strukturverfeinerung sind in Kapitel 4.4.15 aufgeführt.

Verbindung **15** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Abbildung 26 zeigt die Molekülstruktur, welche aus der asymmetrischen Einheit durch Punktspiegelung generiert werden kann. Bemerkenswert ist, dass die Struktur trotz der flexiblen Alkylreste nicht unter einer Fehlordnung leidet, wie es bei dem entsprechenden *tert*-pentylsubstituierten Tetraphosphet der Fall ist.[37] Bei Betrachtung der Abbildung 26 (unten) wird noch einmal gut verständlich, warum sich die Methylenprotonen im ^{1}H-NMR-Spektrum so stark unterscheiden.

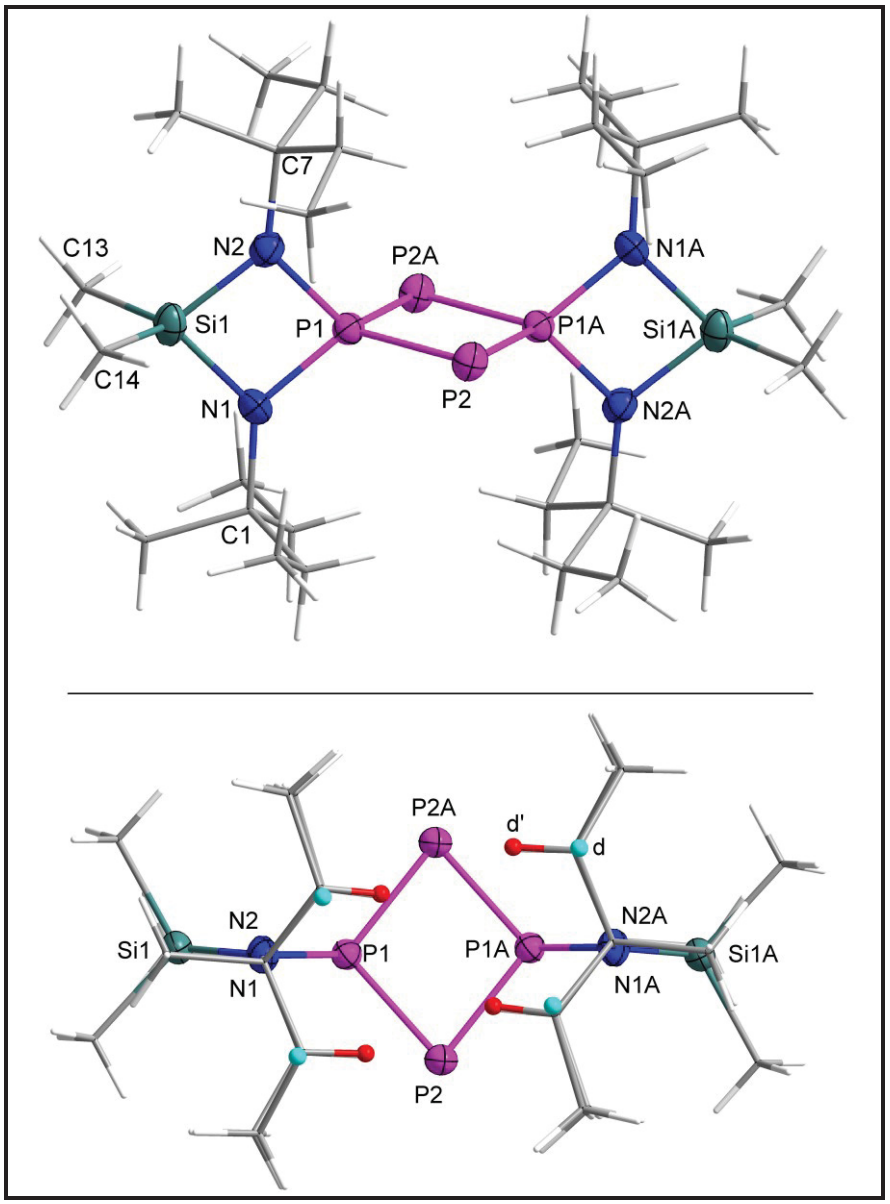


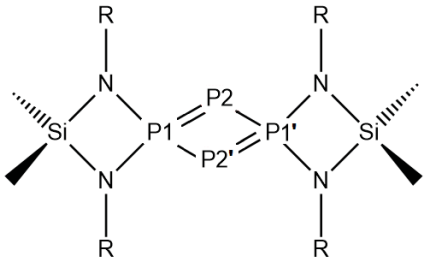
Abbildung 26: Oben: Molekülstruktur von **15** im Festkörper. Unten Blickrichtung senkrecht zur P_4-Ebene. Die im ^{1}H-NMR-Spektrum unterscheidbaren Methylprotonen **d** (blau) und **d'** (rot) sind zur besseren Erkennbarkeit farbig hervorgehoben Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %.

Strukturell weist **15** enge Beziehungen zu anderen Vertretern dieser Substanzklasse auf.[37,47] Der zentrale Phosphor-Vierring als definierendes Strukturelement weist die charakteristischen Bindungslängen und Winkel für Tetraphosphete auf. Die P—P-Bindungslängen liegen mit 2.133 (1) Å (P1—P2) und 2.153 (1) Å (P1—P2A) zwischen denen von typischen P—P-Einfach- und –Doppelbindungen.[151] Wechselwirkungen zwischen den symmetrieäquivalenten Phosphoratomen können aufgrund der großen Abstände voneinander ausgeschlossen werden. Diese sind mit 2.758 (1) Å (P1···P1A) und 3.281 (1) Å (P2···P2A) zu weit entfernt, um noch eine Wechselwirkung diskutieren zu können. Der planare Vierring ist zudem entlang der P1···P1A-Achse gestaucht. Dies äußert sich in einem ungewöhnlich spitzen Winkel an den λ^3-

Phosphoratomen (P2) mit lediglich 80.09 (4)° (P1—P2—P1A) und einem entsprechend stumpfen Winkel an den λ^5-Phosphoratomen (P1) von 99.91 (4)° (P2—P1—P2A).

Durch den Vergleich von **15** mit dem entsprechenden *tert*-butylsubstituierten (**III**) und *tert*-pentylsubstituierten Tetrakis(amino)tetraphosphet (**IV**) können einige Tendenzen innerhalb dieser Reihe erkannt werden (Tabelle 10).

Tabelle 10: Vergleich ausgewählter Bindungslängen und Winkel in **15**, **III**[48] und **IV**[37].



	III[48] **R = ^{t}Bu**	**IV**[37] **R = ^{t}Pent**	**15** **R = $CCH_3(CH_2CH_3)_2$**
P1—P2	2.1382 (1)	2.1436 (5)	2.153 (1)
P1—P2‘	2.1443 (1)	2.1386 (5)	2.133 (1)
P1···P1‘	2.7380 (2)	2.7411 (7)	2.758 (1)
P2···P2‘	3.2929 (3)	3.2900 (8)	3.281 (1)
P2—P1—P2‘	100.514 (4)	100.40 (2)	99.91 (4)
P1—P2—P1‘	79.486 (4)	79.60 (2)	80.09 (4)
P1—N1	1.7083 (3)	1.7096 (12)	1.713 (2)
P1—N2	1.7072 (3)	1.7061 (12)	1.708 (2)

Formal wird, ausgehend vom *tert*-Butylrest, sukzessive eine Methylgruppe durch eine Ethylgruppe ersetzt (**III**→**IV**→**15**) und somit der sterische Anspruch erhöht. Dies hat eine Zunahme des P1···P1‘-Abstandes, gepaart mit einer Abnahme des P2···P2‘-Abstandes, zur Folge. Für die P1—P2-Bindungslänge wird eine Zunahme beobachtet, für die P1—P2‘-Bindungslänge hingegen eine Abnahme, was sich in einer steigenden Verzerrung der Raute bemerkbar machen sollte. Tatsächlich wird für **15** ein Winkel zwischen den Verbindungslinien P1···P1‘ und P2···P2‘ von 89.45 (3)° gefunden (vgl. Abbildung 26, unten), der Effekt ist also nicht sehr stark ausgeprägt. Die P—N Bindungslängen der angrenzenden Heterocyclen zeigen sich indes unbeeindruckt von der Zunahme des sterischen Anspruchs.

Die SiN_2P-Ringe des Tetraphosphets sind zum Phosphor-Vierring um 89.81 (7)° verdreht und weisen einen Faltungswinkel von 5.4 (1)° auf. Dies lässt bereits die Vermutung zu, dass auch hier, wie in den Diazaphosphasiletidinen oft beobachtet, die Stickstoffatome nahezu perfekt trigonal planar umgeben sind. In der Tat wird für diese eine Bindungswinkelsumme von 360.0 (5)° gefunden. Bei der Betrachtung der Innenwinkel des Heterocyclus werden für die Stickstoffatome annähernd gleiche Winkel gefunden (P1—N1—Si1: 95.73 (12)°, (P1—N2—Si1: 96.09 (12)°), ebenso werden für das Silicium- und Phosphoratom Bindungswinkel in der gleichen Größenordnung ermittelt (N1—P1—N2: 84.71 (11)°, N1—Si1—N2: 83.19 (11)°). Die Stickstoff-Bindungswinkel sind damit gut 10° größer als die der anderen Heteroatome im Ring. Frühere Untersuchungen ergaben, dass die N—Si—N-Einheit Auskunft über die Elektronenverteilung im SiN_2El-Vierring (El = Element) gibt.[59] Das Siliciumatom und das entsprechende vierte Element des Ringes stehen in Konkurrenz um die einsamen Elektronenpaare der Stickstoffatome. Je stärker die Wechselwirkung des vierten Elementes mit den Stickstoffatomen ist, desto länger werden die Si—N-Bindungen und desto spitzer wird der N—Si—N-Winkel. Eine Erhöhung der Koordinationszahl am vierten Ringelement führt zu einer Aufweitung des N—Si—N-Winkels. Es liegt also eine direkte Abhängigkeit der Abstände und Winkel von der Lewis-Acidität vor.

Die P—N-Bindungen und Si—N-Bindungen entsprechen typischen Einfachbindungen.[104] Ihre und weitere ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Als sekundäre Wechselwirkungen sind nur van-der-Waals-Wechselwirkungen nennen.

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] in **15**.

Atome	Abstände [Å]	Atome	Winkel [°]
P1—P2	2.1331 (10)	P1—P2—P1A	80.09 (4)
P1—P2A	2.1532 (10)	P2—P1—P2A	99.91 (4)
P1···P1A	2.7577 (10)	N1—P1—P2	119.46 (9)
P2···P2A	3.2813 (12)	N2—P1—P2	118.97 (9)
P1—N1	1.713 (2)	N1—P1—N2	84.7 (1)
P1—N2	1.708 (2)	N1—Si1—N2	83.2 (1)
Si1···P1	2.5587 (11)	P1—N1—Si1	95.7 (1)
Si1—N1	1.738 (2)	P1—N2—Si1	96.1 (1)
Si1—N2	1.733 (2)	C1—N1—P1	131.8 (2)
Si1—C13	1.861 (3)	C7—N2—P1	131.4 (2)
Si1—C14	1.861 (3)	C1—N1—Si1	132.5 (2)
N1—C1	1.485 (4)	C7—N2—Si1	132.5 (2)
N2—C7	1.483 (4)	PN_2Si-Faltungswinkel	5.4 (1)
		Winkel P_4-SiN_2P	89.81 (7)

3.3.3. Synthese und Charakterisierung von 2-((1,3-Bis(3-ethylpentan-3-yl)-4,4-dimethyl-1,3,2λ^3,4-diazaphosphasiletidin-2-yl)phosphanyliden)-1,3-bis(3-ethylpentan-3-yl)-4,4-dimethyl-1,3,2λ^5,4-diazaphosphasiletidin (**16**)

Die Reaktion von 2-Chlor-1,3-bis(3-ethylpentan-3-yl)-4,4-dimethyl-1,3,2λ^3,4-diazaphosphasiletidin (**11**) mit Tris(trimethylsilyl)phosphan unter photolytischen oder thermolytischen Bedingungen liefert nicht das zu erwartende Tetrakis(amino)tetraphosphet als Hauptprodukt. Bei der Reaktion in Lösung (THF, *n*-Pentan oder Chloroform) kann selbst nach einer Reaktionszeit von einer Woche fast keine Umsetzung beobachtet werden. Die beiden Eduktsignale bilden bei weitem die intensivsten Bestandteile des Spektrums und neben einer Vielzahl an Signalen, die nicht näher zu identifizieren sind, wird lediglich die Bildung des asymmetrischen Diphosphans beobachtet (Signale P_A und P_B in Abbildung 27).

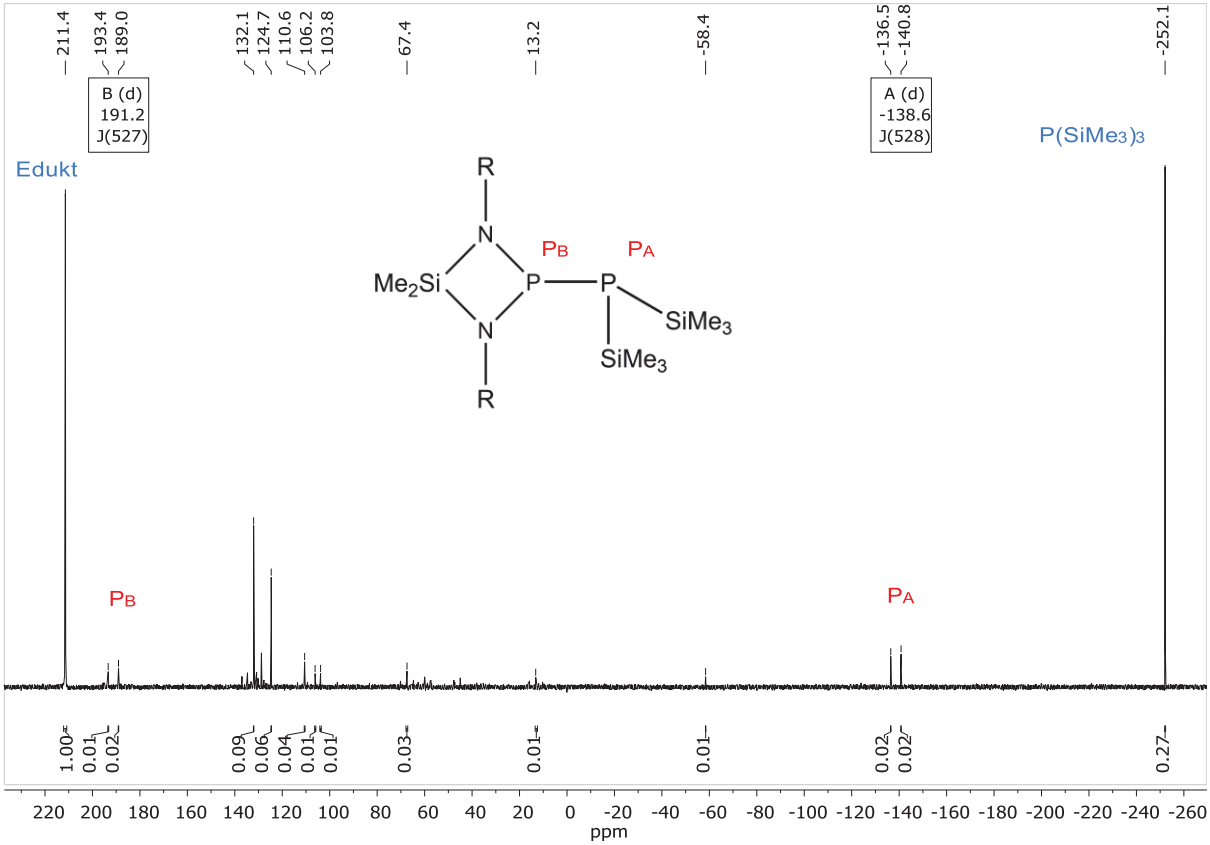


Abbildung 27: $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum der Umsetzung von **11** mit $P(SiMe_3)_3$ (3 : 1) in THF nach einer Reaktionszeit von sieben Tagen.

Werden die beiden Edukte jedoch in einer lösungsmittelfreien Reaktion umgesetzt, so trübt sich das zunächst klare, rotbraune Öl nach mehreren Tagen. Durch anschließende Zugabe von THF wird eine dunkelbraune Suspension erhalten, in der nach kurzer Zeit ein beiger Feststoff sedimentiert. Das $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum der Lösung ist in Abbildung 28 abgebildet und zeigt ein interessantes Signalmuster. Neben dem bereits erwähnten asymmetrischen Diphosphan, welches Resonanzsignale bei −138.6 ppm ($^1J_{P,P}$ = 528 Hz, P_A) und 191.2 ppm ($^1J_{P,P}$ = 528 Hz, P_B) liefert, werden noch Signale der Edukte bei 211.2 ppm (**11**) und −252.0

ppm (Tris(trimethylsilyl)phosphan) detektiert. Außerdem ist eine breite Palette an Nebenproduktsignalen im Bereich von 50 ppm bis 190 ppm zu erkennen, die auf Anhieb nicht eindeutig zugeordnet werden können.

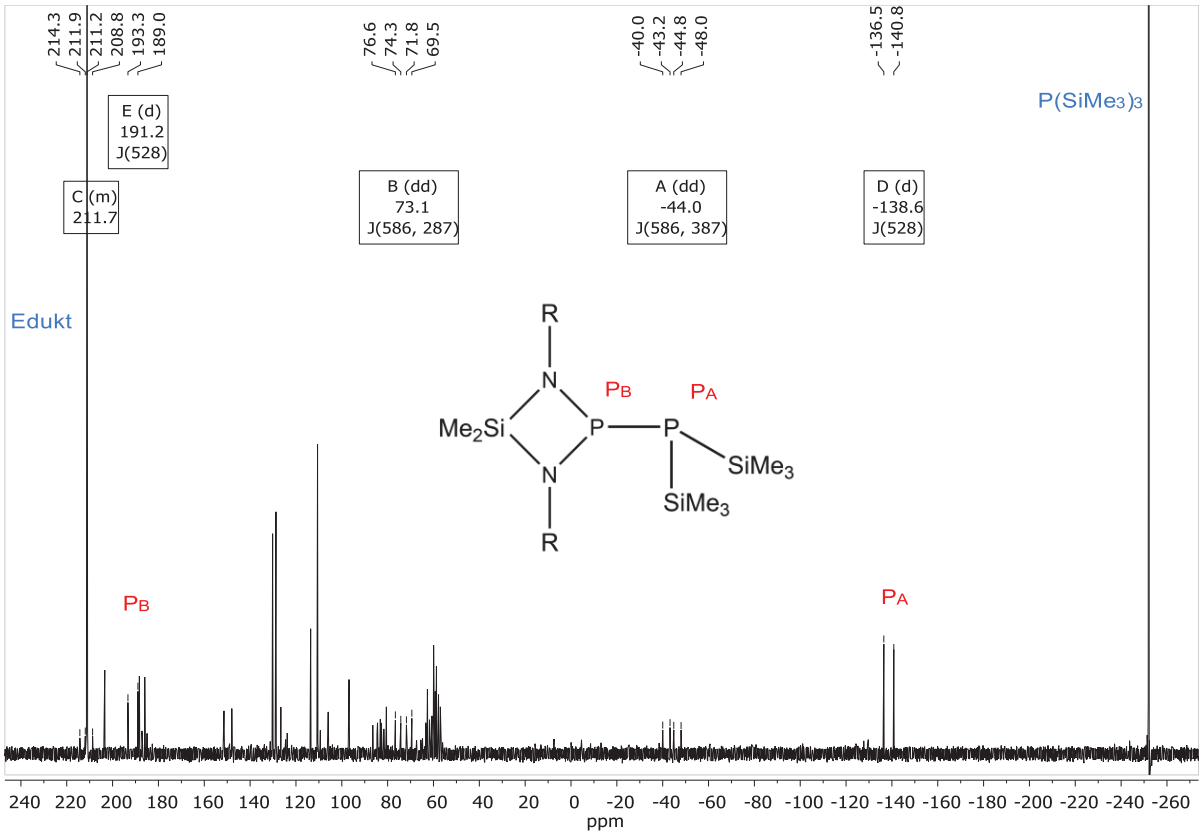


Abbildung 28: $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Umsetzung von **11** mit $P(SiMe_3)_3$ nach 34 Tagen Bestrahlung mit einer 150 W Reflektor-Glühlampe (Spektrum in THF bei 25 °C). Probennahme der Lösung erfolgte nach Sedimentation ungelöster Bestandteile.

Auffällig sind die drei Dubletts von Dubletts, welche bei −44 ppm, 73 ppm und 211 ppm (vom Eduktsignal überlagert) zu erkennen sind. Weiterführende Untersuchungen zeigen, dass es sich bei dem gebildeten Feststoff um die Substanz handelt, die für das Signalmuster verantwortlich ist. Nachdem das Lösungsmittel vom Feststoff abgetrennt und dieser anschließend mehrmals mit THF gewaschen wurde, wird das in Abbildung 29 gezeigte $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum erhalten. Durch die schlechte Löslichkeit der Substanz ist es notwendig, erhöhte Scanzahlen beim NMR-Experiment zu wählen. Offensichtlich handelt es sich bei dem gebildeten Produkt um eine dreikernige Phosphorverbindung, in der alle Phosphoratome chemisch und magnetisch unterscheidbar sind und miteinander koppeln (P_1: 209.3 ppm, $^{1}J_{P,P}$ = 387 Hz, $^{2}J_{P,P}$ = 286 Hz; P_2: 70.9 ppm, $^{1}J_{P,P}$ = 585 Hz, $^{2}J_{P,P}$ = 286 Hz; P_3: −46.1 ppm, $^{1}J_{P,P}$ = 585 Hz, $^{1}J_{P,P}$ = 387 Hz). Ein eindeutiger Strukturvorschlag lässt sich zu diesem Zeitpunkt jedoch noch nicht machen. Die Aufnahme eines ^{31}P-NMR Spektrums und eines ^{1}H-NMR-Spektrums geben hier deutlicheren Aufschluss.

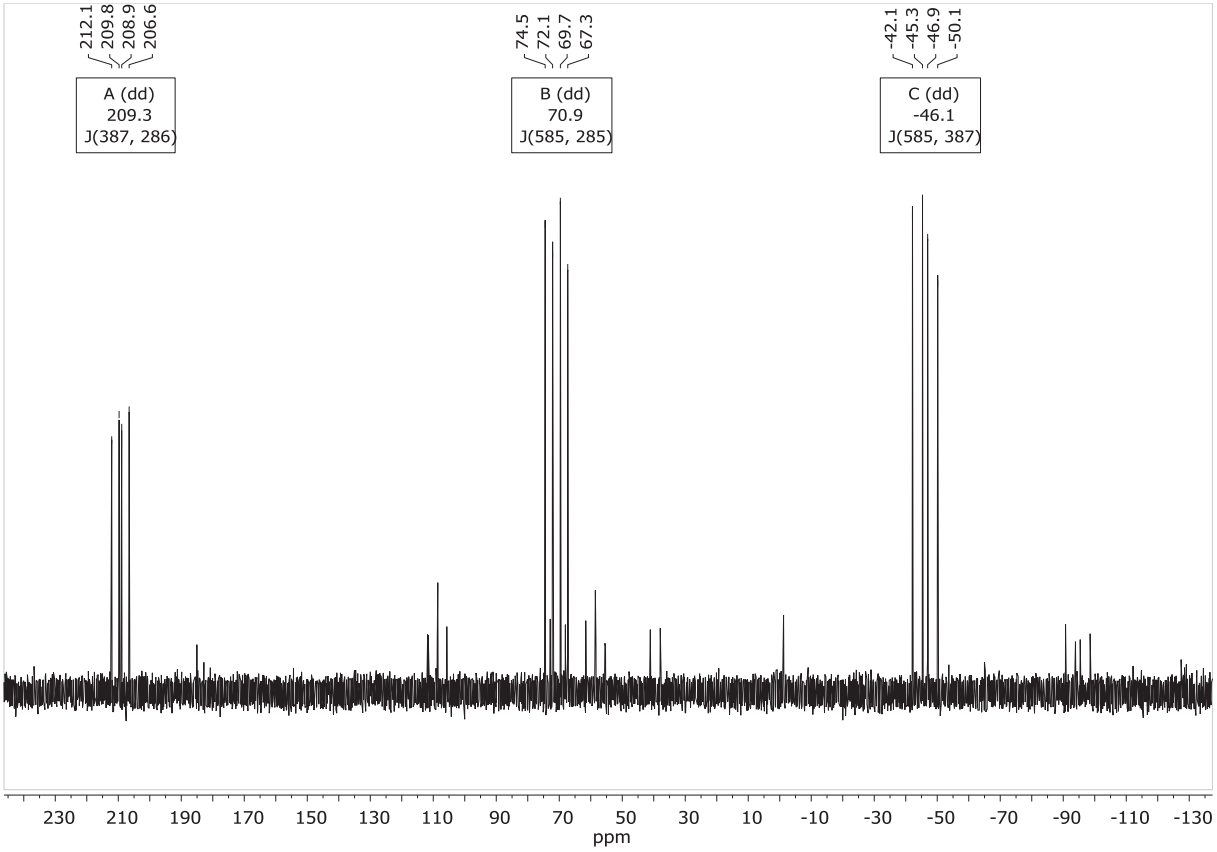


Abbildung 29: $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum einer Probe von **16** in THF-d_8 bei 25 °C.

Im ^{31}P-NMR-Spektrum (Abbildung 30) wird eine Kopplung zu einem Wasserstoffatom beobachtet, die zur Bildung von Dubletts von Dubletts von Dubletts führt. Für das Signal bei 70.9 ppm wird eine sehr große Kopplungskonstante von $^{1}J_{P,H}$ = 432 Hz gefunden. Für die anderen Signale sind die Kopplungen deutlich kleiner, weswegen diese einer $^{2}J_{P,H}$- bzw. $^{3}J_{P,H}$-Kopplung zugeordnet werden (P_1: 209.3 ppm, $^{3}J_{P,H}$ = 3 Hz; P_3: −46.1 ppm, $^{2}J_{P,H}$ = 11 Hz).

Entsprechend sollte im ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung (Abbildung 31) ebenfalls ein Signal mit den jeweiligen Kopplungskonstanten gefunden werden. In der Tat wird bei einer chemischen Verschiebung von 8.82 ppm ein Dublett von Dubletts von Dubletts detektiert, dessen Kopplungskonstanten mit denen des ^{31}P-NMR-Spektrums übereinstimmen.

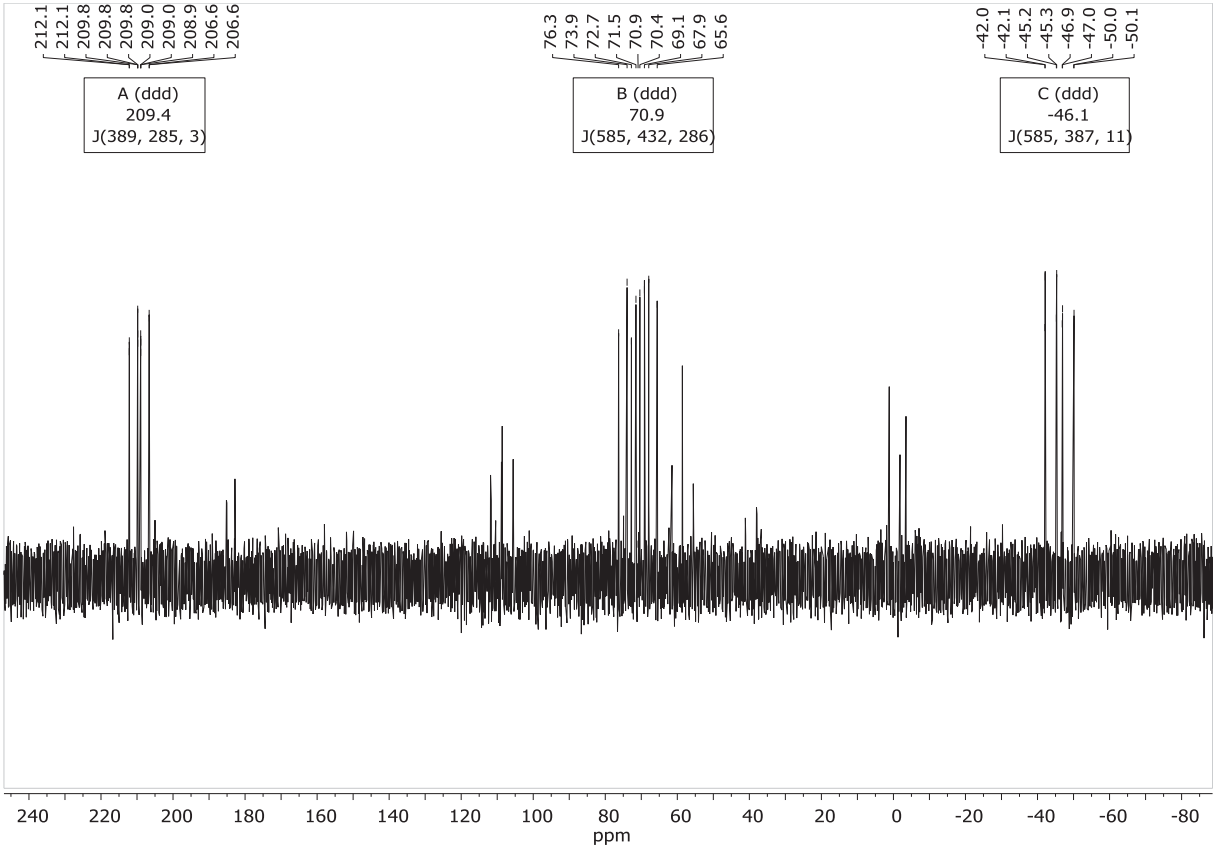


Abbildung 30: ^{31}P-NMR-Spektrum einer Probe von **16** in THF-d_8 bei 25 °C.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum werden außerdem mehrere Multipletts detektiert, welche, zusammen mit den ^{31}P-NMR-Spektren, Auskunft über die Gesamtstruktur der Substanz geben und darauf schließen lassen, dass es sich um die Titelverbindung, das (Phosphanyl)phosphinidenphosphoran **16** handelt (Lewisstruktur vgl. Schema 12). Im Spektrum sind für die Protonen der beiden Heterocyclen zwei getrennte Signalsätze beobachtbar, wobei das ermittelte Integralverhältnis von 43:7:6:6:6:6:6:1 (**b**+**b‘**+**b‘‘**+**b‘‘‘**:**c**:**c‘**:**c‘‘**:**c‘‘‘**:**a**+**a‘**:**a‘‘**+**a‘‘‘**:**d**) von dem erwarteten leicht abweicht (36:6:6:6:6:6:6:1). Dies ist hauptsächlich durch Überlagerungen mit den Signalen des Lösungsmittels THF-d_8 und des entsprechenden Tetraphosphets, was sich als Nebenprodukt gebildet hat, zu erklären (s. auch ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektrum, Abbildung 29). Für die Methylprotonen **a** und **a‘** sowie **a‘‘** und **a‘‘‘** werden jeweils zwei eng beieinanderliegende Singuletts bei 0.39 ppm und 0.40 ppm bzw. 0.52 ppm sowie 0.53 ppm detektiert. Die Methylprotonen **b** bis **b‘‘‘** erzeugen ein gemeinsames Multiplett bei 0.83 ppm, welches aufgrund von ähnlichen chemischen Verschiebungen nicht weiter aufgelöst werden kann. Für die Methylenprotonen **c** bis **c‘‘‘** werden hingegen vier deutlich separierte Produktsignale beobachtet (**c** = 1.68 ppm, **c’** = 1.50 ppm, **c‘‘** = 1.84 ppm, **c‘‘‘** =1.38 ppm).

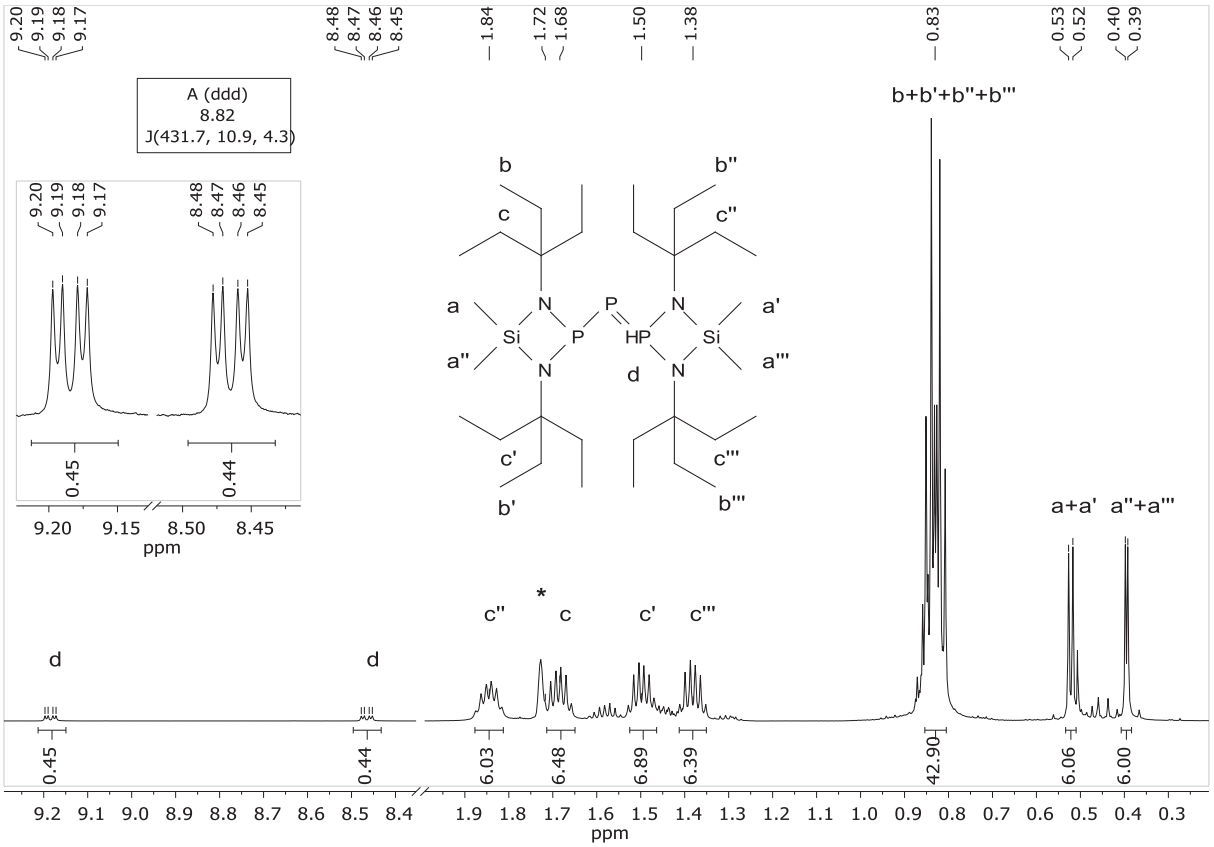


Abbildung 31: ^{1}H-NMR-Spektrum einer Probe von **16** in THF-d_8 bei 25 °C. * = THF-d_8.

Im $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum können aufgrund der schlechten Löslichkeit selbst bei erhöhter Scanzahl (4096 Scans) nur die Signale der *N*-Alkylsubstituenten gefunden werden. Bei 8.4 ppm wird das Signal der primären Kohlenstoffatome beobachtet. Die sekundären Kohlenstoffatome liefern ein Resonanzsignal bei 29.9 ppm und die tertiären Kohlenstoffatome eines bei 61.6 ppm. Die siliciumgebundenen Methylgruppen, welche im Bereich von 0 ppm bis 8 ppm zu erwarten sind, können nicht detektiert werden.

Nicht unerwähnt bleiben sollte zudem, dass bei einigen Reaktionsansätzen ein weiterer Signalsatz beobachtet werden kann (s. Abbildung 32; weniger stark ausgeprägt in Abbildung 29) Ähnlich zum Produkt **16** werden drei Dubletts von Dubletts gefunden (P_1: 70.5 ppm, $^{1}J_{P,P}$ = 566 Hz, $^{2}J_{P,P}$ = 18 Hz; P_2: 39.5 ppm, $^{1}J_{P,P}$ = 383 Hz, $^{2}J_{P,P}$ = 18 Hz; P_3: −94.6 ppm, $^{1}J_{P,P}$ = 566 Hz, $^{1}J_{P,P}$ = 383 Hz). Möglicherweise handelt es sich dabei um das *Z*-Isomer von **16**. Zu dem von Bertrand in der Literatur näher beschriebenen Phosphiniden-Phosphan-Addukt[66] weist die unbekannte Substanz größere Ähnlichkeit auf als Verbindung **16**. Das dort diskutierte AMX-Spinsystem weist gute Übereinstimmungen für die $^{1}J_{P,P}$-Kopplungskonstanten der drei unterschiedlichen Phosphoratome auf (561 Hz/ 390 Hz), die $^{2}J_{P,P}$-Kopplung ist jedoch mit 93 Hz deutlich größer. Im ^{31}P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung wird für die unbekannte Substanz, wie auch für **16**, eine Kopplung zu einem Wasserstoffatom sichtbar (P_1: 70.5 ppm, $J_{P,H}$ = 488 Hz; P_2: 39.5 ppm, $J_{P,H}$ = 8 Hz; P_3: −94.6 ppm, $J_{P,H}$ = 7 Hz). Da sich die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten jedoch teilweise stark unterscheiden, kann nicht

ausgeschlossen werden, dass es sich um eine dreikernige Phosphorverbindung handelt, die sich strukturell stärker von **16** unterscheidet. Weiterführende Untersuchungen sind daher äußerst interessant, einerseits um die Verbindung zu isolieren und andererseits die Reaktionsbedingungen zur Bildung dieser zu ermitteln. Zuletzt kann im $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum noch ein AB-Spinsystem von einem bislang unbekannten Diphosphan erkannt werden (P_1: 184.0 ppm; P_2: -7.9 ppm; $^{1}J_{P,P}$ = 271 Hz).

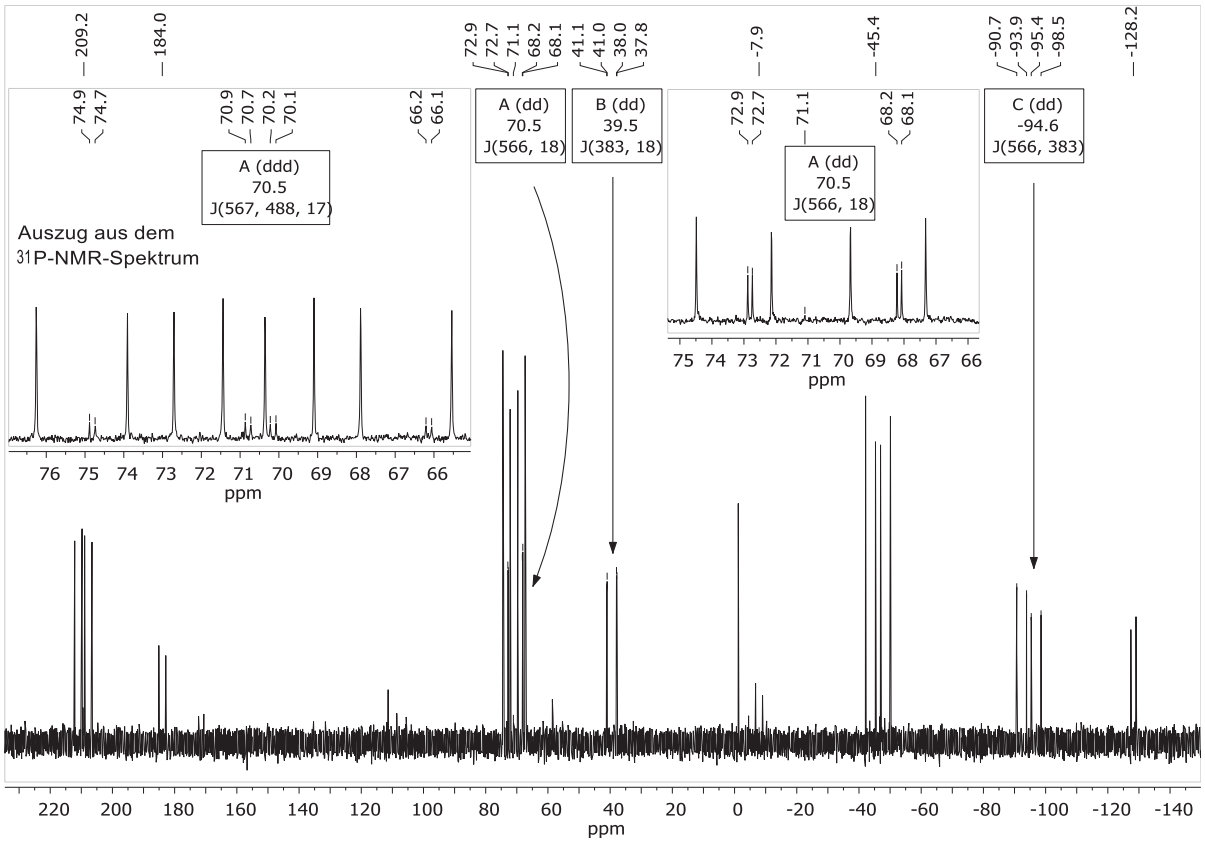
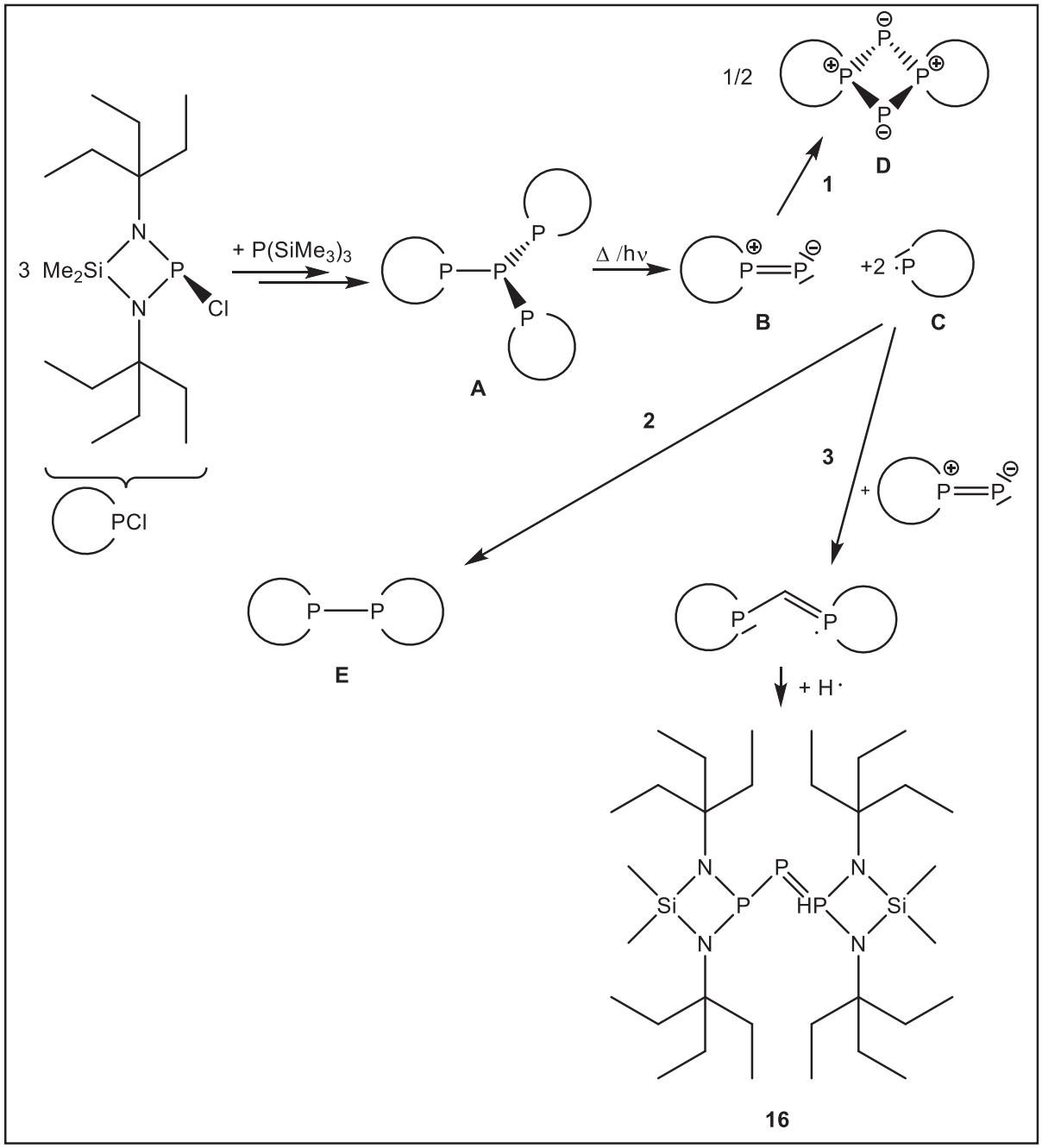


Abbildung 32: Exemplarisches $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum einer Reaktionslösung von **16** mit größeren Anteilen unbekannter Verbindungen in THF bei 25 °C. Zusätzlich ist in der linken Bildhälfte ein Ausschnitt des ^{31}P-NMR-Spektrums der Probe im Bereich von 65 ppm bis 77 ppm abgebildet.

Aufbauend auf den Untersuchungen von Hoffmann[51] und Breuers[37] kann ein erweiterter Reaktionsmechanismus zur Bildung der Tetrakis(amino)tetraphosphete und der anderen Produkte vorgeschlagen werden (Schema 12). Demnach wird zunächst das Isotetraphosphan **A** gebildet, welches anschließend thermisch oder photolytisch induziert zum entsprechenden Phosphoniumphosphenid **B** und zwei Äquivalenten des Phosphanylradikals **C** zerfällt. Eine Kopf-Schwanz-Dimerisierung zweier Moleküle von **B** führt zur Bildung des Tetraphosphets **D**. Die Dimerisierung der Phosphanylradikale **C** liefert indes das entsprechende Diphosphan **E**. Durch Steigerung des sterischen Anspruchs der *N*-Alkylsubstituenten wird eine Tetraphosphet- sowie Diphosphanbildung immer weiter erschwert, sodass die Reaktion eines Phosphoniumphosphenids **B** mit einem Phosphanylradikal **C** zum entsprechenden Phosphoniumphosphenid−Phosphanylradikal Addukt ermöglicht wird. Eine H-

Radikalabstraktion aus dem Lösungsmittel bzw. aus einem der vielfältigen Nebenprodukten ist denkbar und führt schließlich zum Produkt **16**.



Schema 12: Thermischer Zerfall des Isotetraphosphans zum Phosphoniumphosphenid und Phosphanylradikalen mit Folgereaktionen. **1)** Dimerisierung des Phosphoniumphosphenids zum Tetraphosphet. **2)** Dimerisierung des Phosphanylradikals zum Diphosphan. **3)** Bildung des Phosphoniumphosphenid−Phosphanylradikal Adduktes mit anschließender H-Radikalabstraktion zu **16** (z.B. aus Lösungsmitteln).

Unterstützend zum Strukturvorschlag zeigt das IR-Spektrum (Abbildung 33) die zu erwartenden charakteristischen Absorptionsbanden. Im Bereich von 2872 cm^{-1} bis 2962 cm^{-1} werden intensive Banden der C─H-Valenzschwingungen detektiert. In Anlehnung an die Literatur[152,153] wird die Absorptionsbande bei 2240 cm^{-1} der P─H-Valenzschwingung zugeordnet. Bei 1453 cm^{-1} wird die Bande der CH_3-Deformationsschwingungen und bei

1252 cm^{-1} sowie 1217 cm^{-1} die Si─CH_3-Deformationsschwingungs- bzw. die C─C-Streckschwingungsbanden beobachtet. Die Absorptionsbanden bei 1161 cm^{-1}, 1061 cm^{-1} und 932 cm^{-1} bestätigen, dass die heterocyclische Grundstruktur erhalten geblieben ist, da diese Banden den P─N-, C─N und Si─N-Streckschwingungen zugeordnet werden können. Bei 874 cm^{-1} werden weiterhin die Absorptionen der Si─CH_3-Pendelschwingung und bei 736 cm^{-1} die Absorption der CH_2-*rocking*-Schwingung gefunden. Das Raman-Spektrum der Verbindung bestätigt diese Befunde.

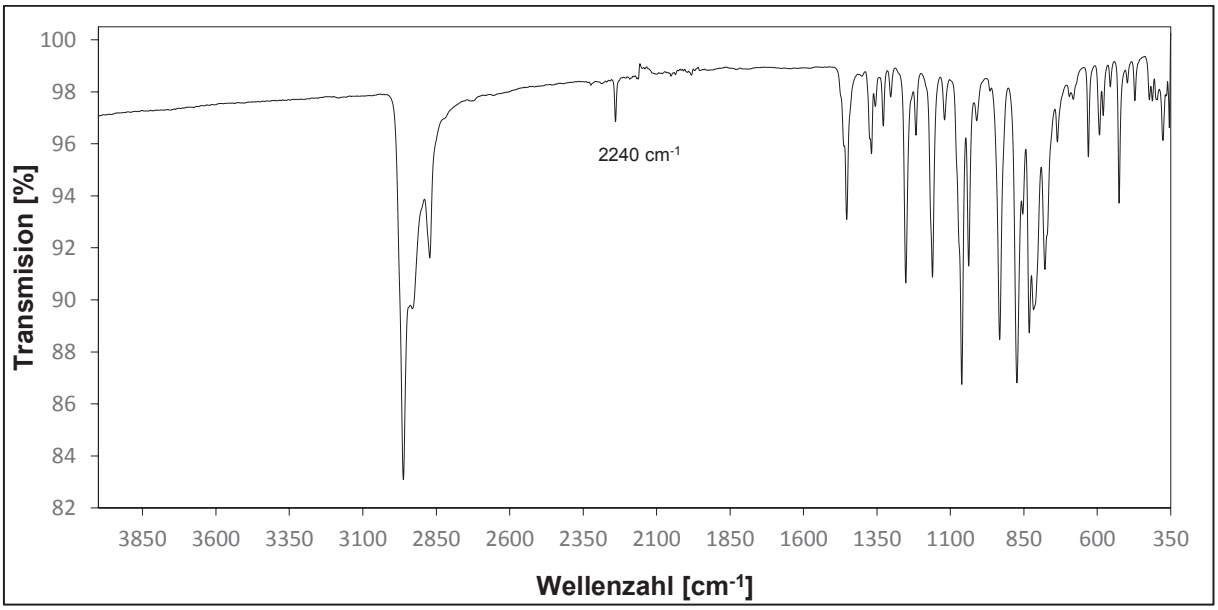


Abbildung 33: IR-Spektrum der Verbindung **16** an Luft.

Bei der CHN-Elementaranalyse werden leichte Abweichungen zwischen theoretischem und ermitteltem Wert für den Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt gefunden. Diese stammen, wie auch im NMR-Spektrum zu sehen ist, von Verunreinigungen. Ein Anteil des als Nebenprodukt gebildeten Tetraphosphets führt zu einer Erniedrigung der ermittelten Werte gegenüber den Erwartungswerten (berechnet: C 57.97 %, H 11.10 %, N 8.45 %; gefunden: C 56.52 %, H 10.59 %, N 8.00 %).

Der Molekülionenpeak von **16** wird bei der EI-massenspektrometrischen Untersuchung bei m/z = 663 mit einer relativen Intensität von 2.29 % detektiert. Ebenfalls wird bei m/z = 692 der Molekülionenpeak des Tetraphosphets beobachtet, ein weiterer Beweis, dass sich dieses bei der Reaktion als Nebenprodukt gebildet hat. Den Basispeak verursacht indes das NHP-Radikalkation bei m/z = 315.

Während der Schmelzpunktanalyse der Verbindung **16** wird ab einer Temperatur von ca. 287 °C eine irreversible Zersetzung des blassgelben Pulvers zu einem braunen, viskosen Öl beobachtet. Damit weist die Verbindung eine bemerkenswert hohe thermische Stabilität auf, die über 100 °C höher liegt als die der strukturell ähnlichen Tetraphosphete.

Umkristallisation aus siedendem THF liefert sowohl plättchenförmige als auch stäbchenförmige farblose Kristalle von **16**. Während bei schnellerem Abkühlen mehr Plättchen entstehen, überwiegen bei einem langsameren Abkühlvorgang die Stäbchen. Die erhaltenen Kristalle sind jedoch in beiden Fällen für Röntgenbeugungsexperimente geeignet, welche bestätigen, dass es sich bei den unterschiedlich geformten Kristallen um zwei Modifikationen von **16** handelt. Einzelheiten zur Datensammlung, Strukturlösung und Strukturverfeinerung der beiden Modifikationen sind in Kapitel 4.4.16 zu finden.

Verbindung **16** kristallisiert einerseits in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (*β*-Modifikation) und andererseits in der höhersymmetrischen, orthorhombischen Raumgruppe *Ibam* (*α*-Modifikation), wobei es sich bei letzterer um eine Tieftemperaturmodifikation handeln sollte. In Abbildung 34 sind die entsprechenden Molekülstrukturen der Verbindung dargestellt, bei welchen jeweils nur eine Teillage der fehlgeordneten Moleküle gezeigt ist.

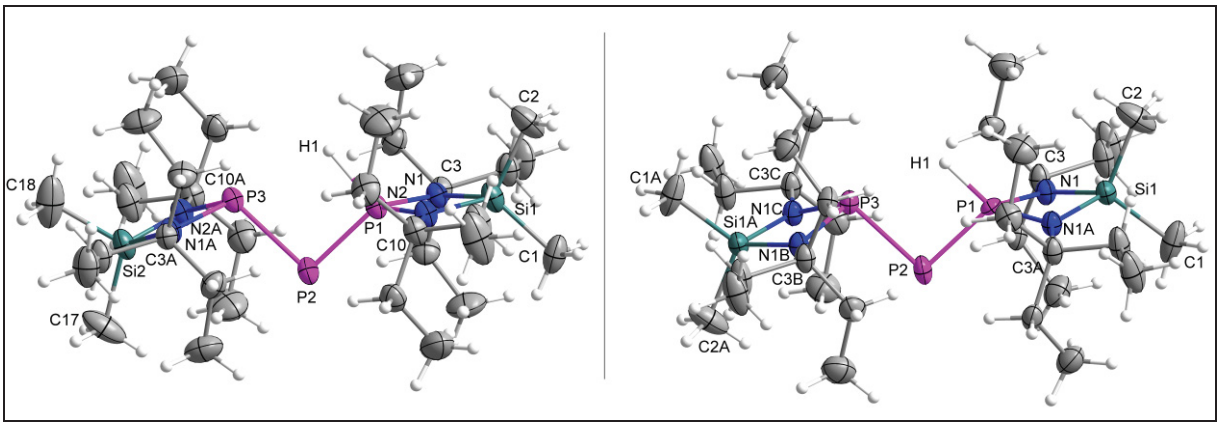
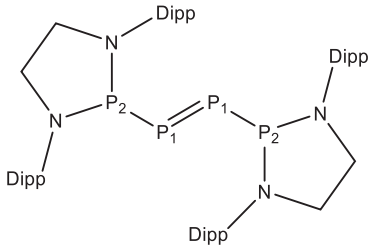
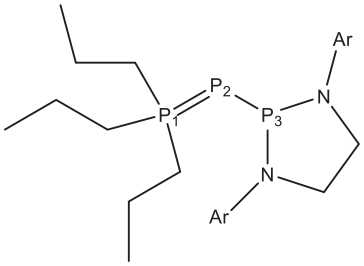
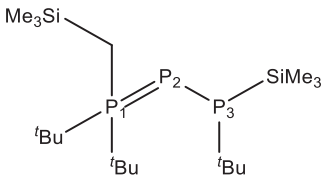
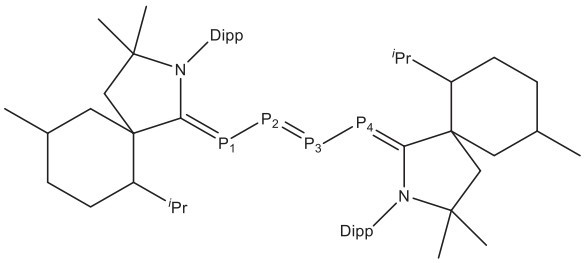
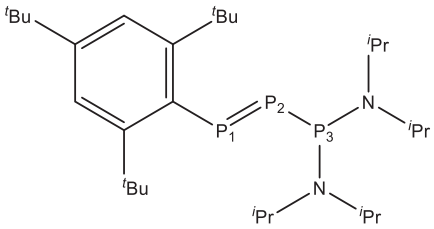
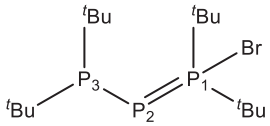


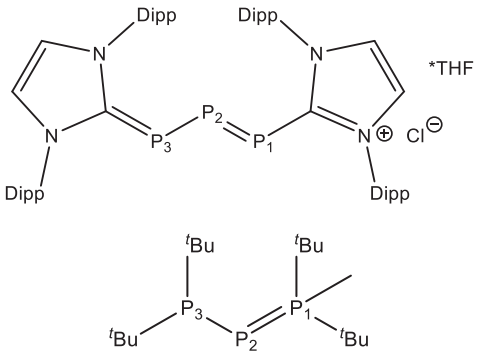
Abbildung 34: Molekülstrukturen von **16**. Links: Monokline Modifikation, Lagesymmetrie $\bar{1}$. Rechts: Orthorhombische Modifikation, Lagesymmetrie 2/*m*. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %; Das invertierte Molekül der 2. Teillage ist in beiden Fällen weggelassen.

Charakteristisch für die Substanz sind die zwei viergliedrigen SiN_2P-Heterocyclen, die über ein weiteres Phosphoratom gewinkelt (P1—P2—P3: *β*: 92.00 (14)°; *α*: 91.13 (11)°) verbrückt werden. Dabei liegt in beiden Modifikationen eine Lagefehlordnung vor, die auf den ersten Blick die Struktur eines Tetraphosphets suggeriert. Die Lage des Phosphoratoms P2 ist jedoch in beiden Fällen nur halbbesetzt, was ein dispirocyclisches System ausschließt. Im Einklang dazu sind die P—P-Bindungslängen nicht annähernd gleich lang, sondern unterscheiden sich deutlich. Dabei liegt die P1—P2-Bindungslänge mit 2.077 (3) Å (*β*) bzw. 2.071 (3) Å (*α*) im Bereich einer P—P-Doppelbindungslänge und die P2—P3-Bindung mit 2.253 (4) Å (*β*) bzw. 2.261 (3) Å (*α*) im Bereich einer Einfachbindungslänge. In der Literatur werden für vergleichbare phosphorhaltige ylidische Systeme P—P-Bindungslängen mit guter Übereinstimmung gefunden. Eine Übersicht ausgewählter Verbindungen ist in Tabelle 12 dargestellt. Eine Beschreibung des P1-Atoms als fünfbindig ist als Resultat der beobachteten Bindungslängen plausibel. Für die anderen beiden Phosphoratome resultiert demnach eine

Dreibindigkeit. Übereinstimmend mit den ^{31}P- und ^{1}H-NMR-spektroskopischen Ergebnissen kann ein Wasserstoffatom (H1) an P1 modelliert werden, wobei den ermittelten P—H-Bindungslängen von 1.52 (7) Å (*β*) bzw. 1.43 (2) Å (*α*) aufgrund der großen Divergenz eine geringe Aussagekraft zugeschrieben werden darf.

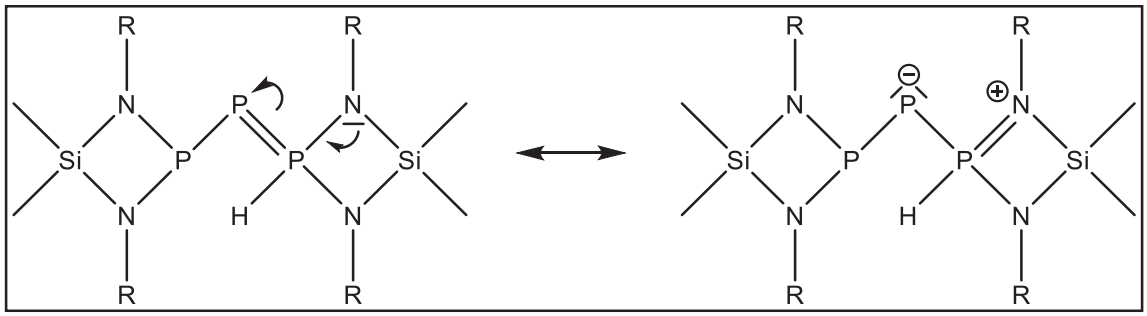
Tabelle 12: P—P-Bindungslängen [Å] aus den Festkörpern ausgewählter Verbindungen.

Verbindung	Bindungslänge [Å]		Literatur
16	P1—P2	2.074 (3)	
	P2—P3	2.257 (3)	
	P1—P1	2.024 (2)	[65]
	P1—P2	2.274 (1)	
	P1—P2	2.106 (1)	[66]
	P2—P3	2.197 (1)	
	P1—P2	2.1369 (6)	[154]
	P2—P3	2.1915 (7)	
	P1—P2	2.191 (5)	[155]
	P2—P3	2.083 (4)	
	P3—P4	2.197 (5)	
	P1—P2	2.018 (1)	[156]
	P2—P3	2.242 (1)	
	P1—P2	2.077 (2)	[157]
	P2—P3	2.202 (2)	



P1—P2	2.090 (1)	[158]
P2—P3	2.097 (1)	
P1—P2	2.1263 (4)	[159]
P2—P3	2.1791 (4)	

Die beiden SiN_2P-Heterocyclen der Verbindung unterscheiden sich durch die unterschiedliche Bindigkeit der Phosphoratome ebenfalls. In der orthorhombischen Modifikation sind diese Effekte durch die hohe Symmetrie der Lage jedoch deutlich weniger signifikant ausgeprägt, sodass die detailliertere Untersuchung der Bindungsverhältnisse anhand der monoklinen Modifikation durchgeführt wird. In Tabelle 13 sind die diskutierten sowie weitere ausgewählte Bindungslängen und Winkel zusammenfassend aufgeführt. Während die Winkel der nahezu perfekt trigonal planar umgebenen Stickstoffatome (Bindungswinkelsumme 359.8° – 360.0°) an N1 und N2 sowie N1A und N2A nahezu identisch sind (Si1—N1—P1: 95.8 (3)°, Si1—N2—P1: 95.1 (3)° vs. Si2—N1A—P3: 95.9 (3)°, Si2—N2A—P3: 96.5 (3)°), wird für die Winkel an P1 und Si1 sowie P3 und Si2 eine deutliche Abweichung gefunden. Für den Heterocyclus mit dem dreibindigen Phosphoratom ist der Winkel N1A—P3—N2A mit 82.2 (2)° gut 5° kleiner als der Winkel von 87.46(2)° (N1—P1—N2) im fünfbindigen Gegenpart. Umgekehrt verhält es sich bei den Winkeln an den Siliciumatomen. Dort ist der Bindungswinkel 4° größer (N1A—Si2—N2A: 85.4 (4) vs. N1—Si1—N2: 81.4 (3)°). Auffällig sind außerdem die unterschiedlichen Bindungslängen der beiden Heterocyclen. Für den Ring mit dem λ^5-Phosphoratom werden verglichen mit dem zweiten Heterocyclus kürzere P—N-Bindungen (P1—N1: 1.662 (5) Å, P1—N2: 1.681 (4) Å vs. P3—N1A: 1.766 (5) Å, P3—N2A: 1.748 (4) Å) und längere Si—N-Bindungen (N1—Si1: 1.771 (8) Å, N2—Si1: 1.772 (8) Å vs. N1A—Si2: 1.702 (8) Å, N2A—Si2: 1.704 (8) Å) beobachtet. Diese Beobachtung ist konträr zu bisherigen Berichten, die bei einer Erhöhung der Koordinationszahl am vierten Ringelement eine Aufweitung des N—Si—N-Winkels und eine Si—N-Bindungsverkürzung voraussagen, welche aus schwächeren Wechselwirkungen zwischen den einsamen Elektronenpaaren am Stickstoff mit dem vierten Ringelement resultiert.[37,61] Denkbar ist in diesem Fall eine Mesomeriestabilisierung, die zu einer gesteigerten Lewis-Acidität des Phosphoratoms führt und somit dem beschriebenen Effekt entgegenwirkt (vgl. Schema 13).



Schema 13: Denkbare mesomere Grenzstrukturen der Verbindung **16**.

In beiden Modifikationen werden lediglich van-der-Waals Wechselwirkungen als sekundäre Wechselwirkungen beobachtet. In Abbildung 35 sind die Packungsdiagramme der beiden Modifikationen dargestellt, welche die deutlich unterschiedlichen räumlichen Anordnungen der Moleküle im Festkörper verdeutlicht.

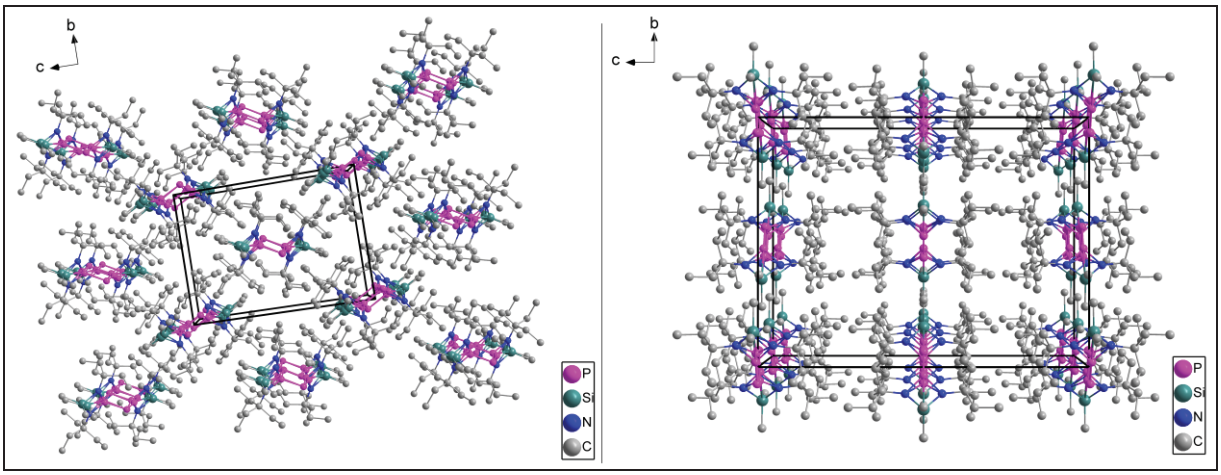


Abbildung 35: Packungsdiagramme von **16** (Blickrichtung [$\bar{1}$00]). Links: Monokline Modifikation, Rechts: Orthorhombische Modifikation. Die Elementarzellen sind in schwarz eingezeichnet. Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] in **16**.

	monokline Modifikation		**orthorhomb. Modifikation**
Atome	**Abstände [Å]**	**Atome**	**Abstände [Å]**
P1—P2	2.077 (3)	P1—P2	2.071 (3)
P2—P3	2.253 (4)	P2—P3	2.261 (3)
P1—H1	1.52 (7)	P1—H1	1.43 (2)
P1—N1	1.662 (5)	P1—N1	1.713 (3)
P1—N2	1.681 (4)		
P3—N1A	1.766 (5)	P3—N1B	1.749 (3)
P3—N2A	1.748 (4)		
N1—C3	1.476 (3)	N1—C3	1.484 (3)

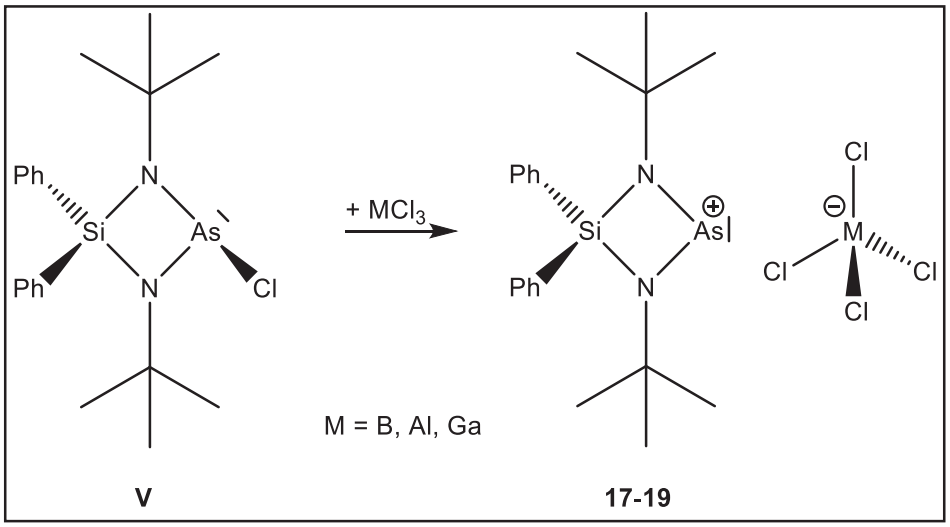
N2—C10	1.480 (3)		
N1—Si1	1.771 (8)	N1—Si1	1.735 (2)
N2—Si1	1.772 (8)		
N1A—Si2	1.702 (8)		
N2A—Si2	1.704 (8)		
Si1—C1	1.834 (12)	Si1—C1	1.859 (4)
Si1—C2	1.844 (12)	Si1—C2	1.840 (4)
Si2—C17	1.881 (12)		
Si2—C18	1.851 (14)		
Atome	**Winkel [°]**	**Atome**	**Winkel [°]**
P1—P2—P3	92.0 (1)	P1—P2—P3	91.1 (1)
N1—P1—P2	122.8 (2)	N1—P1—P2	120.5 (1)
N1A—P3—P2	108.3 (2)	N1B—P3—P2	103.6 (1)
N2—P1—P2	122.8 (2)		
N2A—P3—P2	108.0 (2)		
N1—P1—N2	87.4 (2)	N—P1—N1A	84.9 (2)
N1A—P3—N2A	82.2 (2)	N1B—P3—N1C	82.8 (2)
N1—Si1—N2	81.4 (3)	N1—Si1—N1A	83.6 (1)
C3—N1—P1	130.4 (2)	C3—N1—P1	130.4 (2)
C3—N1—Si1	133.7 (3)	C3—N1—Si1	135.1 (2)
C10—N2—P1	130.9 (2)		
C10—N2—Si1	133.9 (3)		
N1A—Si2—N2A	85.4 (4)		
C3A—N1A—P3	127.0 (2)	C3B—N1B—P3	126.6 (2)
C3A—N1A—Si2	137.0 (3)		
Si1—N1—P1	95.8 (3)	Si1—N1—P1	94.3 (1)
Si1—N2—P1	95.1 (3)		
Si2—N1A—P3	95.9 (3)	Si1A—N1B—P3	96.1 (1)
Si2—N2A—P3	96.5 (3)		
C10A—N2A—P3	126.5 (2)		
C10A—N2A—Si2	137.0 (3)		
C1—Si1—C2	108.3 (6)	C1—Si1—C2	107.9 (1)
C17—Si2—C18	106.6 (7)		
$P1N_2Si1$-Faltungswinkel	4.8 (2)	$P1N_2Si1$-Faltungswinkel	17.2 (1)
$P3N_2Si2$-Faltungswinkel	2.6 (3)	$P3N_2Si2$-Faltungswinkel	12.3 (1)

3.4. Arseniumsalze durch Chloridabstraktion aus 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2λ^3,4-diazaarsasiletidin

N-heterocyclische Carbene (NHCs) haben in den letzten Jahren vielfältige synthetische Anwendungen in verschiedenen Bereichen der Chemie gefunden. Den isovalenzelektronischen *N*-heterocyclischen Phospheniumionen (NHPs) wurde hingegen erst später mehr Aufmerksamkeit gewidmet, obwohl erste Vertreter bereits vor 50 Jahren gefunden wurden.[160] Wird das Augenmerk auf die analogen arsenhaltigen Spezies (NHAs) gerichtet, so nimmt die Zahl der literaturbekannten Verbindungen noch einmal stark ab.[161] Eine vielfach genutzte Synthesemethode ist dabei die Halogenidabstraktion mittels einer Lewis-Säure. Ausgehend vom 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2λ^3,4-diazaarsasiletidin gelang es der Arbeitsgruppe Veith durch Umsetzungen mit den Lewis-Säuren $AlCl_3$, $GaCl_3$ und $InCl_3$ die entsprechenden Diazaarsasiletidinium-tetrachloridometallate herzustellen und zu kristallisieren.[59,60] Eine röntgenographische Charakterisierung konnte damals jedoch nicht durchgeführt werden, da die Kristalle nicht groß genug waren. Eine Umkristallisation aus Benzol oder Toluol verlief aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit erfolglos. Aus dem heißen Lösungsmittel schieden sich nicht Einkristalle, sondern Verbände vieler kleiner Kristallnadeln ab.[60] Erste strukturelle Untersuchungen zu salzartigen Arsenverbindungen der Klasse wurden von Burford Anfang der 1990er Jahre durchgeführt.[162–164] Obwohl viele Gemeinsamkeiten zu den NHCs bestehen, weisen die NHPs und NHAs interessante Unterschiede auf. So sind diese bessere *π*-Akzeptoren, aber schlechtere *σ*-Donoren,[165] was sie als potenzielle Gruppe 9- und 10-Übergangsmetall-Komplexliganden attraktiv macht.[166,167]

3.4.1. Synthese und Charakterisierung der Arseniumsalze **17**-**19**

Das Reaktionsverhalten des 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2λ^3,4-diaza-arsasiletidins (**V**) gegenüber Lewis-Säuren wurde bisher noch gar nicht erforscht. Eine Untersuchung der Reaktivität von **V** gegenüber BCl_3, $AlCl_3$ und $GaCl_3$ wird daher erstmals durchgeführt und liefert die Arseniumsalze 1,3-Di-*tert*-butyl-4,4-diphenyl-1,3,2λ^3-diazaarsasiletidinium -tetrachloridoborat (**17**), –tetrachloridoaluminat (**18**) und –tetrachlorido-gallat (**19**) (Schema 14).



Schema 14: Synthese von **17**-**19** durch Umsetzung von **V** mit BCl_3 (**17**), $AlCl_3$ (**18**) und $GaCl_3$ (**19**) unter Halogenidabstraktion.

Der Reaktionsverlauf bei der Umsetzung von **V** mit BCl_3 unterscheidet sich hierbei grundlegend von dem der anderen Lewis-Säuren. Wird zu einer Lösung von **V** in *n*-Pentan eine BCl_3-Lösung in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur zugetropft, so fällt sofort ein blassgelber Feststoff aus. Dieser löst sich allerdings nach ein paar Minuten direkt wieder auf, sodass eine blass gelbe Lösung entsteht. Werden von dieser Lösung die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, verbleibt ein schmutzig-weißer Feststoff im Kolben, welcher als das Edukt **V** mittels NMR-Spektroskopie identifiziert werden kann. Das in die Kühlfalle kondensierte Lösungsmittel trübt sich zudem beim Auftauen und Kontakt mit der Luftatmosphäre unter Gasentwicklung, was ein Indiz dafür ist, dass das leichtflüchtige Bortrichlorid ebenfalls in die Gasphase überführt und somit entfernt wurde. Offensichtlich ist das zunächst gebildete Arseniumsalz in Lösung nicht stabil und zerfällt wieder in die Edukte. Eine Isolierung des Produktes **17** gelingt, wenn die Reaktion unter stark erniedrigter Temperatur durchgeführt wird. Bei –78 °C kommt es bereits zu der oben geschilderten Reaktion. Ein Lösen des gebildeten Feststoffes wird umgangen, indem zuerst der Großteil des Lösungsmittelgemisches mit einer Spritze abgenommen wird und anschließend bei –50 °C die Lösungsmittelreste *in vacuo* entfernt werden. Beim Umkristallisieren des Rohproduktes muss die Lösungsmittelmenge (Toluol) so gewählt werden, dass ohne Vakuum gearbeitet wird, da sich sonst das BCl_3 zwangsläufig wieder verflüchtigt. **17** lässt sich anschließend in Form blass gelber Plättchen isolieren. Eine Einkristallstrukturanalyse belegt, dass es sich dabei um das Tetrachloridoborat handelt (s. Kapitel 3.4.1.3). Das entsprechende Diazaphosphasiletidin zeigt dagegen ein anderes Reaktionsverhalten. Hier wird keine Salzbildung, sondern vielmehr die Kristallisation eines Lewis-Säure-Adduktes beobachtet.[44]

Die Synthesen von **18** und **19** verlaufen indes unproblematischer. Zunächst wird $AlCl_3$ in Toluol suspendiert (**18**) bzw. $GaCl_3$ in Toluol gelöst (**19**). Anschließend wird zu den beiden Ansätzen

jeweils eine Lösung des Diazaarsasiletidins **V** in Toluol gegeben. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde fällt beim „$AlCl_3$-Ansatz“ das Rohprodukt **18** als gelbes Pulver aus. Beim „$GaCl_3$-Ansatz“ ist zunächst nur eine orange Färbung der Lösung zu beobachten. Nach drei Stunden wird das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, wobei **19** als orangegelber Feststoff im Kolben verbleibt. Die beiden Rohprodukte können aus Dichlormethan umkristallisiert werden.

Unter thermischer Belastung bei der Schmelzpunktanalyse zersetzen sich alle drei Verbindungen irreversibel und bilden braune, viskose Öle. Dabei ist die thermische Stabilität von **17** deutlich geringer als die von **18** und **19**. Verbindung **17** zersetzt sich schon bei ca. 86 °C. Bei einer Temperatur von etwa 160 °C beginnt sich **18** zu zersetzen und bei **19** beginnt die Zersetzung ab 185 °C.

Die Ergebnisse der Elementaranalysen (Tabelle 14) liefern für **18** und **19** zufriedenstellende Ergebnisse. Für **17** wird für den Kohlenstoffwert eine deutliche Abweichung von 3.39 % gefunden. Dies könnte mit der Probenpräparation zusammenhängen. Da alle Proben in der Glovebox abgefüllt wurden, mussten Lösungsmittelreste vorher gründlich unter vermindertem Druck entfernt werden. Dabei besteht die Möglichkeit, dass das BCl_3 zum Teil mit entfernt wird, was sich bei der Elementaranalyse durch Abweichungen bemerkbar macht.

Tabelle 14: Ergebnisse der Elementaranalyse von **17**-**19**.

Verbindung		Kohlenstoff %	Wasserstoff %	Stickstoff %
17	Berechnet	43.51	5.11	5.07
	Gefunden	46.90	5.26	5.17
18	Berechnet	42.27	4.97	4.93
	Gefunden	41.59	4.46	4.80
19	Berechnet	39.32	4.62	4.59
	Gefunden	38.75	4.78	4.36

Da die Addukte nicht unzersetzt in die Gasphase zu bringen sind, wurde auf die Messung von Massenspektren verzichtet.

Die Löslichkeit von **17** in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist gegenüber der von **18** und **19** erstaunlich gut. In Dichlormethan lösen sich dagegen alle drei Verbindungen exzellent. Lösungsmittel mit Donoreigenschaften wie Diethylether und THF sind nicht geeignet, da sie zu unerwünschten Nebenreaktionen mit dem Anion unter Bildung von Lewis-Säure-Donoraddukten führen und somit die Produkte irreversibel zersetzen. Bei Kontakt mit Wasser findet eine exotherme Zersetzung der Produkte unter Gasentwicklung statt. Selbiges lässt sich bei Kontakt mit der Luftatmosphäre feststellen, der Verlauf ist allerdings etwas langsamer.

3.4.1.1. Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie

Die NMR-spektroskopische Untersuchung bestätigt die Vermutung, dass **17** in Lösung nicht mehr als ionisches Produkt, sondern in Form der beiden Edukte **V** und BCl_3, welche zudem im Gleichgewicht zum Lewis-Säure-Base-Addukt stehen, vorliegt. Dies erklärt auch die gute Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln. Im ^{1}H-NMR-Spektrum (Abbildung 36) werden insgesamt drei Produktsignale mit einer Intensität von 18:4:4:2 (**a**:**b**:**d+d'**:**c**) detektiert. Die Verschiebungswerte der Signale unterscheiden sich nur marginal von denen des reinen **V** vor Umsetzung. Für die Methylprotonen **a** wird ein Singulett bei 1.132 ppm ($\Delta\nu_{1/2}$ = 1.6 Hz) erhalten. Im reinen Edukt wird dieses Signal bei 1.14 ppm beobachtet. Die *meta*- und *para*-ständigen CH-Gruppen des Phenylringes liefern zwei nahe beieinanderliegende Multipletts bei 7.487 ppm bzw. 7.527 ppm (δ_{Edukt} = 7.48 ppm). Für die *ortho*-ständigen CH-Gruppen werden zwei sich überlagernde Multipletts bei 7.971 ppm und 7.985 ppm gefunden, was auf den Effekt der Säure-Base-Adduktbildung des Arsans und des Bortrichlorids zurückgeführt werden kann. Im reinen Edukt sind diese beiden Signale deutlicher voneinander separiert (δ_{Edukt} = 7.87 ppm (**d'**); 8.08 ppm (**d**)).

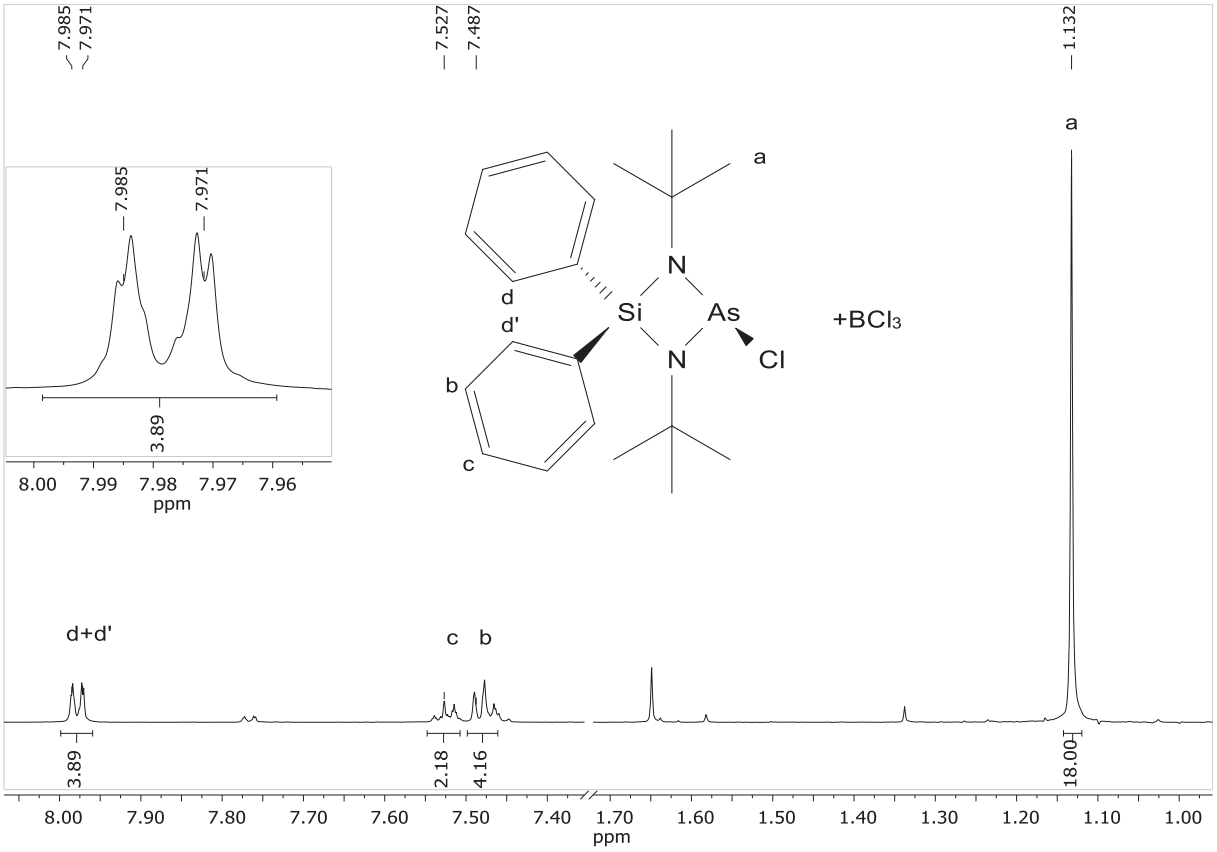


Abbildung 36: ^{1}H-NMR-Spektrum von **17** in CD_2Cl_2 bei 25 °C.

Im $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen von reinem Edukt **V** und **17** in Lösung ebenfalls nur sehr gering. Die Abweichungen belaufen sich für alle Produktsignale auf weniger als 1 ppm, sodass auch hier davon gesprochen werden kann, dass

keine Ionenpaare mehr in Lösung vorliegen und es sich um eine Koordination des Bortrichlorids an das Arsenatom handelt. (Abbildung 37).

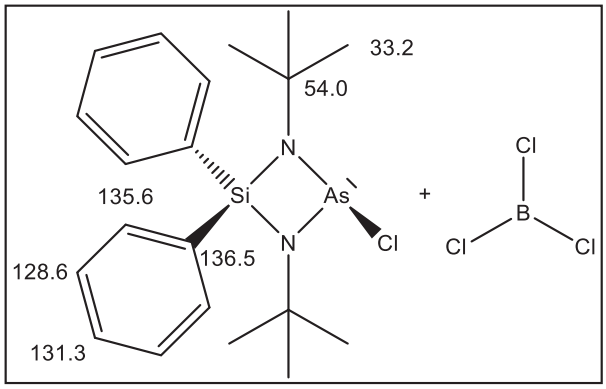


Abbildung 37: Zuordnung der Signale im $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum von **17** in CD_2Cl_2 bei 25 °C. Angaben in ppm.

Unterstützend dazu wird im $^{11}B\{^1H\}$-NMR-Spektrum das Hauptsignal bei 45.6 ppm gefunden. Damit passt diese chemische Verschiebung sehr gut zu der des reinen Bortrichlorids (BCl_3 in $CDCl_3$: δ = 46.6 ppm). Für literaturbekannte Tetrachloridoborate werden in der Literatur Verschiebungswerte zwischen 6.9 ppm und 7.4 ppm diskutiert.[44,168,169] Das Signal bei 5.33 ppm könnte ein Indiz dafür sein, dass in Lösung zusätzlich ein Gleichgewicht zwischen den Edukten und **17** vorliegt, welches sich aber weit auf der Seite der Edukte befindet.

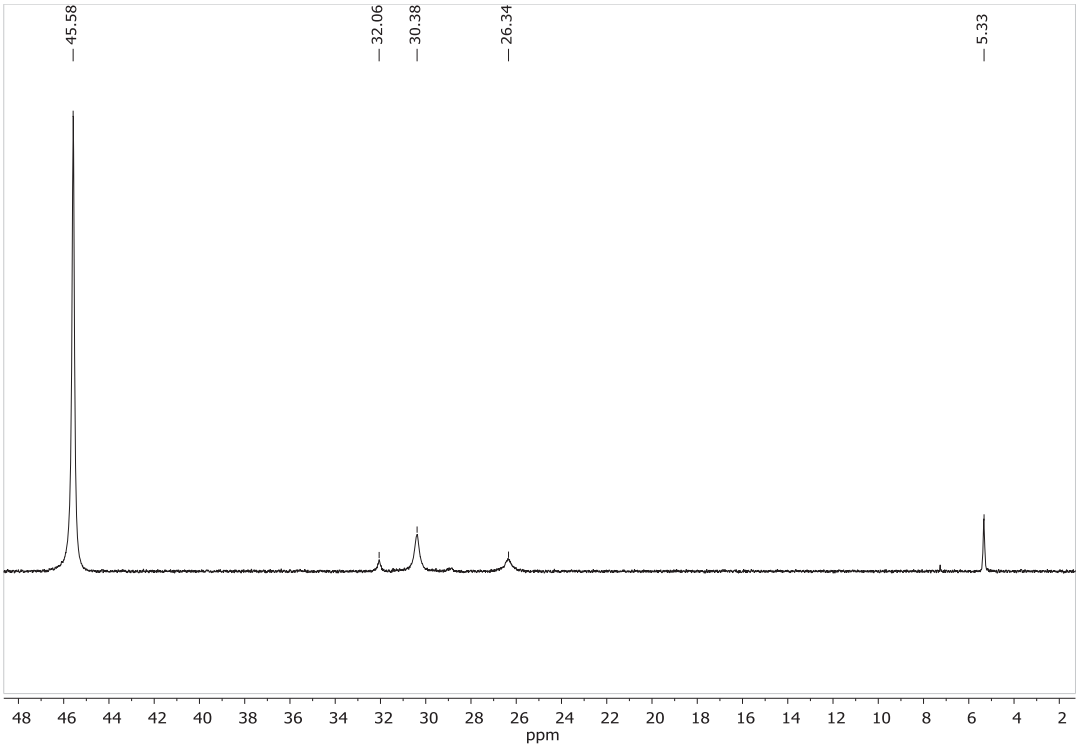


Abbildung 38: $^{11}B\{^1H\}$-NMR-Spektrum von **17** in CD_2Cl_2 bei 25 °C.

