

**Universität
Rostock**



Traditio et Innovatio

Methylaustauschreaktionen an Silylierten

Aminodichlorstibanen

und

Darstellung von Pniktogen-Stickstoff-

Precursoren

Diplomarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von

cand. Chem. Christian Hering

geboren am 15.03.1986 in Güstrow

Rostock, August 2011

Methylaustauschreaktionen an Silylierten Aminodichlorstibanen

und

Darstellung von Pniktogen-Stickstoff- Precursoren

Diplomarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von

cand. Chem. Christian Hering

geboren am 15.03.1986 in Güstrow

Rostock, August 2011

Die vorliegende Diplomarbeit wurde im Zeitraum zwischen Oktober 2010 und April 2011 in der Abteilung Anorganische Chemie am Institut für Chemie der Universität Rostock unter der Betreuung von Dr. Alexander Villinger und Prof. Dr. Axel Schulz angefertigt.

Gutachter der Diplomarbeit:

Prof. Dr. Axel Schulz, Universität Rostock

Dr. Alexander Villinger, Universität Rostock

Termin des wissenschaftlichen Kolloquiums: September 2011

Erklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe, keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen dazu verwendet habe und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Christian Hering

Rostock, den 15.08.2011

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich besonders bei Prof. Dr. Axel Schulz für die interessante Themenstellung, das in mich gesetzte Vertrauen, die eingeräumte wissenschaftliche Freiheit und die umfangreiche Betreuung und Unterstützung bedanken.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Herrn Dr. Alexander Villinger für die umfangreiche Betreuung im Labor, die anregenden wissenschaftlichen Diskussionen, die Einarbeitung in die Röntgen-Kristallstrukturanalytik und für die Übernahme der Zweitgutachtertätigkeit.

Bei Herrn Dipl.-Chem. Mathias Lehmann bedanke ich mich für die Betreuung des Schwerpunktpraktikums und die Klärung vieler Fragen der Computerchemie und der NMR-Spektroskopie. Überdies bedanke ich mich bei Herrn Dr. Ronald Wustrack, Herrn Dipl.-Chem. Marcus Kuprat und Herrn Cand.-Chem. Fabian Reiß für die außerordentlich freundliche und stets produktive Arbeitsatmosphäre.

Ferner danke ich sowohl allen weiteren Mitarbeitern des Arbeitskreises, als auch den analytischen Abteilungen der Instituts für Chemie der Universität Rostock und des Leibniz Instituts für Katalyse an der Universität Rostock e.V., die ebenfalls zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ein besonderer Dank gilt meinem Großvater Herrn Prof. Dr. rer. nat. Rudolf Hering für die frühkindliche Prägung der Freude an der Chemie und dem Versuch, mich früh für diese Wissenschaft zu begeistern.

Christine, dir danke ich für deine Geduld, die du mir während des Studiums entgegengebracht hast und für deine Unterstützung, sowie alle schönen Momente, die mir immer neue Motivation gegeben haben.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie, besonders meinen Eltern für das in mich gesetzte Vertrauen und für ihre Unterstützung bedanken.

Für Christine

Inhaltsverzeichnis

1. Aufgabenstellung	1
2 Allgemeiner Teil	2
2.1. Abkürzungen	2
2.2. Maßeinheiten	2
2.3. Quantenchemische Berechnungen	3
2.3.1. Methode und Software	3
2.3.2. Thermochemie	4
2.3.3. Basissätze und Pseudopotentiale.....	5
2.3.4. NBO-Analyse	5
2.3.5. GIAO-Methode zur Berechnung von ³¹ P chemischen Verschiebungen	7
3. Kenntnisstand	9
3.1. Chlor-/Methylaustauschreaktionen	9
3.2. GaCl₃-assistierte Trimethylsilylchlorid-Eliminierungsreaktionen	14
4. Ergebnisse und Diskussion	17
4.1. GaCl₃-assistierte Chlor-/Methyl-Austauschreaktionen in <i>N</i>-Trimethylsilyl-<i>N</i>-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-aminodichlorostiban	17
4.1.1. <i>N</i> -Trimethylsilyl- <i>N</i> -[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-aminodichlorostiban	17
4.1.2. <i>N</i> -Chlordimethylsilyl- <i>N</i> -[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-amino(chlor)methylstiban	18
4.1.3. <i>N</i> -Azidodimethylsilyl- <i>N</i> -[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-amino(chlor)methylstiban	19
4.1.4. <i>N</i> -Chlordimethylsilyl- <i>N</i> -(2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphenyl)-amino(chlor)methylstiban	21
4.1.5. Reaktionen von Ter- <i>N</i> (SiMe ₃)SbCl ₂ mit anderen Lewis-Säuren und Isolierung von Zersetzungsprodukten	22
4.2. GaCl₃-assistierte Trimethylsilylchlorid-Eliminierung an bissilylierten Aminodichlorphosphanen - Die Synthese neuartiger Phosphenium-Salze	26
4.2.1. <i>N,N</i> -Bis(trimethylsilyl)aminodichlorphosphan	26
4.2.2. <i>N,N</i> -Bis(trimethylsilyl)aminochlorphosphenium-Tetrachloridogallat	27
4.2.3. <i>N</i> -Trimethylsilyliminophosphenium-Tetrachloridogallat	32
4.2.4. <i>N,N</i> -Bis(trimethylsilyl)aminoazidophosphenium-Tetrachloridogallat	35

4.2.5. <i>N,N</i> -Bis(trimethylsilyl)aminochlor(aminopyridyl)phosphenium-Tetrachloridogallat.....	38
4.3. Zusammenfassung und Ausblick	40
5. Experimenteller Teil	42
5.1. Arbeitstechnik und Materialien.....	42
5.2. Analysenmethoden.....	42
5.3. Experimente und Darstellungen.....	44
5.3.1. Synthese des <i>N</i> -Trimethylsilyl- <i>N</i> -[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-aminodichlorstiban (1).....	44
5.3.2. Synthese des <i>N</i> -Chlordimethylsilyl- <i>N</i> -[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-aminochlormethylstiban (2).....	45
5.3.3. Synthese des <i>N</i> -Azidodimethylsilyl- <i>N</i> -[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-aminochlormethylstiban (3).....	46
5.3.4. Synthese des <i>N</i> -Chlordimethylsilyl- <i>N</i> -(2,4,6-tritertbutylphenyl)-aminochlormethylstiban (4)	48
5.3.5. Synthese des Diazidomethylstibane (5).....	48
5.3.6. Synthese des <i>N</i> -Trimethylsilyl- <i>N</i> -[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-aminodiazidostibane (6).....	49
5.3.7. Synthese des <i>N,N</i> -Bis(trimethylsilyl)aminodichlorphosphan (7)	50
5.3.8. Synthese des <i>N,N</i> -Bis(trimethylsilyl)aminochlorphosphenium-Tetrachloridogallat (8)	51
5.3.9. Synthese des <i>N,N</i> -Bis(trimethylsilyl)aminoazidophosphenium-Heptachloridogallat (9)	52
5.3.10. Synthese des <i>N</i> -Trimethylsilyliminophosphenium Tetrachlorogallat (10)..	52
5.3.11. Synthese des <i>N,N</i> -Bis(trimethylsilyl)aminoazidophosphenium-Tetrachloridogallat (14).....	53
5.3.12. Synthese des <i>N,N</i> -Bis(trimethylsilyl)amino(4-dimethylaminopyridyl)chlorphosphenium-Tetrachloridogallat (15)	54
6. Anhang.....	56
6.1. Strukturdaten – Chlor-/Methylaustauschreaktionen.....	56
6.2. Strukturdaten – Phosphenium Kationen	72
7. Literaturverzeichnis	86

1. Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Diplomarbeit war es, im ersten Teil das Konzept des Lewis-Säure assistierten Chlor-/Methylaustausches auf silylierte Aminodichlorstibane auszudehnen. Diese reaktiven Verbindungen sind durch sterisch anspruchsvolle Reste, wie den Mes^{*}-Rest (Mes^{*} = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl) oder den Ter-Rest (Ter = 2,6-Bis[2,4,6-trimethylphenyl]phenyl) stabilisiert. In diesem Zusammenhang sollte der Einfluss sterisch anspruchsvoller Reste auf die Reaktivität der Systeme untersucht werden. Im zweiten Teil der Arbeit sollte versucht werden, reaktive Amino- und Iminophosphoniumkationen sowie deren Vorstufen über eine GaCl₃-unterstützte Me₃SiCl-Eliminierung darzustellen.

Die Struktur der synthetisierten Verbindungen sowie deren chemisches Verhalten sollte durch Röntgendiffraktometrie an Einkristallen, schwingungsspektroskopische Methoden (IR-, Raman-Spektroskopie) und multinukleare Kernresonanzspektroskopie (³¹P-, ²⁹Si-, ¹³C- und ¹H) in Lösung erfolgen. Diese Daten sollten zudem mit den Ergebnissen von DFT-Rechnungen verglichen werden, um die Bindungsverhältnisse in den synthetisierten Molekülen zu charakterisieren. Der Zusammenhang zwischen Struktur, chemischer Bindung und der Ladungsverteilung in den Molekülen, sollte herangezogen werden, um die Reaktivität zu erklären. Außerdem sollten Berechnungen der chemischen ³¹P-Verschiebungen helfen, experimentelle Daten zu interpretieren.

2 Allgemeiner Teil

2.1. Abkürzungen

Bp	Siedepunkt (<i>boiling point</i>)	MS	Massenspektrometrie
CI	chemische Ionisation	Mp	Schmelzpunkt (<i>melting point</i>)
DMAP	4-Dimethylaminopyridin	NMR	<i>Nuclear magnetic resonance</i>
EI	Elektronenstoß-Ionisation	OTf	Triflat ($[\text{F}_3\text{C-SO}_3]^-$)
Et	Ethyl	Ph	Phenyl-
Hyp	Hypersilyl	RAMAN	RAMAN-Spektroskopie
i-Pr	<i>Iso</i> -Propyl	RT	Raumtemperatur
IR	Infrarot-Spektroskopie	s	stark
LP	Freies Elektronenpaar (<i>lone pair</i>)	T	Temperatur
m	mittel	t-Bu	<i>tert</i> -Butyl
Me	Methyl	w	schwach (<i>weak</i>)

2.2. Maßeinheiten

Es wurden die im internationalen Einheitensystem (SI) geltenden Maßeinheiten verwendet, alle davon abweichenden, in der Arbeit verwendeten Einheiten und deren Umrechnungen in SI-Einheiten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Länge	Å	Ångström	1 Å = 100 pm
Temperatur	°C	Grad Celcius	$x\text{ °C} = (x + 273.15)\text{K}$
Zeit	d	Tag	1 d = 86400 s
	h	Stunde	1 h = 3600 s
Energie	kcal	Kilokalorie	1 kcal = 4.2 kJ

2.3. Quantenchemische Berechnungen

2.3.1. Methode und Software

Optimierte Strukturen und thermodynamische Daten wurden mit dem Programm Paket *Gaussian03*, Revision E.01^[1] erhalten. Die Berechnungen wurden nicht mit *ab-initio*-Methoden durchgeführt, sondern mit Hilfe der Kohn-Sham Dichtefunktionaltheorie, welche weit verbreitet ist bei der SCF-Berechnung (*self consistent field*) elektronischer Strukturen zur Bestimmung von Eigenschaften des Grundzustands, von Atomen, Molekülen und Festkörpern. In dieser Theorie muss nur die Austausch-Korrelations-Energie $E_{XC} = E_X + E_C$ als ein Funktional der Elektronendichte abgeschätzt werden. Die am häufigsten verwendeten Funktionale haben eine Form, die sich besonders auf Systeme mit geringer Spinfluktuation anwenden lässt. Zum Einen die lokale Spindichten-Näherung (LSD):

$$E_{XC}^{LSD}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r n \varepsilon_{XC}^{unif}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}),$$

bei der $n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}$ und des Weiteren die allgemeine Gradienten-Näherung (GGA)

$$E_{XC}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r f \varepsilon_{XC}^{unif}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}).$$

Im Vergleich mit der LSD-Näherung zeigt sich, dass die GGA-Näherung totale Energien, Atomisierungsenergien, Energiebarrieren und strukturelle Energieunterschiede besser ausgibt.^[2,3] 1996 wurde von Perdew, Burke und Enzerhof das PBE Funktional eingeführt^[4], welches im Gegensatz zu den LSD-Funktionalen nur Parameter enthält, die fundamentale Konstanten darstellen. Damit steht diese Methode im Gegensatz zum drei Parameter Hybrid-Austausch-Funktional B3LYP, welches eine weit verbreitete Methode in heutigen DFT-Rechnungen ist.

Als Methode für die Berechnungen wurde das Dichtefunktional pbe1pbe gewählt, das eine weiterentwickelte Form des ursprünglichen PBE-Funktional ist und die Ergebnisse mit dem Programm MOLDEN dargestellt.^[5] Die mit diesem Funktional berechneten Strukturparameter für Moleküle der Hauptgruppenelemente stimmen im

Allgemeinen gut mit den experimentell ermittelten Daten überein.^[6] Es lassen sich mit dieser Methode verlässliche Aussagen über die relative Stabilität von Isomeren und Gleichgewichtsgeometrien treffen.

2.3.2. Thermochemie

Grundlage der thermischen Berechnungen in *Gaussian03* ist die Annahme, dass Teilchen nicht miteinander wechselwirken, sie also als ideales Gas angesehen werden können. Aus dieser Näherung resultieren jedoch Fehler, welche vom Grad des Abweichens vom idealen Verhalten abhängen. Für die elektronischen Beiträge wird angenommen, dass die ersten und höheren angeregten Zustände nicht besetzbar sind, diese Näherung ist eigentlich unproblematisch, jedoch führt sie in Systemen mit niedrig liegenden angeregten elektronischen Zuständen zu Fehlern.

Basis der Berechnungen zur Thermochemie in *Gaussian03* sind die berechneten harmonischen Schwingungsfrequenzen des Moleküls, welche aus einer Frequenzanalyse hervorgehen. Die totale Energie des Systems E_0 setzt sich aus der totalen elektronischen Energie E_{tot} (Energie des betrachteten Systems relativ zu separierten Elektronen und Kernen) und der Nullpunktsschwingungsenergie ZPVE (zero point vibrational energy, stellt die Summe der Beiträge aller Schwingungsmodi des Systems bei 0K dar: $ZPVE = \sum_i 0.5 h c \tilde{\nu}_i$) zusammen.

Des Weiteren berücksichtigt man die Beiträge der elektronischen, vibratorischen, rotatorischen und translatorischen Freiheitsgrade E_{0-298} , um die Gesamtenergie im Standardzustand E_{298} (298.15 K, 1 bar) zu erhalten. Die Standardenthalpie des Systems H_{298} ist: $H_{298} = E_{298} + pV = E_{298} + RT$. In der Diskussion über die Ergebnisse der thermochemischen Rechnungen werden ausschließlich die H_{298} -Werte angeführt. Da alle Reaktionen in Lösung stattfinden, die Rechnungen sich aber auf Reaktionen von isolierten Molekülen in der Gasphase beziehen, werden die G_{298} -Werte nicht diskutiert, da diese stark fehlerbehaftet sind. Besonders stark fehlerbehaftet sind die rotatorischen und translatorischen Beiträge, da sowohl Translation als auch Rotation in der flüssigen Phase nur eingeschränkt möglich sind. Daraus resultiert ein großer Einfluss auf den Entropiebeitrag, welcher über die

Gibbs-Helmholtz-Gleichung direkt in die Werte für G_{298} eingeht. Dagegen ist der Entropiebeitrag zu den E_{0-298} -Werten sehr gering, weshalb diese hier zur Diskussion herangezogen werden. Auch diese Werte entsprechen natürlich nicht den realen Verhältnissen, da Wechselwirkungen mit Lösungsmittelmolekülen und der Moleküle untereinander einen erheblichen Einfluss auf die Stabilität von Verbindungen haben. Daher können die berechneten Werte lediglich als grobe Abschätzung für die realen Verhältnisse in kondensierter Phase gelten.

2.3.3. Basissätze und Pseudopotentiale

Die erste Strukturvoroptimierung einer jeden Verbindung wurde mit einem 6-31G(d,p)-Basissatz [Notation pbe1pbe/6-31G(d,p)] für die Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Silizium, Phosphor und Chlor durchgeführt. Die darauf folgenden Berechnungen wurden mit einem aug-cc-pVDZ-Basissatz [Notation pbe1pbe/aug-cc-pVDZ] für die Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Silizium, Phosphor und Chlor durchgeführt. Für Gallium und Antimon wurde ein quasi-relativistisches Pseudopotential der Stuttgart-Gruppe verwendet.^[7]

2.3.4. NBO-Analyse

Die natürliche Bindungsoptionalanalyse (NBO) ist eine Methode der Populationsanalyse um kovalente und nichtkovalente Effekte und Hybridisierungen zu untersuchen.^[8] Das Prinzip der NBO-Analyse beruht auf der sukzessiven Transformation des *input*-Basissatzes zu den verschiedenen lokalisierten Orbitalen.^[9]

Dem gebräuchlichen Lewis-Bild, in welchem Bindungen und freie Elektronenpaare lokalisiert werden, entsprechen die aus der NBO-Analyse erhaltenen Bindungsoptionale. So wird das NBO für eine lokalisierte σ -Bindung, φ_{AB} , zwischen den Atomen A und B direkt aus den Hybridorbitalen (NHO), h_A und h_B , geformt. Diese gehen wiederum aus einem Satz effektiver Valenzschalen-Atomorbitale (NAOs) hervor.

Die zueinander orthogonalen, lokalisierten Orbitale werden maximal besetzt, wobei die energetisch günstigste Lewis-Formel, welche durch E_{Lewis} charakterisiert ist, bei maximaler NBO-Besetzung gesucht wird. Die Gesamtenergie $E = E_{\text{Lewis}} + E_{\text{Non-Lewis}}$ weicht dabei meist nur geringfügig von E_{Lewis} ab; es gilt in der Regel: $E_{\text{Non-Lewis}} < 1\% E_{\text{Lewis}}$. Hieraus folgt, dass die gefüllten φ_{AB} -NBOs sehr gut geeignet sind, die kovalenten Effekte einer Molekel im Einklang mit der „natürlichen Lewis-Struktur“ zu beschreiben. Neben den Bindungsoptionalen entstehen bei deren Erzeugung auch unbesetzte Zustände, mit denen nichtkovalente Effekte (z.B. Hyperkonjugation) beschrieben werden können. Den wichtigsten Zustand stellt in diesem Zusammenhang das antibindende Orbital φ_{AB}^* : $\varphi_{\text{AB}}^* = c_A h_A - c_B h_B$. Die antibindenden Orbitale sind nicht äquivalent zu den virtuellen MOs einer SCF-Rechnung, da letztere absolut unbesetzt sind. Dagegen können erstere geringfügig besetzt sein und ihre Besetzung führt zu einer definierten Energiesenkung.

Die teilweise Besetzung der antibindenden Zustände (φ_{AB}^*) führt zu Abweichungen vom idealisierten Lewis-Bild und somit zu geringen nichtkovalenten Korrekturen im Modell der lokalisierten kovalenten Bindungen (entspricht E_{Lewis}). Da wie bereits dargestellt, der E_{Lewis} -Beitrag zur Gesamtenergie gering ist, kann die Korrektur durch eine einfache Störungsrechnung 2. Ordnung beschrieben werden:

$$\Delta E_{\varphi\varphi^*}^{(2)} = -2 \frac{\langle \varphi | \hat{F} | \varphi^* \rangle^2}{\varepsilon_{\varphi^*} - \varepsilon_{\varphi}}$$

Diese Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen besetztem Orbital, φ und unbesetztem Orbital, φ^* , im Rahmen der Störungsrechnung darf nicht verwechselt werden mit HOMO-LUMO-Wechselwirkungen oder mit einer „ionischen Resonanz“, weil die übertragene Ladung ca. $10^{-3} e$ beträgt und ist damit wesentlich geringer als für die Bildung eines Ionenpaares nötig wäre. Wird Elektronendichte aus einem bindenden Elektronenpaar in ein antibindendes Orbital doniert, spricht man von (negativer) Hyperkonjugation.

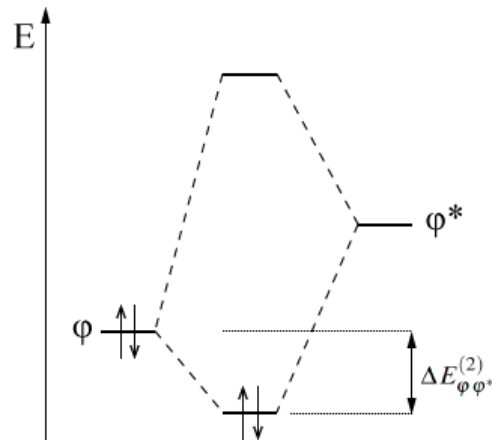


Abbildung 2.1. Korrektur im Lewis-Bild entsprechend einer Störungsrechnung 2. Ordnung.

Die Rolle der antibindenden Orbitale wird beim Übergang von natürlichen Bindungsorbitalen (NBO) zu lokalisierten Molekülorbitalen (LMO) deutlich, welche dann wieder voll besetzt (exakt 2 Elektronen) werden: $\varphi_{AB}^{LMO} = \varphi_{AB} + \lambda\varphi_{CD}^* + \dots$.

Die Delokalisation des Bindungsorbitals φ_{AB} , über die antibindenden Zustände wird letztlich durch das LMO, φ_{AB}^{LMO} , widergespiegelt. Die antibindenden Orbitale stellen somit formal die Delokalisation des Orbitals, φ_{AB} , von der idealisierten lokalisierten Form dar (aufgrund von hyperkonjugativen, nichtkovalenten Wechselwirkung). Somit zeigen die lokalisierten Molekülorbitale direkt die Delokalisationseffekte.

2.3.5. GIAO-Methode zur Berechnung von ^{31}P chemischen Verschiebungen

In der NMR-Spektroskopie wird die Energiedifferenz eines Systems bei Anwesenheit und Fehlen eines externen magnetischen Feldes gemessen. Für die Bestimmung der chemischen Verschiebung eines Kernes sind zwei Magnetfelder zu berücksichtigen: das externe Magnetfeld des Gerätes sowie das interne magnetische Feld des Kernes. Die chemische Verschiebung ist proportional zur zweiten Ableitung der Energie nach diesen zwei Feldern. Durch die Bewegung der Elektronen um den Kern wird ein magnetisches Moment erzeugt, die Wirkung des hiervon erzeugten magnetischen Feldes auf das System kann als Störung des Terms der kinetischen Energie des Hamilton-Operators beschrieben werden.^[10, 11]

Um die Störung des Operators der kinetischen Energie berechnen zu können, muss

der Ursprung für ein Koordinatensystem für die Rechnung festgelegt werden; dieser Ursprung wird *gauge-origin* genannt. Da das magnetische Feld unabhängig von der Wahl des *gauge-origin* ist, müssen dies auch die berechneten magnetischen Eigenschaften sein, was jedoch nur bei Verwendung der exakten Wellenfunktion der Fall ist. Um das Problem der Festlegung des *gauge-origin* zu Umgehen, wurde bereits 1937 von London^[12] eine Methode eingeführt, die *gauge-including atomic orbitals* (GIAOs) als Basissatz verwendet. Durch Einbindung des *gauge-origin* in die Basisfunktion selbst, können alle Matrixelemente, die die Basisfunktionen enthalten, so beschrieben werden, dass sie vom *gauge-origin* unabhängig sind.