Der Vergleich der NMR-spektroskopischen Ergebnisse von **18** und **19** zeigt keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Substanzen. Da sich die beiden Stoffe nur im anionischen Baustein voneinander unterscheiden, jedoch fast identische Resonanzsignale beobachtet

werden, ist eine vollständige Chloridabstraktion mit Ionenpaarbildung in Lösung für beide Substanzen anzunehmen. Im ^{27}Al-NMR-Spektrum der Verbindung **18** wird zudem ein Produktsignal bei 103.6 ppm detektiert. Anhand der Halbwertsbreite des $AlCl_4$-Signals kann das Maß der Wechselwirkung (Ionenpaarbildung) abgelesen werden. Während für das „freie“ $AlCl_4$-Anion eine Halbwertsbreite von $\Delta\nu_{1/2}$ = 3.9 Hz gefunden wird[170], beläuft sich diese in Verbindung **18** auf $\Delta\nu_{1/2}$ = 93 Hz. Es handelt sich demnach um ein relativ stark verzerrtes Tetrachloridoaluminat-Anion, dessen Halbwertsbreite zum Beispiel in guter Übereinstimmung mit dem Thalliumsalz $\{[1,2,4\text{-}Me_3C_6H_3)_2Tl][AlCl_4]\}_2$ ($\Delta\nu_{1/2}$ = 85 Hz)[171] ist. Aufgrund der eben beschriebenen Ähnlichkeit der Verbindungen **18** und **19** werden im Folgenden nur die Ergebnisse von Verbindung **18** abgebildet und diskutiert. Weitere, nicht abgebildeten Spektren werden im Anhang hinterlegt.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von **18** (Abbildung 39) werden insgesamt vier Produktsignale mit dem erwarteten Integralverhältnis von 18:4:4:2 (**a**:**b**:**c**:**d**) beobachtet. Das Kation besitzt in Lösung C_{2v}-Symmetrie, weshalb durch Spiegelung die beiden *tert*-Butylgruppen sowie die beiden Phenylgruppen jeweils ineinander überführt werden können. Für die Methylprotonen **a** wird ein Singulett bei 1.31 ppm ($\Delta\nu_{1/2}$ = 1.2 Hz) erhalten. Dieses ist im Vergleich zu **17** um 0.18 ppm zu höheren Frequenzen verschoben und unterstützt die Vermutung, dass Verbindung **17** nicht als ionische Verbindung in Lösung vorliegt. Für die Protonen der Phenylgruppen werden jeweils Multipletts im Bereich von 7.58 – 7.61 ppm (*meta*, **c**), 7.66 – 7.70 ppm (*para*, **d**) und 7.93 – 7.95 ppm (*ortho*, **b**) detektiert.

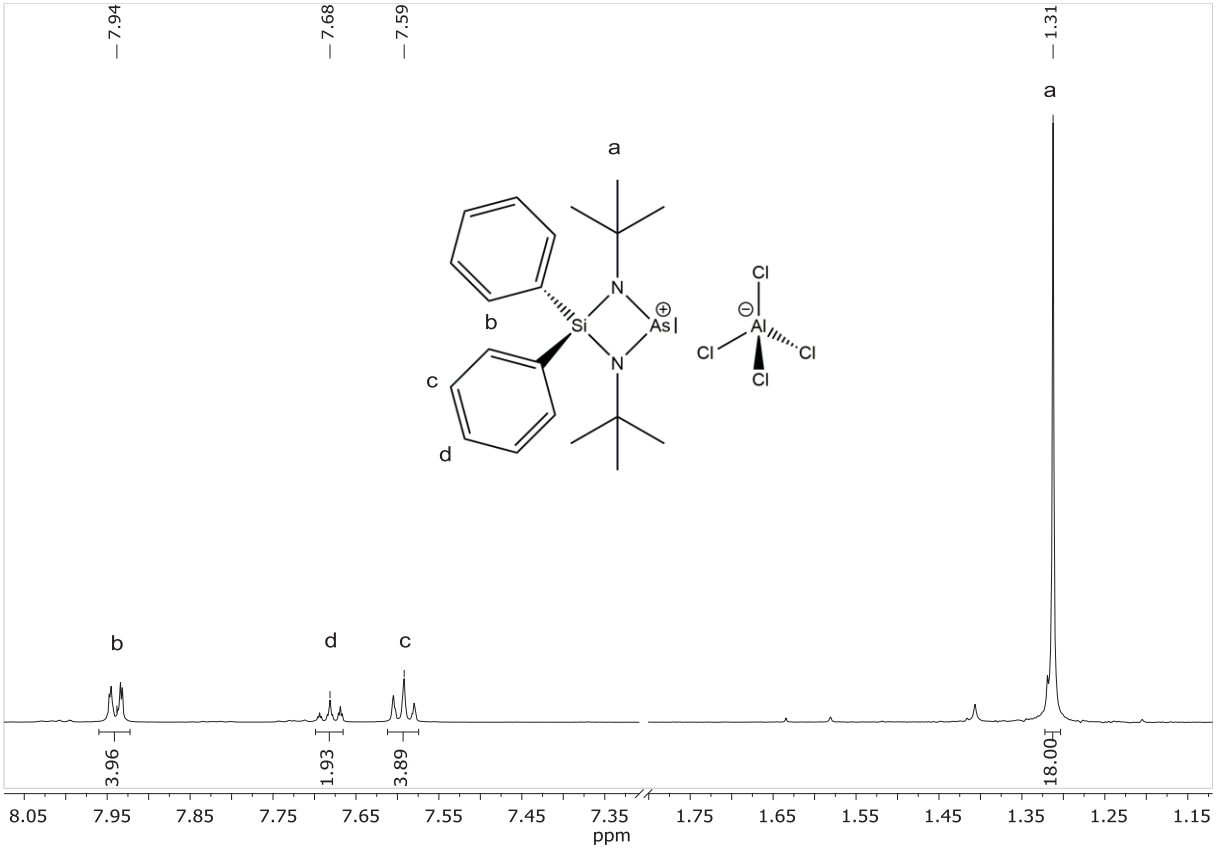


Abbildung 39: ^{1}H-NMR-Spektrum von **18** in CD_2Cl_2 bei 25 °C.

Im $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum werden wie erwartet für **18** sechs Singuletts beobachtet. Die primären Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppe erzeugen ein Signal bei 33.5 ppm, die tertiären Kohlenstoffatome eines bei 58.8 ppm. Die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome erscheinen bei 128.4 ppm (*ipso*-Position), 129.7 ppm (*ortho*-Position), 133.5 ppm (*para*-Position) und 136.3 ppm (*meta*-Position). Im Vergleich zum Edukt **V**[58] werden zum Teil deutliche Abweichungen der Verschiebungswerte gefunden. Die chemische Verschiebung der tertiären Kohlenstoffatome liegt im Edukt bei 53.6 ppm und damit 5.2 ppm weiter hochfeldverschoben als im Produkt. Auch für die Phenylkohlenstoffatome werden Abweichungen gefunden (**V**: *ipso* = 136.2 ppm, *ortho* = 135.5 ppm, *meta* = 128.1 ppm, *para* = 130.9 ppm). Allgemein ist durch das kationische Arsenatom eine Entschirmung zu beobachten, da Elektronendichte zum Arsenatom hin verlagert wird. Die *meta*- und *para*-ständigen Kohlenstoffatome sind dadurch jeweils deutlich Tieffeldverschoben. Ausnahme bilden die *ipso*- und *ortho*-ständigen Kohlenstoffatome, die im Produkt jeweils deutlich Hochfeldverschoben sind. Die NMR-spektroskopischen Ergebnisse deuten insgesamt auf signifikante strukturelle Unterschiede vom Edukt **V** und Verbindung **17** zu den Verbindungen **18** sowie **19** hin.

3.4.1.2. Charakterisierung mittels Schwingungsspektroskopie

Die untersuchten Verbindungen zeigen im IR-Spektrum die zu erwartenden, charakteristischen Banden für den kationischen Baustein. Daher wird hier nur exemplarisch das Spektrum von **17** besprochen. Im Bereich von 3052 cm^{-1} bis 3070 cm^{-1} werden die C─H-Streckschwingungsbanden der Aromaten beobachtet. Die C─H-Valenzschwingungen der aliphatischen Bestandteile erzeugen Absorptionsbanden im Bereich von 2873 cm^{-1} bis 2974 cm^{-1}. Die Banden mit hohem C=C-Streckschwingungscharakter werden bei 1589 cm^{-1} detektiert. Die Banden der CH_3-Deformationsschwingungen sind im Bereich von 1392 cm^{-1} bis 1429 cm^{-1} zu erkennen. Die C─C-Streckschwingungen der *tert*-Butylgruppen liefern Absorptionen bei 1245 cm^{-1}. Für die Si─N-Valenzschwingungen, die C─N-Valenzschwingungen und die Si─C-Streckschwingungen werden Banden bei 1207 cm^{-1}, 1113 cm^{-1} und 1027 cm^{-1} beobachtet. Die Banden der Gerüstschwingungen der Aromaten sind im Bereich von 697 cm^{-1} bis 737 cm^{-1} zu finden.

Im Raman-Spektrum der Verbindungen **17**, **18** und **19** können zusätzlich die Linien für die komplexen Anionen beobachtet werden. Aufgrund der Messbereichsuntergrenze des IR-Spektrometers von 350 cm^{-1} können die Absorptionen des Anions dort nicht detektiert werden. Für das BCl_4-Anion in **17** werden Linien bei 410 cm^{-1}, 288 cm^{-1} und 188 cm^{-1} detektiert.[172] Außerdem wird für die Verbindung eine starke Fluoreszenz beobachtet, die viele weniger intensive Linien überdeckt. Das $AlCl_4$-Anion in **18** erzeugt Linien bei 351 cm^{-1}, 182 cm^{-1} und 122 cm^{-1}.[172] Dem $GaCl_4$-Anion in **19** können die Linien bei 345 cm^{-1}, 155 cm^{-1} und 116 cm^{-1} zugeordnet werden.[172]

3.4.1.3. Festkörperstrukturen der Verbindungen **17**, **18** und **19**

Die Festkörperstrukturen der Arseniumsalze **17** bis **19** werden über Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen ermittelt. Ausgewählte Kristalldaten der drei Verbindungen sind in Tabelle 15 zusammengefasst, Einzelheiten zur Datensammlung, Strukturlösung und Strukturverfeinerung sind in den Kapiteln 4.4.17 bis 4.4.19 hinterlegt. Eine Übersicht über die zentralen Bausteine in den Festkörpern soll Abbildung 40 geben.

Tabelle 15: Ausgewählte Kristalldaten von Kristallstrukturbestimmungen der Verbindungen **17** bis **19**.

Verbindung	**RG**	***a* [Å]**	***b* [Å]**	***c* [Å]**	
$Ph_2Si(N^tBu)_2AsBCl_4$ **17**	$P2_1/n$	9.4359 (7)	26.4642 (14)	11.1312 (9)	
$Ph_2Si(N^tBu)_2AsAlCl_4$ **18**	$P2_1/c$	11.4987 (4)	25.3503 (7)	18.7500 (5)	
$Ph_2Si(N^tBu)_2AsGaCl_4$ **19**	$P2_1/c$	11.5246 (4)	25.4408 (9)	18.7757 (4)	
Verbindung	***α* [°]**	***β* [°]**	***γ* [°]**	***V* [Å]**	***Z***
$Ph_2Si(N^tBu)_2AsBCl_4$ **17**	90	110.751 (6)	90	2599.3 (3)	4
$Ph_2Si(N^tBu)_2AsAlCl_4$ **18**	90	90.137 (2)	90	5465.5 (3)	8
$Ph_2Si(N^tBu)_2AsGaCl_4$ **19**	90	89.956 (3)	90	5504.9 (3)	8

17 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die gewählte asymmetrische Einheit im Festkörper besteht aus einem Diazaarsasiletidinium-Kation und einem Tetrachloridoborat-Anion. Die asymmetrischen Einheiten der beiden isotyp - im Raumgruppentyp $P2_1/c$ - kristallisierenden Verbindungen **18** und **19** beinhalten jeweils zwei kristallographisch unabhängige Kationen und entsprechend zwei der jeweiligen koordinierenden Anionen. Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Festkörperstrukturen lassen sich Tabelle 16 (**17**) und Tabelle 17 (**18**, **19**) entnehmen. Das zentrale Strukturelement der kationischen Bestandteile ist der annähernd planare SiN_2As-Vierring mit Diederwinkeln ∢Si1—N1···N2—As von 177.8 (2)° (**17**), 178.9 (2)° (Ø, **18**) und 179.0 (6)° (Ø, **19**). Die Stickstoffatome sind, mit durchschnittlichen Bindungswinkelsummen von 359.1° für die drei Verbindungen, jeweils trigonal planar umgeben. Die gemittelten As—N-Bindungslängen liegen mit 1.787 Å (**17**), 1.783 Å (**18**) und 1.787 Å (**19**) deutlich unter der Summe der Kovalenzradien ($r_{kov}(As)+r_{kov}(N)$ = 1.90 Å[105]). Im Vergleich dazu liegt die As—N-Bindungslänge im Edukt **V** bei 1.824 Å.[58] Die geringere Bindungslänge kann auf die positive Ladung am Arsenatom zurückgeführt werden. Zum einen wird die positive Ladung des Atomkerns schlechter abgeschirmt, was zu einer Kontraktion der Orbitale führt. Außerdem steigt der elektrostatische Bindungsanteil (EN As^+ > EN As^0), was zu einer heteropolaren Bindungsverkürzung führt. Zum anderen ist eine Mesomeriestabilisierung über die Stickstoffatome möglich (vgl. Abbildung 6, Kapitel 3.1.3), die zu einem partiellen Doppelbindungscharakter der As—N-Bindungen und damit zu kürzeren Bindungslängen führt. Eine (p-d)π-Wechselwirkung[173], wie sie früher angenommen wurde ist aufgrund der zu großen energetischen Unterschiede der Orbitale auszuschließen. Offensichtlich führt die Wechselwirkung jedoch zu einer Schwächung der Si—N-Bindungslängen, welche im Durchschnitt um 2.3 pm länger sind als im Edukt[58]. Im Vergleich zu den entsprechenden phosphorhaltigen Derivaten fällt die Bindungsverlängerung jedoch geringer aus,[44] was für einen schwächer ausgeprägten Doppelbindungscharakter in **17**-**19** spricht.

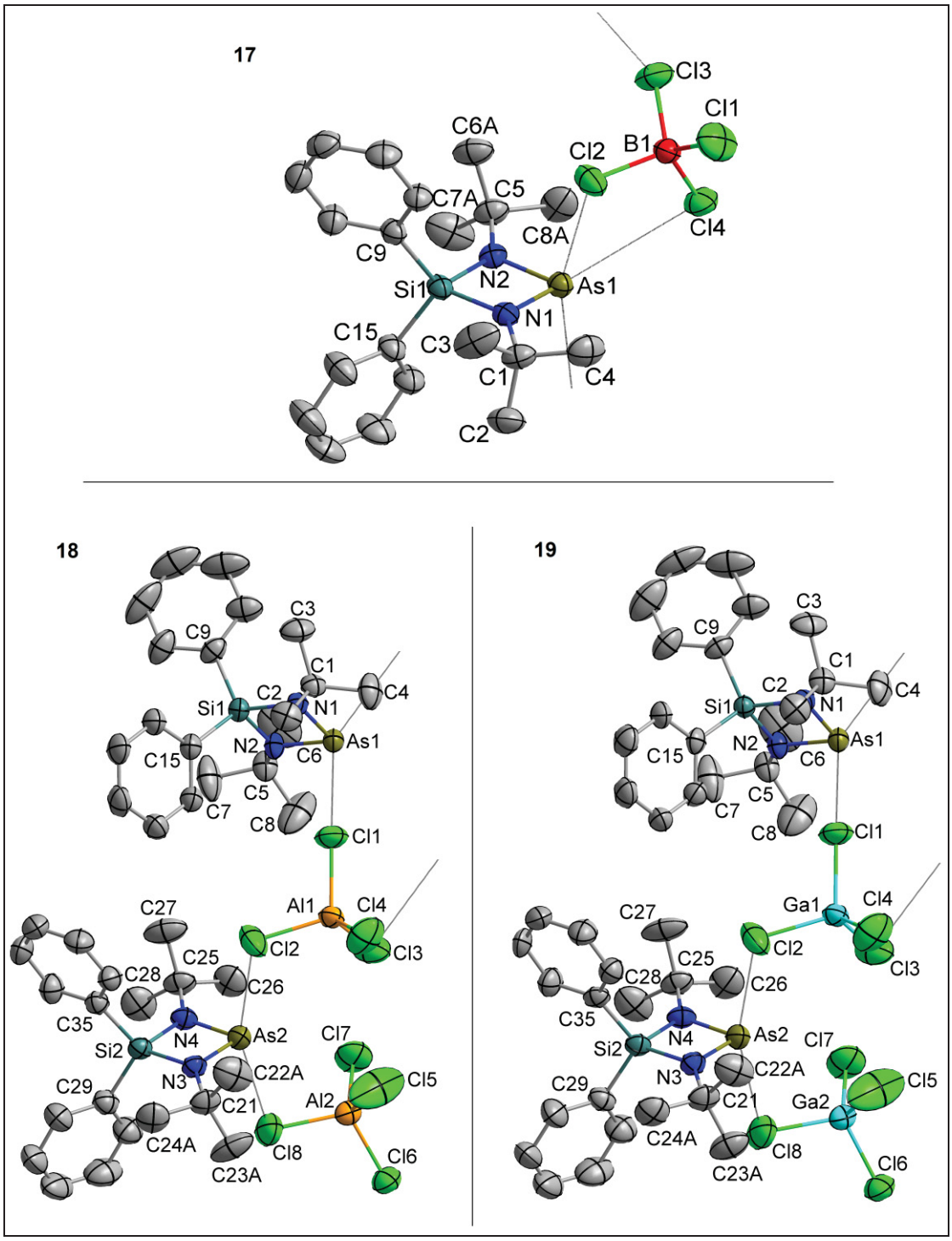


Abbildung 40: Gewählte asymmetrische Einheiten der Kristallstrukturen der Verbindungen **17**-**19**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit tragen die aromatischen Kohlenstoffatome C10-14, C16-20, C30-34 und C35-40 keine Atombezeichnung. Fehlordnungen und Wasserstoffatome bleiben ebenfalls aus Gründen der Übersichtlichkeit unberücksichtigt. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %.

Die Wechselwirkungen von Kation und Anion im Festkörper von **17** unterscheiden sich von denen in Verbindung **18** und **19**. Demzufolge sind auch bei der Assoziation im Festkörper Unterschiede erkennbar. Daher soll zunächst auf die Festkörperstruktur von **17** näher eingegangen werden. Das BCl_4-Anion bildet insgesamt drei Kontakte über Chloratome zu zwei Arsenatomen aus und fungiert somit als Brücke zwischen den Kationen. Dadurch werden

entlang der kristallographischen *c*-Achse unendliche Ketten aus Anionen und Kationen ausgebildet, in denen die Kationen alternierend angeordnet sind (s. Abbildung 41). Die Wechselwirkung des Arsenatoms mit den Chloratomen Cl2 (As1···Cl2 = 3.0652 (13) Å) und Cl3 (As1···Cl3 = 3.1960 (15) Å) ist dabei deutlich ausgeprägter als mit Cl4 (As1···Cl2 = 3.5834 (12) Å). Nichtsdestotrotz liegen alle diese Abstände unterhalb der Summe der van-der-Waals Radien (r_{vdW}(As)+r_{vdW}(Cl) = 3.70 Å[107]). Bemerkbar macht sich die As—Cl-Wechselwirkung ebenfalls in der B—Cl-Bindungslänge. So werden für die Chloratome, die in räumlicher Nähe zum Arsenatom stehen, längere B—Cl-Bindungen gefunden (B1—Cl2 = 1.865 (4) Å, B1—Cl3 = 1.857 (4) Å), als für die weiter entfernten Chloratome (B1—Cl1 = 1.823 (4) Å, B1—Cl4 = 1.826 (4) Å), die folglich stärker an das Boratom gebunden sind.

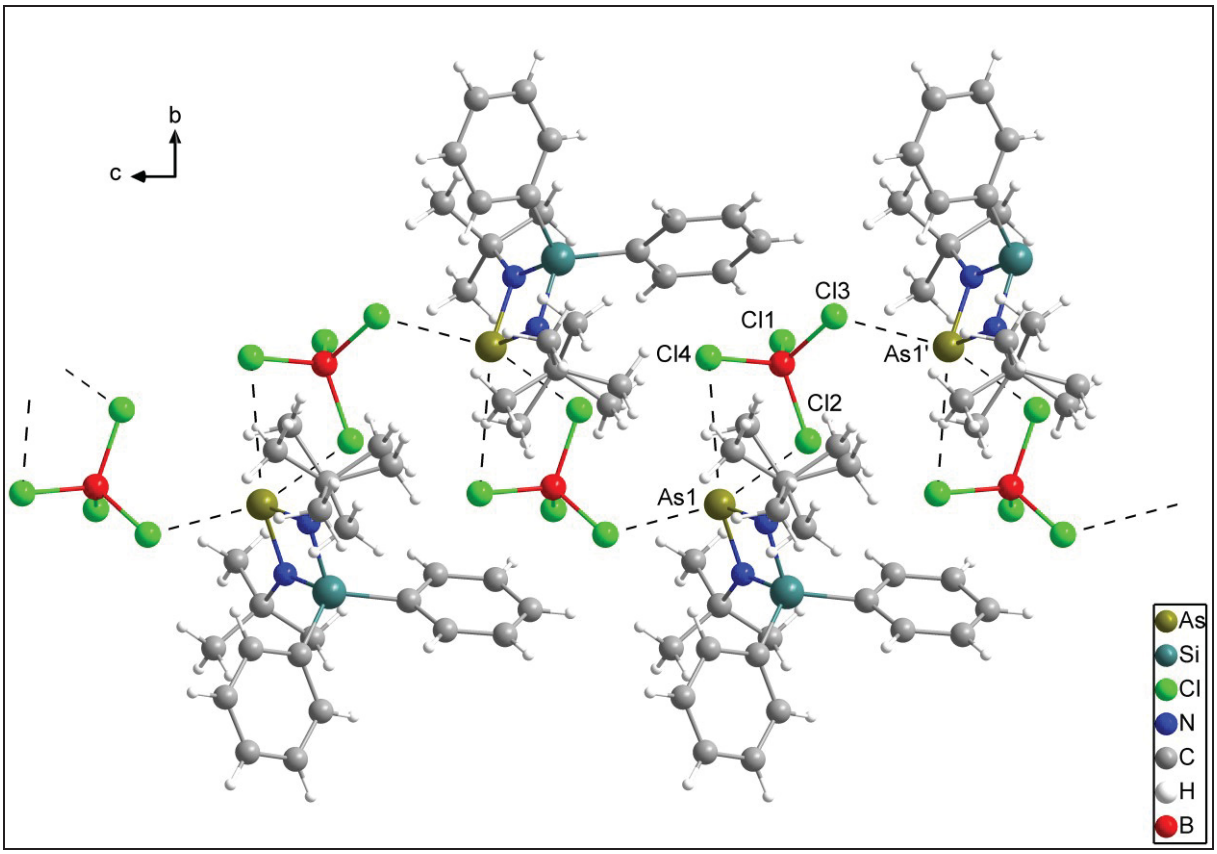


Abbildung 41: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **17** zur Veranschaulichung der Verkettung der Kationen und Anionen in kristallographischer *c*-Richtung (Blickrichtung [$\bar{1}$00]).

Tabelle 16: Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°] im Festkörper von **17**

As1—N1	1.785 (2)	As1···Si1	2.6371 (9)	Si1—N1—C1	136.5 (2)
As1—N2	1.789 (2)	N1···N2	2.377 (4)	As1—N1—Si1	95.8 (1)
Si1—N1	1.770 (3)	As1···Cl2	3.0652 (13)	As1—N2—C5	126.4 (2)
Si1—N2	1.758 (2)	As1···Cl3‘	3.1960 (15)	Si1—N2—C5	136.7 (2)
Si1—C9	1.849 (3)	As1···Cl4	3.5834 (12)	As1—N2—Si1	96.1 (1)

Si1—C15	1.851 (3)	N1—As1—N2	83.4 (1)	Cl1—B1—Cl2	109.5 (2)
N1—C1	1.491 (4)	N1—Si1—N2	84.8 (1)	Cl1—B1—Cl3	108.6 (2)
N2—C5	1.487 (4)	N1—Si1—C9	115.9 (3)	Cl1—B1—Cl4	111.3 (2)
B1—Cl1	1.823 (4)	N2—Si1—C15	115.0 (3)	Cl2—B1—Cl3	108.0 (2)
B1—Cl2	1.865 (4)	C9—Si1—C15	111.8 (1)	Cl2—B1—Cl4	109.6 (2)
B1—Cl3	1.857 (4)	As1—N1—C1	126.7 (2)	Cl3—B1—Cl4	109.8 (2)
B1—Cl4	1.826 (4)				

Im Festkörper von **18** und **19** werden der Raumgruppensymmetrie folgend zentrosymmetrische Dimere ausgebildet (Abbildung 42). Vier der Aluminium- bzw. Galliumatom-gebundenen Chloratome wirken dabei verbrückend (Cl1; Cl2; Cl3; Cl8). Die verbleibenden vier terminalen Chloratome (Cl4; Cl5; Cl6; Cl7) sind, wie auch in **17**, stärker an das Metallatom gebunden (s. Tabelle 17). Auch hier liegen die As···Cl-Abstände deutlich unter der Summe der van-der-Waals Radien, sodass, unter Berücksichtigung des einsamen Elektronenpaars, eine verzerrt ψ-trigonal-bipyramidale Koordination der Arsenatome vorliegt, in welcher die Chlorsubstituenten die axiale Stellung einnehmen. Zwischen den Dimeren werden lediglich van-der-Waals Wechselwirkungen beobachtet.

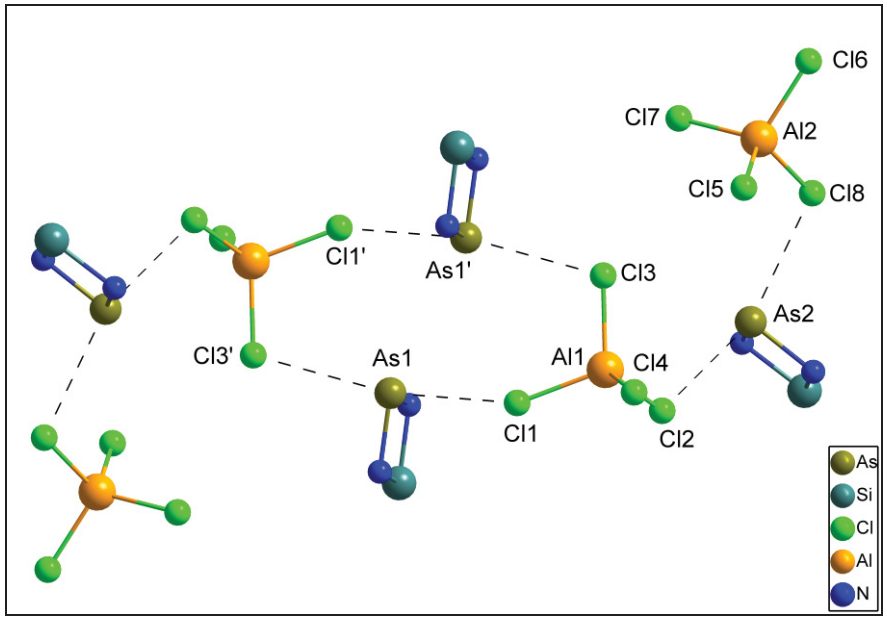


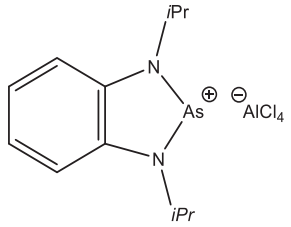
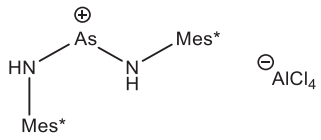
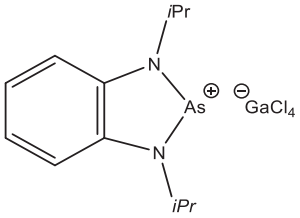
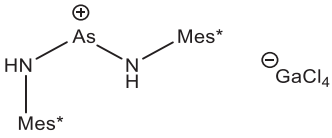
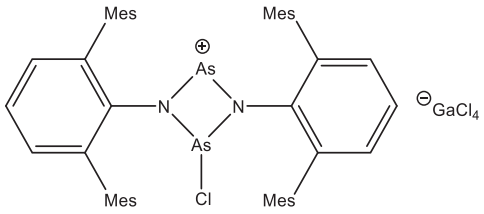
Abbildung 42: Dimere Bausteine im Festkörper von **18**. Die Arsenatome sind ψ-trigonal-bipyramidal umgeben.

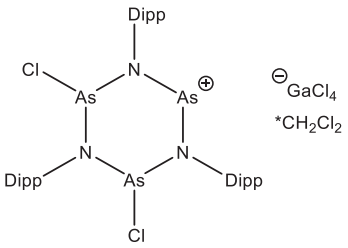
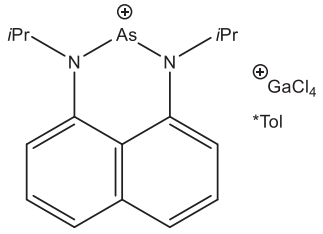
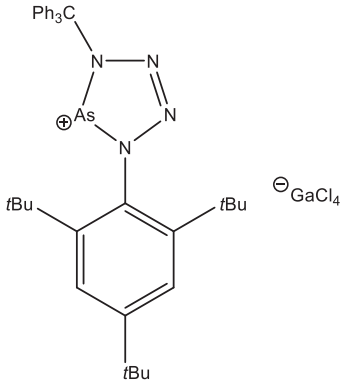
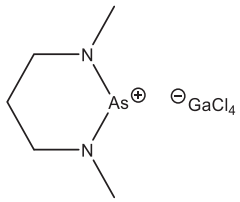
Tabelle 17: Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°] im Festkörper von **18** und **19**.

	18 (M = Al)	**19 (M = Ga)**		**18 (M = Al)**	**19 (M = Ga)**
As1—N1	1.783 (3)	1.794 (6)	N1—As1—N2	83.9 (1)	84.1 (3)
As1—N2	1.782 (2)	1.787 (6)	N3—As2—N4	83.5 (1)	83.1 (3)
As2—N3	1.789 (3)	1.792 (6)	N1—Si1—N2	84.5 (1)	85.1 (3)
As2—N4	1.776 (3)	1.776 (6)	N3—Si2—N4	84.6 (1)	84.5 (3)
Si1—N1	1.772 (3)	1.778 (6)	N1—Si1—C9	115.3 (2)	115.4 (3)
Si1—N2	1.772 (3)	1.770 (6)	N2—Si1—C15	113.9 (1)	114.1 (3)
Si2—N3	1.761 (3)	1.757 (6)	C9—Si1—C15	113.1 (2)	112.6 (4)
Si2—N4	1.766 (3)	1.762 (7)	N3—Si2—C29	113.8 (2)	113.6 (3)
Si1—C9	1.845 (3)	1.858 (8)	N4—Si2—C35	112.7 (2)	112.5 (3)
Si1—C15	1.848 (3)	1.843 (8)	C29—Si2—C35	112.9 (2)	113.1 (4)
Si2—C29	1.854 (4)	1.850 (8)	As1—N1—C1	127.7 (2)	127.9 (5)
Si2—C35	1.853 (4)	1.857 (8)	Si1—N1—C1	135.4 (2)	135.9 (5)
N1—C1	1.487 (4)	1.484 (9)	As1—N1—Si1	95.8 (1)	95.1 (3)
N2—C5	1.488 (4)	1.490 (9)	As1—N2—C5	128.4 (2)	128.1 (5)
N3—C21	1.489 (4)	1.498 (10)	Si1—N2—C5	134.9 (2)	135.2 (5)
N4—C25	1.486 (4)	1.502 (10)	As1—N2—Si1	95.8 (1)	95.7 (3)
M1—Cl1	2.1292 (14)	2.172 (2)	As2—N3—C21	127.1 (2)	127.7 (5)
M1—Cl2	2.1489 (16)	2.188 (3)	Si2—N3—C21	136.0 (2)	135.5 (5)
M1—Cl3	2.1290 (16)	2.167 (3)	As2—N3—Si2	95.8 (1)	96.0 (3)
M1—Cl4	2.1018 (18)	2.1473(3)	As2—N4—C25	128.9 (3)	128.0 (6)
M2—Cl5	2.0884 (17)	2.126 (3)	Si2—N4—C25	134.4 (3)	135.2 (6)
M2—Cl6	2.1195 (15)	2.157 (2)	As2—N4—Si2	96.1 (1)	96.4 (3)
M2—Cl7	2.1085 (17)	2.150 (3)	Cl1—M1—Cl2	107.08 (7)	107.0 (1)
M2—Cl8	2.1492 (17)	2.188 (3)	Cl1—M1—Cl3	108.05 (7)	107.8 (1)
As1···Si1	2.6364 (11)	2.636 (2)	Cl1—M1—Cl4	109.37 (8)	109.3 (1)
As2···Si2	2.6346 (11)	2.637 (2)	Cl2—M1—Cl3	110.71 (7)	110.7 (1)
N1···N2	2.382 (4)	2.399 (8)	Cl2—M1—Cl4	110.13 (8)	110.3 (1)
N3···N4	2.373 (4)	2.367 (9)	Cl3—M1—Cl4	111.38 (8)	111.6 (1)
As1···Cl1	3.1751 (13)	3.158 (3)	Cl5—M2—Cl6	108.92 (8)	108.7 (1)
As1···Cl3‘	3.1877 (14)	3.173 (3)	Cl5—M2—Cl7	112.1 (1)	112.2 (2)
As2···Cl2	3.0552 (13)	3.048 (3)	Cl5—M2—Cl8	107.6 (1)	107.9 (2)
As2···Cl8	3.2617 (16)	3.232 (3)	Cl6—M2—Cl7	111.96 (7)	112.2 (1)
			Cl6—M2—Cl8	108.78 (7)	108.7 (1)
			Cl7—M2—Cl8	107.35 (7)	107.1 (1)

Bei einer Suche in der Cambridge Structural Database (Version 5.41, November 2019 update[127]) nach Bis(amino)arsenium-Salzen werden insgesamt 22 Kristallstrukturen gefunden. Keine davon weist ein Tetrachloridoborat-Anion auf, zwei beinhalten ein Tetrachloridoaluminat-Anion und in sieben der gefundenen Strukturen ist das komplexe Anion ein Tetrachloridogallat-Anion (Tabelle 18). Für die As—N-Bindungslängen wird eine gute Übereinstimmung mit den Werten der Strukturen **17**-**19** gefunden. Die Bindungslängen der Vergleichsverbindungen liegen zwischen 1.75 Å und 1.81 Å. Lediglich die Struktur RIHQUU[163] weist mit einer As—N-Bindungslänge von 1.68 Å deutlich kürzere Bindungen auf. Die kürzesten As···Cl-Kontakte sind, mit Ausnahme von LARYOT[174] (As···Cl = 2.7083 (7) Å), mindestens 0.29 Å länger, als die der Verbindungen **17**-**19**, was auf eine schwächere Anion-Kation-Wechselwirkung hindeutet. Leider ist eine Vergleichbarkeit der N—As—N-Bindungswinkel nicht gegeben, da sowohl Ringgröße, Doppelbindungsanteile und weitere Heteroatome in den Cyclen ein breites Spektrum an Winkeln liefern.

Tabelle 18: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] ausgewählter Vergleichsstrukturen. Der Abstand As1···Cl1 ist jeweils der kürzeste gefundene Abstand.

Verbindung	Bindungslängen [Å] / Winkel [°]		Literatur
	As1—N1	1.799 (2)	[161]
	As1—N2	1.805 (2)	
	As1···Cl1	3.5754 (6)	
	N1—As1—N2	86.85 (8)	
	As1—N1	1.757 (3)[a]	[175]
	As···Cl	4.726 (1)[a]	
	N—As—N	99.5 (2)[a]	
	As1—N1	1.802 (2)	[161]
	As1—N2	1.797 (2)	
	As1···Cl1	3.5677 (8)	
	N—As—N	86.8 (1)	
	As1—N1	1.750 (2)[a]	[175]
	As···Cl	4.7255 (8)[a]	
	N—As—N	99.6 (1)[a]	
	As1—N1	1.799 (2)[b]	[176]
	As1—N2	1.828 (2)[b]	
	N—As—N	81.77 (8)[b]	

	As1—N1	1.793 (2)	[174]
	As1—N2	1.786 (2)	
	As1···Cl1	2.7083 (7)	
	N—As—N	103.80 (8)	
	As1—N1	1.762 (7)	[177]
	As1—N2	1.757 (7)	
	As1···Cl1	3.494 (3)	
	N—As—N	101.4 (3)	
	As1—N1	1.803 (3)	[178]
	As1—N2	1.814 (3)	
	As1···Cl1	3.357 (1)	
	N—As—N	81.2 (1)	
	As1—N1	1.68 (3)	[163]
	As1—N2	1.67 (2)	
	As1···C1	3.362 (9)	
	N—As—N	102.2 (9)	

[a] Das Anion koordiniert über die Aminprotonen, nicht über das Arsenatom. [b] Das Kation ist sterisch abgeschirmt, daher ist keine Kation-Anion-Wechselwirkung über das Arsenatom möglich.

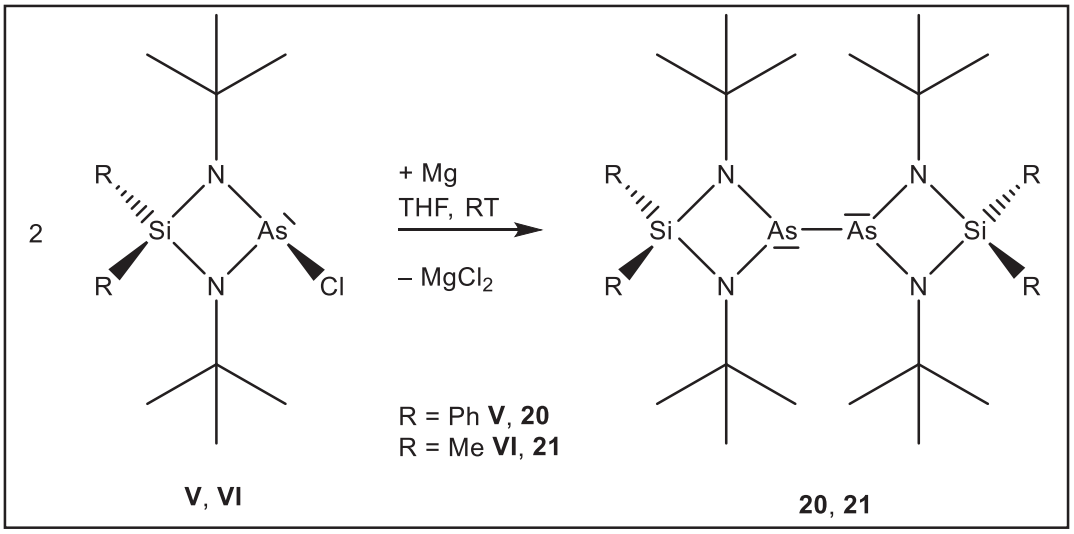
3.5. Herstellung neuartiger Tetrakis(amino)diarsane

Wie bereits in Kapitel 3.4 beschrieben wurde den niedervalenten Arsenverbindungen in den vergangenen zwei Jahrzehnten deutlich weniger Aufmerksamkeit gewidmet, als den entsprechenden Kohlenstoff- und Phosphorverbindungen.[179,180] Die offensichtlichsten Gründe hierfür sind die vergleichsweise geringere thermische Stabilität, die Toxizität und das Fehlen von Isotopen mit einem NMR-aktiven Kern.[181] Nicht verwunderlich ist es also, dass in der Cambridge Structural Database (Version 5.41, November 2019 update[127]) seit Beginn des 21. Jahrhunderts gerade einmal eine Hand voll Strukturen neuer „freier" dreibindiger Diarsane (As—As-Bindung nicht Teil eines Heterocyclus) aufgeführt sind. Dabei ist ein Gleichgewicht zwischen dem Diarsan und dem radikalischen Monomer in Abhängigkeit von der Labilität der As—As-Bindung denkbar, was interessante Auswirkungen auf die Reaktivität der Substanzen hätte. Untersuchungen dazu wurden bisher vorrangig an den phosphorhaltigen Vertretern durchgeführt (s. auch Kapitel 1.5). Für Tetrakis(amino)diphosphane mit einem SiN_2P-Gerüst wurde das Gleichgewicht von Monomer zu Dimer vor kurzem über ESR-Spektroskopie nachgewiesen.[53] Das erste bekannte Tetrakis(amino)diarsan 1,3,1‘,3‘-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4‘,4‘-tetramethyl-[2,2‘]-di-1,3,2λ3,4-diaza-arsasiletidinyl (**21**) wurde erstmals von Hoffmann im Rahmen seiner Diplomarbeit synthetisiert.[50] Eine erste strukturchemische Untersuchung der Verbindung führte er anschließend im Rahmen seiner Doktorarbeit durch.[51] Da die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse jedoch nicht eindeutig waren (wahrscheinlich ein Mischkristall mit dem entsprechenden Diarsoxan), soll eine neue Messung zur Überprüfung seiner Ergebnisse durchgeführt werden. Außerdem werden Versuche zur Herstellung des strukturell verwandten 1,3,1‘,3‘-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4‘,4‘-tetraphenyl-[2,2‘]-di-1,3,2λ^3,4-diazaarsasiletidinyls, was sich lediglich durch die Phenylringe am Siliciumatom unterscheidet, durchgeführt.

3.5.1. Synthese und Charakterisierung der Tetrakis(amino)diarsane **20** und **21**

1,3,1‘,3‘-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4‘,4‘-tetraphenyl-[2,2‘]-di-1,3,2λ^3,4-diazaarsasiletidinyl–Toluol (1/1) (**20**) und 1,3,1‘,3‘-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4‘,4‘-tetramethyl-[2,2‘]-di-1,3,2λ^3,4-diazaarsasiletidinyl (**21**) lassen sich durch Reduktion der entsprechenden Diazaarsasiletidine **V** bzw. **VI** mit aktivierten Magnesiumspänen (vgl. Kapitel 4.3.3) in THF herstellen (Schema 15). Nach einer Reaktionszeit von zwei Tagen ist kein Magnesium mehr in den Reaktionsansätzen zu erkennen und die Farbe der Lösungen ist von einem anfangs blassen Gelb ins intensiv Rote umgeschlagen. Das Lösungsmittel wird anschließend *in vacuo* entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan aufgeschlämmt. Die Rohprodukte werden nach der Filtration und dem Trocknen als orange-rotes Pulver (**20**) oder rotes, hochviskoses Öl erhalten, welches innerhalb mehrerer Wochen erstarrt (**21**). Dem erstarrten Öl können Kristalle entnommen werden, die

für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind. Durch Umkristallisation des Rohproduktes von **20** aus Toluol kann die Substanz isoliert und anschließend charakterisiert werden.



Schema 15: Synthese von **20** und **21** durch Reduktion von **V** bzw. **VI** mit Magnesium.

Die Charakterisierung von **21** erfolgte bereits umfassend durch Hoffmann,[50,51] sodass im Folgenden lediglich die Analysenergebnisse von Verbindung **20** besprochen werden sollen. Da bei der Kristallstrukturanalyse von **21** jedoch Unterschiede zu den Daten von Hoffmann[51] gefunden wurden, wird darauf im späteren Verlauf (Kapitel 3.5.1.2) noch einmal näher eingegangen.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von **20** (Abbildung 43) wird für die Protonen der *tert*-Butylreste (**b**) ein verbreitertes Singulett ($\Delta\nu_{1/2}$ = 2.2 Hz) bei 1.12 ppm detektiert. Wegen der Rotation um die As—As-Achse ist in Lösung C_{2h}-Symmetrie anzunehmen, das heißt, dass alle *tert*-Butylgruppen äquivalent sind. Anscheinend ist die Rotation um die As─As-Achse in gewissem Maße gegenüber der NMR-Zeitskala verlangsamt, sodass eine Signalverbreiterung beobachtet wird. Die beiden Phenylgruppen sind auch hier, wegen der unterschiedlichen Orientierung zum einsamen Elektronenpaar am Arsenatom, chemisch und magnetisch nicht äquivalent. Daher werden für die *ortho*-ständigen Protonen zwei unterscheidbare Multipletts bei 7.79 ppm (**b**) und 7.91 ppm (**b‘**) beobachtet. Für die *meta*- (**c**,**c‘**) und *para*-ständigen Protonen (**d**,**d‘**) wird ein gemeinsames Multiplett im Bereich von 7.34 bis 7.41 ppm gefunden. Für das co-kristallisierte Toluol wird ein Singulett bei 2.30 ppm für die Protonen der Alkylgruppe und zwei Multipletts bei 7.11 und 7.19 für die Phenylprotonen gefunden. Das experimentell erhaltene Integralverhältnis stimmt gut mit dem theoretischen von 36:12:4:4 (**a+a‘**:**c+c‘+d+d‘**:**b**:**b‘**) überein.

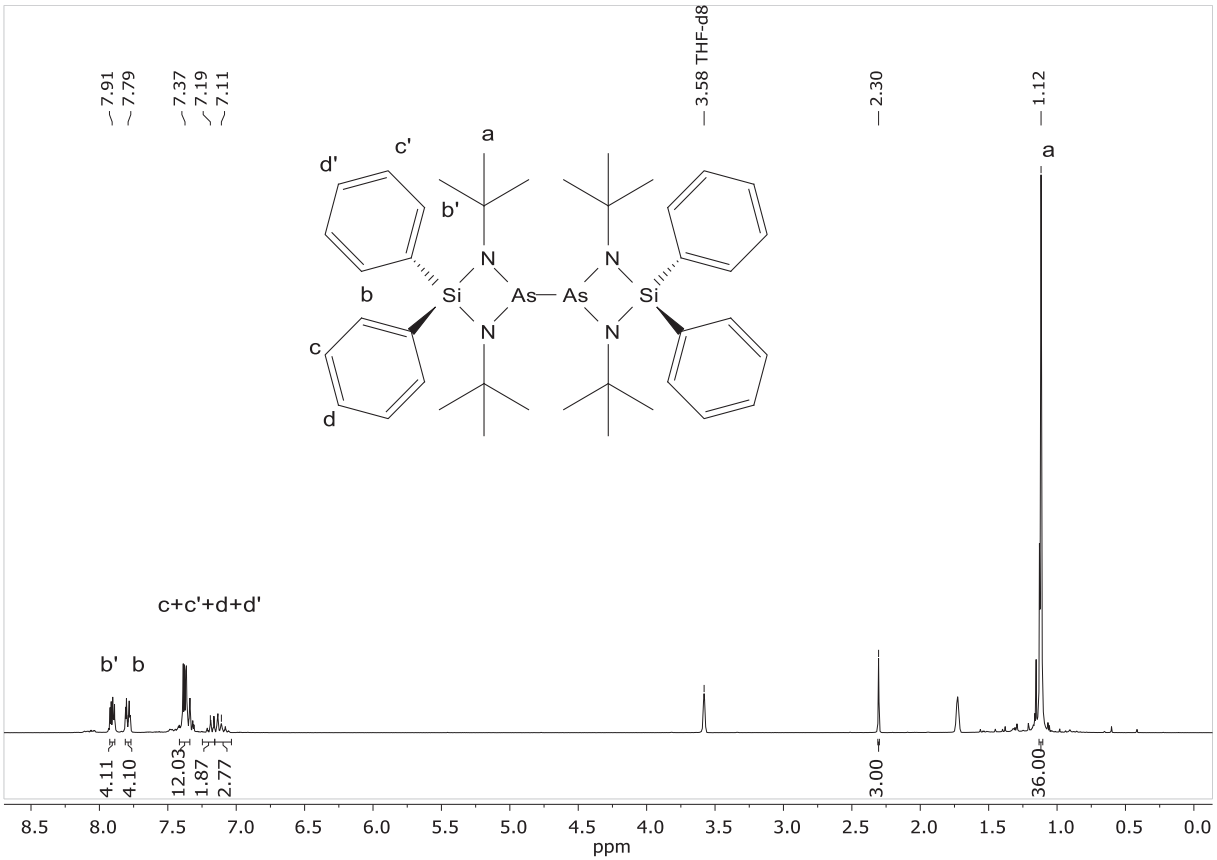


Abbildung 43: ^{1}H-NMR-Spektrum von **20** in THF-d_8 bei 25 °C.

Im ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum (Abbildung 44) werden für die Phenylkohlenstoffatome jeweils zwei separierte Signale gefunden. Die chemische und magnetische Unterschiedlichkeit der Phenylgruppen wird dadurch noch einmal stärker unterstrichen. Die *ipso*-Kohlenstoffatome **f** und **f'** erzeugen Singuletts bei 139.4 ppm und 140.1 ppm. Für die *ortho*-Kohlenstoffatome werden zwei stark separierte Singuletts bei 136.5 ppm (**e**) und 137.4 ppm (**e'**) detektiert. Dies unterstützt auch die Zuordnung im ^{1}H-NMR-Spektrum, wo den beiden *ortho*-ständigen Wasserstoffatomen ebenfalls die deutlich chemisch und magnetisch unterschiedlichen Multipletts zugeordnet werden. Den *meta*- und *para*-Kohlenstoffatomen werden die Signale bei 128.3 ppm (**c**) und 128.5 ppm (**c'**) sowie 130.4 ppm (**d**) und 130.9 ppm (**d'**) zugeordnet. Die Signale der *tert*-Butylgruppe treten als Singuletts bei 34.8 ppm (**a**) und 52.6 ppm (**b**) auf.

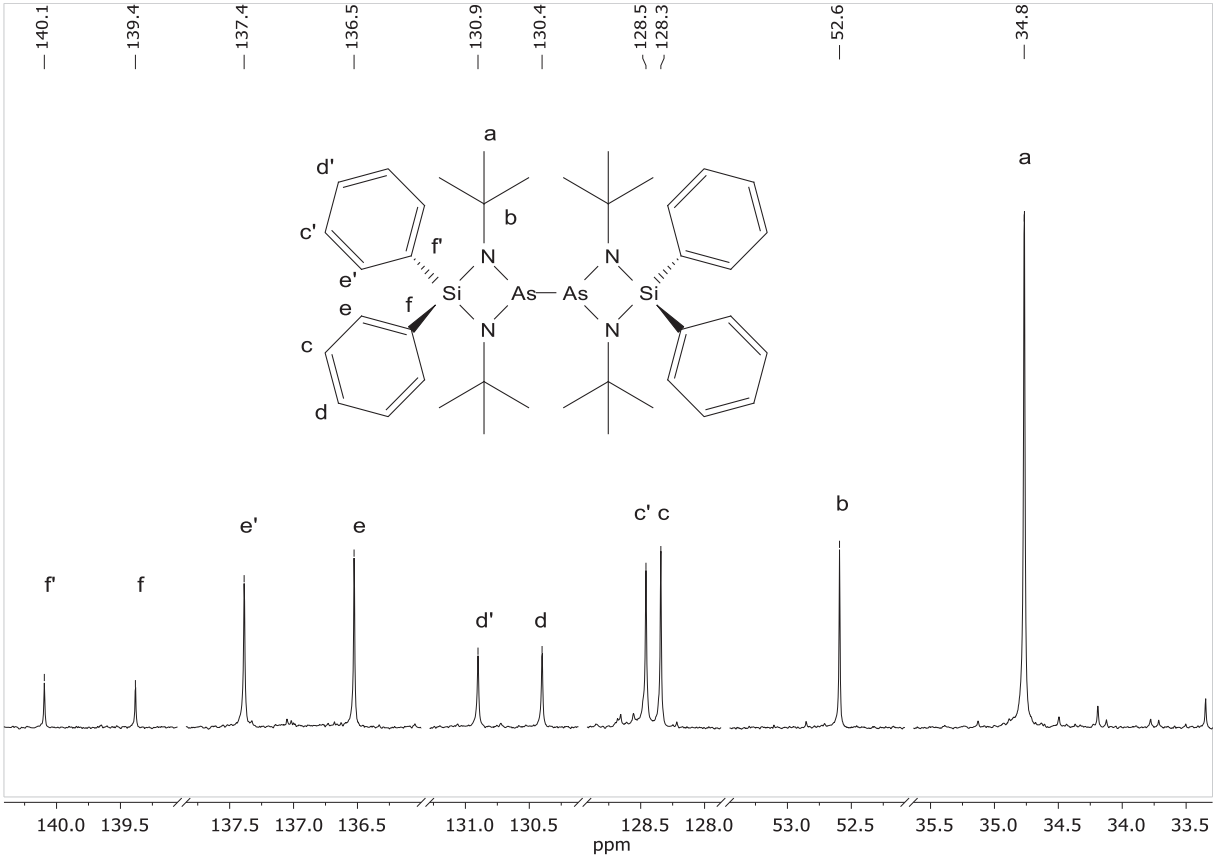


Abbildung 44: $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum von **20** in THF-d_8 bei 25 °C. Signale des Toluols sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Im IR-Spektrum der Verbindung **20** werden die Absorptionsbanden der C─H-Valenzschwingungen für die aromatischen Bestandteile im Bereich von 3024 cm^{-1} bis 3066 cm^{-1} detektiert. Die C─H-Valenzschwingungen der aliphatischen Bestandteile liefern Absorptionsbanden im Bereich von 2864 cm^{-1} bis 2956 cm^{-1}. Zwischen 1828 cm^{-1} und 1964 cm^{-1} werden mehrere Banden von Ober- und Kombinationsschwingungen der Aromaten beobachtet und im Bereich von 1567 cm^{-1} bis 1603 cm^{-1} sind die Banden mit hohem C=C-Streckschwingungscharakter zu finden.[23] Die charakteristische Doppelbande der Absorption der *tert*-Butylgruppen wird bei 1359 cm^{-1} und 1388 cm^{-1} gefunden, die C─C-Streckschwingungen dieser Gruppe liefern eine Absorptionsbande bei 1239 cm^{-1}. Die Absorptionsbanden der Si─N-, C─N- und Si─C-Valenzschwingungen sind bei 1204 cm^{-1}, 1107 cm^{-1} und 1046 cm^{-1} zu sehen. Die Banden bei 698 cm^{-1} und 732 cm^{-1} können Gerüstschwingungen der *mono*-substituierten Aromaten zugeordnet werden. Die Linien im Raman-Spektrum bestätigen die Zuordnungen, die im IR vorgenommen wurden. Es werden keine Auffälligkeiten beobachtet.

Für die Ergebnisse der CHN-Elementaranalyse mit den berechneten Werten wird eine gute Übereinstimmung gefunden (berechnet: C 63.35 %, H 7.24 %, N 6.29 %; gefunden: C 63.41 %, H 6.78 %, N 7.80 %).

Die massenspektrometrische Untersuchung ergibt, dass durch die homolytische Spaltung der As–As-Bindung erhaltene Fragmente den Basispeak bei m/z = 399.2 bilden. Der Molekülionenpeak wird bei m/z = 799.4 mit einer relativen Intensität von 9.37 % beobachtet. Das bei der Oxidation entstehende Bis(arsanyl)oxid wurde bei der angewandten Technik bei dieser Untersuchung ebenfalls bei m/z = 815.4 mit einer relativen Intensität von 2.29 % gefunden und unterstützt bisherige Befunde zur hohen Oxidationsempfindlichkeit der Substanzklasse.[51,53]

Bei der Schmelzpunktanalyse des orange-roten Pulvers wird mit zunehmender Temperatur eine Intensivierung der Farbe beobachtet, ehe sich der tief rote Feststoff ab ca. 158 °C zu zersetzen beginnt. Im Schmelzpunktröhrchen verbleibt nach dem Abkühlen eine braun-schwarze Substanz.

3.5.1.1. Festkörperstruktur der Verbindung **20**

Durch die Umkristallisation aus Toluol lassen sich für eine Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **20** erhalten. Die Messung erfolgt bei einer Temperatur von –50 °C. In Kapitel 4.4.20 sind Einzelheiten zur Datensammlung, Strukturlösung und –verfeinerung zusammengefasst.

Verbindung **20** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C*2/*c*. Die Molekülstruktur, die durch Drehung um 180° erzeugt werden kann, ist in Abbildung 45 abgebildet. Das Toluolmolekül befindet sich im Festkörper in spezieller Lage und ist fehlgeordnet.

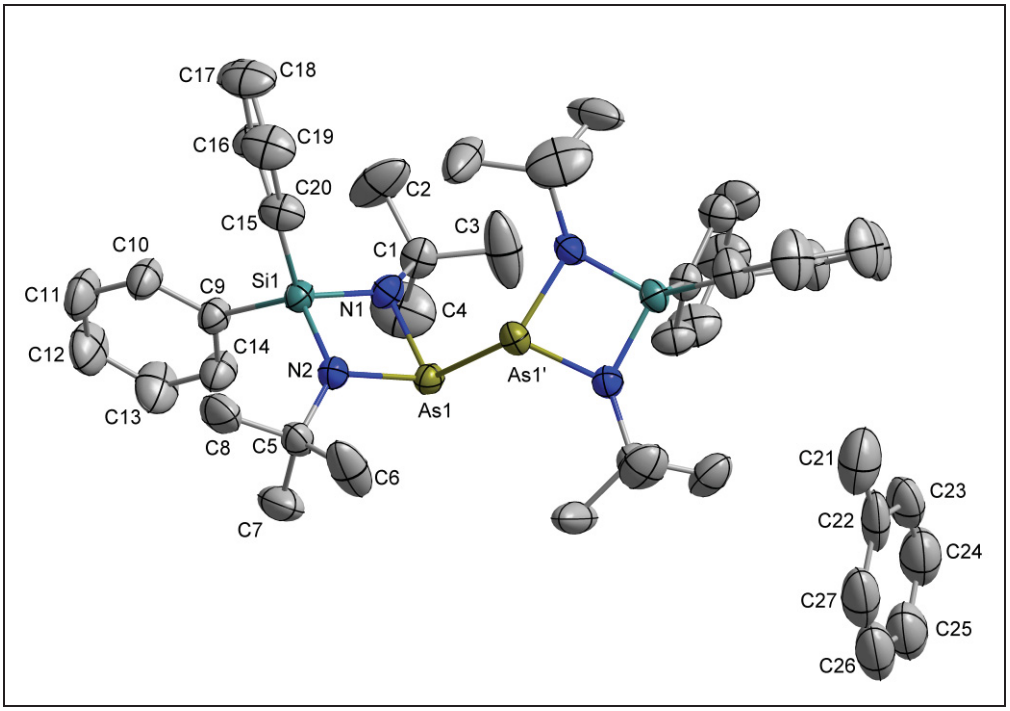


Abbildung 45: Molekülstrukturen des Diarsans und des Solvatmoleküls Toluol im Kristall von **20**. Die Fehlordnung des Toluolmoleküls sowie Wasserstoffatome bleiben aus Gründen der Übersichtlichkeit unberücksichtigt. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %.

Die Konformation des Diarsan-Moleküls aus **20** wird durch die Projektion entlang der As—As-Bindungsachse ersichtlich (Abbildung 46, links). Der Torsionswinkel von 120.4 (1)° (N1—As1—As1‘—N2‘)weicht deutlich um 59.6° von der idealen *trans*-Konformation (*anti*) ab, in der die Substituenten in gestaffelter Konformation vorliegen. Diese wird zum Beispiel beim Tetramethyldiarsan beobachtet.[182] Genauso sind die Winkel N1—As1—As1‘—N1‘ und N2—As1—As1‘—N2’ mit 38.6 (1)° bzw. 157.9 (1)° deutlich vom Idealwert von 60° für die *anti*-Konformation entfernt. Die Substituenten nehmen im Festkörper von **20** demnach eine *pseudo*-ekliptische Konformation (antiklinal) ein und nähern sich der *gauche*-Konformation an, die zum Beispiel im Festkörper von 2,2‘,5,5‘-Tetramethyl-1,1‘-bisarsolyl vorgefunden wird.[183] Weiterhin sind die beiden Heterocyclen um 36 (2)° gegeneinander verkippt, um die intramolekulare sterische Abstoßung zu minimieren (Abbildung 46, rechts).

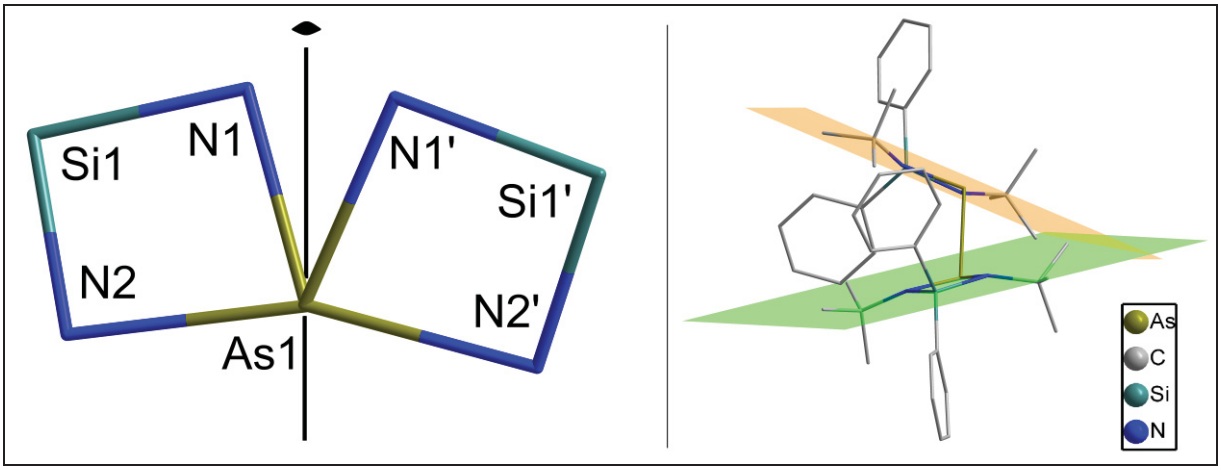
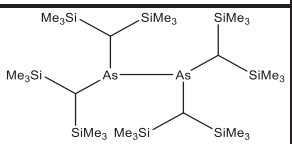
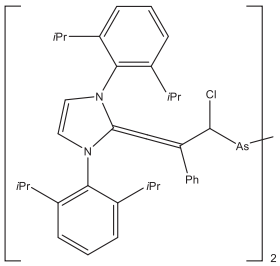
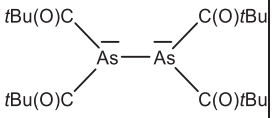
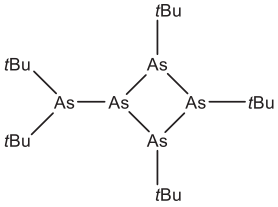
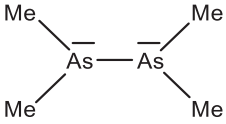
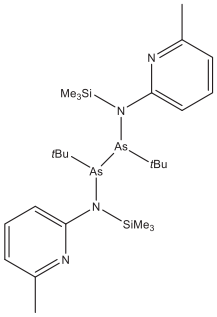
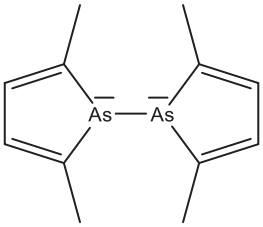
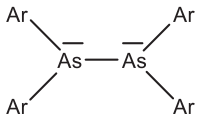
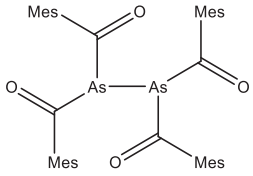
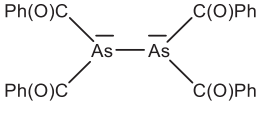


Abbildung 46: Links: Projektion entlang der As—As-Bindungsachse in **20**. Rechts: Räumliche Orientierung der beiden Vierringe zueinander. Ebenen durch As1,N1,N2,Si1 (grün) bzw. As1‘,N1‘,N2‘,Si1‘ (rot). Kohlenstoffatome (links) und Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Besonders hervorzuheben ist der große As—As-Abstand von 2.5912 (7) Å in **20**, der deutlich länger als die As—As-Bindung im gasförmigen, tetraedrischen As_4-Molekül (2.44 (3) Å)[184] ist. Zusammen mit dem Tetrakis(bis(trimethylsilyl)methyl)diarsan (Acht kristallographisch unabhängige Moleküle, maximale As—As-Bindungslänge = 2.592 (2) Å; Ø = 2.587 Å)[82] weist **20** die längsten literaturbekannten As—As-Bindungen in einem Diarsan auf und liegt damit gut 0.1 Å über den durchschnittlichen Bindungslängen dieser Substanzklasse (vgl. Tabelle 19). Die Bindungslänge ist gut vergleichbar mit der des Realgars (2.593 (6) Å)[185], welches aus As_4S_4-Käfigen besteht. Die As—As-Bindungen sind in diesem Fall abweichend von **20** also Bestandteil des Heterocyclus und liegen nicht isoliert vor.

Tabelle 19: As—As-Bindungslängen ausgewählter Vergleichsverbindungen

Verbindung	dAs—As [Å]	Lit.	Verbindung	dAs—As [Å]	Lit.
20	2.5912 (7)	—		max. 2.592 (2) Ø 2.587	[82]
21	2.5833 (7)	—		2.458 (6)	[186]
	2.417 (1)	[187]		2.469 (10)	[188]
	2.429 (1)	[182]		2.4871 (3)	[189]
	2.438 (1)	[183]	As_4 (gasförmig)	2.44 (3)	[184]
 Ar = C_6F_5	2.479 (4)	[190]	*α*-As	2.52	[191]
	2.4300 (8)	[181]	As_4S_4 (Realgar)	2.593 (6)	[185]
	2.4254 (6)	[179]			

Die Koordination der Stickstoffatome in **20** weicht im Vergleich zum Edukt **V**[58] deutlicher von der trigonal planaren Anordnung ab. Die Bindungswinkelsummen betragen 356.3° (N1) bzw. 352.9° (N2), was sich auch in einem größeren Si1—N1···N2—As1-Torsionswinkel von 174.6° (AsN_2Si-Faltungswinkel = 5.4°) widerspiegelt. Das Arsenatom, unter Berücksichtigung des einsamen Elektronenpaars, und das Siliciumatom sind den Regeln des VSEPR-Modells[192,193] entsprechend verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Ringspannung wird hauptsächlich von diesen beiden Atomen getragen (N1—As1—N2 = 79.6 (1)°; N1—Si1—N2 = 88.4 (1)°). Die As—N-Bindungen sind im Vergleich zu **V** (1.824 Å) mit 1.880 (2) Å (As1—N1) und 1.892 (2) Å (As1—N2) deutlich länger und liegen damit im Bereich typischer As—N-Einfachbindungslängen ($r_{kov}(As)+r_{kov}(N)$ = 1.90 Å[105]; berechneter Wert über „bond valence-Methode“ = 1.888 Å[194]). Auch die Si—N-Bindungslängen (Si1—N1 = 1.732 (2) Å; Si1—N2 = 1.730 (2) Å) nähern sich der empirisch ermittelten Standardeinfachbindungslänge (1.724 (4) Å[104]) an und sind damit etwas kürzer als im entsprechenden Bis(amino)chlorarsan (Si1—N1 = 1.739 (4) Å; Si1—N2 = 1.747 (5) Å). Die Si—C- und N—C-Bindungen sind nur geringfügig länger. Eine Übersicht über diese und weitere ausgewählte Geometrieparameter ist in Tabelle 20 gegeben. Zwischen den Molekülen im Festkörper herrschen lediglich schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen.

Tabelle 20: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] in **20**.

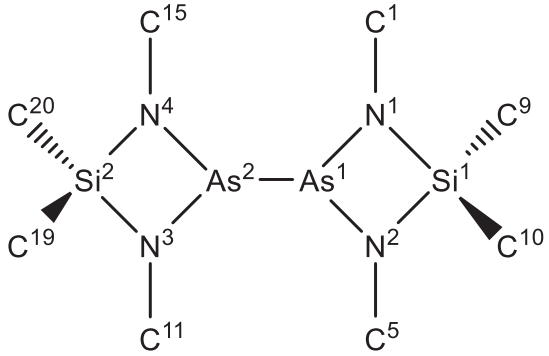
Atome	Abstände [Å]	Atome	Winkel [°]
As1—As1‘	2.5912 (7)	N1—As1—N2	79.6 (1)
As1—N1	1.880 (2)	N1—Si1—N2	88.4 (1)
As1—N2	1.892 (2)	As1—N1—C1	123.0 (2)
Si1—N1	1.732 (2)	Si1—N1—C1	137.2 (2)
Si1—N2	1.730 (2)	As1—N1—Si1	96.1 (1)
Si1—C9	1.886 (3)	As1—N2—C5	123.0 (2)
Si1—C15	1.881 (3)	Si1—N2—C5	134.2 (2)
N1—C1	1.480 (4)	As1—N2—Si1	95.7 (1)
N2—C5	1.470 (4)	N1—Si1—C9	116.0 (1)
Si1···As1	2.687 (1)	N2—Si1—C15	113.3 (1)
N1···N2	2.413 (3)	C9—Si1—C15	107.5 (1)
		Si1···As1—As1‘	110.64 (3)
		N1—As1—As1‘—N1‘	38.6 (1)
		N1—As1—As1‘—N2‘	120.4 (1)
		N2—As1—As1‘—N1‘	120.4 (1)
		N2—As1—As1‘—N2‘	157.9 (1)
		Si1—N1···N2—As1	174.6 (1)

3.5.1.2. Festkörperstruktur der Verbindung **21**

Hoffmann berichtete bereits in seiner Dissertation über die hohe Oxidationsempfindlichkeit der Tetrakis(amino)diarsane.[51] Die Verbindung **21** konnte er zunächst in Form eines rot-orangen Öls eindeutig mittels Elementaranalyse, Massenspektrometrie sowie NMR-Spektroskopie charakterisieren.[50] Während der Lagerung und Kristallisation des Produktes führten anscheinend Undichtigkeiten des Glasgefäßes zu einer partiellen Oxidation und das entsprechende Bis(arsanyl)oxid bildete sich als Nebenprodukt.[51] Die beiden Substanzen unterscheiden sich durch ihre Farbe (Diarsan = rot-orange Kristalle, Bis(arsanyl)oxid = blassgelbe Kristalle) und im NMR-Spektrum durch die unterschiedlichen Signallagen. Die Kristalle der beiden Substanzen wurden anschließend unter dem Mikroskop getrennt und einzeln Kristallstrukturanalysen zugeführt.

Die Daten der Kristallstrukturbestimmung des Diarsans ließen jedoch Grund zum Zweifel an den ermittelten Strukturparametern aufkommen. Zum einen war die „Goodness of Fit“ (GooF) mit 3.005 außerordentlich hoch und der R_1-Wert mit 12.53 % verbesserungswürdig. Zum anderen wurde für die As—As-Bindungslänge ein Wert von 2.673 (3) Å ermittelt, sodass die Vermutung besteht, dass es sich bei dem untersuchten Kristall um einen Mischkristall aus dem Diarsan **21** und dem Oxidationsprodukt handeln könnte. Die nun durchgeführte Neubestimmung bestätigt, dass es sich bei der Erstbestimmung in der Tat nicht um einen Kristall von reinem **21** gehandelt haben kann. In Tabelle 21 sind die wichtigsten Atomabstände und Winkel der beiden Einkristallstrukturbestimmungen vergleichend zusammengefasst. Am auffälligsten ist die nun deutlich kürzere As1—As2-Bindungslänge von 2.5833 (7) Å, welche immer noch als sehr lang bezeichnet werden kann (vgl. Tabelle 19). Mit Torsionswinkeln von N1—As1—As2—N3 = 116.6 (2)°, N1—As1—As2—N4 = 35.7 (2)°, N2—As1—As2—N3 = 161.2 (2)° und N2—As1—As2—N4 = 117.8 (2)° liegt die Verbindung **21** aber immer noch in der pseudo-ekliptischen Konformation vor. Weiterhin wird für die As—N-Bindungslängen eine deutlich geringere Varianz gefunden. Die ermittelten Bindungslängen liegen nun viel näher beieinander und im arithmetischen Mittel der Abstände der Erstbestimmung.

Tabelle 21: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **21**, Erstbestimmung[51] vs. Neubestimmung.



Atome	Abstände [Å] und Winkel [°] Erstbestimmung[51]	Abstände [Å] und Winkel [°] Neubestimmung
As1—As2	2.673 (3)	2.5833 (7)
As1—N1	1.848 (14)	1.879 (3)
As1—N2	1.951 (12)	1.871 (5)
As2—N3	1.904 (12)	1.884 (4)
As2—N4	1.821 (15)	1.877 (3)
Si1—N1	1.789 (14)	1.730 (4)
Si1—N2	1.737 (15)	1.730 (4)
Si1—C9	1.853 (19)	1.858 (6)
Si1—C10	1.92 (2)	1.872 (6)
Si2—N3	1.758(12)	1.719 (4)
Si2—N4	1.735 (15)	1.733 (4)
Si2—C19	1.826 (17)	1.853 (5)
Si2—C20	1.895 (15)	1.861 (5)
N1—C1	1.45 (2)	1.459 (6)
N2—C5	1.38 (2)	1.462 (6)
N3—C11	1.43 (2)	1.477 (5)
N4—C15	1.47 (2)	1.475 (5)
N1—As1—N2	81.3 (6)	79.5 (2)
N1—As1—As2	109.4 (2)	108.4 (1)
N2—As1—As2	100.1 (4)	99.9 (2)
N3—As2—N4	79.4 (5)	79.3 (2)
N3—As2—As1	97.7 (4)	97.3 (1)
N4—As2—As1	106.2 (4)	106.5 (1)
Si1—N1—As1	95.1 (7)	95.6 (2)
C1—N1—As1	127.8 (11)	121.1 (3)
C1—N1—Si1	130.2 (11)	133.4 (3)

Si1—N2—As1	93.3 (7)	95.9 (2)
C5—N2—As1	126.3 (12)	126.6 (4)
C5—N2—Si1	139.3 (12)	135.1 (4)
Si2—N3—As2	95.8 (6)	95.8 (2)
C11—N3—As2	127.2 (11)	125.7 (3)
C11—N3—Si2	134.0 (11)	134.5 (3)
Si2—N4—As2	98.0 (6)	95.6 (2)
C15—N4—As2	124.8 (10)	121.9 (3)
C15—N4—Si2	128.2 (12)	133.8 (3)
N1—Si1—N2	89.2 (6)	87.7 (2)
N3—Si2—N4	85.9 (6)	88.1 (2)
C9—Si1—C10	107.7 (8)	105.8 (3)
C19—Si2—C20	105.7 (8)	105.3 (2)

3.5.2. Untersuchungen zum Radikalcharakter von **20** und **21**

Die orange-rote Farbe der Kristalle und der Lösungen der Verbindungen **20** und **21** sowie das Phänomen der Farbänderung der Kristalle von orange-rot bis hin zum intensiven dunkelrot bei der Thermolyse (Schmelzpunktanalyse) von **20** deuten auf die Anwesenheit von Radikalen hin. In der Literatur ist dieses Phänomen bereits für ähnliche phosphorhaltige Radikale untersucht worden.[83,84,195] Unter anderem wurde es von Mo im Rahmen seiner Doktorarbeit auch für die strukturell eng verwandten Tetrakis(amino)diphosphane (Ph = **VII**; Me = **VIII**) näher untersucht.[53] Dem Phänomen liegt dort eine Gleichgewichtsverschiebung von Dimer zum Monomer zugrunde (vgl. Abbildung 47).

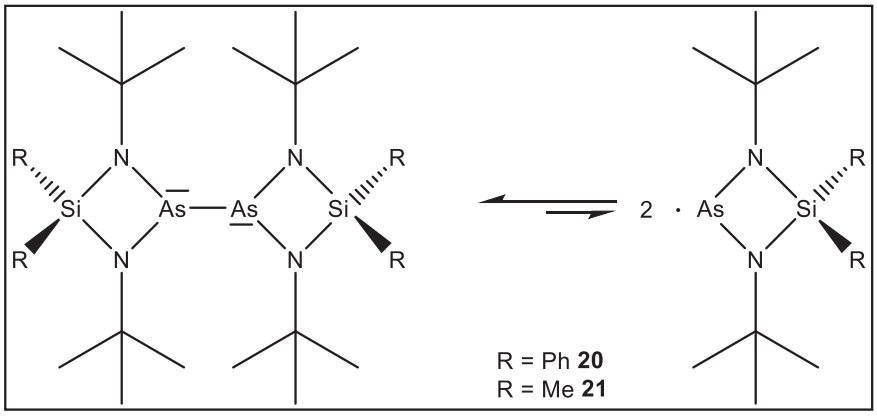


Abbildung 47: Homolytische As—As-Bindungsspaltung von **20** bzw. **21** zum entsprechenden Arsanylradikal.

Sinnvoll ist hier sicherlich eine Untersuchung mittels ESR-Spektroskopie, die allerdings aufgrund der Empfindlichkeit der Substanzen bisher nicht durchgeführt werden konnte. Eine Alternative stellt das sogenannte „radical-trapping“ dar, bei dem ein sterisch anspruchsvolles

Radikal mit dem zu untersuchenden Radikal zur Reaktion gebracht wird[196]. Die Analyse des gebildeten dimeren Abfangproduktes liefert Aufschlüsse über die Konstitution des jeweiligen Radikals. Diese Methode wird unter anderem beim Abfangen von Zwischenstufen bei Untersuchungen zu Reaktionsmechanismen verwendet.[197,198] Oftmals werden dabei sogenannte „nitroxide radical trapping“ (NRT) Reagenzien verwendet, wie zum Beispiel das wohlbekannte 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl (TEMPO).

In diesem Fall ist eine Verwendung des NRTs nicht zielführend, da die Heteroatome (Phosphor, Arsen) ungewünschte Nebenreaktionen eingehen und somit die Substanzen zersetzt werden. Stattdessen dient hier als Ansatzpunkt das bereits beschriebene Gleichgewicht zwischen den Radikalmonomeren und den entsprechenden Dimeren in Lösung (Abbildung 47). Dazu werden die Diarsane **20** und **21** in äquimolarem Verhältnis in einem NMR-Röhrchen eingewogen und gelöst. Da eine Zersetzungs- bzw. Folgereaktion der beiden Substanzen miteinander nicht anzunehmen ist, sollten Signale im NMR-Experiment, die nicht von den reinen Edukten stammen, von dem entsprechenden unsymmetrischen Diarsan herrühren, das sich aus den jeweiligen Monomeren bildet (vgl. auch Schema 16). Unterstützend dazu werden in einem analogen Experiment das Diarsan **21** und das strukturell ähnliche Diphosphan **VII** eingesetzt.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum der Mischung von **20** und **21** im Verhältnis 1 : 1 werden für die siliciumgebundenen Methylgruppen zwei Signale bei 0.20 ppm und 0.42 ppm detektiert, die nicht den Edukten zugeordnet werden können. Weiterhin werden zwei Singuletts bei 1.17 ppm und 1.19 ppm beobachtet, die ebenfalls nicht von den Edukten herrühren (Abbildung 48). Die Signale der *tert*-Butylgruppen liegen interessanterweise genau im Mittel der beiden Verschiebungswerte der Edukte (**20** = 1.12 ppm; **21** = 1.24 ppm), was für die Bildung eines asymmetrischen Diarsans spricht.

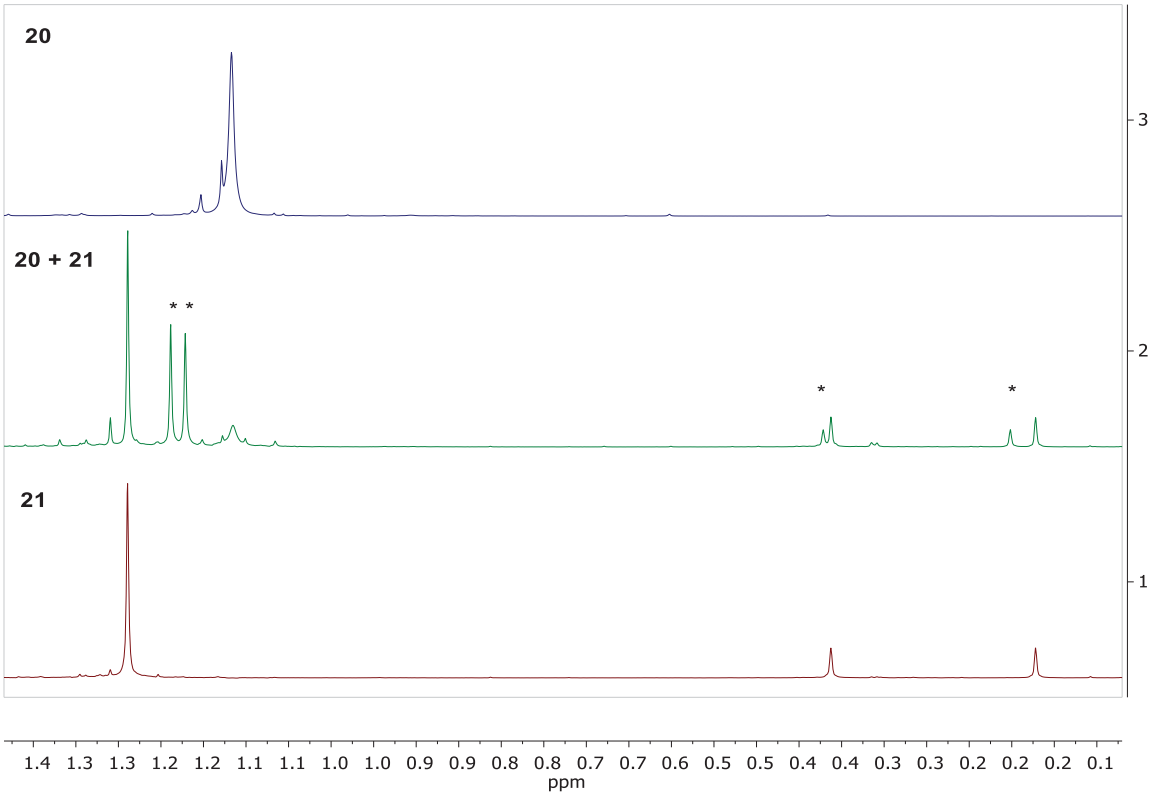


Abbildung 48: Ausschnitt der ^{1}H-NMR-Spektren von **20** (blau, Oben), **21** (rot, Unten) und einer 1 : 1 Mischung der beiden Substanzen (grün, Mitte) in THF-d_8 bei 25 °C. * = Signale, die nicht in den Eduktspektren vorkommen.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Gemisches aus Verbindung **21** und **VII** unterstützt die obigen Annahmen. Für **VII** wurde das Vorhandensein des Monomerradikals in Lösung bereits bewiesen,[53] demnach besteht hier definitiv die Möglichkeit, mit anderen Radikalen eine Kreuzrekombination durchzuführen. In Abbildung 49 ist ein Ausschnitt der ^{1}H-NMR-Spektren der Edukte sowie das Spektrum der Mischung vergleichend dargestellt. Für die *Si*-Methylprotonen werden hierbei ebenfalls zwei neue Signale bei 0.18 und 0.39 ppm gefunden. Außerdem werden für die *tert*-Butylgruppe^n auch hier zwei neue Signale bei 1.12 und 1.28 ppm detektiert, die eindeutig nicht von den Edukten stammen. Im ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektrum des Gemischs wird zudem neben dem Eduktsignal bei 194.5 ppm ein weiteres bei 222.7 ppm detektiert, das vom entsprechenden Phosphanylarsan stammen könnte.

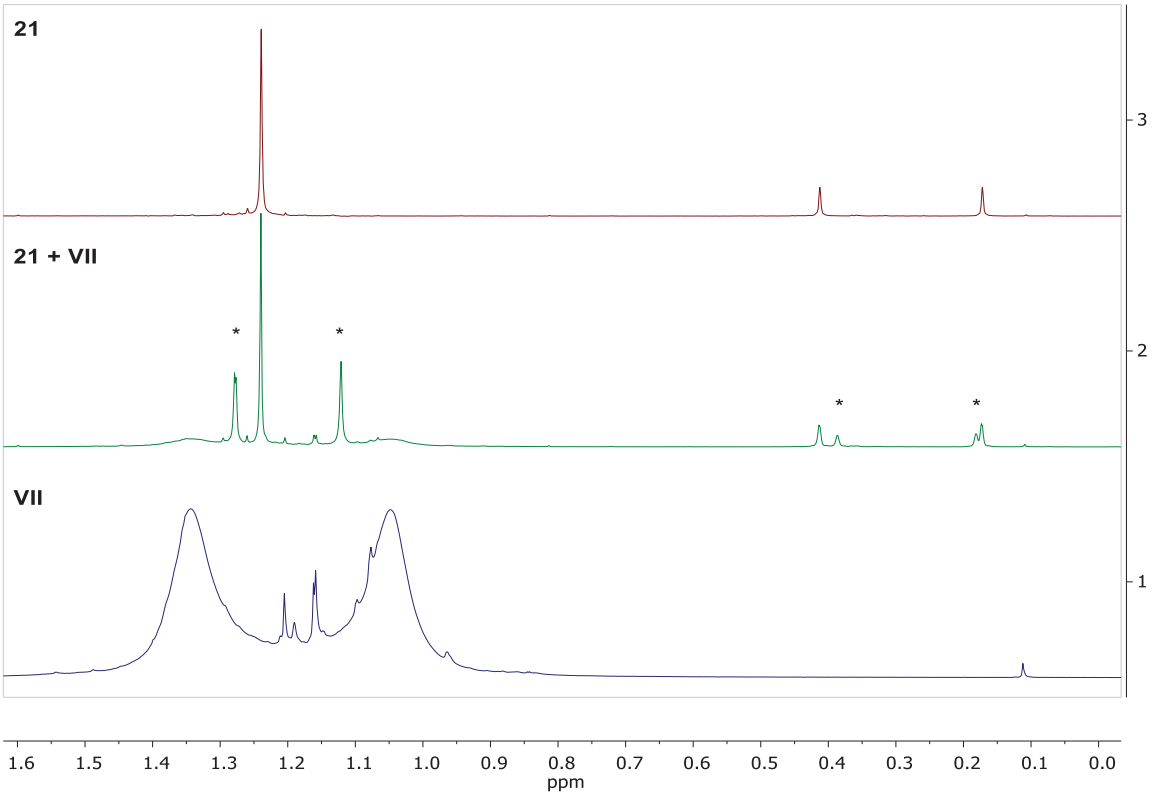
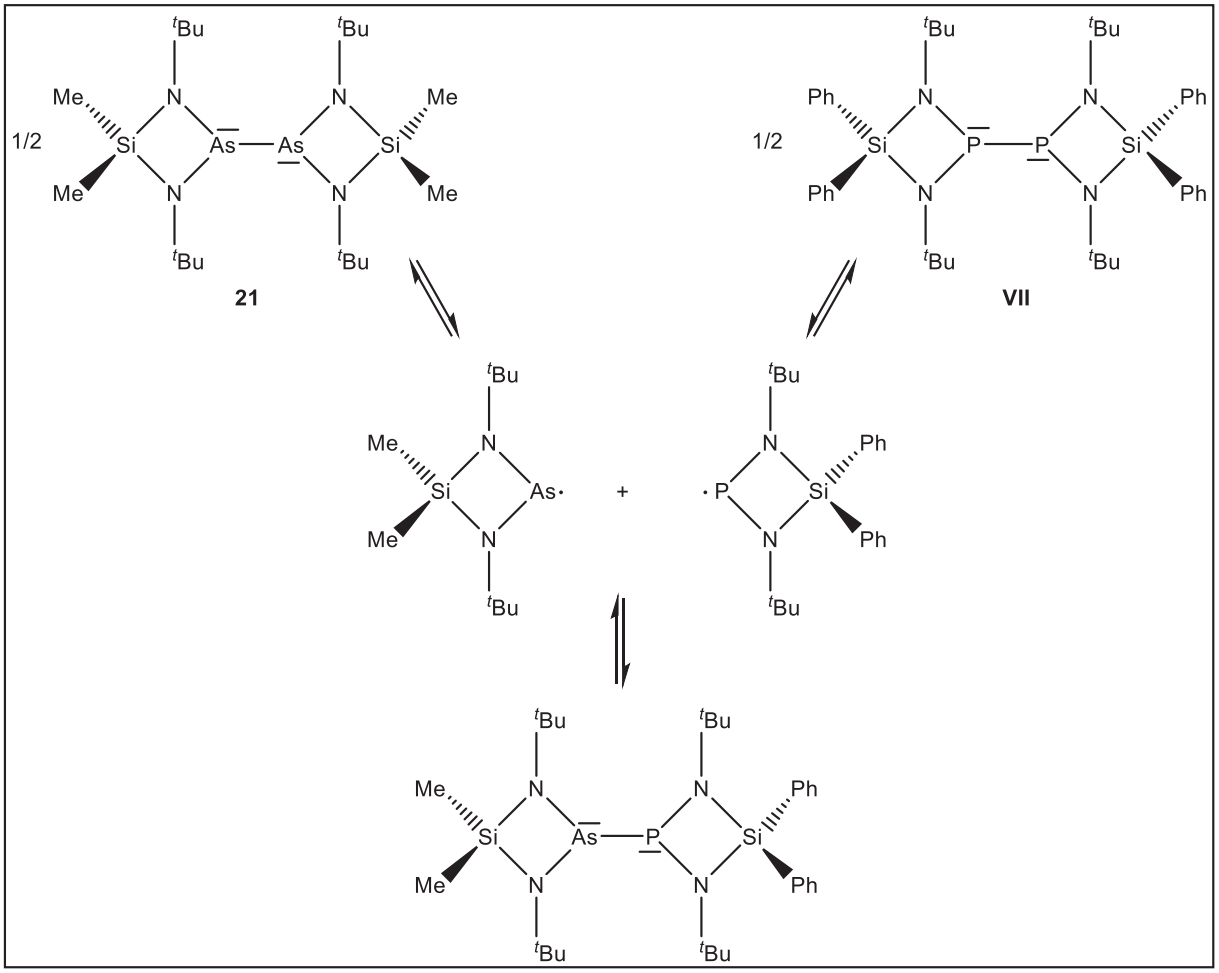


Abbildung 49: Ausschnitt der ^{1}H-NMR-Spektren von **21** (rot, Oben), **VII** (blau, Unten) und einer 1 : 1 Mischung der beiden Substanzen (grün, Mitte) in THF-d_8 bei 25 °C. * = Signale, die nicht in den Eduktspektren vorkommen.

Die neuen Signale weisen also deutlich darauf hin, dass die Bildung des asymmetrischen Diarsans und des Phosphanylarsans durch Kreuzrekombination der entsprechenden Radikale stattfindet (vgl. Schema 16). Eine weiterführende Untersuchung der Verbindungen ist äußerst erfolgsversprechend.



Schema 16: Homolytische Bindungsspaltung von **21** und **VII** zu den entsprechenden Monomeren und anschließende Kreuzrekombination zum entsprechenden Phosphanylarsan.

4. Experimenteller Teil

4.1. Allgemeine Arbeitstechniken

Alle in dieser Arbeit beschriebenen Experimente werden wegen der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der Edukte und Produkte unter Feuchtigkeitsausschluss und unter Schutzgasatmosphäre (Argon N50, Air Liquide) durchgeführt.[199–203] Für die Experimente finden eine Glasvakuumapparatur mit PTFE-Hähnen (Firma Young), Glasgeräte mit PTFE-Hähnen (Young, Rettberg) und eine Öldrehschieberpumpe (bis zu $1 \cdot 10^{-3}$ mbar) Verwendung. Alle benötigten Glasgeräte, Stahlkanülen sowie PTFE-Schläuche werden im Trockenschrank bei 80 °C gelagert und vor Gebrauch mindestens dreimal sekuriert bzw. mit Schutzgas geflutet. Die Zugabe und Entnahme aller Flüssigkeiten erfolgt mithilfe von Septen, Plastikspritzen, Einweg- bzw. Stahlkanülen und PTFE-Schläuchen im Schutzgasgegenstrom. Hygroskopische und luftempfindliche Feststoffe werden in einer Inertgasbox (MBRAUN Glovebox System mit Gasreinigungsplattform MB 10-Compact, Argonatmosphäre (Argon N50), H_2O- und O_2-Level < 0.5 ppm) gelagert und gehandhabt. Statt Schlifffett werden bei der Abdichtung der Glasschliffe, wenn möglich, PTFE-O-Ringe verwendet. Für Heizbäder wird Silikonöl verwendet. Für Kühlbäder < −10 °C wird technisches Ethanol verwendet, das mittels flüssigen Stickstoffs temperiert wird. Alle verwendeten Lösungsmittel werden unter Schutzgasatmosphäre über Molekularsieb (3 Å oder 4 Å) aufbewahrt.[204] Das Entfernen von Lösungsmitteln, leicht flüchtigen Stoffen und das Trocknen von Substanzen erfolgt an einer Glasvakuumapparatur im Feinvakuum (bis zu $1 \cdot 10^{-3}$ mbar).

4.2. Analytische Methoden

4.2.1. Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen werden mit einem Bruker Avance III 300 MHz Spektrometer, einem Bruker Avance III 600 MHz Spektrometer oder einem Bruker DRX 500 MHz Spektrometer durchgeführt. Hierzu werden die zu analysierenden Substanzen in 5 mm ($Ø_A$) Präzisions-NMR-Glasröhrchen mit Young-PTFE-Hahn eingefüllt und in deuterierten Lösungsmitteln gelöst. Reaktionskontrollen werden, ohne Zugabe der deuterierten Lösungsmittel, mit der reinen Reaktionslösung durchgeführt. Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Feststoffe werden in der Inertgasbox in die NMR-Röhrchen gefüllt, Flüssigkeiten im Argon-Gegenstrom an der Glasvakuumapparatur.

Die Restsignale der deuterierten Lösungsmittel dienen als interner Standard.[205]

- $CDCl_3$: ^1H δ = 7.26 ppm ^{13}C δ = 77.2 ppm
- CD_2Cl_2: ^1H δ = 5.32 ppm ^{13}C δ = 54.0 ppm
- THF-d_8: ^1H δ = 3.58 ppm ^{13}C δ = 25.4 ppm
- Toluol-d_8: ^1H δ = 2.09 ppm ^{13}C δ = 20.4 ppm

Die ^{31}P-NMR- und $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren werden auf das Signal von 85 %-iger H_3PO_4 (δ = 0 ppm) extern referenziert. Ebenso werden die ^{27}Al-NMR- und ^{11}B-NMR-Spektren extern auf das Resonanzsignal von wässriger 1M Aluminiumchlorid-Lösung (δ = 0 ppm) bzw. auf $BF_3{\cdot}O(CH_2CH_3)_2$ (δ = 0 ppm) referenziert.

NMR-Verschiebungen, die zu tieferen Frequenzen relativ zum Standard (δ = 0 ppm) verschoben sind, 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, qui = Quintett, sep = Septett, m = Multiplett, br = breit, $\Delta\nu_{1/2}$ = Halbwertsbreite in Hz, *J* = Kopplungskonstante (Betrag in Hz).

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

In Tabelle 22 sind die Messfrequenzen für die jeweiligen Kerne und das verwendete Spektrometer zusammengefasst.

Tabelle 22: Messfrequenz in Abhängigkeit von Kern und Spektrometer.

Kern	Messfrequenz (Bruker Avance III 300 MHz)	Messfrequenz (Bruker Avance III 600 MHz	Messfrequenz (Bruker DRX 500 MHz)
^1H	300.13	600.22	500.13
^{11}B	–	192.55	–
^{13}C	75.48	150.94	125.77
^{27}Al	–	156.38	–
^{31}P	121.49	242.97	–

Die Bearbeitung und Darstellung der aufgenommenen NMR-Spektren wird mit dem Programm MestReNova[206] durchgeführt. Simulationen zur Auswertung und Bestimmung von Kopplungskonstanten aus NMR-Spektren höherer Ordnung werden mit dem Programm gNMR[150] durchgeführt.

4.2.2. Infrarot- und Raman-Spektroskopie

Die IR-Spektren werden an einem Perkin Elmer FT-IR Spektrometer Spektrum Two gemessen, dessen ATR-Einheit mit einem Diamantkristall ausgestattet ist. Das Spektrometer misst mit UATR Two (single reflection) und als Detektor dient $LiTaO_3$. Der Strahlteiler besteht aus KBr. Der Messbereich liegt im Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 350 cm^{-1} mit einer Auflösung von 8 cm^{-1}. Die Proben werden unmittelbar vor der Messung präpariert und dann direkt auf den Probenträger aufgebracht.

Die Raman-Messungen werden mit einem Bruker Multiram Spektrometer durchgeführt. Die Probenanregung erfolgt durch einen Nd:YAG Laser mit einer Anregungswellenlänge von 1064 nm und einer Laserleistung von maximal 500 mW. Der abgedeckte Spektralbereich des Gerätes beträgt 70 cm^{-1} bis 3600 cm^{-1} (Stokes) bzw. −120 cm^{-1} bis 3600 cm^{-1} (Anti-Stokes). Es wird mit einer Auflösung von 4 bis 8 cm^{-1} gearbeitet. Alle Proben werden vor der Messung unter Inertgasbedingungen in kleine Schraubdeckelgefäße oder in Glaskapillare abgefüllt und in diesen vermessen.

Zur Beschreibung der IR-Banden und Raman-Linien, die auf die stärkste Bande bzw. Linie normiert werden, werden die folgenden Abkürzungen benutzt: vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittelstark, s = stark, vs = sehr stark, br = breit, sh = Schulter.

4.2.3. Elementaranalyse

Die Analysen zur Untersuchung der prozentualen Anteile der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff werden mit einem CHNS-Analysegerät Vario MICRO CUBE der Firma Elementar durchgeführt. Die Proben werden unter Schutzgas in Schraubdeckelgefäßen abgegeben und unmittelbar vor der Messung im Stickstoffgegenstrom in Zinntiegel eingewogen (ca. 2 mg, auf 0.001 mg genau). Besonders luft- und oxidationsempfindliche Substanzen werden in der Inertgasbox in die Tiegel eingewogen. Vor der Verbrennungsanalyse der zu untersuchenden Substanz werden zunächst Kalibrierungen mit Standardproben (Sulfanilamid) durchgeführt. Anschließend wird die Probe unter Sauerstoffatmosphäre im Temperaturbereich von 1600 – 1800 °C katalytisch (WO_3) verbrannt. Unverbrauchter Sauerstoff wird aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Die Reaktionsgase (NO_x, CO_2, H_2O und SO_2/SO_3) werden anschließend mit dem Helium-Trägergas über einen Kupfer-Katalysator (850 °C) geleitet, wobei die Stickoxide zu N_2 und SO_3 zu SO_2 reduziert werden. Das Gasgemisch wird nach dem Prinzip der „thermisch programmierten Desorption“ (TDP) aufgetrennt. Bei 40 °C werden die Gase – außer Stickstoff – auf einer Adsorptionssäule gebunden. Nachdem N_2 den Detektor passiert hat, wird die Temperatur der Adsorptionssäule stufenweise auf 200 °C erhöht, sodass die Gase nacheinander den Detektor erreichen. Der Anteil des jeweiligen Elements wird anschließend

aus dem Detektorsignal und der Einwaage bestimmt. In der Regel werden drei Proben für eine Analyse präpariert und der Mittelwert für die jeweilige Elementkonzentration angegeben.

4.2.4. Massenspektrometrie

Die Massenspektren werden mit einem Triple-Quadropol-Massenspektrometer (Finnigan MAT TSQ 7000; m/z bis 4000) aufgenommen. Die Ionisierung erfolgt mittels EI-Technik (electron impact ionisation) und Direkteinlass der Probe. Flüssige Proben werden im Argongegenstrom, feste Proben in der Inertgasbox in Aluminiumtiegel abgefüllt und bis zur Messung unter Inertgas in verschließbaren Probengläsern gelagert.

4.2.5. Schmelzpunktbestimmung

Das Temperaturverhalten von Proben, die bei Raumtemperatur fest sind, wird mit einem Schmelzpunktbestimmungsgerät MP90 der Firma Mettler Toledo mit einer Videoaufnahme-Option untersucht. Die Proben werden in der Inertgasbox gemörsert, in eine Glaskapillare überführt und diese mit Vinyl-Plastik-Kit luftdicht verschlossen. Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgt durch automatische Durchlichtmessung mit einem Schwellwert von 30 %.

4.2.6. Kristallstrukturanalyse

Die Röntgenbeugungsexperimente werden entweder mit einem zweikreisigen STOE IPDS 2T (Firma Stoe & Cie GmbH) bei Temperaturen von −40 °C bis −100 °C, einem vierkreisigen Bruker Kappa APEX II Röntgendiffraktometer bei −150 °C (nur Verbindung **21**) oder einem vierkreisigen Xcalibur E Diffraktometer (Firma Oxford) bei −180 °C (nur Verbindung **16**) unter Verwendung von monochromatisierter MoK_{α}-Strahlung (λ = 0.71073 Å) durchgeführt. Geeignete Kristalle werden in perfluoriertem Öl, bei kaltem Stickstoffgegenstrom, unter einem Polarisationsmikroskop ausgewählt und anschließend auf einem Glasfaden befestigt. In einem kalten Stickstoffstrom erfolgt die Justierung des Kristalls mithilfe eines Goniometerkopfes im Mittelpunkt des Diffraktometers. Die Integration der einzelnen Beugungsintensitäten und die Datenreduktion erfolgen bei dem STOE IPDS 2T Diffraktometer mit dem Programm XArea[207]. Beim Bruker Kappa APEX II Duo Diffraktometer wird die Integration mit dem Programm SAINT[208] und die Datenreduktion mit dem Programm SADABS[209] durchgeführt und beim Xcalibur E erfolgen sowohl die Integration als auch die Datenreduktion mit dem Programm CrysAlis PRO.[210]

Die Lösung und Verfeinerung der Strukturen erfolgt mit dem Programmpaket SHELXT[211] und SHELX-2014/7[212] unter der Benutzeroberfläche ShelXle[213] oder OLEX II[214]. Für die Strukturlösung werden Direkte Methoden verwendet und die anschließende Verfeinerung verläuft unter Verwendung der Differenz-Fourier-Synthese unter Minimierung der Fehlerquadratsummen in mehreren Rechenzyklen. Dabei werden alle Nichtwasserstoffatome lokalisiert, zunächst mit isotropen und schließlich mit anisotropen Auslenkungsparametern in

die Verfeinerung mit einbezogen. Die Wasserstoffatome werden auf berechnete Positionen generiert und nach dem Reitermodell mit isotropen Auslenkungsparametern, idealisierten C—H-Bindungslängen und Winkeln verfeinert. Die isotropen Auslenkungsparameter (U_{iso}-Werte) der Wasserstoffatome der Methylgruppen werden hierbei auf das 1.5-fache der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter (U_{eq}-Werte) der jeweiligen Kohlenstoffatome gesetzt. Der entsprechende U_{iso}-Wert für die Wasserstoffatome der Methylengruppen und an aromatischen Kohlenstoff-Sechsringen beträgt das 1.2-fache der U_{eq}-Werte. Absorptionskorrekturen werden mit den Programmen XPREP[215] (multi-scan, semi-empirisch) oder SADABS[209] (sphärisch) vollzogen. Zur Visualisierung der gezeigten Strukturbilder wird das Grafikprogramm Diamond verwendet.[216]

4.3. Chemikalien: Edukte und Lösungsmittel

4.3.1. Nach Literaturvorschriften synthetisierte Verbindungen

- 2-Chlor-1,3-di-*tert*-butyl-1,3,2-diazaphosphorinan[17,217]
- 1-Ethyl-1-methylpropylamin[131,133]
- 1,1-Diethylpropylamin, in Anlehnung an[131,133]
- Tris(trimethylsilyl)phosphan[218–220]
- 1,1-Dimethyl-*N*,*N*'-bis(3-methylpentan-3-yl)-silandiamin[131]
- 2-Chlor-4,4-dimethyl-1,3-bis(3-methylpentan-3-yl)-1,3,2λ^3,4-diazaphosphasiletidin[131]
- 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2λ^3,4-diazaarsasiletidin[57,58]
- 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2λ^3,4-diazaarsasiletidin[55]
- Tetrakis(amino)diarsan **21**[50]

4.3.2. Chemikalien aus kommerziellen Quellen

Tabelle 23: Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel.

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
Aluminiumchlorid	99.99 %	Sigma-Aldrich
Aluminiumnitrat-Nonahydrat	≥ 98 %	Fluka
Arsentrichlorid	99.5 %	Acros Organics
Bortrichlorid	1M in Dichlormethan	Sigma-Aldrich
Chloroform-d	99.8 %	Sigma-Aldrich
Dichlormethan	p.A.[a]	VWR
Dichlormethan-d_2	99.6 %	Deutero
Dichlordimethylsilan	≥ 98 % [a]	Merck-Schuchardt
Dichlordiphenylsilan	≥ 97.0 % [a]	TCI
Diethylether	≥ 99.8 %	Sigma-Aldrich

Fluorwasserstoff	48 %-ige wässrige Lösung, 99.99 %	Sigma-Aldrich
Galliumchlorid	99.999 %	abcr
Magnesiumspäne	≥99.9 %[b]	Carl Roth
Molekularsieb (3 Å, 4 Å)	k.A.	Carl Roth
n-Butyllithium	2.5 M Lsg. in *n*-Hexan	Acros Organics
n-Pentan	99.8 %	VWR Chemicals
Phosphortribromid	99 %[a]	Fluorochem
Phosphortrichlorid	99 % [a]	Sigma-Aldrich
Phosphortriiodid	99 %	Sigma-Aldrich
tert-Butylamin	99 % [a]	Grüssing
THF	≥ 99.9 %	Sigma-Aldrich
THF-d_8	≥ 99.5 %	Eurisotop
Tetramethylammoniumfluorid	k.A.	Institutsbestand *ACII*
Toluol	99.99 %	Fisher Scientific UK
Toluol-d_8	99.0 %	Deutero
Triethylamin	99.88 %	Fisher Scientific UK
Tris(trimethylsilyl)arsan	k.A.	Institutsbestand *ACII*

[a] = Vor Verwendung destilliert.

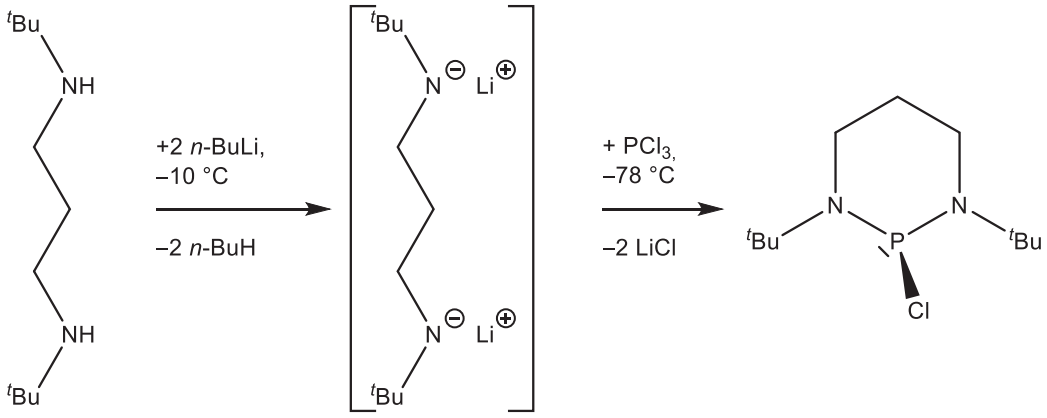
[b] = Gemäß [52,221] vor Verwendung aktiviert.

4.3.3. Reinigung der Magnesiumspäne

Magnesium bildet an der Luft eine dichte Oxidschicht: Diese senkt die Reaktivität stark ab und ist daher vor der Verwendung zu entfernen.[221] Dies kann zum Beispiel durch Behandlung von Magnesiumspänen mit verdünnter Salzsäure und anschließender Aktivierung mit einer Ethylbromid-THF-Lösung geschehen.[52] Die so aktivierten Magnesiumspäne können nach Entfernen der flüssigen Phase unter Argon gelagert werden.

4.4. Synthesevorschriften

4.4.1. Synthese von 2-Chlor-1,3-di-*tert*-butyl-1,3,2λ^3-diazaphosphorinan (**1**)



Die Synthese wird in Anlehnung an die angegebene, literaturbekannte Methode durchgeführt.[17,21,21] In einem 250 ml Schlenkkolben werden 3.75 g (20.1 mmol, 186.34 g/mol) farbloses, kristallines *N*,*N*'-Di-*tert*-butyl-1,3-propandiamin in einem Lösungsmittelgemisch aus Diethylether und *n*-Hexan (35 ml : 55 ml) gelöst. Bei einer Temperatur von −10 °C werden 16.0 ml (40 mmol, 2.5 mol/l in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium langsam hinzugegeben. Ein weißer Niederschlag beginnt auszufallen. Nach 15 Minuten wird der Ansatz auf Raumtemperatur aufgetaut und die Reaktion über Nacht vervollständigt. Bei −78 °C werden der Suspension, innerhalb von acht Minuten, tropfenweise 2.92 g (21.3 mmol, 1.57 g/ml, 137.33 g/mol) Phosphortrichlorid zugegeben. Die Suspension färbt sich blassgelb. Der Ansatz wird innerhalb von einer Stunde auf −40 °C aufgetaut und anschließend wird die Reaktion für zwei Stunden bei Raumtemperatur vervollständigt. Die nun gelbe Suspension wird über eine Inertgasfritte Por. 4 filtriert. Das blassgelbe, klare Filtrat wird anschließend im Vakuum getrocknet (0.1 mbar, RT). Im Kolben verbleibt ein gelbes Öl, welches über Nacht erstarrt. Zur Aufreinigung wird der Feststoff im statischen Vakuum ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar, 40 °C) sublimiert. Es werden blockförmige, farblose Kristalle erhalten, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Summenformel: $C_{11}H_{24}N_2PCl$ **Molare Masse:** 250.53 g/mol

Ausbeute: 30 % (1.53 g, 6.1 mmol) **Schmelzpunkt:** 54 °C

Ergebnisse der NMR-Spektroskopie, IR- und Raman-Spektroskopie, Elementaranalyse und Massenspektrometrie können der Literatur entnommen werden.[17,21,217]

Kristallstrukturanalyse:[21]

Die Strukturlösung und –verfeinerung werden wie in Kapitel 4.2.6 durchgeführt. Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallbestimmung können der Tabelle 24 entnommen werden.

Tabelle 24: Daten zur Kristallbestimmung von **1**.

Verbindung	**1**	
Empirische Formel	$C_{11}H_{24}N_2PCl$	
Molare Masse	250.74 g/mol	
Kristallform, -farbe	Blöcke, farblos	
Kristallabmessungen	0.48 x 0.28 x 0.25 mm	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Gitterkonstanten	a = 12.5954 (5) Å	α = 90°
	b = 9.1549 (3) Å	β = 101.547 (3)°
	c = 12.9614 (6) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle	1464.33 (10) $Å^3$	
Zahl der Formeleinheiten	4	
Berechnete Dichte	1.137 g/cm^3	
Messtemperatur	173 K	
Messgerät	Stoe IPDS II	
Strahlung und Wellenlänge	Mo $K\alpha$; 0.71073 Å	
Absorptionskoeffizient	0.35 mm^{-1}	
T_{min}; T_{max}	0.761; 0.929	
Absorptionskorrekturmethode	Multi-scan (XPREP)	
F(000)	544	
Messbereich θ	2.7° - 29.2°	
Indexgrenzen	−17 ≤ h ≤ 17	
	−12 ≤ k ≤ 12	
	−17 ≤ l ≤ 17	
Gemessene Reflexe	16291	
Unabhängige Reflexe	3943	
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	3547	
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate	
Reflexe / Restraints / Parameter	3943 / 0 / 142	
GooF[a] ($GooF_{restrained}$)	1.011 (1.011)	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)][b, c]	R_1 = 0.048 , wR_2 = 0.109	
Wichtungsschema a / b	0.0327 / 0.8644	

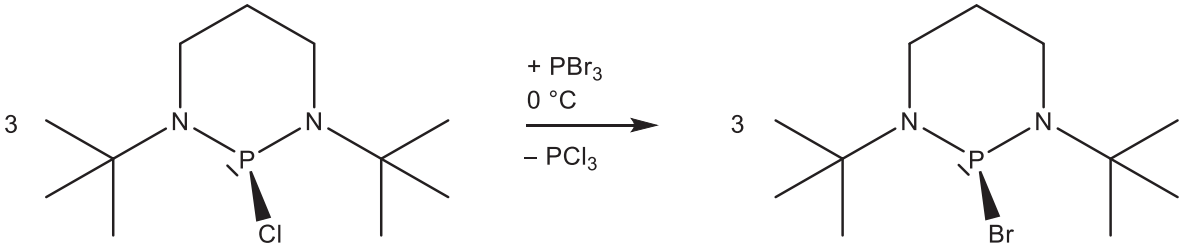
Restelektronendichte	0.41 / −0.21 e Å^{-3}
Vollständigkeit	99.6 %

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

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

[c] $wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2-F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$, $w = 1/(\sigma^2(F_o^2)+(a\cdot P)^2+b\cdot P)$ $(P = [\max(0,F_o^2)+2Fc^2])^{1/3}$

4.4.2. Synthese von 2-Brom-1,3-di-*tert*-butyl-1,3,2λ^3-diazaphosphorinan (**2**)[100]



In einem 100 ml Schlenkkolben werden 0.975 g (3.89 mmol, 250.53 g/mol) farbloses, kristallines **1** in 20 ml *n*-Pentan gelöst. Die farblose Lösung wird auf 0 °C herabgekühlt und es werden 0.41 g (1.5 mmol, 2.88 g/ml, 270.69 g/mol) destilliertes PBr_3 zugetropft. Es bildet sich ein flockiger, blassgelber Niederschlag. Nach 15 Minuten wird das Kältebad entfernt und die Reaktion über Nacht bei Raumtemperatur vervollständigt. Der Niederschlag wird abfiltriert und vom Filtrat das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt ($3.8\cdot10^{-2}$ mbar, RT). Im Kolben verbleibt **2** als ein blassgelbes Pulver. Sublimation im statischen Vakuum ($1\cdot10^{-3}$ mbar, 55 °C) liefert farblose, plättchenförmige Kristalle.

Summenformel: $C_{11}H_{24}N_2PBr$ **Molare Masse:** 295.20 g/mol

Ausbeute: 84 % (0.96 g, 3.3 mmol) **Schmelzpunkt:** 62 °C

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ = 1.40 (d, 18 H, $^3J_{H,P}$ = 3.5 Hz; NC(C**H**$_3$)$_3$), 1.91 (m, 2H; NCH$_2$C**H$_2$**CH$_2$N), 3.10 (m, 4H; NC**H$_2$**CH$_2$C**H$_2$**N).

^{13}C{^{1}H}-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ = 25.1 (d, 1 C, $^3J_{C,P}$ = 0.8 Hz; NCH$_2$**C**H$_2$CH$_2$N), 28.0 (d, 6 C, $^3J_{C,P}$ = 16.6 Hz; NC(**C**H$_3$)$_3$), 41.9 (d, 2 C, $^2J_{C,P}$ = 6.5 Hz; N**C**H$_2$CH$_2$**C**H$_2$N), 58.9 (d, 2 C, $^2J_{C,P}$ = 19.6 Hz; N**C**(CH$_3$)$_3$).

^{31}P{^{1}H}-NMR (121.5 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ = 189.8 (s).

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff (%)	Wasserstoff (%)	Stickstoff (%)
Berechnet	44.76	8.19	9.49
Gefunden	45.07	7.90	9.32

Massenspektrometrie (EI): 80 °C

Fragment	Summenformel	Masse (ber.)	m/z (exp.)	rel. Intensität
$[M-Br]^+$	$C_{11}H_{24}N_2P$	215	215.2	73.2
$[NH(CH_2)_3{}^tBuP]^+$	$C_7H_{16}N_2P$	159	159.2	27.0
$[(C_3H_6)N_2(C_3H_6)P]^+$	$C_6H_{12}N_2P$	143	143.2	16.0
$[NH_2(CH_2)_3P]^+$	$C_3H_8N_2P$	103	103.1	100.0
$[C_4H_9NH]^+$	$C_4H_{10}N$	72	72.1	3.5
$[{}^tBu]^+$	C_5H_{11}	57	57.2	9.1

IR-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 2971 (vs), 2930 (s), 2869 (s), 2779 (s), 2459 (m, br), 1601 (w, br), 1466 (m), 1394 (m), 1379 (m), 1362 (m), 1291 (w), 1277 (m), 1263 (m), 1220 (m), 1185 (s), 1147 (m), 1113 (m), 1061 (m), 1047 (m), 1000 (m), 962 (m), 924 (w), 896 (m), 882 (m), 795 (w), 657 (w), 639 (w), 553 (vw), 484 (w), 462 (w).

Raman-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 2977 (vs), 2909 (s), 2876 (m), 2786 (vw), 2718 (w), 1462 (m), 1446 (m), 1398 (w), 1367 (vw), 1292 (w), 1265 (m), 1220 (m), 1148 (vw), 1114 (vw), 1062 (w), 1029 (vw), 1002 (w), 965 (vw), 915 (m), 898 (m), 795 (m), 659 (s), 556 (m), 486 (w), 451 (w), 397 (w), 353 (m), 256 (m), 172 (s), 108 (vs).

Kristallstrukturanalyse:

Die Strukturlösung und –verfeinerung werden wie in Kapitel 4.2.6 durchgeführt. Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallbestimmung können der Tabelle 25 entnommen werden.

Tabelle 25: Daten zur Kristallbestimmung von **2**.

Verbindung	2
Empirische Formel	$C_{11}H_{24}N_2PBr$
Molare Masse	295.20 g/mol
Kristallform, -farbe	Plättchen, farblos
Kristallabmessungen	0.40 x 0.35 x 0.2 mm

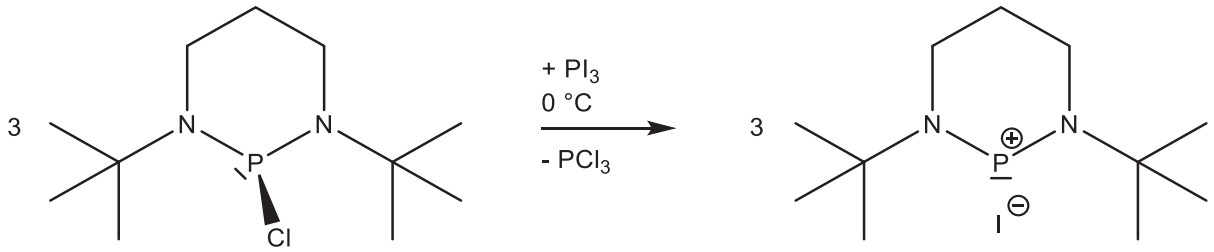
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
Gitterkonstanten	a = 9.5625 (7) Å α = 90°
	b = 10.9041 (10) Å β = 90°
	c = 14.2038 (10) Å γ = 90°
Volumen der Elementarzelle	1481.0 (2) Å^3
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte	1.324 g/cm^3
Messtemperatur	223 K
Messgerät	Stoe IPDS II
Strahlung und Wellenlänge	Mo $K\alpha$; 0.71073 Å
Absorptionskoeffizient	2.86 mm^{-1}
T_{min}; T_{max}	0.233; 0.352
Absorptionskorrekturmethode	Multi-scan (XPREP)
F(000)	616
Messbereich θ	2.4° - 27.5°
Indexgrenzen	−12 ≤ h ≤ 12
	−14 ≤ k ≤ 14
	−18 ≤ l ≤ 18
Gemessene Reflexe	13838
Unabhängige Reflexe	3402
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	3149
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Reflexe / Restraints / Parameter	3402 / 0 / 142
GooF[a] (GooF$_{restrained}$)	1.190 (1.190)
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)][b, c]	R_1 = 0.043 , wR_2 = 0.082
Wichtungsschema	0.0171 / 1.2299
Restelektronendichte	0.51 / −0.49 e Å^{-3}
Vollständigkeit	100 %

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

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

[c] $wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2-F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$, $w = 1/(\sigma^2(F_o^2)+(a\cdot P)^2+b\cdot P)$ $(P = [\max(0,F_o^2)+2Fc^2])^{1/3}$

4.4.3. Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3,2λ^2-diazaphosphorinenium-iodid (**3**)[100]



In einem 100 ml Schlenkkolben werden 1.069 g (4.267 mmol, 250.53 g/mol) **1** in 20 ml *n*-Pentan gelöst und auf 0 °C herabgekühlt. Zu dieser farblosen Lösung wird eine orange Lösung von 0.595 g (1.45 mmol, 411.69 g/mol) Phosphortriiodid in 10 ml *n*-Pentan getropft. Es bildet sich eine orange-rote Suspension. Nach 15 Minuten wird das Kältebad entfernt und der Ansatz auf Raumtemperatur erwärmt. Am Folgetag wird der Feststoff von der klaren, gelben Lösung abgetrennt und von dieser anschließend die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt ($1.0 \cdot 10^{-2}$ mbar, RT). **3** verbleibt als gelber pulvriger Feststoff im Kolben. Sublimation im statischen Vakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar, 56 °C) liefert farblose, stäbchenförmige Kristalle von **3**.

Summenformel: $C_{11}H_{24}N_2PI$ **Molare Masse:** 342.21 g/mol

Ausbeute: 62 % (0.90 g, 2.6 mmol) **Schmelzpunkt:** 105 °C

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ = 1.42 (d, 18 H, $^3J_{H,P}$ = 3.6 Hz; NC(C**H**$_3$)$_3$), 1.94 (m, 2H; NCH$_2$C**H$_2$**CH$_2$N), 3.01 (m, 4H; NC**H$_2$**CH$_2$C**H$_2$**N).

^{13}C{^{1}H}-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ = 24.1 (s, br, 1 C, $\Delta\nu_{1/2}$ = 6.5 Hz; NCH$_2$**C**H$_2$CH$_2$N), 27.4 (d, 6 C, $^3J_{C,P}$ = 16.2 Hz; NC(**C**H$_3$)$_3$), 43.7 (d, 2 C, $^2J_{C,P}$ = 5.6 Hz; N**C**H$_2$CH$_2$**C**H$_2$N), 59.7 (d, 2 C, $^2J_{C,P}$ = 19.3 Hz; N**C**(CH$_3$)$_3$).

^{31}P{^{1}H}-NMR (121.5 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ = 205.5 (s, br, $\Delta\nu_{1/2} \approx$ 460 Hz).

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff (%)	Wasserstoff (%)	Stickstoff (%)
Berechnet	38.61	7.07	8.19
Gefunden	38.59	6.42	8.50

Massenspektrometrie (EI): 80 °C

Fragment	Summenformel	Masse (ber.)	m/z (exp.)	rel. Intensität
$[M-I]^+$	$C_{11}H_{24}N_2P$	215	215.2	5.5
$[CH(CH_3)_2N(CH_2)_3N^tBuP]^+$	$C_{10}H_{22}N_2P$	201	201.0	56.2
$[^tBu]^+$	C_5H_{11}	57	57.2	100.0

IR-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 2970 (vs), 2934 (s), 2872 (s), 2840 (m), 2801 (m), 1598 (s), 1467 (m), 1395 (m), 1365 (m), 1283 (vs), 1226 (m), 1185 (s), 1166 (m), 1133 (s), 1061 (m), 1050 (m), 1032 (w), 1015 (m), 975 (w), 947 (m), 926 (m), 906 (w), 883 (w), 847 (vw), 801 (vw), 790 (vw), 692 (m), 661 (w), 554 (vw), 530 (w), 485 (w), 461 (m), 434 (w), 420 (w).

Raman-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 2977 (vs), 2910 (s), 2790 (vw), 2722 (vw), 1600 (m), 1465 (m), 1401 (w), 1291 (m), 1271 (s), 1255 (m), 1201 (m), 1165 (m), 1111 (vw), 1029 (w), 904 (s), 849 (w), 800 (w), 695 (w), 661 (s), 559 (w), 527 (w), 496 (m), 452 (m), 420 (m), 385 (w), 346 (m), 259 (m), 221 (m), 172 (m), 108 (s).

Kristallstrukturanalyse:

Die Strukturlösung und –verfeinerung werden wie in Kapitel 4.2.6 durchgeführt. Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallbestimmung können der Tabelle 26 entnommen werden. Das Kohlenstoffatom C2 des Heterocyclus weist im Festkörper eine Lagefehlordnung auf. Die Position von C2 wird daher mit zwei Teillagen beschrieben (43 % : 57 %).

Tabelle 26: Daten zur Kristallbestimmung von **3**.

Verbindung	**3**	
Empirische Formel	$C_{11}H_{24}N_2PI$	
Molare Masse	342.19 g/mol	
Kristallform, -farbe	Stäbchen, farblos	
Kristallabmessungen	0.40 x 0.10 x 0.05 mm	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	*Pbca*	
Gitterkonstanten	a = 12.2133 (6) Å	α = 90°
	b = 11.8083 (7) Å	β = 90°
	c = 20.6032 (8) Å	γ = 90°

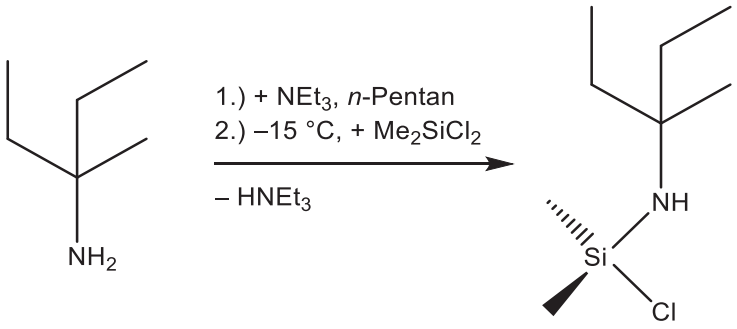
Volumen der Elementarzelle	2971.4 (3) $Å^3$
Zahl der Formeleinheiten	8
Berechnete Dichte	1.530 g/cm^3
Messtemperatur	223 K
Messgerät	Stoe IPDS II
Strahlung und Wellenlänge	Mo *Kα*; 0.71073 Å
Absorptionskoeffizient	2.24 mm^{-1}
T_{min}; T_{max}	0.476; 0.654
Absorptionskorrekturmethode	Multi-scan (XPREP)
F(000)	1376
Messbereich θ	2.6° - 27.5°
Indexgrenzen	−15 ≤ h ≤ 15
	−15 ≤ k ≤ 15
	−26 ≤ l ≤ 26
Gemessene Reflexe	29778
Unabhängige Reflexe	3407
Beobachtete Reflexe [$I>2\sigma(I)$]	2909
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Reflexe / Restraints / Parameter	3407 / 0 / 152
GooF[a] ($GooF_{restrained}$)	1.573 (1.573)
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)][b, c]	R_1 = 0.070 , wR_2 = 0.140
Wichtungsschema	0.0200 / 3.3705
Restelektronendichte	0.75 / −0.56 e $Å^{-3}$
Vollständigkeit	100 %

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

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

[c] $wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2-F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$, $w = 1/(\sigma^2(F_o^2)+(a\cdot P)^2+b\cdot P)$ $(P = [\max(0,F_o^2)+2Fc^2])^{1/3}$

4.4.4. Synthese von 1-Chlor-1,1-dimethyl-*N*-(3-methylpentan-3-yl)silanamin (**4**)



In einem 250 ml Schlenkkolben werden 7.56 g (74.7 mmol, 101.19 g/mol) farbloses, flüssiges 1-Ethyl-1-methylpropylamin in 100 ml *n*-Pentan gelöst und mit 8.12 g (80.3 mmol, 0.73 g/ml, 101.19 g/mol) blassgelbem Triethylamin versetzt. Die blassgelbe, klare Lösung wird auf −15 °C herabgekühlt und anschließend werden 9.81 g (76.0 mmol, 1.07 g/ml, 129.06 g/mol) Dichlordimethylsilan zugetropft. Es beginnt ein weißer Feststoff auszufallen. Nach 15 Minuten wird das Kältebad entfernt und die Reaktion bis zum nächsten Tag bei Raumtemperatur vervollständigt. Der entstandene Feststoff wird inert über eine Fritte Por. 4 filtriert. Das klare, farblose Filtrat wird *in vacuo* von den Lösungsmitteln befreit (2.5 mbar, RT) und **4** verbleibt in Form eines farblosen Öls im Kolben.

Summenformel: $C_8H_{20}NSiCl$ **Molare Masse:** 193.79 g/mol

Ausbeute: 62 % (8.99 g, 46.4 mmol)

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ = 0.45 (s, 6 H; SiC**H$_3$**), 0.84 (t, 6 H, $^3J_{H,H}$ = 7.4 Hz; NC(CH_2C**H$_3$**)$_2$$CH_3$), 1.09 (s, br, 1H, $\Delta\nu_{1/2}$ ≈ 20 Hz; N**H**), 1.12 (s, 3 H; NC(CH_2CH_3)$_2$C**H$_3$**), 1.40 (q, 4 H, $^3J_{H,H}$ = 7.4 Hz; NC(C**H$_2$**CH_3)$_2$$CH_3$).

^{13}C{^{1}H}-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ = 4.7 (s, 2 C; Si**C**H_3), 8.4 (s, 2 C; NC(CH_2**C**H_3)$_2$$CH_3$), 26.3 (s, 1 C; NC($CH_2CH_3$)$_2$**C**$H_3$), 35.3 (s, 2 C; NC(**C**H_2CH_3)$_2$$CH_3$), 55.3 (s, 1 C; N**C**($CH_2CH_3$)$_2$$CH_3$).

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff (%)	Wasserstoff (%)	Stickstoff (%)
Berechnet	49.58	10.40	7.23
Gefunden	49.19	10.33	8.18

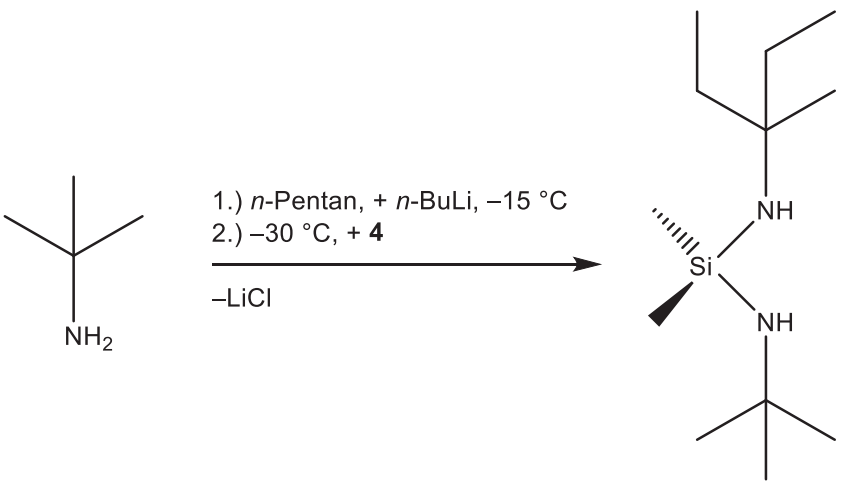
Massenspektrometrie (EI): 30 °C

Fragment	**Summenformel**	**Masse (ber.)**	**m/z (exp.)**	**rel. Intensität**
$[M]^+$	$C_8H_{20}NSiCl$	193	193.1	2.8
$[M-Et]^+$	$C_6H_{15}ClNSi$	164	164.1	26.0
$[NHC(CH_2CH_3)_2CH_3]^+$	$C_6H_{14}N$	100	100.2	3.7
$[(CH_3)_2SiCl]^+$	C_2H_6SiCl	93	93.1	11.03
$[(CH_3)_2SiN]^+$	C_2H_7NSi	72	72.2	100

IR-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 3372 (w), 3172 (w, br), 2968 (vs), 2925 (s), 2881 (m), 1600 (vw), 1518 (vw), 1459 (m), 1402 (m), 1382 (m), 1368 (m), 1331 (m), 1308 (m), 1257 (vs), 1196 (m), 1180 (m), 1067 (m), 1046 (s), 999 (w), 957 (m), 865 (s), 826 (s), 796 (vs), 706 (w), 683 (m), 647 (m), 554 (w), 458 (s), 402 (w), 386 (w), 358 (w).

Raman-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 3378 (w), 2969 (s), 2940 (s), 2905 (vs), 2731 (w), 2657 (vw), 1447 (m), 1407 (w), 1335 (vw), 1279 (vw), 1262 (vw), 1195 (vw), 1071 (w), 1030 (w), 1003 (w), 958 (vw), 881 (vw), 799 (vw), 754 (w), 700 (w), 649 (s), 460 (m), 407 (w), 354 (w), 232 (m), 171 (m), 125 (m), 77 (m).

4.4.5. Synthese von *N-tert*-Butyl-1,1-dimethyl-*N*'-(3-methylpentan-3-yl)silandiamin (**5**)



In einem 250 ml Schlenkkolben werden 3.11 g (42.5 mmol, 0.696 g/ml, 73.14 g/mol) farbloses *tert*-Butylamin in 50 ml *n*-Pentan gelöst und auf −15 °C herabgekühlt. Es werden 17.4 ml (43.5 mmol, 2.5 mol/l in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium zugetropft. Die klare farblose Lösung wird auf Raumtemperatur aufgetaut und am nächsten Tag auf −30 °C herabgekühlt, ehe eine farblose Lösung aus 8.27 g (42.7 mmol, 193.79 g/mol) **4** in 15 ml *n*-Pentan langsam zugegeben wird. Es beginnt ein gelber Feststoff auszufallen. Nach 15 Minuten wird das Kältebad entfernt und die Reaktion bis zum nächsten Tag vervollständigt. Die nun beige-braune Suspension wird über eine Fritte Por.4 filtriert. Die orange, klare Lösung wird im dynamischen Vakuum eingeengt (1.6 mbar). **5** wird als rotbraunes Öl isoliert.

Summenformel: $C_{12}H_{30}N_2Si$ **Molare Masse:** 230.47 g/mol

Ausbeute: 84 % (8.26 g, 35.8 mmol)

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ = 0.07 (s, 6 H; SiC**H$_3$**), 0.42 (s, br, 1 H, $\Delta\nu_{1/2}$ = 10.0 Hz; N**H**), 0.58 (s, br, $\Delta\nu_{1/2}$ = 10.7 Hz; 1 H, N**H**), 0.81 (t, 6 H, $^3J_{H,H}$ = 7.4 Hz; NC(CH_2C**H$_3$**)$_2$$CH_3$), 1.08 (s, 3 H; NC($CH_2CH_3$)$_2$C**H$_3$**), 1.17 (s, 9 H; NCC**H$_3$**), 1.34 (ABX_3, 4 H, $^3J_{H,H}$ = 7.5 Hz, $\nu_{H(\mathbf{e}),H(\mathbf{e}')}$ = 1.9 Hz; NC(C**H$_2$**CH_3)$_2$$CH_3$).

^{13}C{^{1}H}-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ = 4.1 (s, 2C; Si**C**H_3), 8.6 (s, 2 C; NC(CH_2**C**H_3)$_2$$CH_3$), 26.9 (s, 1 C; NC($CH_2CH_3$)$_2$**C**$H_3$), 34.0 (s, 3 C; NC**C**$H_3$), 35.6 (s, 2 C; NC(**C**H_2CH_3)$_2$$CH_3$), 49.3 (s, 1 C; N**C**$CH_3$), 54.0 (s, 1 C; N**C**($CH_2CH_3$)$_2$$CH_3$).

^{13}C-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ = 4.0 (qq, 2 C, $^1J_{C,H}$ = 117.4 Hz, $^3J_{C,H}$ = 1.6 Hz; Si**C**H_3), 8.6 (qt, 2 C, $^1J_{C,H}$ = 124.4 Hz, $^2J_{C,H}$ = 3.9 Hz; NC(CH_2**C**H_3)$_2$$CH_3$), 26.8 (qqui, 1 C, $^1J_{C,H}$ = 124.7 Hz, $^3J_{C,H}$ = 3.6 Hz; NC(CH_2CH_3)$_2$**C**H_3), 34.0 (qsep, 3 C, $^1J_{C,H}$ = 124.6 Hz, $^3J_{C,H}$ = 4.0 Hz; NC**C**H_3), 35.5 (tm, 2 C, $^1J_{C,H}$ = 124.2 Hz; NC(**C**H_2CH_3)$_2$$CH_3$), 49.2 (m, 1 C; N**C**$CH_3$), 53.8 (m, 1 C; N**C**($CH_2CH_3$)$_2$$CH_3$).

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff (%)	Wasserstoff (%)	Stickstoff (%)
Berechnet	62.54	13.12	12.16
Gefunden	62.26	13.17	12.02

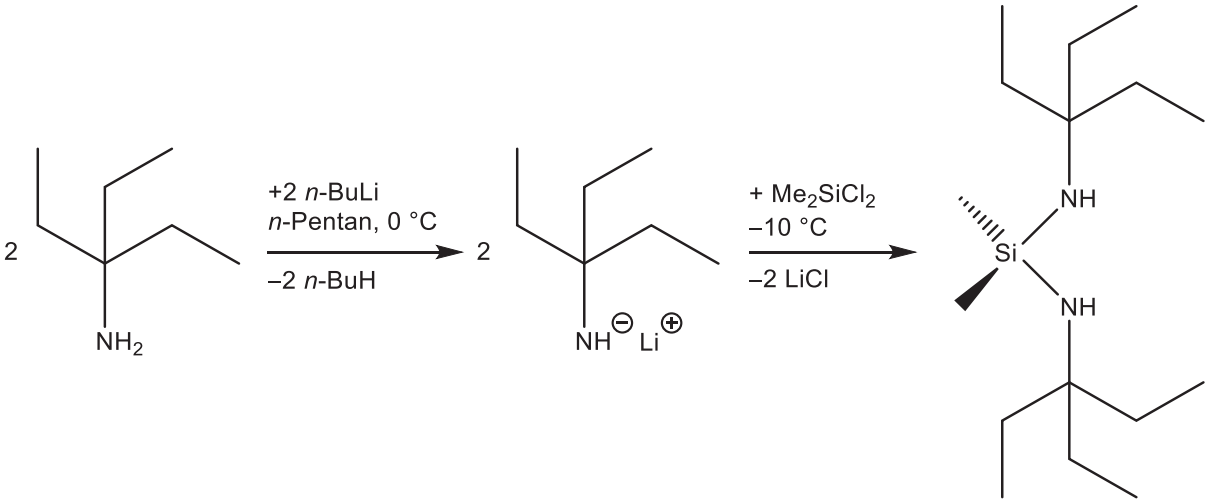
Massenspektrometrie (EI): 30 °C

Fragment	Summenformel	Masse (ber.)	m/z (exp.)	rel. Intensität
$[M-Et]^+$	$C_{10}H_{25}N_2Si$	201	201.3	68.0
$[M-{}^t\text{BuNH}]^+$	$C_8H_{20}NSi$	158	158.2	8.9
$[(CH_3)_2SiNCCH_3(CH_2CH_3)]^+$	$C_6H_{14}NSi$	128	128.2	100.0
$[(CH_3)_2SiNH_2]$	C_2H_7NSi	74	74.2	28.0
$[{}^t\text{BuNH}]^+$	$C_4H_{10}N$	72	72.2	8.2
$[{}^t\text{Bu}]^+$	C_4H_9	57	57.2	4.1

IR-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 3392 (w), 2963 (vs), 2879 (m), 1461 (m), 1399 (m), 1278 (s), 1360 (m), 1327 (w), 1250 (s), 1228 (s), 1196 (m), 1181 (m), 1065 (w), 1018 (s), 951 (m), 847 (m), 834 (m), 775 (m), 677 (w), 639 (vw), 475 (vw), 387 (vw), 375 (vw), 360 (vw).

Raman-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 3391 (m), 2961 (s), 2942 (s), 2903 (vs), 2706 (vw), 1447 (m), 1403 (w), 1274 (vw), 1215 (w), 1069 (w), 1026 (w), 1004 (w), 949 (vw), 906 (w), 879 (vw), 850 (vw), 791 (w), 746 (w), 780 (w), 625 (m), 548 (vw), 495 (w), 383 (vw), 337 (w), 281 (vw), 224 (w), 178 (w), 115 (w), 81 (w).

4.4.6. Synthese von *N*,*N*'-bis(3-ethylpentan-3-yl)-1,1-dimethylsilandiamin (**6**)



In einem 250 ml Schlenkkolben werden 9.16 g (79.5 mmol, 115.22 g/mol) blassgelbes 1,1-Diethylpropylamin in 60 ml *n*-Pentan vorgelegt. Bei 0 °C werden 32 ml (80 mmol, 2.5 mol/l in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium-Lösung innerhalb von zehn Minuten zugegeben. Es tritt eine Trübung der klaren, farblosen Lösung ein. Nach einer Reaktionszeit von 15 Minuten wird das Kältebad

entfernt und die Reaktion bei Raumtemperatur fortgesetzt. Am nächsten Tag wird der Ansatz auf −10 °C herabgekühlt und es werden 5.32 g (41.2 mmol, 1.07 g/ml, 129.06 g/mol) Dichlordimethylsilan zugetropft. Die zuvor schwache Trübung wird deutlich stärker. Die Reaktion wird über Nacht bei Raumtemperatur vervollständigt und der Reaktionsansatz anschließend inert über eine Glasfritte Por. 4 filtriert. **6** wird aus dem Filtrat, durch Entfernen der Lösungsmittel *in vacuo*, als klare, farblose Flüssigkeit isoliert.

Summenformel: $C_{16}H_{38}N_2Si$ **Molare Masse:** 286.58 g/mol

Ausbeute: 91 % (10.33 g, 36.05 mmol)

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ = 0.07 (s, 6 H; SiC**H$_3$**), 0.22 (s, br, 2 H, $\Delta\nu_{1/2}$ = 6.8 Hz; N**H**), 0.78 (t, 18 H, $^3J_{H,H}$ = 7.4 Hz; $NC(CH_2C\mathbf{H_3})_3$), 1.32 (q, 12 H, $^3J_{H,H}$ = 7.4 Hz; $NC(C\mathbf{H_2}CH_3)_3$).

^{13}C{^{1}H}-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ = 4.7 (s, 2 C; Si**C**H_3), 8.1 (s, 6 C; $NC(CH_2\mathbf{C}H_3)_3$), 31.4 (s, 6 C; $NC(\mathbf{C}H_2CH_3)_3$), 56.4 (s, 2 C; N**C**$(CH_2CH_3)_3$).

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff (%)	Wasserstoff (%)	Stickstoff (%)
Berechnet	67.06	13.37	9.78
Gefunden	66.10	13.13	9.42

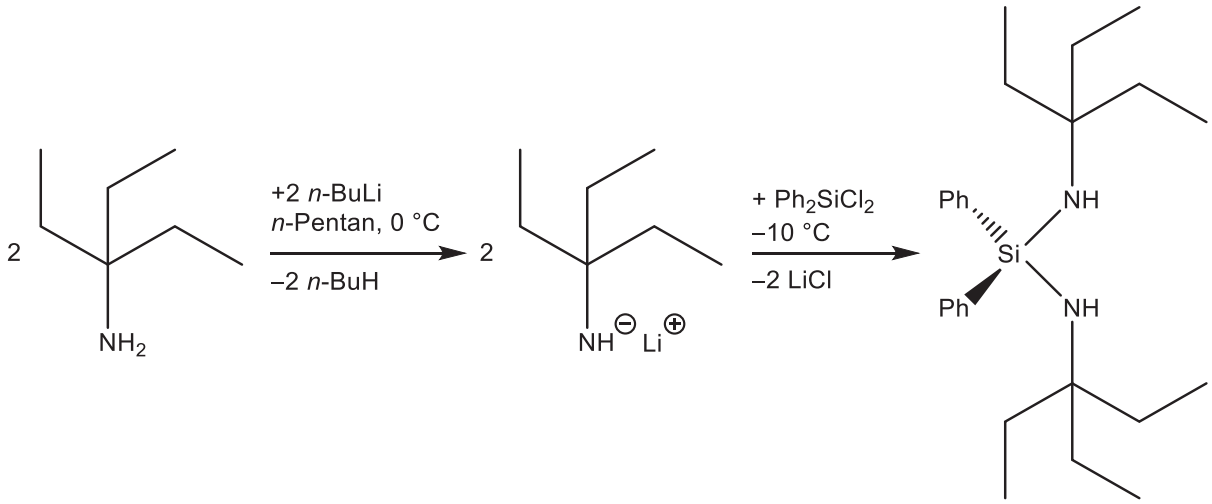
Massenspektrometrie (EI): 30°C

Fragment	Summenformel	Masse (ber.)	m/z (exp.)	rel. Intensität
$[M-Me]^+$	$C_{15}H_{35}N_2Si$	271	271.4	1.8
$[M-Et]^+$	$C_{14}H_{33}N_2Si$	257	257.3	59.7
$[M-NR]^+$	$C_9H_{22}NSi$	172	172.2	21.9
$[(CH_3)_2SiNC(CH_2CH_3)_2]^+$	$C_7H_{16}NSi$	142	142.1	100.00
$[NR]^+$	$C_7H_{16}N$	114	114.1	13.9
$[(CH_3)_2SiNH_2]$	C_2H_7NSi	74	74.1	28.5

IR-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 3392 (w), 2963 (vs), 2938 (vs), 2879 (s), 1458 (m), 1399 (m), 1370 (m), 1349 (vw), 1331 (w), 1288 (vw), 1274 (w), 1249 (s), 1200 (m), 1172 (m), 1049 (s), 1005 (s), 924 (m), 860 (m), 814 (w), 799 (m), 777 (s), 673 (w), 557 (vw), 512 (vw), 452 (vw), 399 (w), 383 (w), 372 (w), 360 (w).

Raman-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 3391 (w), 2936 (vs), 2900 (vs), 2729 (w), 1460 (m), 1448 (m), 1407 (w), 1377 (vw), 1335 (vw), 1271 (w), 1202 (vw), 1177 (w), 1077 (m), 1033 (m), 1009 (m), 923 (w), 863 (vw), 780 (vw), 740 (w), 675 (w), 618 (m), 516 (vw), 408 (m), 348 (w), 227 (w), 182 (w), 160 (w), 104 (m).

4.4.7. Synthese von *N*,*N*'-bis(3-ethylpentan-3-yl)-1,1-diphenylsilandiamin (**7**)



In einem 250 ml Schlenkkolben werden 9.48 g (82.3 mmol, 115.22 g/mol) blassgelbes 1,1-Diethylpropylamin in 60 ml *n*-Pentan gelöst und auf 0 °C herabgekühlt. Innerhalb von zehn Minuten werden 33 ml (83 mmol, 2.5 mol/l in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium zugegeben. Es beginnt weißer Feststoff auszufallen. Das Kältebad wird nach 15 Minuten entfernt und die Reaktion über Nacht vervollständigt. Bei −10 °C werden zur farblosen Suspension 10.60 g (41.86 mmol, 1.204 g/ml, 253.20 g/mol) Dichlordiphenylsilan langsam zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 15 Minuten wird das Kühlbad wieder entfernt und die Reaktion bei Raumtemperatur vervollständigt. Am nächsten Tag wird der farblose Feststoff über eine Glasfritte Por.4 inert abfiltriert. Das klare, blassgelbe Filtrat wird im Vakuum eingeengt, wobei es sich erneut trübt. Nach Filtration mittels Spritzenfilter und anschließendem Trocknen im Hochvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar, RT) wird **7** als gelbes Öl isoliert.

Summenformel: $C_{26}H_{42}N_2Si$ **Molare Masse:** 410.72 g/mol

Ausbeute: 47 % (7.98 g, 19.4 mmol)

^{1}H-NMR (600 MHz, THF-d_8, ppm) δ = 0.77 (t, 18 H, $^3J_{H,H}$ = 7.5 Hz; NC($CH_2C\mathbf{H_3}$)$_3$), 1.28 (s, br, 2 H, $\Delta\nu_{1/2}$ = 4.2 Hz; N**H**), 1.36 (q, 12 H, $^3J_{H,H}$ = 7.4 Hz; NC($C\mathbf{H_2}CH_3$)$_3$), 7.27 (m, 6 H; *meta*-C**H**, *para*-C**H**), 7.68 (m, 4 H; *ortho*-C**H**).

^{13}C{^{1}H}-NMR (151 MHz, THF-d_8, ppm) δ = 8.7 (s, 6 C; NC($CH_2\mathbf{C}H_3$)$_3$), 32.4 (s, 6 C; NC($\mathbf{C}H_2CH_3$)$_3$), 58.1 (s, 2 C; N**C**(CH_2CH_3)$_3$), 128.1 (s, 4 C; *meta*-C), 129.7 (s, 2 C; *para*-C), 136.2 (s, 4 C; *ortho*-C), 141.3 (s, 2 C; *ipso*-C).

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff (%)	Wasserstoff (%)	Stickstoff (%)
Berechnet	76.03	10.31	6.82
Gefunden	75.82	10.96	6.49

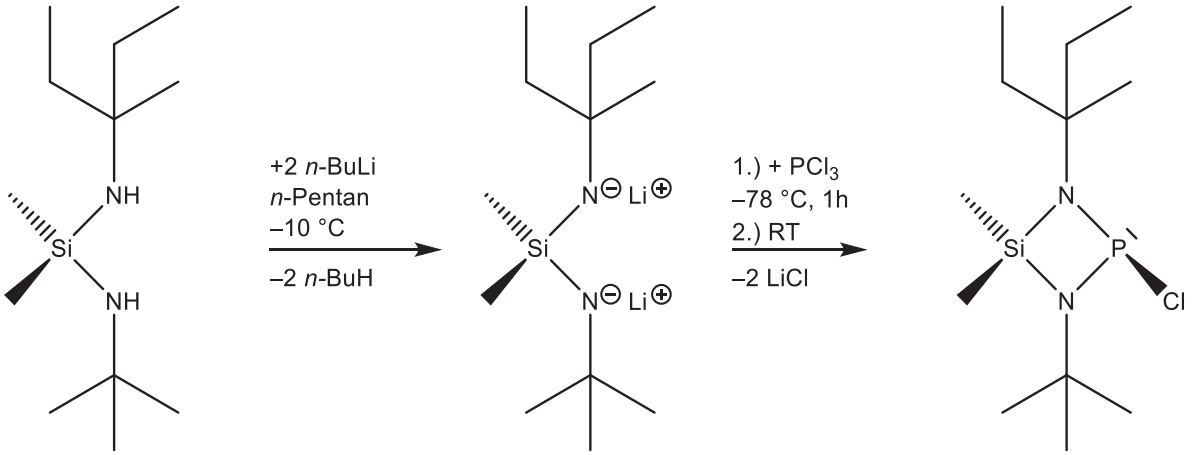
Massenspektrometrie (EI): 60 °C

Fragment	**Summenformel**	**Masse (ber.)**	**m/z (exp.)**	**rel. Intensität**
$[M-Et]^+$	$C_{24}H_{37}N_2Si$	381	381.3	65.4
$[M-NR]^+$	$C_{19}H_{26}NSi$	296	296.2	22.4
$[Ph_2SiNC(CH_2CH_3)_2]^+$	$C_{17}H_{20}NSi$	266	266.2	100.0
$[PhSiNHC(CH_2CH_3)_3]^+$	$C_{13}H_{21}NSi$	219	219.1	35.2
$[Ph_2SiNH_2]^+$	$C_{12}H_{12}NSi$	198	198.1	63.4
$[Ph_2SiNH]^+$	$C_{12}H_{11}NSi$	197	197.1	7.6
$[Ph]^+$	C_6H_5	77	77.1	6.6

IR-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 3391 (w), 3068 (m), 3049 (w), 3011 (w), 2963 (vs), 2933 (s), 2878 (s), 1958 (vw), 1891 (vw), 1823 (vw), 1590 (w), 1568 (vw), 1486 (w), 1458 (m), 1427 (m), 1398 (m), 1370 (m), 1350 (w), 1329 (m), 1298 (vw), 1275 (w), 1199 (w), 1168 (m), 1105 (s), 1046 (m), 1005 (m), 998 (m), 923 (m), 910 (w), 858 (w), 767 (w), 738 (m), 699 (vs), 669 (w), 646 (vw), 570 (w), 532 (m), 489 (m), 458 (w), 392 (vw), 371 (vw), 359 (vw).

Raman-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 3390 (w), 3177 (vw), 3136 (w), 3050 (vs), 2935 (vs), 2880 (s), 2731 (vw), 2520 (vw), 1950 (vw), 1590 (m), 1569 (w), 1462 (m), 1445 (m), 1376 (vw), 1335 (vw), 1300 (vw), 1270 (w), 1189 (w), 1158 (w), 1106 (w), 1076 (w), 1031 (m), 1000 (vs), 922 (w), 855 (vw), 764 (vw), 645 (m), 622 (w), 571 (vw), 536 (vw), 406 (w), 298 (w), 241 (m), 204 (m).

4.4.8. Synthese von 1-*tert*-Butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-3-(methylpentan-3-yl)-1,3,2λ^3,4-diazaphosphasiletidin (**8**)



In einem 100 ml Schlenkkolben werden 3.82 g (16.6 mmol, 230.47 g/mol) rotbraunes **5** in 30 ml *n*-Pentan gelöst und auf −10 °C herabgekühlt. In der Kälte werden 13.1 ml (82.8 mmol, 2.5 mol/l in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium zugetropft. Nach 15 Minuten wird das Kältebad entfernt und die Reaktion bis zum nächsten Tag bei Raumtemperatur vervollständigt. Die gelbe, klare Lösung wird auf −78 °C herabgekühlt und es werden innerhalb von vier Minuten 2.29 g (16.7 mmol, 1.57 g/ml, 137.33 g/mol) Phosphortrichlorid zugegeben. Die Lösung beginnt sich sofort zu trüben. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde bei −78 °C wird der Ansatz auf Raumtemperatur aufgetaut. Anschließend wird von der gelben Suspension das Lithiumchlorid mittels einer Glasfritte Por. 4 abgetrennt. Das gelbe, klare Filtrat wird im Vakuum getrocknet ($5.6 \cdot 10^{-2}$ mbar, RT) und **8** als ein oranges Öl isoliert.

Summenformel: $C_{12}H_{28}ClN_2PSi$ **Molare Masse:** 294.88 g/mol

Ausbeute: 52 % (2.53 g, 8.58 mmol)

^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ = 0.50 (s, br, 6 H, $\Delta\nu_{1/2}$ = 4.8 Hz; SiC**H$_3$**), 0.86 (t, 6 H, $^3J_{H,H}$ = 7.4 Hz; NC(CH_2C**H$_3$**)$_2$$CH_3$), 1.17 (d, 3 H, $^4J_{H,P}$ = 1.4 Hz; NC(CH_2CH_3)$_2$C**H$_3$**), 1.28 (d, 9 H, $^4J_{H,P}$ = 1.5 Hz; NCC**H$_3$**), 1.52 (q, 4 H, $^3J_{H,H}$ = 7.4 Hz; NC(C**H$_2$**CH_3)$_2$$CH_3$).

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ = 5.4 (s, br, 2 C, $\Delta\nu_{1/2}$ = 11.0 Hz; Si**C**H_3), 8.6 (d, 2 C, $^4J_{C,P}$ = 2.7 Hz; NC(CH_2**C**H_3)$_2$$CH_3$), 25.2 (d, 1 C, $^3J_{C,P}$ = 9.5 Hz; NC(CH_2CH_3)$_2$**C**H_3), 32.0 (d, 3 C, $^3J_{C,P}$ = 7.8 Hz; NC**C**H_3), 34.1 (s, br, 2 C, $\Delta\nu_{1/2}$ = 22.0 Hz; NC(**C**H_2CH_3)$_2$$CH_3$), 52.2 (d, 1 C, $^2J_{C,P}$ = 7.6 Hz; N**C**CH_3), 57.9 (d, 1 C, $^2J_{C,P}$ = 6.0 Hz; N**C**(CH_2CH_3)$_2$$CH_3$).

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (243 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ = 214.7 (s).

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff (%)	Wasserstoff (%)	Stickstoff (%)
Berechnet	48.88	9.57	9.50
Gefunden	49.52	9.38	10.23

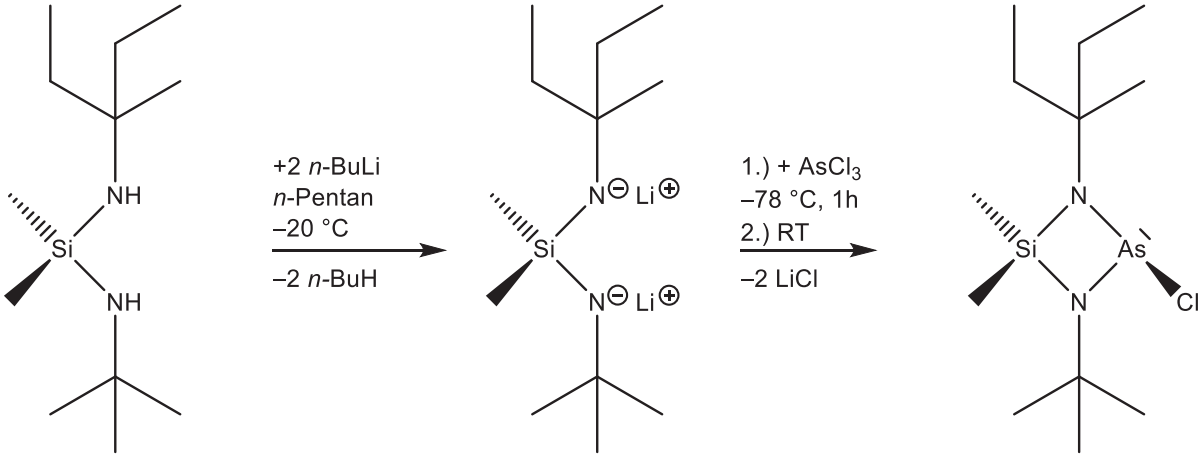
Massenspektrometrie (EI): 30 °C

Fragment	**Summenformel**	**Masse (ber.)**	**m/z (exp.)**	**rel. Intensität**
$[M]^+$	$C_{12}H_{28}ClN_2PSi$	294	294.2	7.3
[M−Me]	$C_{11}H_{25}ClN_2PSi$	279	279.2	9.3
$[M-Et]^+$	$C_{10}H_{23}ClN_2PSi$	265	265.2	93.88
$[M-Cl]^+$	$C_{12}H_{28}N_2PSi$	259	259.2	90.8
$[Me_2SiN^tBuNHC(CH_2CH_3)_2CH_3]^+$	$C_{12}H_{29}N_2Si$	229	229.2	69.3
$[Me_2SiNHN^tBuP]^+$	$C_6H_{16}N_2PSi$	175	175.1	52.5
$[NH^tBuPCl]^+$	$C_4H_{10}ClNP$	138	138.0	29.8
$[Me_2Si(NH)_2P]^+$	$C_2H_8N_2PSi$	119	119.1	100.0
$[NHC(CH_2CH_3)_2CH_3]^+$	$C_6H_{13}N$	100	100.1	11.0
$[C(CH_2CH_3)_2CH_3]^+$	C_6H_{13}	85	85.1	8.4
$[^tBuNH_2]^+$	$C_4H_{11}N$	73	73.2	38.4
$[^tBu]^+$	C_4H_9	57	57.2	19.3

IR-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 2965 (vs), 2933 (s), 2879 (m), 1459 (m), 1393 (w), 1376 (m), 1364 (m), 1334 (vw), 1251 (m), 1220 (m), 1182 (m), 1122 (vw), 1064 (s), 1041 (m), 1013 (w), 999 (w), 960 (vw), 899 (s), 881 (s), 842 (m), 788 (s), 745 (w), 701 (w), 685 (vw), 653 (vw), 601 (vw), 501 (w), 475 (w), 430 (w), 403 (w), 383 (w), 368 (vw).

Raman-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 2970 (vs), 2931 (vs), 2903 (vs), 2778 (vw), 2763 (vw), 2713 (w), 1445 (m), 1399 (w), 1281 (vw), 1245 (w), 1223 (w), 1181 (vw), 1129 (vw), 1073 (w), 1035 (w), 1003 (vw), 961 (vw), 916 (w), 808 (w), 744 (w), 600 (w), 564 (m), 479 (m), 409 (m), 345 (m), 255 (m), 201 (s), 103 (m).

4.4.9. Synthese von 1-*tert*-Butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-3-(methylpentan-3-yl)-1,3,2λ³,4-diazaarsasiletidin (**9**)



In einem 250 ml Schlenkkolben werden 3.40 g (14.8 mmol, 230.47 g/mol) rotbraunes **5** in 40 ml *n*-Pentan gelöst. Die gelbe, klare Lösung wird auf −20 °C herabgekühlt und es werden langsam 11.8 ml (29.5 mmol, 2.5 mol/l in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium zugegeben. Der Ansatz wird nach 15 Minuten aufgetaut und die Reaktion über Nacht vervollständigt. Bei −78 °C werden zu der gelben Lösung 2.73 g (15.1 mmol, 2.15 g/ml, 181.28 g/mol) Arsentrichlorid getropft. Es fällt sofort beiger Feststoff aus. Nach einer Stunde wird das Kältebad entfernt und der Ansatz auf Raumtemperatur aufgetaut. Sobald diese erreicht ist, wird das ausgefallene Lithiumchlorid über eine Inertgasfritte Por. 4 abfiltriert. Vom klaren, gelben Filtrat werden *in vacuo* die Lösungsmittel entfernt ($1.2 \cdot 10^{-2}$ mbar, RT) und **9** als oranges Öl isoliert.

Summenformel: $C_{12}H_{28}AsClN_2Si$ **Molare Masse:** 338.83 g/mol

Ausbeute: 74 % (3.71 g, 11.0 mmol)

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ = 0.45 (s, br, 6 H, $\Delta\nu_{1/2}$ = 27.1 Hz; SiC**H₃**), 0.88 (t, 6 H, $^3J_{H,H}$ = 7.4 Hz; NC(CH_2C**H₃**)$_2$$CH_3$), 1.15 (s, 3 H; NC($CH_2CH_3$)$_2$C**H₃**), 1.29 (s, 9 H; NCC**H₃**), 1.50 (m, 4 H; NC(C**H₂**CH_3)$_2$$CH_3$).

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ = 6.4 (s, br, 2 C, $\Delta\nu_{1/2}$ = 22.8 Hz; Si**C**H_3), 8.7 (s, 2 C; NC(CH_2**C**H_3)$_2$$CH_3$), 26.5 (s, 1 C; NC($CH_2CH_3$)$_2$**C**$H_3$), 33.0 (s, 3 C; NC**C**$H_3$), 34.9 (s, br, 2 C, $\Delta\nu_{1/2}$ ≈ 75 Hz; NC(**C**H_2CH_3)$_2$$CH_3$), 53.0 (s, 1 C; N**C**$CH_3$), 58.4 (s, 1 C; N**C**($CH_2CH_3$)$_2$$CH_3$).

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff (%)	Wasserstoff (%)	Stickstoff (%)
Berechnet	42.54	8.33	8.27
Gefunden	43.55	8.28	8.64

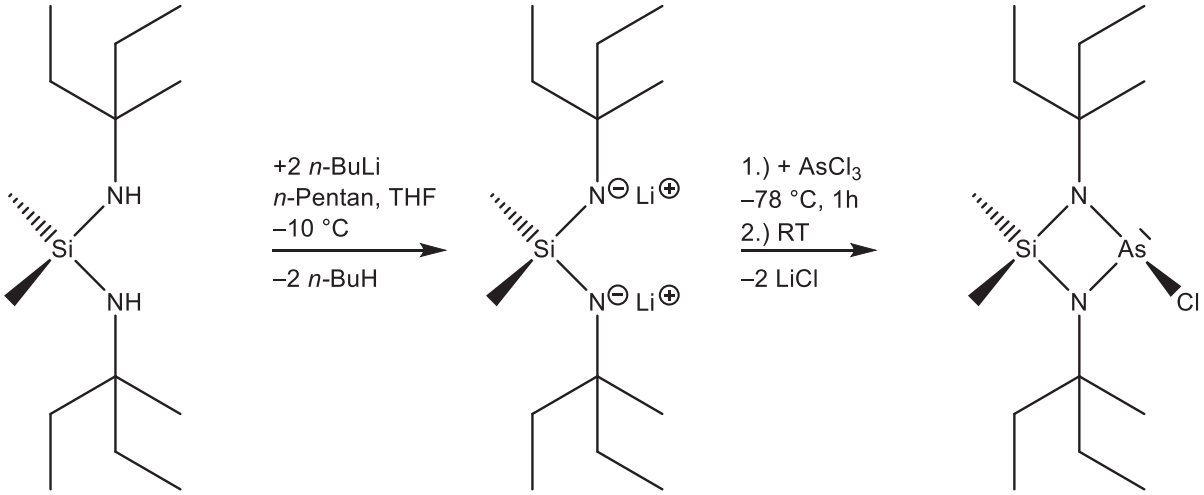
Massenspektrometrie (EI): 30 °C

Fragment	Summenformel	Masse (ber.)	m/z (exp.)	rel. Intensität
$[M-Me]^+$	$C_{11}H_{25}AsClN_2Si$	323	323.1	5.3
$[M-Et]^+$	$C_{10}H_{23}AsClN_2Si$	309	309.1	100.0
$[M-Cl]^+$	$C_{12}H_{28}AsN_2Si$	303	303.2	90.9
$[Me_2SiN^tBuN(CCH_3(CH_2CH_3))As]^+$	$C_{10}H_{23}AsN_2Si$	274	274.2	18.2
$[Me_2SiNHN^tBuAs]^+$	$C_6H_{16}AsN_2Si$	219	219.1	20.0
$[NH^tBuAsCl]^+$	$C_4H_{10}ClNAs$	182	182.0	16.0
$[Me_2Si(NH)_2As]^+$	$C_2H_8AsN_2Si$	163	163.0	26.9
$[NHC(CH_2CH_3)_2CH_3]^+$	$C_6H_{13}N$	100	100.1	2.4
$[C(CH_2CH_3)_2CH_3]^+$	C_6H_{13}	85	85.2	2.6
$[^tBuNH_2]^+$	$C_4H_{11}N$	73	73.2	28.2
$[^tBu]^+$	C_4H_9	57	57.2	9.0

IR-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 2964 (vs), 2895 (s), 2812 (m), 2706 (w), 2599 (w), 2508 (w), 2056 (vw), 1611 (w), 1515 (w), 1459 (m), 1402 (w), 1391 (w), 1377 (w), 1363 (m), 1333 (vw), 1303 (vw), 1249 (m), 1219 (m), 1177 (m), 1110 (w), 1048 (s), 1029 (m), 957 (w), 898 (m), 859 (s), 808 (m), 795 (m), 781 (s), 679 (w), 587 (vw), 547 (vw), 527 (vw), 509 (vw), 480 (w), 423 (vw), 391 (vw), 375 (vw).

Raman-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 2968 (s), 2941 (s), 2900 (vs), 2780 (vw), 2734 (vw), 2711 (vw), 1444 (m), 1397 (w), 1337 (vw), 1280 (vw), 1222 (w), 1174 (vw), 1110 (w), 1072 (w), 1033 (w), 1003 (vw), 957 (vw), 909 (w), 865 (vw), 815 (w), 760 (vw), 680 (w), 588 (w), 549 (m), 399 (m), 288 (s), 208 (m), 176 (s), 96 (s).

4.4.10. Synthese von 2-Chlor-4,4-dimethyl-1,3-bis(3-methyl-pentan-3-yl)-1,3,2λ^3,4-diazaarsasiletidin (**10**)



In einem 100 ml Schlenkkolben werden 7.27 g (28.1 mmol, 258.53 g/mol) oranges 1,1-Dimethyl-*N*,*N*'-bis(3-methylpentan-3-yl)-silandiamin in 50 ml *n*-Pentan gelöst. Bei −10 °C werden 22.5 ml (56.3 mmol, 2.5 mol/l in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium zugetropft, wobei sich die orange, klare Lösung leicht trübt. Nach 15 Minuten wird das Kältebad entfernt und die Reaktion über Nacht vervollständigt. Es werden 10 ml THF zugegeben und der Ansatz auf −78 °C herabgekühlt. Anschließend werden 5.08 g (28.0 mmol, 2.15 g/ml, 181.28 g/mol) Arsentrichlorid zugetropft, wobei der Ansatz zu Beginn kurz aufklart, ehe erneut ein Niederschlag ausfällt. Die beige Suspension wird für eine Stunde bei −78 °C belassen und nachfolgend auf Raumtemperatur erwärmt. Eine Filtration über eine Glasfritte Por.4 liefert eine klare, orange Flüssigkeit, von der im Vakuum ($2.2 \cdot 10^{-2}$ mbar, RT) die Lösungsmittel entfernt werden. **10** verbleibt in Form eines orange-braunen Öls im Kolben.

Summenformel: $C_{14}H_{32}AsClN_2Si$ **Molare Masse:** 366.88 g/mol

Ausbeute: 96 % (9.87 g, 26.9 mmol)

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ = 0.44 (s, br, 6 H, $\Delta\nu_{1/2}$ = 17.2 Hz; SiC**H$_3$**), 0.88 (t, 12 H, $^3J_{H,H}$ = 7.4 Hz; NC(CH_2C**H$_3$**)$_2$$CH_3$), 1.16 (s, 6 H; NC($CH_2CH_3$)$_2$C**H$_3$**), 1.51 (m, 8 H; NC(C**H$_2$**CH_3)$_2$$CH_3$).

^{13}C{^{1}H}-NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ = 6.4 (s, br, 2 C, $\Delta\nu_{1/2} \approx$ 100 Hz; Si**C**H_3), 8.7 (s, 4 C; NC(CH_2**C**H_3)$_2$$CH_3$), 26.3 (s, 2 C; NC($CH_2CH_3$)$_2$**C**$H_3$), 34.9 (s, br, 4 C, $\Delta\nu_{1/2} \approx$ 46 Hz; NC(**C**H_2CH_3)$_2$$CH_3$), 58.5 (s, 2 C; N**C**($CH_2CH_3$)$_2$$CH_3$).

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff (%)	Wasserstoff (%)	Stickstoff (%)
Berechnet	45.83	8.79	7.64
Gefunden	46.06	8.91	7.48

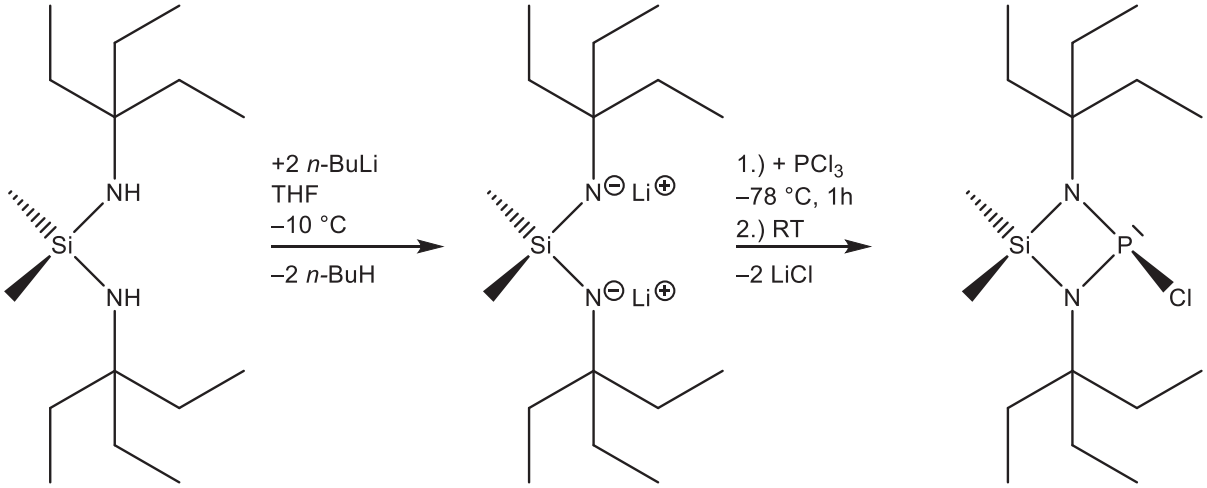
Massenspektrometrie (EI): 30 °C

Fragment	**Summenformel**	**Masse (ber.)**	**m/z (exp.)**	**rel. Intensität**
$[M-Me]^+$	$C_{13}H_{29}AsClN_2Si$	351	351.1	1.0
[M−Et]	$C_{12}H_{27}AsClN_2Si$	337	337.2	100.0
[M−Cl]	$C_{14}H_{32}AsN_2Si$	331	331.2	59.3
$[Me_2SiNHN(C(CH_2CH_3)_2CH_3As]^+$	$C_8H_{20}AsN_2Si$	247	247.1	10.3
$[Me_2Si(NH)_2As]^+$	$C_2H_8AsN_2Si$	163	163.0	18.5
$[NHC(CH_2CH_3)_2CH_3]^+$	$C_6H_{13}N$	100	100.1	2.4
$[C(CH_2CH_3)_2CH_3]^+$	C_6H_{13}	85	85.2	2.6
$[Me_2SiH]^+$	C_2H_7Si	59	59.2	25.3

IR-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 2964 (vs), 2935 (s), 2879 (s), 2858 (m), 1458 (m), 1375 (m), 1332 (w), 1319 (w), 1276 (w), 1249 (s), 1221 (w), 1048 (vs), 1029 (m), 998 (m), 954 (w), 899 (m), 858 (vs), 801 (m), 780 (s), 679 (w), 588 (w), 556 (vw), 628 (vw), 509 (vw), 419 (w), 395 (vw), 355 (w).

Raman-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 2968 (s), 2938 (vs), 2898 (vs), 2734 (w), 1444 (m), 1384 (w), 1340 (vw), 1282 (w), 1257 (vw), 1223 (w), 1206 (w), 1176 (vw), 1108 (w), 1073 (w), 1035 (w), 1006 (w), 957 (w), 855 (w), 859 (vw), 819 (w), 783 (vw), 749 (w), 639 (vw), 588 (m), 529 (m), 404 (s), 286 (vs), 209 (m), 167 (s), 93 (s).

4.4.11. Synthese von 2-Chlor-1,3,-bis(3-ethylpentan-3-yl)-4,4-di-methyl-1,3,2λ^3,4-diazaphosphasiletidin (**11**)



In einem 250 ml Schlenkkolben werden 4.84 g (16.9 mmol, 286.58 g/mol) farbloses **6** in 50 ml THF gelöst und auf −10 °C herabgekühlt. Es werden langsam 13.5 ml (33.8 mmol, 2.5 mol/l in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium zugegeben und nach zehn Minuten wird das Kühlbad entfernt. Die Reaktion wird über Nacht bei Raumtemperatur vervollständigt, ehe die nun blassgelbe Lösung erneut herabgekühlt wird. Bei −78 °C werden innerhalb von vier Minuten 2.41 g (17.6 mmol, 1.57 g/ml, 137.33 g/mol) Phosphortrichlorid zugetropft. Nach kurzer Zeit trübt sich die Lösung und der Gelbton wird stärker. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde wird der Ansatz auf Raumtemperatur aufgetaut, wobei sich der Feststoff wieder löst. Nachdem Raumtemperatur erreicht wurde, wird noch weitere 30 Minuten gewartet, ehe die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt werden (1.0 mbar, RT). Es werden 30 ml *n*-Pentan zugegeben und das ausgefallene Lithiumchlorid über eine Glasfritte Por. 4 abfiltriert. Das klare, rotbraune Filtrat wird erneut eingeengt, wobei eine leichte Trübung einsetzt. Nach Filtration mittels Spritzenfilter und anschließendem vollständigen Entfernen des Lösungsmittels *in vacuo* ($1.3 \cdot 10^{-2}$ mbar, RT) wird **11** als rotbraunes, viskoses Öl isoliert.

Summenformel: $C_{16}H_{36}ClN_2PSi$ **Molare Masse:** 350.99 g/mol

Ausbeute: 84 % (5.00 g, 14.3 mmol)

^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ = 0.47 (s, 3 H; SiC**H$_3$**), 0.56 (s, 3 H; SiC**H$_3$**), 0.85 (t, 18 H, $^3J_{H,H}$ = 7.4 Hz; NC(CH_2C**H$_3$**)$_3$), 1.47 (m, 6 H; NC(C**H$_2$**CH_3)$_3$), 1.57 (m, 6 H; NC(C**H$_2$**CH_3)$_3$).

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ = 4.8 (d, 1 C, $^3J_{C,P}$ = 2.1 Hz; Si**C**H_3), 5.9 (d, 1 C, $^3J_{C,P}$ = 3.7 Hz; Si**C**H_3), 7.9 (d, 6 C, $^4J_{C,P}$ = 2.7 Hz; NC(CH_2**C**H_3)$_3$), 29.7 (d, 6 C, $^3J_{C,P}$ = 7.7 Hz; NC(**C**H_2CH_3)$_3$), 60.9 (d, 2 C, $^2J_{C,P}$ = 5.8 Hz; N**C**(CH_2CH_3)$_3$).

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (243 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ = 219.0 (s).

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff (%)	Wasserstoff (%)	Stickstoff (%)
Berechnet	54.74	10.34	7.98
Gefunden	54.07	9.89	8.17

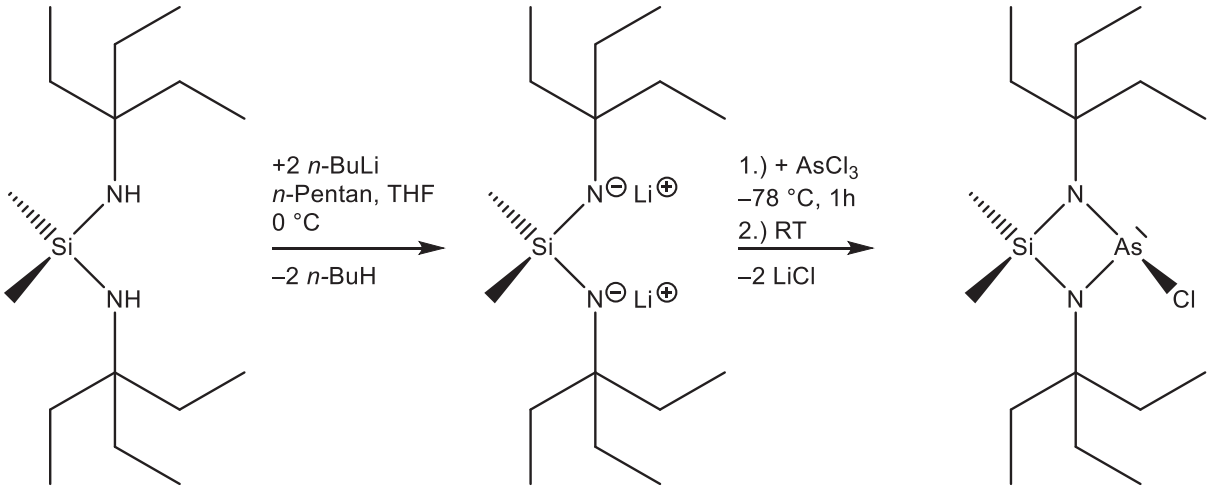
Massenspektrometrie (EI): 30 °C

Fragment	**Summenformel**	**Masse (ber.)**	**m/z (exp.)**	**rel. Intensität**
$[M]^+$	$C_{16}H_{36}ClN_2PSi$	350	350.3	4.5
$[M-Et]^+$	$C_{14}H_{31}ClN_2PSi$	321	321.2	66.8
$[M-Cl]^+$	$C_{16}H_{36}N_2PSi$	315	315.3	37.4
$[Me_2SiNHN(C(CH_2CH_3)_3)P]^+$	$C9H_{22}N_2PSi$	217	217.2	7.3
$[Me_2Si(NH)_2P]^+$	$C_2H_8N_2PSi$	119	119.1	26.9
$[HN(C(CH_2CH_3)_3)]^+$	$C_7H_{16}N^+$	114	114.1	19.8
$[C(CH_2CH_3)_3]^+$	C_7H_{15}	99	99.2	9.5
$[C(CH_2CH_3)CH_2CH_2]^+$	C_7H_{14}	98	98.2	86.5
$[Me_2SiN]^+$	C_2H_6NSi	72	72.2	100.0
$[Me_2SiH]^+$	C_2H_7	59	59.1	19.0
$[Me_2Si]^+$	C_2H_6	58	58.2	14.4

IR-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 2964 (vs), 2938 (s), 2879 (s), 1520 (vw), 1455 (s), 1400 (w), 1375 (m), 1356 (vw), 1332 (w), 1303 (vw), 1251 (m), 1216 (w), 1201 (vw), 1162 (s), 1113 (w), 1065 (vs), 1039 (m), 1006 (m), 945 (vs), 918 (m), 883 (vs), 831 (m), 812 (m), 785 (s), 692 (w), 682 (w), 599 (w), 559 (w), 491 (vw), 439 (m), 382 (w), 372 (w), 262 (w), 357 (w).