Die GIAO-Methode ist als Standardmethode in Gaussian implementiert. Die ausgegebenen chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und sind Absolutwerte (σ_{iso}). Um die absoluten chemischen Verschiebungen der Gasphasenrechnung auf eine Referenz (85%ige Phosphorsäure) zu beziehen und somit auf einen bestimmten Wert skalieren zu können (δ_{Subst}), wurde eine Umrechnung über die gemessene Verschiebung von PH₃ am *zero-pressure-limit* vorgenommen, durch die die absolute chemische Verschiebung von 85%iger Phosphorsäure in der Gasphase extrapoliert werden konnte:^[13]

$$\delta_{\text{Subst.}} = \sigma_{\text{iso}/\text{H}_3\text{PO}_4} - \sigma_{\text{iso.}/\text{Subst.}} \quad (\text{mit } \delta_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 328.35 \text{ ppm})$$

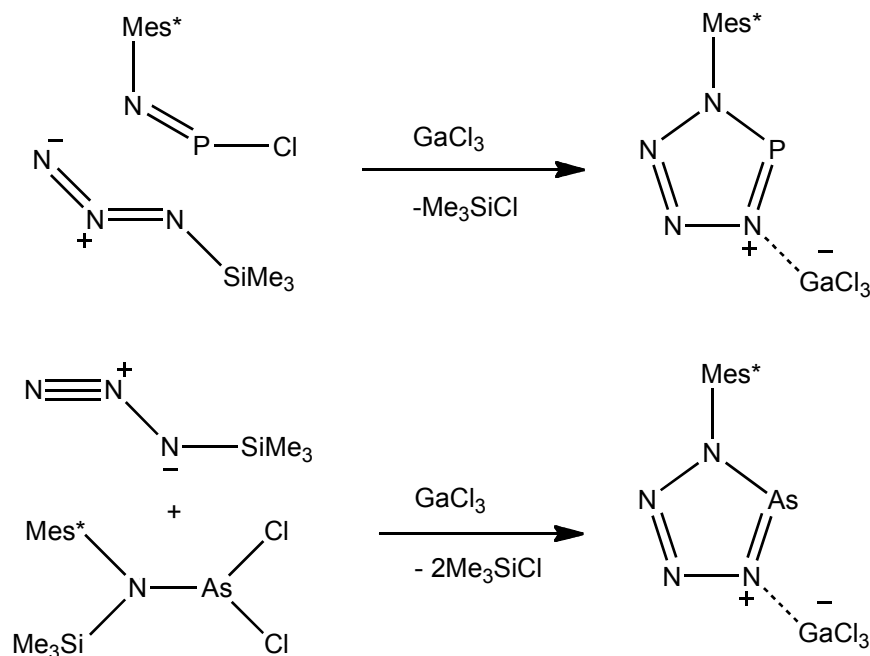
Es kann gezeigt werden, dass die Übereinstimmung der berechneten chemischen Verschiebungen mit dem Experiment steigt, wenn Rechenmethoden wie MP2 oder der DFT zur Strukturoptimierung verwendet werden, die Elektronenkorrelation enthalten. Ebenso steigt die Genauigkeit der Rechnung bei Verwendung großer Basissätze (*double-zeta* oder *besser*),^[14] wobei für die hier durch geführten Rechnungen der *triple-zeta*-Basissatz aug-cc-pVDZ verwendet wurde.

3. Kenntnisstand

3.1. Chlor-/Methylaustauschreaktionen

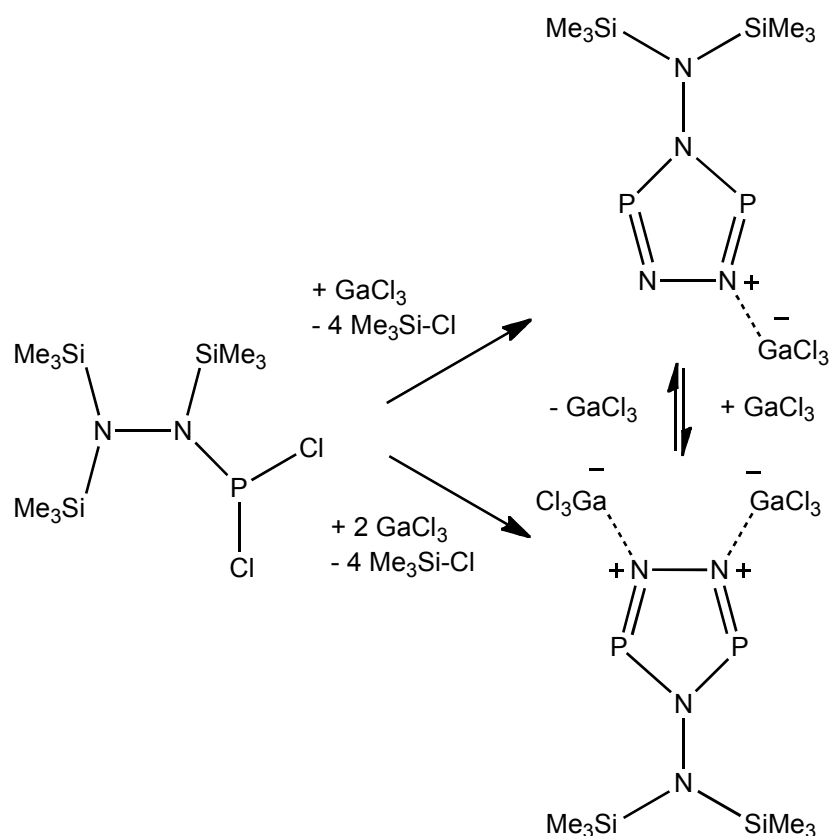
Die Lewis-Säure assistierte Eliminierung von Trimethylsilylchlorid bei der Reaktion von Dipolarophilen und 1,3-Dipolmolekülen geht im Falle der Iminophosphane und -arsane mit einer [3+2]-Cycloaddition einher. Setzt man $\text{Mes}^*-\text{N}=\text{P}-\text{Cl}$ in Gegenwart von GaCl_3 mit Me_3SiN_3 um, so bildet sich unter Eliminierung eines Äquivalents Me_3SiCl ein Tetraazaphosphol, welches durch die Lewis-Säure GaCl_3 stabilisiert wird.^[15]

Diese GaCl_3 -assistierte [3+2]-Cycloaddition stellt den typischen Reaktionspfad von $(\text{Mes}^*-\text{N}=\text{Pn}-\text{Cl})$ ($\text{Pn} = \text{P}, \text{As}$) dar. Da das Iminoarsan im Gleichgewicht mit seinem Dimer vorliegt, kann man an dessen Stelle auch ein silyliertes Aminoarsan einsetzen, welches die *in-situ*-Generierung eines Iminoarsans in der Reaktion mit GaCl_3 ermöglicht. Diese Aminoarsane, können daher als kinetisch stabilisierte, versteckte Iminoarsane angesehen werden (Schema 3.1.).



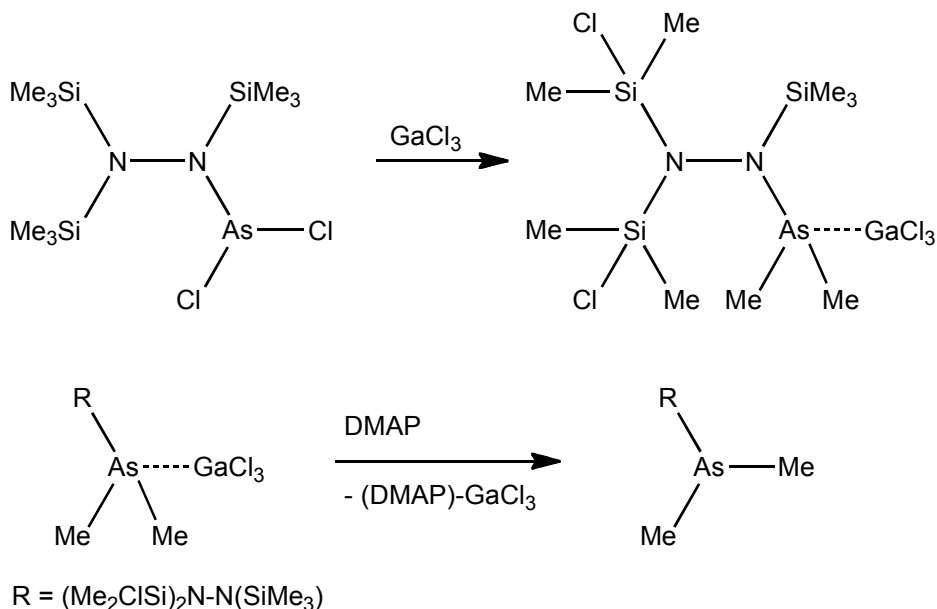
Schema 3.1. [3+2]-Cycloaddition zwischen $\text{Mes}^*-\text{N}=\text{P}-\text{Cl}$ bzw. $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{AsCl}_2$ und Me_3SiN_3 in Gegenwart von GaCl_3 unter Bildung eines Tetraazaphosphols bzw. Tetraazaarsols.

Die Hydrazinophosphane sind den Aminophosphanen sehr ähnlich. *N,N',N'*-[Tris(trimethylsilyl)hydrazino]dichlorphosphan reagiert mit einem Äquivalent GaCl_3 unter Bildung eines Triazadiphosphols, welches als Lewis-Säure-Base-Addukt mit GaCl_3 stabilisiert wird (Schema 3.2). Die dabei stattfindende Trimethylsilylchlorid-Eliminierung wird durch das GaCl_3 induziert und führt schnell und in hohen Ausbeuten zum Triazadiphosphol, das in CH_2Cl_2 über einen langen Zeitraum stabil ist. Bei der Reaktion mit zwei Äquivalenten GaCl_3 wird das Diaddukt gebildet, welches auch erhalten wird, wenn man das Monoaddukt des Triazadiphosphols mit einem weiteren Äquivalent GaCl_3 umsetzt. Diese Addukte sind Charge-Transfer-Komplexe und die Bindung zwischen dem GaCl_3 und dem R_2N_3 -Fragment, kann als typische Donor-Acceptor-Bindung angesehen werden.^[16] Jedoch zeigte sich, dass beim Einsatz von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N}(\text{Me}_3\text{Si})\text{AsCl}_2$ nicht das Triazadiarsol entsteht, sondern ein ungewöhnlicher Chlor-/Methylaustausch zu $(\text{ClSiMe}_2)_2\text{N-N}(\text{SiMe}_3)\text{-AsMe}_2$ stattfindet (Schema 3.3).^[17]



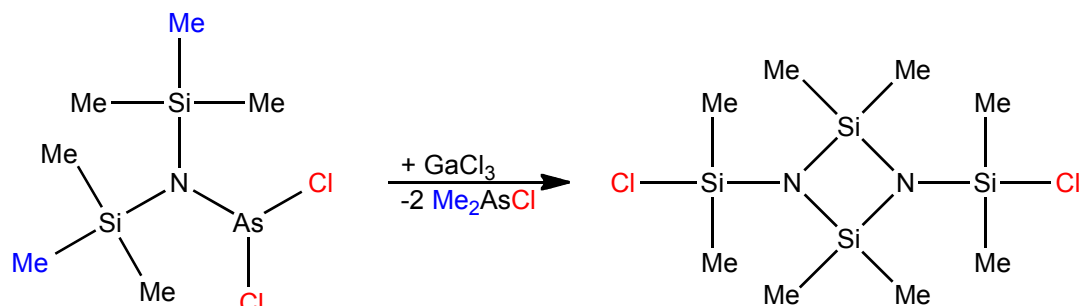
Schema 3.2. GaCl_3 -assistierte Me_3SiCl -Eliminierung und Bildung eines Triazadiphosphols an silylierten Hydrazinodichlorphosphanen.

Reaktionen bei denen Silizium-Kohlenstoff-Bindungen in Gegenwart von GaCl_3 gespalten werden, sind bekannt. Man beobachtet die Wanderung einer Methylgruppe vom Silizium zum Gallium bei der Reaktion von Me_4Si mit GaCl_3 . Es wird angenommen, dass dabei ein Intermediat entsteht, bei dem das Gallium- und Siliziumzentrum über jeweils ein Cl-Atom und eine Me-Gruppe verbrückt sind, das anschliessend in Me_3SiCl und Me_2GaCl dissoziiert.^[18] Beim intramolekularen Cl-/Me-Austausch an silylierten Hydrazinodichlorarsanen, unterstützt GaCl_3 die Austauschreaktion und bildet an deren Ende ein Addukt. Die Adduktbildung kann durch Zugabe einer Lewis-Base wie DMAP am Ende des Austausches unterdrückt werden. Es bildet sich ein stabiles Lewis-Säure-Base-Addukt, welches in *n*-Hexan unlöslich ist und so vom Produkt abgetrennt werden kann.^[17] GaCl_3 kann in dieser Reaktion als Katalysator angesehen werden, im Gegensatz zu der zuvor beschriebenen Si-C-Bindungsspaltung, in der verschiedene Methylchlorgallane gebildet werden. Eine ähnliche Si-C-Bindungsspaltung haben Carmalt *et al.* bei der Reaktion von GaCl_3 mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ beobachtet, wo neben anderen Produkten dimeres $(\text{MeGaCl}_2)_2$ nachgewiesen wurde.^[19]



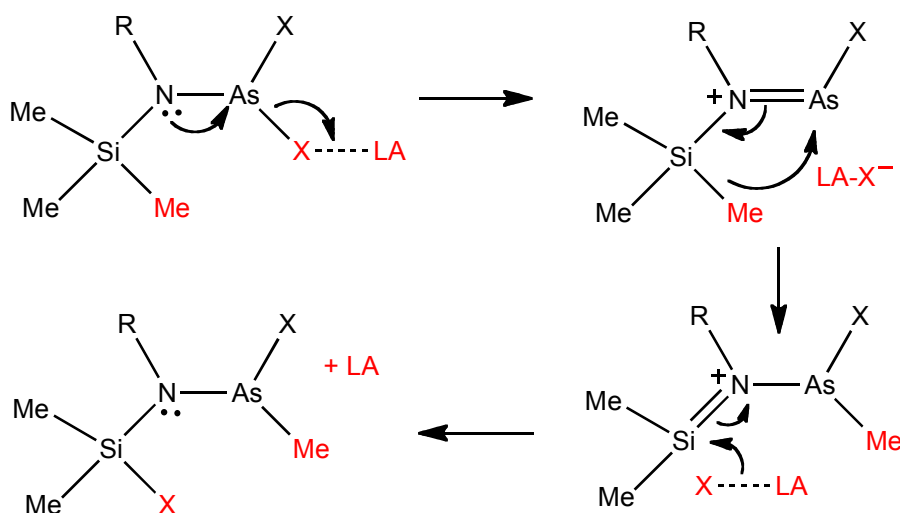
Schema 3.3. Chlor-/Methyl-Austauschreaktionen an silylierten Hydrazinodichlorarsanen.

Wird das *N,N*-Bis(trimethylsilyl)aminodichlorarsan mit GaCl_3 in CH_2Cl_2 bei tiefen Temperaturen umgesetzt, erhält man 1,3-Bis(chlordimethylsilyl)-2,2,4,4-tetramethyl-*cyclo*-disiladiazan (Schema 3.4.).



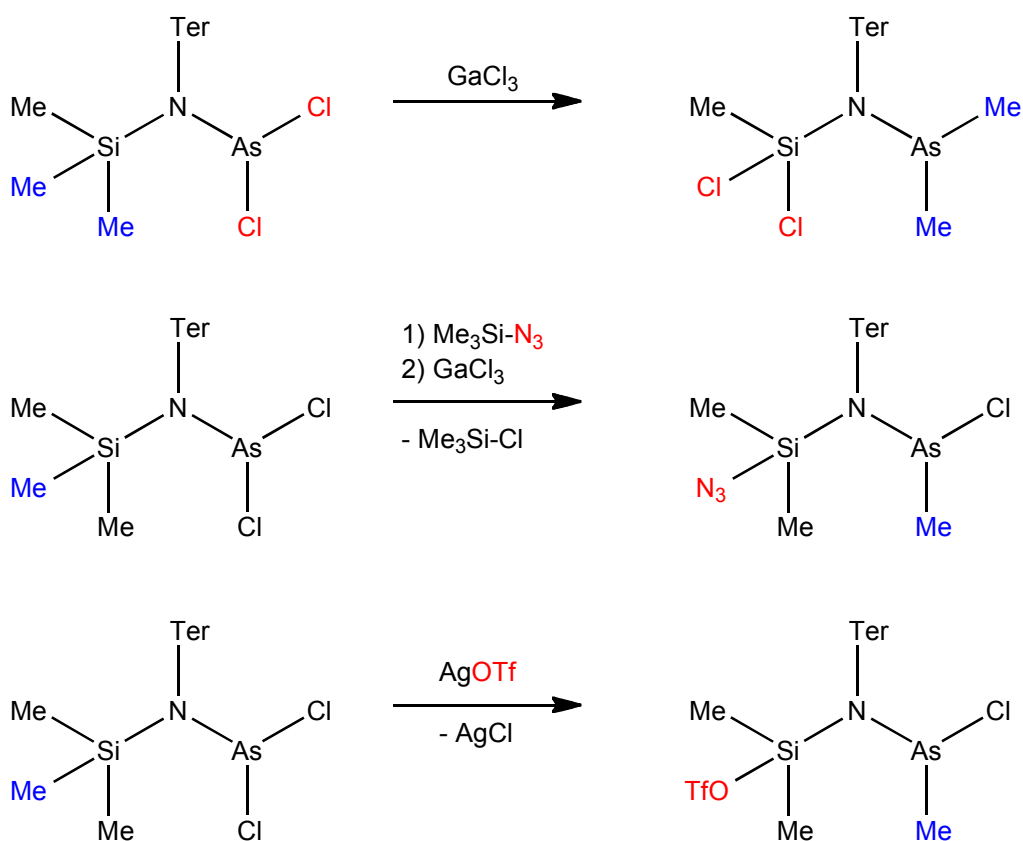
Schema 3.4. Chlor-/Methyl-Austauschreaktionen an silylierten Aminodichlorarsanen.

Die Identifikation von Me_2AsCl durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie beweist auch hier einen Cl-/Me-Austausch. Die Chlor-Abstraktion wird durch das GaCl_3 eingeleitet und die Migration einer Methyl-Gruppe vom Trimethylsilyl-Rest stabilisiert das kationische Arsenzentrum. Anschließend wird ein Chlorid durch das $[\text{GaCl}_4]^-$ auf die $\text{Me}_2\text{Si=N}$ -Einheit übertragen. Für den zweiten Austausch wird ein ähnlicher Mechanismus angenommen und die anschließende Eliminierung von Me_2AsCl sowie die Dimerisierung des *in situ* entstehenden $\text{Me}_2\text{Si=N-SiMe}_2\text{Cl}$ führt zum *cyclo*-Disilazan (Schema 3.5.).



Schema 3.5. Vorgeschlagener Mechanismus für den Chlor-/Methyl-Austausch an silylierten Aminodichlorarsanen.

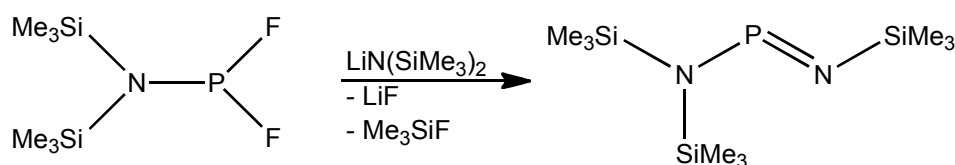
Weitere Austauschreaktionen wurden von Schulz *et al.* ^[20] an *N*-Trimethylsilyl- (*m*-terphenyl)amino(dichlor)arsanen beobachtet. Solche Aminodichlorarsane können als versteckte Dipolarophile betrachtet werden, so dass eine intrinsische Eliminierung von Me₃SiCl das Iminochlorarsan freisetzen sollte. Jedoch erhält man bei der Reaktion mit GaCl₃ als Lewis-Säure wiederum ein Austauschprodukt, *N*-Dichlormethylsilyl(*m*-terphenyl)-aminodimethylarsan. Die Umsetzung einer Mischung aus Me₃SiN₃ und Terphenylaminodichlorarsan mit GaCl₃ führt zu einem Azid-/Methyl-Austausch-Produkt. Ohne den Zusatz von GaCl₃ wird jedoch keine Reaktion beobachtet. Des Weiteren ist bekannt, dass in Gegenwart von Silbertriflat eine Methyl-/Triflat-Austauschreaktion stattfindet. Wobei die Silberkationen hier als Lewis-Säure fungieren, welche die Reaktion vermitteln (Schema 3.6.).



Schema 3.6. Chlor-/Methyl- und weitere Austauschreaktionen an silylierten Aminodichlorarsanen.

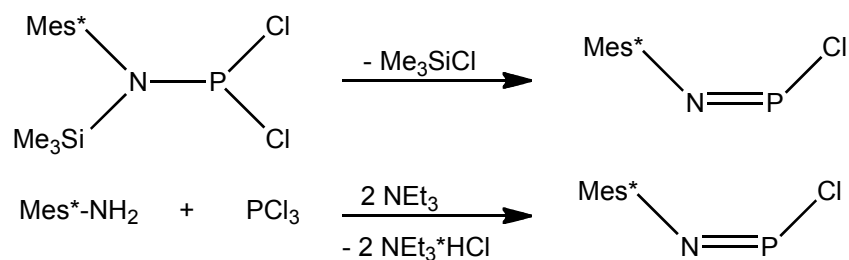
3.2. GaCl₃-assistierte Trimethylsilylchlorid-Eliminierungsreaktionen

Phosphor-Stickstoff-Verbindungen mit niedrig koordinierten Phosphor(III)-Atomen stellen eine gut untersuchte Substanzklasse dar.^[21] Kleine Koordinationszahlen am Phosphor ($Z < 3$) wurden erst spät durch den Einsatz von sperrigen Substituenten zugänglich. Der erstmalige Nachweis einer Phosphor(III)-Verbindung, die das Strukturelement eines Phosphazens, -P=N-, aufwies, gelang Flick und Niecke 1973.^[22] Dieses erste Iminophosphan wurde bei der Reaktion von Bis(trimethylsilyl)-aminodifluorphosphan mit Lithium-Bis(trimethylsilyl)amid erhalten (Schema 3.7.). Galten stabile niedervalente Phosphor-Stickstoff-Verbindungen früher noch als Exoten der Hauptgruppenchemie, so ist mittlerweile eine große Anzahl von ihnen bekannt.



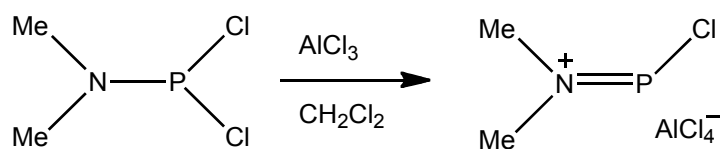
Schema 3.7. Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-P=N}(\text{SiMe}_3)$.

Iminophospane können auf unterschiedliche Art und Weise synthetisiert werden, wobei häufig die 1.2-Eliminierung oder die Substitution an bekannten Iminophosphanen verwendet wird. Als einfachste Methode hat sich die 1.2-Eliminierung von Me_3SiCl aus Aminophosphanen etabliert, welche über eine Reaktion von PCl_3 mit den gewünschten Lithiumamiden unter LiCl -Eliminierung leicht herzustellen sind.^[22, 23] Wird Mes^*NH_2 mit NEt_3 und PCl_3 umgesetzt, so wird durch zweifache HCl -Eliminierung das Iminophosphan auf direktem Wege erhalten (Schema 3.8.).



Schema 3.8. Darstellung von Iminophosphanen durch Me_3SiCl - oder HCl -Eliminierung.

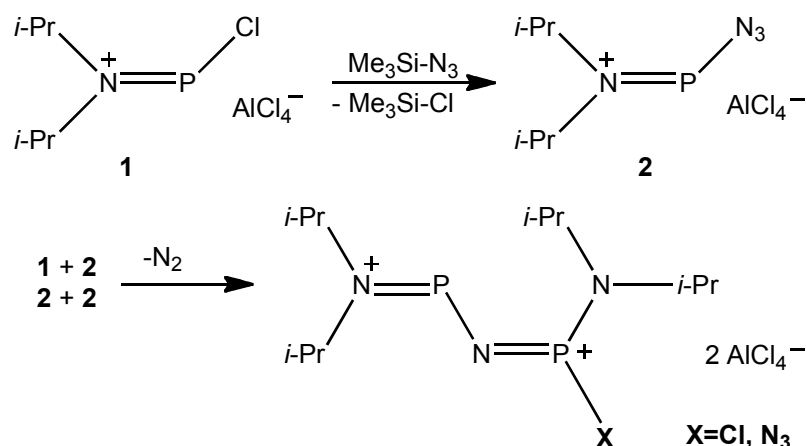
Im Gegensatz zu den Reaktionen von Hydrazinodichlorphosphanen bilden sich bei der Umsetzung von Dialkylaminodichlorphosphanen mit den Lewis-Säuren AlCl_3 und GaCl_3 die korrespondierenden Chlorphosphenium-Salze, welche sich durch zweifach koordinierten Phosphor auszeichnen. Die Synthese eines *N,N*-Dimethylaminochlorphosphenium-Kations wurde 1976 erstmals von Parry *et al.* beschrieben.^[24] Hierbei wurde *N,N*-Dimethylaminochlorphosphan in CH_2Cl_2 mit AlCl_3 umgesetzt (Schema 3.9.) und das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aufgenommen, wobei sich eine starke Tieffeld-Verschiebung von ca. 150 ppm zeigte. Es handelte sich bei diesem Phosphenium-Kation um die am stärksten entschirmte Phosphor(III)-Spezies, die bis zu diesem Zeitpunkt bekannt war.



Schema 3.9. Darstellung des ersten Chlorphosphenium-Kations aus Dimethylaminodichlorphosphan.

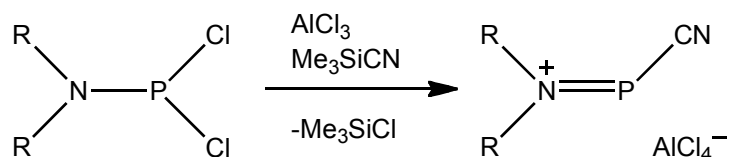
Neben den Chlorphosphenium-Kationen wurden bereits früher Azidophosphenium-Kationen als Intermediate der Reaktion von Chlorphosphenium-Tetrachloridoaluminaten mit Trimethylsilylazid angenommen. Setzt man ein Dialkylaminodichlorphosphan in Gegenwart einer Lewis-Säure mit Trimethylsilylazid um, so bildet sich *in situ* ein Azidophosphenium-Kation, welches mit sich selbst oder einem weiteren Chlorphosphenium-Kation zu einem Biphosphordikation weiter reagiert (Schema 3.10.).^[25] Die Bildung dieser Dikationen

stellt eine Erweiterung der Staudinger-Reaktion dar, welche häufig bei der Reaktion von Me_3SiN_3 mit Phosphorverbindungen auftritt.^[26]



Schema 3.10. *In-situ*-Generierung eines Azidophosphenium-Kations und anschließende Zersetzung in einer Staudinger-Reaktion.

Mazierre *et al.* gelang des Weiteren die Synthese eines cyano-substituierten Phosphenium-Kations. Setzt man das *in situ* entstehende Chlorphosphenium-Tetrachloridoaluminat mit Trimethylsilylcyanid um (Schema 3.11.), so bildet sich ein Aminocyanophosphenium-Kation, welches durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie charakterisiert wurde.



Schema 3.11. Darstellung eines Aminocyanophosphenium-Kations.

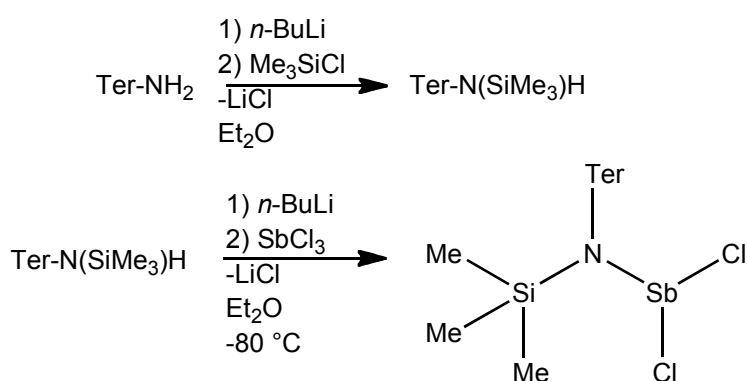
4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. GaCl₃-assistierte Chlor-/Methyl-Austauschreaktionen in *N*-Trimethylsilyl-*N*-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-aminodichlorostiban

Wie bereits erwähnt, sollte in dieser Arbeit untersucht werden, ob das Konzept des Methyl-/Chloraustausches, welcher an silylierten Aminodichlorarsanen beobachtet werden konnte,^[20] auf die analogen Antimon-Verbindungen übertragen werden kann.

4.1.1. *N*-Trimethylsilyl-*N*-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-aminodichlorstiban

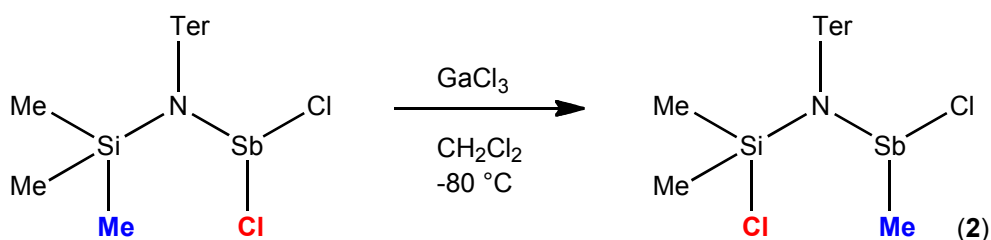
Das *N*-Trimethylsilyl-*N*-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-aminodichlorstiban (**1**) enthält das ungewöhnliche Aminostiban-Fragment, welches durch den sterisch anspruchsvollen Rest am Amino-Stickstoff stabilisiert wird. Man erhält das Terphenyl-substituierte Aminostiban, wenn man das Terphenylamin zunächst silyliert und dieses dann mit *n*-BuLi und nachfolgend mit SbCl₃ umsetzt (Schema 3.1.). Dabei wird die LiCl-Eliminierung als Triebkraft ausgenutzt und das erhaltene Rohprodukt kann durch Sublimation gereinigt und in 74 %iger Ausbeute isoliert werden.^[27]



Schema 4.1. Darstellung von Ter-N(SiMe₃)SbCl₂ (**1**).

4.1.2. *N*-Chlordimethylsilyl-*N*-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-amino(chlor)methylstiban

Setzt man **1** in CH₂Cl₂ mit GaCl₃ um, so erwartet man die Bildung eines Iminochlorstibans, welches mit einem geeigneten Dipolmolekül wie Trimethylsilylazid in einer [3+2]-Cycloaddition zu einem Tetraazastibol reagieren kann. Doch stattdessen wird das *N*-Chlordimethylsilyl-*N*-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-amino(chlor)methylstiban (**2**) gebildet, welches als Produkt eines Chlor-/Methyl-Austausches zwischen Silizium und Antimon angesehen werden kann. Der Austauschmechanismus wurde schon für die analogen Arsensysteme diskutiert.^[20] Es kann angenommen werden, dass intramolekulare Donor-Acceptor-Wechselwirkungen zwischen dem $\pi_{\text{Sb=N}}$ und dem σ^* der Si-C-Bindung, die Si-C-Bindung signifikant schwächen und so die Übertragung einer Methylgruppe auf das Antimon unterstützen. Im Gegenzug attackiert das Chlorid-Ion das positiviert Silizium-Atom, so dass letztendlich eine Si-Cl- und eine Sb-Me-Bindung ausgebildet werden.



Schema 4.2. Reaktion von Ter-N(SiMe₃)SbCl₂ mit GaCl₃ zu **2**.

2 kristallisiert sowohl aus Toluol und Benzol als auch aus Diethylether und *n*-Hexan, wobei jede der Strukturen Lösungsmittelmoleküle in der Elementarzelle enthält. Zur Strukturdiskussion wird hier die Toluol-Struktur herangezogen. **2** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 und die Elementarzelle besitzt mit 6039 Å³ ein sehr großes Volumen, dadurch wird eine hohe Anzahl unabhängiger Reflexe zur Strukturverfeinerung benötigt. In der asymmetrischen Einheit liegen vier Moleküle vor, jeweils zwei R- und zwei S-Enantiomere (bezogen auf die SbMeCl-Einheit). Sowohl die SbMeCl-, als auch die SiMe₂Cl-Einheit sind in der Toluol-Struktur fehlgeordnet. Die Hauptlage des Chlor-Atoms am Silizium ist immer *anti* zur N-Sb-Bindung. Des Weiteren befinden sich in der asymmetrischen Einheit ein doppelt und

ein dreifach fehlgeordnetes Toluol-Molekül. Der Aminostickstoff in **2** befindet sich in einer ideal trigonal planaren Umgebung, wohingegen sich das Antimon in einer trigonal pyramidalen Umgebung befindet, was durch die Winkelsummen an den Atomen belegt wird. Die Me₂ClSi-N-SbMeCl-Einheit liegt in einer Tasche, welche durch den Terphenyl-Rest gebildet wird, jedoch immer ein wenig gedreht. Der Torsionswinkel zwischen der Si-N-Sb-Ebene und dem zentralen Phenylring liegt bei ca. 50°. Der N-Sb-Abstand beträgt 2.065 (2) Å, was einer leicht verkürzten N-Sb-Einfachbindung entspricht ($\Sigma r_{kov}(\text{N-Sb}) = 2.11 \text{ \AA}$)^[28]. Der Sb-Cl-Abstand ist mit 2.4087 (7) Å im Bereich einer typischen Sb-Cl-Einfachbindung ($\Sigma r_{kov}(\text{Sb-Cl}) = 2.39 \text{ \AA}$)^[28].

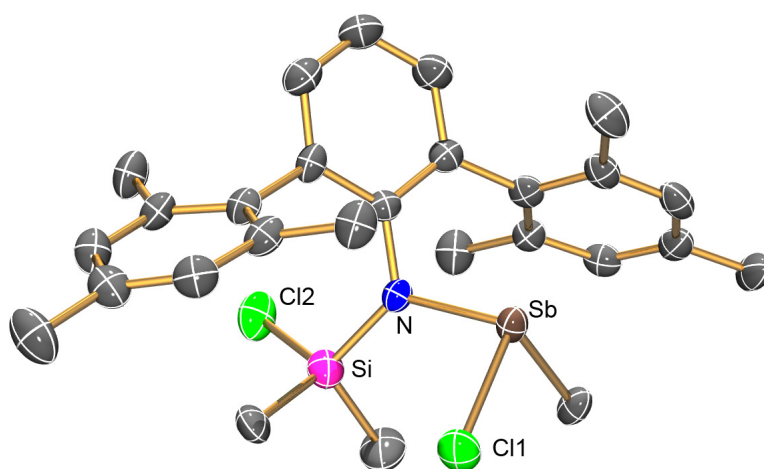
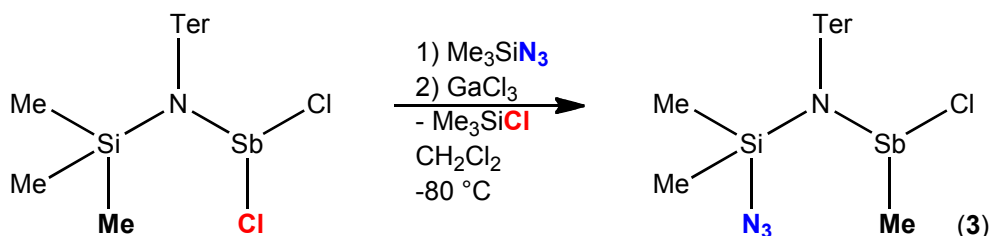


Abbildung 4.1. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **2** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome sind nicht dargestellt). Strukturdaten siehe Kapitel 6.1.

4.1.3. *N*-Azidodimethylsilyl-*N*-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-amino(chlor)methylstiban

Obwohl **1** bereits mit GaCl₃ reagiert, sollte eine Änderung der synthetischen Herangehensweise zeigen, ob eine formale [3+2]-Cycloaddition schneller als ein Chlor-/Methyl-Austausch bzw. Azid-/Methyl-Austausch ist. Aus diesem Grund wurde eine CH₂Cl₂-Lösung von GaCl₃ bei -75 °C langsam zu einer Lösung von **1** und Me₃SiN₃ getropft und für 1 h bei -30 °C gerührt. Nachdem die Lewis-Säure mit DMAP als GaCl₃-DMAP-Addukt entfernt wurde, konnte das Produkt eines

Azid-/Methyl-Austausches, das *N*-Azidodimethylsilyl-*N*-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-amino(chlor)methylstiban (**3**) isoliert werden. Diese Form des Austausches wurde auch schon an den analogen Arsen-Systemen beobachtet.



Schema 4.3. Reaktion von Ter-N(SiMe₃)SbCl₂ mit Me₃SiN₃ und anschließender Zugabe von GaCl₃ zu **3**.

Das Produkt wurde durch Einkristalldiffraktometrie eindeutig charakterisiert und ist eines der wenigen bekannten neutralen Azidosilane.^[29] Die Azid-Gruppe konnte durch schwingungsspektroskopische Methoden nachgewiesen werden und die asymmetrische Valenzschwingung der Azidgruppe liegt im typischen Bereich kovalenter Azide ($\tilde{\nu} = 2067 \text{ cm}^{-1}$).

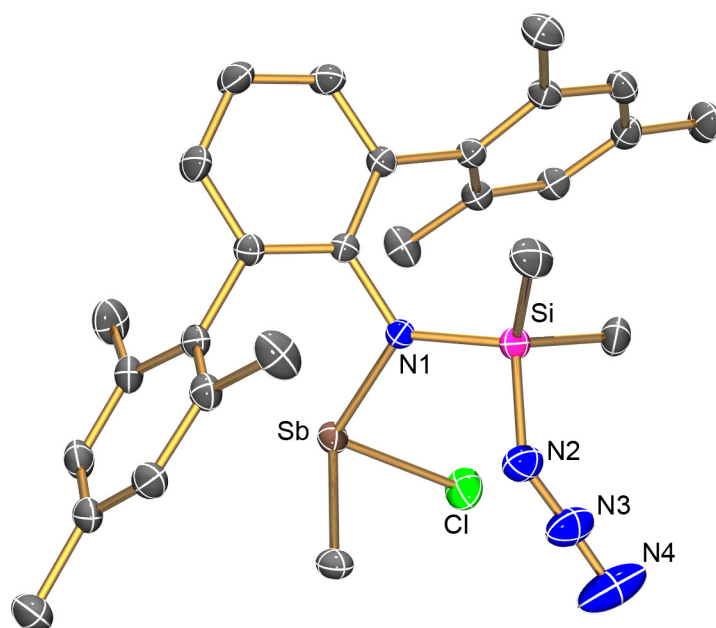
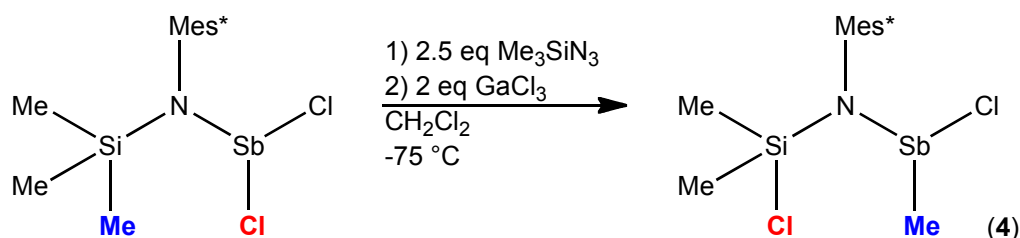


Abbildung 4.2. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **3** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome sind nicht dargestellt). Strukturdaten siehe Kapitel 6.1.

Kristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten *n*-Hexan Lösung erhalten. **3** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die N1-Sb-Bindung liegt mit 2.068 (1) Å im Bereich einer typischen Einfachbindung ($\Sigma r_{kov}(\text{N-Sb}) = 2.11 \text{ Å}$)^[28], wohingegen die Sb-Cl Bindung mit 2.4103 (4) Å leicht verlängert ist. Die Azidgruppe ist kovalent an das Silizium-Atom gebunden, was sich auch im Si-N2-Abstand von 1.776 (2) Å ($\Sigma r_{kov}(\text{Si-N}) = 1.87 \text{ Å}$)^[28] ausdrückt. Die für kovalente Azide typische *trans-bent*-Struktur^[30] findet sich auch hier mit einem N2-N3-N4 Winkel von 175.7 (2) ° wieder. Wie bei **2** liegt die Sb-N1-Si-Einheit in einer Tasche, welche durch den Terphenyl-Rest gebildet wird, jedoch ist diese Einheit um 54° gegen den zentralen Phenylring des Terphenylsystems verdreht. Diese Drehung geschieht aus sterischen Gründen und trägt zur Stabilisierung dieses ungewöhnlichen Strukturelementes bei.

4.1.4. *N*-Chlordimethylsilyl-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-amino(chlor)methylstiban

Die an den Terphenylsystemen beobachteten Reaktionen sollten nun auf die korrespondierenden Supermesityl-Systeme ausgedehnt werden. Hierzu wurde eine Lösung von *N*-Trimethylsilyl-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-aminodichlorstiban und zwei Äquivalenten Me_3SiN_3 mit einem 2,5fachen Überschuss GaCl_3 in CH_2Cl_2 bei -75 °C umgesetzt und anschließend bei -30 °C für zwei Stunden gerührt. Das Produkt wurde nach Abtrennen des GaCl_3 mit DMAP und anschließender Extraktion mit *n*-Hexan erhalten. Auch in dieser Reaktion wird ein Chlor-/Methyl-Austausch beobachtet. Es bildet sich das zum Terphenyl-System analoge Produkt *N*-Chlordimethylsilyl-*N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-amino(chlor)methylstiban (**4**).



Schema 4.4. Reaktion von $\text{Mes}^* \text{-N}(\text{SiMe}_3)\text{SbCl}_2$ mit Me_3SiN_3 und anschließender Zugabe von GaCl_3 zu **4**.

4 wurde durch Röntgenkristallstrukturanalyse eindeutig identifiziert. Offensichtlich bildet sich auch in dieser Reaktion nicht das gewünschte Iminochlorstiban, welches dann zum *cyclo*-Distibadiazan dimerisieren kann. Es konnte in anderen Arbeiten gezeigt werden, dass $\text{Mes}^*\text{-N}(\text{SiMe}_3)\text{SbCl}_2$ mit AgOTf zum zweifach triflat-substituierten Stiban reagiert, welches anschließend unter Me_3SiOTf -Eliminierung zum *cyclo*-Distibadiazan dimerisiert.^[27] Eine GaCl_3 assistierte Me_3SiCl -Eliminierung in **4** sollte ebenfalls zum *cyclo*-Distibadiazan führen, jedoch scheint der intramolekulare Chlor-/Methyl-Austausch schneller zu sein, als die Eliminierung von Me_3SiCl .

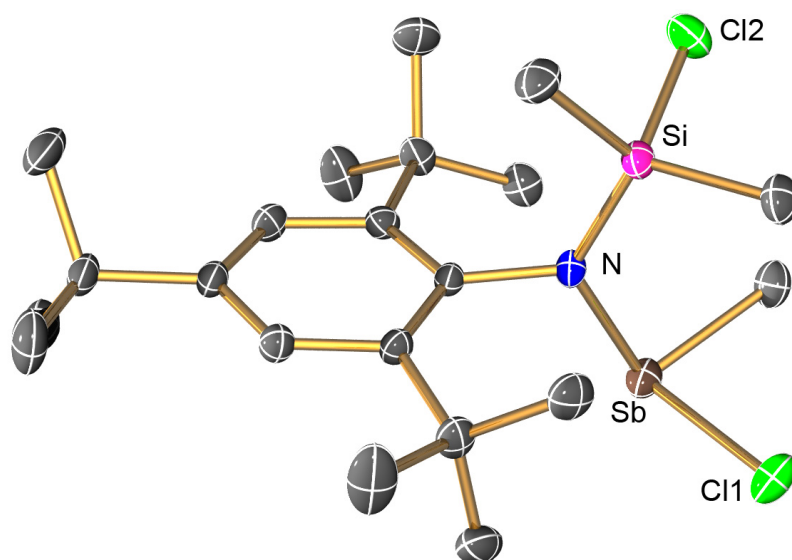


Abbildung 4.3. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **4** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome sind nicht dargestellt). Strukturdaten siehe Kapitel 6.1.

4.1.5. Reaktionen von $\text{Ter-N}(\text{SiMe}_3)\text{SbCl}_2$ mit anderen Lewis-Säuren und Isolierung von Zersetzungsprodukten

Bei der Synthese von **3** wurden GaCl_3 und Me_3SiN_3 im Überschuss eingesetzt. Eine Änderung der Stöchiometrie sollte zeigen, ob äquimolare Mengen GaCl_3 bei einem zweifachen Überschuss Trimethylsilylazid ausreichen, um eine Azid-/Methylaustauschreaktion zu bewirken oder ob in diesem Fall eine [3+2]-

Cycloaddition zum Tetraazastibol stattfindet. Me_3SiN_3 und GaCl_3 wurden bei $-75\text{ }^\circ\text{C}$ zugegeben und die erhaltene gelbe Lösung für weitere 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde GaCl_3 durch Zugabe einer DMAP-Lösung in CH_2Cl_2 als DMAP-Addukt entfernt und das *n*-Hexan-Extrakt konzentriert. Auch hier wurde **3** erhalten. **3** wurde anschließend mit einem Überschuss NaN_3 in THF umgesetzt, um zu sehen, ob eine Substitution des Chlorids am Antimon gegen eine Azid-Gruppe möglich ist. Nach Aufarbeitung und Kristallisation aus Toluol konnte das bisher unbekannte Diazidomethylstiban (**5**) isoliert werden. **5** ist auch an Luft für wenige Minuten stabil, zersetzt sich aber explosionsartig bei der Zugabe von Aceton. Die Verbindung schmilzt bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ und das IR-Spektrum zeigt die für kovalente Azide typische Bande der asymmetrischen Valenzschwingung bei $\tilde{\nu} = 2067\text{ cm}^{-1}$. Da **5** nur in geringen Mengen isoliert wurde, konnten keine weiteren Daten erhalten werden.

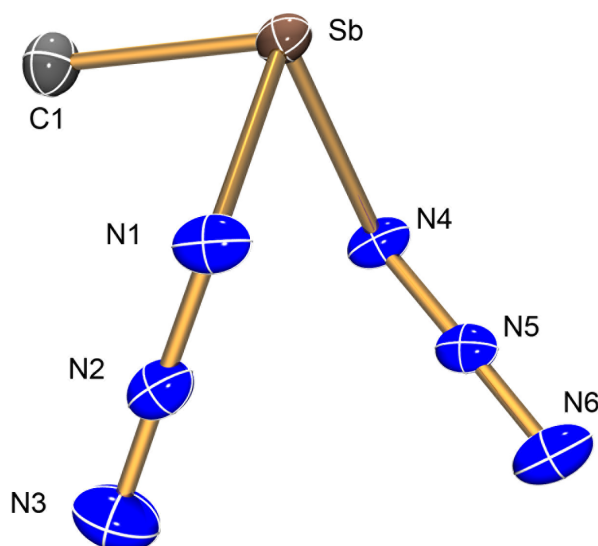
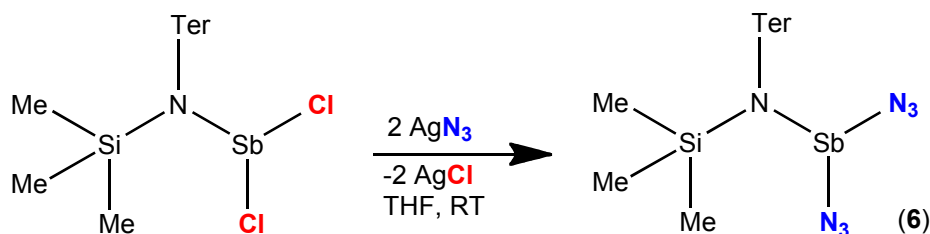


Abbildung 4.4. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **5** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome sind nicht dargestellt). Strukturdaten siehe Kapitel 6.1.

5 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Beide $\text{Sb-N}_{\text{Azid}}$ -Bindungen sind mit 2.183 (2) bzw. 2.198 (2) Å annähernd gleich lang und die Sb-C -Bindung stellt mit 2.128 (3) Å eine typische Sb-C -Einfachbindung dar ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Sb-C}) = 2.15\text{ Å}$)^[28]. Das Sb-Atom befindet sich in einer trigonal pyramidalen Umgebung mit einer Winkelsumme von ca. 270° am Antimon.

Die Azidgruppe ist leicht gewinkelt mit einem NNN-Winkel von 177.6° für beide Azidgruppen. **5** ist eines der wenigen strukturell charakterisierten Azidostibane^[31] und dass es in dieser Reaktion isoliert werden konnte, deutet darauf hin, dass die Azidsubstitution in **3** möglich ist, sich das Produkt jedoch unter $N_{\text{Amino}}\text{-Sb}$ -Bindungsspaltung zersetzt.

In einer weiteren Reaktion sollte untersucht werden, ob auch Silber-Ionen als Lewis-Säure einen Azid-/Methyl-Austausch vermitteln. Dazu wurde **1** in THF mit äquimolarer Menge AgN_3 umgesetzt und die erhaltene farblose, klare Lösung für 24 h gerührt. Nach dieser Zeit hat sich ein farbloser Niederschlag abgesetzt und ein ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte das Vorhandensein dreier Spezies. Ein zweifach substituiertes Diazidostiban, ein einfach substituiertes Azidochlorstiban und **1**. Ein weiteres Äquivalent AgN_3 wurde hinzugefügt und nach weiteren 12 h Rühren bei RT wurde der Niederschlag abfiltriert und nach Kristallisation aus Benzol wurde das *N*-Trimethylsilyl-*N*-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-aminodiazidostiban (**6**) erhalten.



Schema 4.5. Reaktion von $\text{Ter-N}(\text{SiMe}_3)\text{SbCl}_2$ mit AgN_3 **6**.

6 konnte vollständig charakterisiert werden und ist ein weiteres Beispiel für Diazidostibane. Silber-Ionen sind in diesem Fall nicht in der Lage einen Azid-/Methylaustausch zu vermitteln, da nur eine Substitution der beiden Chlor-Atome am Antimon gegen zwei Azidgruppen stattfindet. Diese Substitution verläuft nicht spezifisch zum monosubstituierten Produkt, wenn ein Äquivalent AgN_3 verwendet wird, jedoch vollständig zum disubstituierten Stiban, wenn zwei Äquivalente AgN_3 eingesetzt werden. Der gleiche Reaktionsverlauf wurde beobachtet, wenn NaN_3 an Stelle von AgN_3 als Azidquelle eingesetzt wird.