Raman-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 2935 (vs), 2900 (vs), 2737 (w), 1458 (m), 1378 (vw), 1274 (w), 1231 (w), 1200 (vw), 1155 (w), 1124 (vw), 1080 (m), 1044 (w), 1012 (m), 962 (vw), 922 (w), 888 (w), 865 (vw), 790 (vw), 746 (w), 686 (w), 587 (m), 558 (w), 492 (m), 415 (m), 348 (m), 284 (w), 221 (m), 198 (m), 96 (m).

4.4.12. Synthese von 2-Chlor-1,3,-bis(3-ethylpentan-3-yl)-4,4-dimethyl-1,3,2λ^3,4-diazaarsasiletidin (**12**)



In einem 250 ml Schlenkkolben werden 6.67 g (23.3 mmol, 286.58 g/mol) **6** in 20 ml *n*-Pentan vorgelegt. Bei 0 °C werden zu der farblosen Lösung, innerhalb von sechs Minuten, 18.6 ml (45.5 mmol, 2.5 mol/l in *n*-Hexan) *n*-Butyllithiumlösung getropft. Nach 15 Minuten wird die blassgelbe Suspension auf Raumtemperatur aufgetaut. Anschließend werden 40 ml THF zugegeben, wobei sich der Feststoff auflöst. Am Folgetag wird die blassgelbe Lösung auf −78 °C herabgekühlt und innerhalb von fünf Minuten werden 4.33 g (23.9 mmol, 2.15 g/ml, 181.28 g/mol) Arsentrichlorid zugegeben. Nach einer Stunde wird das Kältebad entfernt und die blassgelbe Suspension auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sie sich orange färbt. Die Lösungsmittel werden *in vacuo* entfernt (1.0 mbar, RT) und es werden anschließend erneut 30 ml *n*-Pentan zugegeben. Die gelbe Suspension wird dann über eine Glasfritte Por. 4 inert filtriert und das klare, gelbe Filtrat im Vakuum getrocknet (0.63 mbar, RT). **12** verbleibt in Form eines gelben Öls im Kolben, welches nach mehreren Monaten erstarrt.

Summenformel: $C_{16}H_{36}AsClN_2Si$ **Molare Masse:** 494.93 g/mol

Ausbeute: 85 % (7.86 g, 19.9 mmol)

^{1}H-NMR (600 MHz, THF-d_8, ppm) δ = 0.42 (s, br, 3 H, $\Delta\nu_{1/2}$ = 6.8 Hz; SiC**H$_3$**), 0.47 (s, br, 3 H, $\Delta\nu_{1/2}$ = 6.9 Hz; SiC**H$_3$**), 0.86 (t, 18 H, $^{3}J_{H,H}$ = 7.4 Hz; NC(CH_2C**H$_3$**)$_3$), 1.43 (m, 6 H; NC(C**H$_2$**CH_3)$_3$), 1.54 (m, 6 H; NC(C**H$_2$**CH_3)$_3$).

^{13}C{^{1}H}-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ = 6.0 (s, 1 C; Si**C**H_3), 7.2 (s, 1 C; Si**C**H_3), 8.4 (s, 6 C; NC(CH_2**C**H_3)$_3$), 31.3 (s, 6 C; NC(**C**H_2CH_3)$_3$), 61.9 (s, 2 C; N**C**(CH_2CH_3)$_3$).

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff (%)	Wasserstoff (%)	Stickstoff (%)
Berechnet	48.66	9.19	7.09
Gefunden	48.14	9.05	7.06

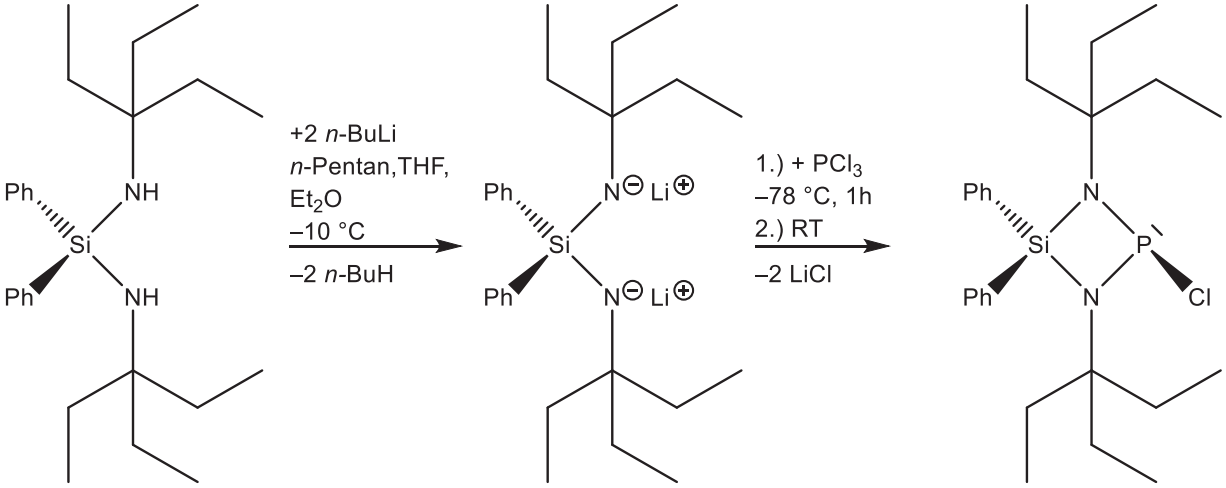
Massenspektrometrie (EI): 30 °C

Fragment	**Summenformel**	**Masse (ber.)**	**m/z (exp.)**	**rel. Intensität**
[M−Et]	$C_{14}H_{31}AsClN_2Si$	365	36.2	100.0
$[M-Cl]^+$	$C_{16}H_{36}AsN_2Si$	359	359.2	47.5
$[Me_2SiNHN(C(CH_2CH_3)_3)As]^+$	$C_9H_{22}AsN_2Si$	261	261.2	6.4
$[Me_2Si(NH)_2As]^+$	$C_2H_8AsN_2Si$	163	163.0	13.2
$[HN(C(CH_2CH_3)_3)]^+$	$C_7H_{16}N^+$	114	114.1	10.4
$[C(CH_2CH_3)CH_2CH_2]^+$	C_7H_{14}	98	98.1	2.7
$[Me_2SiNH]^+$	C_2H_7NSi	72	73.2	5.0
$[Me_2SiH]^+$	C_2H_7	59	59.1	25.3
$[Me_2Si]^+$	C_2H_6	58	58.2	4.3

IR-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 2963 (vs), 2935 (s), 2878 (s), 1616 (vw), 1519 (w), 1454 (m), 1400 (w), 1372 (m), 1353 (w), 1330 (w), 1300 (w), 1249 (m), 1223 (w), 1213 (w), 1192 (vw), 1162 (s), 1110 (w), 1079 (w), 1057 (s), 1034 (m), 1010 (m), 933 (m), 917 (m), 868 (s), 830 (m), 802 (s), 779 (s), 719 (w), 680 (w), 582 (w), 554 (w), 478 (vw), 408 (w), 400 (w), 379 (w), 368 (w), 358 (w).

Raman-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 2967 (s), 2932 (vs), 2895 (s), 2732 (w), 1453 (m), 1380 (w), 1338 (w), 1302 (vw), 1274 (w), 1255 (w), 1223 (w), 1192 (w), 1154 (w), 1111 (w), 1080 (m), 1042 (w), 1012 (w), 931 (w), 871 (vw), 848 (vw), 812 (w), 783 (vw), 757 (vw), 739 (w), 680 (w), 635 (vw), 581 (m), 482 (w), 420 (s), 384 (w), 284 (s), 217 (m), 168 (s), 109 (s).

4.4.13. Synthese von 2-Chlor-1,3,-bis(3-ethylpentan-3-yl)-4,4-diphenyl-1,3,2λ^3,4-diazaphosphasiletidin (**13**)



In einem 250 ml Schlenkkolben werden 3.60 g (8.76 mmol, 410.72 g/mol) gelbes **7** in 30 ml *n*-Pentan gelöst und auf −10 °C herabgekühlt. Es werden 7.0 ml (17.5 mmol, 2.5 mol/l in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium zugetropft. Nach 15 Minuten wird das Kältebad entfernt und beim Auftauen beginnt farbloser Niederschlag auszufallen. Am nächsten Tag werden 20 ml THF und 20 ml Diethylether zugegeben. Der ausgefallene Niederschlag löst sich nicht. Mit einem Kältebad wird der Ansatz auf −78° C herabgekühlt und es werden 1.31 g (9.54 mmol, 1.57 g/ml, 137.33 g/mol) Phosphortrichlorid zugetropft. Die Suspension färbt sich schlagartig hellblau. Im Reaktionsverlauf entfärbt sich der Ansatz zunächst wieder und nach einer Stunde liegt eine gelbe Suspension vor. Der Kolben wird auf Rautemperatur erwärmt und anschließend werden die Lösungsmittel im Vakuum entfernt (1 mbar, RT). Zu dem braun-gelben, trüben Öl werden 40 ml *n*-Pentan gegeben und die entstandene Suspension über eine Fritte Por.4 filtriert. Das gelbe, klare Filtrat wird *in vacuo* von den Lösungsmitteln befreit ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar, RT) und **13** wird als oranges, hochviskoses Öl isoliert. Das Öl erstarrt nach mehreren Monaten teilweise.

Summenformel: $C_{26}H_{40}ClN_2PSi$ **Molare Masse:** 475.13 g/mol

Ausbeute: 97 % (4.05 g, 5.52 mmol)

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ = 0.85 (t, 18 H, $^{3}J_{H,H}$ = 7.4 Hz; $NC(CH_2C\mathbf{H_3})_3$), 1.49 (m, 12 H; $NC(C\mathbf{H_2}CH_3)_3$), 7.47 (m, 6 H; *meta*-C**H**, *para*-C**H**), 7.93 (m, 2 H; *ortho*-C**H**), 8.13 (m, 2 H; *ortho*-C**H**).

^{13}C{^{1}H}-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ = 8.3 (d, 6 C, $^{4}J_{C,P}$ = 3.6 Hz; $NC(CH_2\mathbf{C}H_3)_3$), 30.2 (d, 6 C, $^{3}J_{C,P}$ = 7.3 Hz; $NC(\mathbf{C}H_2CH_3)_3$), 61.7 (d, 2 C, $^{2}J_{C,P}$ = 5.4 Hz; $N\mathbf{C}(CH_2CH_3)_3$), 127.5 (s, 2 C; *para*-**C**), 127.9 (d, 4 C, $^{5}J_{C,P}$ = 4.0 Hz; *meta*-**C**), 131.1 (d, 4 C, $^{4}J_{C,P}$ = 14.5 Hz; *ortho*-**C**), 136.5 (d, 2 C, $^{3}J_{C,P}$ = 27.8 Hz; *ipso*-**C**).

^{31}P{^{1}H}-NMR (243 MHz, THF-d_8, ppm) δ = 215.9 (s).

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff (%)	Wasserstoff (%)	Stickstoff (%)
Berechnet	65.73	8.49	5.90
Gefunden	66.10	8.36	5.70

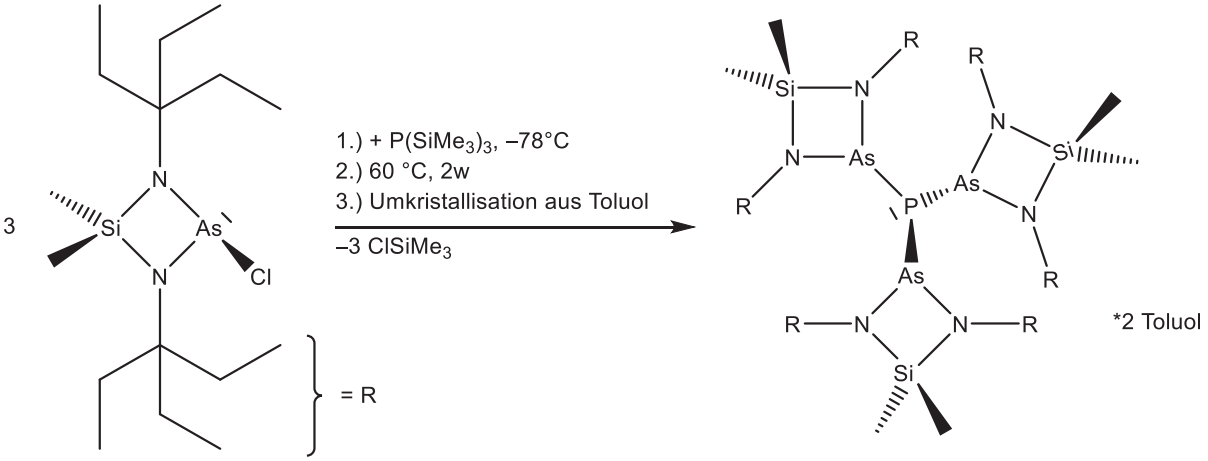
Massenspektrometrie (EI): 50 °C

Fragment	**Summenformel**	**Masse (ber.)**	**m/z (exp.)**	**rel. Intensität**
$[M]^+$	$C_{26}H_{40}ClN_2PSi$	474	474	< 1.0
[M−Et]	$C_{24}H_{35}ClN_2PSi$	445	445.2	10.6
$[Ph_2Si(NR)_2H]^+$	$C_{26}H_{41}N_2Si$	409	409.3	2.72
$[Ph_2Si(NH)_2P]^+$	$C_{12}H_{12}N_2PSi$	243	243.1	1.8
$[Ph_2SiH]^+$	$C_{12}H_{11}Si$	183	183.1	100.0
$[C(CH_2CH_3)_3]^+$	C_7H_{15}	99	99.2	1.3
$[Ph]^+$	C_6H_5	77	77.1	3.3

IR-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 3072 (w), 3050 (w), 2964 (vs), 2937 (vs), 2878 (s), 2737 (w), 2081 (vw), 1964 (vw), 1906 (vw), 1827 (vw), 1589 (w), 1568 (vw), 1520 (vw), 1485 (w), 1454 (m), 1428 (s), 1374 (m), 1334 (w), 1306 (w), 1277 (vw), 1223 (w), 1188 (w), 1155 (s), 1111 (s), 1079 (w), 1056 (s), 1034 (s), 999 (m), 977 (w), 941 (s), 915 (m), 869 (vs), 850 (m), 801 (w), 736 (s), 697 (vs), 622 (vw), 602 (w), 565 (w), 542 (w), 524 (vw), 495 (s), 481 (m), 410 (w), 390 (w), 380 (w), 368 (w), 352 (w).

Raman-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 3136 (vw), 3055 (vs), 2937 (vs), 2883 (s), 2734 (vw), 2222 (vw), 2111 (vw), 2032 (vw), 1590 (m), 1570 (w), 1446 (m), 1376 (vw), 1308 (vw), 1276 (vw), 1189 (w), 1159 (w), 1105 (w), 1080 (w), 1031 (m), 1001 (vs), 922 (vw), 847 (vw), 745 (vw), 705 (vw), 656 (vw), 610 (m), 411 (w), 348 (w), 282 (w), 245 (m), 205 (s).

4.4.14. Synthese von Tris(1,3-bis(3-ethylpentan-3-yl)-4,4-dimethyl-1,3,2λ^3,4-diaza-arsasiletidin-2-yl)phosphan–Toluol (1/2) (**14**)



In einer 25 ml Schlenkampulle werden 1.13 g (2.86 mmol, 394.93 g/mol) rotbraunes **12** in 15 ml THF gelöst und auf −78 °C herabgekühlt. Zu der gelben Lösung werden 0.26 g (1.04 mmol, 0.863 g/ml, 250.54 g/mol) Tris(trimethylsilyl)phosphan gegeben und der Ansatz langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach einer Reaktionszeit von fünf Tagen wird das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt (1.0 mbar, RT). Das verbleibende, gelb-orange Öl erstarrt nach zwei Wochen tempern im Blockofen bei einer Temperatur von 60 °C. Durch Umkristallisation aus Toluol werden gelbe Kristalle von **14** erhalten.

Summenformel: $C_{48}H_{108}As_3N_6PSi_3$ **Molare Masse:** 1293.71 g/mol

Ausbeute: 36 % (0.44g, 0.34 mmol) **Schmelzpunkt:** ca. 140 °C (Zersetzung)

^{1}H-NMR (600 MHz, THF-d_8, ppm) δ = 0.33 (s, 9 H; SiC**H$_3$**), 0.44 (s, 3 H; SiC**H$_3$**), 0.90 (t, 54 H, $^3J_{H,H}$ = 7.4 Hz; NC(CH_2C**H$_3$**)$_3$), 1.47 (m, 18 H; NC(C**H$_2$**CH_3)$_3$), 1.73 (m, 18 H; NC(C**H$_2$**CH_3)$_3$).

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (151 MHz, THF-d_8, ppm) δ = 8.4 (d, 3 C, $^4J_{C,P}$ = 4.4 Hz; Si**C**H_3), 8.6 (d, 3 C, $^4J_{C;P}$ = 1.1 Hz; Si**C**H_3), 9.4 (s, 18 C; NC(CH_2**C**H_3)$_3$), 32.4 (s, 18 C; NC(**C**H_2CH_3)$_3$), 61.3 (s, 6 C; N**C**(CH_2CH_3)$_3$).

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (243 MHz, THF-d_8, ppm) δ = 54.4 (s).

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff (%)	Wasserstoff (%)	Stickstoff (%)
Berechnet	51.97	9.81	7.58
Gefunden	52.24	9.67	6.93

Massenspektrometrie (EI): 130 °C

Fragment	**Summenformel**	**Masse (ber.)**	**m/z (exp.)**	**rel. Intensität**
$[Me_2Si(NC(CH_2CH_3)_3)_2As]^+$	$C_{16}H_{36}AsN_2Si$	359	359.2	100.0
$[Me_2SiNH(NC(CH_2CH_3)_3)As]^+$	$C_9H_{22}AsN_2Si$	261	261.2	17.3
$[Me_2Si(NH)_2As]^+$	$C_2H_8AsN_2Si$	163	163.0	42.8
$[HN(C(CH_2CH_3)_3)]^+$	$C_7H_{16}N^+$	114	114.2	11.7
$[Me_2SiNH_2]^+$	C_2H_8NSi	73	73.2	38.3
$[Me_2SiH]^+$	C_2H_7	59	59.2	24.6

IR-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 2962 (vs), 2935 (vs), 2877 (s), 1627 (w), 1548 (w), 1454 (m), 1372 (w), 1353 (vw), 1331 (w), 1301 (w), 1250 (m), 1220 (w), 1161 (m), 1102 (w), 1055 (m), 1027 (m), 1011 (m), 927 (m), 862 (s), 823 (m), 782 (s), 766 (s), 729 (m), 704 (w), 671 (w), 576 (w), 543 (vw), 420 (vw), 406 (vw), 395 (vw), 383 (vw).

Raman-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 2933 (vs, sh), 2729 (vw), 1454 (m), 1398 (vw), 1377 (vw), 1338 (vw), 1274 (vw), 1255 (vw), 1213 (vw), 1184 (vw), 1154 (vw), 1101 (w), 1081 (w), 1041 (w), 1009 (w), 929 (w), 867 (vw), 847 (vw), 789 (w), 753 (vw), 734 (vw), 662 (w), 578 (m), 420 (m), 394 (m), 315 (m), 252 (m), 232 (m), 141 (m).

Kristallstrukturanalyse:

Die Strukturlösung und –verfeinerung werden wie in Kapitel 4.2.6 durchgeführt. Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallbestimmung können der Tabelle 27 entnommen werden. Eine der Alkylgruppen (C1 bis C7) weist im Festkörper eine Lagefehlordnung auf. Aus diesem Grund werden die Positionen der Methylen- und Methylkohlenstoffatome dieser Gruppe mit je zwei Teillagen (61 % : 39 %) beschrieben. Die U_{ij}-Komponenten benachbarter Kohlenstoffatome werden einander durch „restraints“ vom Typ „RIGU“ und „SADI“ angeglichen.

Tabelle 27: Daten zur Kristallbestimmung von **14**.

Verbindung	**14**	
Empirische Formel	$C_{62}H_{124}As_3N_6PSi_3$	
Molare Masse	1293.66 g/mol	
Kristallform, -farbe	Stäbchen, gelb	
Kristallabmessungen	1.00 x 0.28 x 0.14 mm	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	*Pbca*	
Gitterkonstanten	a = 13.5628 (3) Å	α = 90°
	b = 23.7601 (3) Å	β = 90°
	c = 44.8376 (6) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle	14449.1 (4) Å^3	
Zahl der Formeleinheiten	8	
Berechnete Dichte	1.020 g/cm^3	
Messtemperatur	233 K	
Messgerät	Stoe IPDS II	
Strahlung und Wellenlänge	Mo $K\alpha$; 0.71073 Å	
Absorptionskoeffizient	1.49 mm^{-1}	
T_{min}; T_{max}	0.358; 0.467	
Absorptionskorrekturmethode	Multi-scan (XPREP)	
F(000)	5552	
Messbereich θ	1.9° - 24.6°	
Indexgrenzen	−15 ≤ h ≤ 15	
	−27 ≤ k ≤ 24	
	−52 ≤ l ≤ 52	
Gemessene Reflexe	166104	
Unabhängige Reflexe	12082	
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	11783	
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate	

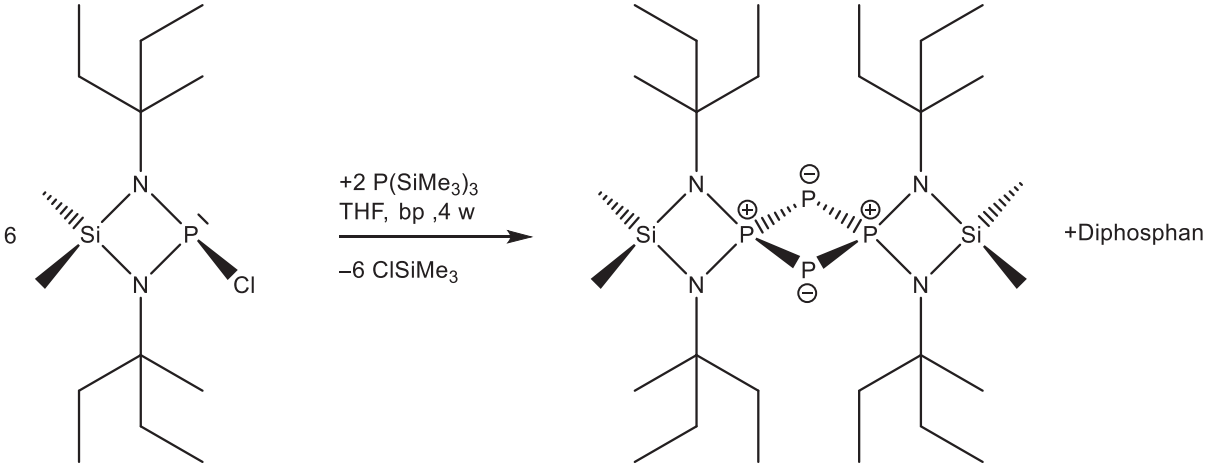
Reflexe / Restraints / Parameter	12082 / 322 / 760
GooF[a] ($GooF_{restrained}$)	1.305 (1.360)
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)][b, c]	R_1 = 0.064 , wR_2 = 0.133
Wichtungsschema	0.0107 / 40.1400
Restelektronendichte	1.48 / −0.64 e Å^{-3}
Vollständigkeit	99.3 %

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

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

[c] $wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2-F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$, $w = 1/(\sigma^2(F_o^2)+(a\cdot P)^2+b\cdot P)$ $(P = [max(0,F_o^2)+2Fc^2])^{1/3}$

4.4.15. Synthese von 2,2,8,8-Tetramethyl-1,3,7,9-tetrakis(3-methylpentan-3-yl)-1,3,7,9-tetraaza-4λ^5,5,6λ^5,10-tetraphospha-2,8-disiladispiro[3.1.3.1]-deca-4,6(10)-dien (**15**)



In einer 25 ml Schlenkampulle werden 2.67 g (8.27 mmol, 322.93 g/mol) 2-Chlor-4,4-dimethyl-1,3-bis(3-methylpentan-3-yl)-1,3,2λ^3,4-diazaphosphasiletidin in 10 ml THF gelöst. Die braunrote, klare Lösung wird auf −30 °C herabgekühlt und mit 0.74 g (3.0 mmol, 0.863 g/ml, 250.54 g/mol) Tris(trimethylsilyl)phosphan versetzt. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wird der Ansatz für sechs Wochen bei 65 °C im Blockofen getempert. Anschließend wird das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt (1 mbar, RT). Das beige-braune, trübe Öl wird mit 5 ml *n*-Pentan versetzt, wobei sich eine rotbraune Lösung sowie ein gelbbrauner Feststoff bilden. Die Lösung wird vom Feststoff abgetrennt und dieser mit kaltem *n*-Pentan gewaschen. Anschließend wird der gelbe Feststoff im Vakuum getrocknet ($2.2\cdot10^{-2}$ mbar, RT). Durch Umkristallisation aus THF werden gelbe Kristalle von **15** erhalten.

Summenformel: $C_{28}H_{64}N_4P_4Si_2$ **Molare Masse:** 636.91 g/mol

Ausbeute: 17 % (0.31 g, 0.49 mmol) **Schmelzpunkt:** ca. 125 °C (Zersetzung)

^{1}H-NMR (600 MHz, THF-d_8, ppm) δ = 0.47 (s, 12 H; SiC**H$_3$**), 0.91 (t, 24 H, $^3J_{H,H}$ = 7.2 Hz; NC(CH_2C**H$_3$**)$_2$$CH_3$), 1.31 (s, 12 H; NC($CH_2CH_3$)$_2$C**H$_3$**), 1.99 (dq, 8 H, $^2J_{H,H}$ = 14.43 Hz; $^3J_{H,H}$ = 7.32 Hz; NC(C**H$_2$**CH_3)$_2$$CH_3$), 2.50 (dq, 8 H, $^2J_{H,H}$ = 14.43 Hz; $^3J_{H,H}$ = 7.32 Hz; NC(C**H$_2$**CH_3)$_2$$CH_3$).

^{13}C{^{1}H}-NMR (75.5 MHz, Toluol-d_8, ppm) δ = 6.4 (s, br, 4 C, $\Delta\nu_{1/2}$ = 3.3 Hz; Si**C**H_3), 9.3 (s, br, 8 C, $\Delta\nu_{1/2}$ = 4.8 Hz; NC(CH_2**C**H_3)$_2$$CH_3$), 25.8 (s, br, 4 C, $\Delta\nu_{1/2}$ = 7.8 Hz; NC(CH_2CH_3)$_2$**C**H_3), 32.9 (s, br, 8 C, $\Delta\nu_{1/2}$ = 5.5 Hz; NC(**C**H_2CH_3)$_2$$CH_3$), 59.4 (s, br, 2 C, $\Delta\nu_{1/2}$ = 2.3 Hz; N**C**(CH_2CH_3)$_2$$CH_3$).

^{31}P{^{1}H}-NMR (121.5 MHz, Toluol-d_8, ppm): A_2B_2-Spinsystem, 14 Linien aufgelöst, δ_A = 59.5, δ_B = 103.0 ($^1J_{P,P}$ = 369 Hz).

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff (%)	Wasserstoff (%)	Stickstoff (%)
Berechnet	52.80	10.13	8.80
Gefunden	52.92	10.24	8.52

Massenspektrometrie (EI): 100 °C

Fragment	Summenformel	Masse (ber.)	m/z (exp.)	rel. Intensität
$[M]^+$	$C_{28}H_{64}N_4P_4Si_2$	636	636.4	5.2
$[Me_2Si(NR)_2P]^+$	$C_{14}H_{32}N_2PSi$	287	287.3	100.0
$[Me_2Si(NH)_2P]^+$	$C_2H_8N_2PSi$	119	119.1	94.2
$[NHC(CH_2CH_3)_2CH_3]^+$	$C_6H_{13}N$	100	100.1	9.6
$[C(CH_2CH_3)_2CH_3]^+$	C_6H_{13}	85	85.2	13.8
$[Me_2SiH]^+$	C_2H_7Si	59	59.1	14.2

IR-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 2961 (vs), 2925 (s), 2871 (m), 1623 (vw), 1528 (vw), 1457 (m), 1431 (w), 1402 (w), 1369 (m), 1320 (w), 1250 (m), 1218 (m), 1181 (m), 1157 (w), 1126 (w), 1097 (w), 1077 (m), 1049 (s), 1011 (m), 957 (m), 916 (w), 869 (s), 835 (m), 816 (s), 781 (s), 697 (w), 684 (w), 632 (m), 553 (m), 501 (w), 399 (w), 379 (w), 353 (w).

Raman-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 2978 (m), 2957 (s), 2924 (vs), 2844 (w), 2725 (w), 2103 (w), 1818 (w), 1731 (w), 1456 (m), 1431 (m), 1375 (w), 1263 (w), 1124 (w), 1075 (m), 1015 (w), 992 (w), 964 (vw), 821 (w), 773 (w), 743 (vw), 706 (w), 574 (w), 512 (m), 455 (w), 424 (vs), 365 (w), 275 (m), 240 (m), 197 (m), 162 (m), 119 (vs).

Kristallstrukturanalyse:

Die Strukturlösung und –verfeinerung werden wie in Kapitel 4.2.6 durchgeführt. Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallbestimmung können der Tabelle 28 entnommen werden.

Tabelle 28: Daten zur Kristallbestimmung von **15**.

Verbindung	**15**	
Empirische Formel	$C_{28}H_{64}N_4P_4Si_2$	
Molare Masse	636.89 g/mol	
Kristallform, -farbe	Quadratische Plättchen, gelb	
Kristallabmessungen	0.35 x 0.33 x 0.03 mm	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	*Pbca*	
Gitterkonstanten	a = 12.5055 (7) Å	α = 90°
	b = 13.2923 (5) Å	β = 90°
	c = 22.1824 (11) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle	3687.3 (3) $Å^3$	
Zahl der Formeleinheiten	4	
Berechnete Dichte	1.147 g/cm^3	
Messtemperatur	223 K	
Messgerät	Stoe IPDS II	
Strahlung und Wellenlänge	Mo $K\alpha$; 0.71073 Å	
Absorptionskoeffizient	0.29 mm^{-1}	
T_{min}; T_{max}	0.840; 0.952	
Absorptionskorrekturmethode	Multi-scan (XPREP)	
F(000)	1392	

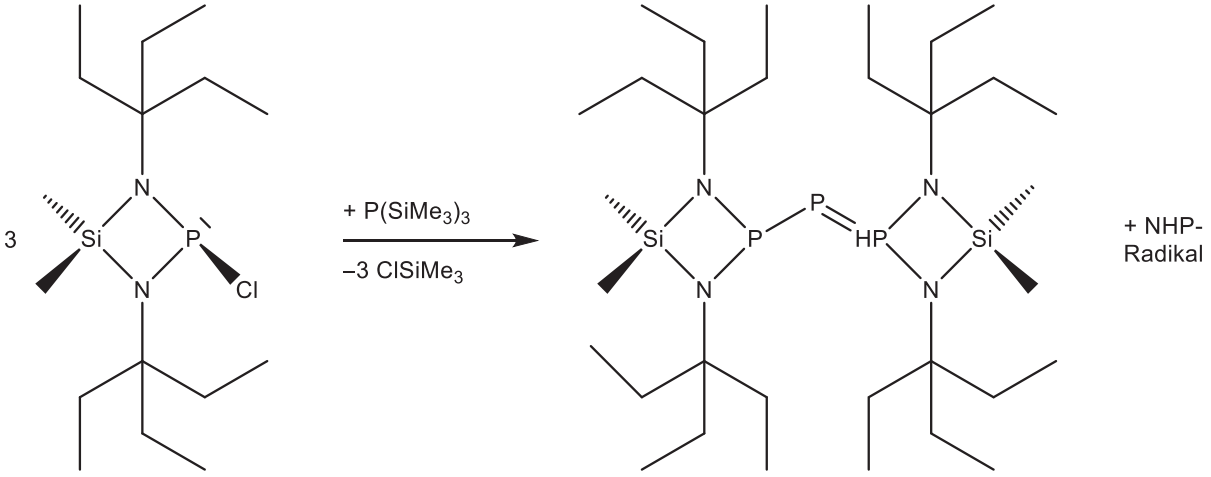
Messbereich θ	2.4° - 27.5°
Indexgrenzen	−16 ≤ h ≤ 16 −17 ≤ k ≤ 14 −28 ≤ l ≤ 28
Gemessene Reflexe	32110
Unabhängige Reflexe	4235
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	3642
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Reflexe / Restraints / Parameter	4235 / 0 / 180
GooF[a] ($GooF_{restrained}$)	1.362 (1.362)
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)][b, c]	R_1 = 0.071 , wR_2 = 0.127
Wichtungsschema	0.0260 / 3.5157
Restelektronendichte	0.42 / −0.33 e Å^{-3}
Vollständigkeit	100 %

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

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

[c] $wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2-F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$, $w = 1/(\sigma^2(F_o^2)+(a\cdot P)^2+b\cdot P)$ ($P = [\max(0,F_o^2)+2Fc^2]$)$^{1/3}$

4.4.16. Synthese von 2-((1,3-Bis(3-ethylpentan-3-yl)-4,4-dimethyl-1,3,2λ^3,4-diaza-phosphasiletidin-2-yl)phosphanyliden)-1,3-bis(3-ethylpentan-3-yl)-4,4-dimethyl-1,3,2λ^5,4-diazaphosphasiletidin (**16**)



In einer 25 ml Schlenkampulle werden 1.23 g (3.50 mmol, 350.99 g/mol) braunrotes, viskoses 2-Chlor-1,3,-bis(3-ethylpentan-3-yl)-4,4-di-methyl-1,3,2λ^3,4-diazaphosphasiletidin und 0.74 g (2.95 mmol, 0.863 g/ml, 250.54 g/mol) farbloses Tris(trimethylsilyl)phosphan unter Rühren zusammengegeben. Das braunrote, klare Öl wird mit einer 150 W Reflektorglühlampe

bestrahlt und nach wenigen Tagen beginnt sich der Ansatz zu trüben. Nach einer Bestrahlungszeit von insgesamt 34 Tagen werden 5 ml THF zugegeben. Es bilden sich eine dunkelbraune Lösung und ein beiger Feststoff, der nach kurzer Zeit sedimentiert. Die Lösung wird vom Feststoff abgetrennt und dieser noch einmal mit 4.5 ml THF gewaschen. Durch Umkristallisation des Rohproduktes aus wenigen ml heißem THF werden plättchen- und stäbchenförmige Kristalle von **16** erhalten.

Summenformel: $C_{32}H_{73}N_4P_3Si_2$ **Molare Masse:** 663.06 g/mol

Ausbeute: 9 % (0.10 g, 0.15 mmol) **Schmelzpunkt:** ca. 287 °C (Zersetzung)

^{1}H-NMR (600 MHz, THF-d_8, ppm) δ = 0.39 (s, 3H; SiC**H$_3$**), 0.40 (s, 3H; SiC**H$_3$**), 0.52 (s, 3H; SiC**H$_3$**), 0.53 (s, 3H; SiC**H$_3$**), 0.83 (m, 36 H; NC(CH_2C**H$_3$**)$_3$), 1.38 (m, 6 H; NC(C**H$_2$**CH_3)$_3$), 1.50 (m, 6 H; NC(C**H$_2$**CH_3)$_3$), 1.68 (m, 6 H; NC(C**H$_2$**CH_3)$_3$), 1.84 (m, 6 H; NC(C**H$_2$**CH_3)$_3$), 8.82 (ddd, 1 H, $^1J_{H,P}$ = 432 Hz, $^2J_{H,P}$ = 11 Hz, $^3J_{H,P}$ = 4 Hz; P**H**).

^{13}C{^{1}H}-NMR (75.5 MHz, THF-d_8, ppm) δ = 8.4 (s, 12 C; NC(CH_2**C**H_3)$_3$), 29.9 (s, 12 C; NC(**C**H_2CH_3)$_3$), 61.6 (s, 4 C; N**C**(CH_2CH_3)$_3$).

^{31}P{^{1}H}-NMR (121.5 MHz, THF-d_8, ppm) δ = −46.2 (dd, 1 P, $^1J_{P,P}$ = 585 Hz, $^1J_{P,P}$ = 387 Hz; PH=**P**—P), 70.9 (dd, 1 P, $^1J_{P,P}$ = 585 Hz, $^2J_{P,P}$ = 286 Hz; **P**H=P—P), 209.3 (dd, 1 P, $^1J_{P,P}$ = 387 Hz, $^2J_{P,P}$ = 286 Hz; PH=P—**P**).

^{31}P-NMR (121.5 MHz, THF-d_8, ppm) δ = −46.1 (ddd, 1 P, $^1J_{P,P}$ = 585 Hz, $^1J_{P,P}$ = 387 Hz, $^2J_{P,H}$ = 11 Hz; PH=**P**—P), 70.9 (ddd, 1 P, $^1J_{P,P}$ = 585 Hz, $^2J_{P,P}$ = 286 Hz, $^1J_{P,H}$ = 432 Hz; **P**H=P—P), 209.4 (ddd, 1 P, $^1J_{P,P}$ = 389 Hz, $^2J_{P,P}$ = 285 Hz, $^3J_{P,H}$ = 3 Hz; PH=P—**P**).

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff (%)	Wasserstoff (%)	Stickstoff (%)
Berechnet	57.97	11.10	8.45
Gefunden	56.52	10.59	8.07

Massenspektrometrie (EI): 300 °C

Fragment	Summenformel	Masse (ber.)	m/z (exp.)	rel. Intensität
[Tetraphosphet]$^+$	$C_{32}H_{72}N_4P_4Si_2$	692	692.5	20.54
[M]$^+$	$C_{32}H_{73}N_4P_3Si_2$	662	662.5	2.29
[$Me_2Si(NR)_2PH{=}P$]$^+$	$C_{16}H_{37}N_2P_2Si$	347	347.2	1.39
[$Me_2Si(NR)_2P$]$^+$	$C_{16}H_{36}N_2PSi$	315	315.3	100.0
[$Me_2SiNRNHP$]$^+$	$C_9H_{22}N_2PSi$	217	217.2	32.99
[$Me_2Si(NH)_2P$]$^+$	$C_2H_8N_2PSi$	119	119.0	82.15
[$NHC(CH_2CH_3)_3$]$^+$	$C_7H_{14}N$	114	114.0	4.72
[$C(CH_2CH_3)_3$]$^+$	C_7H_{15}	99	99.0	0.84
[Me_2SiH]$^+$	C_2H_7Si	59	59.0	3.67

IR-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 2962 (vs), 2930 (s), 2872 (m), 2240 (w), 1453 (m), 1369 (m), 1356 (w), 1328 (w), 1303 (vw), 1252 (s), 1217 (w), 1161 (s), 1120 (w), 1061 (vs), 1038 (s), 1010 (w), 932 (s), 874 (vs), 854 (m), 832 (s), 817 (s), 778 (s), 736 (m), 682 (vw), 630 (m), 593 (w), 580 (vw), 556 (vw), 526 (m), 498 (vw), 472 (w), 423 (w), 412 (w), 396 (w), 376 (m).

Raman-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 2963 (s), 2929 (vs), 2726 (w), 2241 (w), 1459 (m), 1438 (m), 1383 (w), 1305 (w), 1274 (w), 1259 (w), 1235 (w), 1216 (w), 1193 (w), 1158 (w), 1123 (w), 1081 (m), 1043 (w), 1010 (m), 966 (vw), 941 (w), 889 (w), 848 (w), 809 (vw), 750 (w), 703 (w), 683 (w), 583 (m), 551 (w), 499 (w), 423 (vs), 380 (w), 329 (w), 262 (w), 238 (m), 198 (m), 144 (m), 120 (vs).

Kristallstrukturanalyse:

Die Strukturlösung und –verfeinerung werden wie in Kapitel 4.2.6 durchgeführt. Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallbestimmung können Tabelle 29 und Tabelle 30 entnommen werden.

Beide Strukturen weisen im Festkörper Lagefehlordnungen auf. Die betroffenen Atome sind jeweils mit zwei Teillagen (50 % : 50 %) beschrieben (monokline Modifikation: s. Tabelle 46; Orthorhombische Modifikation: s. Tabelle 48).

Tabelle 29: Daten zur Kristallbestimmung von **16** (monokline Modifikation).

Verbindung	**16**	
Empirische Formel	$C_{32}H_{73}N_4P_3Si_2$	
Molare Masse	663.03 g/mol	
Kristallform, -farbe	Quadratische Plättchen, farblos	
Kristallabmessungen	0.55 x 0.52 x 0.05 mm	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Gitterkonstanten	a = 12.1840 (4) Å	α = 90°
	b = 11.1278 (4) Å	β = 109.396 (3)°
	c = 15.9905 (6) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle	2044.97 (13) Å^3	
Zahl der Formeleinheiten	2	
Berechnete Dichte	1.077 g/cm^3	
Messtemperatur	223 K	
Messgerät	Stoe IPDS II	
Strahlung und Wellenlänge	Mo $K\alpha$; 0.71073 Å	
T_{min}; T_{max}	0.866; 0.940	
Absorptionskoeffizient	0.229 mm^{-1}	
Absorptionskorrekturmethode	Multi-scan	
F(000)	732	
Messbereich θ	2.3° - 29.3°	
Indexgrenzen	−13 ≤ h ≤ 15	
	−15 ≤ k ≤ 15	
	−21 ≤ l ≤ 21	
Gemessene Reflexe	18088	
Unabhängige Reflexe	5146	
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	4464	
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate	
Reflexe / Restraints / Parameter	5501 / 0 / 228	
GooF[a] (GooF$_{restrained}$)	1.378 (1.378)	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)][b, c]	R_1 = 0.076 , wR_2 = 0.155	
Wichtungsschema	0.0320 / 1.4824	
Restelektronendichte	0.31 / −0.45 e Å^{-3}	
Vollständigkeit	98.8 %	

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

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

[c] $wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2-F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$, $w = 1/(\sigma^2(F_o^2)+(a\cdot P)^2+b\cdot P)$ $(P = [\max(0,F_o^2)+2Fc^2])^{1/3}$

Tabelle 30: Daten zur Kristallbestimmung von **16** (orthorhombische Modifikation).

Verbindung	**16**	
Empirische Formel	$C32H_{73}N_4P3Si_2$	
Molare Masse	663.03 g/mol	
Kristallform, -farbe	Stäbchen, farblos	
Kristallabmessungen	0.56 x 0.12 x 0.06 mm	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	*Ibam*	
Gitterkonstanten	a = 11.7826 (6) Å	α = 90°
	b = 16.0917 (11) Å	β = 90°
	c = 21.1447 (14) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle	4009.1 (5) Å^3	
Zahl der Formeleinheiten	4	
Berechnete Dichte	1.098 g/cm^3	
Messtemperatur	93 K	
Messgerät	Xcalibur E	
Strahlung und Wellenlänge	Mo $K\alpha$; 0.71073 Å	
Absorptionskoeffizient	0.23 mm^{-1}	
T_{min}; T_{max}	0.557; 1.000	
Absorptionskorrekturmethode	Multi-scan	
F(000)	1464	
Messbereich θ	3.8° - 32.3°	
Indexgrenzen	−16 ≤ h ≤ 17	
	−22 ≤ k ≤ 23	
	−23 ≤ l ≤ 30	
Gemessene Reflexe	33431	
Unabhängige Reflexe	3436	
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	2153	
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate	
Reflexe / Restraints / Parameter	3436 / 5 / 128	
GooF[a] ($GooF_{restrained}$)	1.373 (1.372)	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)][b, c]	R_1 = 0.089 , wR_2 = 0.179	
Wichtungsschema	0.0200 / 5.0000	

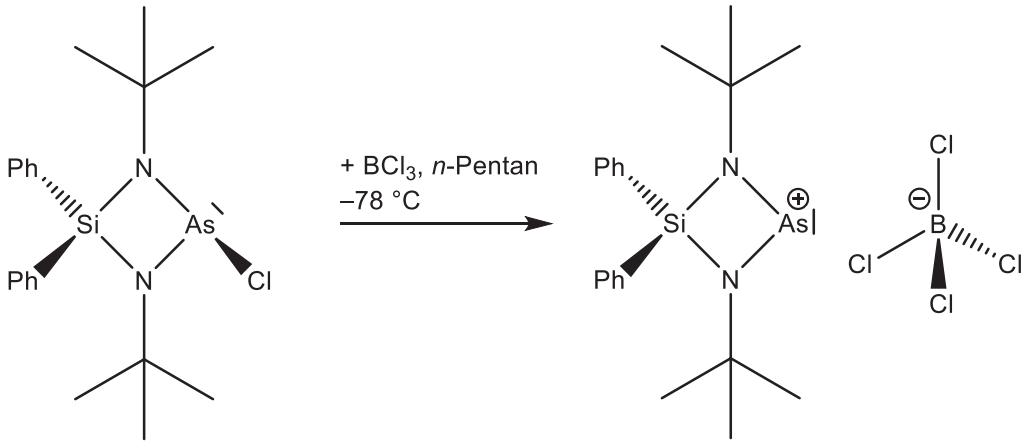
Restelektronendichte	1.46 / −1.04 e Å^{-3}
Vollständigkeit	99.6 %

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

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

[c] $wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2-F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$, $w = 1/(\sigma^2(F_o^2)+(a\cdot P)^2+b\cdot P)$ $(P = [\max(0,F_o^2)+2Fc^2])^{1/3}$

4.4.17. Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-4,4-diphenyl-1,3,2λ^3-diazaarsasiletidinium-tetrachloridoborat (**17**)



In einer 25 ml Schlenkampulle werden 1.32 g (3.04 mmol, 434.91 g/mol) blassgelbes 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2λ^3,4-diazaarsasiletidin in 10 ml *n*-Pentan gelöst und auf −78 °C herabgekühlt. Es werden 4.0 ml (4.0 mmol, 1 mol/l in Dichlormethan) Bortrichlorid zugegeben, wobei ein blassgelber Feststoff ausfällt. Nach fünf Minuten wird der Rührvorgang gestoppt und der Feststoff sedimentiert. Mit einer Spritze wird die überstehende Lösung in der Kälte abgenommen. Der blassgelbe Feststoff wird bei −50 °C im Vakuum vorgetrocknet ($1.3\cdot10^{-2}$ mbar) und anschließend bei Raumtemperatur vollständig getrocknet ($4\cdot10^{-2}$ mbar, RT). Umkristallisation aus Toluol liefert blassgelbe Plättchen von **17**.

Summenformel: $C_{20}H_{28}SiN_2AsBCl_4$ **Molare Masse:** 552.07 g/mol

Ausbeute: 79 % (1.32 g, 2.39 mmol) **Schmelzpunkt:** ca. 86 °C (Zersetzung)

^{1}H-NMR (600 MHz, CD_2Cl_2, ppm) δ = 1.132 (s, 18 H; CC**H$_3$**), 7.487 (m, 4 H; *meta*-C**H**), 7.527 (m, 2H; *para*-C**H**), 7.971 (m, 2H; *ortho*-C**H**), 7.985 (m, 2H; *ortho*-C**H**).

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (150.9 MHz, CD_2Cl_2, ppm) δ = 33.2 (s, 6C; C**C**H_3), 54.0 (s, 2 C; **C**CH_3), 128.6 (s, 4 C; *meta*-**C**), 131.3 (s, 2 C; *para*-**C**), 135.6 (s, 4 C; *ortho*-**C**), 136.5 (s, 2 C; *ipso*-**C**).

$^{11}B\{^1H\}$-NMR (192.6 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ = 45.6 (s).

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff (%)	Wasserstoff (%)	Stickstoff (%)
Berechnet	43.51	5.11	5.07
Gefunden	46.90	5.26	5.17

IR-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 3070 (m), 3052 (m), 1967 (vs), 2928 (s), 2898 (s), 2806 (m), 2702 (w), 2599 (w), 2502 (w), 1963 (vw), 1896 (vw), 1828 (vw), 1776 (vw), 1589 (m), 1461 (m), 1429 (vs), 1392 (m), 1363 (vs), 1305 (m), 1264 (w), 1245 (m), 1207 (s), 1113 (vs), 1043 (m), 1027 (m), 997 (m), 936 (m), 836 (vs), 799 (m), 784 (w), 768 (w), 737 (s), 712 (m), 697 (vs), 620 (w), 570 (m), 539 (m), 504 (s), 469 (m), 376 (w), 457 (m).

Raman-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 3052 (m), 2966 (w), 2903 (w), 2859 (vw), 1589 (m), 1030 (w), 1000 (m), 574 (vw), 410 (w), 343 (w), 288 (w), 223 (w), 188 (w), 84 (vs).

Kristallstrukturanalyse:

Die Strukturlösung und –verfeinerung werden wie in Kapitel 4.2.6 durchgeführt. Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallbestimmung können der Tabelle 31 entnommen werden. Eine der zwei *tert*-Butylgruppen (C5 bis C8) weist im Festkörper eine Lagefehlordnung auf. Aus diesem Grund werden die Positionen der Methylkohlenstoffatome dieser Gruppe mit je zwei Teillagen (56 % : 44 %) beschrieben. Die U_{ij}-Komponenten benachbarter Kohlenstoffatome werden einander durch „restraints“ vom Typ „RIGU“ und „SADI“ angeglichen.

Tabelle 31: Daten zur Kristallbestimmung von **17**.

Verbindung	**17**
Empirische Formel	$C_{20}H_{28}SiN_2AsBCl_4$
Molare Masse	552.06 g/mol
Kristallform, -farbe	Plättchen, blassgelb
Kristallabmessungen	0.32 x 0.25 x 0.1 mm

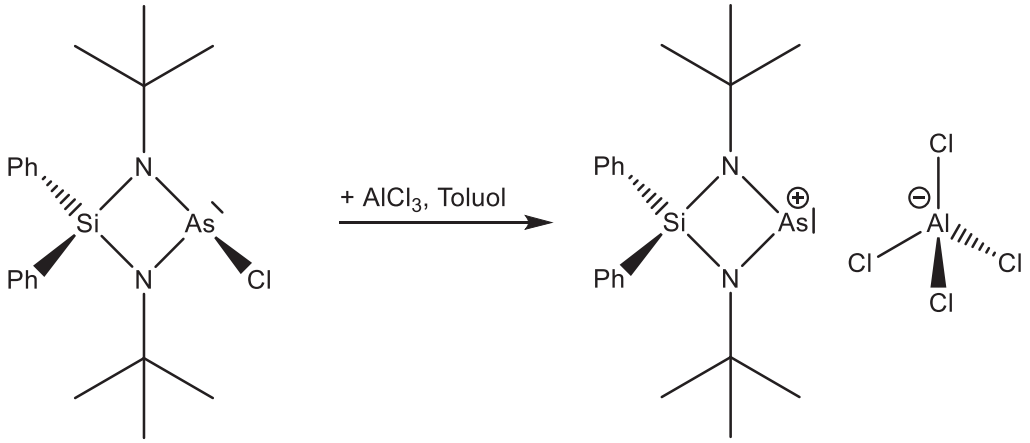
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Gitterkonstanten	a = 9.4359 (7) Å	α = 90°
	b = 26.4642 (14) Å	β = 110.751 (6)°
	c = 11.1312 (9) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle	2599.3 (3) Å^3	
Zahl der Formeleinheiten	4	
Berechnete Dichte	1.411 g/cm^3	
Messtemperatur	218 K	
Messgerät	Stoe IPDS II	
Strahlung und Wellenlänge	Mo $K\alpha$; 0.71073 Å	
Absorptionskoeffizient	1.78 mm^{-1}	
T_{min}; T_{max}	0.533; 0.856	
Absorptionskorrekturmethode	Multi-scan (XPREP)	
F(000)	1128	
Messbereich θ	2.1° - 27.5°	
Indexgrenzen	−12 ≤ h ≤ 12	
	−34 ≤ k ≤ 34	
	−14 ≤ l ≤ 13	
Gemessene Reflexe	23916	
Unabhängige Reflexe	5968	
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	5155	
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate	
Reflexe / Restraints / Parameter	5968 / 72 / 299	
GooF[a] (GooF$_{restrained}$)	1.228 (1.249)	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)][b, c]	R_1 = 0.048 , wR_2 = 0.095	
Wichtungsschema	0.0225 / 2.3778	
Restelektronendichte	0.49 / −0.30 e Å^{-3}	
Vollständigkeit	99.8 %	

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

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

[c] $wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2-F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$, $w = 1/(\sigma^2(F_o^2)+(a\cdot P)^2+b\cdot P)$ ($P = [\max(0,F_o^2)+2Fc^2]$)$^{1/3}$

4.4.18. Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-4,4-diphenyl-1,3,2λ^3-diazaarsasiletidinium-tetrachloridoaluminat (**18**)



In einer 25 ml Schlenkampulle werden 0.248 g (1.852 mmol, 133.34 g/mol) Aluminiumchlorid in 5 ml Toluol suspendiert. Bei Raumtemperatur wird zu der farblosen Suspension eine blassgelbe Lösung von 0.800 g (1.840 mmol, 434.91 g/mol) 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2λ^3,4-diazaarsasiletidin in 5 ml Toluol gegeben. Es bildet sich eine klare, orange Lösung, aus der nach einer Reaktionszeit von einer Stunde feiner, gelber Niederschlag ausfällt. Die Reaktion wird über Nacht vervollständigt und anschließend wird die klare gelbe Lösung vom Feststoff abgetrennt. Der Feststoff wird dreimal mit jeweils 10 ml Toluol gewaschen und anschließend *in vacuo* getrocknet ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar, RT). Eine Umkristallisation des blassgelben Pulvers aus Dichlormethan liefert gelbe plättchenförmige Kristalle von **18**.

Summenformel: $C_{20}H_{28}SiN_2AsAlCl_4$ **Molare Masse:** 568.25 g/mol

Ausbeute: 67 % (0.71 g, 1.25 mmol) **Schmelzpunkt:** ca. 160 °C (Zersetzung)

^{1}H-NMR (600 MHz, CD_2Cl_2, ppm) δ = 1.31 (s, 18 H; CC**H$_3$**), 7.59 (m, 4 H; *meta*-C**H**), 7.68 (m, 2H; *para*-C**H**), 7.94 (m, 4H; *ortho*-C**H**).

^{13}C{^{1}H}-NMR (150.1 MHz, CD_2Cl_2, ppm) δ = 33.5 (s, 6C; C**C**H$_3$), 58.8 (s, 2 C; **C**CH$_3$), 128.4 (s, 4 C; *meta*-**C**), 129.7 (s, 2 C; *para*-**C**), 133.5 (s, 4 C; *ortho*-**C**), 136.3 (s, 2 C; *ipso*-**C**).

^{27}Al-NMR (156.4 MHz, CD_2Cl_2, ppm) δ = 103.6 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 93 Hz).

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff (%)	Wasserstoff (%)	Stickstoff (%)
Berechnet	42.27	4.97	4.93
Gefunden	41.59	4.46	4.80

IR-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 3218 (m, br), 3071 (m), 3050 (m), 2972 (vs), 2930 (s), 2873 (s), 2693 (w), 2585 (w), 2493 (vw), 1590 (m), 1464 (m), 1430 (m), 1403 (w), 1368 (m), 1296 (w), 1266 (vw), 1245 (w), 1208 (m), 1186 (s), 1115 (s), 1042 (m), 1014 (m), 997 (m), 936 (w), 839 (vs), 800 (m), 768 (w), 737 (s), 722 (m), 696 (s), 618 (vw), 571 (m), 503 (s), 480 (s), 466 (s), 377 (vw), 370 (vw), 358 (m).

Raman-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 3056 (s), 2978 (s), 2948 (m), 2906 (m), 2864 (w), 1591 (m), 1569 (w), 1465 (w), 1442 (w), 1222 (w), 1191 (vw), 1163 (vw), 1115 (w), 1029 (w), 1000 (s), 923 (w), 848 (m), 810 (w), 697 (vw), 621 (w), 574 (m), 513 (vw), 468 (w), 415 (vw), 351 (m), 315 (w), 257 (w), 223 (w), 182 (m), 162 (m), 122 (s), 88 (vs).

Kristallstrukturanalyse:

Die Strukturlösung und –verfeinerung werden wie in Kapitel 4.2.6 durchgeführt. Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallbestimmung können der Tabelle 32 entnommen werden. Eine der zwei *tert*-Butylgruppen (C21 bis C24) weist im Festkörper eine Lagefehlordnung auf. Aus diesem Grund werden die Positionen der Methylkohlenstoffatome dieser Gruppe mit je zwei Teillagen (75 % : 25 %) beschrieben. Die U_{ij}-Komponenten benachbarter Kohlenstoffatome werden einander durch „restraints“ vom Typ „RIGU“ und „SADI“ angeglichen.

Tabelle 32: Daten zur Kristallbestimmung von **18**.

Verbindung	**18**	
Empirische Formel	$C_{20}H_{28}SiN_2AsAlCl_4$	
Molare Masse	568.23 g/mol	
Kristallform, -farbe	Plättchen, gelb	
Kristallabmessungen	0.5 x 0.45 x 0.08 mm	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Gitterkonstanten	a = 11.4987 (4) Å	α = 90°
	b = 25.3503 (7) Å	β = 90.137 (2)°

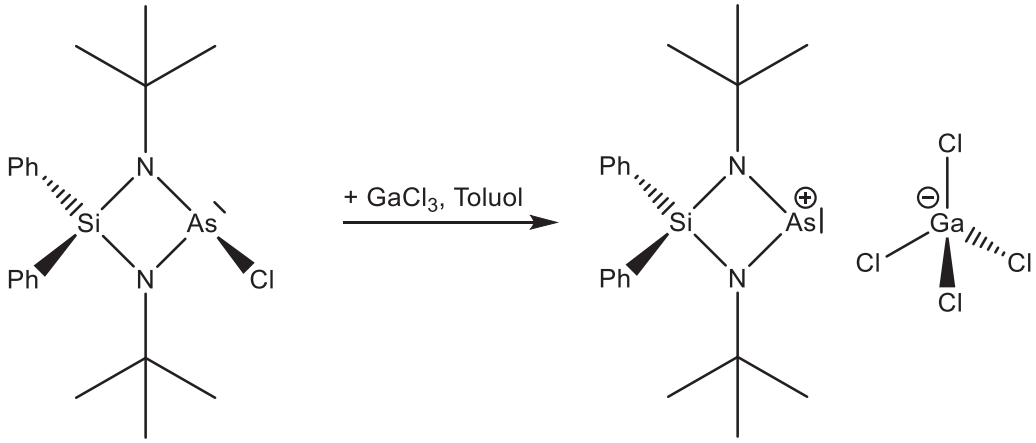
	c = 18.7500 (5) Å γ = 90°
Volumen der Elementarzelle	5465.5 (3) Å^3
Zahl der Formeleinheiten	8
Berechnete Dichte	1.381 g/cm^3
Messtemperatur	223 K
Messgerät	Stoe IPDS II
Strahlung und Wellenlänge	Mo *Kα*; 0.71073 Å
Absorptionskoeffizient	1.72 mm^{-1}
T_{min}; T_{max}	0.349; 0.507
Absorptionskorrekturmethode	Multi-scan (XPREP)
F(000)	2320
Messbereich θ	2.2° - 27.5°
Indexgrenzen	−13 ≤ h ≤ 14
	−32 ≤ k ≤ 32
	−24 ≤ l ≤ 24
Gemessene Reflexe	55973
Unabhängige Reflexe	12539
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	10837
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Reflexe / Restraints / Parameter	12539 / 78 / 566
GooF[a] (GooF$_{restrained}$)	1.456 (1.466)
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)][b, c]	R_1 = 0.057 , wR_2 = 0.130
Wichtungsschema	0.0472 / 2.1000
Restelektronendichte	1.02 / −0.71 e Å^{-3}
Vollständigkeit	99.8 %

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

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

[c] $wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2-F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$, $w = 1/(\sigma^2(F_o^2)+(a\cdot P)^2+b\cdot P)$ $(P = [\max(0,F_o^2)+2Fc^2])^{1/3}$

4.4.19. Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-4,4-diphenyl-1,3,2λ^3-diazaarsasiletidinium-tetrachloridogallat (**19**)



In einer 25 ml Schlenkampulle werden 0.530 g (3.01 mmol, 176.08 g/mol) Galliumtrichlorid in 3 ml Toluol gelöst. Zu der blassgelben Lösung wird eine orange Lösung von 1.31 g (3.01 mmol, 434.91 g/mol) 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2λ^3,4-diazaarsasiletidin in 6 ml Toluol gegeben. Nach einer Reaktionszeit von drei Stunden wird von der orangen, klaren Lösung das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar, 50 °C). Im Kolben verbleibt ein orangegelber Feststoff. Durch Umkristallisation aus Dichlormethan wird **19** in Form gelber Plättchen isoliert.

Summenformel: $C_{20}H_{28}SiN_2AsGaCl_4$ **Molare Masse:** 610.99 g/mol

Ausbeute: 95 % (1.75 g, 1.86 mmol) **Schmelzpunkt:** ca. 185 °C (Zersetzung)

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2, ppm) δ = 1.31 (s, 18 H; CC**H$_3$**), 7.59 (m, 4 H; *meta*-C**H**), 7.68 (m, 2H; *para*-C**H**), 7.93 (m, 4H; *ortho*-C**H**).

^{13}C{^{1}H}-NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2, ppm) δ = 33.5 (s, 6C; C**C**H$_3$), 58.8 (s, 2 C; **C**CH$_3$), 128.4 (s, 4 C; *meta*-**C**), 129.8 (s, 2 C; *para*-**C**), 133.5 (s, 4 C; *ortho*-**C**), 136.3 (s, 2 C; *ipso*-**C**).

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff (%)	Wasserstoff (%)	Stickstoff (%)
Berechnet	39.32	4.62	4.59
Gefunden	38.75	4.78	4.36

IR-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 3226 (m, br), 2176 (m), 3066 (s), 2974 (vs), 2938 (s), 2875 (s), 2686 (m), 2577 (m), 2481 (w), 1602 (m), 1592 (m), 1500 (m), 1476 (m), 1429 (m), 1404 (m), 1380 (m), 1294 (w), 1264 (vw), 1244 (vw), 1210 (m), 1115 (s), 1025 (m), 997 (w), 873 (m), 840 (m), 800 (w), 772 (w), 742 (m), 716 (s), 699 (s), 642 (w), 623 (w), 607 (w), 572 (vw), 508 (m), 445 (w), 375 (m).

Raman-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 3181 (vw), 3138 (vw), 3055 (m), 2978 (m), 2941 (m), 2906 (m), 2876 (w), 1591 (m), 1570 (w), 1466 (w), 1440 (w), 1223 (w), 1191 (vw), 1161 (vw), 1116 (w), 1029 (w), 1000 (s), 920 (vw), 847 (m), 810 (vw), 730 (w), 695 (vw), 620 (w), 574 (w), 418 (vw), 392 (vw), 345 (s), 315 (w), 257 (w), 223 (w), 115 (s), 116 (vs), 87 (vs).

Kristallstrukturanalyse:

Die Strukturlösung und –verfeinerung werden wie in Kapitel 4.2.6 durchgeführt. Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallbestimmung können der Tabelle 32 entnommen werden. Eine der zwei *tert*-Butylgruppen (C21 bis C24) weist im Festkörper eine Lagefehlordnung auf. Aus diesem Grund werden die Positionen der Methylkohlenstoffatome dieser Gruppe mit je zwei Teillagen (74 % : 26 %) beschrieben. Die U_{ij}-Komponenten benachbarter Kohlenstoffatome werden einander durch „restraints“ vom Typ „RIGU“ und „SADI“ angeglichen.

Tabelle 33: Daten zur Kristallbestimmung von **19**.

Verbindung	**19**	
Empirische Formel	$C_{20}H_{28}SiN_2GaAlCl_4$	
Molare Masse	610.97 g/mol	
Kristallform, -farbe	Plättchen, gelb	
Kristallabmessungen	0.27 x 0.20 x 0.20 mm	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Gitterkonstanten	a = 11.5246 (4) Å	α = 90°
	b = 25.4408 (9) Å	β = 89.957 (3)°
	c = 18.7757 (4) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle	5504.9 (3) $Å^3$	
Zahl der Formeleinheiten	8	
Berechnete Dichte	1.474 g/cm^3	
Messtemperatur	223 K	
Messgerät	Stoe IPDS II	

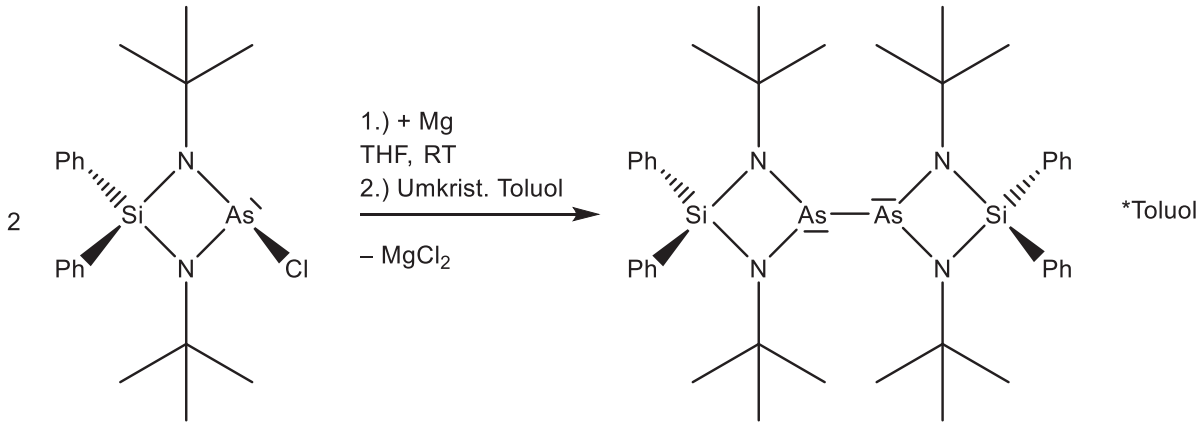
Strahlung und Wellenlänge	Mo *Kα*; 0.71073 Å
Absorptionskoeffizient	2.64 mm^{-1}
T_{min}; T_{max}	0.389; 0.485
Absorptionskorrekturmethode	Multi-scan (XPREP)
F(000)	2464
Messbereich θ	1.8° - 27.5°
Indexgrenzen	−14 ≤ h ≤ 14 −33 ≤ k ≤ 33 −24 ≤ l ≤ 24
Gemessene Reflexe	54589
Unabhängige Reflexe	12631
Beobachtete Reflexe [$I>2\sigma(I)$]	7306
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Reflexe / Restraints / Parameter	12631 / 73 / 566
GooF[a] ($GooF_{restrained}$)	1.192 (1.192)
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)][b, c]	R_1 = 0.082 , wR_2 = 0.167
Wichtungsschema	0.0265 / 20.2889
Restelektronendichte	0.71 / −0.60 e $Å^{-3}$
Vollständigkeit	100 %

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

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

[c] $wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2-F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$, $w = 1/(\sigma^2(F_o^2)+(a\cdot P)^2+b\cdot P)$ $(P = [\max(0,F_o^2)+2Fc^2])^{1/3}$

4.4.20. Synthese von 1,3,1‘,3‘-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4‘,4‘-tetraphenyl-[2,2‘]-di-1,3,2λ^3,4-diazaarsasiletidinyl–Toluol (1/1) (**20**)



In einer 25 ml Schlenkampulle werden 0.094 g (3.9 mmol, 24.31 g/mol) Magnesiumspäne in 10 ml THF suspendiert. Dazu wird eine blassgelbe Lösung von 3.360 g (7.726 mmol, 434.91 g/mol) 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2λ^3,4-diazaarsasiletidin in 10 ml THF getropft. Nach kurzer Zeit beginnt sich die Lösung orange zu färben. Innerhalb von zwei Tagen nimmt die Farbe der Lösung ein intensives Rot an und es sind keine Magnesiumspäne mehr im Reaktionsgefäß zu erkennen. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt (0.3 mbar, RT) und die rotorange feste Masse mit 30 ml *n*-Pentan aufgeschlämmt. Das Magnesiumchlorid wird über einen Spritzenfilter abfiltriert und die tiefrote Lösung im Vakuum eingeengt ($4.8 \cdot 10^{-2}$ mbar, RT). Im Kolben verbleibt ein orangerotes Pulver. Umkristallisation aus Toluol liefert, je nach Größe, orange bis rote Kristalle von **20**.

Summenformel: $C_{40}H_{56}As_2N_4Si_2 \cdot C_7H_8$ **Molare Masse:** 891.07 g/mol

Ausbeute: 18 % (0.61 g, 0.68 mmol) **Schmelzpunkt:** ca. 158 °C (Zersetzung)

^{1}H-NMR (300 MHz, THF-d_8, ppm) δ = 1.12 (s, br, 36 H, $\Delta\nu_{1/2}$ = 2.2 Hz; CC**H$_3$**), 2.30 (s, 3 H; Tol-C**H$_3$**), 7.11 (m, 3H; Tol-*ortho*-C**H**, Tol-*para*-C**H**), 7.19 (m, 2H; Tol-*meta*-C**H**), 7.37 (m, 12 H; *meta*-C**H**, *para*-C**H**), 7.79 (m, 4H; *ortho*-C**H**), 7.91 (m, 4H; *ortho*-C**H**).

^{13}C{^{1}H}-NMR (151 MHz, THF-d_8, ppm) δ = 34.8 (s, 12C; C**C**H$_3$), 52.6 (s, 4 C; **C**CH$_3$), 128.3 (s, 4 C; *meta*-**C**), 128.5 (s, 4 C; *meta*-**C**), 130.4 (s, 2 C; *para*-**C**), 130.9 (s, 2 C; *para*-**C**), 136.5 (s, 4 C; *ortho*-**C**), 137.4 (s, 4 C; *ortho*-**C**), 139.4 (s, 2 C; *ipso*-**C**), 140.1 (s, 2 C; *ipso*-**C**).

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff (%)	Wasserstoff (%)	Stickstoff (%)
Berechnet	63.35	7.24	6.29
Gefunden	63.41	6.78	7.80

Massenspektrometrie (EI): 140°C

Fragment	Summenformel	Masse (ber.)	m/z (exp.)	rel. Intensität
$[M+OH]^+$	$C_{40}H_{57}As_2N_4OSi_2$	815	815.4	2.3
$[MH]^+$	$C_{40}H_{57}As_2N_4Si_2$	799	799.4	9.4
$[Ph_2Si(N^tBu)_2As]^+$	$C_{20}H_{28}AsN_2Si$	399	399.2	100.0
$[Ph_2SiNHN^tBuAs]^+$	$C_{16}H_{19}AsN_2Si$	343	343.1	24.4
$[Ph_2Si(NH)_2As]^+$	$C_{12}H_{12}AsN_2Si$	287	287.1	70.9
$[Ph]^+$	C_6H_5	77	77.1	1.4
$[^tBu]^+$	C_4H_9	57	57.2	5.9

IR-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 3133 (vw), 1066 (m), 3050 (m), 3024 (m), 2956 (vs), 2924 (s), 2398 (s), 2864 (s), 1964 (vw), 1902 (vw), 1828 (vw), 1603 (vw), 1589 (vw), 1567 (vw), 1495 (w), 1484 (w), 1460 (m), 1427 (s), 1388 (m), 1359 (s), 1308 (vw), 1239 (m), 1204 (vs), 1155 (vw), 1107 (vs), 1046 (s), 1020 (s), 997 (w), 918 (vw), 838 (m), 821 (s), 795 (w), 768 (s), 732 (s), 698 (vs), 582 (m), 540 (w), 498 (s), 465 (m), 444 (w), 410 (vw), 383 (vw).

Raman-Spektroskopie ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 3168 (vw), 3132 (vw), 3049 (s), 2967 (m), 2898 (m), 2769 (vw), 2705 (vw), 1588 (m), 1567 (w), 1459 (w), 1440 (w), 1238 (w), 1215 (w), 1189 (w), 1157 (w), 1113 (m), 1030 (m), 1001 (vs), 908 (w), 786 (m), 706 (vw), 684 (w), 621 (w), 571 (m), 246 (m), 221 (s), 151 (vs).

Kristallstrukturanalyse:

Die Strukturlösung und –verfeinerung werden wie in Kapitel 4.2.6 durchgeführt. Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallbestimmung können der Tabelle 34 entnommen werden. Das Toluolmolekül befindet sich im Festkörper in einer speziellen Lage (Symmetriecode: 1/2−x, 1/2−y, 1−z) und ist fehlgeordnet. Es wird daher mit zwei Teillagen beschrieben, wobei jeweils ein vollständiges Toluol-Molekül pro Lage unter Verwendung der „PART −1“-Karte in die Verfeinerung einbezogen wird.

Tabelle 34: Daten zur Kristallbestimmung von **20**.

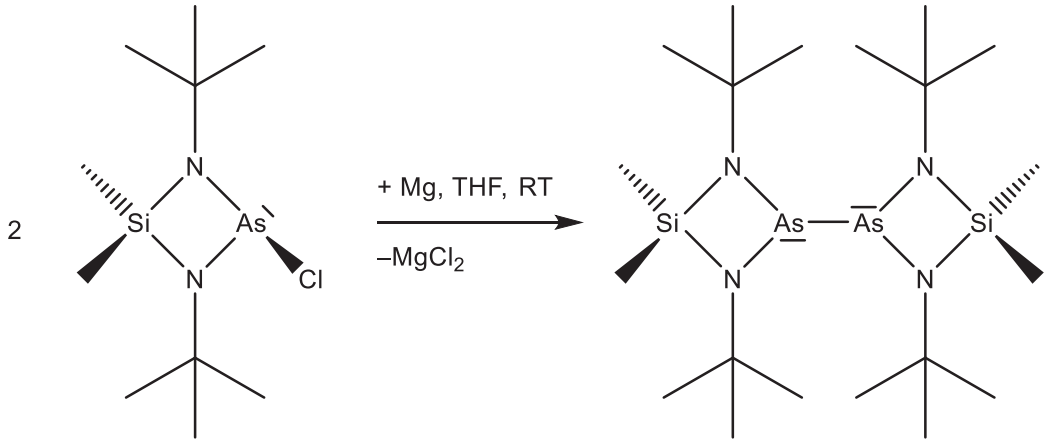
Verbindung	**20**	
Empirische Formel	$C_{47}H_{64}Si_2N_4As_2$	
Molare Masse	891.04 g/mol	
Kristallform, -farbe	Plättchen, orange-rot	
Kristallabmessungen	0.43 x 0.1 x 0.03 mm	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	*C*2/*c*	
Gitterkonstanten	*a* = 24.4882 (15) Å	*α* = 90°
	b = 9.8067 (8) Å	*β* = 95.637 (5)°
	c = 19.6956 (12) Å	*γ* = 90°
Volumen der Elementarzelle	4707.0 (5) Å^3	
Zahl der Formeleinheiten	4	
Berechnete Dichte	1.257 g/cm^3	
Messtemperatur	223 K	
Messgerät	Stoe IPDS II	
Strahlung und Wellenlänge	Mo *Kα*; 0.71073 Å	
Absorptionskoeffizient	1.51 mm^{-1}	
T_{min}; T_{max}	0.528; 0.739	
Absorptionskorrekturmethode	Multi-scan (XPREP)	
F(000)	1872	
Messbereich θ	2.2° - 27.5°	
Indexgrenzen	−31 ≤ h ≤ 31	
	−12 ≤ k ≤ 12	
	−25 ≤ l ≤ 22	
Gemessene Reflexe	23308	
Unabhängige Reflexe	5404	
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	4735	
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate	
Reflexe / Restraints / Parameter	5404 / 122 / 287	
GooF[a] (GooF$_{restrained}$)	1.579 (1.570)	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)][b, c]	R_1 = 0.053 , wR_2 = 0.099	
Wichtungsschema	0.0280 / 2.0000	
Restelektronendichte	0.63 / −0.42 e Å^{-3}	
Vollständigkeit	99.9 %	

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

[b] $R_1 = \Sigma\big|\,|F_o|-|F_c|\,\big| / \Sigma|F_o|$

[c] $wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2-F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$, $w = 1/(\sigma^2(F_o^2)+(a\cdot P)^2+b\cdot P)$ $(P = [\max(0,F_o^2)+2Fc^2])^{1/3}$

4.4.21. Synthese von 1,3,1‘,3‘-Tetra-*tert*-butyl-4,4,4‘,4‘-tetramethyl-[2,2‘]-di-1,3,2λ^3,4-diazaarsasiletidinyl (**21**)



Die Synthese wird in Anlehnung an die angegebene, literaturbekannte Methode durchgeführt.[50,51] In einer 25 ml Schlenkampulle werden 0.157 g (6.46 mmol, 24.31 g/mol) Magnesium in 15 ml THF suspendiert. Es wird eine blassgelbe Lösung von 3.73 g (12.0 mmol, 310.77 g/mol) 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2λ^3,4-diazaarsasiletidin in 5 ml THF zugegeben. Nach zwei Tagen hat sich die Lösung rot gefärbt und das Magnesium ist fast vollständig abreagiert. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt ($2.3\cdot10^{-2}$ mbar, RT) und der verbliebene orangerote Feststoff anschließend mit 15 ml *n*-Pentan aufgeschlämmt. Mit einem Spritzenfilter wird das ausgefallene Magnesiumchlorid und überschüssiges Magnesium abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels ($2\cdot10^{-3}$ mbar, RT) verbleibt **21** in Form eines rotorangen Öls im Kolben, welches nach mehreren Wochen erstarrt.

Ergebnisse der NMR-Spektroskopie, IR- und Raman-Spektroskopie, Elementaranalyse und Massenspektrometrie können der Literatur entnommen werden.[50,51]

Kristallstrukturanalyse:

Die Strukturlösung und –verfeinerung werden wie in Kapitel 4.2.6 durchgeführt. Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallbestimmung können der Tabelle 35 entnommen werden. Eine der zwei *tert*-Butylgruppen (C21 bis C24) weist im Festkörper eine Lagefehlordnung auf. Aus diesem Grund werden die Positionen der Methylkohlenstoffatome dieser Gruppe mit je zwei

Teillagen (60 % : 40 %) beschrieben. Die U_{ij}-Komponenten benachbarter Kohlenstoffatome werden einander durch „restraints“ vom Typ „RIGU“ und „SADI“ angeglichen.

Tabelle 35: Daten zur Kristallbestimmung von **21**.

Verbindung	**21**	
Empirische Formel	$C_{20}H_{48}Si_2N_4As_2$	
Molare Masse	550.64 g/mol	
Kristallform, -farbe	Plättchen, orange-rot	
Kristallabmessungen	0.10 x 0.10 x 0.01 mm	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Gitterkonstanten	a = 9.2697 (8) Å	α = 90°
	b = 19.0783 (16) Å	β = 103.816 (4)°
	c = 16.7319 (15) Å	γ = 90°
Volumen der Elementarzelle	2873.4 (4) Å^3	
Zahl der Formeleinheiten	4	
Berechnete Dichte	1.273 g/cm^3	
Messtemperatur	120 K	
Messgerät	Bruker *APEX*-II CCD	
Strahlung und Wellenlänge	Mo $K\alpha$; 0.71073 Å	
Absorptionskoeffizient	2.42 mm^{-1}	
T_{min}; T_{max}	0.794; 0.976	
Absorptionskorrekturmethode	Sphärisch (SADABS)	
F(000)	1160	
Messbereich θ	2.3° - 27.3°	
Indexgrenzen	−12 ≤ h ≤ 12	
	−24 ≤ k ≤ 23	
	−21 ≤ l ≤ 21	
Gemessene Reflexe	18600	
Unabhängige Reflexe	6560	
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	4152	
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate	
Reflexe / Restraints / Parameter	6560 / 73 / 300	
GooF[a] ($GooF_{restrained}$)	1.012 (1.029)	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)][b, c]	R_1 = 0.052 , wR_2 = 0.131	
Wichtungsschema	0.0603 / 1.8761	

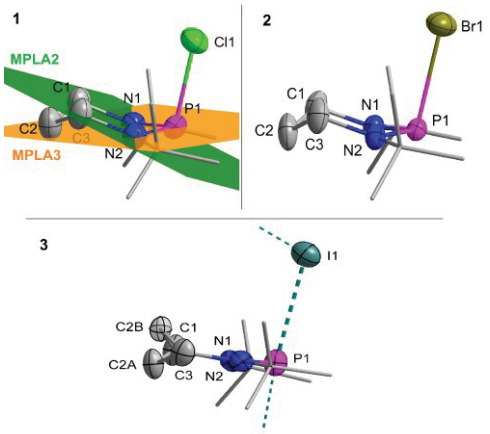
Restelektronendichte	1.37 / −0.57 e $Å^{-3}$
Vollständigkeit	99.8 %

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

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

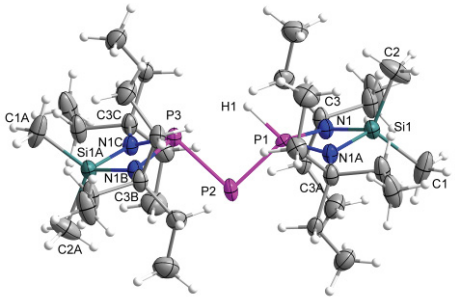
[c] $wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2-F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$, $w = 1/(\sigma^2(F_o^2)+(a\cdot P)^2+b\cdot P)$ $(P = [\max(0,F_o^2)+2Fc^2])^{1/3}$

5. Zusammenfassung



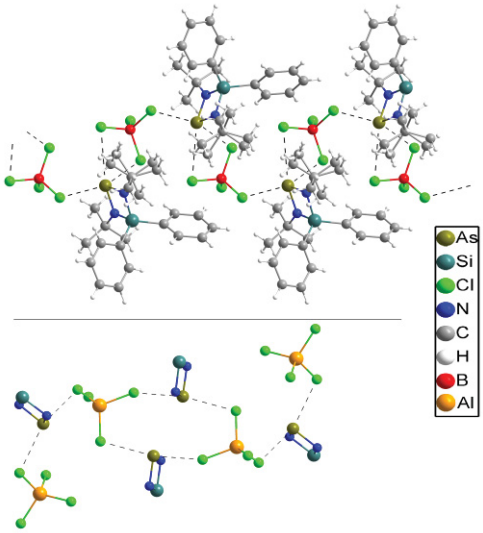
Die vorliegende Dissertation beschreibt die Synthese und umfangreiche Charakterisierung des neuen bromsubstituierten 1,3,2λ^3-Diazaphosphorinans **2** sowie die des entsprechenden 1,3,2λ^2-Diazaphosphorinenium-iodids **3**. Der Vergleich der Kristallstrukturen von **1**[21], **2** und **3** zeigt diverse Gemeinsamkeiten des chlorsubstituierten (**1**) und des bromsubstituierten Derivats (**2**) auf. Die abgeflachte Sesselkonformation mit den *N*-Alkylsubstituenten in diäquatorialer Orientierung und die axiale Orientierung des Halogenatoms mit vergleichsweise großer P—X-Bindungslänge (X = Cl, Br), welche auf eine LP(N)→σ*(P—X) Hyperkonjugation zurückzuführen ist, sind die zentralen Charakteristika der Verbindungen. In **3** hingegen wird die Kristallisation eines autoionisierten Produktes beobachtet. Der Atomabstand zwischen dem Phosphor- und dem Iodatom ist mit 3.2241 (15) Å zu groß, um eine kovalente Bindung zu diskutieren. Die Autoionisation wird hierbei jedoch nicht, wie bei den Diazaphospholen, über eine aromatische Stabilisierung[117] des cyclischen Phosphenium-Ions begünstigt, sodass eine weiterführende Untersuchung der beteiligten Effekte äußerst interessant ist. Für den kationischen Sechsring gibt es in **3** durch die Ionenpaarbildung keine cyclohexanartige Konformation mehr. Die Zunahme des heteroallylkationischen Charakters des N_2P-Fragments vom Chlor- über das Brom- hin zum Iodderivat korreliert zudem mit einer Abflachung des Winkels der Ebenen MPLA2 und MPLA3 fast bis zur Koplanarität.

Weiterhin ist es gelungen, in Hinblick auf die Steigerung des sterischen Anspruchs der *N*-Alkylsubstituenten, die Aminosilane **4**-**7** und als Folgeprodukte die neuen Diazaphospha- bzw. Diazaarsasiletidine **8**-**13** synthetisch zugänglich zu machen. Besonders hervorzuheben ist dabei der (3-Ethylpentan-3-yl)-Substituent, welcher der bis dato sterisch anspruchsvollste aliphatische Alkylrest ist, mit dem die Ringschlussreaktion erfolgreich durchgeführt werden konnte. Die Substanzen bilden den Grundstein für eine weiterführende systematische Untersuchung des Reaktionsverhaltens in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch der *N*,*N*'-Substituenten und liefern zum Teil unerwartete, spannende Ergebnisse.



Im Zuge des Studiums der Reaktivität von **8**-**13** können das neue Tris(arsanyl)phosphan **14** und das neue Tetrakis(amino)tetraphosphet **15** erfolgreich synthetisiert und umfassend charakterisiert werden. Ein bedeutender Schritt in Richtung des

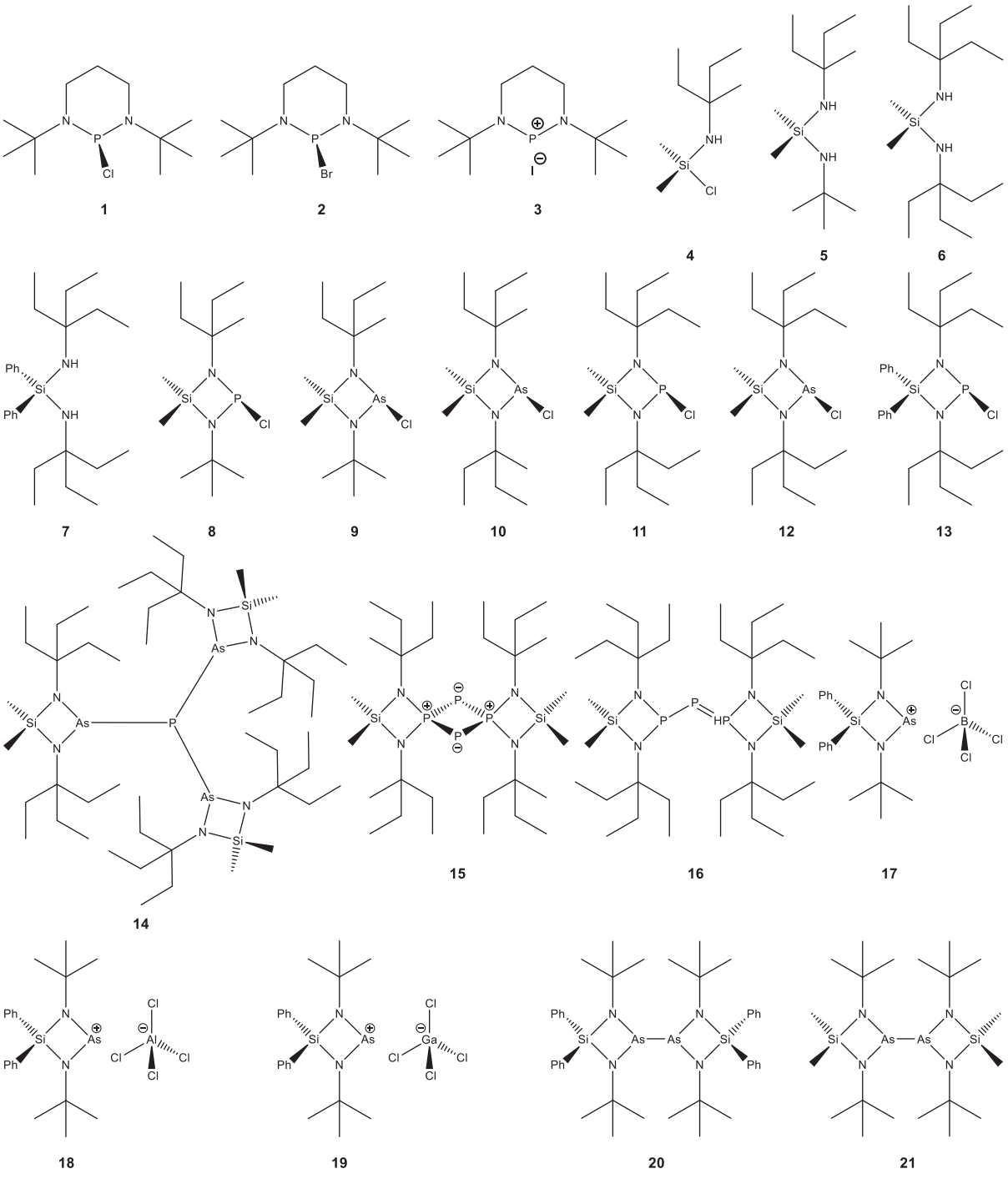
Phosphinophosphinidens mit einem SiN_2P-Rückgrat gelingt durch die erstmalige Isolierung des (Phosphanyl)phosphinidenphosphorans **16**. Die zentrale gewinkelte P_3-Einheit zeigt eine deutliche Bindungslängenalternanz zwischen dem λ^3- und dem λ^5-Phosphoratom, die in exzellenter Übereinstimmung mit dem im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum beobachteten AMX-Spinsystem (P_1: 209.3 ppm, $^1J_{P,P}$ = 387 Hz, $^2J_{P,P}$ = 286 Hz; P_2: 70.9 ppm, $^1J_{P,P}$ = 585 Hz, $^2J_{P,P}$ = 286 Hz; P_3: −46.1 ppm, $^1J_{P,P}$ = 585 Hz, $^1J_{P,P}$ = 387 Hz) ist. Der sterische Anspruch des *N*-Alkylsubstituenten schränkt die Bildung des entsprechenden Tetraphosphets stark ein, sodass als Hauptprodukt **16** gebildet wird. Außerdem können in der Reaktionslösung weitere Nebenprodukte detektiert werden. Unter anderem eine weitere Substanz, die ebenfalls ein AMX-Spinsystem aufweist, bei der es sich um das *Z*-Isomer von **16** handeln könnte und ein AB-Spektrum eines unsymmetrischen Diphophans.