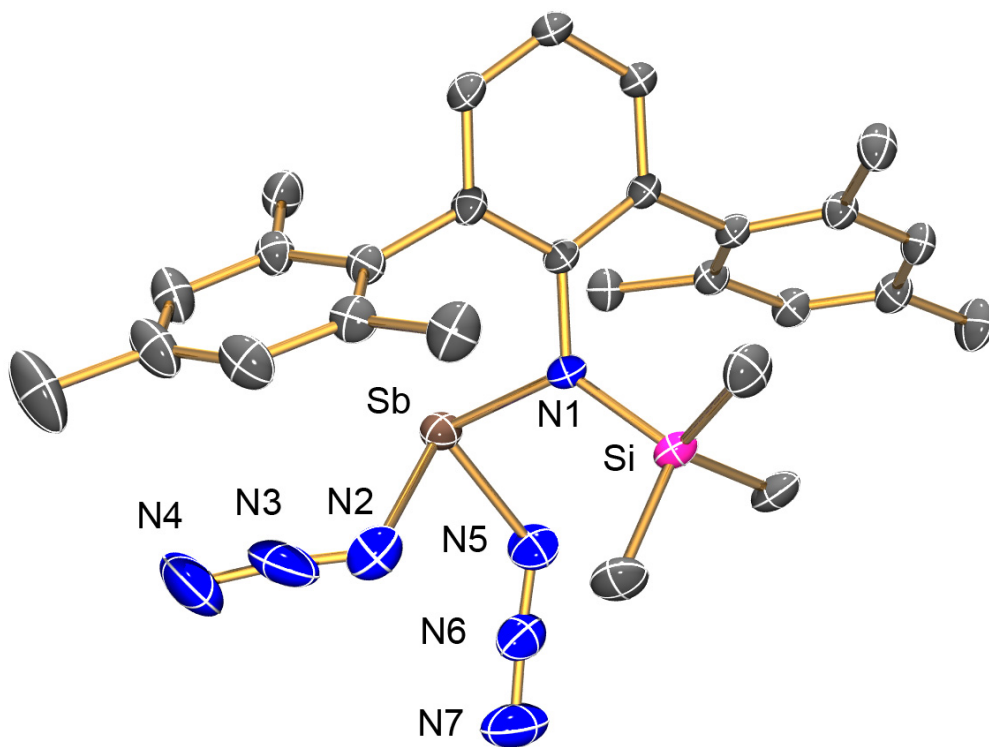
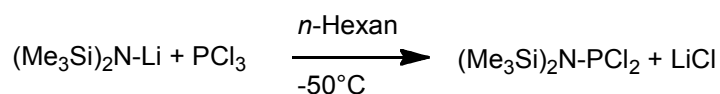


Abbildung 4.5. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **6** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome sind nicht dargestellt). Strukturdaten siehe Kapitel 6.1.

4.2. GaCl₃-assistierte Trimethylsilylchlorid-Eliminierung an bissilylierten Aminodichlorphosphanen - Die Synthese neuartiger Phosphenium-Salze

4.2.1. *N,N*-Bis(trimethylsilyl)aminodichlorphosphan

Das *N,N*-Bis(trimethylsilyl)aminodichlorphosphan (**7**) ist eine bekannte Verbindung und wurde bereits in den 70er Jahren von Scherer *et al.* synthetisiert.^[32] Diese Verbindung wurde als gelbe Flüssigkeit beschrieben und konnte in 19%iger Ausbeute isoliert werden. Da sich sowohl PCl₃ als auch das Lithium-Bis(trimethylsilyl)amid gut in *n*-Hexan lösen, wurde eine neue Syntheseroute gewählt, in der eine *n*-Hexan-Lösung von LiN(SiMe₃)₂ bei -50 °C zu PCl₃ getropft wird. Nach einstündigem Rühren wurde das entstandene LiCl abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt, eine gelbe ölige Flüssigkeit, wurde durch Destillation im Vakuum bei 44 °C gereinigt. **7** ist eine farblose Flüssigkeit bei Raumtemperatur und gefriert bei ca. -20 °C, so dass es im Gefrierschrank unter einer Argonatmosphäre nahezu unbegrenzt aufbewahrt werden kann.



Schema 4.6. Synthese von **7** ausgehend von PCl₃ und Lithium-Bis(trimethylsilyl)amid.

Kristalle zur Röntgenkristallstrukturanalyse wurden durch langsames Abkühlen von **7** auf -24 °C erhalten. Es zeigt sich, dass **7** eine sehr kurze P-N-Bindung hat, was auf einen partiellen Doppelbindungscharakter hindeutet. Dies kann auf Hyperkonjugation zwischen dem p_z-LP des Stickstoffs und dem σ*-Orbital einer P-Cl Bindung zurückgeführt werden. **7** kann auch als *N,N*-Bis(trimethylsilyl)-aminochlorphosphenium-Chlorid aufgefasst werden. Dieses Bild wird durch die Berechnung des gesamten Ladungstranfers zwischen Anion und Kation unterstützt. Hier zeigt sich, dass das „Phosphenium-Fragment“ eine signifikante positive Ladung aufweist und ein Ladungstransfer von $Q_{\text{CT}}^{\text{tot}} = 0.66 \text{ e}$ vom Chlorid auf die [(Me₃Si)₂N=P-Cl]⁺-Einheit stattfindet; diese ionischen Wechselwirkungen tragen zu der ungewöhnlichen Struktur von **7** bei.

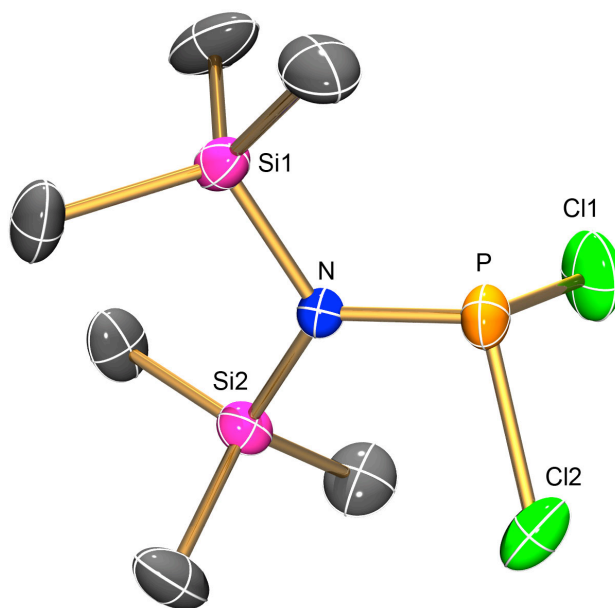


Abbildung 4.6. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **7** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome sind nicht dargestellt). Strukturdaten siehe Kapitel 6.2.

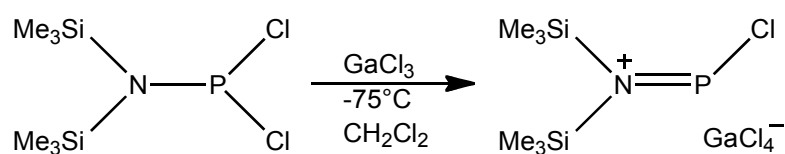
Das Aminodichlorphosphan **7** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Einheitszelle. Wie bereits erwähnt ist die P-N-Bindung in **7** sehr kurz, der Abstand beträgt $1.6468(8) \text{ \AA}$ ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P-N}) = 1.82 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P=N}) = 1.62 \text{ \AA}$)^[28]. Wohingegen die P-Cl1 Bindung mit $2.1074(5) \text{ \AA}$ länger als eine typische Einfachbindung ist ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P-Cl}) = 2.1 \text{ \AA}$)^[28], was, wie zuvor beschrieben, auf Hyperkonjugation zurückzuführen ist. Der Stickstoff hat eine trigonal planare Umgebung und das Phosphoratom befindet sich in einer trigonal pyramidalen Umgebung. Im Abstand von 3.85 \AA zur P-Cl2-Bindung befindet sich die nächste P-Cl2-Bindung, wobei sich P und Cl jeweils gegenüber stehen und es so zu einer weiteren Stabilisierung im Kristall kommt.

4.2.2. *N,N*-Bis(trimethylsilyl)aminochlorphosphenium-Tetrachloridogallat

Wird **7** bei $-75 \text{ }^\circ\text{C}$ in CH_2Cl_2 mit GaCl_3 umgesetzt und die erhaltene farblose Lösung konzentriert, so werden farblose Kristalle erhalten, welche bis $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ stabil sind. Durch Röntgenkristallstrukturanalyse konnte gezeigt werden, dass sich das *N,N*-Bis(trimethylsilyl)aminochlorphosphenium-Tetrachloridogallat (**8**) gebildet hat. Es

handelt sich bei der Verbindung um das erste azyklische Phosphenium-Kation des Typs $(R_2N=P-Cl)^+$; zyklische und azyklische Phospheniumionen des Typs $(R_2N=P-X)^+$ ($X = NR_2, \text{Aryl}$) sind dagegen bekannt.^[33]

Das *N,N*-Bis(trimethylsilyl)aminochlorphosphenium-Heptachloridodigallat (**9**) wurde durch Umsetzung von **7** mit zwei Äquivalenten $GaCl_3$ erhalten.



Schema 4.7. Synthese von **2** ausgehend von **1** und $GaCl_3$ in CH_2Cl_2 .

Der P-N-Abstand in **8** ist mit 1.595 (2) Å sehr kurz und ist charakteristisch für eine PN-Doppelbindung ($\Sigma_{kov}(P=N) = 1.62 \text{ Å}$). Die Kristallstruktur zeigt, dass der kürzeste Abstand zwischen Anion und Kation mit ca. 2.8 Å ebenfalls klein ist, was auf elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren am Chlor des Anions mit dem positiviertem Phosphor hindeutet. Dies wird durch eine NBO-Analyse unterstützt, welche zeigt, dass ein signifikanter Ladungstransfer von 0.19 *e* vom Anion auf das Kation stattfindet. Tieftemperatur-³¹P-NMR-Experimente zeigten, dass sich bei tiefer Temperatur ein Addukt zwischen $GaCl_3$ und **7** bildet und mit steigender Temperatur eine zunehmende Chlorid-Abstraktion stattfindet, was sich in einer Tieffeldverschiebung des ³¹P-NMR Signals von 188 ppm hin zu 290 ppm ausdrückt. Diese Werte stimmen mit vorherigen Ergebnissen überein, so konnten Parry *et al.* 1976 erstmals ein Chlorphosphenium-Kation im ³¹P-NMR-Spektrum nachweisen.^[24] Die Zerstückung von **8** beginnt bei -25 °C, ab dieser Temperatur kann ein PP-Addukt im NMR-Spektrum identifiziert werden. Die große Kopplungskonstante von ca. 600 Hz der beiden Dubletts bei 150 und 100 ppm deutet dabei auf das Vorliegen eines Adduktes hin, bei welchem zwei Phosphorzentren in direktem Kontakt stehen.^[34] Auch das Aminochlorphosphenium-Kation **8** wird bei -25 °C noch detektiert, jedoch verschwindet die Resonanz oberhalb -15 °C und es wird nur ein Signal bei 89 ppm gefunden. Durch thermische Me_3SiCl -Eliminierung bildet sich aus **8** ein *N*-Trimethylsilyliminophosphenium-Tetrachloridogallat (**10**), welches im Kapitel 4.2.3. näher diskutiert wird. Dieses NMR-Experiment belegt ebenfalls, dass **8** nur bei tiefen Temperaturen stabil ist.

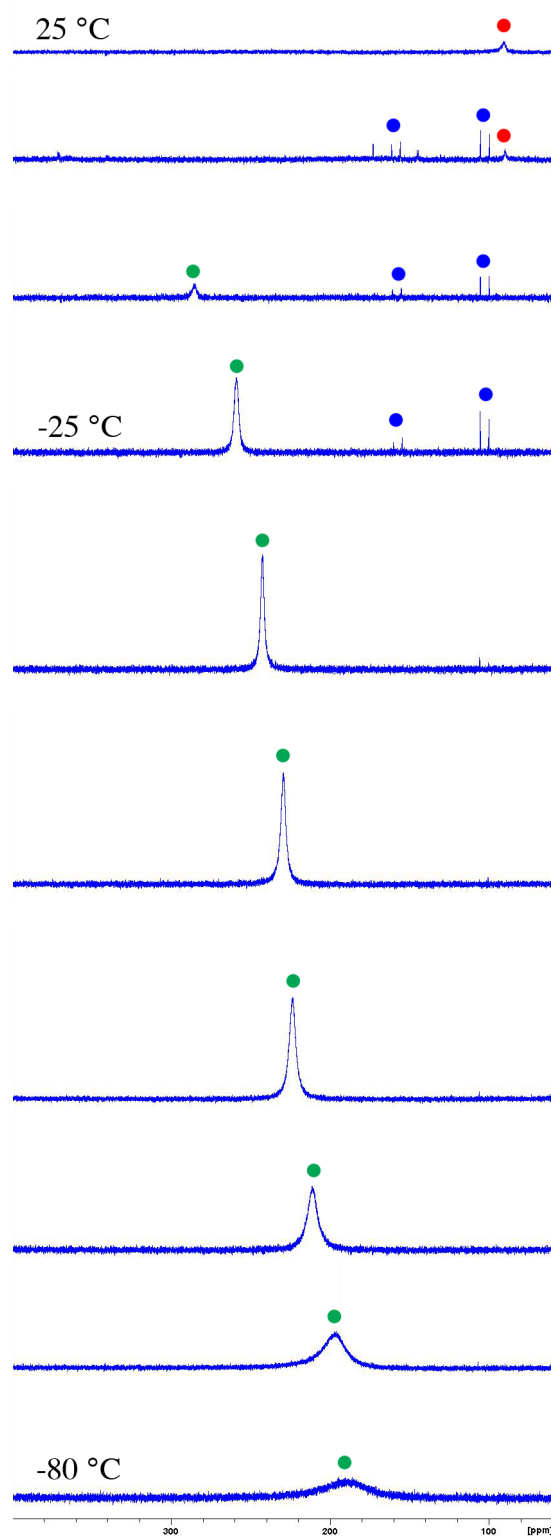


Abbildung 4.7. ^{31}P -NMR Experiment, Erwärmen einer Lösung von **8** in CD_2Cl_2 (grün: **8**, rot: **10**, blau: PP-Addukt).

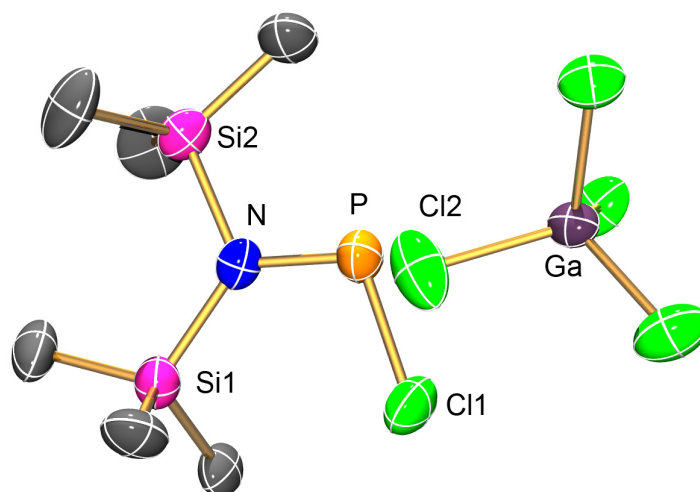


Abbildung 4.8. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **8** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome sind nicht dargestellt). Strukturdaten siehe Kapitel 6.2.

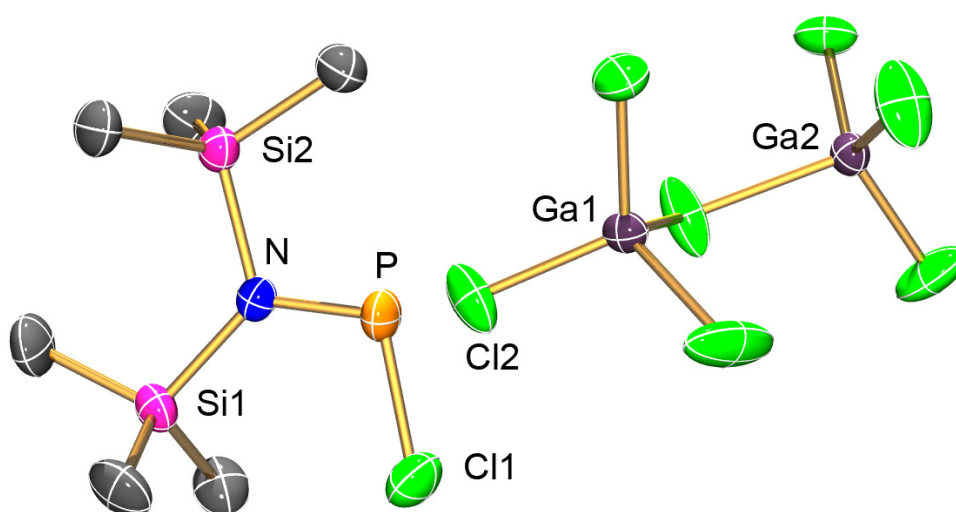


Abbildung 4.9. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **9** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome sind nicht dargestellt). Strukturdaten siehe Kapitel 6.2.

8 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Ionenpaaren in der asymmetrischen Einheit. Kristalle von **8** wurden durch Kristallisation aus CH_2Cl_2 bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten, welche bei der gleichen Temperatur gemountet wurden, da **8** thermolabil ist. Unabhängige Strukturbestimmungen ergaben eine starke Fehlordnung

des Ionenpaares über zwei Lagen, wobei die Hauptlage A mit 67% und die B Lage mit 33 % besetzt ist.

Betrachtet man die Koordinationsphäre des Phosphor-Atom, so findet man neben dem direkt gebundenen Stickstoff- und Chlor-Atom (Cl1) noch zwei weitere Chlorkontakte zu benachbarten Chlor-Atomen des Tetrachloridogallats in 2.8 bzw. 3.0 Å Entfernung. Dies deutet auf starke elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Anion und Kation hin und bewirkt eine deutliche Stabilisierung des Phosphenium-Zentrums. Die Stickstoff-Phosphor Bindung in **8** befindet sich im typischen Bereich für P-N-Doppelbindungen, wohingegen die P-Cl1-Bindung eine typische Einfachbindung darstellt ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P-Cl}) = 2.10 \text{ \AA}$)^[28]. Aufgrund der starken Fehlordnung soll hier auf eine detailliertere Strukturdiskussion verzichtet werden.

Im Gegensatz zu **8** kristallisiert **9** in der monoklinen Raumgruppe *Pc* mit ebenfalls vier Ionenpaaren in der Elementarzelle, jedoch ist nur eines der beiden Phosphenium-Kationen in der asymmetrischen Einheit fehlgeordnet, was die Strukturdiskussion für **9** erleichtert. Die Phosphor-Stickstoff-Bindung in **9** ist mit 1.580 (2) Å sehr kurz und kann als typische Doppelbindung charakterisiert werden. Diese kurze Bindung deutet auf geringere Wechselwirkungen des Phosphenium-Phosphors mit den umgebenden Anionen hin und der kürzeste Chlor-Kontakt ist mit 3.05 Å signifikant länger als in **8**. Ein weiterer Kontakt in 3.23 Å Entfernung sorgt für weitere Stabilisierung. Die Lagen im fehlgeordneten Kation sind mit 78 bzw. 22% besetzt. Beide Anionen sind nicht fehlgeordnet und zeigen die für Heptachloridogallate typische Struktur.^[35]

4.2.3. *N*-Trimethylsilyliminophosphenium-Tetrachloridogallat

Beim Erwärmen einer CH_2Cl_2 Lösung von **8** auf Raumtemperatur konnte ein Farbumschlag von farblos nach gelb beobachtet werden. Auch im ^{31}P -NMR-Spektrum findet man nur noch eine Spezies, welche eine breite Resonanz bei 89 ppm zeigt. Wird diese gelbe Lösung auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt, so treten zwei neue Resonanzen bei 195 und 395 ppm auf, was auf die Bildung einer dimeren, kationischen Spezies hindeutet, welche sowohl ein zwei- als auch ein dreifach koordiniertes Phosphor-(III)-Atom enthält. Solche *cyclo*-Monochlordiphosphadiazenium-Kationen sind bekannt und die NMR-Verschiebungen korrespondieren sehr gut mit den hier gefundenen Werten.^[36]

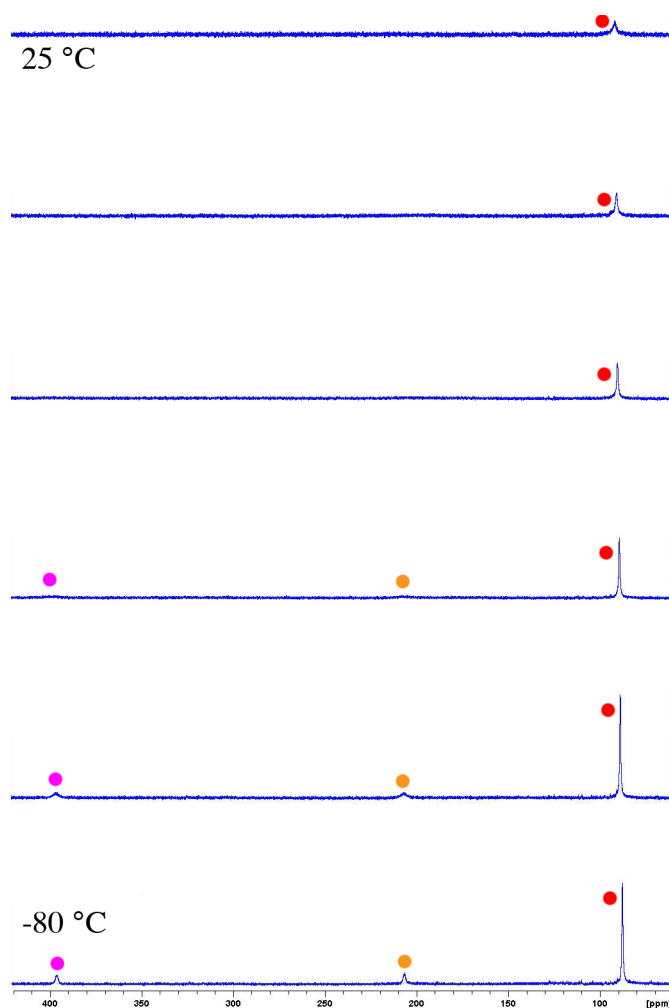
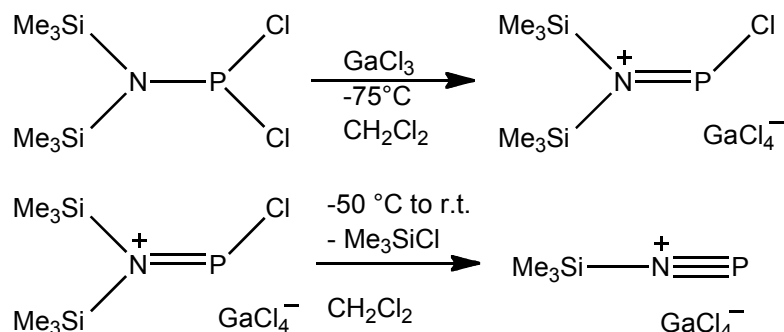


Abbildung 4.10. ^{31}P -NMR Experiment: Abkühlen einer Lösung von **10** in CD_2Cl_2 (rot: **10**, orange und pink: *cyclo*-PNPN-Kation).

Es ist daher davon auszugehen, dass sich **8** durch thermische Trimethylsilylchlorid-Eliminierung zersetzt und sich ein *N*-Trimethylsilyliminophosphonium-Tetrachloridogallat (**10**) bildet.



Schema 4.8. Trimethylsilylchlorid-Eliminierung in **8** beim Erwärmen auf RT.

Bei Raumtemperatur ist **10** eine ionische Flüssigkeit und kann auch bei tiefen Temperaturen nicht kristallisiert werden. Einen weiteren indirekten Beweis für die Existenz von **10** erbringt die Reaktion einer CH_2Cl_2 Lösung von **10** mit DMAP bei 0°C . Das ^{31}P -NMR-Spektrum dieser Mischung zeigt vier neue Resonanzen (Abbildung 4.12.).

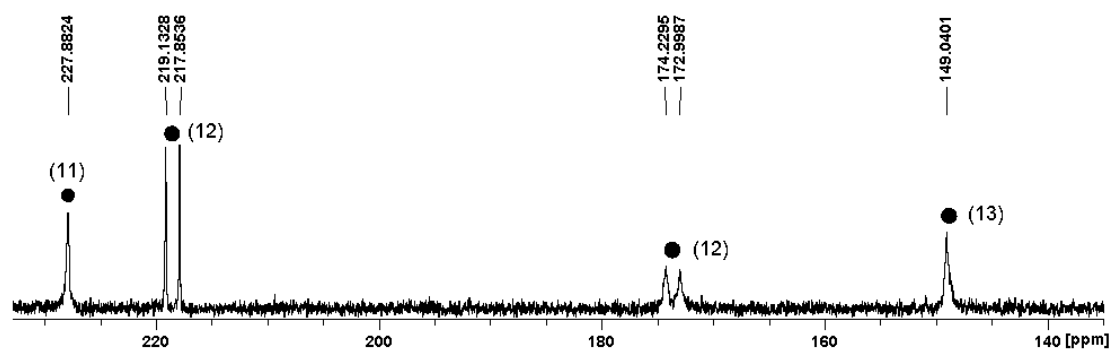
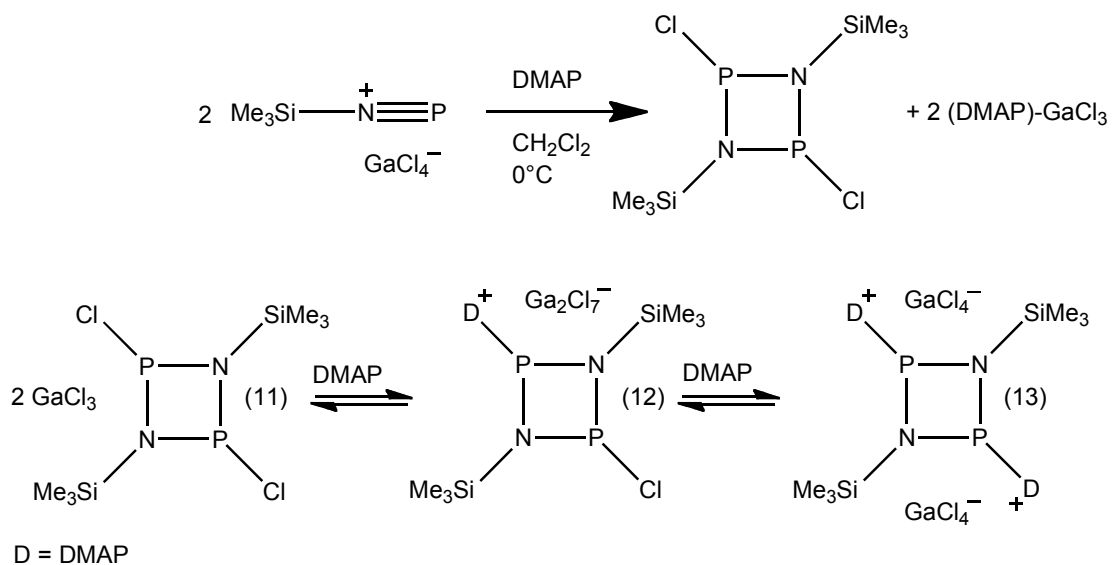


Abbildung 4.11. ^{31}P -NMR-Experiment, Lösung von **10** mit DMAP bei Raumtemperatur.

In Gegenwart der Lewis-Base DMAP bilden sich cyclische Diphosphadiazane (**11**), sowie cyclische Mono- (**12**) und Diadduktationen (**13**) (Schema 4.12.).^[37] Konzentriert man diese Lösung so kristallisiert das Diaddukt-Dikation, 1,3-Bis[4-(*N,N*-dimethylamino)piridyl]-2,4-bis(trimethylsilyl)-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazanium bis-Tetrachloridogallat (**13**) aus.



Schema 4.9. Reaktion von **10** mit DMAP und Gleichgewichtschemie von **13** in Lösung.

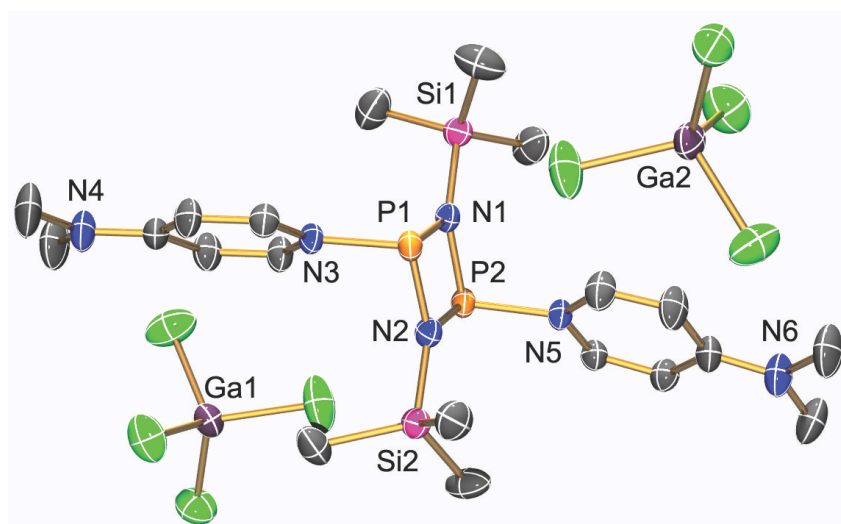
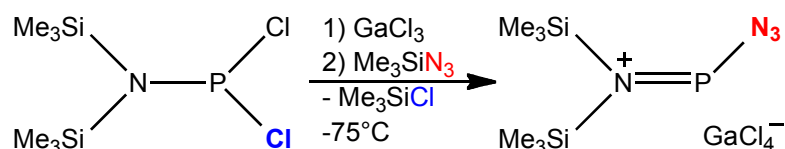


Abbildung 4.12. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **13** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome sind nicht dargestellt). Strukturdaten siehe Kapitel 6.2.

4.2.4. *N,N*-Bis(trimethylsilyl)aminoazidophosphenium-Tetrachloridogallat

Des Weiteren sollte untersucht werden, ob die Zugabe von Me_3SiN_3 zu einer Lösung von **7** und GaCl_3 bei $-75\text{ }^\circ\text{C}$ zur Bildung eines Tetraazaphosphols führt. Ähnliche Reaktionen wurden für Aminophosphane des Typs $(\text{R}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}-\text{PCl}_2)$ ($\text{R}=\text{Mes}^*$, Ter) beobachtet und es wird davon ausgegangen, dass sich im ersten Schritt ein Iminophosphenium-Kation bildet, welches dann wiederum als Dipolarophil mit einem 1,3-Dipolmolekül, wie Me_3SiN_3 , in einer [3+2]-Cycloaddition zum Tetraazaphosphol reagiert. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass sich bei Zugabe von Me_3SiN_3 zu einer Lösung von **7** und GaCl_3 bei $-75\text{ }^\circ\text{C}$ *N,N*-Bis(trimethylsilyl)aminoazidophosphenium-Tetrachloridogallat (**14**) bildet.



Schema 4.10. Reaktion von **7** mit GaCl_3 und Zugabe von Me_3SiN_3 zu **14**.

Azidophosphenium-Kationen wurden zuvor nur auf der Basis von NMR-Daten diskutiert, jedoch konnten diese nicht strukturell charakterisiert werden. Außerdem wurde vermutet, dass sich solche Azidophosphenium-Kationen in einer Staudinger-Reaktion zersetzen.^[25] In dieser Arbeit konnte erstmals das Azidophosphenium-Kation **14** strukturell charakterisiert werden und es zeigt ebenfalls, wie **8**, eine kurze N1-P-Bindung, welche eine Doppelbindung darstellt. Außerdem ist die Azidgruppe kovalent an das Phosphenium-Zentrum gebunden und die fünfgliedrige Pnicogenkette liegt in einer Ebene, so dass es zu einer Resonanzstabilisierung und Ladungsdelokalisation in der NPNNN-Einheit kommt.

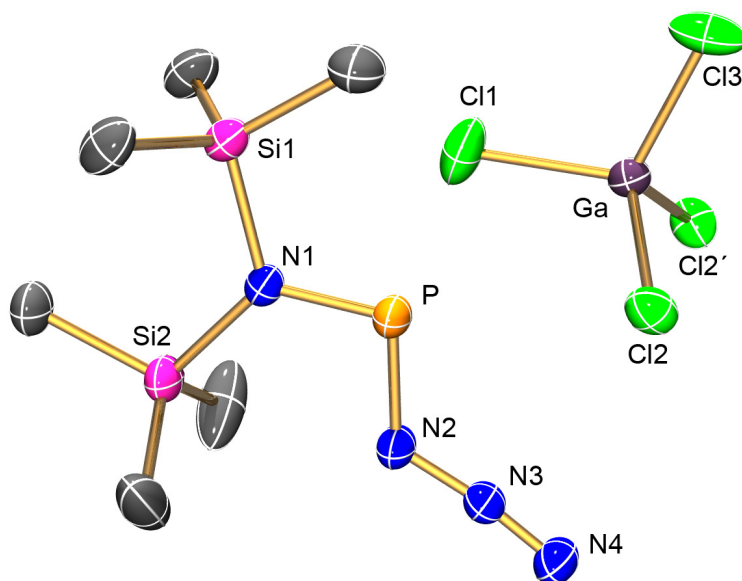
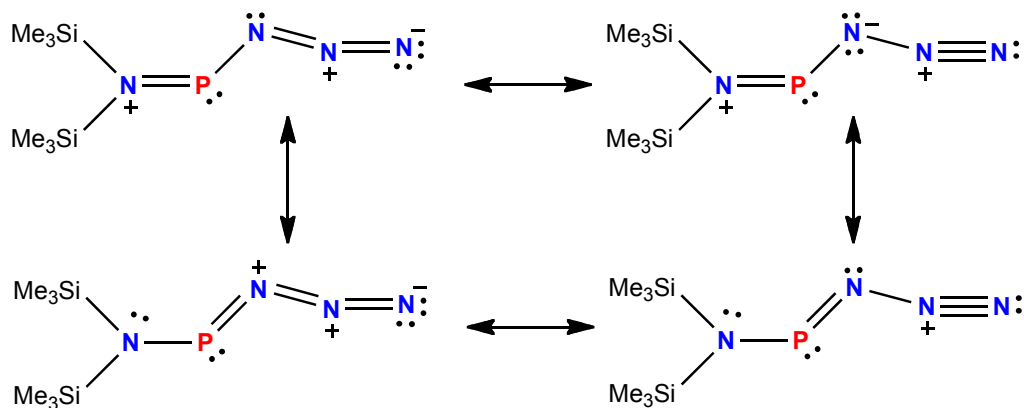


Abbildung 4.13. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **14** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome sind nicht dargestellt). Strukturdaten siehe Kapitel 6.2.

14 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ mit zwei Ionenpaaren in der Elementarzelle. Die fünfgliedrige NPNNN-Kette liegt auf einer Spiegelebene. Das Phosphenium-Zentrum ist ebenfalls über eine Doppelbindung mit dem Aminostickstoff verknüpft, wohingegen die P-N2-Bindung mit 1.673 (2) Å zwischen Einfach- und Doppelbindung liegt ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P-N}) = 1.82 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P=N}) = 1.62 \text{ \AA}$)^[28], das bedeutet, dass die Azidgruppe kovalent an das Phosphor-Atom gebunden ist. Im Abstand von 3.4 Å findet man zwei Kontakte zu Chlor-Atomen des Tetrachloridogallat-Anions. Dies ist im Bereich der Summe der Van-der-Waals-Radien, so dass hier nur minimale elektrostatische Wechselwirkungen auftreten und man von einem nackten Phosphenium-Kation sprechen kann. Die Azidgruppe ist gewinkelt mit einem NNN-Winkel von 172.2° und zeigt so, die für kovalente Azide typische *trans-bent*-Struktur.^[30] Das gesamte Si₂N₄P-Skelett im Kation ist planar und MO- und NBO-Analysen zeigen eine starke *in-plane*- und *out-of-plane*-Delokalisation von π -Elektronen (Schema 4.10. und Abbildung 4.13.). Dies erklärt auch die kurze P-NNN-Bindung, sowie die starke Delokalisation der positiven Ladung.



Schema 4.11. Delokalisation der positiven Ladung im Lewis-Bild.

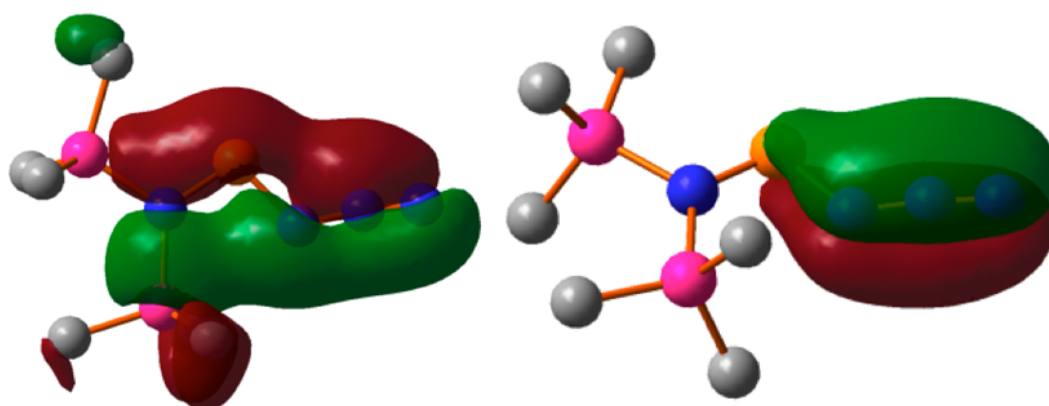
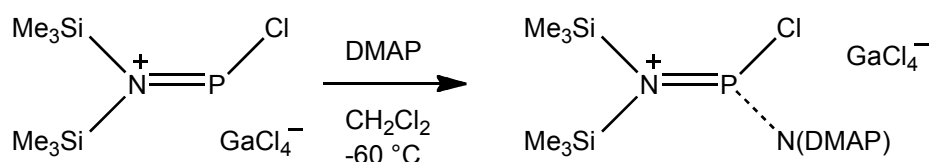


Abbildung 4.14. *In-plane*- (links) und *out-of-plane*-Delokalisation (rechts) von π -Elektronen im MO-Bild.

In Tieftemperatur- ^{31}P -NMR-Experimenten konnte gezeigt werden, dass sich **14** schon bei Temperaturen oberhalb von $-40\text{ }^\circ\text{C}$ in einer Staudinger-Reaktion zersetzt. Dieser Reaktionspfad ist typisch für Phosphor-(III)-azide und es gibt zwei mögliche Staudingerprodukte in dieser Reaktion. Beide können als Phosphoniumphosphenium-Dikationen angesehen werden. Diese Zersetzungsprodukte konnten bisher nicht isoliert werden, jedoch korrespondieren die ^{31}P -NMR-Daten mit den Werten, welche durch Sanchez *et al.* in einer ähnlichen Reaktion beobachtet wurden.^[25]

4.2.5. *N,N*-Bis(trimethylsilyl)aminochlor(aminopyridyl)phosphenium-Tetrachloridogallat

Man erhält ein Lewis-Base stabilisiertes Phosphenium-Kation, wenn man zu einer Lösung von **7** in CH₂Cl₂ bei -50 °C DMAP hinzugibt. Konzentration und Lagerung bei -24°C ergibt farblose Kristalle des *N,N*-Bis(trimethylsilyl)aminochlor(aminopyridyl)phosphenium-Tetrachloridogallats (**15**), welches unter einer Argonatmosphäre auch bei Raumtemperatur unbegrenzt aufbewahrt werden kann. Es handelt sich bei **15** um ein Addukt-Kation, wobei die positive Ladung stark delokalisiert ist, so dass man eher von einem Phosphan, als von einem Phosphenium-Kation sprechen kann. Das aromatische Aminopyridyl-System erlaubt eine gute Resonanzstabilisierung, was auch die Stabilität von **15** erklärt.



Schema 4.11. Umsetzung von **7** mit GaCl₃ und anschließender Zugabe von DMAP zu **15**.

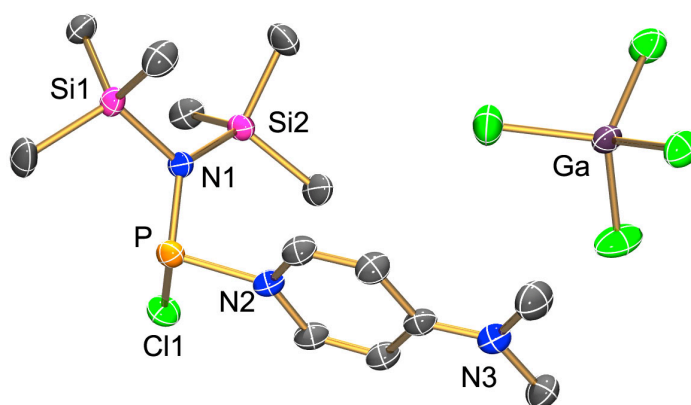


Abbildung 4.16. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **15** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome sind nicht dargestellt). Strukturdaten siehe Kapitel 6.2.

15 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Abstände zwischen Kationen und Anionen sind größer als die Summe der Van-der-Waals-Radien und somit bestehen kaum Wechselwirkungen zwischen den beiden. Auch hier kann man wie bei **14** von einem nackten Phosphenium-Kation sprechen, jedoch ist dieses Phosphenium-Kation, wie bereits erwähnt, in die Gruppe der Phosphane einzuordnen, da die P-N2-Bindung mit 1.829 (2) Å im typischen Bereich einer P-N-Einfachbindung liegt und die P-N1-Bindung mit 1.644 (2) Å ebenfalls länger als in den Phosphenium-Kationen **8**, **9** und **14** ist und der Bindungslänge im Edukt **7** sehr ähnlich ist.

4.3. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass das Konzept des Chlor-/Methyl- und Azid-/Methyl-Austausches auf silylierte Dichlorstibane ausgeweitet werden kann. Außerdem wurden neuartige Phosphenium-Kationen des Typs $[R_2N-P-X]^+$ ($R = SiMe_3$; $X = Cl, N_3$) erstmals strukturell charakterisiert und so fundamentale Einblicke in die Chemie dieser Verbindungen gewonnen.

Im ersten Teil der Arbeit wurde ausgehend vom $Ter(Me_3Si)N-SbCl_2$ die Reaktion mit $GaCl_3$ bei tiefen Temperaturen in CH_2Cl_2 untersucht und das dabei erhaltene $Ter(Me_2ClSi)N-SbClMe$ konnte isoliert und vollständig charakterisiert werden. Ebenso wurde diese Austauschreaktion für die analoge Supermesitylverbindung $Mes^*(Me_3Si)N-SbCl_2$ beobachtet. Eine Erweiterung des Chlor-/Methyl-Austausches auf silylierte Aminodichlorstibane, welche durch sterisch anspruchsvolle Gruppen wie den Terphenyl- oder Supermesityl stabilisiert sind, ist somit möglich. Des Weiteren konnte auch der zuvor für die korrespondierenden Arsensysteme beobachtete Azid-/Methyl-Austausch für $Ter(Me_3Si)N-SbCl_2$ in der Reaktion mit $GaCl_3$ und Trimethylsilylazid bewiesen werden. In weiteren Reaktionen wurde der Einfluss anderer Lewis-Säuren wie Silber-Kationen untersucht und außerdem konnten Zersetzungsprodukte isoliert und so weitere Einblicke in den Mechanismus der Methyl-Austausch-Reaktionen gewonnen werden.

Im zweiten Teil der Arbeit konnten erstmals Phosphenium-Kationen des Typs $[R_2N-P-X]^+$ ($R = Me_3Si$; $X = Cl, N_3$) als Tetrachloridogallate erstmals strukturell charakterisiert werden. Außerdem konnte eine neue Synthese für das Edukt, das *N,N*-Bis(trimethylsilyl)aminodichlorphosphan, erarbeitet werden und die Struktur durch Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmt werden. Basenstabilisierte Phosphenium-Kationen wurden bei der Reaktion mit DMAP erhalten. Diese Addukt-kationen sind auch bei Raumtemperatur stabil. Zersetzungsprodukte der Phosphenium-Ionen wurden NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

Um weitere Einblicke in die Chemie der Methyl-Austauschreaktionen zu gewinnen, soll in Zukunft versucht werden, das *N,N*-Bis(trimethylsilyl)aminodichlorstiban als Edukt zu verwenden, jedoch wäre auch in diesem Molekül die Bildung eines

Stibonium-Kationen möglich, was eine Verknüpfung beider Themengebiete bedeutet. Auch das *N,N*-Bis(trimethylsilyl)aminodichlorbismutan soll in der Reaktion mit Lewis-Säuren wie GaCl₃ oder Ag⁺-Ionen näher untersucht werden.

Die Isolierung eines Azidophosphenium-Kations führt zu der Überlegung weitere Pseudohalogen-Phosphenium-Kationen, [R₂N-P-X]⁺ (R = Me₃Si; X = N₃, NCO, OCN, CN, NC, CNO) herzustellen. Außerdem soll versucht werden das Zersetzungsprodukt des Chlorphosphenium-Kations, das Iminophosphenium-Ion, durch Koordination an Übergangsmetalle wie Fe oder W strukturell zu charakterisieren.^[38] Gegenstand zukünftiger Untersuchungen wird außerdem das Reaktionsverhalten des Iminophosphenium-Kations gegenüber 1,3-Dipolmolekülen wie z.B. Me₃Si-N₃ sein.

5. Experimenteller Teil

5.1. Arbeitstechnik und Materialien.

Alle Arbeiten wurden unter Anwendung der Schlenk-Arbeitstechnik unter einer Inertgas-Atmosphäre (Argon) ausgeführt. Um letzte Spuren von Sauerstoff und Wasserdampf zu beseitigen, wurden alle Glasgeräte im Hochvakuum ausgeheizt. Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen wurden in einer Dry-Box, welche das Arbeiten unter einer Argon-Atmosphäre ermöglicht, gehandhabt.

Dichlormethan wurde anhand einer Literaturvorschrift getrocknet, über P_4O_{10} destilliert und anschließend über CaH_2 gelagert und vor Gebrauch destilliert und durch dreimaliges Ausfrieren/Abpumpen/Auftauen entgast. Tetrahydrofuran (THF), Benzol, Toluol und Diethylether wurden über Na/Benzophenon destilliert und vor Gebrauch frisch destilliert. *N*-Hexan wurde über Na/Benzophenon/Tetraglyme getrocknet und vor Gebrauch ebenfalls frisch destilliert.

Me_3SiCl (99%, Merck) und Me_3SiN_3 (99%, Fluka) wurden vor Gebrauch destilliert. $SbCl_3$ (99.99% Merck) wurde vor Gebrauch sublimiert. NaN_3 (99%, Acros), $GaCl_3$ (99.999%, Sigma-Aldrich), DMAP (99%, Sigma-Aldrich) and *n*-BuLi (2.5M, Acros) wurden wie erhalten eingesetzt. 2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)anilin und *N*-Trimethylsilyl-2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)anilin^[27] wurden nach modifizierten Literaturvorschriften hergestellt.

5.2. Analysenmethoden.

NMR: $^{31}P\{^1H\}$ -, ^{29}Si INEPT-, $^{13}C\{^1H\}$ -, ^{13}C DEPT-, 1H -NMR wurden auf einem Bruker Avance 300 oder 500 Spektrometer gemessen und intern auf die deuterierten Lösungsmittel (^{13}C , CD_2Cl_2 : $\delta_{reference} = 54$ ppm) oder die protischen Verunreinigungen der deuterierten Lösungsmittel (1H , $CDHCl_2$: $\delta_{reference} = 5.31$ ppm, C_6D_5H : $\delta_{reference} = 7.16$ ppm) oder extern kalibriert (^{31}P : 85% $H_3PO_{4(aq)}$, ^{29}Si INEPT: $SiMe_4$). CD_2Cl_2 wurde über P_4O_{10} getrocknet, C_6D_6 wurde über Na/Benzophenon getrocknet.

IR: Für die Aufnahme der Infrarot-Spektren stand ein Nicolet 380 FT-IR Spektrometer mit einer Smart Orbit ATR Einheit zur Verfügung. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.

Raman: Verwendet wurde ein Bruker VERTEX 70 FT-IR mit RAM II FT-Raman Modul zur Messung der Raman-Spektren. Die Anregung erfolgte durch ein Nd:YAG-Laser (1064 nm). In der Dry-Box wurden luftempfindliche Proben in Probenröhrchen mit 4 mm Durchmesser abgefüllt und abgeschmolzen. Die Intensitäten wurden auf den Wert 10 für den intensivsten *peak* normiert.

Elementar Analyse: Analysator Flash EA 1112 von Thermo Quest oder C/H/N/S-Mikroanalysator TruSpec-932 von Leco wurden verwendet.

Schmelzpunkte: werden unkorrigiert angegeben (EZ-Melt, Stanford Research Systems). Heating-rate 20 °C/min (Angabe des Klärpunktes).

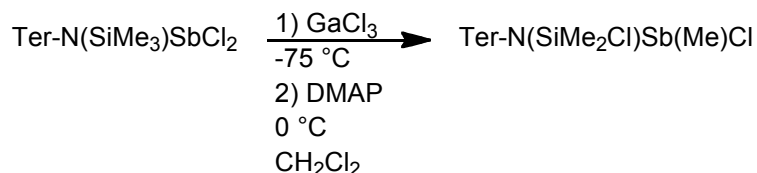
MS: Finnigan MAT 95-XP von Thermo Electron.

DSC: DSC 823e von Mettler-Toledo, Heizrate 20 °C/min.