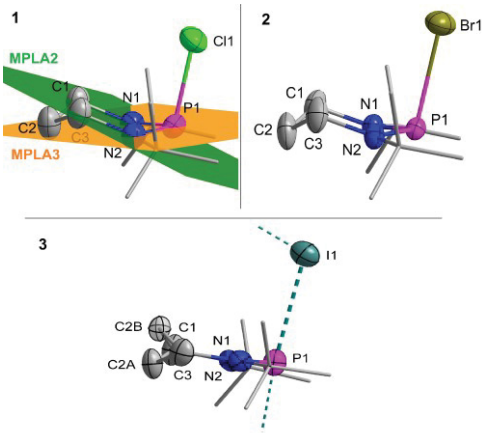
Die Umsetzung von 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-diphenyl-1,3,2λ^3,4-diazaarsasiletidin mit Bor-, Aluminium- und Galliumtrichlorid führt zu dem entsprechenden Tetrachloridoborat **17** und den Tetrachloridometallaten **18** und **19**. Im Falle der Umsetzung mit Trichlorboran unterscheidet sich das Reaktionsverhalten des Arsasiletidins im Vergleich zu dem des entsprechenden Diazaphosphasiletidins. Der Festkörper ist dort nicht salzartig, sondern enthält lediglich Lewis-Säure-Addukte.[44] Die Stabilität des Tetrachloridoborats **17** ist im Vergleich zum Aluminat und zum Gallat deutlich geringer. In Lösung wird keine Ionenpaarbildung, sondern eine Zersetzung in die beiden Edukte, die im Gleichgewicht zu dem entsprechenden Lewis-Säure-Base-Addukt stehen, beobachtet. Bei **18** und **19** hingegen bleibt der ionische Charakter erhalten, was sich auch in den Löslichkeiten der Produkte widerspiegelt. Während **18** und **19** fast gar nicht in unpolaren aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen löslich sind, löst sich **17** darin hervorragend. Auch die thermische Stabilität von **17** (Zersetzung ab 86 °C) ist deutlich geringer als die seiner schwereren Homologe (Zersetzung **18**: 160 °C; **19**: 185 °C). Im Kristall von **17** liegen unendlich lange Ketten vor, in denen die Bausteine durch sekundäre Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Die Verbindungen **18** und **19**, welche isotyp kristallisieren, enthalten lediglich dimere Bausteine.

Im Bereich der Tetrakis(amino)diarsane konnten schlussendlich auch wichtige neue Erkenntnisse gewonnen werden. So sind sowohl die Kristallstruktur des erstmalig synthetisierten Diarsans **20** bestimmt und die des bereits literaturbekannten Diarsans **21**[51] neu bestimmt und verfeinert worden. Charakteristisch sind für diese beiden Verbindungen die extrem langen As—As-Bindungen, welche mit 2.5912 (7) Å (**20**) und 2.5833 (7) Å (**21**) am

oberen Ende der bekannten As—As-Einfachbindungslängen liegen. Ebenfalls charakteristisch ist die *pseudo*-ekliptische Konformation (antiklinal) der beiden Vierringe zueinander, die offensichtlich zur Minimierung des sterischen Anspruchs eingenommen wird. Die extrem langen As—As-Bindungslängen im Festkörper legen die Vermutung nahe, dass wie auch bei den „Jack-in-the-Box“ Dipnictogenen[81,82] in Lösung eine homolytische Bindungsspaltung zu den entsprechenden Radikalmonomeren erfolgt. NMR-spektroskopische Untersuchungen, in denen Kreuzrekombinationen mit anderen Radikalen beobachtet werden, liefern erste Hinweise darauf, dass ein Gleichgewicht zwischen radikalischem Monomer und dem Dimer mit Einfachbindung in Lösung vorliegt.

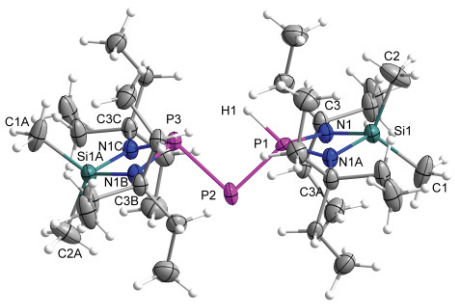


6. Summary



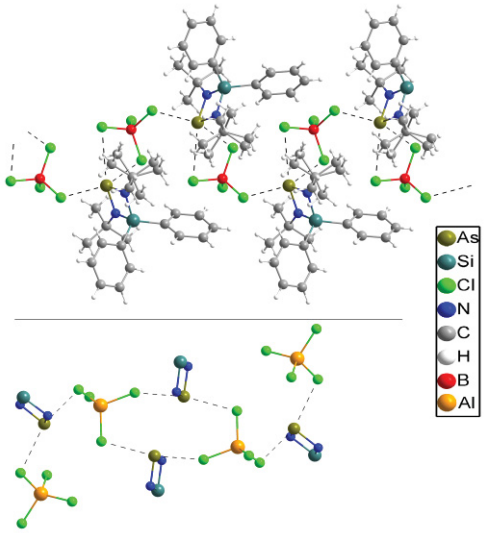
This doctoral thesis describes the synthesis and thorough characterization of the bromo substituted 1,3,2λ^3-diazaphosphorinane **2** and the corresponding 1,3,2λ^2-diazaphosphorinenium-iodide **3**. A comparison of the crystal structures of the chloride **1**[21], **2** and **3** shows similarities between chloride (**1**) and bromide (**2**). The flattened chair-conformation with the residues on the nitrogen atoms oriented 'diequatorial' and the axial orientation of the halogen atom with long P—X bonds (X = Cl, Br), being the result of an LP(N)→σ*(P—X) hyperconjugation, are the main characteristics of the compounds. The solid of **3** however, is the product of an autoionization process. The distance between the phosphorus atom and the iodine atom of 3.2242 (16) Å is too big to be interpreted as a covalent bond. Contrarily to the well-known diazaphospholenes the effect of aromatic stabilization[117] of the cyclic phosphenium ion cannot be responsible for the occurrence of the autionization process. A further investigation on the involved effects is of great interest. For the cationic six-membered heterocycle no predominant conformation is found due to the formation of ion pairs, the result being a disorder of a chair-like as well as a boat-like conformation species in the solid. The increasing allylcationic character of the N_2P-fragment from the chloro to the bromo and iodo derivative correlates with an increasing flattening of the angle between the planes MPLA2 and MPLA3 almost attaining coplanarity in **3**.

Focusing on the increasing steric demand of the *N*-alkylsubstituents, the aminosilanes **4**-**7** and as subsequent products the diazaphospa- and diazaarsasiletidines **8**-**13** were successfully synthesized. Especially the (3-ethylpentane-3-yl)-substituent is of particular interest, being the bulkiest aliphatic alkyl residue used to perform the ring closure reaction so far. These substances build the foundation for a further systematic study on the reaction behaviour in dependence on the steric demand of the nitrogen substituent and show partly unexpected results.



In the course of the studies on the reactivity of **8**-**13** the new tris(arsanyl)phosphane **14** and the tetrakis(amino)tetraphosphete **15** were successfully synthesized and characterized. An important step towards the phosphinophosphinidene bearing a SiN_2P backbone was accomplished by the isolation of the (phosphino)phosphiniedenephosphorane **16**. The

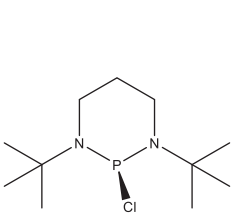
central puckered P_3 unit shows a significant bond length difference between the λ^3- and the λ^5-phosphorus atom which is in excellent accordance to the AMX-pattern observed in the $^{31}P\{^1H\}$-NMR-spectra (P_1: 209.3 ppm, $^1J_{P,P}$ = 387 Hz, $^2J_{P,P}$ = 286 Hz; P_2: 70.9 ppm, $^1J_{P,P}$ = 585 Hz, $^2J_{P,P}$ = 286 Hz; P_3: −46.1 ppm, $^1J_{P,P}$ = 585 Hz, $^1J_{P,P}$ = 387 Hz). The steric demand of the substituents at the nitrogen atoms inhibits the formation of the corresponding tetraphosphete resulting in **16** being the main product. Further by-products in the reaction solution can be observed, too. Another substance with an AMX-pattern, which might be the *Z*-isomer of **16** and an AB-pattern of a yet unknown diphosphane.



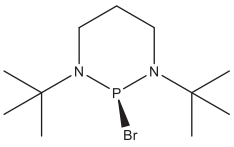
The reaction of 1,3-di-*tert*-butyl-2-chloro-4,4-diphenyl-1,3,2λ^3,4-diazaarsasiletidine with trichloroborane, aluminium trichloride and gallium trichloride yields the corresponding tetrachloroborate **17** and the tetrachlorometallates **18** and **19**. In the case of the reaction with trichloroborane a different reaction behaviour towards the arsasiletidine is observed compared to the corresponding diazaphosphasiletidine. In this case no salt is formed but a Lewis acid adduct.[44] The tetrachloroborate **17** is less stable than its tetrachloroaluminate and –gallate counterparts. In solution no ion pairs are formed and a decomposition to the educts can be observed in **17** whereas the ionic character of **18** and **19** is maintained. This is also reflected in the solubility of the substances. **18** and **19** are almost insoluble in non-polar aliphatic and aromatic hydrocarbons, whereas **17** shows a great solubility in these solvents. The thermal stability of **17** (decomposition at 86 °C) is also lower than of its heavier homologues (decomposition **18**: 160 °C; **19**: 185 °C). In the solid state **17** forms infinite chains due to secondary ion-ion interactions. **18** and **19** which crystallize isotypic only form dimeric blocks in the solid state.

Finally, in the area of tetrakis(amino)diarsanes new results were obtained. The crystal structure of the new diarsane **20** was determined and the crystal structure of the known diarsane **21**[51] was redefined and refined. The main characteristics of these compounds are the extremely long As—As bonds, which are with 2.5912 (7) Å (**20**) and 2.5833 (7) Å (**21**) at the upper end of the As—As single bond lengths, and the *pseudo*-ecliptic conformation of the two four membered heterocycles towards each other, which is taken to minimise steric strain. The long As—As bond length suggests that in solution a homolytic bond cleavage to the corresponding radical monomers may occur, which for example can also be observed for the “jack-in-the-box” dipnictines.[81,82] NMR-spectroscopic studies of cross-recombination reactions with other

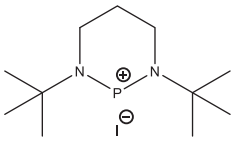
radicals show promising results, as first hints towards an equilibrium between the radicalic monomer and the dimeric unit in solution are found.



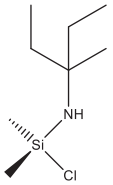
1



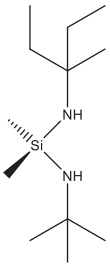
2



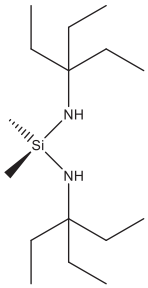
3



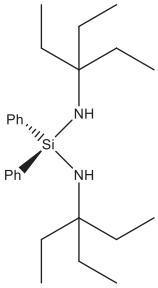
4



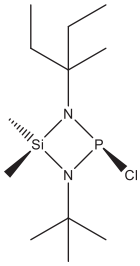
5



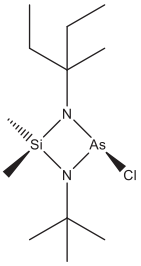
6



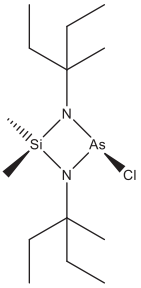
7



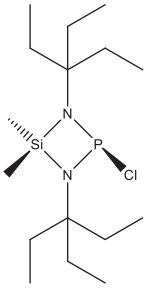
8



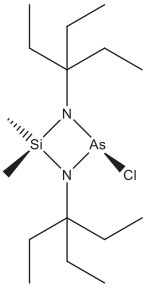
9



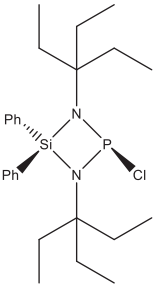
10



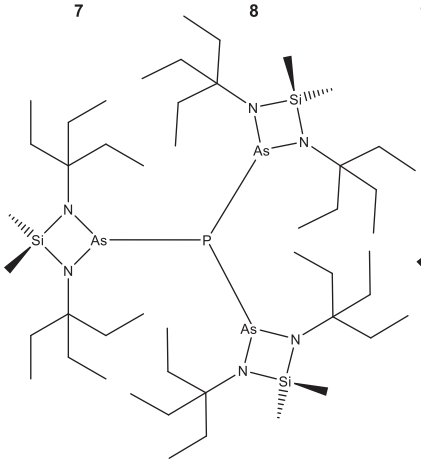
11



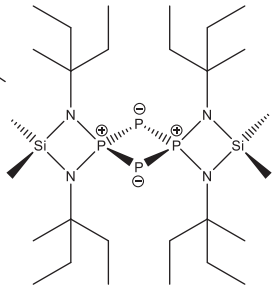
12



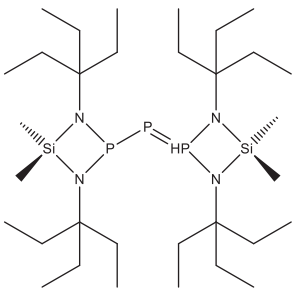
13



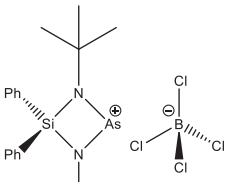
14



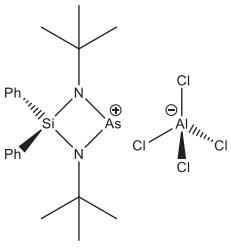
15



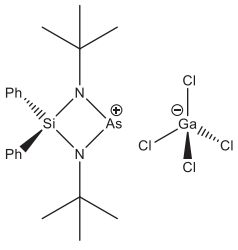
16



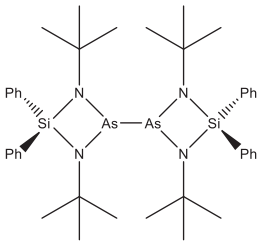
17



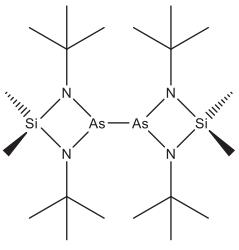
18



19



20



21

7. Literaturverzeichnis

[1] G. Wittig, G. Geissler, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *580*, 44–57.

[2] M. Baudler, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 429–451; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1987**, *26*, 419.

[3] M. Baudler, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 520–539; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1982**, *21*, 492.

[4] M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1623–1667.

[5] M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1273–1297.

[6] K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus - The Carbon Copy,* 1. Aufl., Wiley, New York, **1998**.

[7] M. C. Simpson, J. D. Protasiewicz, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 801–815.

[8] D. Gudat, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4849–4851; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 4753–4754.

[9] F. Mathey, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1616–1643; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 1578–1604.

[10] R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877–3923.

[11] M. Regitz, *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Thieme, Stuttgart, **1990**.

[12] R. O. Hutchins, B. E. Maryanoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3266–3268.

[13] É. E. Nifantiev, A. I. Zavalishina, S. F. Sorokina, A. A. Borisenko, E. I. Smirnova, I. V. Gustova, *J. Gen. Chem. USSR Engl. Transl.* **1977**, *47*, 1793–1802.

[14] R. B. King, P. M. Sundaram, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1784–1789.

[15] W. Fink, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 1071–1079.

[16] R. O. Hutchins, B. E. Maryanoff, J. P. Albrand, A. Cogne, D. Gagnaire, J. B. Robert, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 9151–9158.

[17] E. Schulze, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2015**.

[18] P. G. Devitt, T. P. Kee, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, 3169–3182.

[19] C. Mundt, L. Riesel, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1994**, *88*, 75–81.

[20] C. Mundt, L. Riesel, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1994**, *93*, 399–400.

[21] E. Mecke, W. Frank, *Acta Crystallogr.* **2019**, *E75*, 552–556.

[22] B. E. Maryanoff, R. O. Hutchins, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3475–3480.

[23] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie,* 8. Aufl., Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, **2012**.

[24] D. W. White, R. D. Bertrand, G. K. McEwen, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7125–7135.

[25] B. Fontal, H. Goldwhite, *Tetrahedron* **1966**, *22*, 3275–3278.

[26] D. Imbery, H. Friebolin, *Z. Naturforsch.* **1968**, *B23*, 759–766.

[27] M.-ul-Haque, C. N. Caughlan, J. H. Hargis, W. G. Bentrude, *J. Chem. Soc., A* **1970**, 1786–1791.

[28] W. F. Bailey, E. L. Eliel, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1798–1806.

[29] E. L. Eliel, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 779–836; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1972**, *11*, 739–750.

[30] É. E. Nifantiev, N. S. Vyazankin, S. F. Sorokina, L. A. Vorob'eva, O. A. Vyazankina, D. A. Bravo-Zhivotovsky, A. R. Bekker, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *277*, 211–225.

[31] É. E. Nifantiev, S. F. Sorokina, A. A. Borisenko, A. I. Zavalishina, L. A. Vorobjeva, *Tetrahedron* **1984**, *37*, 3183–3194.

[32] U. Klingebiel, P. Werner, A. Meller, *Monatsh. Chem.* **1976**, *107*, 939–943.

[33] E. Niecke, W. Bitter, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 415–425.

[34] J. Neemann, U. Klingebiel, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 527–535.

[35] M. Veith, M. Grosser, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *513*, 89–102.

[36] B. Eichhorn, H. Nöth, *Z. Naturforsch.* **2000**, *B55*, 352–360.

[37] V. Breuers, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2014**.

[38] N. Meyer, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2011**.

[39] D. Mo, W. Frank, M. Serio, *Z. Kristallogr. NCS* **2018**, *233*, 139–142.

[40] D. Mo, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2012**.

[41] L. Belter, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2010**.

[42] D. Mo, W. Frank, *Acta Crystallogr.* **2019**, *E75*, 405–409.

[43] V. Breuers, W. Frank, *Z. Kristallogr. NCS* **2016**, *231*, 529–532.

[44] H. Gün, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2017**.

[45] H. Gün, C. Mettlach, W. Frank, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **2017**, *72*, 873–882.

[46] C. Casel, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2004**.

[47] V. Petry, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, **1996**.

[48] W. Frank, V. Petry, E. Gerwalin, G. J. Reiß, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1616–1618; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, *35*, 1512–1514.

[49] V. Breuers, C. W. Lehmann, W. Frank, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4596–4606.

[50] T. Hoffmann, *Diplomarbeit*, Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, **1997**.

[51] T. Hoffmann, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2000**.

[52] D. Mo, *Masterarbeit*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2014**.

[53] D. Mo, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2019**.

[54] H. Gün, *Masterarbeit*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2013**.

[55] M. Veith, B. Bertsch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *557*, 7–22.

[56] L. Belter, *Masterarbeit*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2012**.

[57] M. Dorn, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2014**.

[58] L. Belter, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2016**.

[59] M. Veith, B. Bertsch, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *559*, 73–88.

[60] B. Bertsch, *Dissertation*, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **1986**.

[61] V. Breuers, *Untersuchungen zu Synthese, Reaktivität und Bindungsverhältnissen von ausgewählten viergliedrigen Phosphorheterocyclen*, Logos Verlag Berlin GmbH, Berlin, **2015**.

[62] V. Breuers, C. Lehmann, W. Frank, *Acta Crystallogr.* **2014**, *A70*, C1345.

[63] S. Konietzny, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2003**.

[64] E. Gerwalin, *Diplomarbeit*, Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, **1996**.

[65] L. Liu, D. A. Ruiz, D. Munz, G. Bertrand, *Chem* **2016**, *1*, 147–153.

[66] M. M. Hansmann, R. Jazzar, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8356–8359.

[67] G. Fritz, T. Vaahs, H. Fleischer, E. Matern, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *570*, 54–66.

[68] G. Fritz, T. Vaahs, H. Fleischer, E. Matern, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 324–325; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1989**, *28*, 315.

[69] H. Krautscheid, E. Matern, G. Fritz, J. Pikies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1617–1621.

[70] H. Krautscheid, E. Matern, I. Kovács, G. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1917–1924.

[71] H. Krautscheid, E. Matern, J. Olkowska-Oetzel, J. Pikies, G. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1505–1507.

[72] R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1933**, 311–313.

[73] R. Grubba, K. Baranowska, J. Chojnacki, J. Pikies, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3263–3265.

[74] G. Trinquier, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3842–3856.

[75] M. T. Nguyen, A. V. Keer, L. G. Vanquickenborne, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7077–7084.

[76] F. Dielmann, O. Back, M. Henry-Ellinger, P. Jerabek, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2012**, *337*, 1526–1528.

[77] H. Grützmacher, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2317–2325.

[78] H. Jacobsen, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3667–3679.

[79] M. J. S. Gynane, A. Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 623–624.

[80] M. J. S. Gynane, A. Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2428–2433.

[81] 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. Commun.* **2000**, 2045–2046.

[82] 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*, 9045–9053.

[83] J.-D. Guo, S. Nagase, P. P. Power, *Organometallics* **2015**, *34*, 2028–2033.

[84] R. Edge, R. J. Less, E. J. L. McInnes, K. Müther, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2009**, *16*, 1691–1693.

[85] D. Förster, H. Dilger, F. Ehret, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 3989–3994.

[86] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262–286; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1984**, *23*, 272–295.

[87] S. Marque, P. Tordo in *Top. Curr. Chem.*, *Vol. 250*, Springer-Verlag GmbH, Berlin Heidelberg, **2005**, 43–76.

[88] A. Armstrong, T. Chivers, R. T. Boeré, *ACS Symp. Ser.* **2006**, *917*, 66–80.

[89] C. D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3020–3030.

[90] G. Ménard, J. A. Hatnean, H. J. Cowley, A. J. Lough, J. M. Rawson, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6446–6449.

[91] X. Pan, X. Chen, T. Li, Y. Li, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3414–3417.

[92] 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**, 1980–1988.

[93] J.-P. Bezombes, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. E. Nycz, *Dalton Trans.* **2004**, *123*, 499–501.

[94] A. Dumitrescu, V. L. Rudzevich, V. D. Romanenko, A. Mari, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6546–6548.

[95] P. Agarwal, N. A. Piro, K. Meyer, P. Müller, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3171–3174; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, *46*, 3111–3114.

[96] O. Back, M. A. Celik, G. Frenking, M. Melaimi, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10262–10263.

[97] O. Back, B. Donnadieu, M. von Hopffgarten, S. Klein, R. Tonner, G. Frenking, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 858–861.

[98] S. Ishida, F. Hirakawa, T. Iwamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12968–12971.

[99] N. A. Giffin, A. D. Hendsbee, T. L. Roemmele, M. D. Lumsden, C. C. Pye, J. D. Masuda, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11837–11850; *Inorg. Chem.*, **2012**, *52*, 527.

[100] E. Mecke, W. Frank, *Polyhedron* **2020**, DOI: 10.1016/j.poly.2020.114796 (zur Publikation angenommen).

[101] P. J. Larkin, *IR and Raman Spectroscopy,* 1. Aufl., Elsevier, Waltham, **2011**.

[102] R. Kahn, R. Fourme, D. André, M. Renaud, *Acta Crystallogr.* **1973**, *B29*, 131–138.

[103] A. Schulz, A. Villinger, A. Westenkirchner, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11457–11468.

[104] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr.* **1985**, *B41*, 244–247.

[105] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, *40*, 2832–2838.

[106] J. Galy, R. Enjalbert, *J. Solid State Chem.* **1982**, *44*, 1–23.

[107] S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8617–8636.

[108] A. H. Cowley, M. C. Cushner, J. S. Szobota, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7784–7786.

[109] M. K. Denk, S. Gupta, A. J. Lough, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 41–49.

[110] G. Fischer, S. Herler, P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, J. J. Weigand, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1740–1751.

[111] S. Burck, D. Gudat, K. Nättinen, M. Nieger, M. Niemeyer, D. Schmid, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 5112–5119.

[112] O. Puntigam, I. Hajdók, M. Nieger, M. Niemeyer, S. Strobel, D. Gudat, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 988–994.

[113] I. D. Brown, *Accumulated Table Of Bond Valence Parameters, Private Communication* **2016**.

[114] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr.* **1991**, *B47*, 192–197.

[115] R. Enjalbert, J. Galy, *Acta Crystallogr.* **1979**, *B35*, 546–550.

[116] D. Gudat, A. Haghverdi, H. Hupfer, M. Nieger, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3414–3425.

[117] S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, Z. Benkö, L. Nyulászi, D. Szieberth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 245–252.

[118] K. W. Muir, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 259–262.

[119] N. Burford, K. D. Conroy, J. C. Landry, P. J. Ragogna, M. J. Ferguson, R. McDonald, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8245–8251.

[120] K. B. Dillon, A. W. G. Platt, A. Schmidpeter, F. Zwaschka, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *488*, 7–26.

[121] W. S. Sheldrick, A. Schmidpeter, F. Zwaschka, K. B. Dillon, A. W. G. Platt, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 413–418.

[122] G. J. Bullen, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1450–1453.

[123] H. Nöth, B. Gemünd, R. T. Paine, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 4282–4297.

[124] N. W. Mitzel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3239–3242.

[125] G. Müller, J. Brand, S. E. Jetter, *Z. Naturforsch.* **2001**, *B56*, 1163–1171.

[126] H. Hartl, M. Rama, A. Simon, H.-J. Deiseroth, *Z. Naturforsch.* **1979**, *B34*, 1035–1036.

[127] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Crystallogr.* **2016**, *B72*, 171–179.

[128] I. Mallov, H. Spinney, T. Jurca, S. Gorelsky, T. Burchell, D. Richeson, *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *392*, 5–9.

[129] N. Schulz, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2011**.

[130] D. Privou, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2012**.

[131] E. Schulze, *Masterarbeit*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2017**.

[132] J. J. Ritter, J. Kalish, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 4048–4050.

[133] A. Jirgensons, V. Kauss, I. Kalvinsh, M. R. Gold, *Synthesis* **2000**, *12*, 1709–1712.

[134] U. Wannagat, S. Klemke, *Monatsh. Chem.* **1979**, *110*, 1077–1088.

[135] O. J. Scherer, M. Püttmann, C. Krüger, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2076–2124.

[136] M.-P. Simonnin, R.-M. Lequan, F. W. Wehrli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1204–1205.

[137] R. A. Hoffman, S. Forsén, B. Gestblom, *Analysis of NMR Spectra*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1971**.

[138] G. Slomp, *Appl. Spectrosc. Rev.* **1969**, *2*, 263–351.

[139] N. E. Jacobsen, *NMR Data Interpretation Explained,* 1. Aufl., Wiley, Somerset, **2016**.

[140] 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**, 3307–3318.

[141] J. H. Hargis, W. B. Jennings, S. D. Worley, M. S. Tolley, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 13–17.

[142] S. Bruce, D. E. Hibbs, C. Jones, J. W. Steed, R. C. Thomas, T. C. Williams, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 466–474.

[143] S. Burck, M. Nieger, D. Gudat, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1263–1267.

[144] H. Schumann, A. Roth, O. Stelzer, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 240; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1968**, *7*, 218–219.

[145] H. H. Karsch, E. Witt, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 151–169.

[146] C. Jones, P. C. Junk, T. C. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2417–2418.

[147] G. Fritz, E. Matern, H. Krautscheid, R. Ahlrichs, J. W. Olkowska, J. Pikies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1604–1607.

[148] M. Scheer, P. G. Jones, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *434*, 57–61.

[149] A. H. Cowley, S. M. Dennis, S. Kamepalli, C. J. Carrano, M. R. Bond, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 75–77.

[150] P. H. M. Budzelaar, *NMR Simulation Program, gNMR Version 5.0.6*, Ivorysoft, **2006**.

[151] A. Schmidpeter, *in Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**.

[152] D. Houalla, J. B. An, J.-M. Grevy, L. Lamandé, J. Jaud, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **2000**, *159*, 1–22.

[153] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 3692–3699.

[154] E. Sattler, H. Krautscheid, E. Matern, G. Fritz, I. Kovács, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 186–193.

[155] J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7182–7185; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 7052–7055.

[156] T. Busch, W. W. Schoeller, E. Niecke, M. Nieger, H. Westermann, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4334–4340.

[157] H. Borrmann, I. Kovács, G. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1818–1820.

[158] A. M. Tondreau, Z. Benkő, J. R. Harmer, H. Grützmacher, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1545–1554.

[159] I. Kovács, V. Balema, A. Bassowa, E. Matern, E. Sattler, G. Fritz, H. Borrmann, R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 2033–2040.

[160] K. Dimroth, P. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 433; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1964**, *3*, 384.

[161] D. M. C. Ould, A. C. Rigby, L. C. Wilkins, S. J. Adams, J. A. Platts, S. J. A. Pope, E. Richards, R. L. Melen, *Organometallics* **2018**, *37*, 712–719.

[162] N. Burford, T. M. Parks, B. W. Royan, J. F. Richardson, P. S. White, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 703–709.

[163] N. Burford, C. L.B. Macdonald, T. M. Parks, G. Wu, B. Borecka, W. Kwiatkowski, T. S. Cameron, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 2209–2216.

[164] N. Burford, T. M. Parks, P. K. Bakshi, T. S. Cameron, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1332–1334; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1994**, *33*, 1267–1268.

[165] C. A. Caputo, J. T. Price, M. C. Jennings, R. McDonald, N. D. Jones, *Dalton Trans.* **2008**, *37*, 3461–3469.

[166] C. A. Caputo, M. C. Jennings, H. M. Tuononen, N. D. Jones, *Organomet.* **2009**, *28*, 990–1000.

[167] M. W. Bezpalko, A. M. Poitras, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 503–510.

[168] T. Böttcher, S. Steinhauer, L. C. Lewis-Alleyne, B. Neumann, H.-G. Stammler, B. S. Bassil, G.-V. Röschenthaler, B. Hoge, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 893–899.

[169] A. Hinz, R. Labbow, F. Reiß, A. Schulz, K. Sievert, A. Villinger, *Struct. Chem.* **2015**, *26*, 1641–1650.

[170] J. Wilinski, R. J. Kurland, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2233–2234.

[171] W. Frank, G. Korrell, G. J. Reiß, *J. Organomet. Chem.*, *506*, 293–300.

[172] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Vol. 4*, Wiley, New Yersey, **1986**.

[173] D. Schomburg, A. Blaschette, E. Wieland, *Z. Naturforsch.* **1986**, *B41*, 1112–1116.

[174] N. Burford, J. C. Landry, M. J. Ferguson, R. McDonald, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5897–5902.

[175] M. Kuprat, A. Schulz, M. Thomas, A. Villinger, *Can. J. Chem.* **2018**, *96*, 502–512.

[176] A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7359–7367.

[177] H. A. Spinney, I. Korobkov, D. S. Richeson, *Chem. Commun.* **2007**, *100*, 1647.

[178] M. Kuprat, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7266–7270; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 7126–7130.

[179] C. Jones, P. C. Junk, J. W. Steed, R. C. Thomas, T. C. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3219–3226.

[180] W. S. Tay, X.-Y. Yang, Y. Li, S. A. Pullarkat, P.-H. Leung, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 4602–4610.

[181] C. Jones, T. C. Williams, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1648–1656.

[182] O. Mündt, H. Riffel, G. Becker, A. Simon, *Z. Naturforsch.* **1988**, *B43*, 952–958.

[183] A. J. Ashe, W. M. Butler, T. R. Diephouse, *Organometallics* **1983**, *2*, 1005–1008.

[184] L. R. Maxwell, S. B. Hendricks, V. M. Mosley, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 699–709.

[185] E. J. Porter, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1347.

[186] M. K. Sharma, S. Blomeyer, B. Neumann, H.-G. Stammler, R. S. Ghadwal, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 8249–8253.

[187] G. Becker, M. Schmidt, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *607*, 101–108.

[188] K. Mast, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *CCDC 114154: Experimental Crystal Structure Determination* **2003**.

[189] C. L. Raston, B. W. Skelton, V.-A. Tolhurst, A. H. White, *CCDC 629943: Experimental Crystal Structure Determination* **2017**.

[190] A. L. Rheingold, D. L. Staley, M. E. Fountain, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *365*, 123–135.

[191] J. Donohue, *The Structures of the Elements*, Wiley Interscience, New York, **1974**.

[192] R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Q. Rev., Chem. Soc.* **1957**, *11*, 339–380.

[193] R. J. Gillespie, I. Hargittai, *The VSEPR Model of Molecular Geometry,* 8. Aufl., Allyn & Bacon, Boston, **1991**.

[194] L. Belter, W. Frank, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **2016**, *191*, 675–677.

[195] M. Blum, O. Puntigam, S. Plebst, F. Ehret, J. Bender, M. Nieger, D. Gudat, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1987–1997.

[196] A. L. J. Beckwith, V. W. Bowry, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4983–4992.

[197] R. Guo, Y. Wang, Y. Qi, A. G. Talma, J. Zhang, *Macromol. Res.* **2018**, *26*, 680–689.

[198] T. Nakamura, W. K. Busfield, I. D. Jenkins, E. Rizzardo, S. H. Thang, S. Suyama, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 16–23.

[199] A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, *47*, 154–156.

[200] A. Stock, O. Prieß, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, *47*, 3109–3113.

[201] A. Stock, C. Somieski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1916**, *49*, 111–157.

[202] D. F. Shriver, M. A. Drezdzon, *The Manipulation of Air Sensitive Compounds,* 2. Aufl., John Wiley & Sons. Inc., Canada, **1986**.

[203] H. Willner, *Vakuumtechniken in der präparativen Chemie*, Wuppertal, **2004**.

[204] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of laboratory chemicals,* 6. Aufl., Elsevier, Amsterdam [u.a.], **2009**.

[205] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.

[206] *MestReNova, Version 10.0.2,*, Mestrelab Research S. L., Santiago de Compostela, **2015**.

[207] *X-Area, Version 1.55*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2009**.

[208] *SAINT, Version 6.45*, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, **2003**.

[209] *SADABS, Version 2.10*, Universität Göttingen, Göttingen, **2003**.

[210] Oxford, Diffraction, *CrysAlis Pro*, Oxford Diffraction Ltd, Yarnton, England, **2009**.

[211] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015**, *A71*, 3–8.

[212] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015**, *C71*, 3–8.

[213] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.

[214] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.

[215] *XPREP, Version 2008/2*, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, **2008**.

[216] K. Brandenburg, *DIAMOND*, Crystal Impact, H. Putz & K. Brandenburg GbR, Bonn, Germany, **2014**.

[217] É. E. Nifantiev, S. F. Sorokina, A. A. Borisenko, A. I. Zavalishina, L. A. Vorob'eva, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 3183–3194.

[218] R. B. King, N. D. Sadanani, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **2006**, *15*, 149–153.

[219] E. Niecke, H. Westermann, *Synthesis* **1988**, *1988*, 330.

[220] M. Rigo, J. A. W. Sklorz, N. Hatje, F. Noack, M. Weber, J. Wiecko, C. Müller, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 2218–2226.

[221] G. Jander, E. Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie,* 16. Aufl., S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **2006**.

8. Anhang

8.1. Anhang zu Kapitel 3.1

8.1.1. Anhang für **1**[21]

Tabelle 36: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter.

Atom	*x*	*y*	*z*	U_{iso}*/U_{eq}
Cl1	0.85529 (4)	0.26976 (5)	0.83702 (4)	0.05736 (15)
P1	0.72874 (3)	0.09412 (5)	0.77742 (3)	0.03774 (11)
N1	0.67636 (11)	0.15879 (16)	0.65862 (11)	0.0411 (3)
N2	0.80820 (11)	-0.03915 (15)	0.75215 (11)	0.0390 (3)
C1	0.73831 (16)	0.1599 (2)	0.57350 (14)	0.0511 (4)
H11	0.7950	0.2362	0.5881	0.061*
H12	0.6892	0.1842	0.5060	0.061*
C2	0.79040 (18)	0.0142 (3)	0.56389 (15)	0.0579 (5)
H21	0.7332	-0.0608	0.5451	0.070*
H22	0.8314	0.0187	0.5063	0.070*
C3	0.86546 (15)	-0.0296 (2)	0.66384 (14)	0.0485 (4)
H31	0.8981	-0.1256	0.6538	0.058*
H32	0.9248	0.0428	0.6809	0.058*
C4	0.58516 (16)	0.2663 (2)	0.64533 (15)	0.0507 (4)
C5	0.6238 (2)	0.4171 (3)	0.6188 (2)	0.0810 (7)
H51	0.6437	0.4141	0.5495	0.122*
H52	0.6870	0.4457	0.6722	0.122*
H53	0.5654	0.4883	0.6176	0.122*
C6	0.49516 (19)	0.2120 (3)	0.5566 (2)	0.0804 (8)
H61	0.5245	0.1962	0.4930	0.121*
H62	0.4372	0.2850	0.5423	0.121*
H63	0.4660	0.1199	0.5777	0.121*
C7	0.5396 (2)	0.2788 (3)	0.7459 (2)	0.0756 (7)
H71	0.5958	0.3169	0.8030	0.113*
H72	0.5165	0.1822	0.7653	0.113*
H73	0.4774	0.3454	0.7337	0.113*
C8	0.85809 (15)	-0.1413 (2)	0.83911 (15)	0.0489 (4)
C9	0.97954 (16)	-0.1119 (3)	0.87176 (17)	0.0655 (6)
H91	1.0154	-0.1390	0.8141	0.098*
H92	1.0096	-0.1700	0.9343	0.098*
H93	0.9915	-0.0079	0.8879	0.098*
C10	0.8368 (3)	-0.2973 (2)	0.7984 (2)	0.0860 (8)
H101	0.7585	-0.3146	0.7800	0.129*
H102	0.8699	-0.3664	0.8533	0.129*
H103	0.8684	-0.3110	0.7359	0.129*
C11	0.80696 (18)	-0.1203 (3)	0.93605 (17)	0.0631 (6)
H111	0.7286	-0.1367	0.9164	0.095*
H112	0.8208	-0.0205	0.9629	0.095*
H113	0.8388	-0.1902	0.9908	0.095*

Tabelle 37: U_{ij}-Werte [Å^2].

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cl1	0.0692 (3)	0.0498 (3)	0.0529 (3)	-0.0125 (2)	0.0117 (2)	-0.0122 (2)
P1	0.0374 (2)	0.0386 (2)	0.0394 (2)	0.00313 (16)	0.01304 (15)	0.00418 (16)
N1	0.0410 (7)	0.0420 (7)	0.0407 (7)	0.0073 (6)	0.0093 (5)	0.0033 (6)
N2	0.0388 (7)	0.0362 (6)	0.0423 (7)	0.0030 (5)	0.0093 (5)	0.0012 (5)
C1	0.0553 (10)	0.0609 (11)	0.0386 (8)	0.0111 (9)	0.0133 (7)	0.0070 (8)
C2	0.0666 (12)	0.0672 (13)	0.0426 (9)	0.0142 (10)	0.0169 (9)	-0.0053 (9)

C3	0.0493 (9)	0.0537 (10)	0.0451 (9)	0.0109 (8)	0.0158 (7)	-0.0028 (8)
C4	0.0511 (10)	0.0481 (10)	0.0529 (10)	0.0149 (8)	0.0106 (8)	0.0062 (8)
C5	0.101 (2)	0.0493 (12)	0.0943 (18)	0.0181 (13)	0.0239 (15)	0.0167 (12)
C6	0.0526 (12)	0.098 (2)	0.0830 (16)	0.0202 (13)	-0.0058 (11)	-0.0045 (15)
C7	0.0733 (15)	0.0876 (17)	0.0719 (14)	0.0409 (14)	0.0291 (12)	0.0144 (13)
C8	0.0512 (10)	0.0434 (9)	0.0522 (10)	0.0103 (8)	0.0110 (8)	0.0108 (8)
C9	0.0477 (10)	0.0957 (17)	0.0521 (11)	0.0230 (11)	0.0076 (8)	0.0079 (11)
C10	0.115 (2)	0.0402 (11)	0.102 (2)	0.0101 (13)	0.0214 (17)	0.0085 (12)
C11	0.0636 (12)	0.0692 (13)	0.0612 (12)	0.0141 (10)	0.0234 (10)	0.0278 (10)

8.1.2. Anhang für **2**[100]

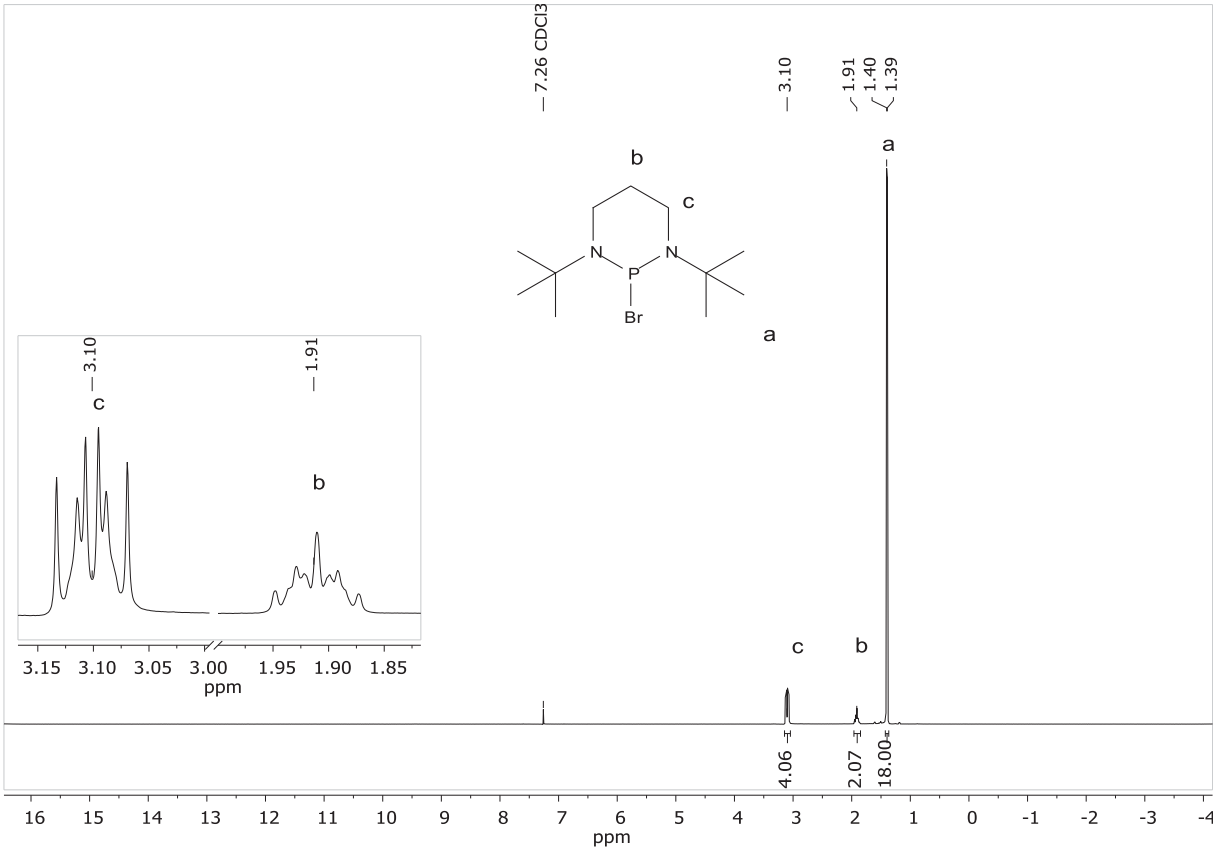


Abbildung 50: ^{1}H-NMR-Spektrum von **2** in $CDCl_3$ bei 25 °C.

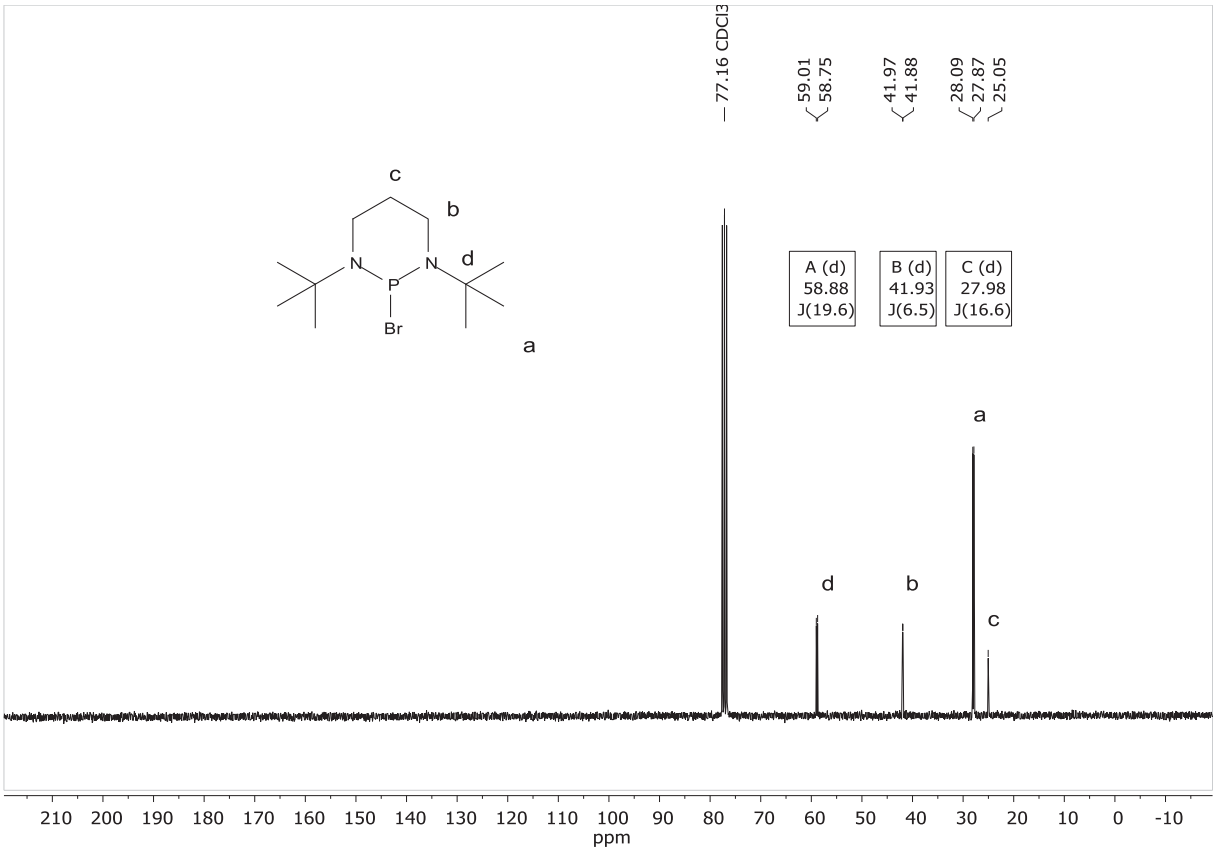


Abbildung 51: $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum von **2** in $CDCl_3$ bei 25 °C.

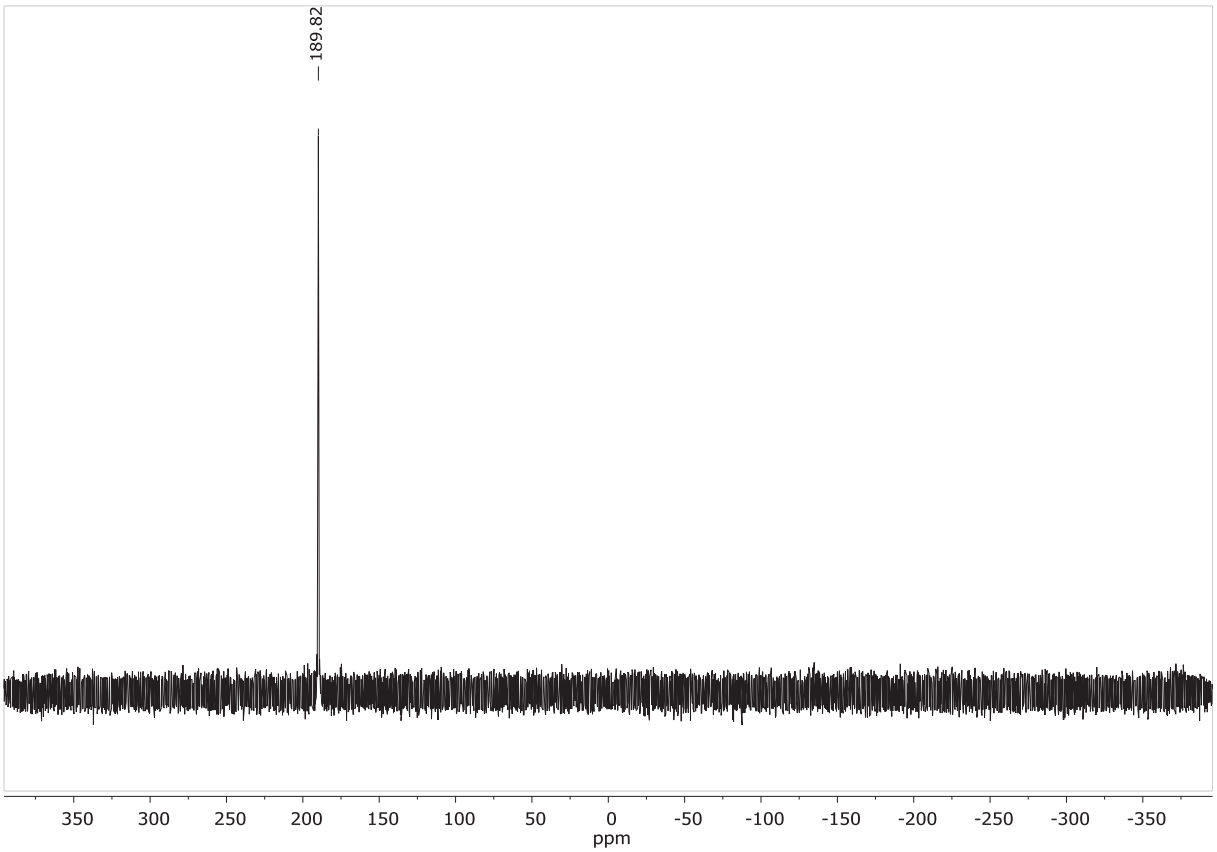


Abbildung 52: $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum von **2** in $CDCl_3$ bei 25 °C.

Tabelle 38: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter.

Atom	*x*	*y*	*z*	U_{iso}*/U_{eq}
Br1	0.76840 (5)	0.44111 (6)	0.38456 (4)	0.05235 (17)
P1	0.53907 (11)	0.54610 (11)	0.42859 (7)	0.0279 (2)
N1	0.5676 (4)	0.5727 (4)	0.5417 (2)	0.0321 (8)
N2	0.4311 (4)	0.4280 (3)	0.4287 (2)	0.0326 (8)
C1	0.5595 (6)	0.4761 (5)	0.6139 (4)	0.0471 (12)
H11	0.5575	0.5138	0.6766	0.056*
H12	0.6427	0.4239	0.6101	0.056*
C2	0.4300 (7)	0.3986 (5)	0.6005 (4)	0.0544 (14)
H21	0.4261	0.3358	0.6497	0.065*
H22	0.3468	0.4505	0.6067	0.065*
C3	0.4291 (7)	0.3374 (5)	0.5052 (4)	0.0493 (14)
H31	0.5110	0.2839	0.4996	0.059*
H32	0.3452	0.2864	0.4994	0.059*
C4	0.6527 (5)	0.6837 (5)	0.5689 (3)	0.0374 (10)
C5	0.7945 (5)	0.6420 (6)	0.6065 (4)	0.0558 (15)
H51	0.8429	0.5952	0.5585	0.084*
H52	0.7808	0.5912	0.6618	0.084*
H53	0.8500	0.7132	0.6233	0.084*
C6	0.5717 (6)	0.7539 (6)	0.6444 (4)	0.0544 (15)
H61	0.4814	0.7782	0.6197	0.082*
H62	0.6240	0.8264	0.6626	0.082*
H63	0.5585	0.7017	0.6990	0.082*
C7	0.6750 (6)	0.7687 (5)	0.4845 (4)	0.0470 (13)
H71	0.7215	0.7240	0.4345	0.070*
H72	0.7324	0.8378	0.5034	0.070*
H73	0.5852	0.7982	0.4622	0.070*
C8	0.3686 (6)	0.3848 (5)	0.3369 (4)	0.0410 (11)
C9	0.4313 (7)	0.2609 (5)	0.3093 (4)	0.0568 (15)
H91	0.3938	0.2356	0.2489	0.085*
H92	0.4077	0.2003	0.3567	0.085*
H93	0.5322	0.2683	0.3048	0.085*
C10	0.2106 (6)	0.3742 (6)	0.3492 (5)	0.0607 (16)
H101	0.1692	0.3441	0.2913	0.091*
H102	0.1720	0.4541	0.3641	0.091*
H103	0.1902	0.3176	0.4000	0.091*
C11	0.3985 (6)	0.4768 (5)	0.2584 (3)	0.0483 (13)
H111	0.3581	0.4473	0.1999	0.072*
H112	0.4987	0.4860	0.2509	0.072*
H113	0.3575	0.5554	0.2744	0.072*

Tabelle 39: U_{ij}-Werte [Å^2].

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Br1	0.0447 (3)	0.0624 (3)	0.0499 (3)	0.0153 (3)	0.0060 (2)	-0.0055 (3)
P1	0.0327 (5)	0.0259 (5)	0.0252 (5)	-0.0005 (5)	-0.0007 (4)	0.0015 (5)
N1	0.0373 (19)	0.032 (2)	0.0272 (17)	-0.0013 (16)	-0.0012 (14)	0.0018 (16)
N2	0.0409 (19)	0.0265 (19)	0.0304 (17)	-0.0034 (16)	0.0028 (15)	0.0021 (17)
C1	0.068 (3)	0.045 (3)	0.027 (2)	-0.001 (2)	-0.003 (2)	0.007 (2)
C2	0.082 (4)	0.048 (3)	0.033 (3)	-0.013 (3)	0.015 (3)	0.008 (2)
C3	0.072 (4)	0.035 (3)	0.041 (3)	-0.016 (3)	0.004 (3)	0.005 (2)
C4	0.037 (2)	0.043 (3)	0.032 (2)	-0.009 (2)	-0.0045 (19)	-0.006 (2)
C5	0.040 (3)	0.080 (4)	0.047 (3)	-0.007 (2)	-0.012 (2)	-0.003 (3)
C6	0.060 (3)	0.053 (3)	0.050 (3)	-0.013 (3)	0.001 (3)	-0.018 (3)
C7	0.049 (3)	0.042 (3)	0.050 (3)	-0.016 (2)	-0.009 (2)	0.002 (3)
C8	0.050 (3)	0.033 (2)	0.041 (3)	-0.006 (2)	-0.006 (2)	-0.007 (2)

C9	0.081 (4)	0.037 (3)	0.052 (3)	-0.001 (3)	0.000 (3)	-0.015 (3)
C10	0.049 (3)	0.054 (4)	0.079 (4)	-0.015 (3)	-0.008 (3)	-0.009 (3)
C11	0.065 (3)	0.047 (3)	0.034 (2)	-0.004 (2)	-0.014 (2)	-0.003 (2)

8.1.3. Anhang für **3**[100]

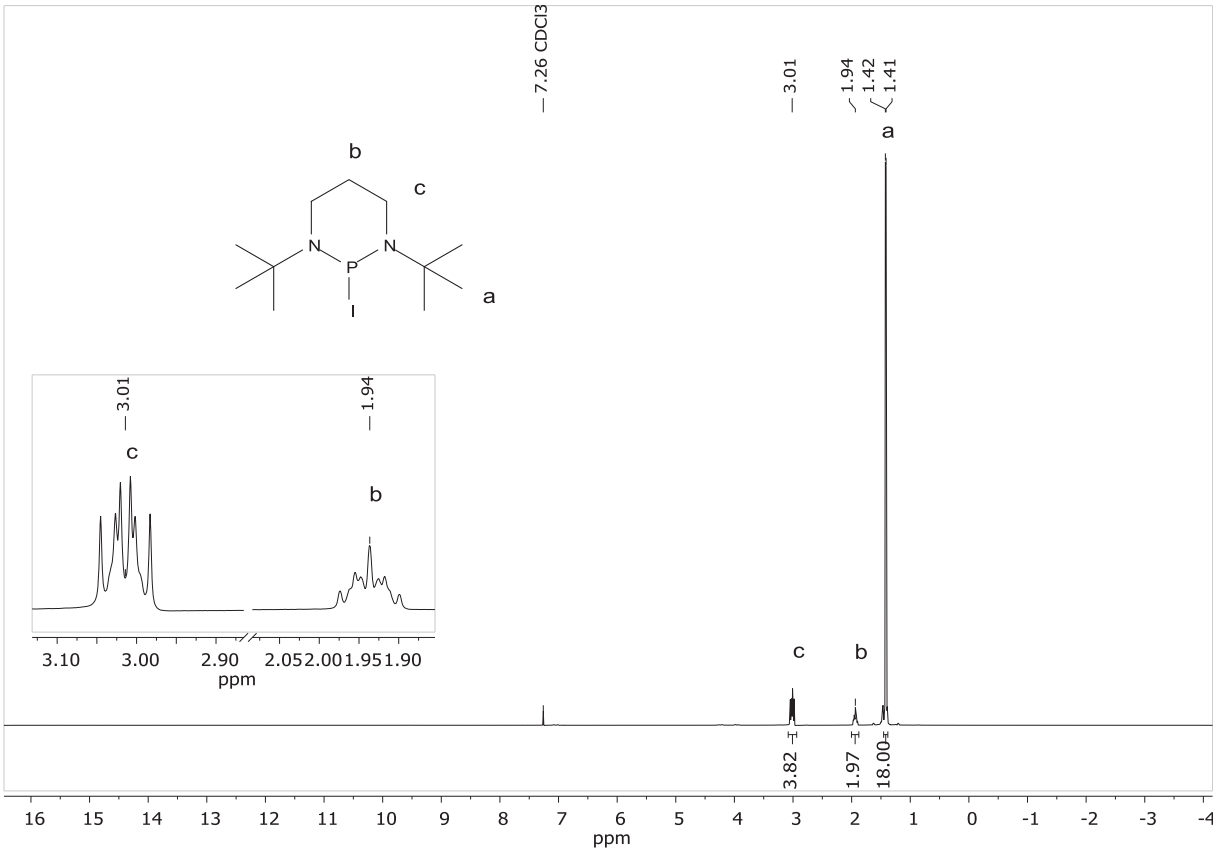


Abbildung 53: ^{1}H-NMR-Spektrum von **3** in $CDCl_3$ bei 25 °C.

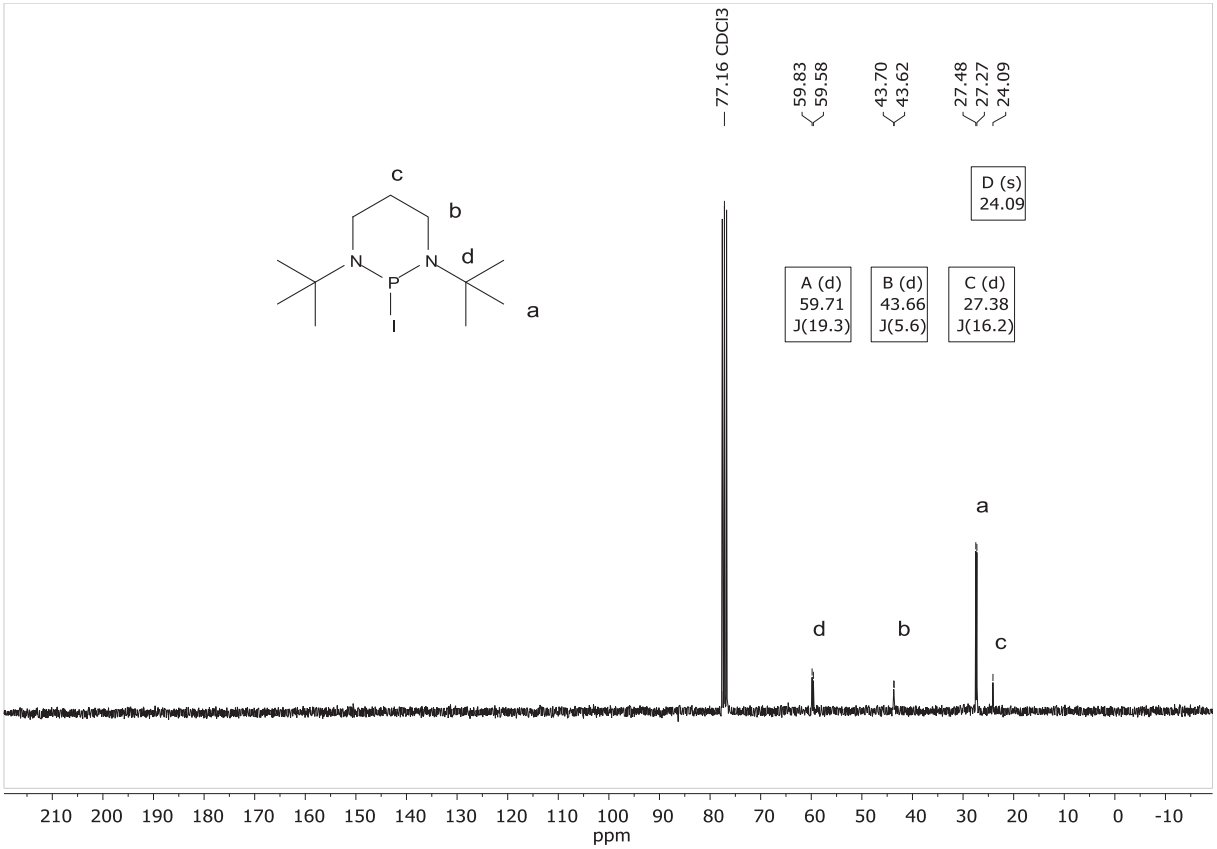


Abbildung 54: $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum von **3** in $CDCl_3$ bei 25 °C.

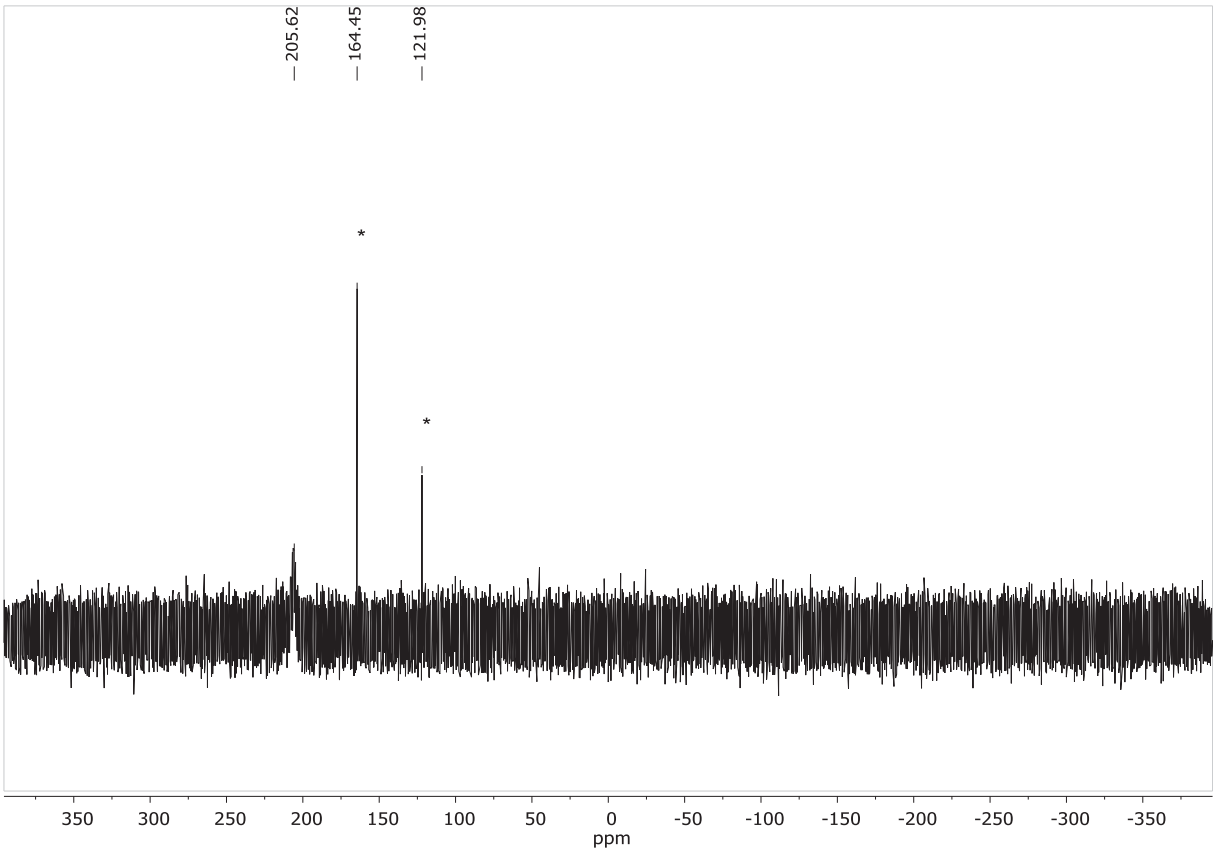


Abbildung 55: $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum von **3** in $CDCl_3$ bei 25 °C.

Tabelle 40: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter.

Atom	*x*	*y*	*z*	U_{iso}*/U_{eq}	Occ. (<1)
I1	0.91499 (4)	0.20421 (4)	0.63713 (2)	0.05424 (16)	
P1	0.75703 (12)	0.42297 (12)	0.63680 (6)	0.0398 (3)	
N1	0.6790 (3)	0.3874 (3)	0.69790 (18)	0.0333 (9)	
N2	0.6905 (3)	0.3847 (4)	0.57186 (18)	0.0338 (9)	
C1	0.5820 (5)	0.3148 (5)	0.6929 (3)	0.0522 (14)	
H11A	0.5301	0.3357	0.7271	0.063*	0.43 (2)
H12A	0.6038	0.2360	0.7002	0.063*	0.43 (2)
H11B	0.5820	0.2620	0.7296	0.063*	0.57 (2)
H12B	0.5166	0.3624	0.6969	0.063*	0.57 (2)
C3	0.5896 (5)	0.3167 (5)	0.5717 (3)	0.0477 (13)	
H31A	0.5438	0.3415	0.5353	0.057*	0.43 (2)
H32A	0.6092	0.2373	0.5640	0.057*	0.43 (2)
H31B	0.5918	0.2640	0.5349	0.057*	0.57 (2)
H32B	0.5268	0.3671	0.5654	0.057*	0.57 (2)
C4	0.7129 (4)	0.4228 (4)	0.7656 (2)	0.0356 (11)	
C5	0.7452 (6)	0.3171 (5)	0.8037 (3)	0.0500 (14)	
H51	0.6834	0.2656	0.8056	0.075*	
H52	0.7664	0.3385	0.8474	0.075*	
H53	0.8062	0.2801	0.7823	0.075*	
C2B	0.5736 (9)	0.2502 (11)	0.6336 (5)	0.042 (3)	0.57 (2)
H21B	0.5012	0.2146	0.6322	0.051*	0.57 (2)
H22B	0.6282	0.1894	0.6349	0.051*	0.57 (2)
C2A	0.5267 (12)	0.3231 (16)	0.6297 (6)	0.046 (5)	0.43 (2)
H21A	0.4717	0.2628	0.6279	0.055*	0.43 (2)
H22A	0.4870	0.3952	0.6289	0.055*	0.43 (2)
C6	0.6173 (5)	0.4835 (5)	0.7974 (3)	0.0462 (13)	
H61	0.5931	0.5450	0.7696	0.069*	
H62	0.6401	0.5137	0.8390	0.069*	
H63	0.5575	0.4306	0.8038	0.069*	
C7	0.8104 (5)	0.5040 (5)	0.7623 (3)	0.0444 (12)	
H71	0.8727	0.4653	0.7432	0.067*	
H72	0.8291	0.5292	0.8057	0.067*	
H73	0.7913	0.5690	0.7358	0.067*	
C8	0.7370 (5)	0.4155 (5)	0.5065 (2)	0.0396 (11)	
C9	0.7635 (6)	0.3079 (5)	0.4683 (3)	0.0563 (16)	
H91	0.8145	0.2618	0.4929	0.084*	
H92	0.7961	0.3281	0.4270	0.084*	
H93	0.6967	0.2654	0.4608	0.084*	
C10	0.6522 (5)	0.4864 (5)	0.4709 (3)	0.0510 (14)	
H101	0.5864	0.4420	0.4644	0.077*	
H102	0.6813	0.5096	0.4292	0.077*	
H103	0.6349	0.5530	0.4965	0.077*	
C11	0.8413 (5)	0.4854 (6)	0.5139 (3)	0.0550 (16)	
H111	0.8250	0.5543	0.5377	0.083*	
H112	0.8695	0.5047	0.4713	0.083*	
H113	0.8956	0.4417	0.5374	0.083*	

Tabelle 41: U_{ij}-Werte [Å^2].

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I1	0.0530 (2)	0.0631 (3)	0.0466 (2)	0.00621 (19)	-0.00592 (19)	-0.00446 (18)
P1	0.0405 (7)	0.0524 (7)	0.0265 (6)	-0.0109 (6)	-0.0006 (6)	-0.0018 (5)
N1	0.031 (2)	0.042 (2)	0.027 (2)	-0.0002 (18)	-0.0025 (16)	0.0006 (17)
N2	0.036 (2)	0.040 (2)	0.0257 (19)	0.0011 (18)	0.0007 (16)	0.0014 (16)
C1	0.048 (3)	0.068 (4)	0.040 (3)	-0.022 (3)	0.001 (3)	0.004 (3)

C3	0.048 (3)	0.059 (3)	0.036 (3)	-0.012 (3)	-0.010 (2)	0.001 (2)
C4	0.044 (3)	0.041 (3)	0.021 (2)	0.002 (2)	-0.003 (2)	0.0001 (18)
C5	0.065 (4)	0.052 (3)	0.033 (3)	-0.001 (3)	-0.012 (3)	0.001 (2)
C2B	0.038 (5)	0.052 (6)	0.037 (5)	-0.010 (5)	-0.003 (4)	0.006 (4)
C2A	0.036 (7)	0.072 (11)	0.031 (7)	-0.015 (7)	0.002 (5)	0.000 (6)
C6	0.045 (3)	0.059 (3)	0.034 (3)	0.003 (3)	0.003 (2)	-0.009 (2)
C7	0.043 (3)	0.054 (3)	0.036 (3)	-0.007 (3)	-0.003 (2)	-0.003 (2)
C8	0.043 (3)	0.049 (3)	0.026 (2)	0.001 (2)	0.001 (2)	0.001 (2)
C9	0.074 (4)	0.057 (4)	0.037 (3)	0.009 (3)	0.010 (3)	-0.009 (3)
C10	0.058 (4)	0.062 (4)	0.034 (3)	0.005 (3)	0.002 (3)	0.007 (2)
C11	0.055 (4)	0.077 (4)	0.034 (3)	-0.017 (3)	0.010 (3)	0.009 (3)

8.2. Anhang zu Kapitel 3.2

8.2.1. Anhang für **4**

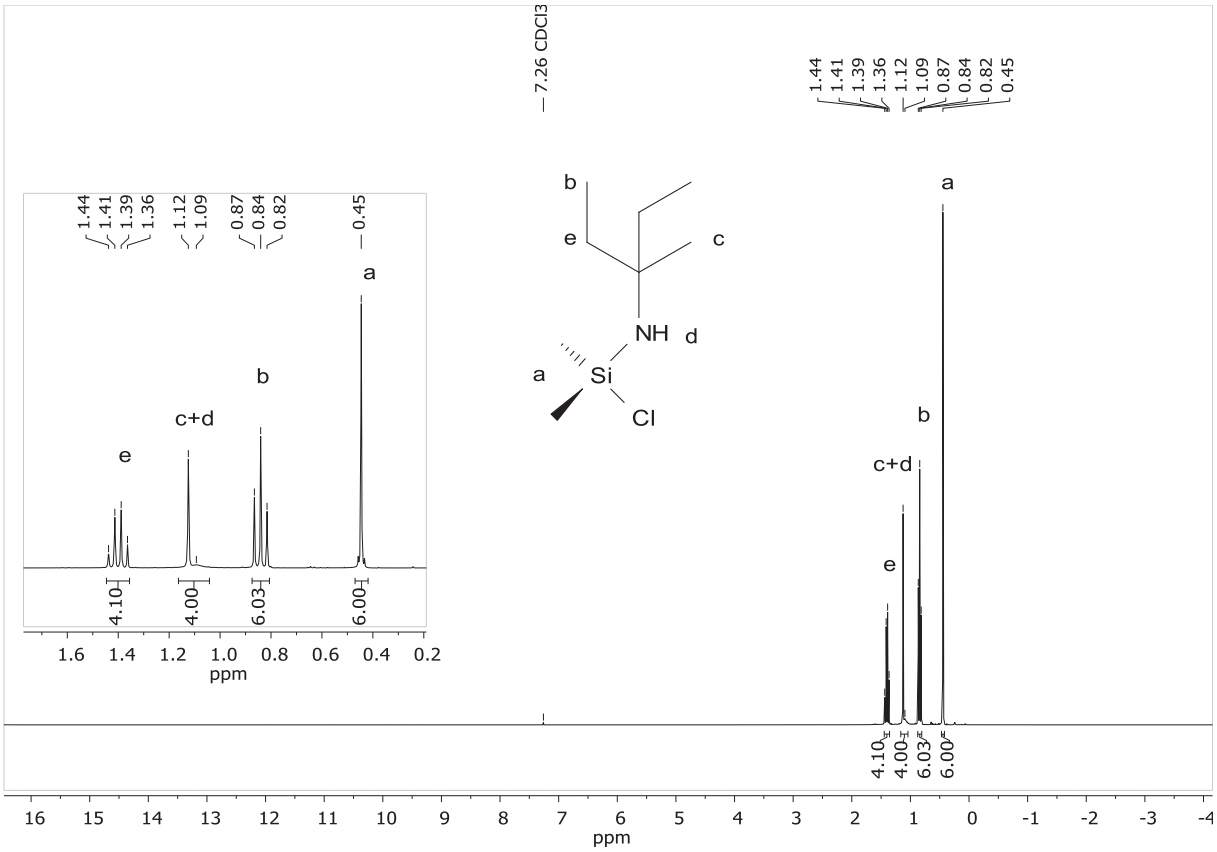


Abbildung 56: ^{1}H-NMR-Spektrum von **4** in $CDCl_3$ bei 25 °C.

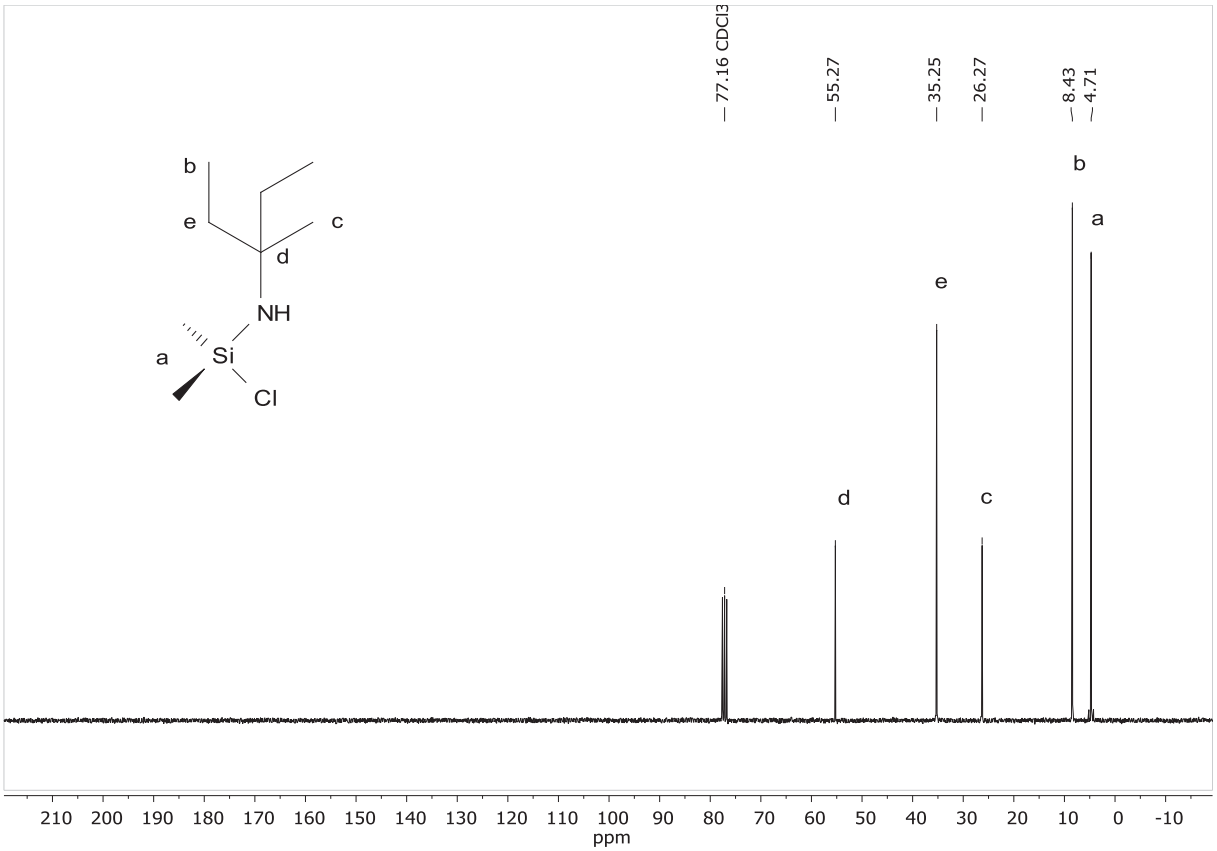


Abbildung 57: $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum von **4** in $CDCl_3$ bei 25 °C.

8.2.2. Anhang für **5**

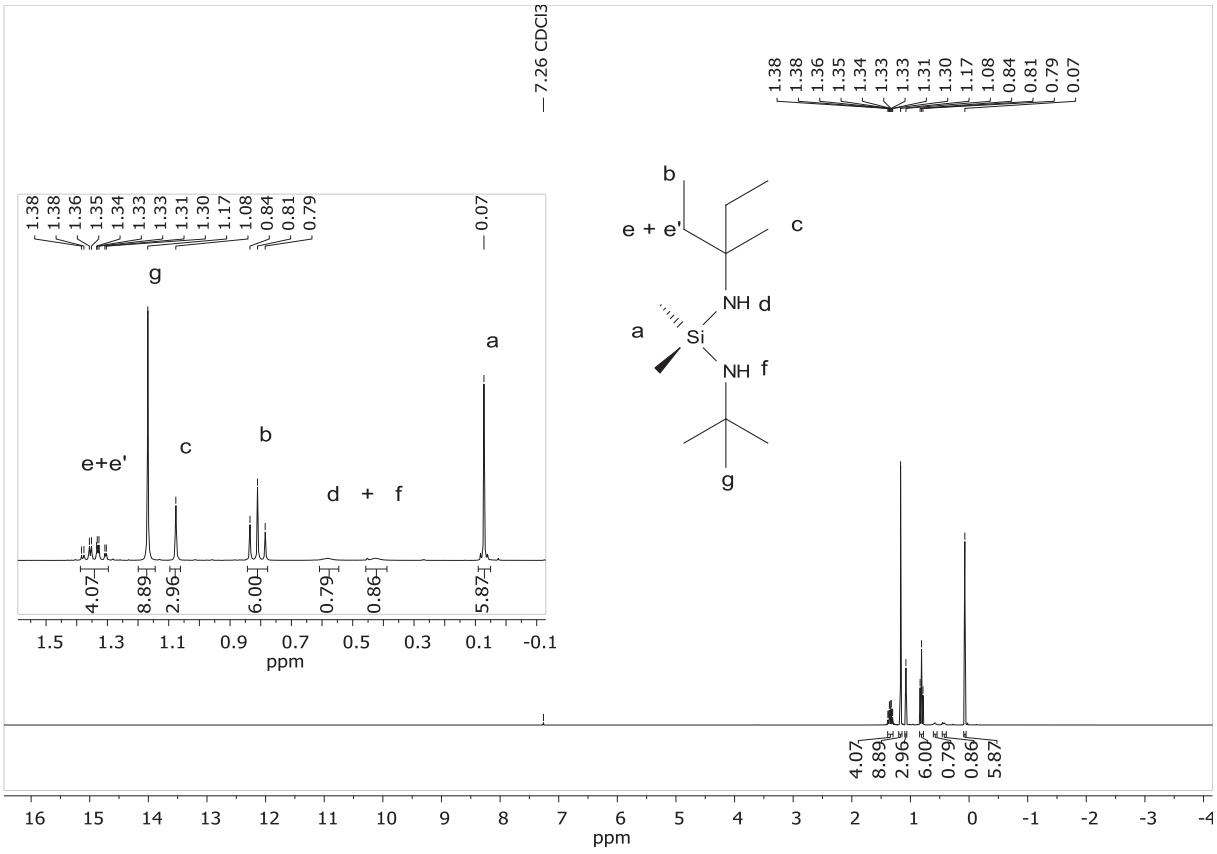


Abbildung 58: ^1H-NMR-Spektrum von **5** in $CDCl_3$ bei 25 °C.

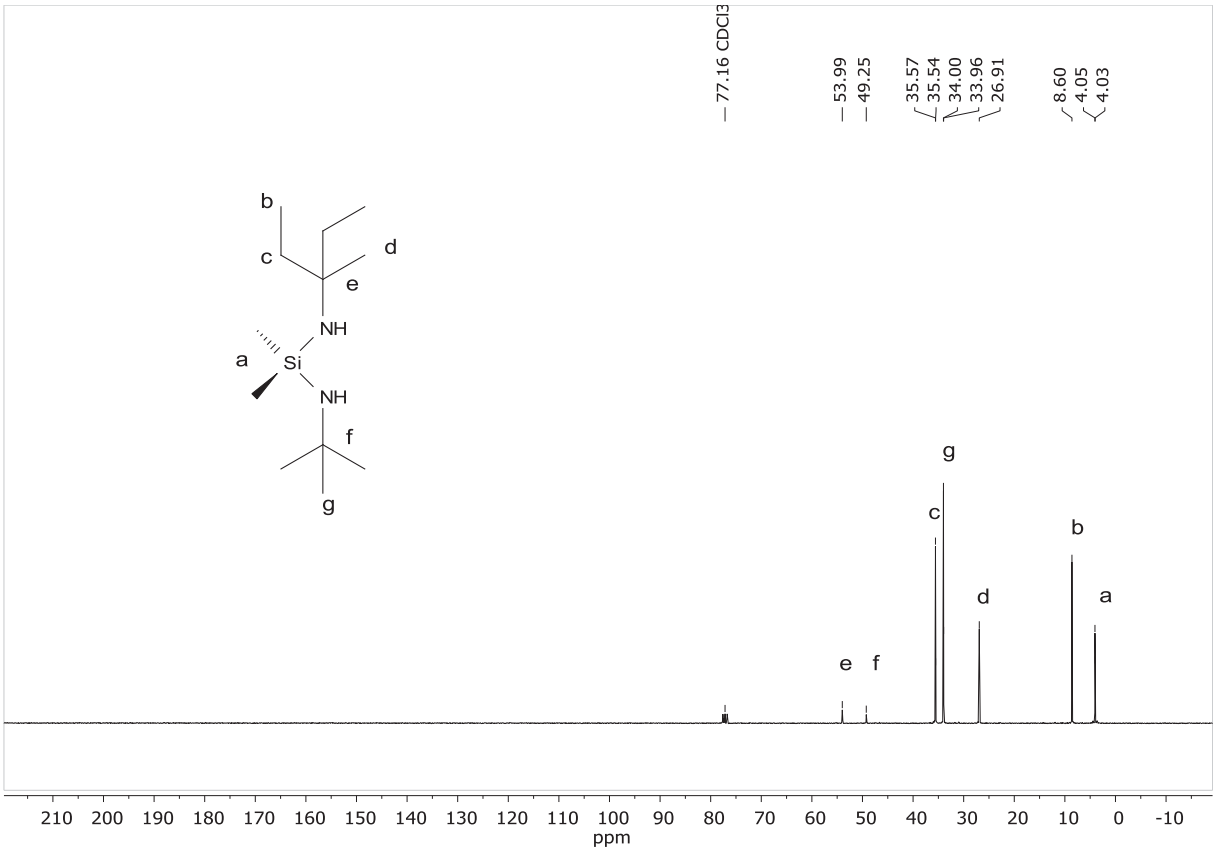


Abbildung 59: $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum von **5** in $CDCl_3$ bei 25 °C.

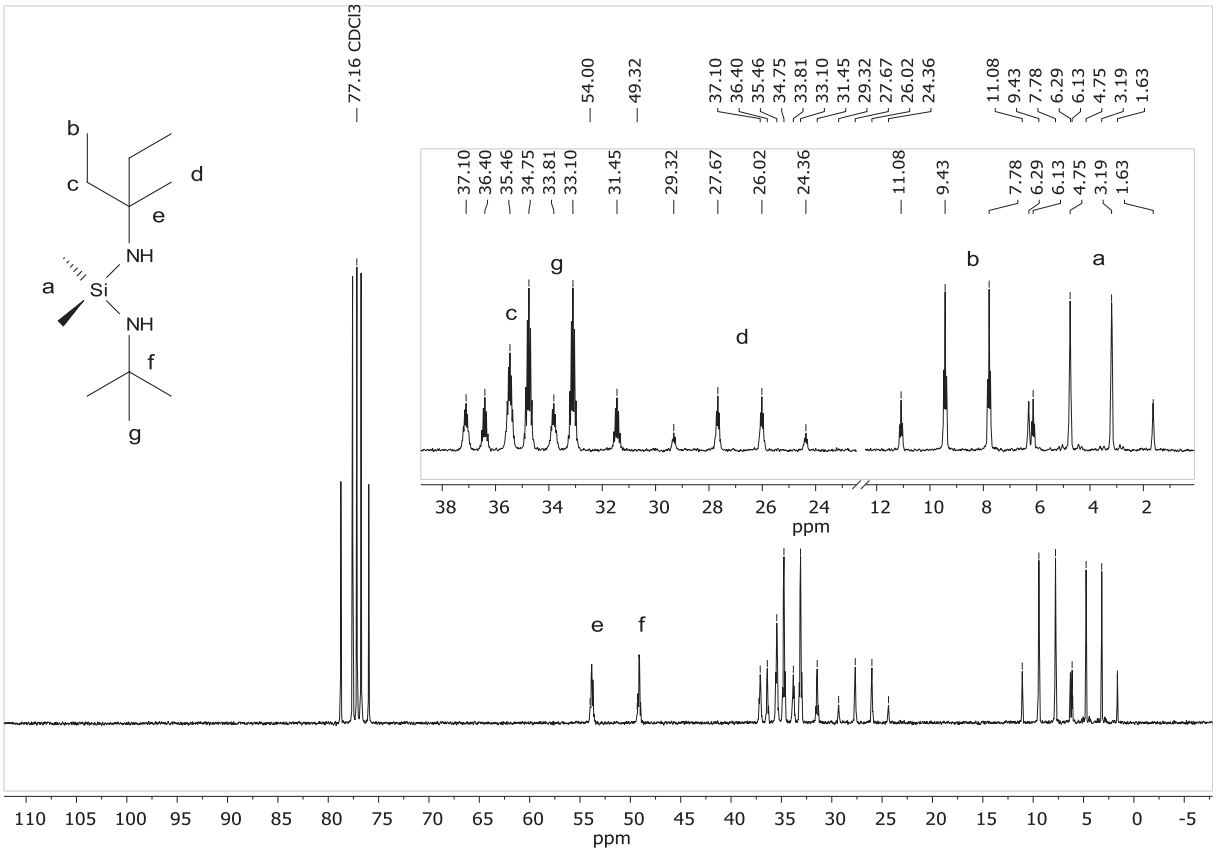


Abbildung 60: ^{13}C-NMR-Spektrum von **5** in $CDCl_3$ bei 25 °C.

8.2.3. Anhang für **6**

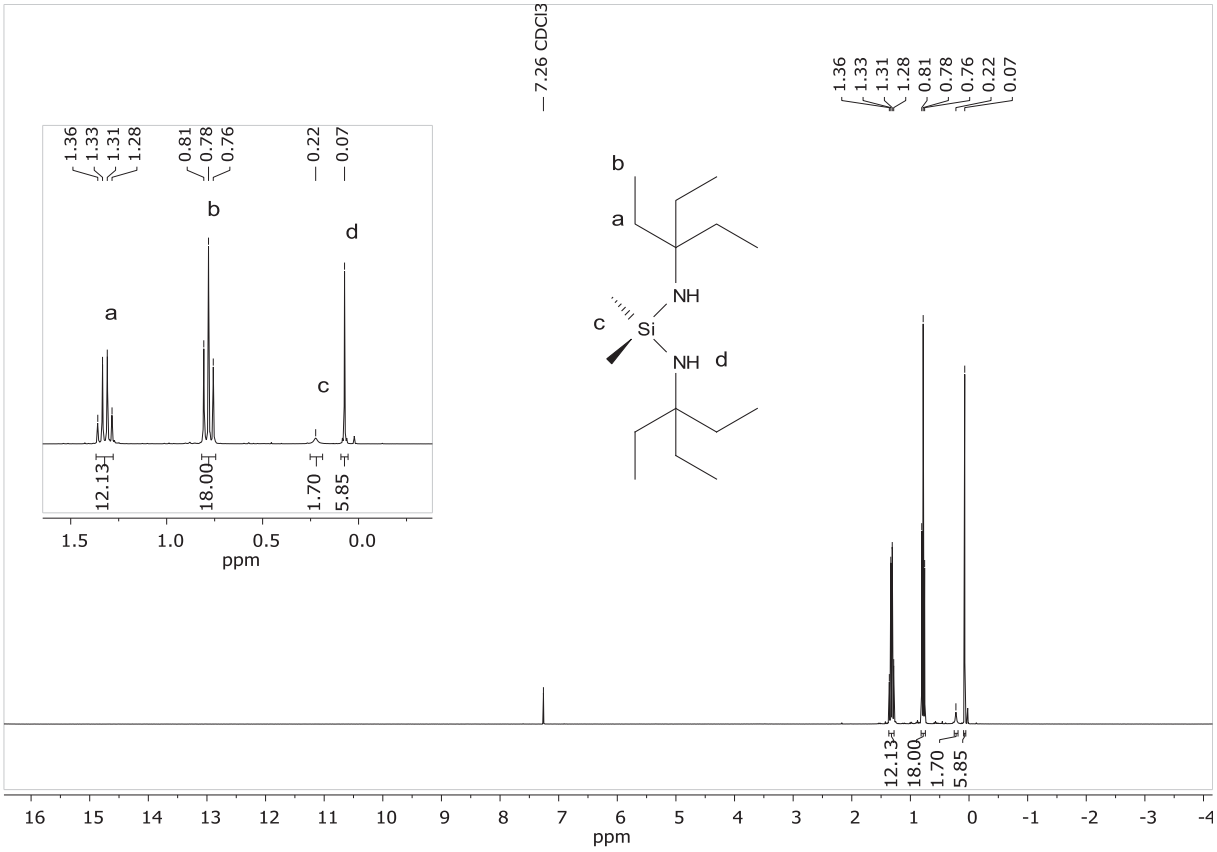


Abbildung 61: ^{1}H-NMR-Spektrum von **6** in $CDCl_3$ bei 25 °C.