Strukturbestimmung: Kristalle wurde in Fomblin YR-1800-Öl (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur selektiert. Alle Proben wurden während der Messung auf 173(2) K gekühlt. Die Daten wurden auf einem Bruker-Nonius Apex X8- oder Bruker Apex Kappa II-CCD Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit) Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$) gemessen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden gelöst (*SHELXS-97*)^[39] und durch *full-matrix-least-squares*-Verfahren verfeinert (*SHELXL-97*).^[40] Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (*SADABS*).^[41] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome wurden in idealisierten Lagen berechnet. Detaillierte kristallographische Daten sowie ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) aller Datensätze sind im Anhang 6 zusammengefasst.

(w), 1263 (m), 1250 (s), 1227 (w), 1184 (s), 1165 (m), 1097 (w), 1085 (m), 1067 (w), 1028 (w), 1017 (w), 972 (w), 953 (w), 945 (m), 916 (w), 881 (s), 837 (s), 795 (s), 755 (m), 740 (s), 706 (m), 694 (m), 687 (m), 674 (m), 656 (m), 633 (m), 592 (m), 580 (w), 567 (m), 560 (w), 550 (m), 532 (m). Raman (100 mW, 25 °C, 1565 Scans, cm⁻¹) 3043 (5), 3010 (5), 2984 (5), 2917 (10), 2757 (4), 1611 (7), 1580 (5), 1480 (3), 1439 (3), 1397 (3), 1380 (4), 1300 (8), 1282(3) 1226 (2), 1186 (4), 1086 (2), 1004 (2), 945 (1), 885 (1), 854 (1), 826 (1), 801 (1), 737 (2), 707 (1), 634 (1), 581 (3), 568 (2), 550 (4), 420 (2), 396 (1), 333 (9), 310 (5), 237 (2), 163 (2), 126 (1).

5.3.2. Synthese des *N*-Chlordimethylsilyl-*N*-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-aminochlormethylstiban (2)

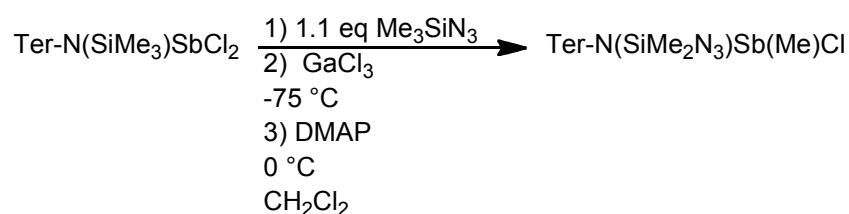


Eine Lösung von GaCl₃ (0.5 mmol, 0.089 g) in CH₂Cl₂ wird zu einer gerührten Lösung von Ter-N(SiMe₃)SbCl₂ (0.5 mmol, 0.297 g) in CH₂Cl₂ (5 ml) bei -75 °C zugetropft. Die erhaltene orange Lösung wird für weitere 15 Minuten gerührt und anschließend über 15 Minuten auf 0 °C erwärmt. Im Anschluss wird eine Lösung von DMAP (0.51 mmol, 0.063 g) in CH₂Cl₂ zugetropft und eine farblose Lösung erhalten. Lösungsmittel werden entfernt und der Rückstand wird mit dreimal 10 ml *n*-Hexan extrahiert. Das farblose Filtrat wird konzentriert und nach Lagerung für mehrere Stunden bei 5 °C wird ein kristalliner, farbloser Feststoff erhalten. Ausbeute 0.124 g (0.21 mmol, 42%) von TerN(SiClMe₂)SbClMe (2). Mp: 177 °C (Zers.). Elementaranalyse berechnet % (gefunden): C 54.66 (54.56); H 5.78 (5.72); N 2.36 (2.47). ¹H NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): -0.09 (s, 3H, Si-CH₃), 0.04 (s, 3H, Si-CH₃), 0.71 (s, 3H, Sb-CH₃), 2.14 (s, 3H, CH₃), 2.18 (s, 3H, CH₃), 2.19 (s, 3H, CH₃), 2.29 (s, 3H, CH₃), 2.30 (s, 3H, CH₃), 2.33 (s, 3H, CH₃), 6.91-7.16 (7H, CH); ¹³C{¹H} NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 75.48 MHz): 7.13 (s, Si-CH₃), 8.49 (s, Si-CH₃), 21.19 (CH₃), 21.32 (CH₃), 22.05 (CH₃), 22.16 (CH₃), 22.67 (CH₃), 23.16 (CH₃), 23.56 (Sb-CH₃), 123.72 (CH), 129.06 (CH), 129.70 (CH), 129.85 (CH), 129.98 (CH), 131.74 (CH),

133.35 (CH), 136.18 (Ar-C), 137.22 (Ar-C), 137.98 (Ar-C), 138.08 (Ar-C), 138.12 (Ar-C), 138.67 (Ar-C), 139.04 (Ar-C), 140.28 (Ar-C), 140.63 (Ar-C), 140.86 (Ar-C), 148.13 (Ar-C); ^{29}Si INEPT NMR (25 °C, CD_2Cl_2 , 49.70 MHz): 18.6 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$) IR (ATR, 25 °C, 32 scans, cm^{-1}): 2991 (m), 2947 (m), 2911 (m), 2853 (m), 1610 (m), 1446 (m), 1398 (m), 1378 (m), 1298 (w), 1257 (m), 1250 (m), 1196 (m), 1166 (m), 1158 (m), 1097 (m), 1086 (m), 1067 (w), 1028 (m), 1006 (w), 974 (w), 946 (w), 914 (s), 888 (m), 851 (m), 832 (s), 809 (m), 795 (m), 783 (m), 767 (m), 749 (m), 716 (w), 677 (m), 666 (w), 649 (m), 594 (m), 570 (m), 560 (w), 550 (w), 533 (m). Raman (75 mW, 25 °C, 500 Scans, cm^{-1}) 3126 (1), 3070 (2), 3044 (4), 3004 (4), 2954 (4), 2914 (10), 2859 (3), 2733 (1), 1610 (7), 1581 (3), 1568 (3), 1478 (2), 1441 (2), 1401 (2), 1380 (4), 1300 (9), 1283 (3), 1266 (1), 1243 (1), 1227 (1), 1197 (4), 1159 (1), 1128 (1), 1098 (2), 1090 (2), 1035 (1), 1004 (2), 947 (1), 921 (1), 883 (1), 853 (1), 832 (1), 795 (1), 784 (1), 768 (1), 738 (2), 709 (1), 678 (1), 668 (1), 652 (1), 583 (4), 570 (2), 553 (4), 518 (9), 493 (1), 474 (2), 422 (2), 394 (2), 345 (3), 328 (1), 305 (10), 270 (1), 239 (2), 170 (2), 147 (1), 112 (2).

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer gesättigten Toluol Lösung von **2** bei 5 °C erhalten.

5.3.3. Synthese des *N*-Azidodimethylsilyl-*N*-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-aminochlormethylstiban (**3**)

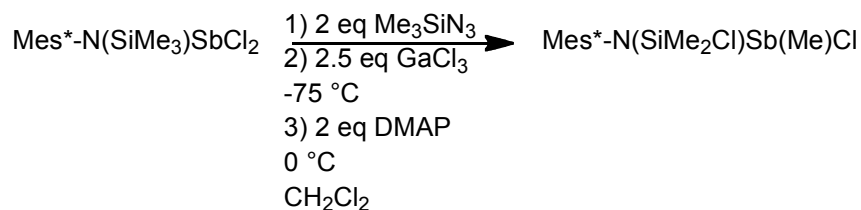


Eine Lösung von Me_3SiN_3 (0.9 mmol, 0.104 g) in CH_2Cl_2 wird zu einer gerührten Lösung von $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{SbCl}_2$ (0.8 mmol, 0.475 g) in CH_2Cl_2 (8 ml), bei -70°C schnell zugegeben. Danach tropft man eine Lösung von GaCl_3 (0.9 mmol, 0.159 g) in CH_2Cl_2 (3 ml) über einen Zeitraum von 15 Minuten bei der gleichen Temperatur hinzu und taut die erhaltene grünliche Lösung über 30 Minuten auf und rührt anschließend für weitere 20 h. Im Anschluss wird bei 0 °C eine Lösung von 4-*N*-Dimethylaminopyridin (0.51 mmol, 0.063 g) zugegeben und eine farblose Lösung

erhalten. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der farblose feste Rückstand dreimal mit 10 ml *n*-Hexan extrahiert. Nach Konzentration und Lagerung bei -20 °C erhält man einen farblosen, kristallinen Feststoff. Ausbeute 0.180 g (0.26 mmol, 32 %) von TerN(SiMe₂N₃)SbClMe (**3**). Mp: 147 °C (Zers.). Elementaranalyse, berechnet % (gefunden): C 54.06 (53.60); H 5.71 (5.68); N 9.34 (9.48). ¹H NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): -0.23 (s, 3H, Si-CH₃), -0.16 (s, 3H, Si-CH₃), 0.73 (s, 3H, Sb-CH₃), 2.11 (s, 3H, CH₃), 2.15 (s, 6H, CH₃), 2.29 (s, 3H, CH₃), 2.30 (s, 3H, CH₃), 2.33 (s, 3H, CH₃), 6.89-7.14 (7H, CH); ¹³C{¹H} NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 75.48 MHz): 2.19 (s, Si-CH₃), 2.69 (s, Si-CH₃), 21.21 (CH₃), 21.33 (CH₃), 21.66 (CH₃), 21.82 (CH₃), 21.99 (CH₃), 22.30 (CH₃), 23.10 (CH₃), 123.57 (CH), 129.18 (CH), 129.64 (CH), 129.90 (2C, CH), 131.74 (CH), 133.15 (CH), 136.02 (Ar-C), 137.09 (Ar-C), 137.92 (Ar-C), 138.07 (Ar-C), 138.14 (Ar-C), 138.23 (Ar-C), 138.68 (Ar-C), 140.29 (Ar-C), 140.59 (Ar-C), 140.82 (Ar-C), 147.84 (Ar-C); ²⁹Si INEPT NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 49.70 MHz): 3.7 (Si(CH₃)₂N₃). IR (ATR, 25 °C, 32 scans, cm⁻¹): 2976 (m), 2948 (m), 2915 (m), 2854 (m), 2731 (w), 2637 (w), 2134 (s), 1608 (m), 1569 (w), 1558 (w), 1480 (m), 1471 (w), 1449 (m), 1398 (m), 1376 (m), 1317 (m), 1254 (m), 1227 (w), 1196 (s), 1166 (w), 1097 (m), 1086 (m), 1028 (m), 1017 (.), 1004 (m), 967 (w), 944 (w), 913 (s), 835 (s), 796 (s), 766 (m), 748 (m), 709 (m), 693 (m), 667 (w), 649 (m), 612 (w), 594 (m), 580 (w), 571 (w), 551 (m), 533 (m). Raman (400 mW, 25 °C, 750 Scans, cm⁻¹) 3083 (2), 3061 (3), 3041 (3), 3010 (4), 2966 (4), 2917 (10), 2859 (3), 2732 (1), 2136 (1), 1611 (5), 1584 (3), 1479 (2), 1450 (2), 1400 (2), 1381 (3), 1302 (8), 1283 (2), 1230 (1), 1194 (4), 1162 (1), 1098 (2), 1090 (2), 1006 (2), 949 (1), 916 (1), 888 (1), 832 (1), 794 (1), 737 (1), 710 (1), 652 (1), 598 (2), 584 (3), 574 (2), 553 (2), 529 (2), 509 (2), 483 (1), 421 (2), 395 (1), 354 (1), 340 (1), 307 (6), 277 (1), 262 (1), 237 (1), 160 (2), 110 (7).

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus seiner gesättigten *n*-Hexan Lösung von **3** bei 5 °C erhalten.

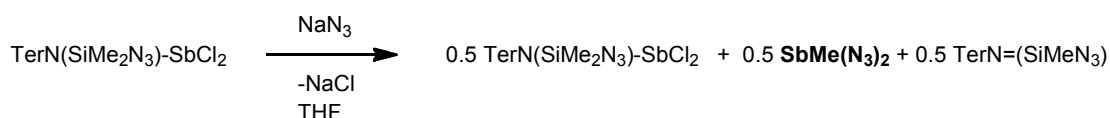
5.3.4. Synthese des *N*-Chlordimethylsilyl-*N*-(2,4,6-tritertbutylphenyl)-aminochlormethylstiban (**4**)



Über einen Zeitraum von 5 Minuten wird eine Lösung von Trimethylsilylazid (232 mg; 2 mmol) in CH₂Cl₂ zu einer gerührten Lösung von Mes^{*}N(SiMe₃)SbCl₂ (297 mg; 0.8 mmol) in CH₂Cl₂ bei -75 °C zugetropft. Anschließend wird eine Lösung von GaCl₃ (165 mg; 2.5 mmol) in CH₂Cl₂ bei der gleichen Temperatur zugetropft und man erhält eine gelbe Lösung. Nachdem die Lösung für weitere 17 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, gibt man bei 0 °C eine Lösung von DMAP (242 mg; 2 mmol) in CH₂Cl₂ (3 ml) hinzu und entfernt das Lösungsmittel. Der weiße Rückstand wird dreimal mit *n*-Hexan extrahiert und aus dem Filtrat werden nach Konzentration und Lagerung bei -20 °C für mehrere Tage kleine farblose Kristalle erhalten. Ausbeute 100 mg (0.26 mmol; 32 %) von Mes^{*}N(SiMe₂Cl)SbClMe (**4**). ¹H NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): ¹H NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): 0.22 (s, 3H, Si(CH₃)₂N₃), 0.79 (s, 3H, Si(CH₃)₂N₃), 1.28 (9H, *t*Bu), 1.54 (9H, *t*Bu), 1.56 (9H, *t*Bu), 1.57 (3H, Sb-CH₃), (7.42 (s, H, CH), 7.46 (s, H, CH);

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus seiner gesättigten *n*-Hexan Lösung von **4** bei 5 °C erhalten.

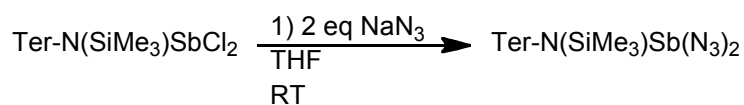
5.3.5. Synthese des Diazidomethylstibane (**5**)



Eine Lösung von Me₃SiN₃ (1.2 mmol, 0.160 g) in CH₂Cl₂ (2 ml) wird zu einer gerührten Lösung TerN(SiMe₃)SbCl₂ (0.57 mmol, 340 g) in CH₂Cl₂ (4 ml) bei -75°C schnell zugegeben. Danach tropft man eine Lösung von GaCl₃ (0.6 mmol, 0.106 g) in

CH₂Cl₂ (3 ml) über einen Zeitraum von 15 Minuten bei der gleichen Temperatur hinzu und rührt anschließend für weitere 20 h. Im Anschluss wird bei 0 °C eine Lösung von 4-*N*-Dimethylaminopyridin (0.65 mmol, 0.080 g) zugegeben und eine farblose Lösung erhalten. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der farblose feste Rückstand dreimal mit 10 ml *n*-Hexan extrahiert. Nach Konzentration und Lagerung bei -20 °C erhält man 0.180 g (0.26 mmol, 53%) von TerN(SiMe₂N₃)SbClMe (**3**) als einen farblosen, kristallinen Feststoff. **3** wird im Anschluss bei Umgebungstemperatur mit NaN₃ (0.5 mmol, 0.030 g) in THF umgesetzt und die farblose Lösung für weitere 24 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in wenig Toluol (0.5 ml) erneut gelöst. Nach drei Tagen haben sich Kristalle des Diazidomethylstibans (**5**) gebildet. Mp: 120 °C, 138 °C (Zersetzung). IR (ATR, 25 °C, 32 scans, cm⁻¹): 3368 (w), 3315 (w), 3292 (w), 2992 (m), 2948 (m), 216 (m), 2856 (m), 2136 (m), 2067 (s), (s), 1608 (m), 1579 (w), 1574 (w), 1564 (w), 1494 (w), 1483 (w), 1446 (m), 1399 (m), 1396 (m), 1377 (w), 1312 (m), 1250 (m), 1199 (m), 1166 (m), 1097 (m), 1086 (m), 1029 (m), 1016 (m), 1005 (m), 986 (w), 945 (w), 914 (m), 836 (s), 796 (m), 767 (m), 749 (m), 730 (m), 720 (m), 714 (m), 694 (m), 649 (m), 594 (m), 583 (m), 552 (m), 532 (m).

5.3.6. Synthese des *N*-Trimethylsilyl-*N*-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-aminodiazidostibane (**6**)

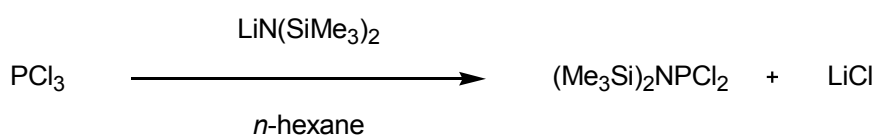


NaN₃ (1 mmol, 0.067 g) wird unter Rühren zu einer Lösung von TerN(SiMe₃)SbCl₂ (0.5 mmol, 0.297 g) in THF (5 ml) bei RT zugetropft und die Lösung für 24 h gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Produkt mit Toluol extrahiert. Nach erneutem Entfernen des Toluols, wird der Rückstand in *n*-Hexan gelöst und nach Lagerung bei -24 °C für 24 h wird ein weißes, kristallines Pulver erhalten. Ausbeute 165 mg (0.27 mmol, 54%) von *N*-Trimethylsilyl-*N*-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-aminodiazidostiban (**6**). Mp: 148 °C (Zers.). Elementaranalyse berechnet % (gefunden): C 53.47 (52.90); H 5.65 (5.66); N 16.17 (15.73). ¹H NMR (25 °C,

CD₂Cl₂, 300.13 MHz): -0.24 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 2.07 (s, 6H, CH₃), 2.21 (s, 6H, CH₃), 2.33 (s, 6H, CH₃), 6.92-7.16 (7H, Ar-CH); ¹³C{¹H} NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 75.48 MHz): 3.36 (s, Si(CH₃)₃), 21.41 (s, 2C, CH₃), 22.26 (s, 2C, CH₃), 22.56 (s, 2C, CH₃), 123.68 (CH) 129.56 (CH) 130.35 (CH), 132.91 (CH), 136.03 (Ar-C), 138.09 (Ar-C), 138.68 (Ar-C), 138.94 (Ar-C), 139.59 (Ar-C), 146.13 (Ar-C) ²⁹Si INEPT NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 49.70 MHz): 13.5 (Si(CH₃)₃). IR (ATR, 25 °C, 32 scans, cm⁻¹): 3334 (w), 3314 (w), 2946 (w), 2914 (m), 2853 (w), 2729 (w), 2086 (s), 2070 (s), 1610 (m), 1483 (w), 1444 (m), 1434 (m), 1396 (m), 1377 (m), 1360 (w), 1303 (m), 1246 (s), 1230 (s), 1190 (s), 1151 (m), 1099 (m), 1088 (m), 982 (m), 905 (w), 884 (m), 839 (s), 795 (m), 753 (m), 743 (m), 720 (w), 687 (m), 659 (m), 636 (m), 593 (m), 578 (w), 567 (w), 554 (m), 534 (m) . Raman (75 mW, 25 °C, 500 Scans, cm⁻¹) 3071 (3), 3050 (3), 3011 (4), 2964 (4), 2945 (5), 2914 (10), 2856 (3), 2733 (1), 2086 (5), 2074 (3), 1611 (4), 1581 (2), 1568 (1), 1479 (1), 1434 (1), 1413 (1), 1399 (1), 1379 (2), 1360 (1), 1299 (5), 1281 (2), 1265 (1), 1248 (1), 1228 (1), 1194 (3), 1160 (1), 1099 (1), 1089 (1), 1034 (1), 1004 (1), 946 (1), 917 (1), 887 (1), 853 (1), 827 (1), 797 (1), 761 (1), 747 (1), 737 (1), 686 (1), 662 (1), 636 (1), 595 (1), 579 (2), 568 (1), 550 (3), 527 (1), 514 (1), 503 (1), 492 (1), 481 (1), 421 (1), 403 (5), 387 (2), 372 (2), 341 (1), 330 (1), 275 (1), 258 (1), 234 (1), 215 (1), 192 (1), 167 (1), 154 (2), 130 (1), 115 (1).

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus seiner gesättigten Benzen Lösung von **6** bei 5 °C erhalten.

5.3.7. Synthese des *N,N*-Bis(trimethylsilyl)aminodichlorphosphan (**7**)



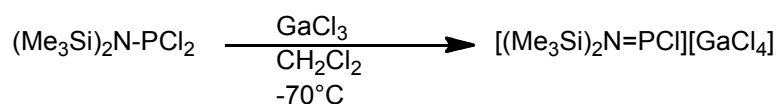
Eine gerührte Lösung von PCl₃ (50 mmol, 7.866 g) in *n*-Hexan (15 ml) wird bei -60 °C vorgelegt und eine Lösung von LiN(SiMe₃)₂ (50 mmol, 8.376 g) in *n*-Hexan (58 ml) tropfenweise zugegeben. Die resultierende farblose Suspension wird auf Raumtemperatur erwärmt und für eine weitere Stunde gerührt. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels, wird das Rohprodukt bei 10⁻³ mbar und 60 °C destilliert und eine farblose Flüssigkeit, *N,N*-bis(trimethylsilyl)-

amino(dichlor)phosphane (**7**) (10.322g, 78.2%), erhalten, welche unter Lichtausschluss bei -30 °C unbegrenzt aufbewahrt werden kann.

Mp: ca. -20 °C. Bp: 44 °C (10⁻³mbar). Elementaranalyse berechnet % (gefunden): C 27.48 (28.35); H 6.92 (6.73); N 5.34 (5.13). ¹H NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 400.18 MHz): 0.45 (d, *J*(³¹P-¹H) = 2.6Hz, *J*(¹³C-¹H) = 119Hz); ¹³C{¹H} NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 100.6 MHz): 4.6 (s, *J*(³¹P-¹³C) = 10.8Hz, *J*(²⁹Si-¹³C) = 58Hz); ²⁹Si{¹H} NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 79.5 MHz): 14.1 (d, *J*(³¹P-²⁹Si) = 21.4Hz); ¹⁴N{¹H} NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 28.92 MHz): -282 (Δ*v*_{1/2} = 220Hz). ³¹P{¹H} NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 162.0 MHz): 188. IR (ATR, 25 °C, 16 Scans, cm⁻¹): 2957 (m), 2901 (m), 1408 (m), 1258 (s), 961 (s), 853 (s), 769 (m), 686 (m), 651 (w), 625 (w), 482 (s), 456 (s). Raman (1000 mW, 25 °C, 800 Scans, cm⁻¹) 2961 (3), 2902 (10), 2780 (2), 1413 (1), 1271 (1), 1255 (1), 960 (1), 845 (1), 758 (1), 689 (1), 663 (4), 634 (1), 571 (2), 543 (1), 482 (2), 445 (3). GCMS (EI, *m/z*, >10 %): 45 (16) [NP]⁺, 73 (86) [Me₃Si]⁺, 93 (40) [Me₂SiCl]⁺, 118 (34) [Me₃SiNP]⁺, 138 (100) [M -Me₃SiCl -Me]⁺, 226 (19) [M -Cl]⁺, 246 (43) [M -Me]⁺, 261 (15) [M]⁺.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Abkühlen von **7** auf -25 °C.

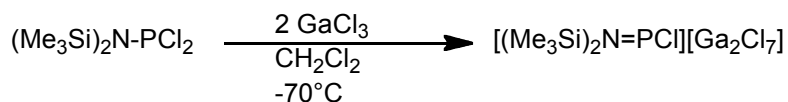
5.3.8. Synthese des *N,N*-Bis(trimethylsilyl)aminochlorphosphenium-Tetrachloridogallat (**8**)



Zu einer Lösung von (Me₃Si)₂NPCl₂ (1 mmol, 0.262 g) in CH₂Cl₂ (3 ml), wird eine Lösung von GaCl₃ (1 mmol, 0.176 g) in CH₂Cl₂ (2 ml) bei -70 °C unter Rühren langsam zugetropft. Die erhaltene farblose Lösung wird langsam auf -50 °C erwärmt und bei dieser Temperatur bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und dann bei -80 °C für 48 h gelagert, so dass Kristalle von (Me₃Si)₂NPClGaCl₄ (**8**) erhalten werden.

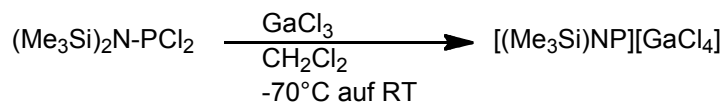
Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer gesättigten CH₂Cl₂ Lösung von **8** bei -80 °C erhalten.

5.3.9. Synthese des *N,N*-Bis(trimethylsilyl)aminoazidophosphenium-Heptachloridogallat (**9**)



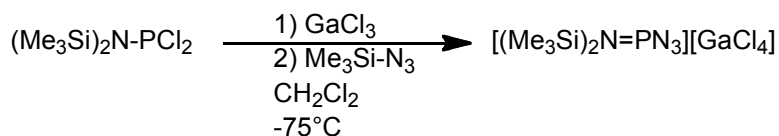
Zu einer Lösung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPCl}_2$ (1 mmol, 0.262 g) in CH_2Cl_2 (3 ml), wird eine Lösung von GaCl_3 (2 mmol, 0.352 g) in CH_2Cl_2 (2 ml) bei -70°C unter Rühren langsam zugetropft. Die erhaltene farblose Lösung wird langsam auf -50°C erwärmt und bei dieser Temperatur bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und dann bei -80°C für 48 h gelagert, so dass Kristalle von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPClGa}_2\text{Cl}_7$ erhalten werden. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer gesättigten CH_2Cl_2 Lösung von **9** bei -80°C erhalten.

5.3.10. Synthese des *N*-Trimethylsilyliminophosphenium Tetrachlorogallat (**10**)



Zu einer Lösung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPCl}_2$ (2 mmol, 0.524 g) in CH_2Cl_2 (3 ml), wird eine Lösung von GaCl_3 (2 mmol, 0.352 g) in CH_2Cl_2 (2.5 ml) bei -75°C unter Rühren langsam zugetropft. Die erhaltene farblose Lösung wird langsam auf RT erwärmt und bei dieser Temperatur für eine weitere Stunde gerührt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel entfernt und das erhaltene gelbe Öl im Vakuum für 1 h getrocknet. $(\text{Me}_3\text{Si})\text{NPGaCl}_4$ (**10**) wird als gelbes Öl erhalten, welches nicht kristallisiert werden konnte. Elementaranalyse berechnet % (gefunden): C 10.93 (10.60); H 2.75 (2.72); N 4.25 (4.37). ^1H NMR (25°C , CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): 0.30 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (25°C , CD_2Cl_2 , 75.48 MHz): 5.16 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ^{29}Si INEPT NMR (25°C , CD_2Cl_2 , 49.70 MHz): 16.6 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (25°C , CD_2Cl_2 , 162.0 MHz): 89 $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{NP}]$. IR (ATR, 25°C , 16 scans, cm^{-1}): 3020 (w), 2990 (w), 2962 (w), 2917 (w), , 1411 (m), 1309 (m), 1262 (s), 1129 (m), 1025 (s), 929 (m), 845 (s), 765 (m), 730 (w), 702 (m), 690 (m), 643 (m), 553 (m) .

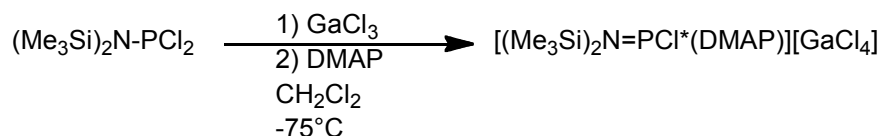
5.3.11. Synthese des *N,N*-Bis(trimethylsilyl)aminoazidophosphenium-Tetrachloridogallat (**14**)



Zu einer Lösung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-PCl}_2$ (1 mmol, 0.262 g) in CH_2Cl_2 (3 ml), wird eine Lösung von GaCl_3 (1 mmol, 0.176 g) in CH_2Cl_2 (2 ml) bei -75°C unter Rühren langsam zugetropft. Nach 15 Minuten wird bei -65°C Trimethylsilylazid (1 mmol, 0.115 g) in CH_2Cl_2 (3 ml) zugetropft. Die erhaltene farblose Lösung wird langsam auf -50°C erwärmt und bei dieser Temperatur bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und dann bei -80°C für 24 h gelagert und es werden farblose Kristalle von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPN}_3\text{GaCl}_4$ (**14**) erhalten. ^1H NMR (25°C , CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): 0.30 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (25°C , CD_2Cl_2 , 75.48 MHz): 5.16 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), ^{29}Si INEPT NMR (25°C , CD_2Cl_2 , 49.70 MHz): 16.6 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (25°C , CD_2Cl_2 , 162.0 MHz): 367 [$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPN}_3$], 358 (d, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 91.5$ Hz) [$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NP}(\text{Cl})\text{NPN}(\text{SiMe}_3)_2$], 358 (d, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 80$ Hz) [$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NP}(\text{N}_3)\text{NPN}(\text{SiMe}_3)_2$], 29 (d, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 91.8$ Hz) [$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NP}(\text{Cl})\text{NPN}(\text{SiMe}_3)_2$], 21 (d, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 80$ Hz) [$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NP}(\text{N}_3)\text{NPN}(\text{SiMe}_3)_2$]. IR (ATR, 25°C , 32 scans, cm^{-1}): 3390 (w), 2962 (m), 2904 (w), 2476 (w), 2161 (s), 2025 (w), 2006 (w), 1612 (w), 1537 (w), 1414 (m), 1258 (m), 1112 (m), 1051 (s), 957 (w), 850 (s), 827 (s), 795 (m), 775 (w), 743 (m), 726 (m), 689 (m), 638 (m), 622 (w), 588 (w), 573 (w), 550 (m). Raman (75 mW, 25°C , 500 Scans, cm^{-1}): 3386 (1), 2967 (3), 2909 (10), 2758 (2), 2489 (1), 2163 (5), 1679 (1), 1414 (2), 1281 (2), 1061 (4), 900 (1), 858 (1), 701 (2), 642 (4), 555 (2), 510 (2), 476 (2), 432 (2), 349 (4), 251 (2), 155 (2), 119 (4).

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer gesättigten CH_2Cl_2 Lösung von **14** bei -80°C erhalten.

5.3.12. Synthese des *N,N*-Bis(trimethylsilyl)amino(4-dimethylaminopyridyl)chlorphosphonium-Tetrachloridogallat (15)



Zu einer Lösung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPCl}_2$ (2 mmol, 0.524 g) in CH_2Cl_2 (3 ml), wird eine Lösung von GaCl_3 (2 mmol, 0.352 g) in CH_2Cl_2 (2 ml) bei -76°C unter Rühren langsam zugetropft. Eine Lösung von DMAP (0.245 g, 2 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) wird langsam bei dieser Temperatur zugetropft und Konzentration bei -50°C und Lagerung bei -24°C für 12 h gibt farblose kristalline Blöcke. Ausbeute 562mg (1.0 mmol, 50%) von $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{ClN}_3\text{PSi}_2\text{GaCl}_4$ (**15**). Mp: 107°C (Zers.). Elementaranalyse berechnet % (gefunden): C 27.86 (27.81); H 5.04 (4.72); N 7.50 (7.70). ^1H NMR (25 $^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): 0.39 (d, $J(^{31}\text{P}-^1\text{H}) = 2.08$ Hz, 18H, 2 Si(CH_3)₃), 3.32 (s, 6H, N(CH_3)₂), 6.94 (d, 2H, *m-H*), 8.13 (q, 2H, *o-H*); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (25 $^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 75.48 MHz): 4.01 (s, Si(CH_3)₃), 4.15 (s, Si(CH_3)₃), 40.24 (s, 2C, N(CH_3)₂), 35.09 ((CH_3)₃), 35.97 (C(CH_3)₃), 38.73 (C(CH_3)₃), 126.18 (CH), 138.24 (Ar-C), 147.88 (Ar-C), 150.42 (Ar-C) ^{29}Si INEPT NMR (25 $^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 49.70 MHz): 17.2 (*m*, $J(^{31}\text{P}-^{29}\text{Si})=21.7$ Hz, $J(^1\text{H}-^{29}\text{Si})=6.7$ Hz, Si(CH_3)₃); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (25 $^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 162.0 MHz): 163. IR (ATR, 25 $^\circ\text{C}$, 32 scans, cm^{-1}): 3308 (w), 3140 (w), 3101 (w), 3084 (w), 2978 (w), 2948 (w), 2903 (w), 2810 (w), 2853 (w), 2620 (w), 1633 (s), 1570 (m), 1532 (m), 1500 (m), 1441 (m), 1403 (m), 1311 (m), 1272 (w), 1256 (s), 1229 (m), 1197 (w), 1142 (w), 1131 (w), 1045 (s), 1020 (m), 973 (s), 851 (s), 845 (w), 823 (s), 804 (s), 773 (m), 760 (w), 740 (m), 716 (w), 686 (m), 650 (m), 627 (m), 573 (m), 528 (w). Raman (75 mW, 25 $^\circ\text{C}$, 500 Scans, cm^{-1}) 3103 (2), 3086 (2), 2977 (4), 2962 (5), 2904 (10), 2861 (3), 2823 (2), 2085 (1), 2030 (1), 1631 (2), 1573 (5), 1504 (1), 1438 (2), 1312 (1), 1229 (1), 1042 (6), 985 (2), 946 (3), 856 (1), 765 (6), 740 (1), 715 (1), 688 (2), 652 (7), 575 (1), 540 (1), 509 (1), 483 (2), 453 (7), 422 (1), 377 (1), 364 (2), 345 (6), 284 (1), 254 (2), 229 (1), 193 (2), 170 (1), 151 (5), 117 (3), 89 (2). GCMS (EI, *m/z*, >10 %): 73 (10) $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$, 123 (58) $[\text{DMAP+H}]^+$, 226 (100) $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPCl}]^+$, 263 (66) $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPCl}_2]^+$, 348 (2) $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NP}(\text{DMAP})\text{Cl}]^+$, 226 (19) $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 385 (4) $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPCl}_2 + \text{DMAP}]^+$, 561 (2) $[\text{M+H}]^+$.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer gesättigten CH_2Cl_2 Lösung von **15** bei 5 °C erhalten.

6. Anhang

6.1. Strukturdaten – Chlor-/Methylaustauschreaktionen

Tabelle S1. Kristallografische Details zu 1, 2 and 3

Compound	1	2	3
Chem. Formula	C ₂₇ H ₃₄ Cl ₂ NSbSi	C ₂₇ H ₃₄ Cl ₂ NSbSi	C ₂₇ H ₃₄ ClN ₄ SbSi
Form. Wght. [g mol ⁻¹]	593.32	593.32	599.88
Colour	farblos	farblos	farblos
Cryst. system	triklin	triklin	monoklin
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	16.95(1)	16.8457(7)	10.7029(4)
<i>b</i> [Å]	19.07(1)	19.0016(6)	15.7205(6)
<i>c</i> [Å]	19.49(1)	19.5364(8)	16.4317(6)
<i>a</i> [°]	90.888(2)	90.484(1)	90
<i>b</i> [°]	103.06(2)	103.100(2)	95.279(2)
<i>g</i> [°]	97.44(2)	97.551(1)	90
<i>V</i> [Å ³]	2480(2)	6033.2(4)	2753(1)
<i>Z</i>	8	8	4
<i>r</i> _{calc.} [g cm ⁻³]	1.382	1.408	1.447
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	1.141	1.15	1.165
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Measured reflections	139253	112314	48565
Independent reflections	31585	30275	9929
Reflections with <i>I</i> >			
2σ(<i>I</i>)	19415	18124	8130
R _{int}	0.0238	0.064	0.029
<i>F</i> (000)	2584	2616	1224
<i>R</i> ₁ (R [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)])	0.042	0.041	0.026
wR ₂ (F ²)	0.117	0.084	0.0564
GooF	1.06	0.94	1.046
Parameters	1298	1374	373

Tabelle S2. Kristallografische Details zu 4 , 5 und 6.

Compound	4	5	6
Chem. Formula	C ₂₁ H ₃₈ ClN ₄ SbSi	CH ₃ N ₆ Sb	C ₂₇ H ₃₄ N ₇ SiSb
Form. Wght. [g mol ⁻¹]	525.26	220.84	606.45
Colour	farblos	Colourless	Colourless
Cryst. system	monoklin	Triclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	9.4575(2)	5.7533(5)	10.8087(3)
<i>b</i> [Å]	17.0048(5)	6.9654(6)	11.6186(4)
<i>c</i> [Å]	15.3164(4)	7.9576(6)	12.4497(4)
<i>a</i> [°]	90	100.263(4)	72.464(1)
<i>b</i> [°]	90.393(1)	107.369(4)	71.959(1)
<i>g</i> [°]	90	100.598(4)	87.985(1)
<i>V</i> [Å ³]	2463.2(1)	289.78(4)	1414.59(8)
<i>Z</i>	4	2	2
<i>r</i> _{calc.} [g cm ⁻³]	1.416	2,531	1.424
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	1.392	4,659	1.046
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Measured reflections	41572	9135	37113
Independent reflections	8903	1993	10191
Reflections with <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)			
2σ(<i>I</i>)	6908	1766	1766
R _{int}	0.034	0.0316	0.0316
<i>F</i> (000)	1080	204	620
<i>R</i> ₁ (R [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)])	0.028	0.0273	0.0257
w <i>R</i> ₂ (F ²)	0.069	0.0522	0.0688
GooF	1.002	1,077	1,070
Parameters	247	74	334

Schema S1. Nummerierungsschema von *N*-Trimethyl-*N*-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-aminodichlorstiban (**1**).

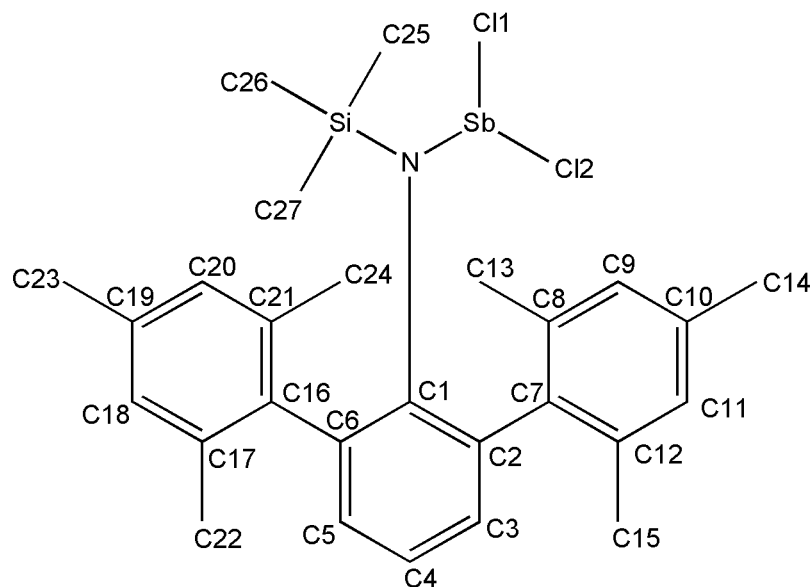


Tabelle S3. Ausgesuchte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **1**.

Sb—N	2.056 (3)	C6—C1—N	120.5 (2)
Sb—Cl1	2.3588 (15)	C2—C1—N	120.6 (2)
Sb—Cl2	2.3685 (15)	C6—C1—C2	118.9 (2)
Si—N	1.737 (3)	C3—C2—C1	118.2 (2)
Si—C25	1.795 (6)	C4—C3—C2	124.3 (3)
Si—C26	1.869 (7)	C5—C4—C3	115.8 (3)
Si—C27	1.886 (5)	C4—C5—C6	124.8 (2)
N—C1	1.476 (4)	C5—C6—C1	118.0 (2)
C1—C6	1.423 (3)	C3—C2—C7	114.7 (2)
C1—C2	1.430 (4)	C1—C2—C7	126.9 (3)
C2—C3	1.395 (4)	C5—C6—C15	112.1 (2)
C3—C4	1.386 (4)	C1—C6—C15	129.8 (2)
C4—C5	1.374 (4)	C5—C4—C11	122.9 (2)
C5—C6	1.398 (4)	C3—C4—C11	121.3 (2)

N—Sb1A—Cl2A	99.18 (7)	Sb1A—N—C1—C2	-84.8 (3)
N—Sb1A—Cl1A	103.58 (7)	Sb1A—N—C1—C6	92.2 (3)
Cl2A—Sb1A—Cl1A	90.92 (5)	Si1A—N—C1—C2	91.5 (3)
C1—N—Sb1A	105.27 (18)	Si1A—N—C1—C6	-91.6 (3)
C1—N—Si1A	127.2 (2)	N—C1—C2—C3	174.6 (3)
Si1A—N—Sb1A	127.42 (14)	N—C1—C6—C5	-174.0 (3)
C6—C1—C2—C3	-2.4 (4)	N—C1—C2—C7	-10.8 (5)
C6—C1—C2—C7	172.2 (3)	N—C1—C6—C15	2.2 (5)
C2—C1—C6—C5	3.1 (4)	C1—C2—C3—C4	0.2 (5)
C2—C1—C6—C15	179.3 (3)		

Schema S2. Nummerierungsschema von *N*-Chlordimethylsilyl-*N*-[2,4-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]aminochlormethylstiban (**2**).

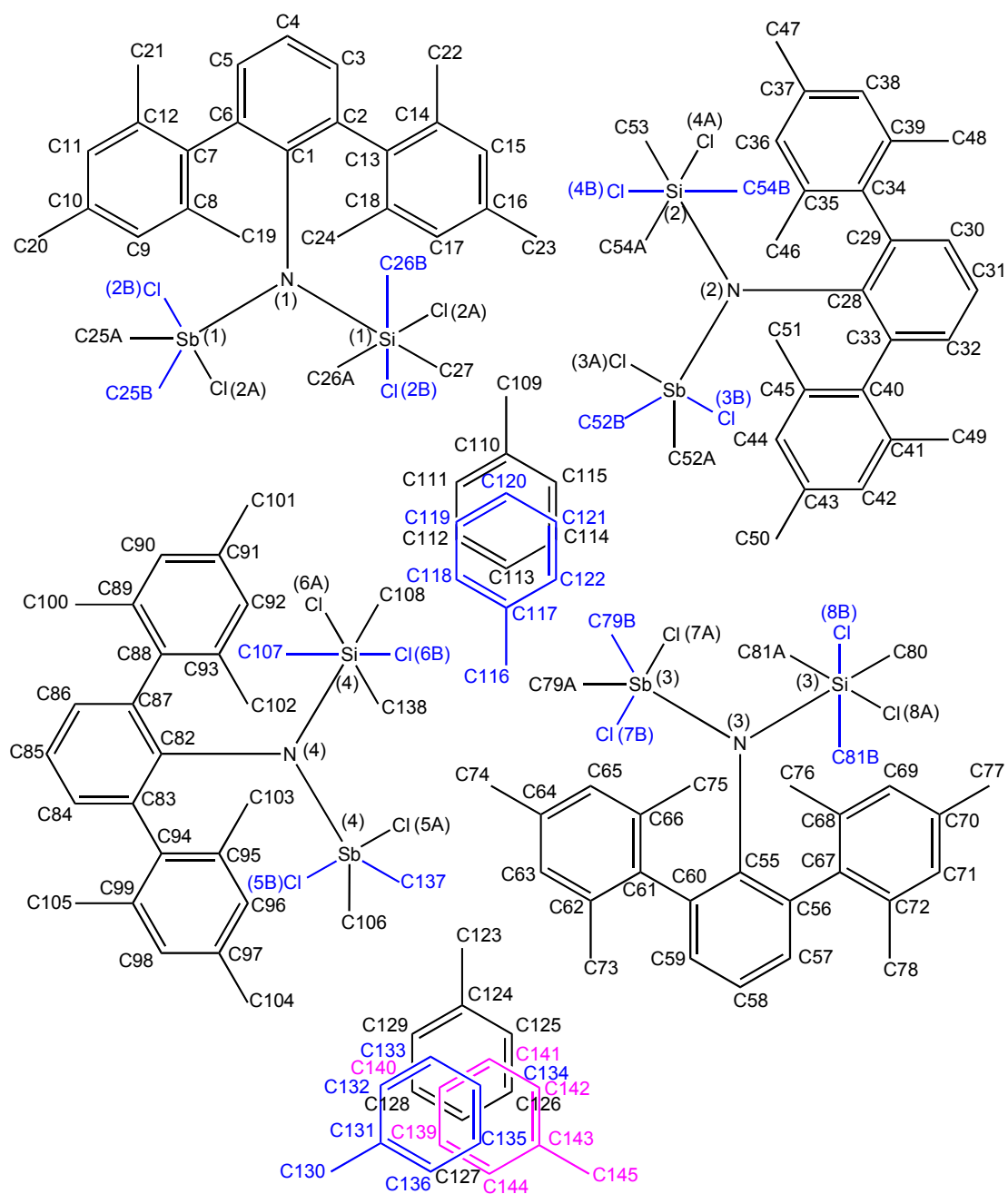


Tabelle S4. Ausgesuchte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **2**.

Sb1—N1	2.065 (2)	C62—C73	1.500 (5)
Sb1—C25B	2.1501 (11)	C63—C64	1.388 (5)
Sb1—C25A	2.160 (5)	C64—C65	1.383 (4)
Sb1—Cl1B	2.394 (18)	C64—C74	1.505 (4)
Sb1—Cl1A	2.4087 (7)	C65—C66	1.408 (4)
Si1—N1	1.742 (3)	N3—C55	1.442 (4)
Si1—C26B	1.832 (17)	Sb4—N4	2.067 (2)
Si1—C26A	1.838 (10)	Sb4—C106	2.153 (4)
Si1—C27	1.849 (3)	Sb4—C137	2.16 (2)
Si1—Cl2B	2.022 (13)	Sb4—Cl7B	2.383 (18)
Si1—Cl2A	2.0555 (16)	Sb4—Cl7A	2.4075 (9)
N1—C1	1.438 (4)	Si4—N4	1.744 (3)
C18—C24	1.501 (4)	Si4—C138	1.831 (17)
Sb2—N2	2.067 (2)	Si4—C107	1.845 (10)
Sb2—C52A	2.139 (4)	Si4—C108	1.847 (3)
Sb2—C52B	2.14 (2)	Si4—Cl8B	2.014 (13)
Sb2—Cl3B	2.390 (19)	Si4—Cl8A	2.0523 (16)
Sb2—Cl3A	2.4069 (9)	N4—C82	1.437 (4)
Si2—N2	1.740 (3)	Sb3—Cl5B	2.397 (19)
Si2—C53	1.856 (3)	Sb3—Cl5A	2.4048 (7)
Si2—C54A	1.861 (14)	Si3—N3	1.741 (3)
Si2—C54B	1.872 (16)	Si3—C80	1.843 (3)
Si2—Cl4A	2.013 (3)	Si3—C81A	1.878 (15)
Si2—Cl4B	2.021 (5)	Si3—C81B	1.888 (15)
N2—C28	1.442 (4)	Si3—Cl6A	2.020 (4)
Sb3—N3	2.072 (2)	Si3—Cl6B	2.029 (4)
Sb3—C79B	2.1500 (10)	N4—Sb4—C106	105.02 (15)

Sb3—C79A	2.151 (5)	N4—Sb4—C137	90 (4)
N1—Sb1—C25B	99.0 (18)	C106—Sb4—C137	95 (5)
N1—Sb1—C25A	105.4 (3)	N4—Sb4—C17B	97.6 (10)
C25B—Sb1—C25A	85 (3)	C137—Sb4—C17B	90 (5)
N1—Sb1—C11B	105.1 (11)	N4—Sb4—C17A	97.25 (7)
C25B—Sb1—C11B	90 (3)	C106—Sb4—C17A	91.06 (16)
N1—Sb1—C11A	96.39 (7)	N4—Si4—C138	109.8 (18)
N1—Si1—C26B	107 (2)	N4—Si4—C107	110.4 (7)
N1—Si1—C26A	110.4 (7)	N4—Si4—C108	116.77 (13)
N1—Si1—C27	117.69 (14)	C107—Si4—C108	106.6 (7)
C26B—Si1—C27	111.1 (18)	N4—Si4—C18B	111.0 (7)
C26A—Si1—C27	107.8 (7)	C138—Si4—C18B	98.5 (17)
N1—Si1—C12B	112.0 (7)	N4—Si4—C18A	108.37 (12)
C26B—Si1—C12B	98.9 (19)	C107—Si4—C18A	106.8 (6)
C27—Si1—C12B	108.3 (7)	C108—Si4—C18A	107.48 (13)
N1—Si1—C12A	107.91 (12)	C82—N4—Si4	125.1 (2)
C26A—Si1—C12A	104.9 (6)	C82—N4—Sb4	110.73 (18)
C27—Si1—C12A	107.34 (14)	Si4—N4—Sb4	124.07 (13)
C1—N1—Si1	124.10 (19)	C53—Si2—C14A	108.7 (2)
C1—N1—Sb1	111.70 (18)	C54A—Si2—C14A	104.0 (9)
Si1—N1—Sb1	124.20 (13)	N2—Si2—C14B	110.4 (3)
N2—Sb2—C52A	103.60 (17)	C55—N3—Si3	124.09 (19)
N2—Sb2—C52B	92 (4)	C55—N3—Sb3	110.89 (18)
N2—Sb2—C13B	109.9 (11)	Si3—N3—Sb3	124.99 (13)
C52B—Sb2—C13B	94 (5)	C26B—Si1—N1—C1	-30.0 (18)
N2—Sb2—C13A	96.14 (8)	C26A—Si1—N1—C1	-139.6 (7)
C52A—Sb2—C13A	91.80 (19)	C27—Si1—N1—C1	96.1 (3)
N2—Si2—C53	117.32 (14)	C12B—Si1—N1—C1	-137.4 (7)
N2—Si2—C54A	110.0 (9)	C12A—Si1—N1—C1	-25.5 (2)
C53—Si2—C54A	106.8 (9)	C26B—Si1—N1—Sb1	150.7 (18)

N2—Si2—C54B	108.6 (12)	C80—Si3—Cl6B	106.6 (2)
C53—Si2—C54B	110.7 (11)	C81B—Si3—Cl6B	104.9 (9)
N2—Si2—Cl4A	109.1 (2)	Si3—N3—C55—C60	-53.6 (4)
C53—Si2—Cl4B	106.9 (3)	Sb3—N3—C55—C60	124.7 (3)
C54B—Si2—Cl4B	101.7 (12)	Sb4—N4—C82—C83	57.5 (3)
C28—N2—Si2	123.5 (2)	Si4—N4—C82—C87	55.3 (4)
C28—N2—Sb2	111.27 (18)	Si3—N3—C55—C56	127.5 (3)
Si2—N2—Sb2	125.14 (13)	Sb3—N3—C55—C56	-54.1 (3)
C33—C28—C29	118.7 (3)	C81B—Si3—N3—C55	-24.1 (9)
N3—Sb3—C79B	99.6 (19)	C80—Si3—Cl6A	110.8 (2)
N3—Sb3—C79A	106.1 (3)	C81A—Si3—Cl6A	105.7 (9)
N3—Sb3—Cl5B	106.5 (13)	N3—Si3—Cl6B	109.7 (2)
C79B—Sb3—Cl5B	89 (4)	C26A—Si1—N1—Sb1	41.1 (7)
N3—Sb3—Cl5A	96.98 (7)	C27—Si1—N1—Sb1	-83.23 (19)
N3—Si3—C80	117.35 (14)	Si1—N1—C1—C2	-54.8 (4)
N3—Si3—C81A	106.5 (9)	Sb1—N1—C1—C2	124.6 (2)
C80—Si3—C81A	106.9 (9)	C53—Si2—N2—Sb2	76.44 (19)
N3—Si3—C81B	111.3 (9)	C52A—Sb2—N2—Si2	56.8 (2)
C80—Si3—C81B	106.1 (8)	C52B—Sb2—N2—Si2	-41 (5)
N3—Si3—Cl6A	108.8 (2)	Cl3B—Sb2—N2—Si2	54.0 (12)
		C81A—Si3—N3—C55	-141.9 (10)

Schema S3. Nummerierungsschema von *N*-(Azido)dimerthylsilyl-*N*-[2,6-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]aminochlormethylstiban (**3**).