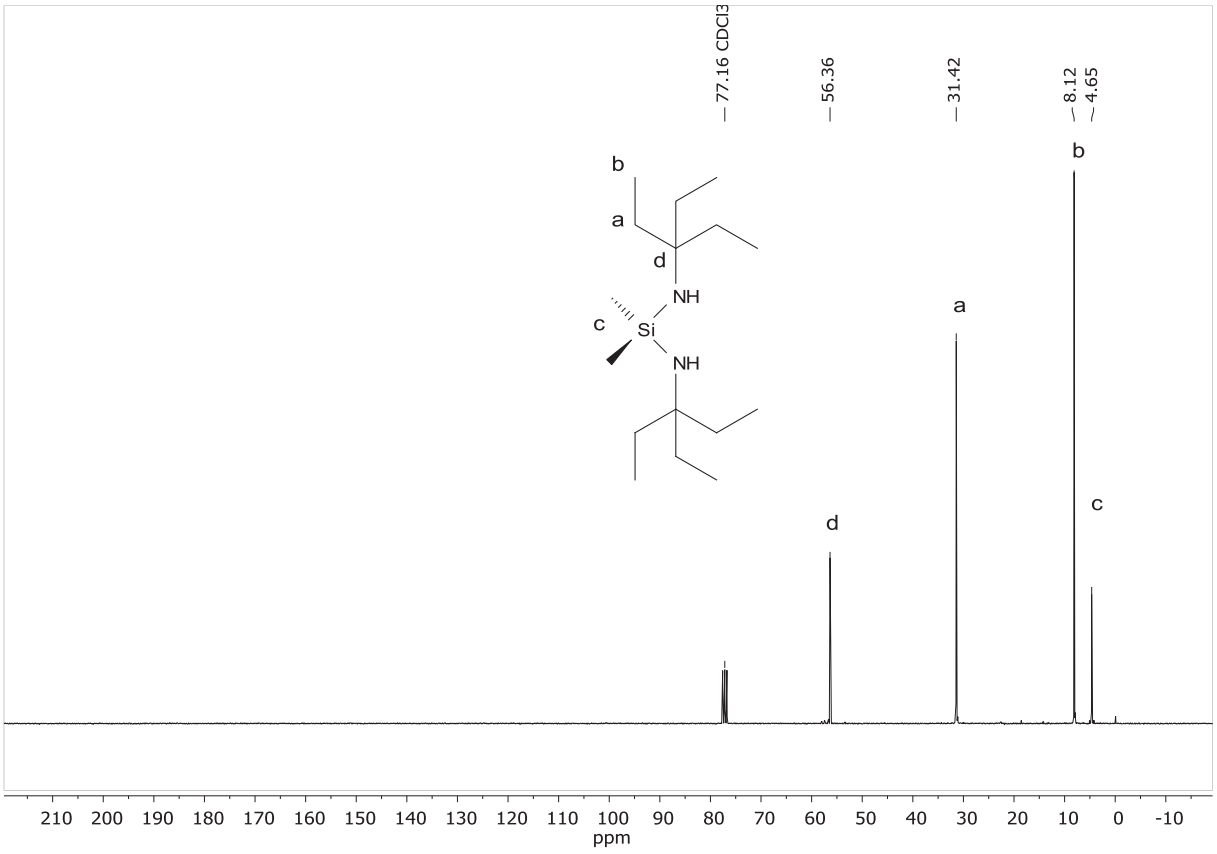


Abbildung 62: ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum von **6** in $CDCl_3$ bei 25 °C.

8.2.4. Anhang für **7**

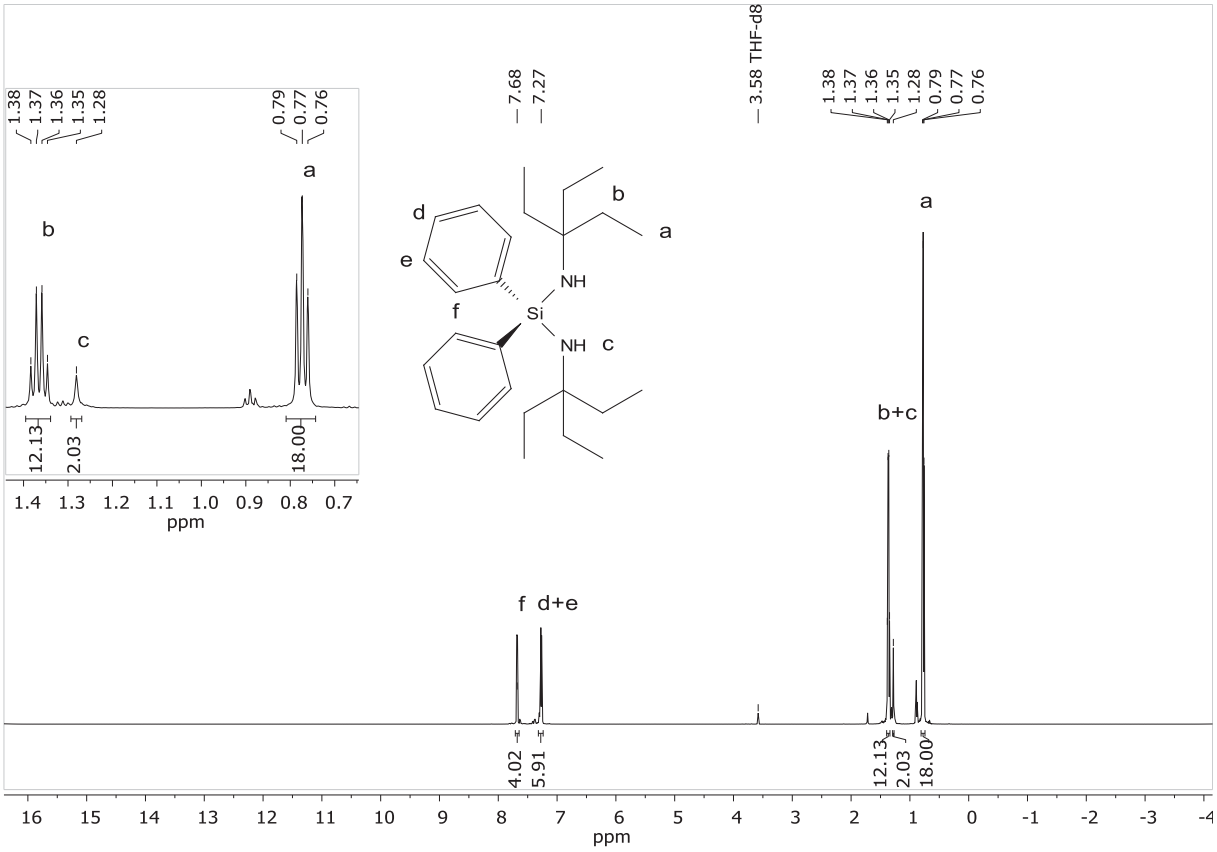


Abbildung 63: ^{1}H-NMR-Spektrum von **7** in THF-d_8 bei 25 °C.

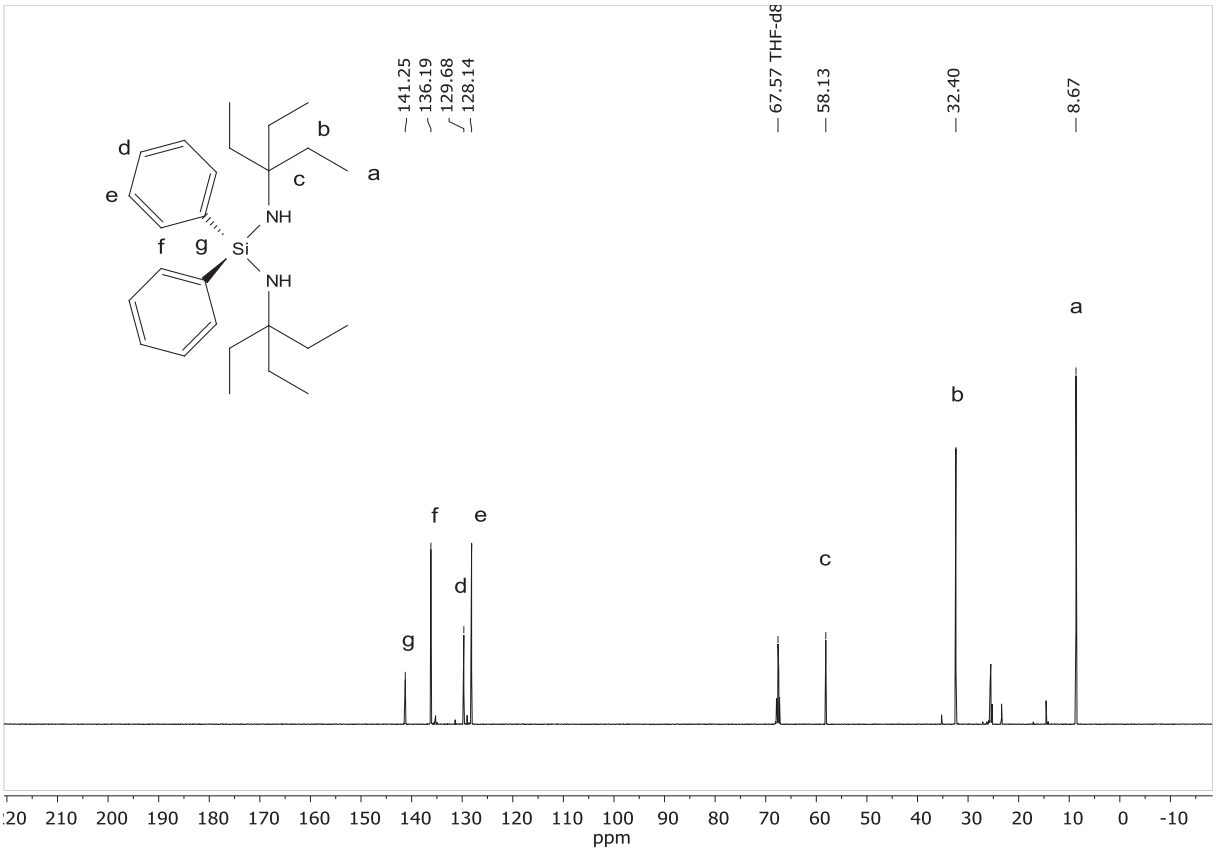


Abbildung 64: ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum von **7** in THF-d_8 bei 25 °C.

8.2.5. Anhang für **8**

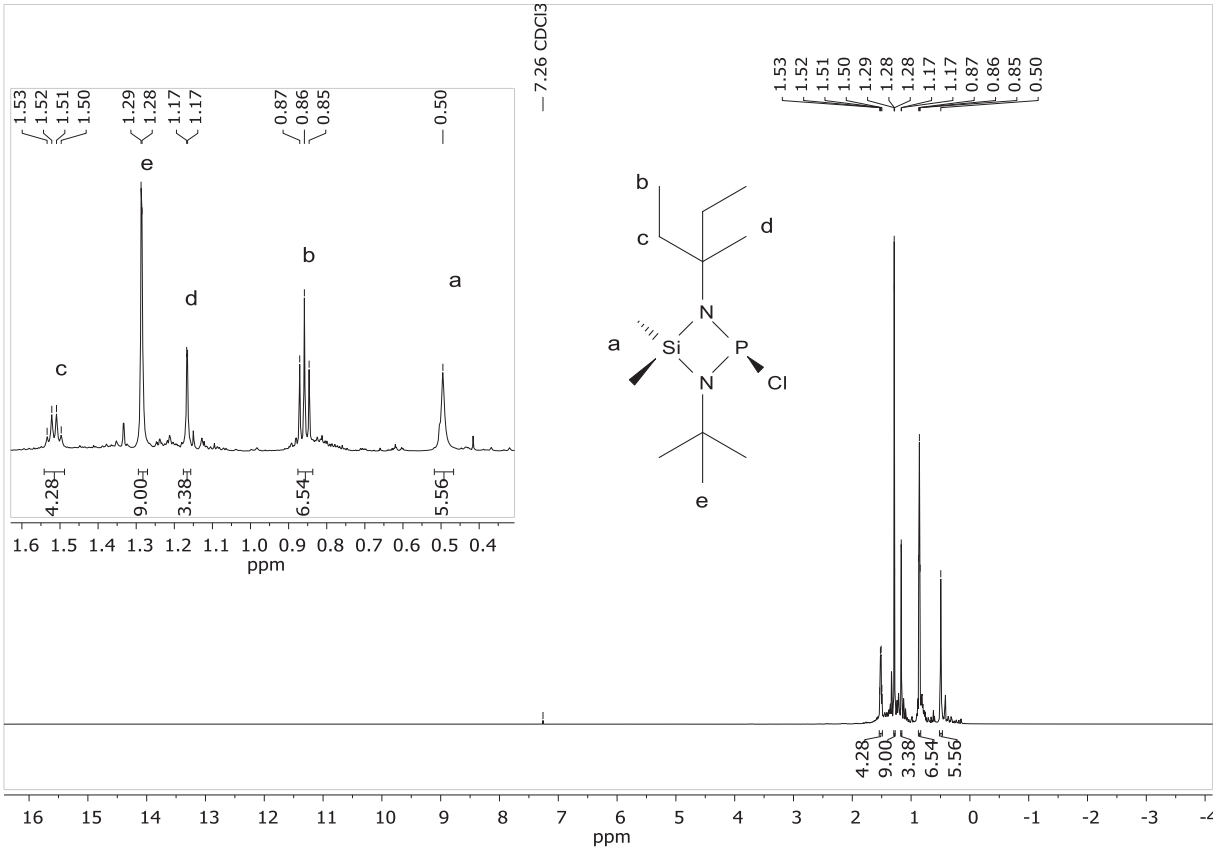


Abbildung 65: ^{1}H-NMR-Spektrum von **8** in $CDCl_3$ bei 25 °C.

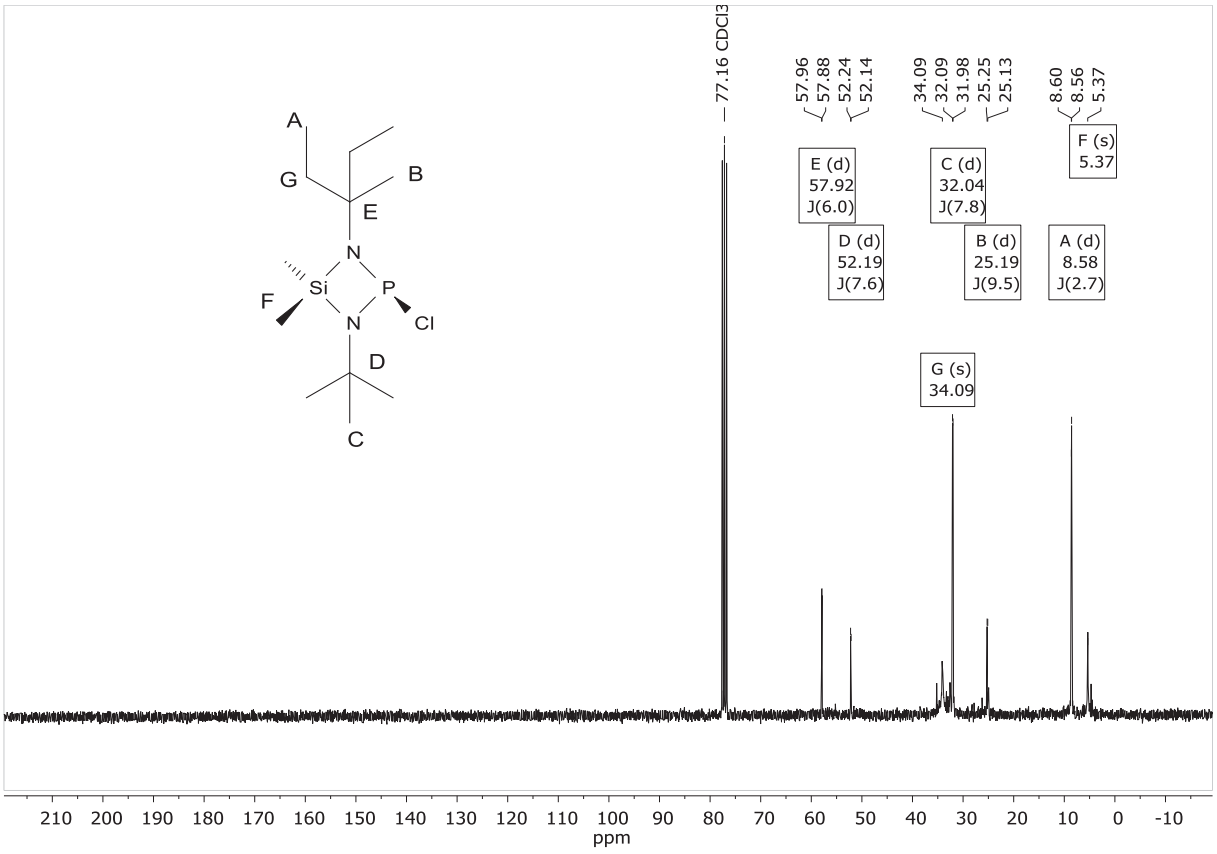


Abbildung 66: ^{13}C{^{1}H}-NMR_Spektrum von **8** in $CDCl_3$ bei 25 °C.

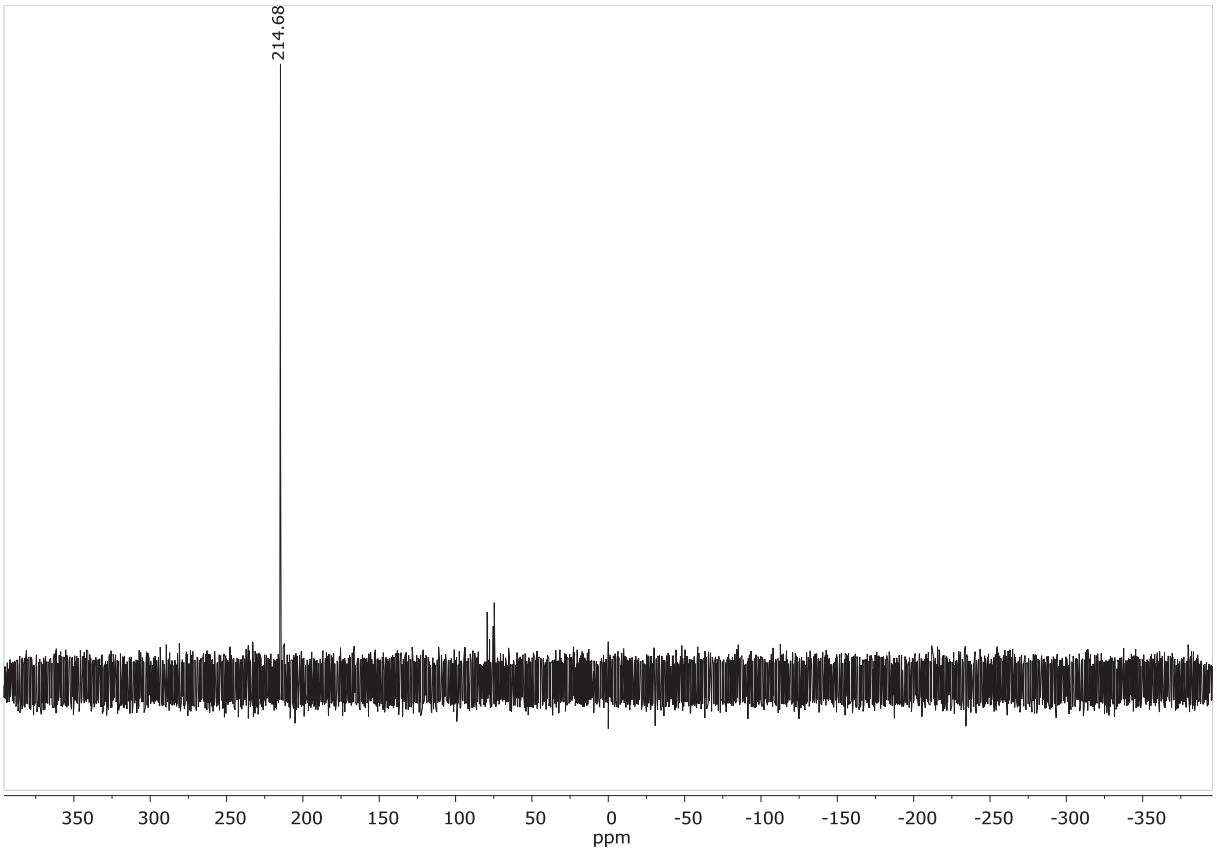


Abbildung 67: $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum von **8** in $CDCl_3$ bei 25 °C.

8.2.6. Anhang für **9**

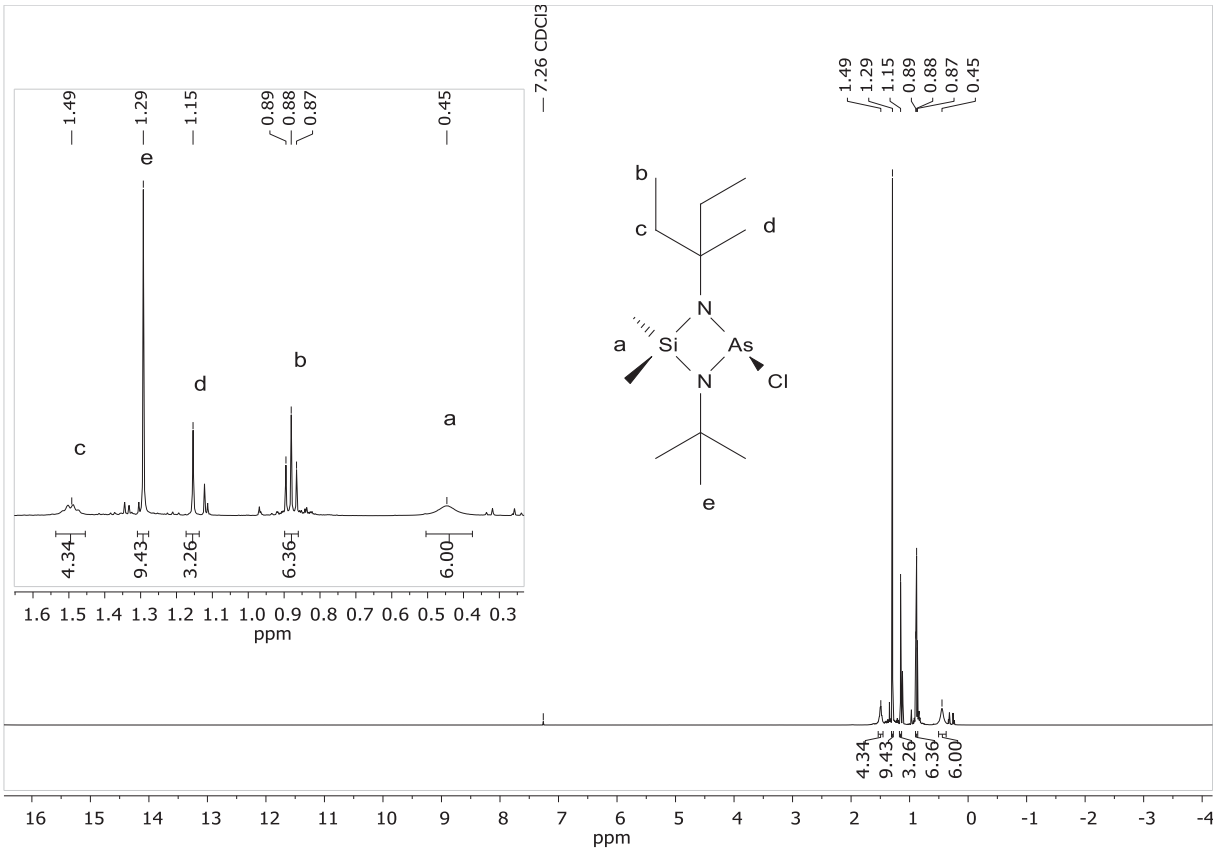


Abbildung 68: ^{1}H-NMR-Spektrum von **9** in $CDCl_3$ bei 25 °C.

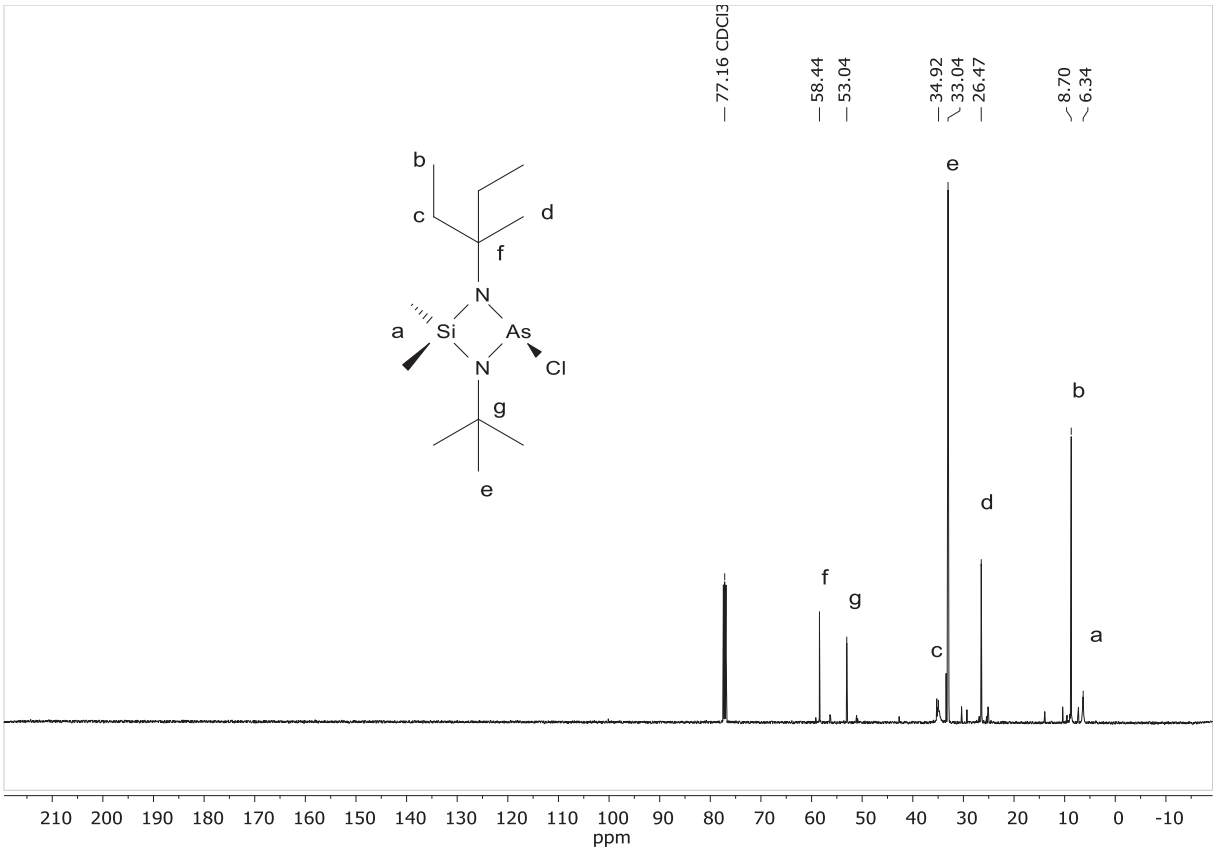


Abbildung 69: $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR_Spektrum von **9** in $CDCl_3$ bei 25 °C.

8.2.7. Anhang für **10**

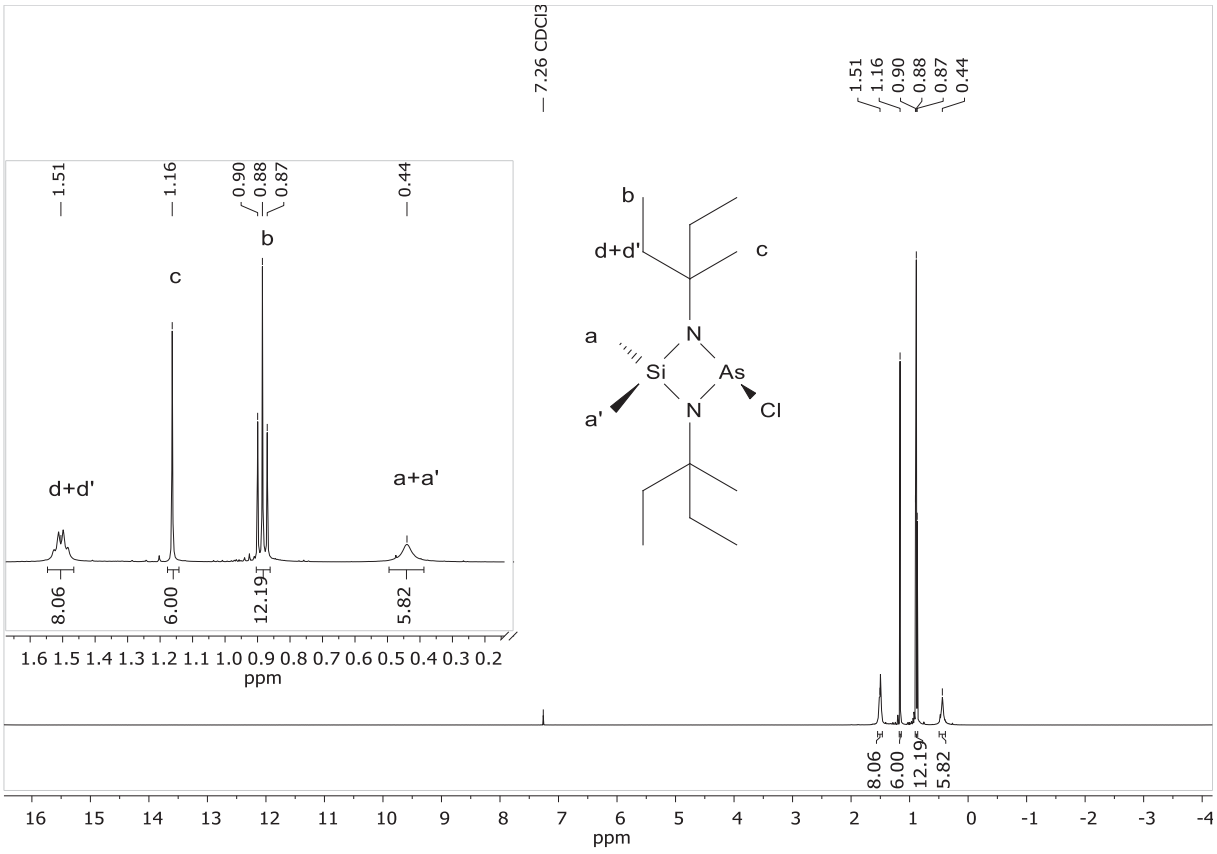


Abbildung 70: ^{1}H-NMR-Spektrum von **10** in $CDCl_3$ bei 25 °C.

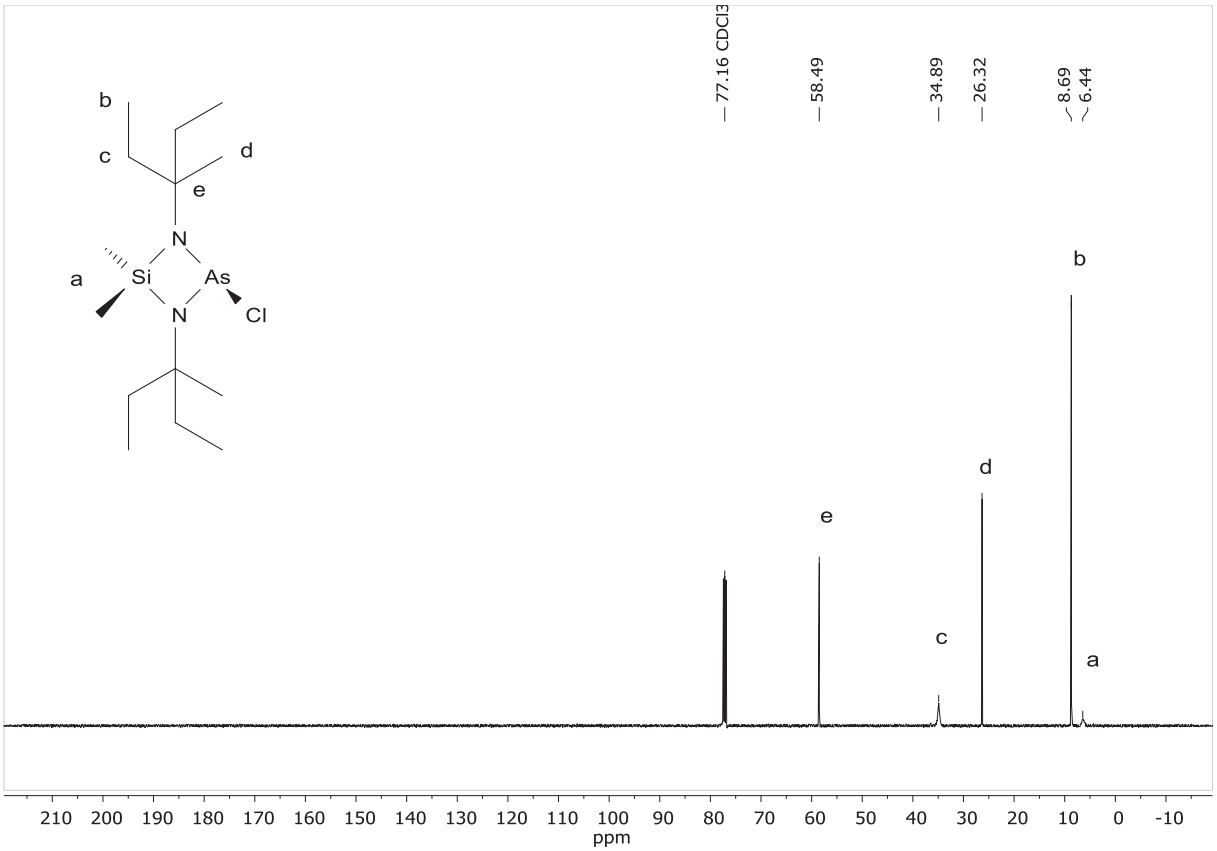


Abbildung 71: $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum von **10** in $CDCl_3$ bei 25 °C.

8.2.8. Anhang für **11**

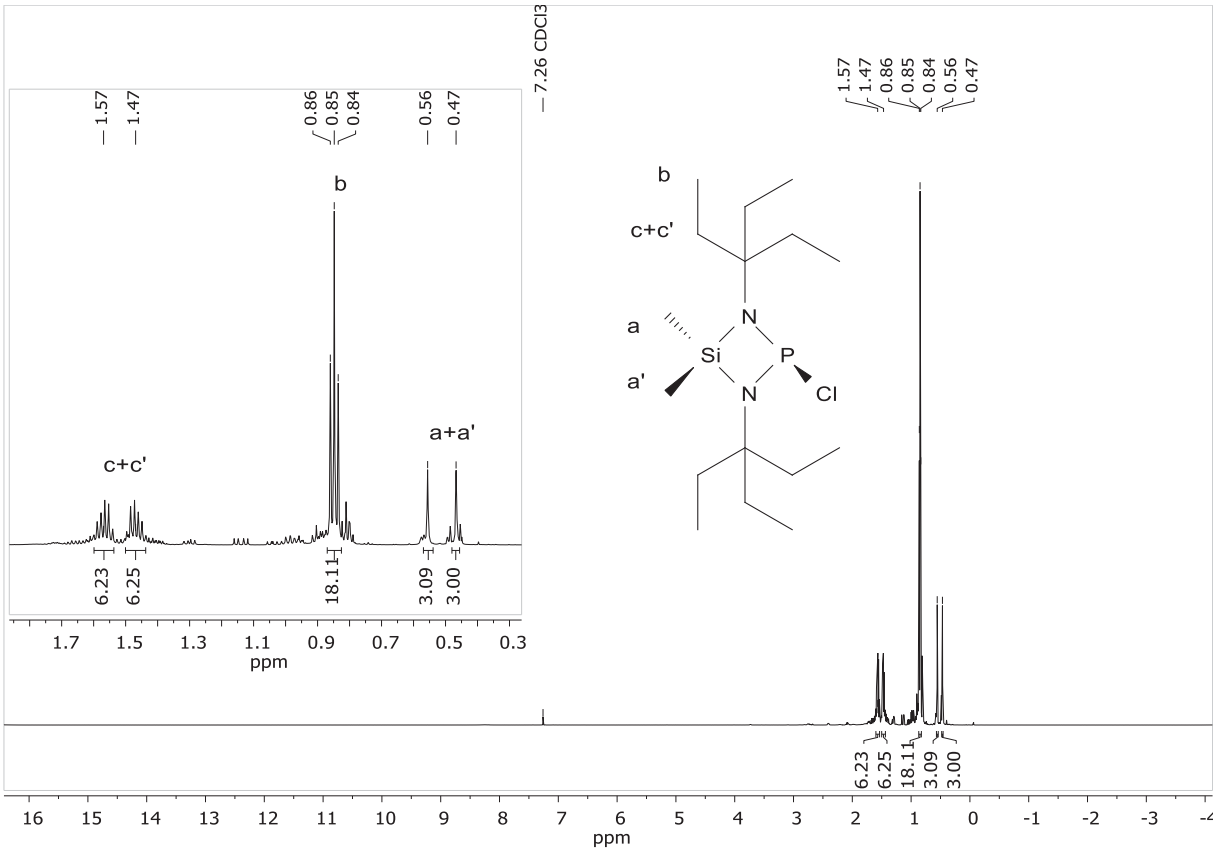


Abbildung 72: ^{1}H-NMR-Spektrum von **11** in $CDCl_3$ bei 25 °C.

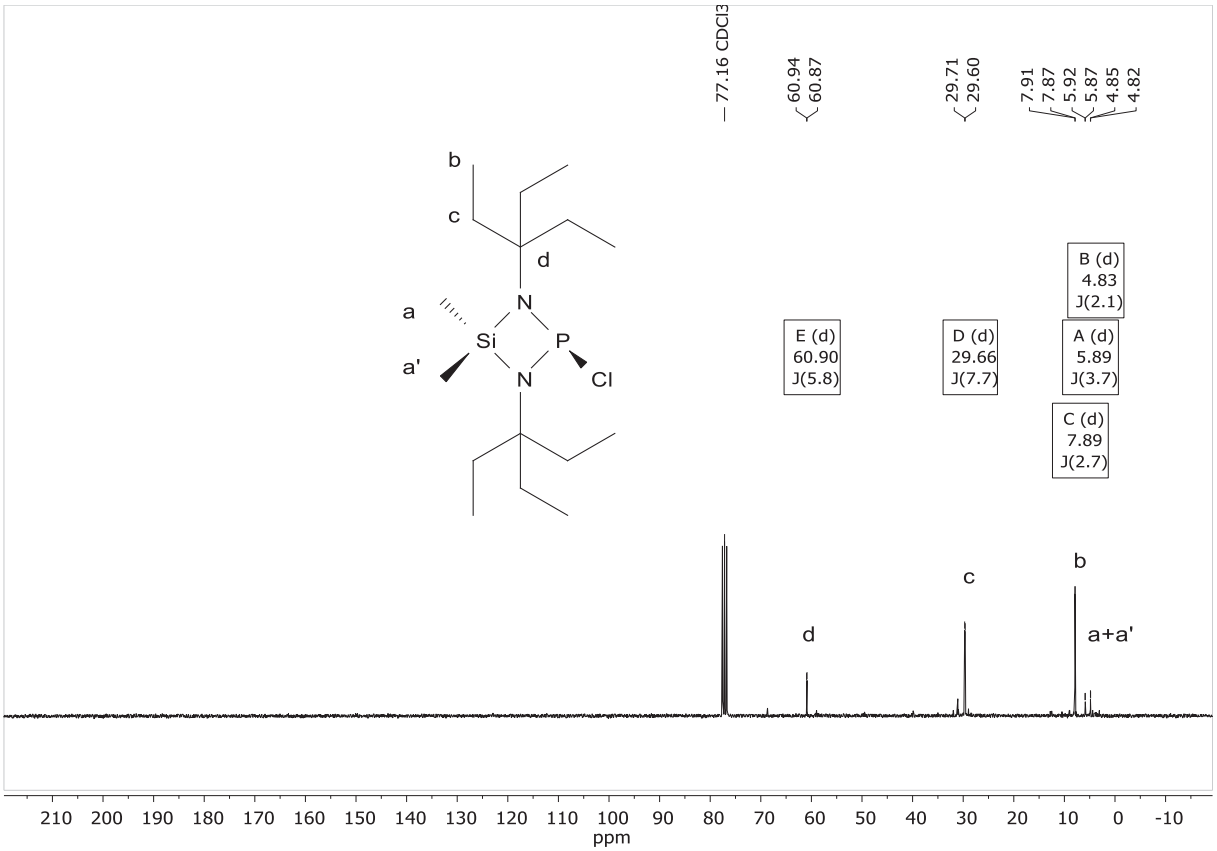


Abbildung 73: $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum von **11** in $CDCl_3$ bei 25 °C.

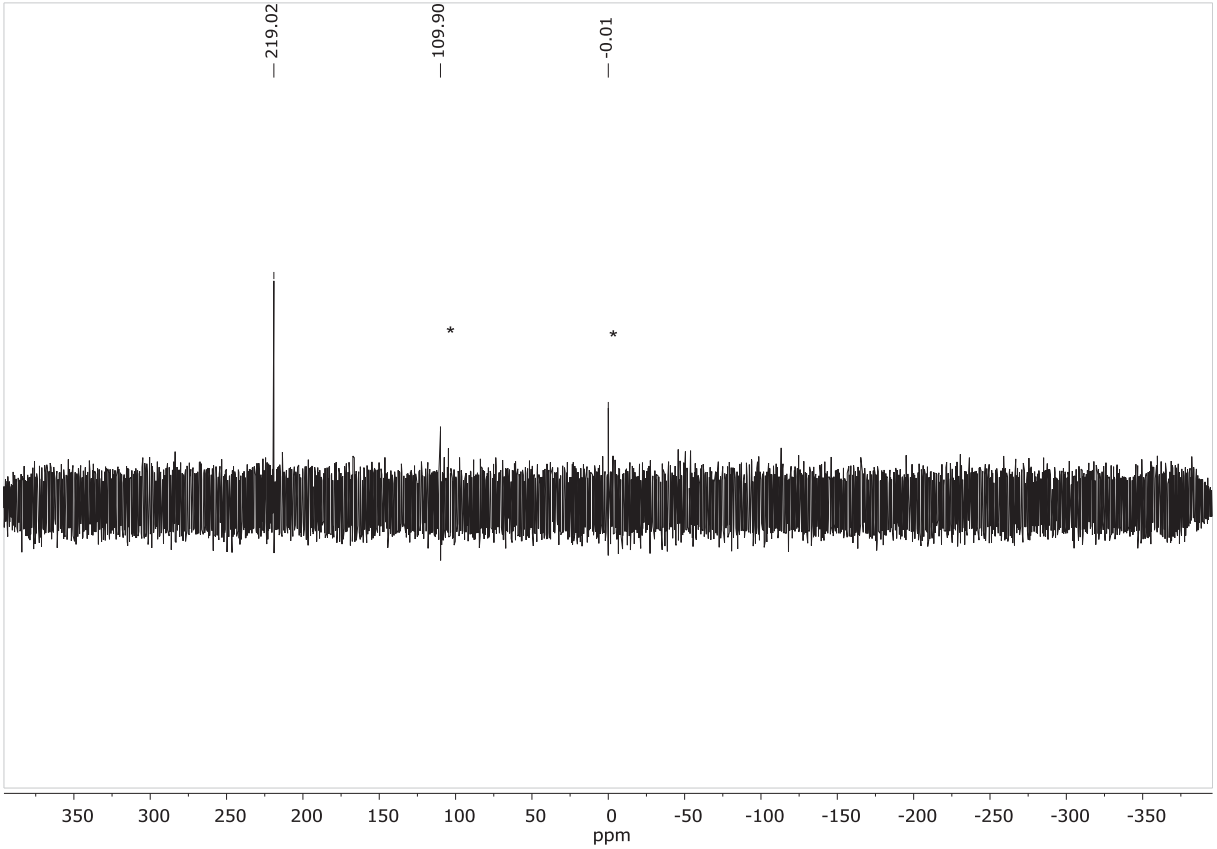


Abbildung 74: $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum von **11** in $CDCl_3$ bei 25 °C.

8.2.9. Anhang für **12**

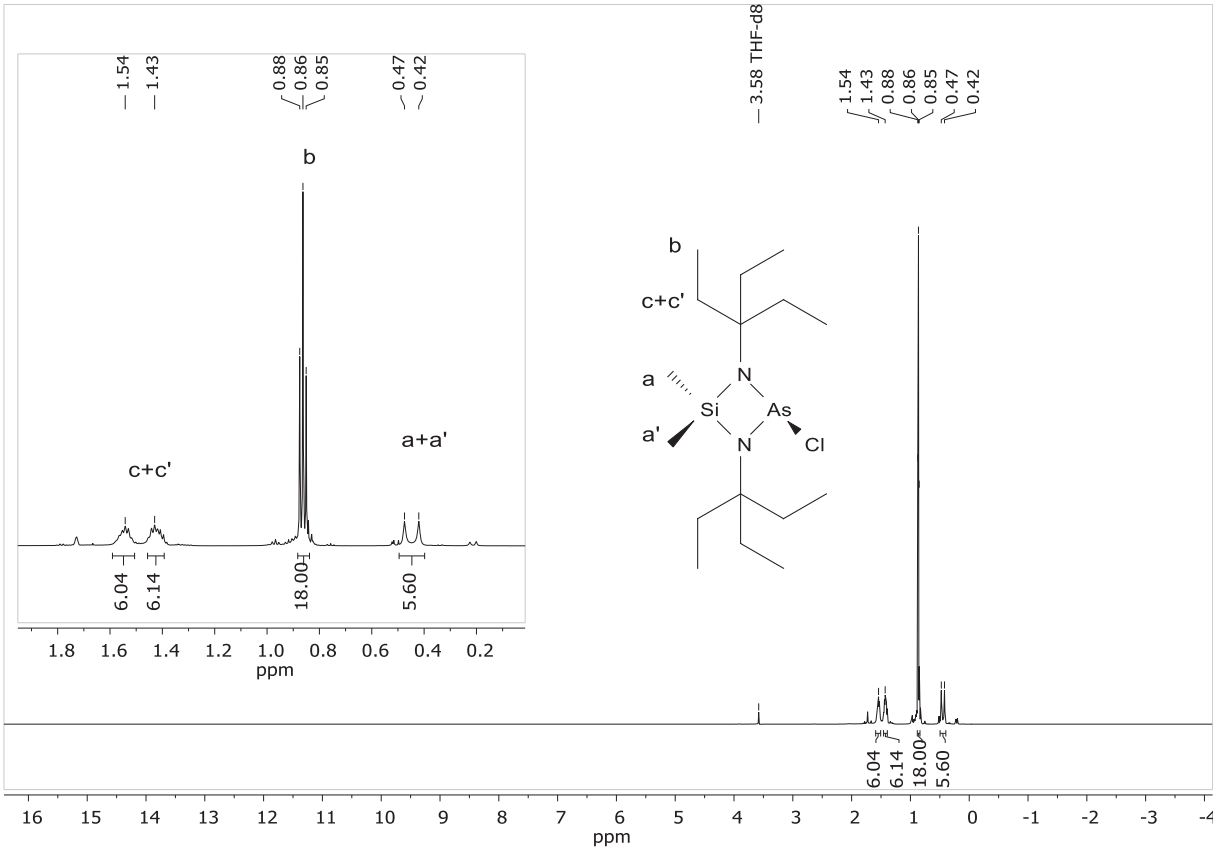


Abbildung 75: ^{1}H-NMR-Spektrum von **12** in THF-d_8 bei 25 °C.

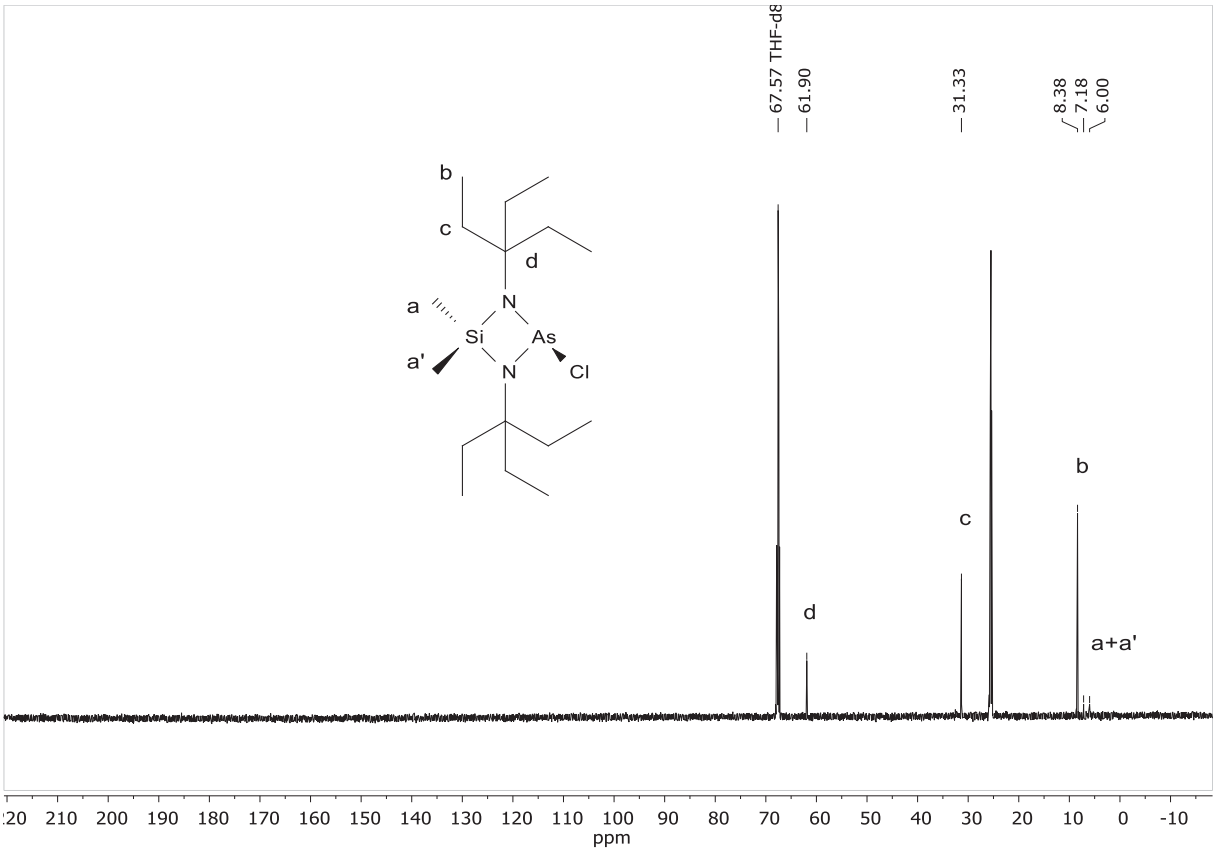


Abbildung 76: ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum von **12** in THF-d_8 bei 25 °C.

8.2.10. Anhang für **13**

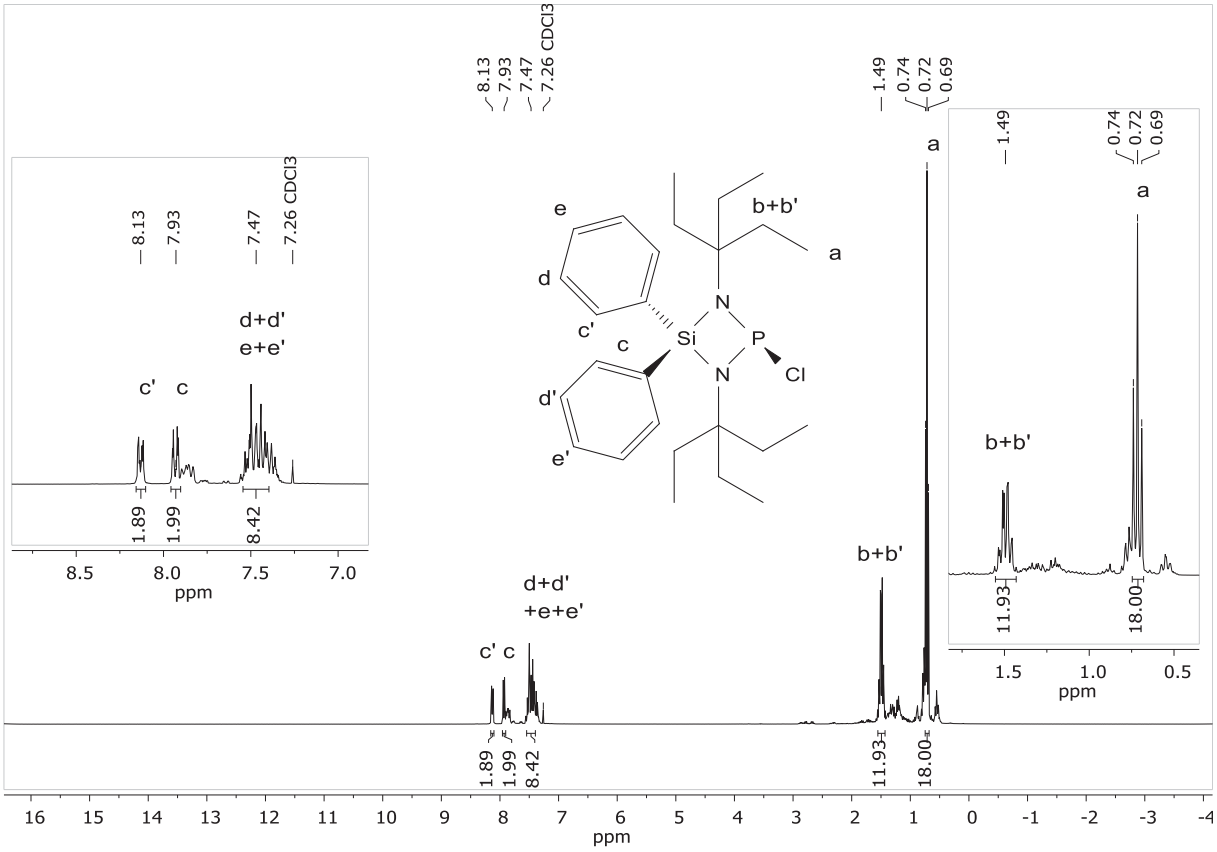


Abbildung 77: ^{1}H-NMR-Spektrum von **13** in $CDCl_3$ bei 25 °C.

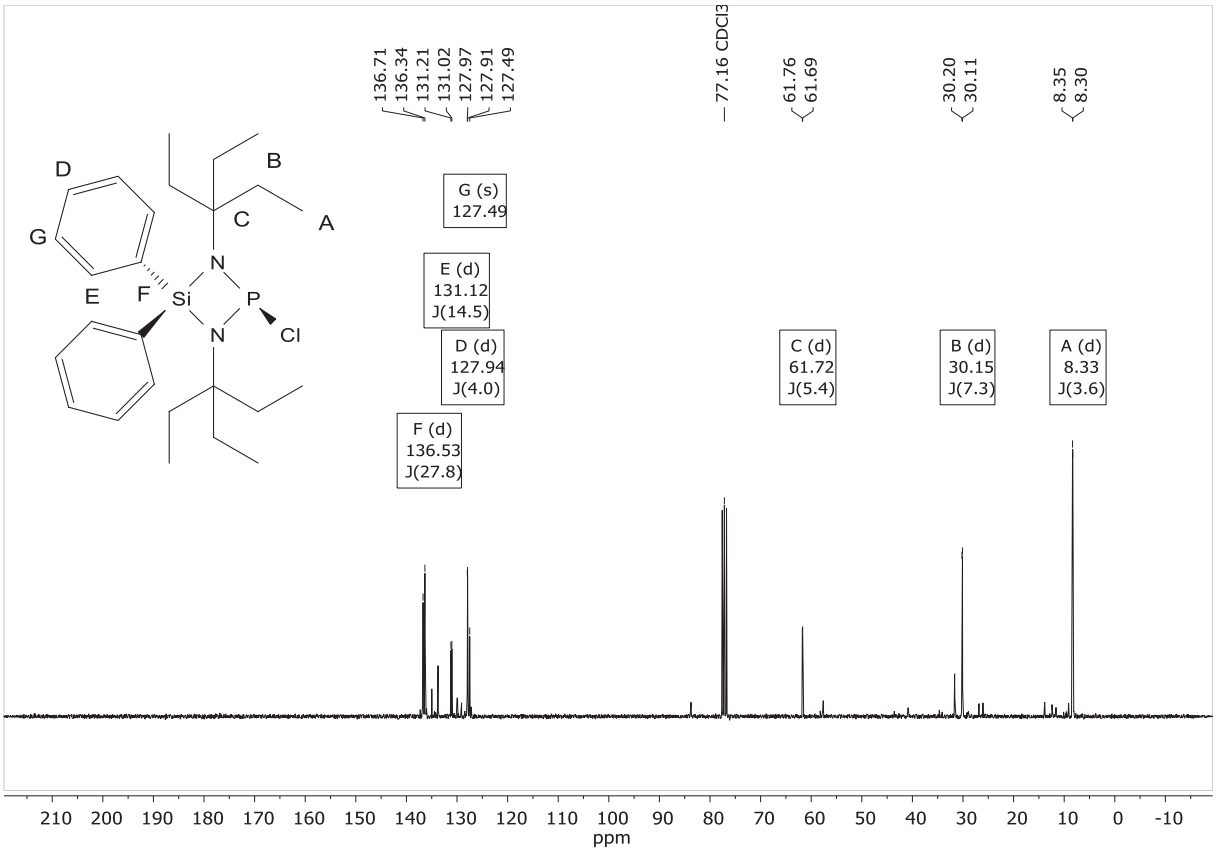


Abbildung 78: ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum von **13** in $CDCl_3$ bei 25 °C.

8.3. Anhang zu Kapitel 3.3

8.3.1. Anhang für **14**

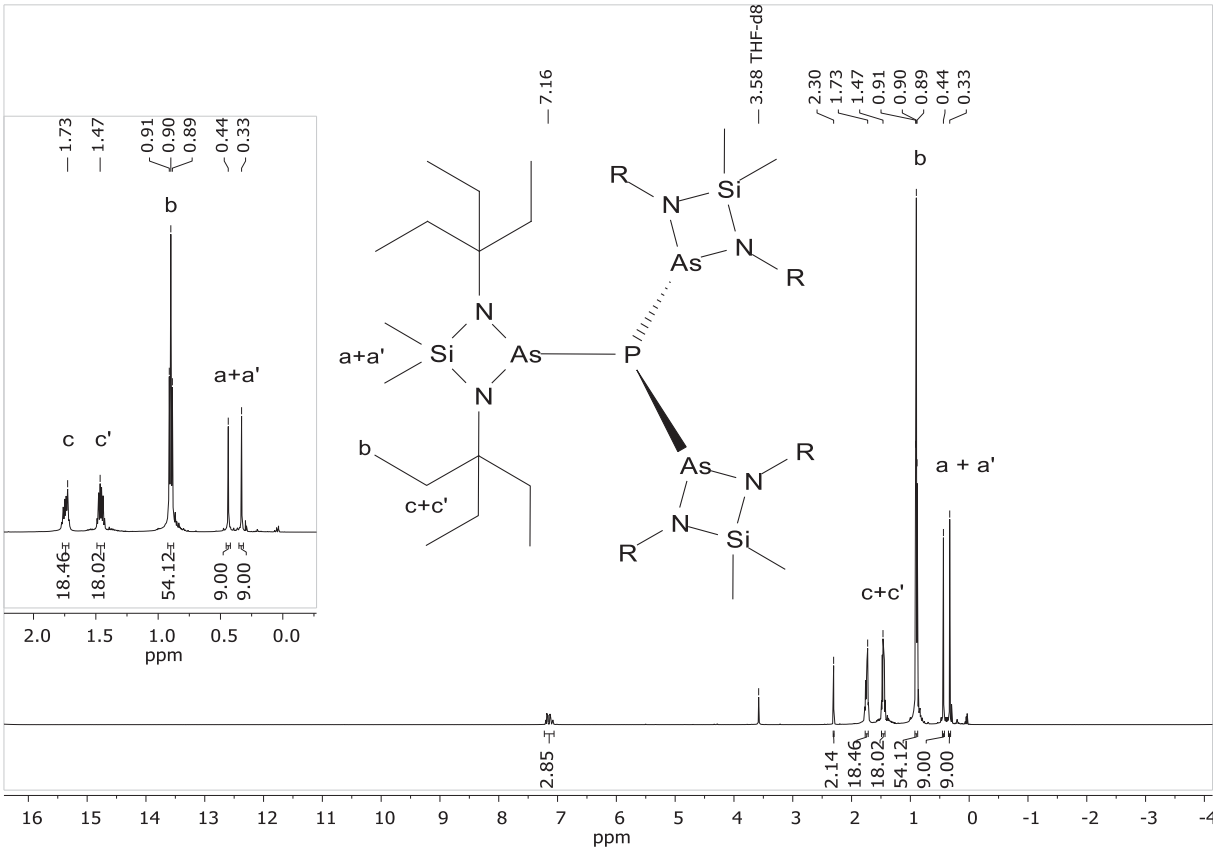


Abbildung 79: ^{1}H-NMR-Spektrum von **14** in THF-d_8 bei 25 °C.

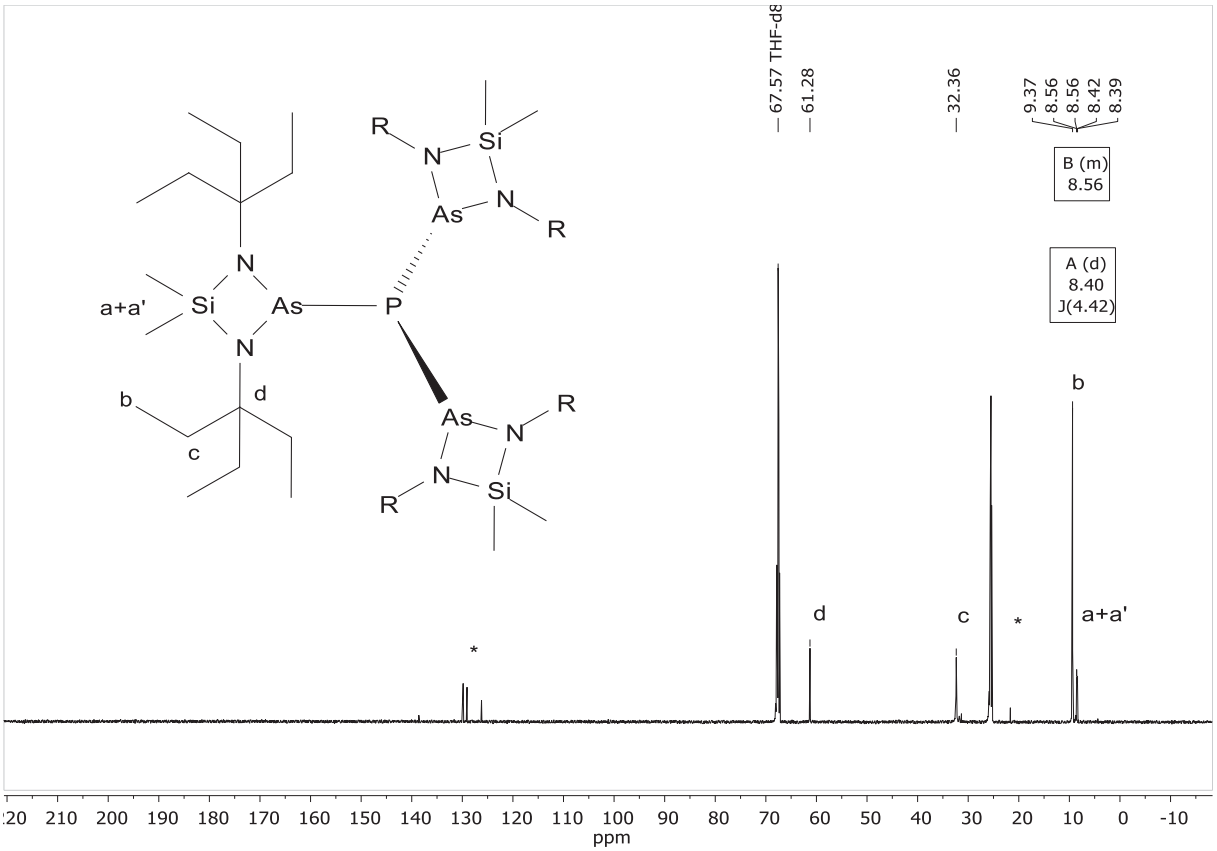


Abbildung 80: $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum von **14** in THF-d_8 bei 25 °C.

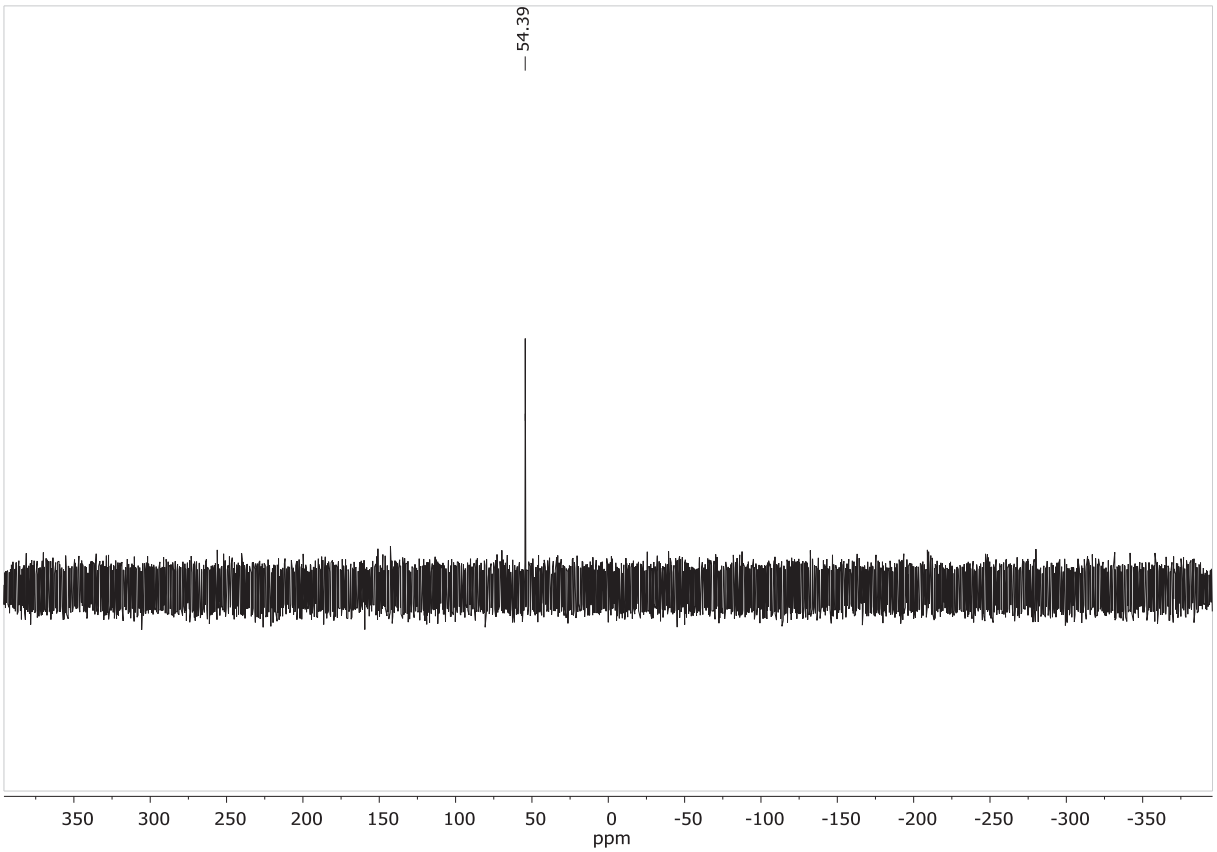


Abbildung 81: $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum von **14** in THF-d_8 bei 25 °C.

Tabelle 42: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter.

Atom	***x***	***y***	***z***	U_{iso}*/U_{eq}	**Occ. (<1)**
As1	0.75000 (3)	0.62143 (2)	0.43508 (2)	0.03655 (12)	
As2	0.56101 (3)	0.61074 (2)	0.37071 (2)	0.04035 (13)	
As3	0.84169 (4)	0.58277 (2)	0.35560 (2)	0.03996 (13)	
P1	0.72691 (9)	0.64195 (5)	0.38276 (3)	0.0362 (3)	
Si1	0.92633 (10)	0.65245 (6)	0.45722 (3)	0.0447 (3)	
Si2	0.41599 (10)	0.66323 (7)	0.40085 (3)	0.0510 (4)	
Si3	0.82889 (11)	0.59086 (6)	0.29586 (3)	0.0484 (3)	
N1	0.8164 (3)	0.68546 (16)	0.44969 (9)	0.0432 (9)	
N2	0.8771 (3)	0.59143 (16)	0.44193 (9)	0.0404 (9)	
N3	0.4890 (3)	0.67838 (18)	0.37026 (9)	0.0468 (10)	
N4	0.4856 (3)	0.60256 (18)	0.40614 (9)	0.0470 (10)	
N5	0.7781 (3)	0.54799 (16)	0.32311 (9)	0.0436 (9)	
N6	0.8843 (3)	0.62896 (18)	0.32384 (9)	0.0474 (10)	
C1	0.7712 (4)	0.7408 (2)	0.45535 (12)	0.0567 (14)	
C2	0.6765 (14)	0.7257 (11)	0.4738 (6)	0.074 (7)	0.39 (3)
H2A	0.6411	0.7612	0.4769	0.088*	0.39 (3)
H2B	0.6350	0.7028	0.4607	0.088*	0.39 (3)
C2A	0.6605 (7)	0.7363 (7)	0.4616 (4)	0.065 (4)	0.61 (3)
H2AA	0.6312	0.7740	0.4616	0.078*	0.61 (3)
H2AB	0.6290	0.7143	0.4458	0.078*	0.61 (3)
C3	0.677 (3)	0.6958 (15)	0.5041 (6)	0.097 (9)	0.39 (3)
H3A	0.7159	0.6615	0.5026	0.146*	0.39 (3)
H3B	0.6104	0.6866	0.5098	0.146*	0.39 (3)
H3C	0.7065	0.7203	0.5190	0.146*	0.39 (3)
C3A	0.6414 (14)	0.7086 (9)	0.4913 (5)	0.086 (6)	0.61 (3)
H3AA	0.6767	0.6731	0.4923	0.129*	0.61 (3)
H3AB	0.5713	0.7017	0.4936	0.129*	0.61 (3)
H3AC	0.6639	0.7331	0.5072	0.129*	0.61 (3)
C4	0.732 (3)	0.7722 (11)	0.4281 (5)	0.079 (7)	0.39 (3)
H4A	0.6919	0.7473	0.4157	0.095*	0.39 (3)
H4B	0.6924	0.8046	0.4342	0.095*	0.39 (3)
C4A	0.7838 (13)	0.7765 (5)	0.4259 (3)	0.061 (5)	0.61 (3)
H4AA	0.7509	0.7557	0.4099	0.073*	0.61 (3)
H4AB	0.7470	0.8116	0.4287	0.073*	0.61 (3)
C5	0.822 (4)	0.7911 (14)	0.4115 (7)	0.107 (12)	0.39 (3)
H5A	0.8026	0.8132	0.3943	0.160*	0.39 (3)
H5B	0.8594	0.7585	0.4049	0.160*	0.39 (3)
H5C	0.8632	0.8140	0.4245	0.160*	0.39 (3)
C5A	0.8861 (15)	0.7923 (7)	0.4147 (3)	0.076 (4)	0.61 (3)
H5AA	0.8803	0.8126	0.3960	0.114*	0.61 (3)
H5AB	0.9247	0.7584	0.4117	0.114*	0.61 (3)
H5AC	0.9185	0.8160	0.4293	0.114*	0.61 (3)
C6	0.843 (3)	0.7722 (18)	0.4761 (9)	0.046 (9)	0.39 (3)
H6A	0.8578	0.7485	0.4934	0.055*	0.39 (3)
H6B	0.9049	0.7792	0.4654	0.055*	0.39 (3)
C6A	0.824 (2)	0.7706 (12)	0.4811 (6)	0.053 (7)	0.61 (3)
H6AA	0.8949	0.7725	0.4763	0.063*	0.61 (3)
H6AB	0.8175	0.7476	0.4991	0.063*	0.61 (3)
C7	0.801 (5)	0.8283 (17)	0.4868 (9)	0.066 (11)	0.39 (3)
H7A	0.8112	0.8569	0.4717	0.098*	0.39 (3)
H7B	0.8333	0.8395	0.5051	0.098*	0.39 (3)
H7C	0.7305	0.8242	0.4905	0.098*	0.39 (3)
C7A	0.788 (4)	0.8303 (13)	0.4881 (8)	0.091 (11)	0.61 (3)
H7AA	0.7734	0.8499	0.4697	0.136*	0.61 (3)
H7AB	0.8389	0.8505	0.4989	0.136*	0.61 (3)
H7AC	0.7289	0.8282	0.5002	0.136*	0.61 (3)

C8	0.8993 (4)	0.5312 (2)	0.44744 (11)	0.0423 (11)	
C9	0.8406 (4)	0.49584 (19)	0.42513 (11)	0.0453 (12)	
H9A	0.8583	0.5081	0.4050	0.054*	
H9B	0.7704	0.5040	0.4280	0.054*	
C10	0.8549 (5)	0.4318 (2)	0.42691 (14)	0.0639 (16)	
H10A	0.8127	0.4136	0.4124	0.096*	
H10B	0.8377	0.4188	0.4468	0.096*	
H10C	0.9232	0.4227	0.4228	0.096*	
C11	1.0122 (4)	0.5231 (2)	0.44282 (12)	0.0516 (13)	
H11A	1.0469	0.5488	0.4563	0.062*	
H11B	1.0295	0.4847	0.4487	0.062*	
C12	1.0500 (4)	0.5331 (3)	0.41154 (13)	0.0635 (15)	
H12A	1.0230	0.5048	0.3983	0.095*	
H12B	1.1213	0.5307	0.4114	0.095*	
H12C	1.0298	0.5702	0.4048	0.095*	
C13	0.8768 (4)	0.5133 (2)	0.47986 (11)	0.0517 (13)	
H13A	0.8981	0.4742	0.4823	0.062*	
H13B	0.9175	0.5364	0.4932	0.062*	
C14	0.7711 (4)	0.5176 (3)	0.49037 (13)	0.0672 (16)	
H14A	0.7293	0.4948	0.4776	0.101*	
H14B	0.7497	0.5565	0.4895	0.101*	
H14C	0.7664	0.5042	0.5108	0.101*	
C15	1.0383 (4)	0.6796 (3)	0.43782 (15)	0.0720 (18)	
H15A	1.0267	0.6802	0.4165	0.108*	
H15B	1.0939	0.6553	0.4422	0.108*	
H15C	1.0524	0.7175	0.4447	0.108*	
C16	0.9617 (4)	0.6487 (2)	0.49769 (13)	0.0623 (15)	
H16A	0.9059	0.6355	0.5093	0.093*	
H16B	0.9810	0.6858	0.5046	0.093*	
H16C	1.0165	0.6229	0.5001	0.093*	
C17	0.4796 (4)	0.7194 (2)	0.34559 (12)	0.0547 (14)	
C18	0.3884 (5)	0.7063 (3)	0.32651 (15)	0.0727 (18)	
H18A	0.3301	0.7078	0.3394	0.087*	
H18B	0.3813	0.7361	0.3115	0.087*	
C19	0.3892 (6)	0.6494 (4)	0.31041 (17)	0.105 (3)	
H19A	0.4419	0.6490	0.2958	0.157*	
H19B	0.3265	0.6437	0.3005	0.157*	
H19C	0.3998	0.6196	0.3248	0.157*	
C20	0.5737 (5)	0.7175 (3)	0.32730 (15)	0.0756 (19)	
H20A	0.5822	0.6792	0.3196	0.091*	
H20B	0.6295	0.7255	0.3405	0.091*	
C21	0.5773 (6)	0.7590 (4)	0.30080 (18)	0.108 (3)	
H21A	0.5257	0.7497	0.2867	0.162*	
H21B	0.6410	0.7563	0.2910	0.162*	
H21C	0.5676	0.7971	0.3080	0.162*	
C22	0.4639 (5)	0.7779 (3)	0.35942 (16)	0.0737 (18)	
H22A	0.4493	0.8045	0.3433	0.088*	
H22B	0.4058	0.7762	0.3724	0.088*	
C23	0.5494 (6)	0.8006 (3)	0.3774 (2)	0.103 (3)	
H23A	0.6038	0.8093	0.3641	0.155*	
H23B	0.5702	0.7727	0.3918	0.155*	
H23C	0.5290	0.8346	0.3877	0.155*	
C24	0.4599 (4)	0.5477 (2)	0.42010 (13)	0.0559 (14)	
C25	0.3743 (5)	0.5177 (3)	0.40378 (16)	0.0752 (19)	
H25A	0.3600	0.4827	0.4145	0.090*	
H25B	0.3156	0.5416	0.4053	0.090*	
C26	0.3895 (6)	0.5036 (3)	0.37136 (18)	0.096 (3)	
H26A	0.4004	0.5379	0.3602	0.145*	
H26B	0.3315	0.4845	0.3637	0.145*	

H26C	0.4464	0.4791	0.3693	0.145*	
C27	0.4237 (4)	0.5597 (3)	0.45213 (14)	0.0671 (17)	
H27A	0.3696	0.5870	0.4510	0.080*	
H27B	0.3967	0.5248	0.4604	0.080*	
C28	0.4998 (5)	0.5820 (3)	0.47343 (13)	0.0764 (19)	
H28A	0.5322	0.6144	0.4647	0.115*	
H28B	0.5482	0.5529	0.4775	0.115*	
H28C	0.4680	0.5929	0.4919	0.115*	
C29	0.5527 (4)	0.5109 (2)	0.42036 (13)	0.0550 (13)	
H29A	0.6051	0.5318	0.4306	0.066*	
H29B	0.5740	0.5055	0.3997	0.066*	
C30	0.5439 (5)	0.4528 (3)	0.43503 (17)	0.081 (2)	
H30A	0.4967	0.4302	0.4241	0.121*	
H30B	0.5217	0.4572	0.4555	0.121*	
H30C	0.6077	0.4344	0.4348	0.121*	
C31	0.2823 (4)	0.6527 (3)	0.39251 (17)	0.082 (2)	
H31A	0.2532	0.6883	0.3866	0.123*	
H31B	0.2491	0.6388	0.4102	0.123*	
H31C	0.2753	0.6256	0.3765	0.123*	
C32	0.4172 (5)	0.7152 (3)	0.43197 (14)	0.0708 (17)	
H32A	0.3895	0.6981	0.4497	0.106*	
H32B	0.3782	0.7478	0.4265	0.106*	
H32C	0.4845	0.7268	0.4359	0.106*	
C33	0.7449 (4)	0.4886 (2)	0.32188 (12)	0.0515 (13)	
C34	0.6734 (5)	0.4832 (2)	0.29532 (13)	0.0641 (16)	
H34A	0.7074	0.4960	0.2773	0.077*	
H34B	0.6578	0.4432	0.2926	0.077*	
C35	0.5775 (5)	0.5155 (3)	0.29820 (15)	0.0790 (19)	
H35A	0.5434	0.5154	0.2792	0.119*	
H35B	0.5914	0.5539	0.3041	0.119*	
H35C	0.5363	0.4978	0.3132	0.119*	
C36	0.6939 (4)	0.4747 (2)	0.35141 (12)	0.0517 (13)	
H36A	0.6395	0.5013	0.3543	0.062*	
H36B	0.7411	0.4809	0.3676	0.062*	
C37	0.6525 (6)	0.4147 (2)	0.35446 (16)	0.079 (2)	
H37A	0.6038	0.4082	0.3390	0.119*	
H37B	0.6220	0.4104	0.3739	0.119*	
H37C	0.7057	0.3877	0.3524	0.119*	
C38	0.8313 (5)	0.4473 (2)	0.31559 (14)	0.0662 (16)	
H38A	0.8039	0.4092	0.3140	0.079*	
H38B	0.8597	0.4569	0.2961	0.079*	
C39	0.9144 (5)	0.4457 (3)	0.33821 (16)	0.0764 (19)	
H39A	0.9623	0.4175	0.3323	0.115*	
H39B	0.8879	0.4364	0.3577	0.115*	
H39C	0.9460	0.4823	0.3391	0.115*	
C40	0.9631 (4)	0.6715 (2)	0.32593 (12)	0.0550 (14)	
C41	0.9249 (5)	0.7233 (3)	0.34245 (15)	0.0700 (17)	
H41A	0.9019	0.7116	0.3622	0.084*	
H41B	0.9798	0.7495	0.3454	0.084*	
C42	0.8421 (6)	0.7543 (3)	0.3270 (2)	0.096 (2)	
H42A	0.8679	0.7743	0.3098	0.144*	
H42B	0.8125	0.7809	0.3407	0.144*	
H42C	0.7926	0.7275	0.3205	0.144*	
C43	1.0500 (5)	0.6479 (3)	0.34423 (15)	0.0718 (18)	
H43A	1.0999	0.6775	0.3461	0.086*	
H43B	1.0261	0.6394	0.3644	0.086*	
C44	1.0992 (5)	0.5960 (3)	0.33196 (18)	0.091 (2)	
H44A	1.1317	0.6050	0.3133	0.136*	
H44B	1.0500	0.5671	0.3285	0.136*	

H44C	1.1475	0.5823	0.3462	0.136*	
C45	0.9951 (5)	0.6859 (3)	0.29410 (13)	0.0725 (18)	
H45A	0.9368	0.6980	0.2829	0.087*	
H45B	1.0201	0.6515	0.2846	0.087*	
C46	1.0741 (6)	0.7316 (4)	0.29135 (18)	0.105 (3)	
H46A	1.0911	0.7368	0.2705	0.157*	
H46B	1.1323	0.7204	0.3024	0.157*	
H46C	1.0489	0.7667	0.2994	0.157*	
C47	0.7384 (5)	0.6302 (3)	0.27221 (12)	0.0634 (15)	
H47A	0.7079	0.6046	0.2581	0.095*	
H47B	0.7724	0.6598	0.2614	0.095*	
H47C	0.6880	0.6467	0.2848	0.095*	
C48	0.9138 (5)	0.5551 (3)	0.26866 (13)	0.0679 (16)	
H48A	0.9677	0.5375	0.2794	0.102*	
H48B	0.9399	0.5827	0.2548	0.102*	
H48C	0.8775	0.5266	0.2577	0.102*	

Tabelle 43: U_{ij}-Werte [Å^2].

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
As1	0.0358 (2)	0.0378 (2)	0.0361 (2)	0.0017 (2)	-0.0013 (2)	0.0003 (2)
As2	0.0372 (3)	0.0422 (3)	0.0417 (3)	0.0004 (2)	-0.0031 (2)	-0.0022 (2)
As3	0.0406 (3)	0.0426 (3)	0.0367 (3)	0.0031 (2)	0.0007 (2)	0.0005 (2)
P1	0.0355 (6)	0.0373 (6)	0.0357 (6)	0.0009 (5)	-0.0021 (5)	0.0001 (5)
Si1	0.0398 (7)	0.0469 (8)	0.0473 (8)	-0.0009 (6)	-0.0073 (6)	-0.0014 (6)
Si2	0.0370 (7)	0.0629 (9)	0.0533 (9)	0.0075 (7)	0.0010 (6)	-0.0016 (7)
Si3	0.0570 (9)	0.0519 (8)	0.0363 (7)	0.0031 (7)	0.0042 (6)	-0.0010 (6)
N1	0.047 (2)	0.037 (2)	0.046 (2)	0.0032 (18)	-0.0107 (19)	-0.0059 (18)
N2	0.035 (2)	0.039 (2)	0.047 (2)	0.0023 (17)	-0.0042 (17)	0.0035 (18)
N3	0.041 (2)	0.050 (2)	0.049 (2)	0.0100 (19)	0.0001 (19)	0.003 (2)
N4	0.038 (2)	0.051 (2)	0.052 (2)	-0.0001 (19)	0.0052 (19)	0.004 (2)
N5	0.052 (2)	0.042 (2)	0.036 (2)	0.0022 (19)	-0.0019 (18)	-0.0039 (17)
N6	0.050 (2)	0.054 (2)	0.039 (2)	-0.002 (2)	0.0068 (19)	-0.0002 (19)
C1	0.066 (4)	0.041 (3)	0.062 (3)	0.012 (3)	-0.021 (3)	-0.015 (3)
C2	0.047 (11)	0.060 (13)	0.11 (2)	0.035 (9)	-0.053 (13)	-0.039 (14)
C2A	0.040 (6)	0.062 (8)	0.092 (10)	0.027 (5)	-0.039 (6)	-0.030 (7)
C3	0.067 (18)	0.14 (2)	0.088 (18)	-0.018 (17)	0.022 (14)	-0.032 (16)
C3A	0.060 (11)	0.096 (12)	0.102 (16)	-0.006 (9)	0.016 (9)	-0.049 (11)
C4	0.088 (16)	0.069 (11)	0.081 (11)	0.037 (12)	-0.068 (12)	-0.013 (9)
C4A	0.074 (12)	0.035 (6)	0.072 (8)	0.022 (7)	-0.053 (8)	-0.018 (5)
C5	0.17 (3)	0.075 (17)	0.077 (18)	0.02 (2)	0.00 (2)	0.005 (13)
C5A	0.103 (12)	0.062 (7)	0.062 (7)	-0.006 (9)	-0.011 (8)	0.014 (6)
C6	0.053 (15)	0.050 (15)	0.034 (12)	0.010 (10)	-0.012 (13)	-0.009 (10)
C6A	0.060 (12)	0.048 (9)	0.050 (10)	-0.006 (7)	0.001 (8)	-0.010 (7)
C7	0.10 (2)	0.05 (2)	0.053 (18)	-0.005 (17)	-0.032 (17)	0.000 (15)
C7A	0.10 (2)	0.058 (16)	0.11 (2)	0.019 (14)	-0.029 (15)	-0.044 (13)
C8	0.043 (3)	0.040 (3)	0.044 (3)	0.007 (2)	-0.005 (2)	0.006 (2)
C9	0.047 (3)	0.038 (3)	0.051 (3)	0.004 (2)	0.001 (2)	0.005 (2)
C10	0.080 (4)	0.043 (3)	0.069 (4)	0.006 (3)	-0.001 (3)	0.002 (3)
C11	0.044 (3)	0.051 (3)	0.060 (3)	0.013 (2)	-0.002 (2)	0.004 (3)
C12	0.046 (3)	0.073 (4)	0.071 (4)	0.008 (3)	0.008 (3)	0.008 (3)
C13	0.060 (3)	0.050 (3)	0.045 (3)	0.007 (3)	-0.008 (2)	0.009 (2)
C14	0.064 (4)	0.080 (4)	0.057 (3)	0.007 (3)	0.011 (3)	0.019 (3)
C15	0.055 (4)	0.069 (4)	0.092 (5)	-0.018 (3)	0.008 (3)	-0.015 (4)
C16	0.061 (4)	0.064 (4)	0.062 (4)	0.002 (3)	-0.025 (3)	-0.007 (3)
C17	0.048 (3)	0.060 (3)	0.056 (3)	0.012 (3)	-0.003 (3)	0.014 (3)
C18	0.067 (4)	0.088 (5)	0.064 (4)	0.013 (4)	-0.013 (3)	0.009 (3)
C19	0.112 (6)	0.124 (7)	0.078 (5)	0.008 (5)	-0.039 (5)	-0.021 (5)

C20	0.071 (4)	0.083 (4)	0.072 (4)	0.022 (4)	0.009 (3)	0.033 (4)
C21	0.102 (6)	0.129 (7)	0.093 (6)	0.037 (5)	0.021 (5)	0.063 (5)
C22	0.082 (4)	0.057 (4)	0.082 (5)	0.019 (3)	-0.007 (4)	0.010 (3)
C23	0.113 (6)	0.066 (5)	0.131 (7)	-0.014 (4)	-0.032 (6)	0.004 (5)
C24	0.044 (3)	0.058 (3)	0.065 (4)	-0.010 (3)	0.007 (3)	0.012 (3)
C25	0.056 (4)	0.076 (4)	0.094 (5)	-0.025 (3)	-0.005 (3)	0.013 (4)
C26	0.087 (5)	0.098 (6)	0.104 (6)	-0.046 (5)	-0.024 (5)	-0.002 (5)
C27	0.049 (3)	0.079 (4)	0.073 (4)	-0.002 (3)	0.018 (3)	0.019 (3)
C28	0.070 (4)	0.106 (5)	0.054 (4)	0.011 (4)	0.016 (3)	0.010 (4)
C29	0.057 (3)	0.047 (3)	0.060 (3)	-0.004 (3)	0.007 (3)	0.007 (3)
C30	0.087 (5)	0.058 (4)	0.097 (5)	-0.009 (4)	0.006 (4)	0.022 (4)
C31	0.038 (3)	0.114 (6)	0.094 (5)	0.011 (3)	-0.002 (3)	0.004 (4)
C32	0.069 (4)	0.078 (4)	0.065 (4)	0.027 (3)	0.004 (3)	-0.008 (3)
C33	0.067 (3)	0.041 (3)	0.047 (3)	0.000 (3)	-0.001 (3)	-0.005 (2)
C34	0.084 (4)	0.053 (3)	0.055 (3)	-0.006 (3)	-0.010 (3)	-0.011 (3)
C35	0.076 (4)	0.092 (5)	0.069 (4)	-0.009 (4)	-0.028 (4)	-0.006 (4)
C36	0.063 (3)	0.036 (3)	0.057 (3)	-0.003 (2)	0.000 (3)	-0.003 (2)
C37	0.104 (5)	0.046 (3)	0.088 (5)	-0.015 (3)	0.005 (4)	0.002 (3)
C38	0.087 (4)	0.050 (3)	0.063 (4)	0.012 (3)	0.011 (3)	-0.009 (3)
C39	0.080 (4)	0.063 (4)	0.086 (5)	0.028 (3)	0.009 (4)	0.000 (3)
C40	0.054 (3)	0.058 (3)	0.053 (3)	-0.014 (3)	0.010 (3)	-0.001 (3)
C41	0.074 (4)	0.057 (4)	0.079 (4)	-0.016 (3)	0.014 (3)	-0.006 (3)
C42	0.098 (6)	0.055 (4)	0.136 (7)	-0.004 (4)	0.022 (5)	0.001 (4)
C43	0.058 (4)	0.085 (5)	0.073 (4)	-0.021 (3)	-0.006 (3)	0.004 (4)
C44	0.061 (4)	0.104 (6)	0.107 (6)	0.003 (4)	-0.008 (4)	-0.005 (5)
C45	0.074 (4)	0.089 (5)	0.056 (4)	-0.023 (4)	0.017 (3)	0.008 (3)
C46	0.107 (6)	0.120 (7)	0.088 (5)	-0.053 (5)	0.027 (5)	0.015 (5)
C47	0.074 (4)	0.073 (4)	0.044 (3)	0.003 (3)	-0.005 (3)	0.008 (3)
C48	0.078 (4)	0.074 (4)	0.052 (3)	0.006 (3)	0.013 (3)	-0.007 (3)

8.3.2. Anhang für **15**

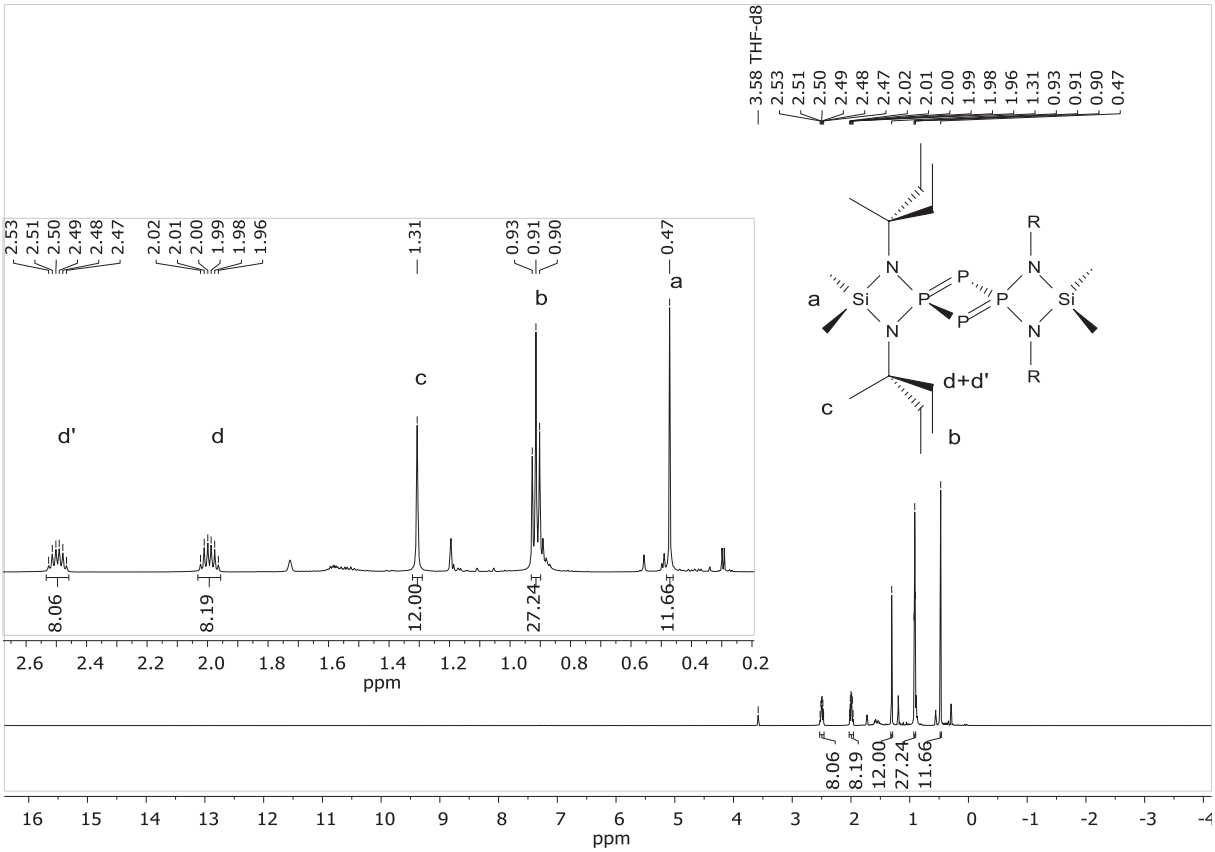


Abbildung 82: ^{1}H-NMR-Spektrum von **15** in THF-d_8 bei 25 °C.

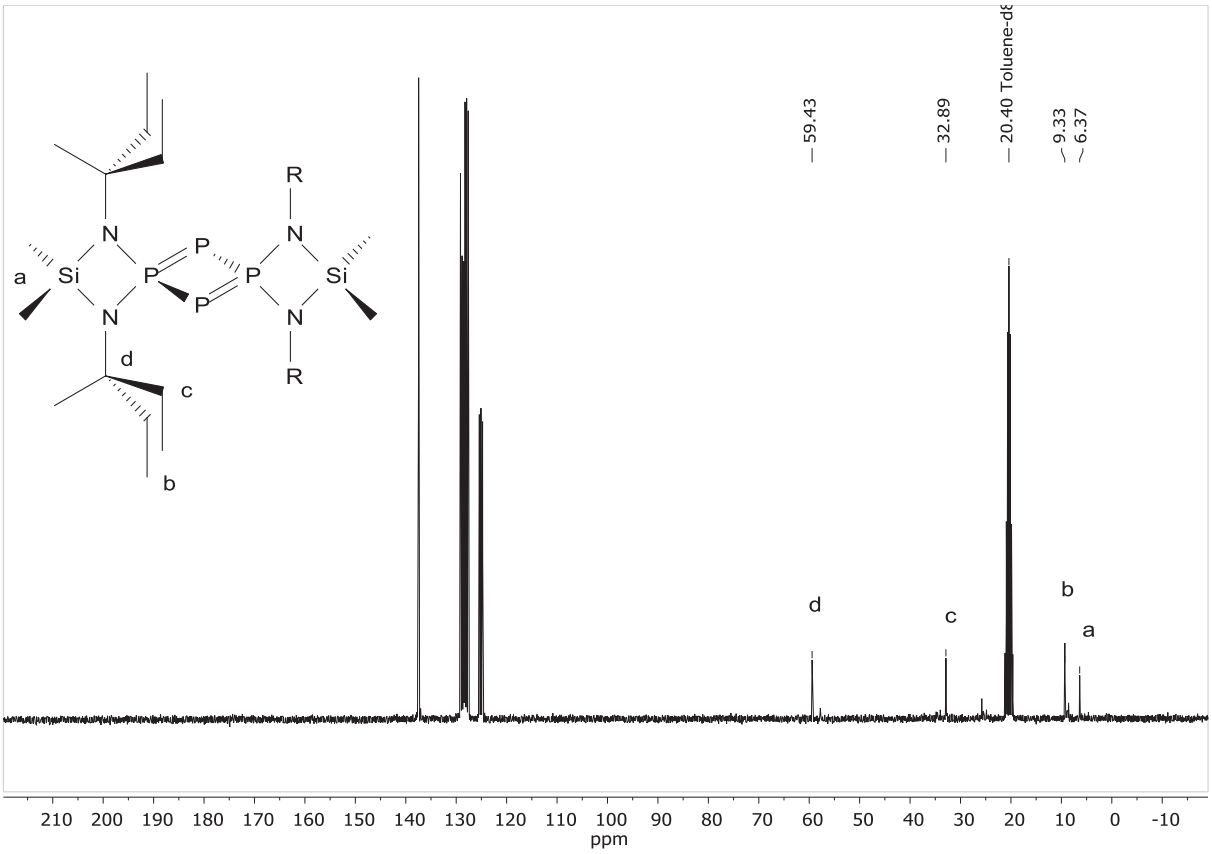


Abbildung 83: $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum von **15** in Toluol-d_8 bei 25 C.

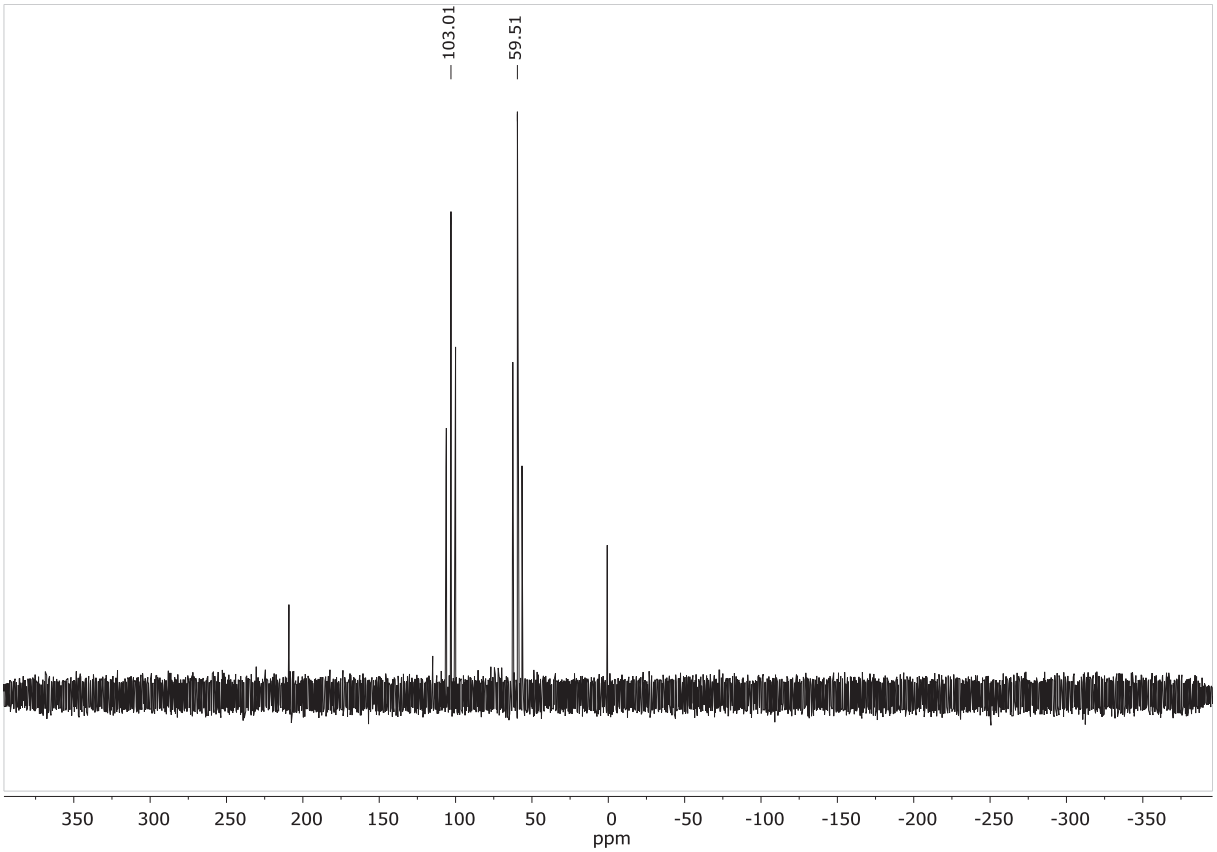


Abbildung 84: $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum von **15** in Toluol-d_8 bei 25 °C.

Tabelle 44: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter.

Atom	***x***	***y***	***z***	U_{iso}*/U_{eq}
P1	0.50173 (5)	0.53110 (5)	0.55929 (3)	0.02277 (15)
P2	0.40590 (6)	0.41875 (6)	0.51691 (3)	0.02702 (17)
Si1	0.51802 (6)	0.59654 (6)	0.66738 (3)	0.02966 (19)
N1	0.44180 (18)	0.62045 (18)	0.60347 (10)	0.0279 (5)
N2	0.57045 (18)	0.50086 (18)	0.62330 (10)	0.0270 (5)
C1	0.3531 (2)	0.6919 (2)	0.59129 (14)	0.0347 (7)
C2	0.3395 (3)	0.7593 (3)	0.64692 (16)	0.0493 (9)
H2A	0.4053	0.7960	0.6542	0.074*
H2B	0.3230	0.7180	0.6817	0.074*
H2C	0.2817	0.8066	0.6400	0.074*
C3	0.3778 (3)	0.7568 (3)	0.53592 (16)	0.0447 (8)
H3A	0.3859	0.7122	0.5010	0.054*
H3B	0.3160	0.8003	0.5282	0.054*
C4	0.4766 (3)	0.8226 (3)	0.5401 (2)	0.0582 (10)
H4A	0.4914	0.8522	0.5010	0.087*
H4B	0.5372	0.7821	0.5527	0.087*
H4C	0.4645	0.8757	0.5694	0.087*
C5	0.2471 (2)	0.6354 (3)	0.57967 (15)	0.0414 (7)
H5A	0.1904	0.6854	0.5737	0.050*
H5B	0.2542	0.5977	0.5419	0.050*
C6	0.2112 (3)	0.5630 (3)	0.62848 (19)	0.0575 (10)
H6A	0.1440	0.5322	0.6168	0.086*
H6B	0.2017	0.5994	0.6660	0.086*
H6C	0.2649	0.5112	0.6338	0.086*
C7	0.6478 (2)	0.4191 (2)	0.63624 (13)	0.0328 (6)
C8	0.6880 (3)	0.4330 (3)	0.70130 (14)	0.0440 (8)
H8A	0.7417	0.3825	0.7102	0.066*
H8B	0.6286	0.4259	0.7291	0.066*
H8C	0.7191	0.4995	0.7056	0.066*
C9	0.7418 (3)	0.4226 (3)	0.59237 (15)	0.0431 (8)
H9A	0.7883	0.3649	0.6007	0.052*
H9B	0.7139	0.4144	0.5514	0.052*
C10	0.8098 (3)	0.5177 (3)	0.59406 (18)	0.0586 (11)
H10A	0.8579	0.5183	0.5598	0.088*
H10B	0.8511	0.5190	0.6311	0.088*
H10C	0.7637	0.5763	0.5924	0.088*
C11	0.5927 (3)	0.3155 (2)	0.63096 (16)	0.0435 (8)
H11A	0.5752	0.3038	0.5885	0.052*
H11B	0.6440	0.2636	0.6431	0.052*
C12	0.4917 (3)	0.3019 (3)	0.66785 (18)	0.0613 (11)
H12A	0.4373	0.3483	0.6537	0.092*
H12B	0.5070	0.3154	0.7100	0.092*
H12C	0.4661	0.2334	0.6636	0.092*
C13	0.6161 (3)	0.6966 (3)	0.68706 (15)	0.0439 (8)
H13A	0.6627	0.7089	0.6529	0.066*
H13B	0.6585	0.6750	0.7213	0.066*
H13C	0.5782	0.7579	0.6972	0.066*
C14	0.4451 (3)	0.5583 (3)	0.73681 (14)	0.0485 (9)
H14A	0.4024	0.6143	0.7512	0.073*
H14B	0.4961	0.5389	0.7676	0.073*
H14C	0.3987	0.5018	0.7278	0.073*

Tabelle 45: U_{ij}-Werte [Å^2].

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
P1	0.0218 (3)	0.0246 (3)	0.0219 (3)	0.0000 (3)	-0.0001 (3)	0.0001 (3)
P2	0.0266 (3)	0.0292 (3)	0.0251 (3)	-0.0060 (3)	0.0011 (3)	0.0007 (3)
Si1	0.0310 (4)	0.0359 (4)	0.0221 (3)	-0.0063 (3)	0.0033 (3)	-0.0028 (3)
N1	0.0271 (11)	0.0307 (12)	0.0259 (11)	0.0044 (9)	0.0026 (9)	-0.0043 (10)
N2	0.0278 (11)	0.0306 (12)	0.0226 (10)	0.0001 (10)	-0.0027 (9)	0.0014 (10)
C1	0.0326 (14)	0.0329 (15)	0.0387 (16)	0.0058 (12)	0.0039 (12)	-0.0066 (13)
C2	0.053 (2)	0.0430 (19)	0.052 (2)	0.0107 (17)	0.0072 (16)	-0.0151 (17)
C3	0.0399 (17)	0.0428 (18)	0.0514 (19)	0.0125 (15)	0.0037 (15)	0.0060 (16)
C4	0.060 (2)	0.042 (2)	0.072 (3)	0.0006 (18)	0.012 (2)	0.0096 (19)
C5	0.0288 (14)	0.0447 (19)	0.0507 (18)	0.0067 (14)	0.0018 (14)	-0.0087 (15)
C6	0.0408 (19)	0.059 (2)	0.073 (3)	-0.0076 (17)	0.0114 (18)	-0.004 (2)
C7	0.0339 (14)	0.0362 (16)	0.0284 (13)	0.0020 (13)	-0.0040 (11)	0.0051 (13)
C8	0.0458 (18)	0.053 (2)	0.0332 (15)	0.0030 (16)	-0.0132 (14)	0.0058 (15)
C9	0.0368 (16)	0.051 (2)	0.0416 (16)	0.0138 (15)	0.0023 (14)	0.0091 (16)
C10	0.0363 (18)	0.083 (3)	0.057 (2)	-0.0053 (19)	0.0001 (16)	0.012 (2)
C11	0.0511 (19)	0.0350 (16)	0.0444 (18)	0.0024 (15)	-0.0149 (16)	0.0106 (15)
C12	0.074 (3)	0.054 (2)	0.055 (2)	-0.025 (2)	-0.003 (2)	0.0179 (19)
C13	0.0432 (18)	0.050 (2)	0.0385 (17)	-0.0131 (16)	-0.0011 (14)	-0.0106 (15)
C14	0.052 (2)	0.064 (2)	0.0294 (16)	-0.0117 (18)	0.0127 (14)	0.0015 (15)

8.3.3. Anhang für **16**

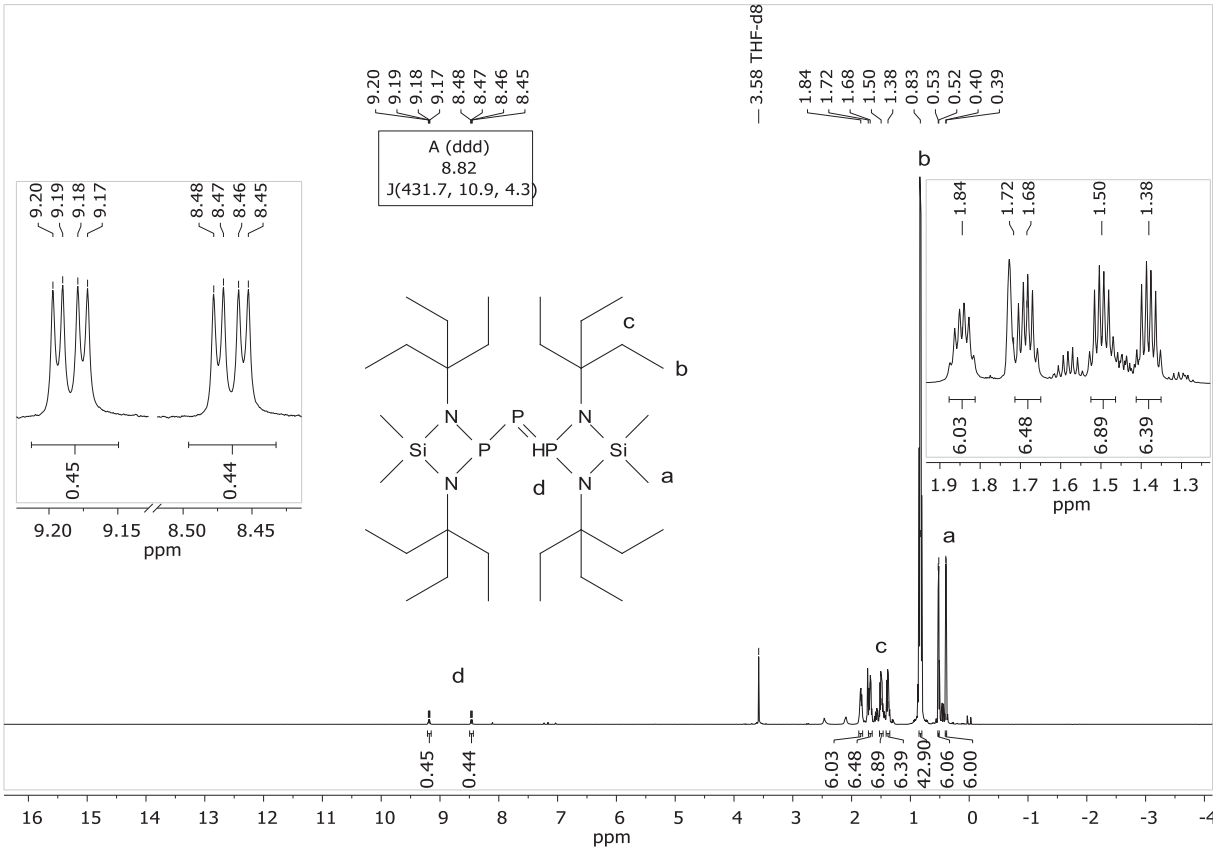


Abbildung 85: ^{1}H-NMR-Spektrum von **16** in THF-d_8 bei 25 °C.

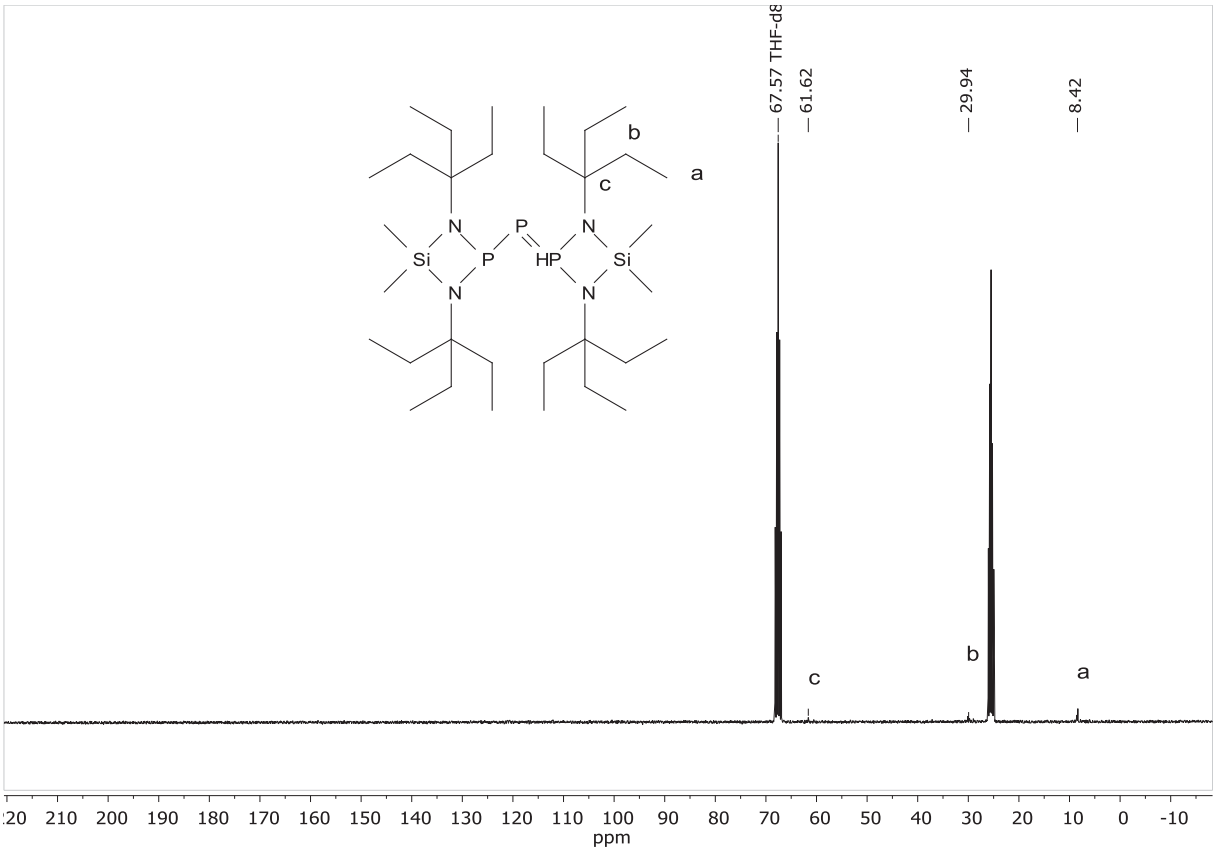


Abbildung 86: $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum von **16** in THF-d_8 bei 25 °C (NS = 4096).

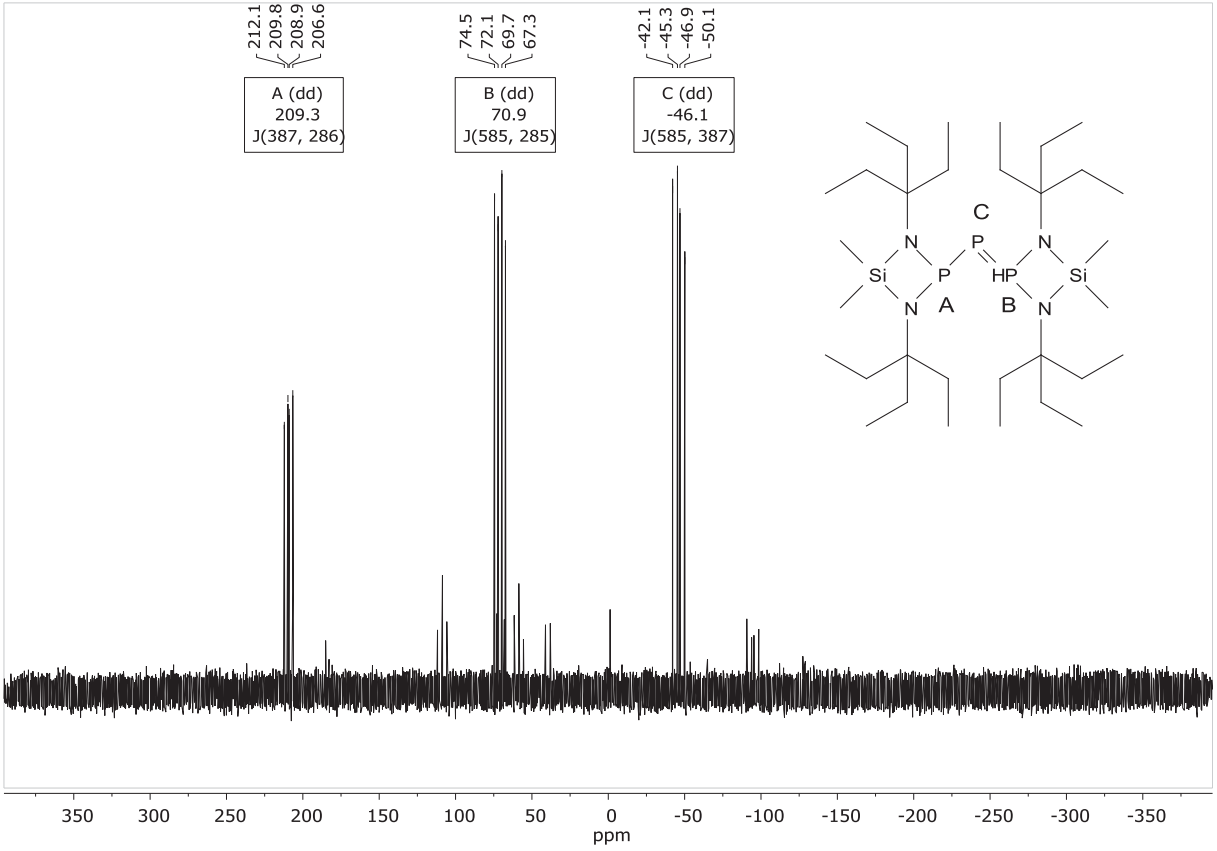


Abbildung 87: $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum von **16** in THF-d_8 bei 25 °C.

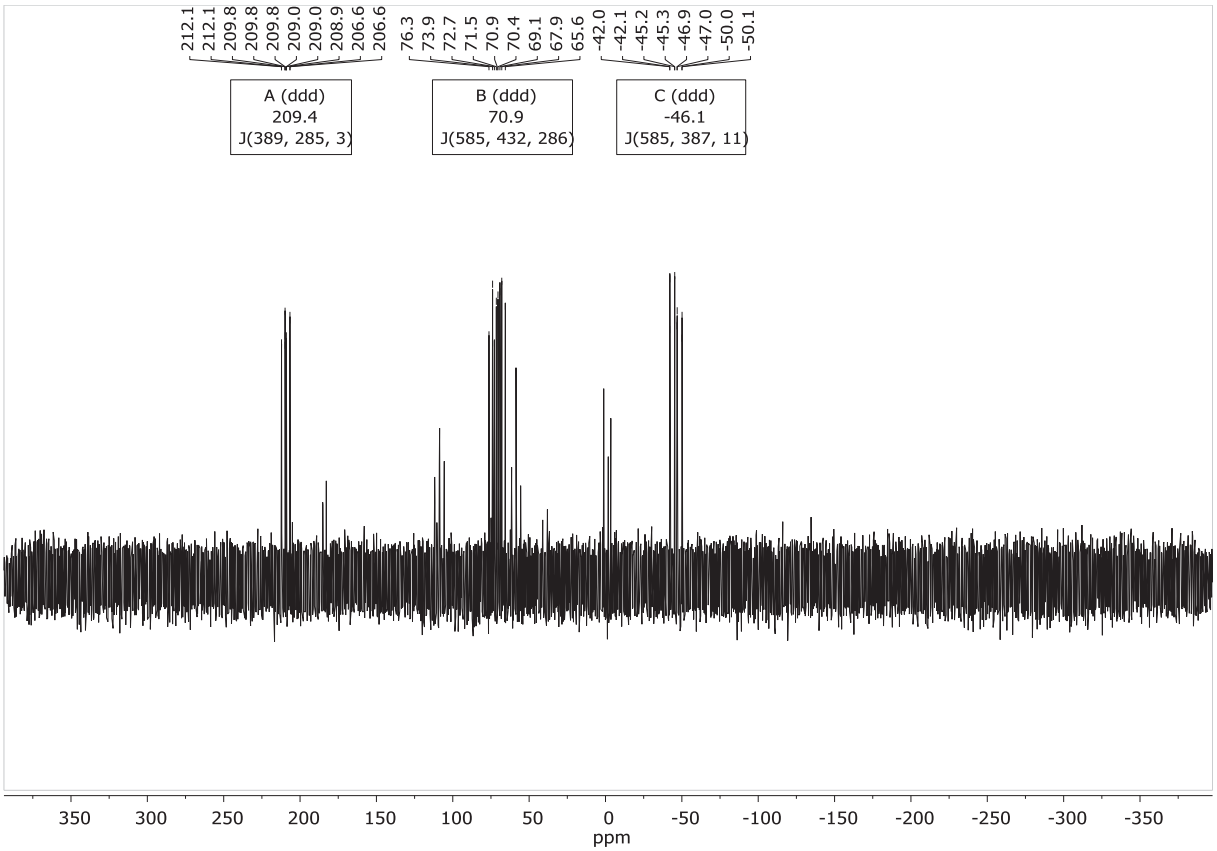


Abbildung 88: ^{31}P-NMR-Spektrum von **16** in THF-d_8 bei 25 °C.

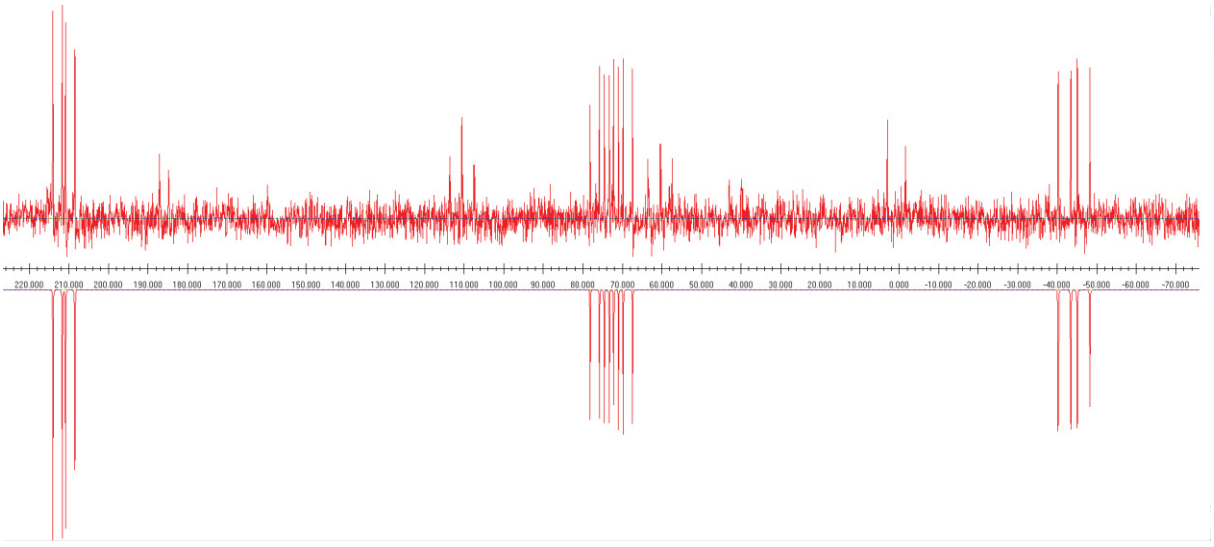


Abbildung 89: Experimentelles (oben) und simuliertes ^{31}P-NMR-Spektrum (unten) von **16**. Bei der Simulation ermittelte chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten: −44.2 ppm (ddd, 1 P, $^{1}J_{P,P}$ = 585.1 Hz, $^{1}J_{P,P}$ = 387.2 Hz, $^{2}J_{P,H}$ = 11.2 Hz), 72.7 ppm (ddd, 1 P, $^{1}J_{P,P}$ = 585.1 Hz, $^{2}J_{P,P}$ = 285.9 Hz, $^{1}J_{P,H}$ = 432.4 Hz), 211.2 (ddd, 1 P, $^{1}J_{P,P}$ = 387.2 Hz, $^{2}J_{P,P}$ = 285.9 Hz, $^{3}J_{P,H}$ = 3.0 Hz).

Tabelle 46: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (monokline Modifikation).

Atom	*x*	*y*	*z*	U_{iso}*/U_{eq}	Occ. (<1)
P1	0.1272 (3)	0.9839 (3)	0.0675 (2)	0.0267 (4)	0.5
H1	0.100 (6)	1.061 (6)	-0.016 (4)	0.05 (2)*	0.5
P2	-0.04369 (11)	0.93225 (12)	0.04633 (9)	0.0304 (3)	0.5
P3	-0.1082 (3)	1.0356 (3)	-0.0819 (2)	0.0267 (4)	0.5
Si1	0.3315 (7)	0.9593 (6)	0.1787 (4)	0.0330 (7)	0.5
Si2	-0.3301 (7)	1.0209 (6)	-0.1583 (4)	0.0330 (7)	0.5
N1	0.23524 (16)	0.88576 (17)	0.08465 (12)	0.0276 (4)	
N2	0.20900 (16)	1.05424 (17)	0.16021 (13)	0.0284 (4)	
C1	0.3856 (11)	0.8769 (12)	0.2838 (8)	0.049 (2)	0.5
H1A	0.4272	0.9316	0.3309	0.073*	0.5
H1B	0.4377	0.8135	0.2788	0.073*	0.5
H1C	0.3205	0.8419	0.2973	0.073*	0.5
C2	0.4562 (9)	1.0333 (10)	0.1591 (6)	0.053 (2)	0.5
H2A	0.4971	1.0826	0.2099	0.079*	0.5
H2B	0.4284	1.0834	0.1066	0.079*	0.5
H2C	0.5087	0.9727	0.1504	0.079*	0.5
C3	0.2415 (2)	0.7726 (2)	0.03831 (15)	0.0276 (5)	
C4	0.1598 (2)	0.6779 (2)	0.05552 (18)	0.0380 (6)	
H4A	0.0797	0.7074	0.0306	0.046*	
H4B	0.1654	0.6045	0.0233	0.046*	
C5	0.1827 (3)	0.6453 (3)	0.1524 (2)	0.0589 (9)	
H5A	0.1266	0.5855	0.1563	0.088*	
H5B	0.1753	0.7166	0.1850	0.088*	
H5C	0.2607	0.6130	0.1776	0.088*	
C6	0.2027 (2)	0.7957 (2)	-0.06246 (16)	0.0358 (5)	
H6A	0.2022	0.7188	-0.0924	0.043*	
H6B	0.1226	0.8258	-0.0819	0.043*	
C7	0.2770 (3)	0.8835 (3)	-0.0924 (2)	0.0559 (8)	
H7A	0.2389	0.9028	-0.1545	0.084*	
H7B	0.3524	0.8477	-0.0846	0.084*	
H7C	0.2873	0.9564	-0.0573	0.084*	
C8	0.3689 (2)	0.7304 (2)	0.07342 (18)	0.0384 (6)	
H8A	0.4181	0.7949	0.0639	0.046*	
H8B	0.3906	0.7180	0.1376	0.046*	
C9	0.3960 (3)	0.6151 (3)	0.0318 (2)	0.0519 (8)	
H9A	0.4787	0.5984	0.0558	0.078*	
H9B	0.3734	0.6251	-0.0320	0.078*	
H9C	0.3530	0.5486	0.0451	0.078*	
C10	0.1823 (2)	1.1572 (2)	0.20886 (16)	0.0320 (5)	
C11	0.0868 (2)	1.1209 (3)	0.24805 (18)	0.0397 (6)	
H11A	0.0686	1.1909	0.2782	0.048*	
H11B	0.0162	1.1001	0.1990	0.048*	
C12	0.1171 (3)	1.0165 (4)	0.3129 (2)	0.0653 (10)	
H12A	0.0487	0.9931	0.3272	0.098*	
H12B	0.1782	1.0407	0.3666	0.098*	
H12C	0.1436	0.9490	0.2863	0.098*	
C13	0.1371 (3)	1.2637 (2)	0.1458 (2)	0.0462 (7)	
H13A	0.0652	1.2390	0.0995	0.055*	
H13B	0.1173	1.3291	0.1793	0.055*	
C14	0.2206 (4)	1.3126 (3)	0.1012 (3)	0.0688 (10)	
H14A	0.1810	1.3726	0.0576	0.103*	
H14B	0.2467	1.2475	0.0722	0.103*	
H14C	0.2871	1.3490	0.1455	0.103*	
C15	0.2962 (2)	1.1890 (3)	0.2835 (2)	0.0466 (7)	
H15A	0.3222	1.1182	0.3214	0.056*	

H15B	0.3559	1.2072	0.2568	0.056*	
C16	0.2876 (3)	1.2952 (4)	0.3418 (3)	0.0778 (13)	
H16A	0.3616	1.3061	0.3887	0.117*	
H16B	0.2274	1.2793	0.3677	0.117*	
H16C	0.2683	1.3675	0.3061	0.117*	
C17	-0.4357 (10)	0.9379 (10)	-0.1162 (7)	0.065 (3)	0.5
H17A	-0.4932	0.9938	-0.1092	0.097*	0.5
H17B	-0.3941	0.9014	-0.0595	0.097*	0.5
H17C	-0.4744	0.8759	-0.1583	0.097*	0.5
C18	-0.4171 (12)	1.0937 (12)	-0.2636 (8)	0.072 (4)	0.5
H18A	-0.4751	1.1456	-0.2530	0.108*	0.5
H18B	-0.4555	1.0325	-0.3066	0.108*	0.5
H18C	-0.3664	1.1410	-0.2862	0.108*	0.5

Tabelle 47: U_{ij}-Werte [Å^2] (monokline Modifikation).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
P1	0.0234 (11)	0.0251 (10)	0.0304 (11)	0.0008 (7)	0.0071 (6)	-0.0031 (7)
P2	0.0209 (6)	0.0318 (6)	0.0342 (6)	0.0012 (5)	0.0033 (5)	-0.0014 (5)
P3	0.0234 (11)	0.0251 (10)	0.0304 (11)	0.0008 (7)	0.0071 (6)	-0.0031 (7)
Si1	0.0235 (4)	0.0336 (19)	0.039 (2)	0.0007 (11)	0.0056 (15)	-0.0101 (12)
Si2	0.0235 (4)	0.0336 (19)	0.039 (2)	0.0007 (11)	0.0056 (15)	-0.0101 (12)
N1	0.0236 (9)	0.0262 (9)	0.0316 (9)	0.0017 (7)	0.0075 (7)	-0.0043 (7)
N2	0.0243 (10)	0.0266 (9)	0.0322 (9)	-0.0004 (7)	0.0064 (8)	-0.0072 (7)
C1	0.050 (6)	0.053 (5)	0.033 (4)	0.018 (4)	-0.001 (3)	-0.002 (3)
C2	0.038 (4)	0.061 (5)	0.065 (5)	-0.008 (4)	0.024 (4)	-0.021 (4)
C3	0.0278 (11)	0.0249 (10)	0.0288 (10)	0.0016 (9)	0.0075 (9)	-0.0024 (8)
C4	0.0411 (14)	0.0266 (11)	0.0447 (14)	-0.0045 (10)	0.0122 (11)	-0.0005 (10)
C5	0.079 (2)	0.0473 (17)	0.0587 (19)	-0.0062 (17)	0.0337 (18)	0.0142 (15)
C6	0.0418 (14)	0.0356 (12)	0.0295 (11)	0.0049 (11)	0.0113 (10)	-0.0012 (10)
C7	0.077 (2)	0.0533 (18)	0.0487 (16)	0.0015 (17)	0.0363 (16)	0.0067 (14)
C8	0.0330 (13)	0.0374 (13)	0.0409 (13)	0.0090 (11)	0.0071 (10)	-0.0073 (11)
C9	0.0439 (16)	0.0470 (16)	0.0571 (17)	0.0189 (13)	0.0063 (13)	-0.0120 (14)
C10	0.0278 (12)	0.0293 (11)	0.0361 (12)	0.0010 (9)	0.0067 (9)	-0.0092 (9)
C11	0.0343 (13)	0.0468 (15)	0.0401 (13)	0.0062 (12)	0.0152 (11)	-0.0027 (11)
C12	0.062 (2)	0.085 (3)	0.0565 (19)	0.013 (2)	0.0300 (17)	0.0215 (18)
C13	0.0451 (16)	0.0284 (12)	0.0619 (18)	0.0017 (12)	0.0134 (14)	0.0005 (12)
C14	0.080 (3)	0.0400 (16)	0.091 (3)	-0.0105 (17)	0.033 (2)	0.0128 (17)
C15	0.0312 (13)	0.0483 (16)	0.0527 (16)	0.0009 (12)	0.0039 (12)	-0.0253 (13)
C16	0.0481 (19)	0.085 (3)	0.085 (3)	0.0022 (19)	0.0017 (18)	-0.058 (2)
C17	0.050 (6)	0.058 (6)	0.100 (8)	-0.030 (4)	0.045 (6)	-0.038 (6)
C18	0.061 (8)	0.083 (9)	0.051 (7)	0.032 (6)	-0.010 (4)	-0.032 (6)

Tabelle 48: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (orthorhombische Modifikation).

Atom	***x***	***y***	***z***	U_{iso}*/U_{eq}	**Occ. (<1)**
P1	0.60061 (19)	0.55919 (14)	0.5000	0.0195 (4)	0.5
H1	0.484 (3)	0.584 (5)	0.5000	0.025*	0.5
P2	0.55042 (18)	0.43584 (14)	0.5000	0.0305 (5)	0.5
P3	0.3653 (2)	0.47326 (16)	0.5000	0.0250 (5)	0.5
N1	0.69645 (18)	0.59465 (14)	0.44536 (9)	0.0261 (5)	
Si1	0.77539 (9)	0.65053 (7)	0.5000	0.0265 (3)	
C3	0.6992 (2)	0.58438 (18)	0.37570 (11)	0.0298 (6)	
C4	0.7228 (2)	0.49342 (18)	0.35853 (12)	0.0317 (6)	
H4A	0.6602	0.4591	0.3756	0.038*	
H4B	0.7207	0.4883	0.3119	0.038*	

C6	0.5834 (2)	0.60780 (18)	0.34709 (12)	0.0360 (7)	
H6A	0.5871	0.5984	0.3009	0.043*	
H6B	0.5255	0.5694	0.3644	0.043*	
C1	0.9312 (3)	0.63166 (17)	0.5000	0.0529 (15)	
H1A	0.9527 (10)	0.5728 (2)	0.5000	0.09 (2)*	
H1B	0.9725 (5)	0.6568 (5)	0.5354 (2)	0.077 (13)*	
C5	0.8344 (3)	0.4571 (2)	0.38175 (15)	0.0465 (8)	
H5A	0.8375	0.3979	0.3712	0.070*	
H5B	0.8397	0.4640	0.4277	0.070*	
H5C	0.8978	0.4861	0.3614	0.070*	
C8	0.7928 (3)	0.6425 (2)	0.35127 (12)	0.0432 (8)	
H8A	0.8647	0.6279	0.3728	0.052*	
H8B	0.7733	0.7001	0.3637	0.052*	
C7	0.5431 (3)	0.6968 (2)	0.35846 (15)	0.0520 (9)	
H7A	0.5935	0.7356	0.3363	0.078*	
H7B	0.5445	0.7088	0.4039	0.078*	
H7C	0.4655	0.7032	0.3425	0.078*	
C2	0.7523 (2)	0.7636 (2)	0.5000	0.0566 (15)	
H2A	0.6696 (3)	0.7702 (15)	0.5000	0.051 (15)*	
H2B	0.7805 (8)	0.7931 (4)	0.53736 (19)	0.062 (11)*	
C9	0.8136 (3)	0.6410 (2)	0.27955 (13)	0.0560 (10)	
H9A	0.7424	0.6530	0.2574	0.084*	
H9B	0.8413	0.5860	0.2671	0.084*	
H9C	0.8704	0.6831	0.2685	0.084*	

Tabelle 49: U_{ij}-Werte [Å^2] (orthorhombische Modifikation).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
P1	0.0138 (10)	0.0213 (12)	0.0234 (9)	0.0049 (8)	0.000	0.000
P2	0.0280 (11)	0.0335 (12)	0.0299 (9)	-0.0149 (9)	0.000	0.000
P3	0.0209 (13)	0.0272 (13)	0.0270 (10)	-0.0053 (9)	0.000	0.000
N1	0.0252 (12)	0.0305 (12)	0.0226 (9)	-0.0059 (9)	0.0011 (8)	-0.0002 (8)
Si1	0.0256 (6)	0.0264 (5)	0.0277 (5)	-0.0062 (4)	0.000	0.000
C3	0.0284 (15)	0.0374 (16)	0.0237 (12)	-0.0096 (11)	0.0026 (9)	-0.0009 (10)
C4	0.0234 (14)	0.0400 (17)	0.0318 (13)	-0.0059 (11)	0.0038 (10)	-0.0067 (11)
C6	0.0407 (18)	0.0371 (17)	0.0301 (13)	-0.0037 (13)	-0.0071 (11)	0.0052 (11)
C1	0.026 (2)	0.100 (5)	0.032 (2)	-0.016 (2)	0.000	0.000
C5	0.0314 (18)	0.056 (2)	0.0520 (18)	0.0040 (15)	0.0015 (13)	-0.0079 (15)
C8	0.0445 (19)	0.056 (2)	0.0295 (14)	-0.0273 (16)	0.0061 (11)	-0.0032 (13)
C7	0.060 (2)	0.046 (2)	0.0495 (18)	0.0040 (17)	-0.0053 (16)	0.0081 (15)
C2	0.102 (5)	0.028 (2)	0.040 (2)	-0.007 (3)	0.000	0.000
C9	0.070 (3)	0.068 (3)	0.0294 (15)	-0.039 (2)	0.0113 (14)	-0.0044 (14)

8.4. Anhang zu Kapitel 3.4

8.4.1. Anhang für **17**

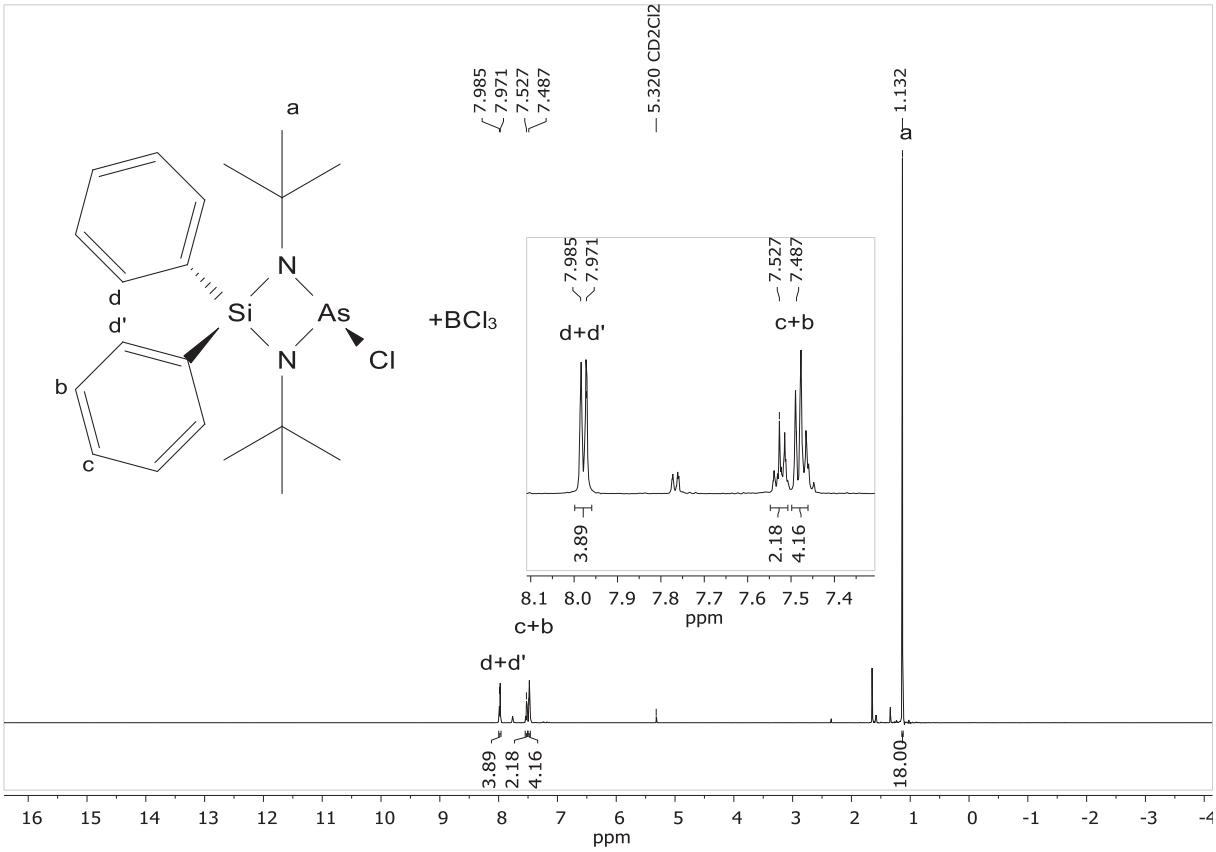


Abbildung 90: ^{1}H-NMR-Spektrum von **17** in CD_2Cl_2 bei 25 °C.

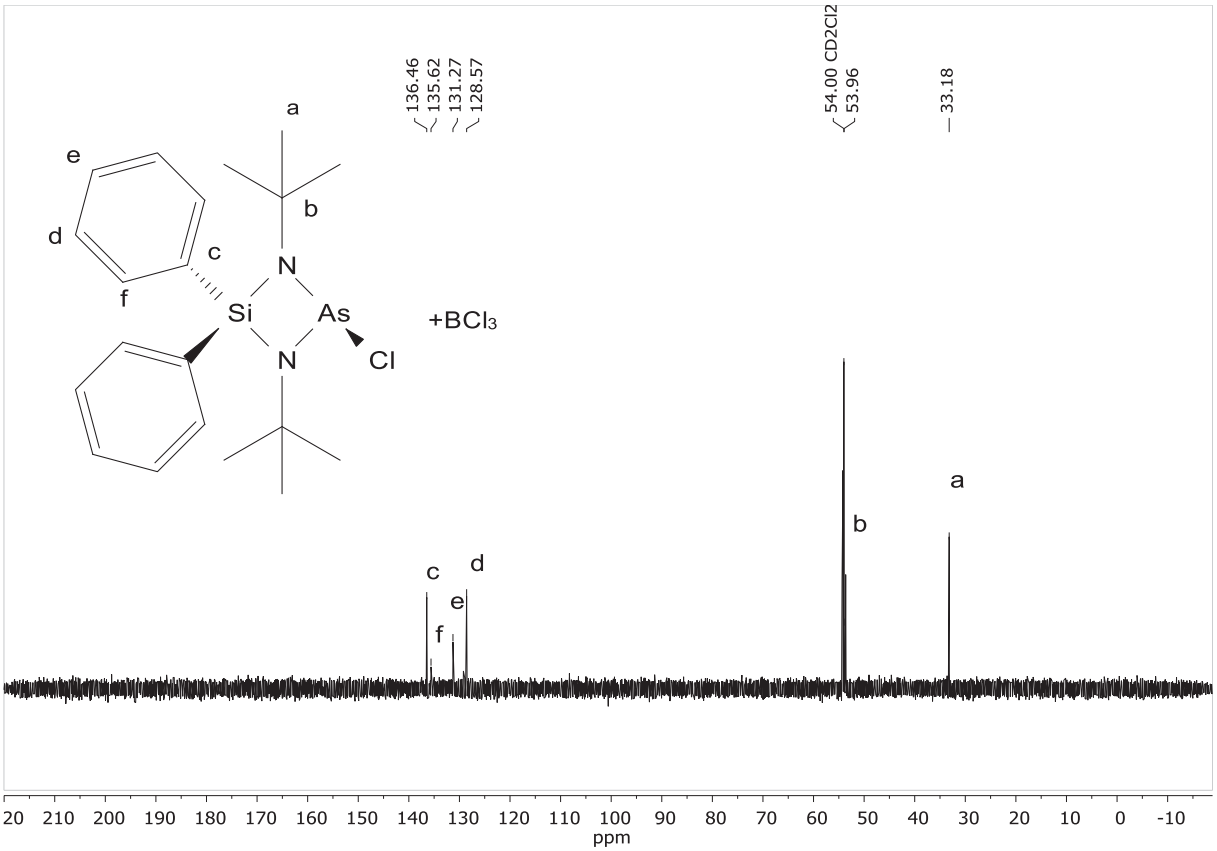


Abbildung 91: $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum von **17** in CD_2Cl_2 bei 25 °C.

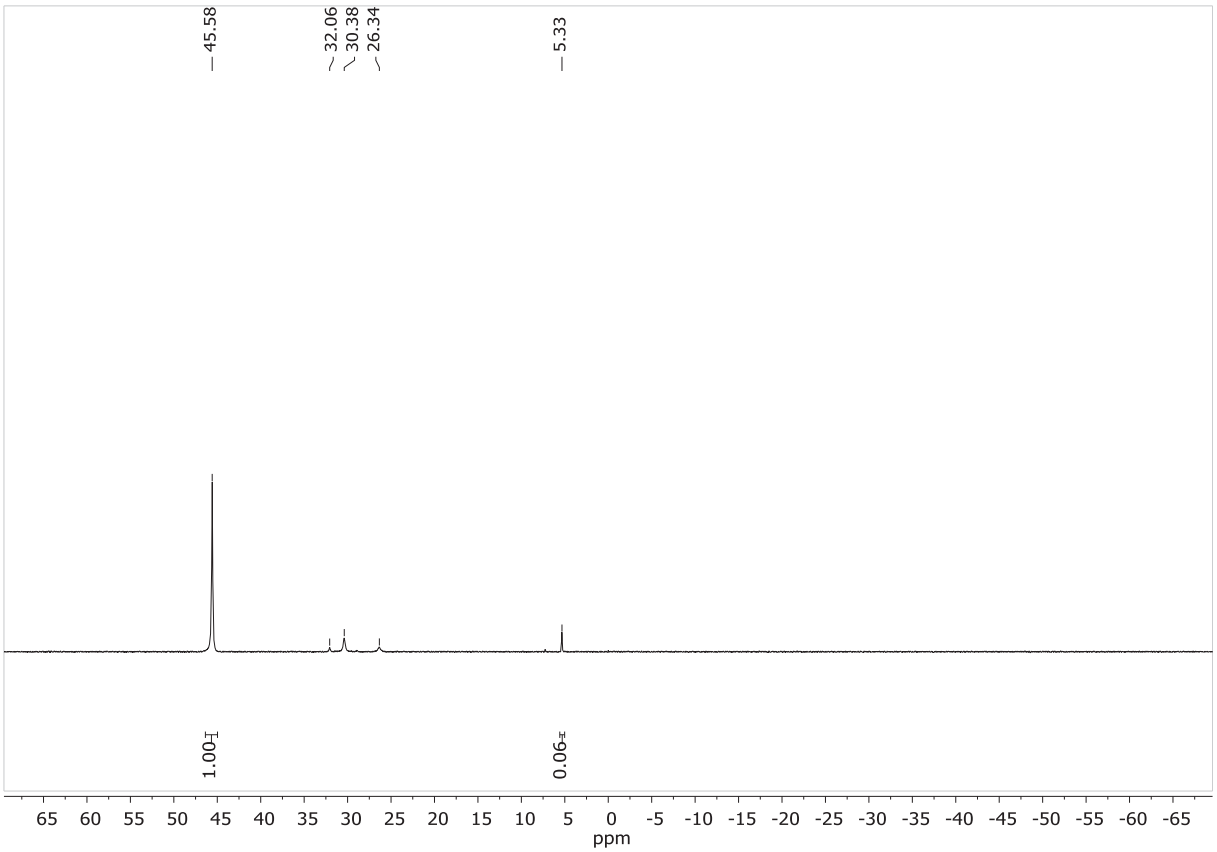


Abbildung 92: $^{11}B\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum von **17** in CD_2Cl_2 bei 25 °C.

Tabelle 50: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter.

Atom	*x*	*y*	*z*	U_{iso}*/U_{eq}	Occ. (<1)
As1	0.70704 (3)	0.68193 (2)	0.77468 (3)	0.03396 (9)	
Cl1	0.25682 (12)	0.82204 (5)	0.63818 (12)	0.0764 (3)	
Cl2	0.43467 (11)	0.73659 (3)	0.58187 (9)	0.0579 (2)	
Cl3	0.49391 (12)	0.84410 (4)	0.52484 (8)	0.0605 (2)	
Cl4	0.58667 (11)	0.80870 (3)	0.79932 (8)	0.0558 (2)	
Si1	0.72875 (9)	0.60629 (3)	0.62794 (7)	0.03405 (17)	
N1	0.6208 (3)	0.62177 (9)	0.7243 (2)	0.0338 (5)	
N2	0.8109 (3)	0.66618 (9)	0.6730 (2)	0.0341 (5)	
C1	0.5153 (3)	0.59484 (13)	0.7754 (3)	0.0428 (7)	
C2	0.6062 (5)	0.55798 (14)	0.8805 (4)	0.0593 (9)	
H2A	0.6585	0.5340	0.8449	0.089*	
H2B	0.5380	0.5400	0.9133	0.089*	
H2C	0.6797	0.5766	0.9498	0.089*	
C3	0.4003 (5)	0.56662 (18)	0.6645 (4)	0.0746 (13)	
H3A	0.3442	0.5905	0.5989	0.112*	
H3B	0.3307	0.5485	0.6955	0.112*	
H3C	0.4526	0.5428	0.6285	0.112*	
C4	0.4358 (4)	0.63315 (16)	0.8316 (4)	0.0601 (10)	
H4A	0.5102	0.6503	0.9035	0.090*	
H4B	0.3634	0.6159	0.8610	0.090*	
H4C	0.3832	0.6577	0.7663	0.090*	
C5	0.9098 (4)	0.70068 (13)	0.6322 (3)	0.0456 (7)	
C6A	0.8193 (19)	0.7160 (5)	0.4933 (9)	0.059 (3)	0.561 (17)
H6AA	0.7971	0.6863	0.4390	0.088*	0.561 (17)
H6AB	0.8783	0.7396	0.4635	0.088*	0.561 (17)
H6AC	0.7252	0.7320	0.4895	0.088*	0.561 (17)
C6B	0.827 (3)	0.7320 (6)	0.5165 (15)	0.070 (5)	0.439 (17)
H6BA	0.7617	0.7103	0.4490	0.105*	0.439 (17)
H6BB	0.8989	0.7489	0.4863	0.105*	0.439 (17)
H6BC	0.7652	0.7570	0.5391	0.105*	0.439 (17)
C7A	1.0568 (10)	0.6772 (5)	0.6487 (16)	0.078 (3)	0.561 (17)
H7AA	1.1104	0.6702	0.7390	0.118*	0.561 (17)
H7AB	1.1165	0.7001	0.6177	0.118*	0.561 (17)
H7AC	1.0404	0.6459	0.6002	0.118*	0.561 (17)
C7B	1.0159 (14)	0.6622 (5)	0.5904 (14)	0.063 (3)	0.439 (17)
H7BA	1.0695	0.6405	0.6623	0.094*	0.439 (17)
H7BB	1.0886	0.6813	0.5650	0.094*	0.439 (17)
H7BC	0.9538	0.6418	0.5188	0.094*	0.439 (17)
C8A	0.9274 (14)	0.7500 (3)	0.7141 (10)	0.062 (3)	0.561 (17)
H8AA	0.8283	0.7647	0.6986	0.094*	0.561 (17)
H8AB	0.9901	0.7741	0.6897	0.094*	0.561 (17)
H8AC	0.9748	0.7419	0.8045	0.094*	0.561 (17)
C8B	1.015 (2)	0.7285 (7)	0.7459 (10)	0.078 (5)	0.439 (17)
H8BA	0.9562	0.7483	0.7851	0.117*	0.439 (17)
H8BB	1.0790	0.7508	0.7184	0.117*	0.439 (17)
H8BC	1.0774	0.7045	0.8080	0.117*	0.439 (17)
C9	0.6209 (3)	0.59906 (11)	0.4542 (3)	0.0361 (6)	
C10	0.6827 (4)	0.57345 (13)	0.3746 (3)	0.0477 (8)	
H10	0.7790	0.5585	0.4107	0.057*	
C11	0.6054 (4)	0.56955 (14)	0.2439 (3)	0.0538 (9)	
H11	0.6492	0.5521	0.1923	0.065*	
C12	0.4650 (4)	0.59111 (14)	0.1893 (3)	0.0526 (8)	
H12	0.4120	0.5880	0.1005	0.063*	
C13	0.4020 (4)	0.61724 (14)	0.2648 (3)	0.0545 (9)	
H13	0.3064	0.6324	0.2272	0.065*	
C14	0.4787 (4)	0.62127 (13)	0.3955 (3)	0.0445 (7)	

H14	0.4344	0.6393	0.4460	0.053*	
C15	0.8577 (3)	0.55226 (12)	0.6929 (3)	0.0409 (7)	
C16	0.9907 (4)	0.55735 (13)	0.7995 (3)	0.0495 (8)	
H16	1.0222	0.5896	0.8338	0.059*	
C17	1.0767 (4)	0.51562 (15)	0.8553 (4)	0.0629 (10)	
H17	1.1654	0.5198	0.9276	0.076*	
C18	1.0342 (5)	0.46818 (15)	0.8064 (4)	0.0663 (11)	
H18	1.0941	0.4400	0.8443	0.080*	
C19	0.9042 (5)	0.46206 (14)	0.7020 (5)	0.0701 (12)	
H19	0.8744	0.4296	0.6682	0.084*	
C20	0.8166 (4)	0.50357 (13)	0.6462 (4)	0.0588 (10)	
H20	0.7270	0.4988	0.5750	0.071*	
B1	0.4429 (4)	0.80317 (13)	0.6389 (3)	0.0379 (7)	

Tabelle 51: U_{ij}-Werte [Å^2].

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
As1	0.03574 (15)	0.03080 (14)	0.03299 (15)	-0.00062 (12)	0.00926 (11)	-0.00172 (12)
Cl1	0.0559 (5)	0.0838 (7)	0.0975 (8)	0.0230 (5)	0.0371 (5)	0.0156 (6)
Cl2	0.0662 (5)	0.0364 (4)	0.0552 (5)	0.0035 (4)	0.0020 (4)	-0.0045 (4)
Cl3	0.0773 (6)	0.0613 (5)	0.0401 (4)	-0.0202 (5)	0.0173 (4)	0.0077 (4)
Cl4	0.0683 (5)	0.0554 (5)	0.0342 (4)	-0.0055 (4)	0.0065 (4)	0.0004 (3)
Si1	0.0323 (4)	0.0320 (4)	0.0322 (4)	0.0039 (3)	0.0045 (3)	-0.0011 (3)
N1	0.0334 (12)	0.0312 (11)	0.0330 (12)	-0.0009 (10)	0.0072 (9)	0.0008 (9)
N2	0.0313 (11)	0.0368 (12)	0.0325 (12)	-0.0015 (9)	0.0091 (9)	0.0005 (10)
C1	0.0399 (16)	0.0501 (18)	0.0344 (15)	-0.0075 (14)	0.0082 (12)	0.0059 (13)
C2	0.071 (2)	0.051 (2)	0.053 (2)	-0.0011 (18)	0.0177 (18)	0.0166 (17)
C3	0.072 (3)	0.090 (3)	0.054 (2)	-0.047 (2)	0.012 (2)	-0.004 (2)
C4	0.050 (2)	0.075 (3)	0.063 (2)	0.0042 (19)	0.0303 (18)	0.013 (2)
C5	0.0428 (16)	0.0521 (18)	0.0419 (16)	-0.0102 (14)	0.0152 (13)	0.0055 (14)
C6A	0.063 (5)	0.059 (7)	0.052 (4)	-0.016 (5)	0.018 (3)	0.013 (4)
C6B	0.076 (8)	0.057 (8)	0.070 (7)	-0.005 (7)	0.019 (6)	0.023 (6)
C7A	0.041 (4)	0.080 (6)	0.117 (9)	0.001 (4)	0.031 (5)	0.026 (6)
C7B	0.041 (5)	0.080 (7)	0.071 (7)	-0.006 (4)	0.025 (5)	0.015 (5)
C8A	0.066 (6)	0.060 (4)	0.068 (5)	-0.029 (4)	0.031 (4)	-0.009 (3)
C8B	0.079 (8)	0.099 (9)	0.057 (5)	-0.058 (7)	0.026 (5)	-0.012 (5)
C9	0.0392 (15)	0.0303 (14)	0.0337 (14)	0.0000 (12)	0.0067 (11)	-0.0021 (11)
C10	0.0442 (17)	0.0517 (19)	0.0435 (17)	0.0063 (15)	0.0110 (14)	-0.0043 (14)
C11	0.066 (2)	0.056 (2)	0.0443 (19)	-0.0032 (17)	0.0259 (17)	-0.0113 (16)
C12	0.061 (2)	0.058 (2)	0.0316 (16)	-0.0085 (17)	0.0075 (15)	0.0004 (14)
C13	0.0478 (18)	0.062 (2)	0.0433 (18)	0.0088 (16)	0.0032 (15)	0.0078 (16)
C14	0.0442 (16)	0.0483 (18)	0.0360 (15)	0.0102 (14)	0.0082 (13)	0.0007 (13)
C15	0.0378 (15)	0.0385 (15)	0.0408 (16)	0.0097 (13)	0.0071 (12)	0.0011 (13)
C16	0.0478 (18)	0.0474 (18)	0.0438 (18)	0.0109 (15)	0.0044 (14)	0.0012 (14)
C17	0.048 (2)	0.063 (2)	0.060 (2)	0.0178 (18)	-0.0018 (17)	0.0120 (19)
C18	0.059 (2)	0.051 (2)	0.082 (3)	0.0219 (18)	0.016 (2)	0.021 (2)
C19	0.068 (3)	0.0348 (18)	0.094 (3)	0.0102 (17)	0.012 (2)	0.0019 (19)
C20	0.054 (2)	0.0397 (18)	0.065 (2)	0.0054 (15)	-0.0010 (17)	-0.0037 (16)
B1	0.0407 (17)	0.0342 (16)	0.0371 (17)	0.0010 (13)	0.0115 (14)	0.0024 (13)

8.4.2. Anhang für **18**

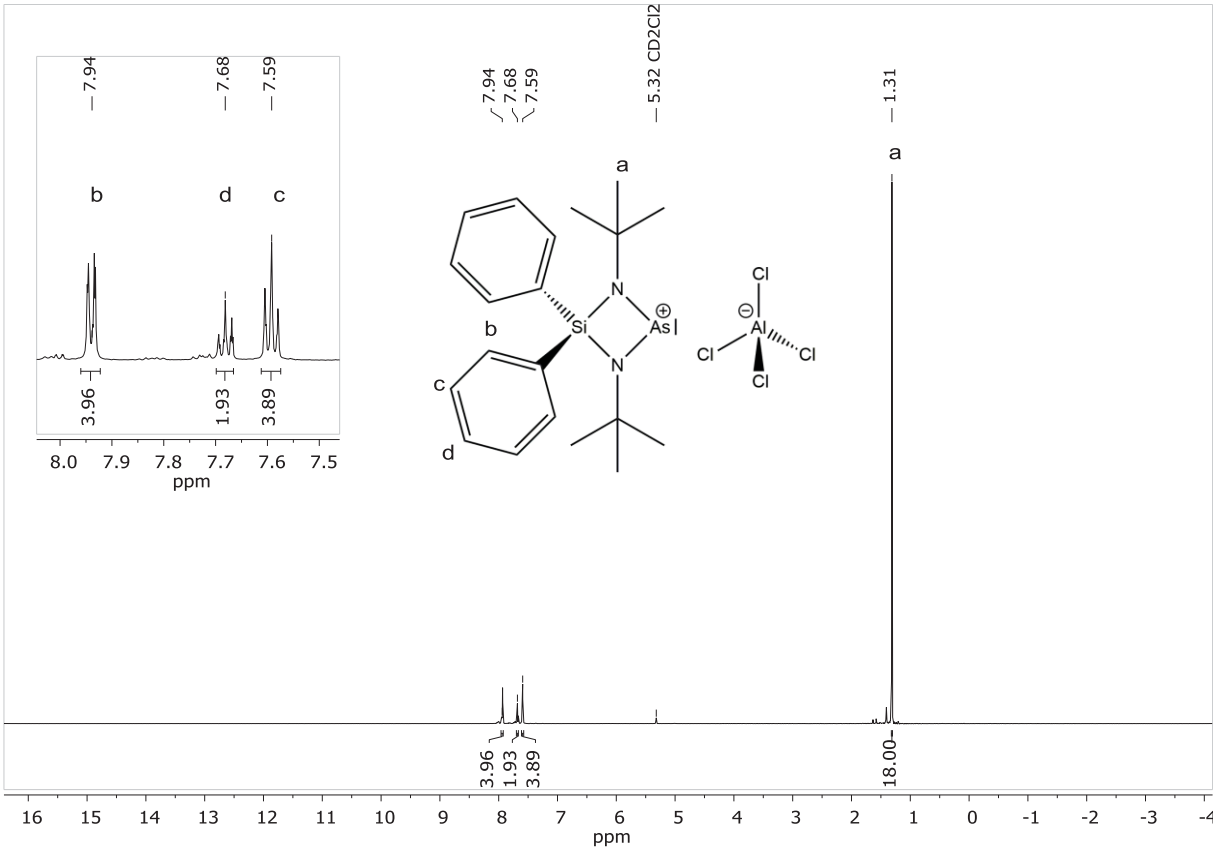


Abbildung 93: ^{1}H-NMR-Spektrum von **18** inCD_2Cl_2 bei 25 °C.

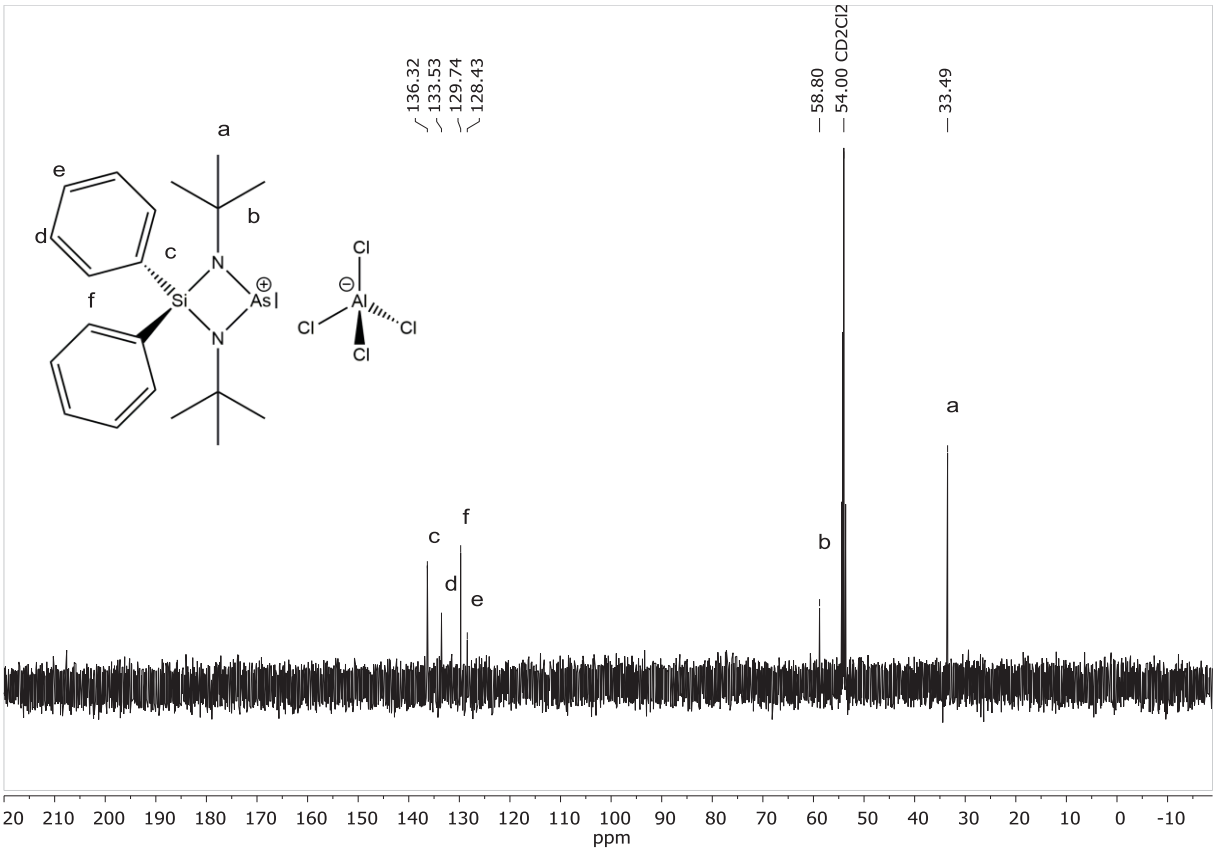


Abbildung 94: $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum von **18** in CD_2Cl_2 bei 25 °C.

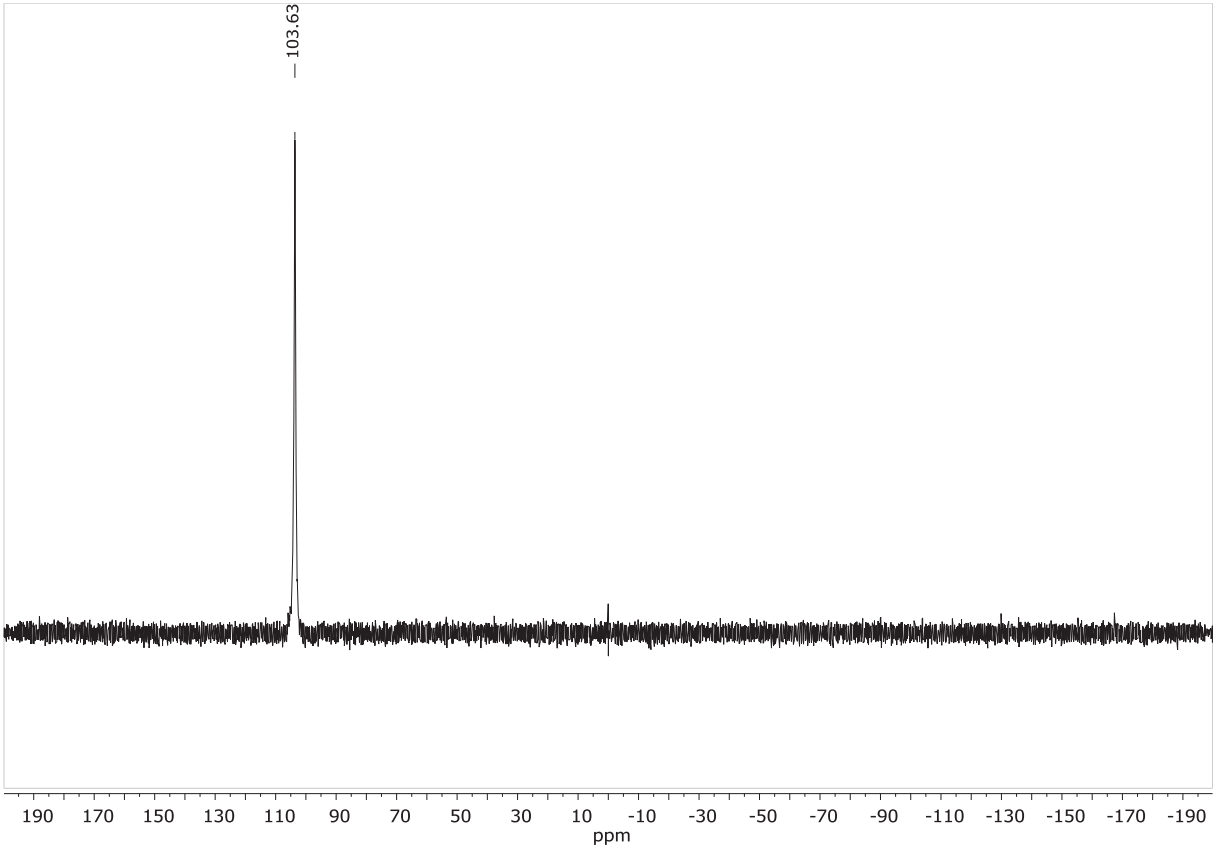


Abbildung 95: ^{27}Al-NMR-Spektrum von **18** in CD_2Cl_2 bei 25 °C.

Tabelle 52: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter.

Atom	***x***	***y***	***z***	U_{iso}*/U_{eq}	**Occ. (<1)**
As1	0.39386 (3)	0.46676 (2)	0.58083 (2)	0.03594 (9)	
As2	0.30754 (3)	0.77794 (2)	0.46330 (2)	0.04529 (10)	
Cl1	0.27663 (10)	0.54158 (4)	0.46547 (6)	0.0682 (3)	
Cl2	0.18573 (12)	0.67087 (5)	0.46760 (9)	0.0827 (4)	
Cl3	0.45351 (10)	0.63604 (5)	0.39018 (9)	0.0853 (4)	
Cl4	0.19198 (13)	0.60072 (7)	0.30779 (7)	0.0929 (5)	
Cl5	0.5243 (2)	0.76466 (9)	0.30644 (9)	0.1522 (11)	
Cl6	0.73029 (10)	0.86214 (5)	0.30272 (6)	0.0659 (3)	
Cl7	0.72824 (13)	0.77135 (7)	0.44366 (8)	0.0925 (4)	
Cl8	0.51150 (12)	0.86381 (6)	0.42988 (8)	0.0840 (4)	
Si1	0.24684 (7)	0.47970 (3)	0.68708 (4)	0.03441 (18)	
Si2	0.17124 (8)	0.83196 (4)	0.54925 (5)	0.03830 (19)	
Al1	0.27733 (9)	0.61298 (4)	0.40562 (6)	0.0450 (2)	
Al2	0.62671 (9)	0.81409 (4)	0.36982 (5)	0.0439 (2)	
N1	0.2571 (2)	0.44095 (10)	0.60875 (13)	0.0346 (5)	
N2	0.3834 (2)	0.50510 (11)	0.66018 (14)	0.0378 (6)	
N3	0.1779 (2)	0.81677 (11)	0.45773 (14)	0.0398 (6)	
N4	0.2976 (3)	0.79260 (12)	0.55566 (15)	0.0431 (6)	
C1	0.1763 (3)	0.40675 (13)	0.56745 (18)	0.0412 (7)	
C2	0.0715 (3)	0.43918 (17)	0.5428 (2)	0.0560 (9)	
H2A	0.0298	0.4522	0.5841	0.084*	
H2B	0.0203	0.4171	0.5144	0.084*	
H2C	0.0980	0.4687	0.5143	0.084*	
C3	0.1354 (4)	0.36246 (17)	0.6166 (2)	0.0647 (11)	
H3A	0.2012	0.3406	0.6299	0.097*	

H3B	0.0780	0.3411	0.5920	0.097*	
H3C	0.1010	0.3776	0.6592	0.097*	
C4	0.2398 (4)	0.38497 (19)	0.5030 (2)	0.0647 (11)	
H4A	0.2661	0.4139	0.4733	0.097*	
H4B	0.1875	0.3626	0.4758	0.097*	
H4C	0.3063	0.3645	0.5188	0.097*	
C5	0.4746 (3)	0.53811 (15)	0.6947 (2)	0.0471 (8)	
C6	0.5569 (5)	0.5027 (3)	0.7355 (4)	0.099 (2)	
H6A	0.5145	0.4844	0.7727	0.149*	
H6B	0.6180	0.5239	0.7569	0.149*	
H6C	0.5909	0.4772	0.7032	0.149*	
C7	0.4150 (4)	0.5757 (2)	0.7449 (3)	0.0845 (17)	
H7A	0.3607	0.5975	0.7184	0.127*	
H7B	0.4727	0.5980	0.7677	0.127*	
H7C	0.3733	0.5559	0.7809	0.127*	
C8	0.5401 (6)	0.5679 (3)	0.6375 (3)	0.110 (3)	
H8A	0.5795	0.5431	0.6065	0.165*	
H8B	0.5970	0.5910	0.6597	0.165*	
H8C	0.4859	0.5889	0.6097	0.165*	
C9	0.2520 (3)	0.44246 (16)	0.77156 (18)	0.0459 (8)	
C10	0.2118 (4)	0.4653 (2)	0.8348 (2)	0.0686 (12)	
H10	0.1783	0.4992	0.8339	0.082*	
C11	0.2215 (6)	0.4380 (4)	0.8988 (3)	0.103 (2)	
H11	0.1954	0.4537	0.9413	0.123*	
C12	0.2688 (6)	0.3885 (4)	0.9004 (4)	0.110 (3)	
H12	0.2745	0.3702	0.9439	0.133*	
C13	0.3074 (5)	0.3658 (3)	0.8399 (4)	0.095 (2)	
H13	0.3395	0.3317	0.8415	0.114*	
C14	0.3002 (4)	0.39219 (19)	0.7756 (3)	0.0648 (11)	
H14	0.3282	0.3760	0.7339	0.078*	
C15	0.1277 (3)	0.52856 (13)	0.68399 (17)	0.0394 (7)	
C16	0.1385 (3)	0.57632 (15)	0.64768 (18)	0.0459 (8)	
H16	0.2092	0.5845	0.6252	0.055*	
C17	0.0472 (4)	0.61196 (16)	0.6441 (2)	0.0542 (9)	
H17	0.0563	0.6441	0.6198	0.065*	
C18	-0.0574 (4)	0.59984 (18)	0.6766 (2)	0.0595 (10)	
H18	-0.1193	0.6241	0.6749	0.071*	
C19	-0.0715 (3)	0.55247 (18)	0.7116 (2)	0.0592 (10)	
H19	-0.1432	0.5441	0.7327	0.071*	
C20	0.0208 (3)	0.51696 (16)	0.7156 (2)	0.0497 (8)	
H20	0.0110	0.4848	0.7398	0.060*	
C21	0.1190 (3)	0.83570 (16)	0.39161 (18)	0.0526 (9)	
C22A	0.0678 (8)	0.7893 (3)	0.3521 (4)	0.089 (3)	0.751 (8)
H22A	0.1301	0.7668	0.3349	0.134*	0.751 (8)
H22B	0.0223	0.8019	0.3119	0.134*	0.751 (8)
H22C	0.0182	0.7693	0.3840	0.134*	0.751 (8)
C22B	0.1807 (17)	0.8064 (8)	0.3282 (7)	0.073 (5)	0.249 (8)
H22D	0.2555	0.8227	0.3190	0.109*	0.249 (8)
H22E	0.1325	0.8086	0.2858	0.109*	0.249 (8)
H22F	0.1922	0.7696	0.3407	0.109*	0.249 (8)
C23A	0.1983 (7)	0.8686 (4)	0.3491 (4)	0.091 (3)	0.751 (8)
H23A	0.2199	0.8996	0.3763	0.136*	0.751 (8)
H23B	0.1596	0.8793	0.3054	0.136*	0.751 (8)
H23C	0.2675	0.8485	0.3376	0.136*	0.751 (8)
C23B	0.152 (2)	0.8932 (6)	0.3820 (11)	0.073 (5)	0.249 (8)
H23D	0.1206	0.9139	0.4209	0.109*	0.249 (8)
H23E	0.1215	0.9061	0.3371	0.109*	0.249 (8)
H23F	0.2365	0.8965	0.3819	0.109*	0.249 (8)
C24A	0.0123 (5)	0.8694 (3)	0.4162 (3)	0.0691 (18)	0.751 (8)

H24A	-0.0369	0.8483	0.4471	0.104*	0.751 (8)
H24B	-0.0320	0.8806	0.3748	0.104*	0.751 (8)
H24C	0.0395	0.9002	0.4421	0.104*	0.751 (8)
C24B	-0.0044 (12)	0.8201 (12)	0.3932 (11)	0.089 (6)	0.249 (8)
H24D	-0.0108	0.7824	0.3855	0.133*	0.249 (8)
H24E	-0.0465	0.8387	0.3560	0.133*	0.249 (8)
H24F	-0.0373	0.8291	0.4393	0.133*	0.249 (8)
C25	0.3665 (3)	0.77076 (17)	0.6160 (2)	0.0539 (9)	
C26	0.4818 (4)	0.7509 (2)	0.5879 (3)	0.0725 (13)	
H26A	0.4681	0.7231	0.5533	0.109*	
H26B	0.5279	0.7372	0.6271	0.109*	
H26C	0.5232	0.7797	0.5653	0.109*	
C27	0.2985 (5)	0.7256 (2)	0.6495 (3)	0.0838 (16)	
H27A	0.2248	0.7387	0.6672	0.126*	
H27B	0.3430	0.7107	0.6886	0.126*	
H27C	0.2844	0.6985	0.6139	0.126*	
C28	0.3860 (5)	0.8153 (2)	0.6688 (2)	0.0774 (14)	
H28A	0.4272	0.8439	0.6455	0.116*	
H28B	0.4318	0.8025	0.7087	0.116*	
H28C	0.3115	0.8280	0.6859	0.116*	
C29	0.1958 (3)	0.90268 (14)	0.56946 (19)	0.0479 (8)	
C30	0.1064 (4)	0.93481 (17)	0.5934 (2)	0.0654 (11)	
H30	0.0330	0.9200	0.6024	0.078*	
C31	0.1236 (6)	0.98824 (19)	0.6041 (3)	0.0841 (16)	
H31	0.0617	1.0095	0.6197	0.101*	
C32	0.2295 (6)	1.0100 (2)	0.5921 (3)	0.0859 (17)	
H32	0.2406	1.0463	0.5997	0.103*	
C33	0.3202 (6)	0.9798 (2)	0.5692 (3)	0.0833 (16)	
H33	0.3934	0.9952	0.5613	0.100*	
C34	0.3040 (4)	0.92608 (18)	0.5577 (2)	0.0640 (11)	
H34	0.3665	0.9053	0.5419	0.077*	
C35	0.0465 (3)	0.80376 (13)	0.59871 (17)	0.0409 (7)	
C36	0.0319 (4)	0.81629 (17)	0.6708 (2)	0.0551 (9)	
H36	0.0797	0.8419	0.6922	0.066*	
C37	-0.0533 (4)	0.79085 (19)	0.7110 (2)	0.0639 (11)	
H37	-0.0614	0.7989	0.7597	0.077*	
C38	-0.1243 (4)	0.75470 (18)	0.6805 (2)	0.0652 (12)	
H38	-0.1815	0.7377	0.7079	0.078*	
C39	-0.1126 (4)	0.74290 (17)	0.6096 (2)	0.0607 (10)	
H39	-0.1633	0.7184	0.5884	0.073*	
C40	-0.0275 (3)	0.76645 (14)	0.56878 (19)	0.0476 (8)	
H40	-0.0196	0.7572	0.5205	0.057*	

Tabelle 53: U_{ij}-Werte [Å^2].

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
As1	0.03440 (16)	0.03804 (17)	0.03539 (16)	-0.00001 (12)	0.00390 (11)	-0.00545 (12)
As2	0.0461 (2)	0.0439 (2)	0.04589 (19)	0.00352 (15)	0.00663 (14)	0.00401 (15)
Cl1	0.0727 (7)	0.0565 (6)	0.0754 (7)	0.0076 (5)	0.0064 (5)	0.0309 (5)
Cl2	0.0737 (7)	0.0477 (6)	0.1268 (11)	-0.0014 (5)	0.0280 (7)	-0.0194 (6)
Cl3	0.0500 (6)	0.0699 (7)	0.1360 (12)	-0.0044 (5)	0.0128 (6)	0.0275 (8)
Cl4	0.0867 (9)	0.1361 (13)	0.0560 (6)	0.0074 (9)	-0.0151 (6)	0.0213 (7)
Cl5	0.228 (2)	0.1515 (18)	0.0774 (10)	-0.1260 (18)	-0.0368 (12)	-0.0103 (10)
Cl6	0.0593 (6)	0.0628 (6)	0.0756 (7)	-0.0034 (5)	0.0187 (5)	0.0148 (5)
Cl7	0.0885 (9)	0.1015 (11)	0.0874 (9)	0.0328 (8)	-0.0036 (7)	0.0368 (8)
Cl8	0.0742 (8)	0.0907 (9)	0.0872 (8)	0.0248 (7)	0.0316 (6)	0.0164 (7)
Si1	0.0329 (4)	0.0376 (4)	0.0328 (4)	0.0014 (3)	0.0024 (3)	-0.0026 (3)
Si2	0.0414 (5)	0.0374 (5)	0.0360 (4)	0.0010 (4)	-0.0044 (3)	0.0005 (3)

Al1	0.0434 (5)	0.0385 (5)	0.0531 (6)	0.0059 (4)	0.0035 (4)	0.0109 (4)
Al2	0.0481 (6)	0.0446 (6)	0.0390 (5)	-0.0082 (4)	-0.0050 (4)	0.0012 (4)
N1	0.0342 (13)	0.0346 (13)	0.0350 (12)	-0.0009 (10)	0.0005 (10)	-0.0021 (10)
N2	0.0339 (13)	0.0424 (15)	0.0371 (13)	-0.0020 (11)	0.0025 (10)	-0.0105 (11)
N3	0.0450 (15)	0.0404 (14)	0.0340 (13)	0.0016 (11)	-0.0040 (11)	0.0044 (11)
N4	0.0444 (15)	0.0430 (15)	0.0418 (14)	0.0039 (12)	-0.0065 (12)	0.0060 (12)
C1	0.0435 (17)	0.0359 (16)	0.0440 (17)	-0.0061 (13)	-0.0027 (13)	-0.0030 (13)
C2	0.046 (2)	0.060 (2)	0.062 (2)	-0.0062 (17)	-0.0143 (17)	-0.0027 (19)
C3	0.076 (3)	0.051 (2)	0.068 (3)	-0.020 (2)	-0.005 (2)	0.009 (2)
C4	0.064 (3)	0.073 (3)	0.058 (2)	-0.008 (2)	0.0038 (19)	-0.032 (2)
C5	0.0342 (16)	0.055 (2)	0.0520 (19)	-0.0094 (14)	-0.0012 (14)	-0.0168 (16)
C6	0.074 (3)	0.097 (4)	0.127 (5)	0.005 (3)	-0.056 (4)	-0.019 (4)
C7	0.057 (3)	0.100 (4)	0.097 (4)	-0.011 (3)	0.006 (2)	-0.063 (3)
C8	0.110 (5)	0.137 (6)	0.084 (4)	-0.083 (4)	0.027 (3)	-0.030 (4)
C9	0.0402 (17)	0.062 (2)	0.0357 (16)	-0.0031 (15)	-0.0029 (13)	0.0068 (15)
C10	0.066 (3)	0.102 (4)	0.0380 (19)	-0.001 (2)	0.0017 (18)	0.003 (2)
C11	0.091 (4)	0.181 (8)	0.035 (2)	-0.021 (4)	-0.001 (2)	0.017 (3)
C12	0.090 (4)	0.165 (7)	0.076 (4)	-0.025 (4)	-0.029 (3)	0.065 (5)
C13	0.080 (4)	0.100 (4)	0.105 (5)	-0.008 (3)	-0.040 (3)	0.055 (4)
C14	0.058 (2)	0.068 (3)	0.068 (3)	-0.002 (2)	-0.018 (2)	0.021 (2)
C15	0.0383 (16)	0.0432 (17)	0.0367 (15)	0.0013 (13)	0.0037 (12)	-0.0055 (13)
C16	0.0452 (18)	0.050 (2)	0.0430 (17)	0.0044 (15)	0.0080 (14)	0.0007 (15)
C17	0.063 (2)	0.051 (2)	0.049 (2)	0.0150 (18)	0.0041 (17)	0.0024 (17)
C18	0.053 (2)	0.069 (3)	0.057 (2)	0.026 (2)	0.0052 (17)	-0.0020 (19)
C19	0.043 (2)	0.068 (3)	0.067 (2)	0.0116 (18)	0.0164 (18)	0.001 (2)
C20	0.0459 (19)	0.050 (2)	0.053 (2)	0.0051 (16)	0.0088 (15)	0.0023 (16)
C21	0.062 (2)	0.059 (2)	0.0365 (16)	-0.0017 (17)	-0.0131 (15)	0.0086 (15)
C22A	0.124 (6)	0.082 (4)	0.062 (4)	-0.003 (4)	-0.040 (4)	-0.008 (3)
C22B	0.097 (11)	0.084 (10)	0.037 (6)	0.014 (8)	-0.018 (6)	0.003 (6)
C23A	0.081 (4)	0.120 (6)	0.071 (4)	-0.018 (4)	-0.009 (3)	0.052 (5)
C23B	0.108 (13)	0.065 (6)	0.045 (8)	0.007 (6)	-0.014 (8)	0.018 (5)
C24A	0.068 (3)	0.082 (4)	0.057 (3)	0.016 (3)	-0.017 (3)	0.012 (3)
C24B	0.074 (6)	0.131 (16)	0.062 (10)	-0.007 (6)	-0.023 (6)	0.020 (10)
C25	0.049 (2)	0.059 (2)	0.054 (2)	0.0044 (17)	-0.0119 (16)	0.0194 (18)
C26	0.057 (3)	0.084 (3)	0.077 (3)	0.021 (2)	-0.012 (2)	0.011 (3)
C27	0.078 (3)	0.088 (4)	0.085 (3)	-0.009 (3)	-0.021 (3)	0.046 (3)
C28	0.087 (3)	0.088 (4)	0.057 (3)	0.015 (3)	-0.033 (2)	-0.002 (2)
C29	0.059 (2)	0.0411 (18)	0.0437 (18)	-0.0009 (15)	-0.0042 (15)	-0.0020 (14)
C30	0.079 (3)	0.047 (2)	0.070 (3)	0.006 (2)	0.007 (2)	-0.0042 (19)
C31	0.131 (5)	0.047 (2)	0.074 (3)	0.014 (3)	0.023 (3)	-0.009 (2)
C32	0.150 (6)	0.045 (2)	0.063 (3)	-0.016 (3)	0.009 (3)	-0.009 (2)
C33	0.106 (4)	0.065 (3)	0.079 (3)	-0.036 (3)	-0.004 (3)	0.001 (3)
C34	0.072 (3)	0.055 (2)	0.066 (3)	-0.010 (2)	0.001 (2)	-0.005 (2)
C35	0.0447 (17)	0.0394 (17)	0.0388 (16)	0.0026 (13)	-0.0013 (13)	0.0007 (13)
C36	0.063 (2)	0.060 (2)	0.0425 (18)	0.0009 (19)	0.0010 (16)	-0.0095 (17)
C37	0.086 (3)	0.063 (3)	0.042 (2)	0.010 (2)	0.0180 (19)	-0.0020 (18)
C38	0.078 (3)	0.051 (2)	0.067 (3)	0.003 (2)	0.028 (2)	0.011 (2)
C39	0.069 (3)	0.046 (2)	0.067 (3)	-0.0103 (19)	0.007 (2)	0.0016 (19)
C40	0.058 (2)	0.0427 (19)	0.0422 (18)	-0.0036 (16)	0.0022 (15)	-0.0027 (14)

8.4.3. Anhang für **19**

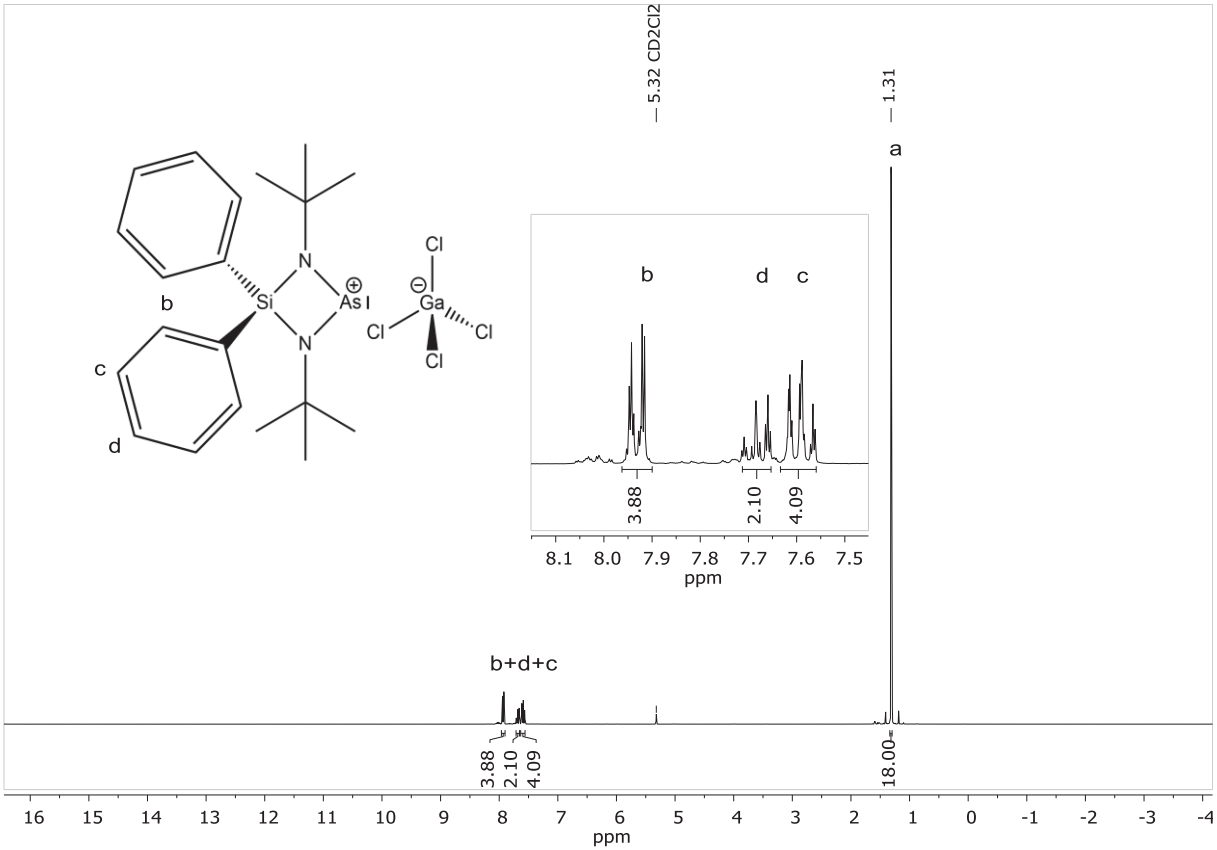


Abbildung 96: ^{1}H-NMR-Spektrum von **19** in CD_2Cl_2 bei 25 °C.

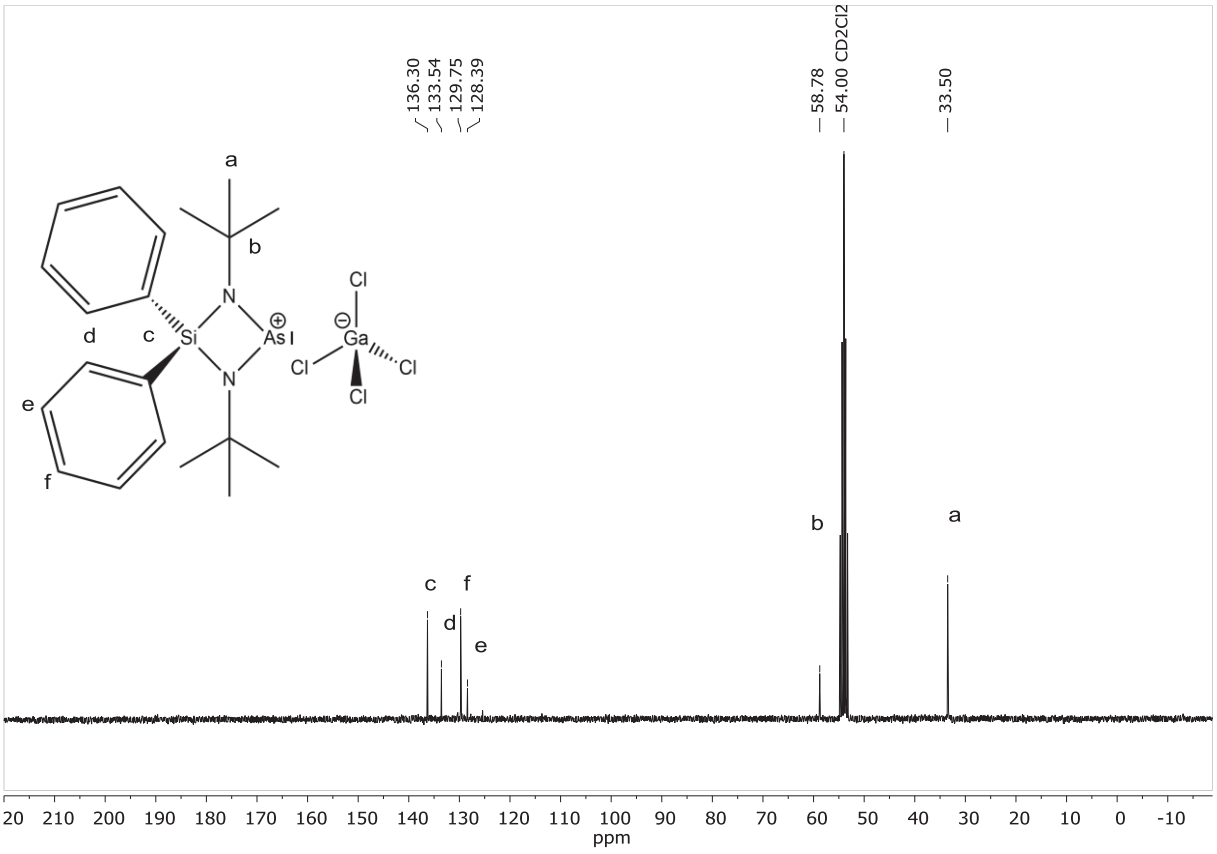


Abbildung 97: ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum von **19** in CD_2Cl_2 bei 25 °C.

Tabelle 54: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter.

Atom	*x*	*y*	*z*	U_{iso}*/U_{eq}	Occ. (<1)
As1	0.60643 (7)	0.46678 (3)	0.41939 (4)	0.04006 (19)	
As2	0.69271 (8)	0.77816 (3)	0.53739 (4)	0.0498 (2)	
Ga1	0.72271 (8)	0.61279 (4)	0.59534 (5)	0.0495 (2)	
Ga2	0.37352 (8)	0.81384 (4)	0.63011 (4)	0.0478 (2)	
Cl1	0.7245 (2)	0.54075 (10)	0.53331 (14)	0.0743 (7)	
Cl2	0.8158 (3)	0.67215 (10)	0.53329 (18)	0.0902 (9)	
Cl3	0.5432 (2)	0.63555 (11)	0.61057 (19)	0.0914 (9)	
Cl4	0.8087 (3)	0.59944 (15)	0.69509 (15)	0.1025 (10)	
Cl5	0.4744 (5)	0.76277 (18)	0.69487 (18)	0.169 (2)	
Cl6	0.2686 (2)	0.86283 (10)	0.69836 (13)	0.0703 (7)	
Cl7	0.2709 (3)	0.77154 (13)	0.55360 (16)	0.1000 (10)	
Cl8	0.4929 (3)	0.86400 (12)	0.57015 (16)	0.0919 (9)	
Si1	0.75297 (17)	0.47981 (8)	0.31296 (10)	0.0374 (4)	
Si2	0.82909 (19)	0.83184 (8)	0.45115 (11)	0.0414 (5)	
N1	0.7439 (5)	0.4409 (2)	0.3914 (3)	0.0396 (14)	
N2	0.6168 (5)	0.5052 (2)	0.3400 (3)	0.0421 (14)	
N3	0.8220 (6)	0.8171 (2)	0.5425 (3)	0.0446 (14)	
N4	0.7037 (6)	0.7925 (2)	0.4450 (3)	0.0470 (16)	
C1	0.8244 (7)	0.4069 (3)	0.4324 (4)	0.0432 (17)	
C2	0.9289 (7)	0.4385 (4)	0.4556 (5)	0.060 (2)	
H2A	0.9693	0.4517	0.4140	0.090*	
H2B	0.9807	0.4163	0.4830	0.090*	
H2C	0.9036	0.4678	0.4848	0.090*	
C3	0.8633 (9)	0.3623 (4)	0.3833 (5)	0.068 (3)	
H3A	0.7956	0.3448	0.3636	0.102*	
H3B	0.9089	0.3372	0.4102	0.102*	
H3C	0.9099	0.3766	0.3448	0.102*	
C4	0.7614 (8)	0.3857 (4)	0.4968 (5)	0.069 (3)	
H4A	0.7368	0.4146	0.5268	0.104*	
H4B	0.8129	0.3629	0.5235	0.104*	
H4C	0.6939	0.3658	0.4816	0.104*	
C5	0.5255 (6)	0.5383 (3)	0.3062 (4)	0.0474 (19)	
C6	0.4442 (11)	0.5031 (5)	0.2646 (8)	0.119 (5)	
H6A	0.4880	0.4836	0.2292	0.178*	
H6B	0.3859	0.5244	0.2411	0.178*	
H6C	0.4067	0.4786	0.2969	0.178*	
C7	0.5838 (9)	0.5757 (5)	0.2560 (6)	0.095 (4)	
H7A	0.6367	0.5981	0.2824	0.143*	
H7B	0.5257	0.5972	0.2327	0.143*	
H7C	0.6267	0.5560	0.2204	0.143*	
C8	0.4614 (12)	0.5679 (6)	0.3623 (6)	0.118 (5)	
H8A	0.4181	0.5434	0.3917	0.177*	
H8B	0.4082	0.5924	0.3400	0.177*	
H8C	0.5162	0.5870	0.3917	0.177*	
C9	0.7474 (7)	0.4427 (3)	0.2277 (4)	0.0480 (19)	
C10	0.7870 (8)	0.4657 (5)	0.1654 (5)	0.071 (3)	
H10	0.8211	0.4993	0.1668	0.085*	
C11	0.7766 (12)	0.4393 (7)	0.1002 (6)	0.106 (5)	
H11	0.8010	0.4554	0.0577	0.128*	
C12	0.7311 (12)	0.3902 (7)	0.0992 (7)	0.106 (5)	
H12	0.7268	0.3719	0.0558	0.127*	
C13	0.6917 (10)	0.3671 (5)	0.1593 (7)	0.092 (4)	
H13	0.6585	0.3333	0.1571	0.111*	
C14	0.6999 (8)	0.3928 (4)	0.2242 (5)	0.071 (3)	
H14	0.6732	0.3763	0.2659	0.085*	
C15	0.8717 (6)	0.5283 (3)	0.3152 (4)	0.0389 (16)	

C16	0.8631 (7)	0.5758 (3)	0.3522 (4)	0.050 (2)	
H16	0.7930	0.5839	0.3753	0.060*	
C17	0.9536 (8)	0.6112 (3)	0.3561 (4)	0.054 (2)	
H17	0.9443	0.6432	0.3804	0.064*	
C18	1.0568 (8)	0.5993 (4)	0.3242 (5)	0.061 (2)	
H18	1.1188	0.6232	0.3264	0.073*	
C19	1.0702 (8)	0.5525 (4)	0.2888 (5)	0.062 (2)	
H19	1.1417	0.5443	0.2673	0.074*	
C20	0.9784 (7)	0.5172 (3)	0.2846 (4)	0.053 (2)	
H20	0.9889	0.4851	0.2606	0.063*	
C21	0.8829 (7)	0.8360 (3)	0.6081 (4)	0.0567 (19)	
C22A	0.9873 (11)	0.8689 (5)	0.5836 (7)	0.075 (4)	0.744 (12)
H22A	1.0339	0.8485	0.5506	0.112*	0.744 (12)
H22B	1.0340	0.8784	0.6246	0.112*	0.744 (12)
H22C	0.9600	0.9005	0.5603	0.112*	0.744 (12)
C22B	1.005 (2)	0.8142 (19)	0.609 (2)	0.080 (8)	0.256 (12)
H22D	1.0038	0.7783	0.5920	0.119*	0.256 (12)
H22E	1.0341	0.8150	0.6576	0.119*	0.256 (12)
H22F	1.0539	0.8354	0.5788	0.119*	0.256 (12)
C23A	0.9323 (15)	0.7895 (5)	0.6483 (8)	0.089 (5)	0.744 (12)
H23A	0.8695	0.7670	0.6641	0.134*	0.744 (12)
H23B	0.9754	0.8020	0.6893	0.134*	0.744 (12)
H23C	0.9837	0.7698	0.6173	0.134*	0.744 (12)
C23B	0.820 (3)	0.8074 (14)	0.6696 (13)	0.061 (7)	0.256 (12)
H23D	0.7411	0.8202	0.6732	0.092*	0.256 (12)
H23E	0.8606	0.8142	0.7139	0.092*	0.256 (12)
H23F	0.8194	0.7699	0.6603	0.092*	0.256 (12)
C24A	0.8030 (13)	0.8706 (7)	0.6506 (8)	0.087 (5)	0.744 (12)
H24A	0.7704	0.8974	0.6199	0.130*	0.744 (12)
H24B	0.8462	0.8872	0.6888	0.130*	0.744 (12)
H24C	0.7409	0.8495	0.6706	0.130*	0.744 (12)
C24B	0.851 (4)	0.8936 (8)	0.618 (2)	0.066 (7)	0.256 (12)
H24D	0.8979	0.9150	0.5864	0.099*	0.256 (12)
H24E	0.8659	0.9038	0.6671	0.099*	0.256 (12)
H24F	0.7697	0.8986	0.6073	0.099*	0.256 (12)
C25	0.6324 (8)	0.7705 (4)	0.3851 (4)	0.059 (2)	
C26	0.5181 (9)	0.7505 (5)	0.4128 (6)	0.085 (3)	
H26A	0.5315	0.7208	0.4442	0.128*	
H26B	0.4700	0.7395	0.3732	0.128*	
H26C	0.4792	0.7783	0.4389	0.128*	
C27	0.6998 (10)	0.7258 (4)	0.3506 (6)	0.090 (4)	
H27A	0.7725	0.7392	0.3319	0.135*	
H27B	0.6544	0.7110	0.3120	0.135*	
H27C	0.7154	0.6988	0.3858	0.135*	
C28	0.6145 (11)	0.8149 (4)	0.3319 (5)	0.088 (3)	
H28A	0.5725	0.8434	0.3546	0.132*	
H28B	0.5703	0.8021	0.2915	0.132*	
H28C	0.6894	0.8276	0.3156	0.132*	
C29	0.8042 (8)	0.9021 (3)	0.4308 (4)	0.050 (2)	
C30	0.8943 (10)	0.9347 (4)	0.4081 (5)	0.073 (3)	
H30	0.9687	0.9205	0.4009	0.087*	
C31	0.8752 (13)	0.9881 (4)	0.3958 (6)	0.086 (4)	
H31	0.9363	1.0090	0.3787	0.103*	
C32	0.7719 (14)	1.0101 (5)	0.4080 (6)	0.092 (4)	
H32	0.7622	1.0465	0.4017	0.111*	
C33	0.6799 (12)	0.9797 (5)	0.4296 (6)	0.086 (4)	
H33	0.6061	0.9947	0.4363	0.104*	
C34	0.6983 (9)	0.9258 (4)	0.4414 (5)	0.067 (3)	
H34	0.6358	0.9052	0.4572	0.081*	

C35	0.9541 (7)	0.8035 (3)	0.4019 (4)	0.0445 (18)	
C36	1.0278 (8)	0.7663 (3)	0.4313 (4)	0.052 (2)	
H36	1.0202	0.7575	0.4797	0.062*	
C37	1.1117 (8)	0.7420 (4)	0.3907 (5)	0.063 (2)	
H37	1.1609	0.7169	0.4115	0.075*	
C38	1.1236 (9)	0.7545 (4)	0.3203 (5)	0.067 (3)	
H38	1.1806	0.7375	0.2928	0.081*	
C39	1.0535 (10)	0.7912 (4)	0.2895 (4)	0.069 (3)	
H39	1.0631	0.7999	0.2412	0.083*	
C40	0.9686 (8)	0.8155 (4)	0.3294 (4)	0.059 (2)	
H40	0.9197	0.8404	0.3078	0.071*	

Tabelle 55: U_{ij}-Werte [Å^2].

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
As1	0.0390 (4)	0.0416 (4)	0.0396 (4)	0.0001 (3)	0.0049 (3)	0.0067 (3)
As2	0.0494 (5)	0.0478 (5)	0.0522 (5)	-0.0049 (4)	0.0082 (4)	-0.0058 (4)
Ga1	0.0488 (5)	0.0425 (5)	0.0572 (5)	-0.0068 (4)	0.0046 (4)	-0.0123 (4)
Ga2	0.0525 (5)	0.0484 (5)	0.0425 (5)	0.0087 (4)	-0.0047 (4)	-0.0020 (4)
Cl1	0.0784 (17)	0.0634 (15)	0.0809 (16)	-0.0087 (12)	0.0089 (13)	-0.0343 (13)
Cl2	0.0823 (19)	0.0514 (14)	0.137 (3)	0.0003 (13)	0.0303 (18)	0.0215 (15)
Cl3	0.0492 (14)	0.0762 (18)	0.149 (3)	0.0017 (12)	0.0140 (16)	-0.0283 (18)
Cl4	0.097 (2)	0.148 (3)	0.0632 (16)	-0.006 (2)	-0.0170 (15)	-0.0234 (18)
Cl5	0.262 (6)	0.165 (4)	0.081 (2)	0.142 (4)	-0.039 (3)	0.011 (2)
Cl6	0.0604 (14)	0.0695 (16)	0.0809 (16)	0.0032 (12)	0.0195 (12)	-0.0179 (13)
Cl7	0.093 (2)	0.115 (2)	0.091 (2)	-0.0374 (18)	-0.0008 (16)	-0.0416 (18)
Cl8	0.0797 (19)	0.101 (2)	0.095 (2)	-0.0283 (16)	0.0343 (16)	-0.0217 (17)
Si1	0.0369 (11)	0.0394 (11)	0.0357 (10)	-0.0011 (9)	0.0019 (8)	0.0029 (8)
Si2	0.0456 (12)	0.0401 (12)	0.0387 (10)	-0.0002 (9)	-0.0065 (9)	-0.0027 (9)
N1	0.045 (4)	0.038 (3)	0.036 (3)	-0.002 (3)	0.002 (3)	0.001 (3)
N2	0.040 (4)	0.046 (4)	0.041 (3)	-0.001 (3)	0.001 (3)	0.008 (3)
N3	0.053 (4)	0.038 (3)	0.043 (3)	-0.005 (3)	-0.004 (3)	0.000 (3)
N4	0.051 (4)	0.043 (4)	0.047 (4)	-0.002 (3)	-0.008 (3)	-0.010 (3)
C1	0.040 (4)	0.043 (4)	0.047 (4)	0.005 (3)	-0.002 (3)	0.006 (3)
C2	0.051 (5)	0.066 (6)	0.063 (5)	0.006 (4)	-0.014 (4)	0.004 (4)
C3	0.077 (7)	0.053 (6)	0.074 (6)	0.028 (5)	-0.015 (5)	-0.007 (5)
C4	0.068 (6)	0.070 (6)	0.069 (6)	0.007 (5)	0.007 (5)	0.032 (5)
C5	0.035 (4)	0.050 (5)	0.057 (5)	0.004 (4)	0.000 (3)	0.018 (4)
C6	0.083 (9)	0.122 (11)	0.150 (12)	-0.004 (8)	-0.062 (9)	0.028 (10)
C7	0.066 (7)	0.110 (9)	0.110 (9)	0.014 (6)	0.001 (6)	0.072 (8)
C8	0.113 (11)	0.149 (12)	0.092 (9)	0.083 (10)	0.023 (8)	0.028 (8)
C9	0.050 (5)	0.059 (5)	0.035 (4)	0.006 (4)	-0.003 (3)	-0.007 (4)
C10	0.067 (6)	0.097 (8)	0.049 (5)	0.002 (6)	0.003 (4)	-0.005 (5)
C11	0.096 (10)	0.175 (15)	0.048 (6)	0.012 (10)	0.000 (6)	-0.015 (8)
C12	0.094 (10)	0.152 (14)	0.072 (8)	0.031 (9)	-0.025 (7)	-0.065 (9)
C13	0.072 (8)	0.102 (9)	0.103 (9)	0.003 (6)	-0.026 (7)	-0.053 (8)
C14	0.068 (6)	0.067 (6)	0.077 (6)	0.002 (5)	-0.023 (5)	-0.026 (5)
C15	0.036 (4)	0.042 (4)	0.039 (4)	0.002 (3)	0.001 (3)	0.007 (3)
C16	0.046 (5)	0.060 (5)	0.045 (4)	-0.003 (4)	0.004 (4)	-0.001 (4)
C17	0.062 (6)	0.050 (5)	0.049 (5)	-0.014 (4)	0.006 (4)	-0.002 (4)
C18	0.058 (6)	0.065 (6)	0.060 (5)	-0.023 (5)	0.007 (4)	0.005 (5)
C19	0.051 (5)	0.071 (6)	0.064 (6)	-0.009 (5)	0.014 (4)	0.002 (5)
C20	0.049 (5)	0.051 (5)	0.057 (5)	-0.012 (4)	0.009 (4)	0.001 (4)
C21	0.065 (5)	0.062 (5)	0.044 (4)	0.003 (4)	-0.012 (3)	-0.008 (3)
C22A	0.074 (7)	0.087 (8)	0.063 (7)	-0.013 (6)	-0.018 (5)	-0.007 (6)
C22B	0.072 (8)	0.101 (18)	0.066 (16)	0.010 (8)	-0.015 (7)	-0.017 (13)
C23A	0.113 (11)	0.079 (7)	0.075 (8)	0.004 (7)	-0.034 (8)	0.005 (6)
C23B	0.074 (13)	0.068 (13)	0.042 (8)	-0.003 (10)	-0.015 (8)	-0.006 (8)

C24A	0.084 (8)	0.101 (10)	0.075 (8)	0.004 (7)	-0.011 (6)	-0.040 (7)
C24B	0.080 (18)	0.061 (8)	0.057 (15)	-0.004 (7)	-0.003 (12)	-0.010 (7)
C25	0.060 (6)	0.065 (6)	0.053 (5)	0.000 (5)	-0.010 (4)	-0.021 (4)
C26	0.063 (7)	0.105 (9)	0.088 (7)	-0.025 (6)	-0.013 (6)	-0.014 (7)
C27	0.084 (8)	0.089 (8)	0.097 (8)	0.001 (6)	-0.015 (6)	-0.062 (7)
C28	0.107 (9)	0.089 (8)	0.068 (6)	-0.024 (7)	-0.036 (6)	0.005 (6)
C29	0.062 (5)	0.041 (4)	0.047 (4)	0.007 (4)	-0.008 (4)	0.001 (4)
C30	0.095 (8)	0.053 (6)	0.070 (6)	0.000 (5)	0.010 (6)	0.004 (5)
C31	0.139 (12)	0.041 (6)	0.077 (7)	-0.019 (6)	0.021 (7)	-0.001 (5)
C32	0.148 (13)	0.055 (7)	0.073 (7)	0.011 (8)	0.016 (8)	0.006 (6)
C33	0.107 (10)	0.075 (8)	0.077 (7)	0.042 (7)	-0.003 (7)	-0.001 (6)
C34	0.086 (7)	0.052 (6)	0.064 (6)	0.012 (5)	-0.002 (5)	0.003 (5)
C35	0.050 (5)	0.043 (4)	0.041 (4)	-0.005 (4)	-0.006 (3)	-0.008 (3)
C36	0.064 (6)	0.050 (5)	0.042 (4)	0.000 (4)	0.003 (4)	0.000 (4)
C37	0.070 (6)	0.050 (5)	0.068 (6)	0.012 (5)	0.012 (5)	0.005 (4)
C38	0.083 (7)	0.052 (6)	0.067 (6)	-0.008 (5)	0.026 (5)	-0.007 (5)
C39	0.102 (8)	0.068 (6)	0.038 (4)	-0.013 (6)	0.022 (5)	0.010 (4)
C40	0.070 (6)	0.065 (6)	0.042 (4)	0.001 (5)	0.002 (4)	0.010 (4)

8.5. Anhang zu Kapitel 3.5

8.5.1. Anhang für **20**

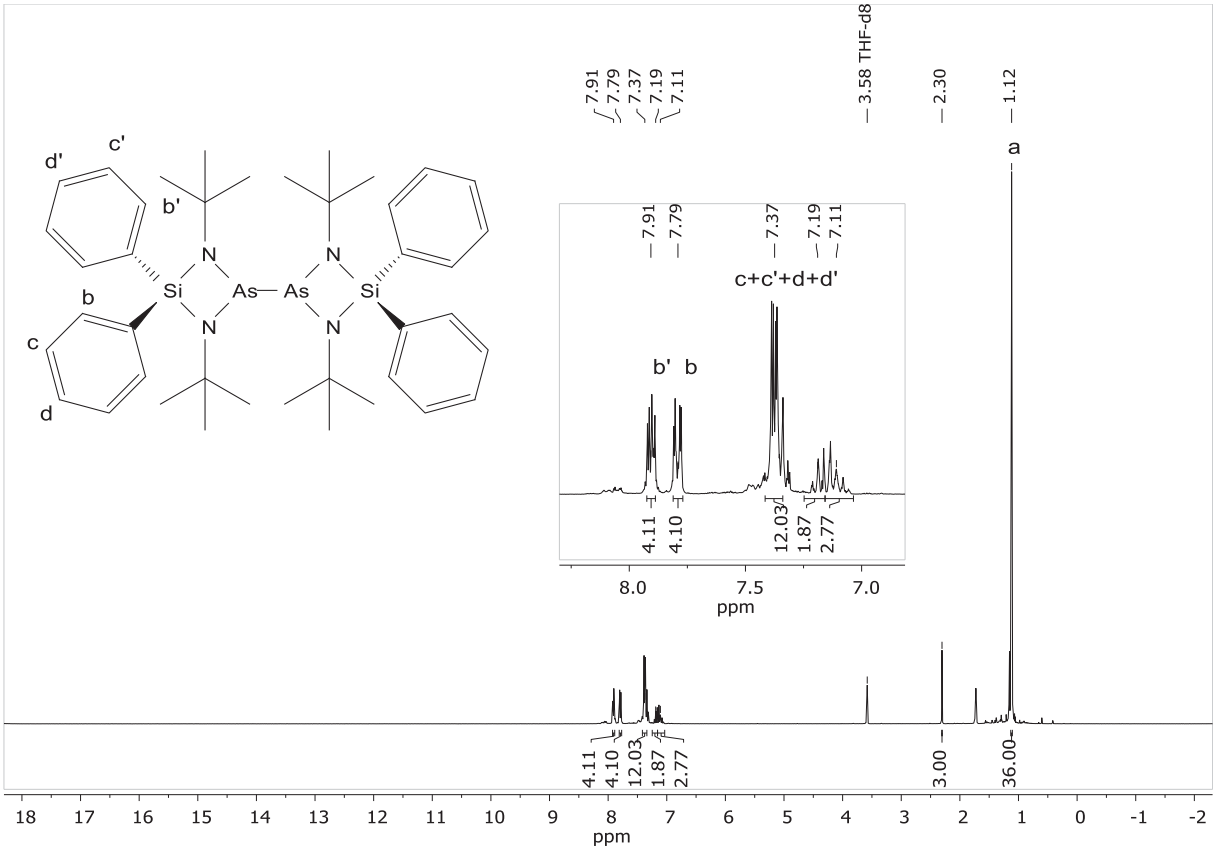


Abbildung 98: ^{1}H-NMR-Spektrum von **20** in THF-d_8 bei 25 °C.

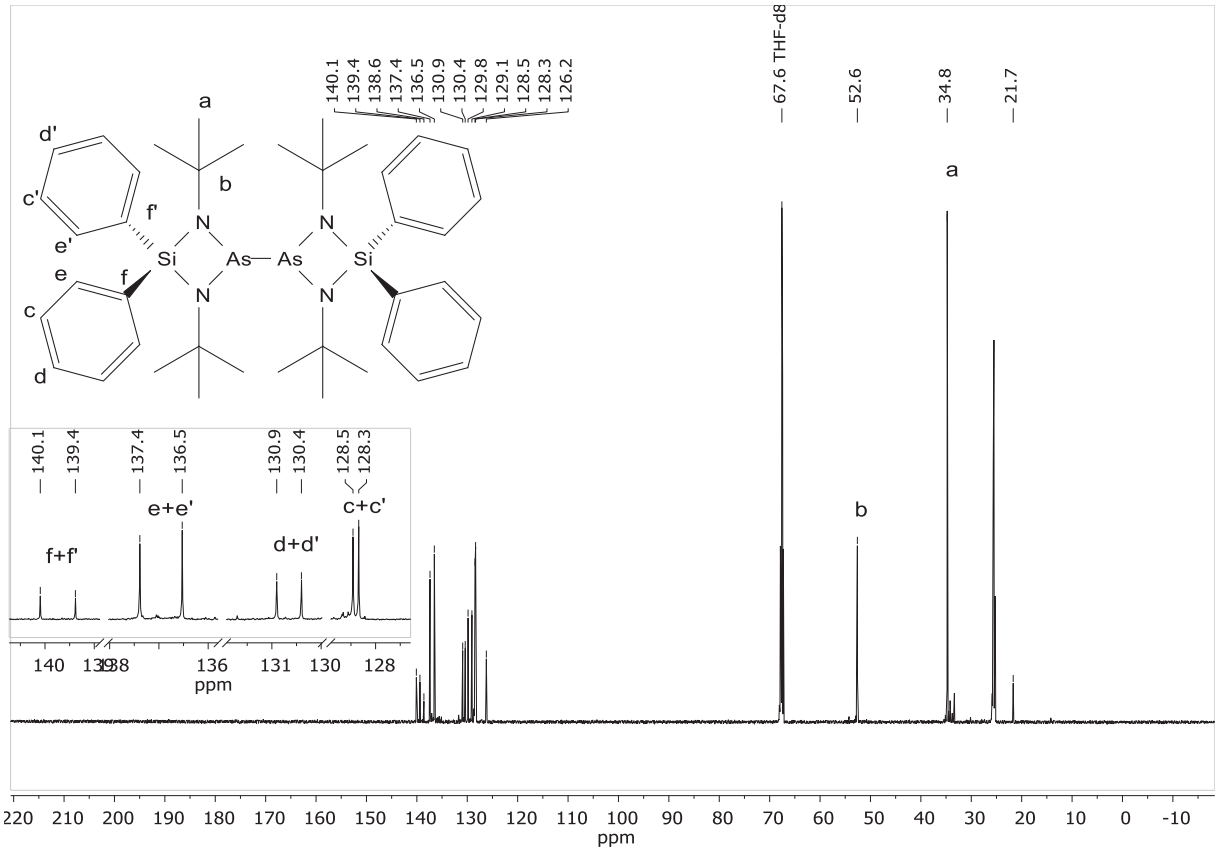


Abbildung 99: $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum von **20** in THF-d_8.

Tabelle 56: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter.

Atom	*x*	*y*	*z*	U_{iso}*/U_{eq}	Occ. (<1)
As1	0.49928 (2)	0.61071 (3)	0.68414 (2)	0.03218 (9)	
Si1	0.40774 (3)	0.73150 (8)	0.62640 (4)	0.03101 (16)	
N1	0.47494 (9)	0.7809 (2)	0.64918 (12)	0.0352 (5)	
N2	0.42371 (9)	0.5741 (2)	0.66265 (12)	0.0344 (5)	
C1	0.51273 (12)	0.8883 (3)	0.62932 (15)	0.0423 (6)	
C2	0.48048 (18)	1.0166 (4)	0.6142 (3)	0.0901 (17)	
H2A	0.4549	1.0031	0.5739	0.135*	
H2B	0.5053	1.0906	0.6061	0.135*	
H2C	0.4604	1.0392	0.6527	0.135*	
C3	0.5583 (2)	0.9078 (6)	0.6849 (2)	0.101 (2)	
H3A	0.5749	0.8203	0.6973	0.152*	
H3B	0.5438	0.9477	0.7245	0.152*	
H3C	0.5858	0.9681	0.6691	0.152*	
C4	0.5386 (2)	0.8475 (6)	0.5646 (3)	0.0939 (17)	
H4A	0.5098	0.8309	0.5280	0.141*	
H4B	0.5601	0.7652	0.5732	0.141*	
H4C	0.5621	0.9205	0.5515	0.141*	
C5	0.40173 (12)	0.4356 (3)	0.65135 (15)	0.0404 (6)	
C6	0.4150 (2)	0.3506 (4)	0.7152 (2)	0.0832 (15)	
H6A	0.4008	0.2589	0.7074	0.125*	
H6B	0.3983	0.3916	0.7529	0.125*	
H6C	0.4545	0.3468	0.7261	0.125*	
C7	0.42520 (17)	0.3665 (4)	0.5912 (2)	0.0671 (11)	
H7A	0.4098	0.2756	0.5850	0.101*	
H7B	0.4648	0.3602	0.6001	0.101*	

H7C	0.4159	0.4196	0.5501	0.101*	
C8	0.33952 (15)	0.4453 (4)	0.6344 (2)	0.0647 (10)	
H8A	0.3313	0.5062	0.5959	0.097*	
H8B	0.3230	0.4804	0.6736	0.097*	
H8C	0.3248	0.3555	0.6229	0.097*	
C9	0.38480 (12)	0.7319 (3)	0.53214 (14)	0.0386 (6)	
C10	0.33345 (14)	0.7779 (4)	0.50563 (17)	0.0543 (9)	
H10	0.3091	0.8113	0.5357	0.065*	
C11	0.31694 (17)	0.7763 (5)	0.43614 (19)	0.0709 (12)	
H11	0.2819	0.8083	0.4198	0.085*	
C12	0.35196 (18)	0.7275 (5)	0.39141 (18)	0.0746 (12)	
H12	0.3413	0.7280	0.3442	0.090*	
C13	0.40266 (17)	0.6781 (5)	0.41594 (19)	0.0729 (12)	
H13	0.4262	0.6422	0.3856	0.088*	
C14	0.41904 (14)	0.6811 (4)	0.48513 (16)	0.0522 (8)	
H14	0.4540	0.6482	0.5010	0.063*	
C15	0.35482 (11)	0.8276 (3)	0.67034 (14)	0.0366 (6)	
C16	0.34006 (13)	0.9613 (3)	0.65233 (17)	0.0462 (7)	
H16	0.3548	1.0016	0.6148	0.055*	
C17	0.30423 (14)	1.0366 (4)	0.6882 (2)	0.0591 (9)	
H17	0.2956	1.1271	0.6755	0.071*	
C18	0.28148 (16)	0.9783 (4)	0.7422 (2)	0.0676 (11)	
H18	0.2575	1.0290	0.7668	0.081*	
C19	0.29383 (16)	0.8468 (4)	0.7600 (2)	0.0652 (11)	
H19	0.2773	0.8060	0.7960	0.078*	
C20	0.33078 (14)	0.7721 (4)	0.72527 (17)	0.0485 (7)	
H20	0.3396	0.6825	0.7392	0.058*	
C21	0.3224 (5)	0.3596 (15)	0.4250 (7)	0.109 (4)	0.5
H21A	0.3047	0.4129	0.3876	0.163*	0.5
H21B	0.3427	0.2853	0.4068	0.163*	0.5
H21C	0.3474	0.4173	0.4534	0.163*	0.5
C22	0.2803 (4)	0.3035 (19)	0.4663 (8)	0.077 (3)	0.5
C23	0.2406 (5)	0.385 (2)	0.4903 (9)	0.074 (3)	0.5
H23	0.2404	0.4788	0.4799	0.089*	0.5
C24	0.2018 (6)	0.335 (2)	0.5285 (12)	0.089 (4)	0.5
H24	0.1757	0.3944	0.5445	0.107*	0.5
C25	0.2006 (6)	0.201 (2)	0.5433 (10)	0.098 (5)	0.5
H25	0.1731	0.1649	0.5682	0.117*	0.5
C26	0.2405 (6)	0.117 (2)	0.5213 (10)	0.100 (5)	0.5
H26	0.2409	0.0242	0.5334	0.120*	0.5
C27	0.2797 (6)	0.165 (2)	0.4824 (11)	0.092 (4)	0.5
H27	0.3058	0.1060	0.4667	0.111*	0.5

Tabelle 57: U_{ij}-Werte [Å^2].

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
As1	0.03401 (14)	0.03390 (14)	0.02823 (13)	0.00517 (12)	0.00100 (9)	0.00028 (12)
Si1	0.0314 (3)	0.0349 (4)	0.0269 (3)	0.0046 (3)	0.0034 (3)	0.0012 (3)
N1	0.0362 (12)	0.0352 (12)	0.0342 (12)	0.0026 (10)	0.0033 (9)	0.0086 (10)
N2	0.0357 (11)	0.0338 (12)	0.0328 (11)	0.0008 (9)	-0.0010 (9)	0.0001 (9)
C1	0.0386 (14)	0.0465 (16)	0.0422 (15)	-0.0041 (14)	0.0064 (12)	0.0101 (14)
C2	0.066 (3)	0.052 (2)	0.154 (5)	0.006 (2)	0.024 (3)	0.050 (3)
C3	0.094 (3)	0.136 (5)	0.067 (3)	-0.072 (3)	-0.024 (2)	0.037 (3)
C4	0.091 (3)	0.103 (4)	0.098 (4)	-0.018 (3)	0.060 (3)	-0.004 (3)
C5	0.0446 (16)	0.0343 (14)	0.0407 (15)	-0.0052 (12)	-0.0040 (12)	-0.0001 (12)
C6	0.125 (4)	0.055 (2)	0.062 (2)	-0.043 (2)	-0.029 (2)	0.0213 (19)
C7	0.070 (2)	0.051 (2)	0.080 (3)	-0.0004 (18)	0.008 (2)	-0.0258 (19)
C8	0.051 (2)	0.053 (2)	0.089 (3)	-0.0108 (17)	0.0018 (19)	-0.021 (2)

C9	0.0400 (15)	0.0444 (16)	0.0311 (13)	0.0057 (12)	0.0025 (11)	0.0026 (12)
C10	0.0479 (18)	0.073 (2)	0.0408 (17)	0.0188 (17)	-0.0018 (14)	-0.0036 (16)
C11	0.062 (2)	0.102 (3)	0.0453 (19)	0.023 (2)	-0.0138 (16)	0.003 (2)
C12	0.081 (3)	0.108 (4)	0.0322 (17)	0.014 (3)	-0.0078 (17)	-0.006 (2)
C13	0.070 (2)	0.113 (4)	0.0366 (18)	0.014 (2)	0.0100 (17)	-0.011 (2)
C14	0.0465 (17)	0.072 (2)	0.0376 (16)	0.0161 (17)	0.0043 (13)	-0.0049 (16)
C15	0.0328 (13)	0.0429 (15)	0.0344 (14)	0.0013 (12)	0.0048 (11)	-0.0033 (12)
C16	0.0412 (16)	0.0458 (18)	0.0526 (18)	0.0060 (14)	0.0103 (13)	0.0011 (15)
C17	0.0500 (19)	0.0442 (19)	0.085 (3)	0.0100 (16)	0.0182 (18)	-0.0061 (18)
C18	0.059 (2)	0.062 (2)	0.088 (3)	0.0076 (19)	0.037 (2)	-0.014 (2)
C19	0.068 (2)	0.070 (2)	0.065 (2)	-0.0072 (19)	0.038 (2)	-0.0037 (19)
C20	0.0524 (18)	0.0450 (17)	0.0506 (18)	-0.0042 (15)	0.0178 (14)	-0.0021 (15)
C21	0.080 (6)	0.135 (10)	0.104 (8)	0.004 (6)	-0.025 (5)	-0.021 (7)
C22	0.058 (6)	0.085 (5)	0.080 (6)	0.031 (6)	-0.037 (5)	-0.024 (5)
C23	0.070 (7)	0.061 (5)	0.085 (7)	0.027 (6)	-0.021 (6)	-0.007 (5)
C24	0.076 (8)	0.090 (6)	0.094 (8)	0.018 (7)	-0.022 (6)	-0.012 (5)
C25	0.097 (11)	0.094 (6)	0.093 (9)	0.009 (8)	-0.036 (8)	-0.003 (6)
C26	0.100 (11)	0.085 (7)	0.103 (10)	0.021 (8)	-0.046 (8)	-0.010 (6)
C27	0.088 (10)	0.077 (6)	0.102 (10)	0.029 (7)	-0.041 (7)	-0.024 (5)

8.5.2. Anhang für **21**

Tabelle 58: Ortskoordinaten und isotrope bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter.

Atom	***x***	***y***	***z***	U_{iso}*/U_{eq}	**Occ. (<1)**
As2	0.63581 (5)	0.65414 (2)	0.27380 (3)	0.02495 (13)	
As1	0.58581 (5)	0.54169 (2)	0.18549 (3)	0.02866 (14)	
Si2	0.49020 (13)	0.64957 (6)	0.39391 (7)	0.0248 (3)	
Si1	0.83156 (17)	0.46886 (7)	0.18336 (10)	0.0401 (4)	
N3	0.4426 (4)	0.66528 (19)	0.2897 (2)	0.0283 (9)	
N4	0.6652 (4)	0.62548 (19)	0.3838 (2)	0.0240 (8)	
N1	0.7029 (4)	0.46905 (18)	0.2432 (2)	0.0277 (9)	
N2	0.7480 (6)	0.5445 (2)	0.1371 (3)	0.0547 (13)	
C19	0.3792 (5)	0.5809 (3)	0.4299 (3)	0.0329 (11)	
H19A	0.2937	0.6025	0.4452	0.049*	
H19B	0.4410	0.5570	0.4778	0.049*	
H19C	0.3441	0.5468	0.3856	0.049*	
C1	0.6375 (5)	0.4139 (2)	0.2837 (3)	0.0296 (10)	
C3	0.5370 (5)	0.4458 (3)	0.3320 (3)	0.0383 (12)	
H3A	0.4544	0.4697	0.2944	0.058*	
H3B	0.5930	0.4796	0.3716	0.058*	
H3C	0.4979	0.4088	0.3616	0.058*	
C15	0.8139 (5)	0.6247 (2)	0.4405 (3)	0.0290 (10)	
C11	0.3189 (5)	0.7022 (2)	0.2335 (3)	0.0355 (12)	
C12	0.1791 (5)	0.6884 (3)	0.2642 (3)	0.0404 (13)	
H12A	0.0930	0.7089	0.2257	0.061*	
H12B	0.1901	0.7097	0.3186	0.061*	
H12C	0.1645	0.6377	0.2680	0.061*	
C16	0.9183 (5)	0.5831 (3)	0.4015 (3)	0.0381 (12)	
H16A	0.8792	0.5355	0.3892	0.057*	
H16B	1.0165	0.5807	0.4397	0.057*	
H16C	0.9268	0.6060	0.3505	0.057*	
C20	0.4852 (6)	0.7265 (3)	0.4616 (3)	0.0405 (12)	
H20A	0.5432	0.7649	0.4460	0.061*	
H20B	0.5278	0.7134	0.5190	0.061*	
H20C	0.3821	0.7416	0.4554	0.061*	
C18	0.8755 (5)	0.6986 (3)	0.4603 (3)	0.0453 (14)	
H18A	0.8796	0.7227	0.4091	0.068*	

H18B	0.9757	0.6959	0.4963	0.068*	
H18C	0.8108	0.7248	0.4882	0.068*	
C17	0.7995 (5)	0.5883 (3)	0.5192 (3)	0.0443 (14)	
H17A	0.7644	0.5402	0.5065	0.066*	
H17B	0.7283	0.6138	0.5432	0.066*	
H17C	0.8965	0.5874	0.5586	0.066*	
C5	0.7608 (5)	0.5867 (3)	0.0662 (3)	0.0427 (12)	
C2	0.7643 (6)	0.3749 (3)	0.3432 (3)	0.0495 (15)	
H2A	0.8324	0.3553	0.3124	0.074*	
H2B	0.7229	0.3369	0.3702	0.074*	
H2C	0.8183	0.4076	0.3848	0.074*	
C14	0.2996 (6)	0.6731 (3)	0.1475 (3)	0.0534 (16)	
H14A	0.2104	0.6934	0.1114	0.080*	
H14B	0.2891	0.6220	0.1489	0.080*	
H14C	0.3867	0.6849	0.1267	0.080*	
C13	0.3483 (6)	0.7803 (3)	0.2346 (4)	0.0602 (19)	
H13A	0.4395	0.7892	0.2164	0.090*	
H13B	0.3598	0.7982	0.2907	0.090*	
H13C	0.2647	0.8040	0.1976	0.090*	
C4	0.5482 (7)	0.3608 (3)	0.2211 (3)	0.0538 (16)	
H4A	0.4721	0.3857	0.1802	0.081*	
H4B	0.5004	0.3266	0.2501	0.081*	
H4C	0.6155	0.3364	0.1933	0.081*	
C10	0.8224 (7)	0.3917 (3)	0.1132 (4)	0.0583 (16)	
H10A	0.7223	0.3880	0.0774	0.088*	
H10B	0.8457	0.3488	0.1461	0.088*	
H10C	0.8946	0.3978	0.0795	0.088*	
C9	1.0296 (6)	0.4769 (3)	0.2394 (4)	0.0539 (16)	
H9A	1.0911	0.4836	0.1999	0.081*	
H9B	1.0607	0.4341	0.2713	0.081*	
H9C	1.0415	0.5172	0.2768	0.081*	
C7A	0.9305 (9)	0.5870 (5)	0.0645 (5)	0.045 (2)	0.598 (8)
H7AA	0.9425	0.6106	0.0145	0.068*	0.598 (8)
H7AB	0.9663	0.5386	0.0650	0.068*	0.598 (8)
H7AC	0.9880	0.6119	0.1130	0.068*	0.598 (8)
C6A	0.7181 (13)	0.6606 (5)	0.0727 (6)	0.061 (3)	0.598 (8)
H6AA	0.7254	0.6858	0.0228	0.091*	0.598 (8)
H6AB	0.7849	0.6822	0.1207	0.091*	0.598 (8)
H6AC	0.6157	0.6629	0.0788	0.091*	0.598 (8)
C8A	0.6789 (14)	0.5476 (6)	-0.0075 (6)	0.070 (3)	0.598 (8)
H8AA	0.5718	0.5520	-0.0125	0.105*	0.598 (8)
H8AB	0.7072	0.4980	-0.0019	0.105*	0.598 (8)
H8AC	0.7038	0.5670	-0.0568	0.105*	0.598 (8)
C7B	0.8556 (18)	0.6447 (8)	0.1083 (9)	0.068 (5)	0.402 (8)
H7BA	0.9148	0.6634	0.0718	0.103*	0.402 (8)
H7BB	0.9220	0.6270	0.1589	0.103*	0.402 (8)
H7BC	0.7928	0.6819	0.1220	0.103*	0.402 (8)
C8B	0.804 (2)	0.5497 (8)	-0.0028 (8)	0.059 (4)	0.402 (8)
H8BA	0.7269	0.5158	-0.0274	0.089*	0.402 (8)
H8BB	0.8984	0.5250	0.0182	0.089*	0.402 (8)
H8BC	0.8160	0.5839	-0.0445	0.089*	0.402 (8)
C6B	0.6062 (13)	0.6225 (8)	0.0233 (9)	0.056 (4)	0.402 (8)
H6BA	0.6189	0.6517	-0.0227	0.084*	0.402 (8)
H6BB	0.5725	0.6517	0.0635	0.084*	0.402 (8)
H6BC	0.5321	0.5860	0.0027	0.084*	0.402 (8)

Tabelle 59: U_{ij}-Werte [Å^2].

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
As2	0.0267 (2)	0.0236 (2)	0.0255 (2)	-0.0009 (2)	0.00806 (18)	0.0039 (2)
As1	0.0353 (3)	0.0293 (3)	0.0209 (2)	0.0012 (2)	0.00578 (19)	0.0009 (2)
Si2	0.0275 (6)	0.0234 (6)	0.0245 (6)	0.0005 (5)	0.0082 (5)	-0.0015 (5)
Si1	0.0528 (9)	0.0284 (8)	0.0488 (9)	0.0058 (7)	0.0315 (7)	0.0024 (6)
N3	0.030 (2)	0.028 (2)	0.0264 (19)	0.0027 (16)	0.0065 (16)	0.0040 (16)
N4	0.0250 (18)	0.029 (2)	0.0198 (17)	0.0016 (16)	0.0082 (15)	-0.0008 (15)
N1	0.032 (2)	0.021 (2)	0.032 (2)	0.0060 (16)	0.0120 (17)	0.0062 (16)
N2	0.083 (3)	0.042 (3)	0.056 (3)	0.023 (2)	0.051 (3)	0.019 (2)
C19	0.032 (2)	0.038 (3)	0.031 (2)	0.001 (2)	0.012 (2)	0.001 (2)
C1	0.035 (2)	0.025 (3)	0.030 (2)	-0.003 (2)	0.009 (2)	0.002 (2)
C3	0.046 (3)	0.035 (3)	0.037 (3)	-0.006 (2)	0.014 (2)	0.001 (2)
C15	0.028 (2)	0.030 (3)	0.026 (2)	-0.005 (2)	0.0010 (19)	0.0014 (19)
C11	0.031 (2)	0.029 (3)	0.045 (3)	0.006 (2)	0.006 (2)	0.011 (2)
C12	0.028 (2)	0.041 (3)	0.052 (3)	0.006 (2)	0.008 (2)	0.002 (3)
C16	0.024 (2)	0.042 (3)	0.045 (3)	0.000 (2)	0.002 (2)	0.000 (2)
C20	0.048 (3)	0.037 (3)	0.041 (3)	-0.001 (2)	0.019 (2)	-0.011 (2)
C18	0.043 (3)	0.041 (3)	0.045 (3)	-0.010 (2)	-0.003 (2)	-0.010 (3)
C17	0.032 (3)	0.066 (4)	0.029 (3)	-0.010 (3)	-0.004 (2)	0.009 (3)
C5	0.051 (3)	0.050 (3)	0.032 (2)	-0.006 (2)	0.019 (2)	0.011 (2)
C2	0.051 (3)	0.038 (3)	0.060 (4)	0.003 (3)	0.014 (3)	0.020 (3)
C14	0.037 (3)	0.079 (4)	0.037 (3)	0.020 (3)	-0.004 (2)	0.013 (3)
C13	0.038 (3)	0.037 (3)	0.097 (5)	0.009 (3)	-0.001 (3)	0.025 (3)
C4	0.073 (4)	0.041 (3)	0.052 (3)	-0.020 (3)	0.022 (3)	-0.010 (3)
C10	0.081 (4)	0.049 (4)	0.055 (4)	0.012 (3)	0.035 (3)	-0.007 (3)
C9	0.053 (3)	0.033 (3)	0.090 (5)	-0.001 (3)	0.045 (3)	-0.004 (3)
C7A	0.055 (4)	0.050 (6)	0.037 (5)	-0.006 (4)	0.023 (4)	0.003 (4)
C6A	0.078 (7)	0.059 (5)	0.054 (6)	0.016 (4)	0.033 (5)	0.029 (4)
C8A	0.088 (7)	0.087 (7)	0.035 (4)	-0.027 (6)	0.014 (4)	0.009 (4)
C7B	0.087 (10)	0.073 (8)	0.044 (7)	-0.025 (7)	0.015 (6)	0.017 (6)
C8B	0.073 (10)	0.074 (9)	0.039 (6)	0.013 (7)	0.028 (6)	0.016 (5)
C6B	0.069 (6)	0.056 (8)	0.050 (7)	0.001 (6)	0.030 (5)	0.023 (6)

8.5.3. Anhang zu den Untersuchungen zum Radikalcharakter

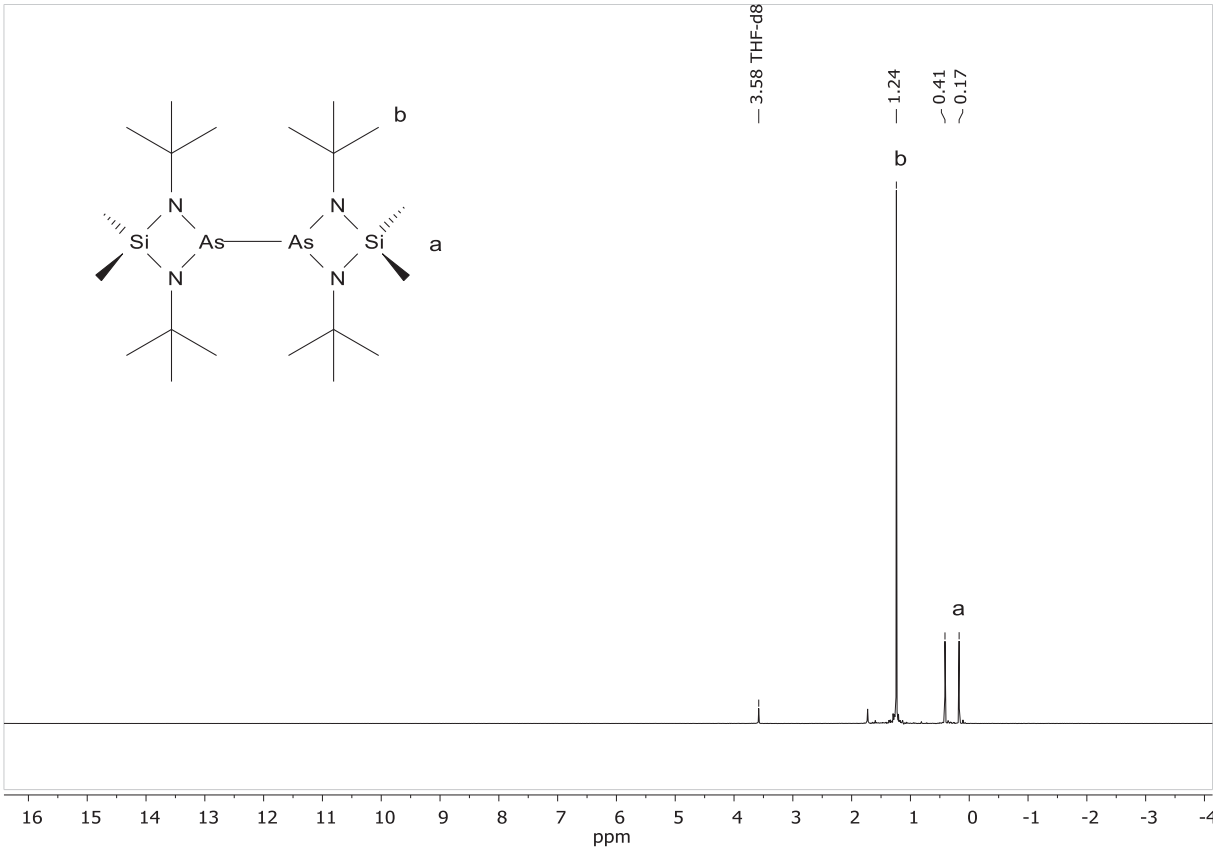


Abbildung 100: ^{1}H-NMR-Spektrum von **21** in THF-d_8 bei 25 °C.

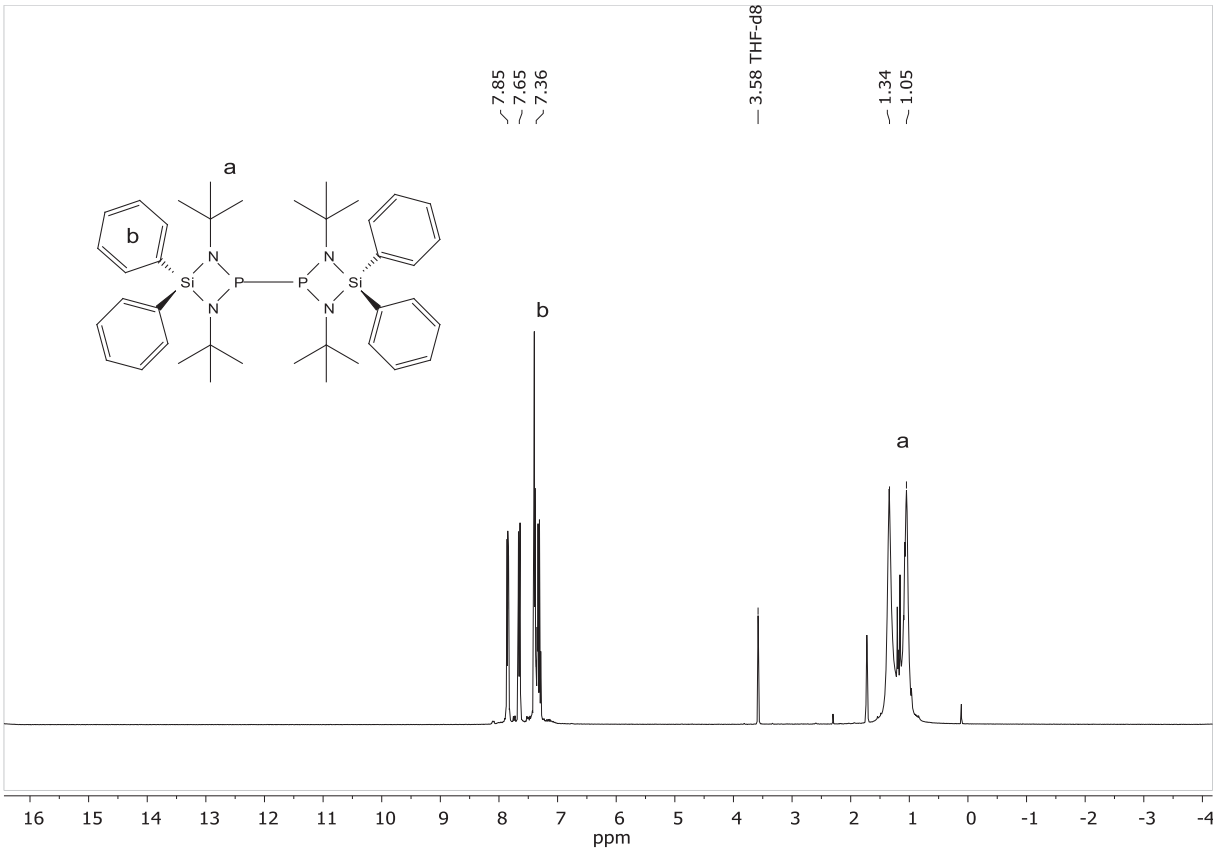


Abbildung 101: ^{1}H-NMR-Spektrum von **VII** in THF-d_8 bei 25 °C.

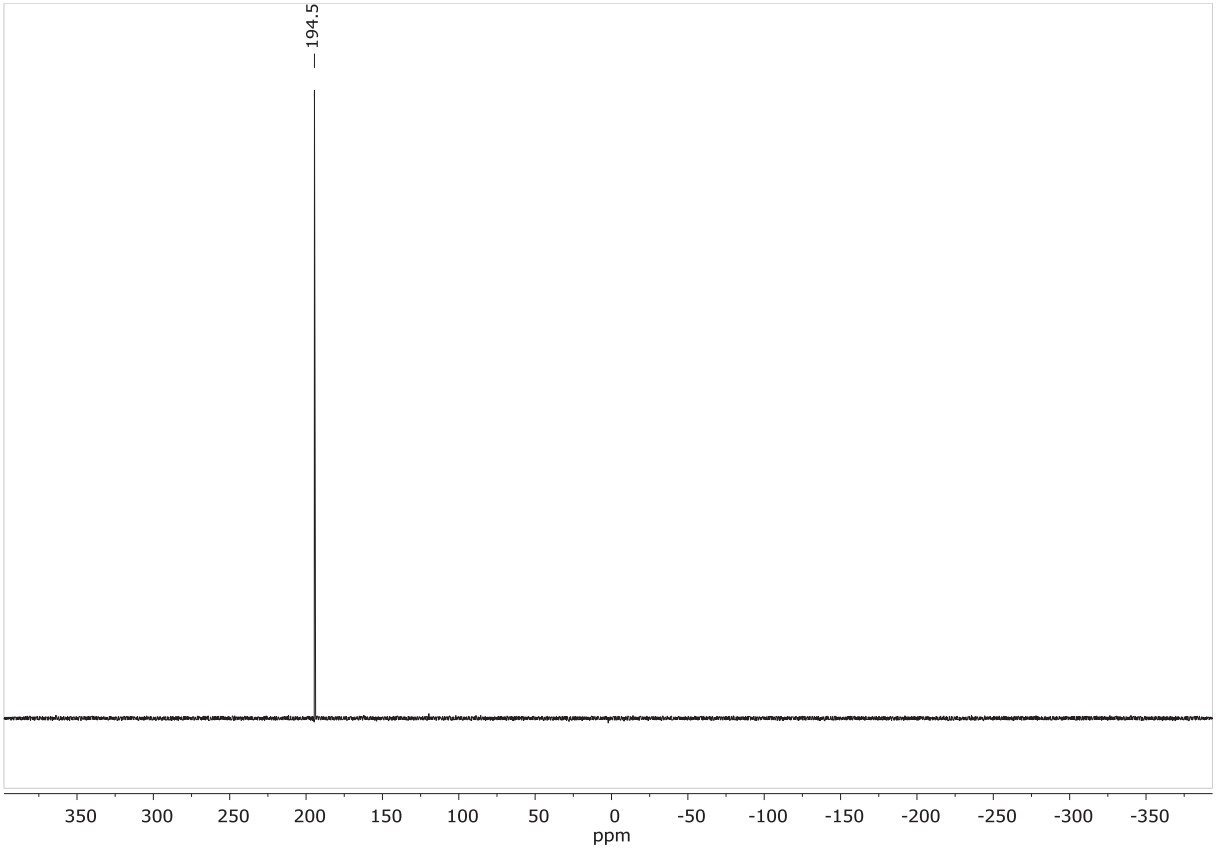


Abbildung 102: $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum von **VII** in THF-d_8 bei 25 °C.

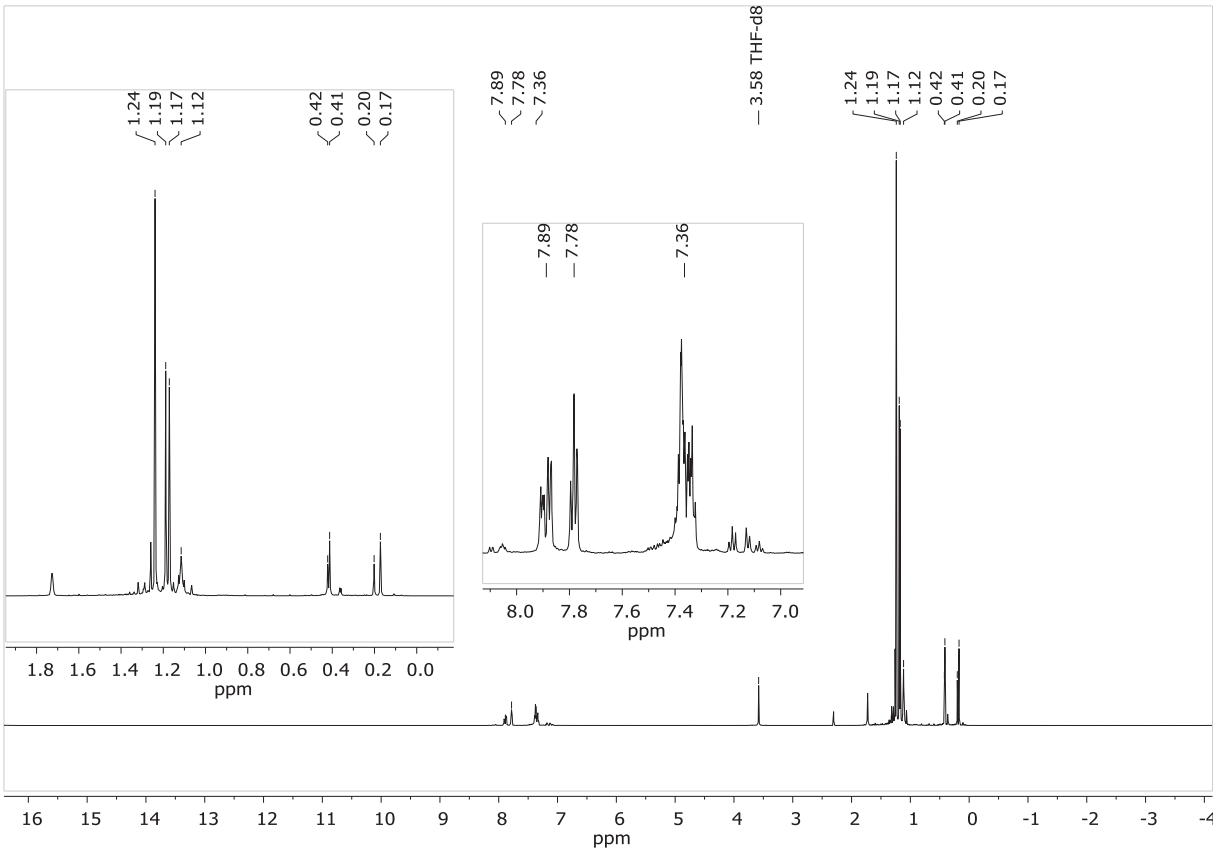


Abbildung 103: ^{1}H-NMR-Spektrum der 1 : 1 Mischung von **20** und **21** in THF-d_8 bei 25 °C.

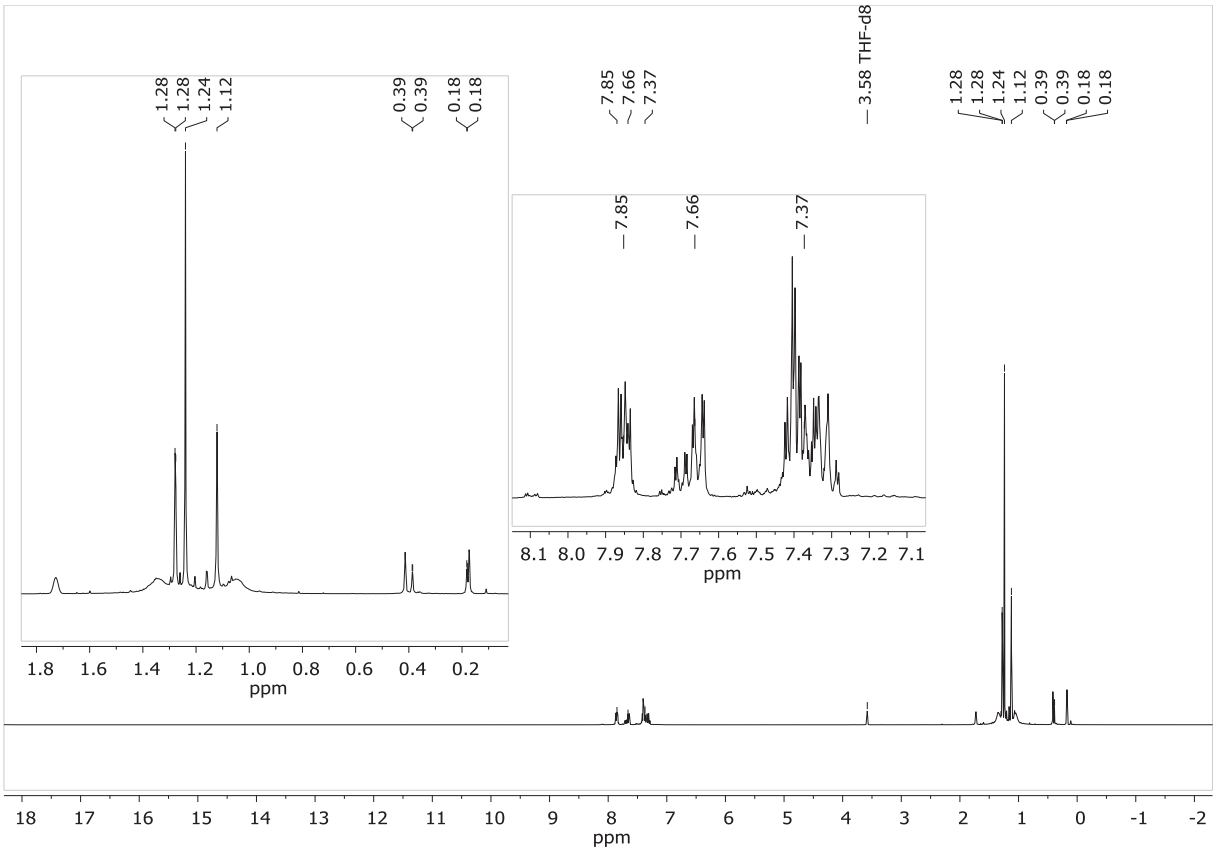


Abbildung 104: ^{1}H-NMR-Spektrum der 1 : 1 Mischung von **21** und **VII** in THF-d_8 bei 25 °C.

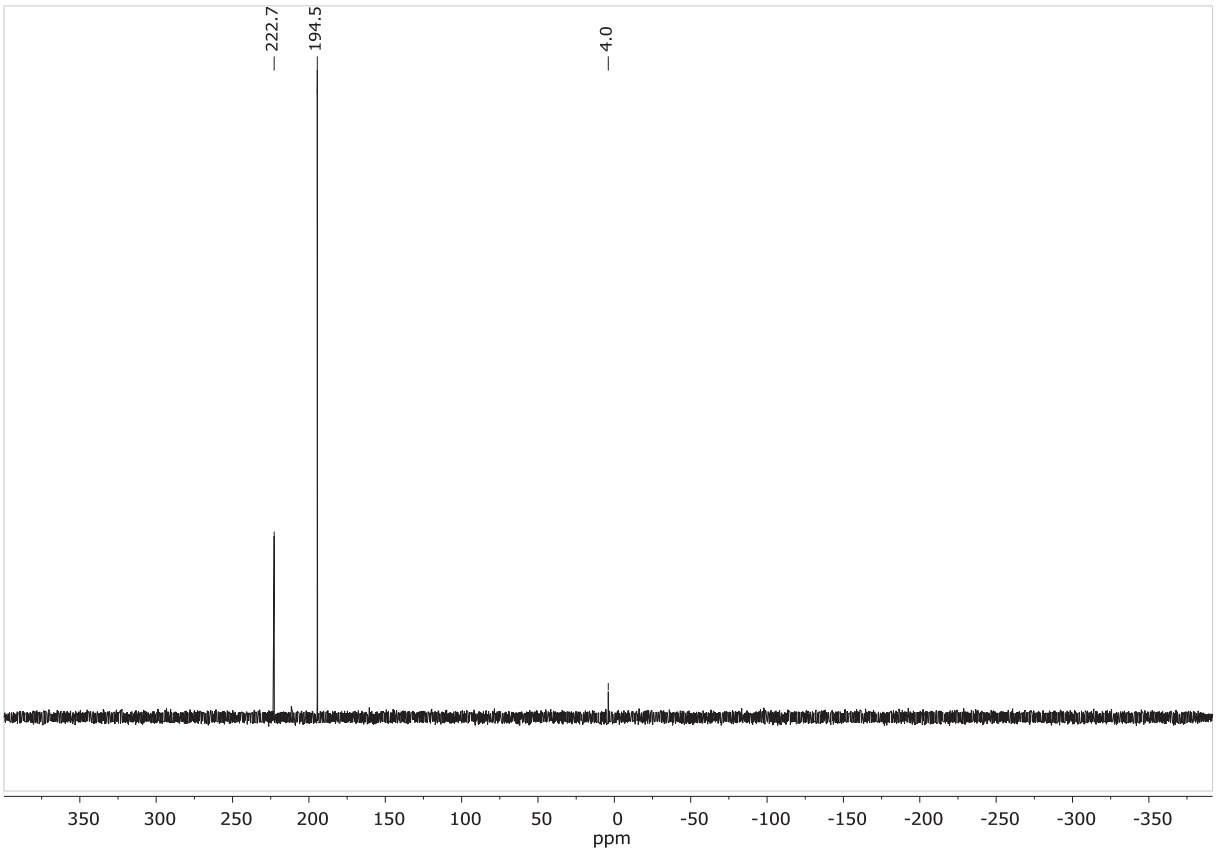
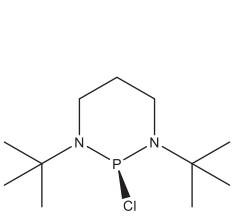
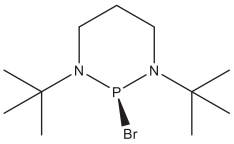


Abbildung 105: ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektrum der 1 : 1 Mischung von **21** und **VII** in THF-d_8 bei 25 °C.

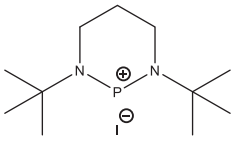
8.6. Verbindungsverzeichnis



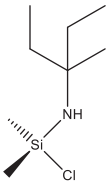
1



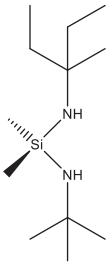
2



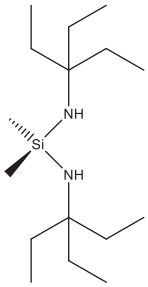
3



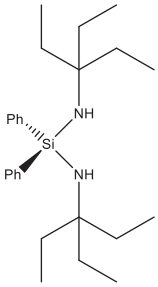
4



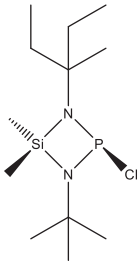
5



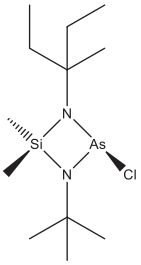
6



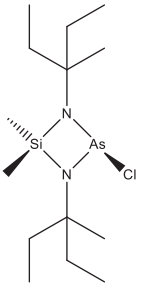
7



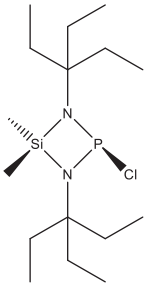
8



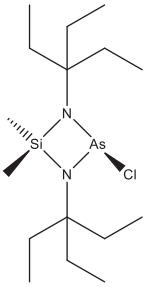
9



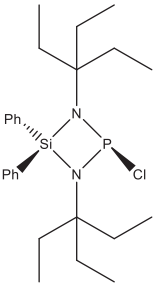
10



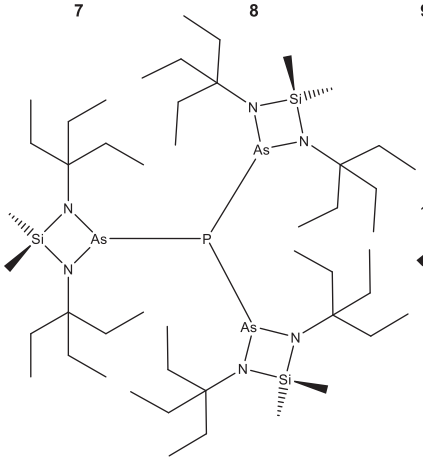
11



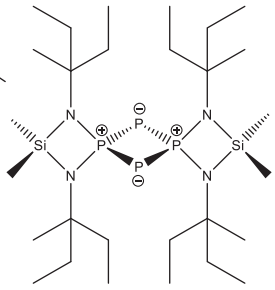
12



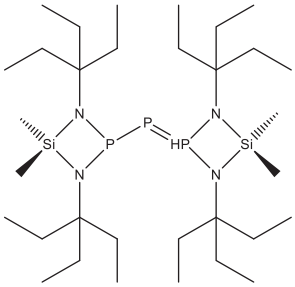
13



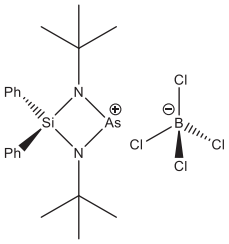
14



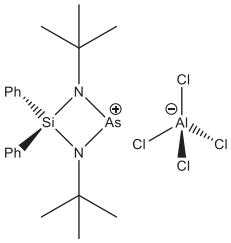
15



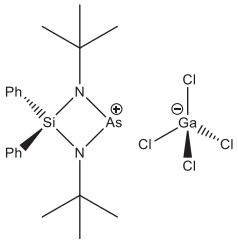
16



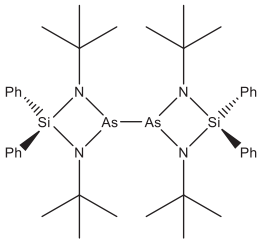
17



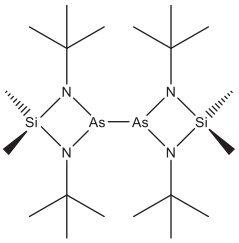
18



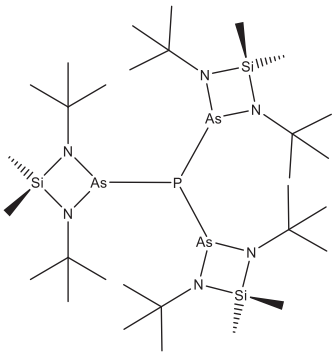
19



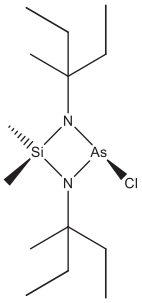
20



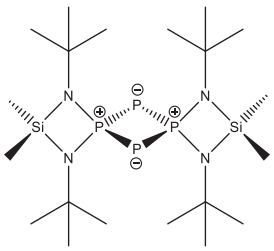
21



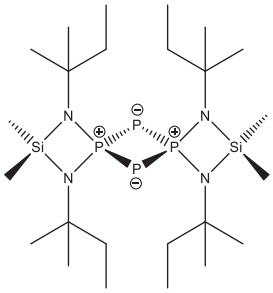
I



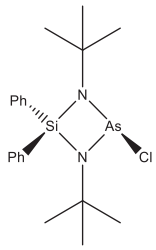
II



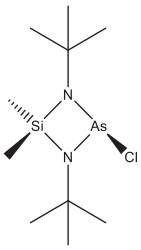
III



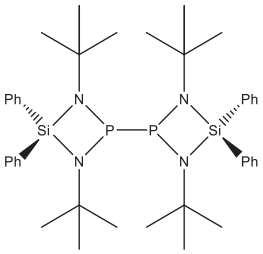
IV



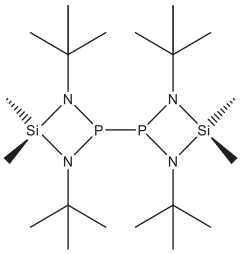
V



VI



VII



VIII

Danksagung

Als erstes darf ich mich herzlich bei Herrn Prof. Dr. W. Frank für die stete Unterstützung, die anregenden wissenschaftlichen Diskussionen und für die interessante Themenstellung bedanken, die schlussendlich zu dieser Dissertation geführt hat.

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

Außerdem möchte ich mich bei Frau E. Hammes, Herrn P. Roloff, Herrn T. Herrmann, Herrn F. Morsbach, Frau M. Beuer, Herrn Dr. K. Schaper, Herrn M. Aian und Herrn R. Bürgel für die Durchführung diverser Messungen bedanken.

Darüber hinaus danke ich Herrn Dr. P. Barthen, Herrn Dr. G. Reiß sowie Herrn Dr. G. Kreiner für die Unterstützung bei verschiedenen Fragestellungen, Frau K. Skierkowska für die Bereitstellung der Laborutensilien und Herrn P. Roloff sowie Herrn. T. Herrmann für die schnelle Bereitstellung von Chemikalien und Laborgeräten.

Bei Frau B. Rau und Herrn Dr. N. Amadeu möchte ich mich für die praktische Einweisung am 500 MHz NMR-Spektrometer bedanken.

Vielen Dank an Frau Dr. H. Gün und Herrn Dr. D. Mo für die geduldige Unterstützung und zahlreichen Ratschläge während meiner Bachelor- bzw. Masterabschlussarbeit.

Meinen lieben Bürokollegen Frau C. Siemes und Herrn Dr. L. Küppers sowie meinem geschätzten Kollegen Herrn J. Merkelbach danke ich für die angenehme Zeit mit vielen Diskussionen fachlicher und privater Natur, die lustigen Mittagspausen und sonstigen amüsanten Situationen im Arbeitsalltag.

Auch allen weiteren Mitarbeitern des Arbeitskreises danke ich für die zahlreichen freundlichen Gespräche und die Kollegialität, wodurch die Arbeitsatmosphäre durchgehend angenehm war.

Den größten Dank spreche ich meiner Familie aus, insbesondere meinen Eltern, die mir die Möglichkeit gegeben haben, diesen Weg zu beschreiten und mit ihrem permanenten Beistand und ihrer Fürsorge immer für mich da waren. Zum Schluss möchte ich noch dem wichtigsten Menschen in meinem Laben danken: Meiner Frau Sabine, dafür, dass sie mir die nötige Kraft, Motivation und Zuversicht in dieser anstrengenden Zeit gegeben hat.

Ich versichere hiermit an Eides Statt, dass diese 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 15.10.2020

_____

Erik Mecke