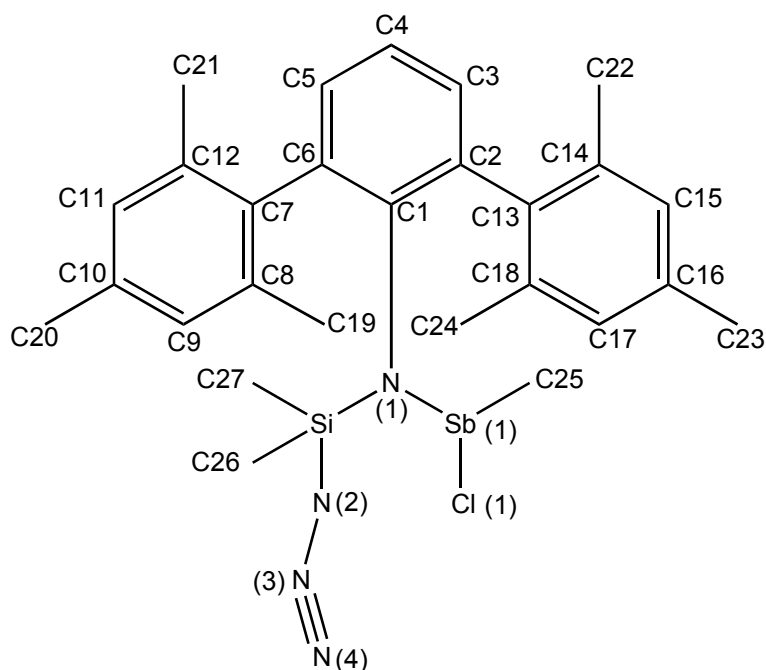


Tabelle S5. Ausgesuchte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **3**.

Sb1—N1	2.0681 (11)	C14—C22	1.507 (2)
Sb1—C25	2.1810 (15)	C15—C16	1.384 (2)
Sb1—Cl1	2.4103 (4)	C16—C17	1.388 (2)
Si1—N1	1.7385 (12)	C16—C23	1.514 (2)
Si1—N2	1.7762 (13)	C17—C18	1.3946 (19)
Si1—C26	1.8560 (17)	C18—C24	1.500 (2)
Si1—C27	1.8601 (16)	C13—C18	1.410 (2)
N1—C1	1.4408 (16)	C14—C15	1.400 (2)
N2—N3	1.217 (2)	C7—C8	1.399 (2)
N3—N4	1.130 (2)	C7—C12	1.412 (2)
C1—C2	1.4151 (18)	C8—C9	1.401 (2)
C1—C6	1.4166 (18)	C8—C19	1.503 (2)
C2—C3	1.3970 (19)	C9—C10	1.379 (2)

C2—C7	1.5025 (18)	C10—C11	1.387 (2)
C3—C4	1.383 (2)	C10—C20	1.506 (2)
C4—C5	1.380 (2)	C11—C12	1.392 (2)
C5—C6	1.3976 (19)	C12—C21	1.511 (2)
C6—C13	1.4972 (18)	C13—C14	1.409 (2)
N1—Sb1—C25	104.22 (5)	C17—C16—C23	120.73 (15)
N1—Sb1—C11	97.03 (3)	C16—C17—C18	122.02 (14)
C25—Sb1—C11	91.63 (4)	C17—C18—C13	119.43 (13)
N1—Si1—N2	105.53 (6)	C17—C18—C24	118.22 (14)
N1—Si1—C26	110.29 (7)	C13—C18—C24	122.31 (13)
N2—Si1—C26	104.61 (7)	C1—C2—C7	123.11 (12)
N1—Si1—C27	118.39 (7)	C4—C3—C2	121.05 (13)
N2—Si1—C27	104.64 (7)	C5—C4—C3	118.93 (13)
C26—Si1—C27	112.06 (8)	C4—C5—C6	122.19 (13)
C1—N1—Si1	122.36 (9)	C5—C6—C1	119.05 (12)
C1—N1—Sb1	112.43 (8)	C5—C6—C13	116.29 (12)
Si1—N1—Sb1	125.21 (6)	C1—C6—C13	124.48 (12)
N3—N2—Si1	122.63 (13)	C8—C7—C12	119.43 (13)
N4—N3—N2	175.7 (2)	C8—C7—C2	121.44 (13)
C2—C1—C6	118.43 (12)	C12—C7—C2	118.91 (12)
C2—C1—N1	119.96 (11)	C7—C8—C9	119.22 (14)
C6—C1—N1	121.60 (11)	C7—C8—C19	121.16 (13)
C3—C2—C1	120.17 (12)	C9—C8—C19	119.62 (14)
C3—C2—C7	116.59 (12)	C10—C9—C8	121.83 (14)
C14—C13—C18	119.00 (12)	C9—C10—C11	118.35 (14)
C14—C13—C6	121.43 (12)	C9—C10—C20	121.41 (16)
C18—C13—C6	119.14 (12)	C11—C10—C20	120.24 (16)
C15—C14—C13	119.24 (13)	C10—C11—C12	121.91 (15)
C15—C14—C22	117.23 (13)	C11—C12—C7	119.04 (14)
C13—C14—C22	123.49 (13)	C11—C12—C21	118.93 (14)

C16—C15—C14	122.06 (14)	C7—C12—C21	122.02 (14)
C15—C16—C17	118.04 (13)	C15—C16—C23	121.17 (15)
N2—Si1—N1—C1	140.77 (11)	C12—C7—C8—C9	3.6 (2)
C26—Si1—N1—C1	28.32 (12)	C2—C7—C8—C9	178.11 (13)
C27—Si1—N1—C1	-102.59 (12)	C12—C7—C8—C19	-176.39 (14)
N2—Si1—N1—Sb1	-40.40 (9)	C2—C7—C8—C19	-1.9 (2)
C26—Si1—N1—Sb1	-152.85 (8)	C7—C8—C9—C10	0.6 (2)
C27—Si1—N1—Sb1	76.24 (10)	C19—C8—C9—C10	-179.41 (15)
C25—Sb1—N1—C1	-127.83 (9)	C8—C9—C10—C11	-3.0 (2)
C11—Sb1—N1—C1	138.69 (8)	C8—C9—C10—C20	176.54 (14)
C25—Sb1—N1—Si1	53.24 (9)	C9—C10—C11—C12	1.2 (2)
C11—Sb1—N1—Si1	-40.24 (7)	C20—C10—C11—C12	-178.35 (15)
N1—Si1—N2—N3	107.89 (15)	C10—C11—C12—C7	2.9 (2)
C26—Si1—N2—N3	-135.73 (15)	C10—C11—C12—C21	-176.43 (15)
C27—Si1—N2—N3	-17.75 (16)	C8—C7—C12—C11	-5.3 (2)
Si1—N2—N3—N4	167 (3)	C2—C7—C12—C11	-179.96 (13)
Si1—N1—C1—C2	-126.55 (12)	C8—C7—C12—C21	174.04 (14)
Sb1—N1—C1—C2	54.48 (14)	C2—C7—C12—C21	-0.6 (2)
Si1—N1—C1—C6	54.31 (16)	C5—C6—C13—C14	63.32 (18)
Sb1—N1—C1—C6	-124.66 (11)	C1—C6—C13—C14	-121.48 (15)
C6—C1—C2—C3	-4.3 (2)	C5—C6—C13—C18	-109.10 (15)
N1—C1—C2—C3	176.52 (13)	C1—C6—C13—C18	66.10 (18)
C6—C1—C2—C7	171.47 (13)	C18—C13—C14—C15	-5.0 (2)
N1—C1—C2—C7	-7.7 (2)	C6—C13—C14—C15	-177.46 (12)
C1—C2—C3—C4	1.2 (2)	C18—C13—C14—C22	172.84 (13)
C7—C2—C3—C4	-174.85 (15)	C6—C13—C14—C22	0.4 (2)
C2—C3—C4—C5	2.0 (3)	C13—C14—C15—C16	2.2 (2)
C3—C4—C5—C6	-2.0 (3)	C22—C14—C15—C16	-175.81 (13)
C4—C5—C6—C1	-1.2 (2)	C14—C15—C16—C17	1.4 (2)
C4—C5—C6—C13	174.30 (15)	C14—C15—C16—C23	178.61 (14)

C2—C1—C6—C5	4.3 (2)	C15—C16—C17—C18	-2.2 (2)
N1—C1—C6—C5	-176.58 (13)	C23—C16—C17—C18	-179.39 (14)
C2—C1—C6—C13	-170.81 (13)	C16—C17—C18—C13	-0.7 (2)
N1—C1—C6—C13	8.3 (2)	C16—C17—C18—C24	177.07 (14)
C3—C2—C7—C8	-102.75 (16)	C14—C13—C18—C17	4.3 (2)
C1—C2—C7—C8	81.33 (18)	C6—C13—C18—C17	176.91 (12)
C3—C2—C7—C12	71.82 (18)	C14—C13—C18—C24	-173.36 (13)
C1—C2—C7—C12	-104.11 (16)	C6—C13—C18—C24	-0.7 (2)

Schema S4. Nummerierungsschema von *N*-Chlordimerthylsiyl-*N*-[2,4,6-tri-tertbutylphenyl]-aminochlormethylstiban (**5**).

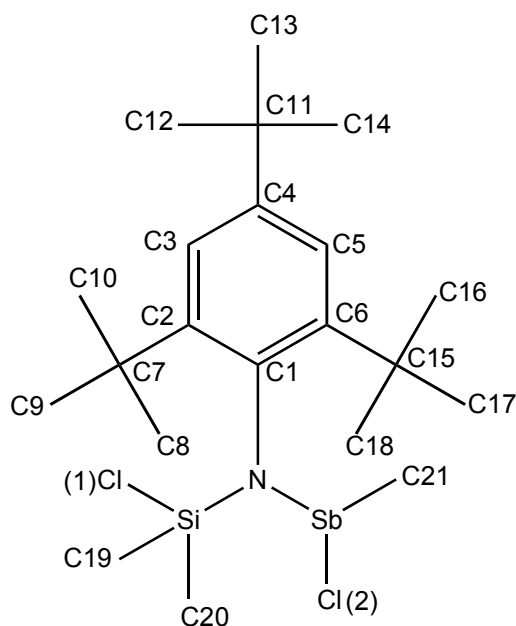


Tabelle S6. Ausgesuchte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **4**.

N1—C1	1.4704 (19)	C11—C12	1.529 (2)
N1—Si1	1.7316 (13)	C11—C13	1.539 (3)
N1—Sb1	2.0591 (13)	C15—C16	1.531 (2)
Sb1—C21	2.1522 (17)	C15—C17	1.535 (3)
Sb1—Cl2	2.3983 (4)	C15—C18	1.541 (2)
Cl1—Si1	2.1099 (6)	C5—C6	1.399 (2)
Si1—C19	1.8485 (18)	C6—C15	1.560 (2)
Si1—C20	1.8520 (17)	C7—C9	1.527 (2)
C1—C2	1.424 (2)	C7—C8	1.536 (2)
C1—C6	1.432 (2)	C7—C10	1.551 (3)
C2—C3	1.395 (2)	C11—C14	1.526 (3)
C2—C7	1.568 (2)	C4—C5	1.380 (2)
C3—C4	1.379 (2)	C4—C11	1.535 (2)
C1—N1—Si1	119.04 (10)	C16—C15—C17	110.06 (14)

C1—N1—Sb1	114.84 (9)	C16—C15—C18	105.00 (15)
Si1—N1—Sb1	126.04 (7)	C17—C15—C18	106.26 (16)
N1—Sb1—C21	101.58 (6)	C16—C15—C6	115.68 (13)
N1—Sb1—C12	102.47 (4)	C17—C15—C6	107.77 (14)
C21—Sb1—C12	89.89 (5)	C18—C15—C6	111.69 (14)
N1—Si1—C19	111.23 (8)	C5—C6—C15	114.44 (13)
N1—Si1—C20	114.41 (7)	C1—C6—C15	127.22 (13)
C19—Si1—C20	114.23 (8)	C9—C7—C8	109.70 (14)
N1—Si1—C11	112.14 (5)	C9—C7—C10	103.82 (15)
C19—Si1—C11	103.36 (6)	C8—C7—C10	108.16 (15)
C20—Si1—C11	100.43 (6)	C9—C7—C2	116.11 (13)
C2—C1—C6	118.92 (13)	C8—C7—C2	108.25 (14)
C2—C1—N1	121.02 (12)	C10—C7—C2	110.53 (14)
C6—C1—N1	119.99 (12)	C14—C11—C12	108.75 (16)
C3—C2—C1	118.03 (13)	C14—C11—C4	112.39 (14)
C3—C2—C7	112.85 (13)	C12—C11—C4	109.37 (14)
C1—C2—C7	129.05 (13)	C14—C11—C13	108.37 (16)
C4—C3—C2	124.23 (14)	C12—C11—C13	109.07 (15)
C3—C4—C5	116.63 (14)	C4—C11—C13	108.85 (13)
C3—C4—C11	120.81 (14)	C4—C5—C6	123.72 (14)
C5—C4—C11	122.55 (14)	C5—C6—C1	118.15 (13)
C1—N1—Sb1—C21	146.74 (10)	C4—C5—C6—C1	0.6 (2)
Si1—N1—Sb1—C21	-30.05 (10)	C4—C5—C6—C15	-174.71 (15)
C1—N1—Sb1—C12	-120.78 (9)	C2—C1—C6—C5	-5.3 (2)
Si1—N1—Sb1—C12	62.43 (8)	N1—C1—C6—C5	171.93 (13)
C1—N1—Si1—C19	9.10 (13)	C2—C1—C6—C15	169.39 (15)
Sb1—N1—Si1—C19	-174.23 (8)	N1—C1—C6—C15	-13.4 (2)
C1—N1—Si1—C20	140.38 (11)	C3—C2—C7—C9	-157.23 (15)
Sb1—N1—Si1—C20	-42.95 (11)	C1—C2—C7—C9	25.9 (2)
C1—N1—Si1—C11	-106.09 (10)	C3—C2—C7—C8	78.93 (17)

Sb1—N1—Si1—C11	70.58 (8)	C1—C2—C7—C8	-97.96 (19)
Si1—N1—C1—C2	88.30 (15)	C3—C2—C7—C10	-39.4 (2)
Sb1—N1—C1—C2	-88.73 (14)	C1—C2—C7—C10	143.75 (17)
Si1—N1—C1—C6	-88.85 (15)	C3—C4—C11—C14	-177.12 (16)
Sb1—N1—C1—C6	94.12 (14)	C5—C4—C11—C14	4.2 (2)
C6—C1—C2—C3	6.4 (2)	C3—C4—C11—C12	-56.2 (2)
N1—C1—C2—C3	-170.77 (13)	C5—C4—C11—C12	125.05 (17)
C6—C1—C2—C7	-176.83 (15)	C3—C4—C11—C13	62.8 (2)
N1—C1—C2—C7	6.0 (2)	C5—C4—C11—C13	-115.88 (17)
C1—C2—C3—C4	-3.1 (2)	C5—C6—C15—C16	-138.50 (15)
C7—C2—C3—C4	179.65 (15)	C1—C6—C15—C16	46.7 (2)
C2—C3—C4—C5	-1.5 (2)	C5—C6—C15—C17	97.87 (17)
C2—C3—C4—C11	179.73 (15)	C1—C6—C15—C17	-76.97 (19)
C3—C4—C5—C6	2.7 (2)	C5—C6—C15—C18	-18.5 (2)
C11—C4—C5—C6	-178.49 (15)	C1—C6—C15—C18	166.68 (17)

Schema S5. Nummerierungsschema von Diazidomethylstiban (**6**).

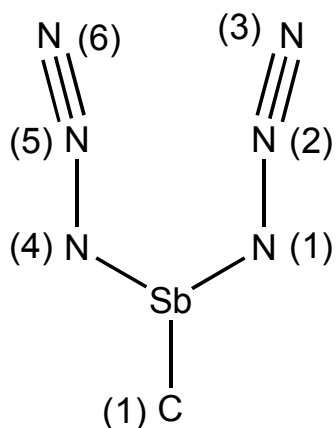


Tabelle S7. Ausgesuchte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **6**.

Sb—C1	2.128 (3)	N4—N5	1.238 (3)
Sb—N4	2.183 (2)	N5—N6	1.136 (4)
Sb—N1	2.198 (2)	C1—Sb—N1	91.62 (11)
N1—N2	1.223 (3)	N4—Sb—N1	85.84 (9)
N2—N3	1.140 (3)	N2—N1—Sb	117.82 (18)
C1—Sb—N4	91.35 (11)	N3—N2—N1	177.6 (3)
N5—N4—Sb	118.00 (18)	Sb—N1—N2—N3	-178 (100)
N6—N5—N4	177.7 (3)	C1—Sb—N4—N5	54.2 (2)
C1—Sb—N1—N2	-136.5 (2)	N1—Sb—N4—N5	-37.3 (2)
N4—Sb—N1—N2	-45.3 (2)	Sb—N4—N5—N6	165 (8)

6.2. Strukturdaten – Phosphenium Kationen

Tabelle S8. Kristallografische Details zu 7, 8 and 9

Compound	7	8	9
Chem. Formula	$C_6H_{18}Cl_2NPSi_2$	$[C_6H_{18}ClNPSi_2]^+[GaCl_4]^-$	$[C_6H_{18}ClNPSi_2]^+[Ga_2Cl_7]^-$
Form. Wght.			
[g mol ⁻¹]	262.26	438.33	614.40
Colour	Colourless	Colourless	Colourless
Cryst. system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$	$P2_1/c$	Pc
<i>a</i> [Å]	11.4213(4)	11.4925(5)	15.7434(5)
<i>b</i> [Å]	8.6555(3)	10.0829(5)	12.7885(4)
<i>c</i> [Å]	14.0645(5)	16.4911(7)	11.7699(4)
<i>a</i> [°]	90	90	90
<i>b</i> [°]	92.5490(10)	99.824(2)	98.684(2)
<i>g</i> [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	1386.00(8)	1882.9(2)	2342.5(1)
<i>Z</i>	4	4	4
<i>r</i> _{calc.} [g cm ⁻³]	1.257	1.546	1.742
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	0.717	2.362	3.373
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Measured			
reflections	23632	18707	36846
Independent			
reflections	5010	4296	13408
Reflections with <i>I</i> >			
2σ(<i>I</i>)	4149	2873	11006
R _{int}	0.019	0.030	0.026
<i>F</i> (000)	552	880	1208
<i>R</i> ₁ (R[F ² >2σ(F ²)])	0.0306	0.0346	0.0312
w <i>R</i> ₂ (F ²)	0.085	0.0811	0.0604
GooF	1.043	1.039	1.033
Parameters	115	288	441

Tabelle S9. Kristallografische Details zu 14 und 15

Compound	14	15
Chem. Formula	$[\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4\text{PSi}_2]^+[\text{GaCl}_4]^-$	$[\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{ClN}_3\text{PSi}_2]^+[\text{GaCl}_4]^-$
Form. Wght. [g mol^{-1}]	444.91	560.50
Colour	Colourless	Colourless
Cryst. system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P2_1/m$	$P2_1/c$
a [\AA]	9.5315(4)	14.6109(10)
b [\AA]	7.2364(9)	9.8655(7)
c [\AA]	14.1997(8)	18.3744(13)
a [$^\circ$]	90	90
b [$^\circ$]	93.413(11)	108.271(2)
g [$^\circ$]	90	90
V [\AA^3]	977.67(8)	2515.0(3)
Z	2	4
$r_{\text{calc.}}$ [g cm^{-3}]	1.511	1.48
μ [mm^{-1}]	2.148	1.789
T [K]	173(2)	173(2)
Measured reflections	17276	34734
Independent reflections	3770	9083
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	2888	6517
R_{int}	0.026	0.031
$F(000)$	448	1144
$R_1(R[F^2 > 2\sigma(F^2)])$	0.0311	0.0324
$wR_2(F^2)$	0.0741	0.0755
GooF	1.040	1.022
Parameters	112	235

Schema S6. Nummerierungsschema von *N,N*-Bis(trimethylsilyl)-aminodichlorphosphan (7).

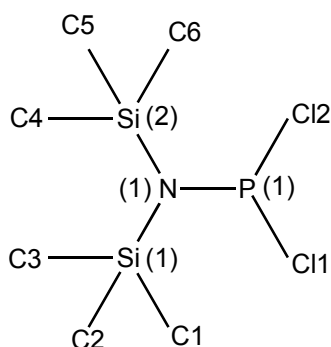


Tabelle S10. Ausgesuchte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von 7.

P1—N1	1.6468 (8)	P1—N1—Si1	126.80 (5)
P1—Cl2	2.0834 (5)	P1—N1—Si2	112.39 (5)
P1—Cl1	2.1074 (5)	Si1—N1—Si2	120.81 (5)
N1—Si1	1.7940 (9)	N1—Si1—C2	112.09 (6)
N1—Si2	1.7961 (9)	N1—Si1—C1	108.44 (5)
Si1—C2	1.8577 (16)	C2—Si1—C1	110.84 (9)
Si1—C1	1.8588 (13)	N1—Si1—C3	109.98 (6)
Si1—C3	1.8633 (13)	C2—Si1—C3	105.40 (7)
Si2—C4	1.8559 (14)	C1—Si1—C3	110.08 (7)
Si2—C5	1.8576 (13)	N1—Si2—C4	108.52 (6)
Si2—C6	1.8619 (15)	N1—Si2—C5	110.23 (6)
N1—P1—Cl2	104.37 (4)	C4—Si2—C5	112.98 (8)
N1—P1—Cl1	104.86 (3)	N1—Si2—C6	109.69 (6)
Cl2—P1—Cl1	96.76 (2)	C5—Si2—C6	106.86 (7)
Cl2—P1—N1—Si1	−32.76 (6)	P1—N1—Si1—C3	−152.78 (7)
Cl1—P1—N1—Si1	68.40 (6)	Si2—N1—Si1—C3	27.07 (8)
Cl2—P1—N1—Si2	147.38 (4)	P1—N1—Si2—C4	103.63 (8)
Cl1—P1—N1—Si2	−111.46 (4)	Si1—N1—Si2—C4	−76.24 (9)
P1—N1—Si1—C2	−35.88 (9)	P1—N1—Si2—C5	−132.15 (6)

Si2—N1—Si1—C2	143.97 (7)	Si1—N1—Si2—C5	47.98 (7)
P1—N1—Si1—C1	86.81 (8)	P1—N1—Si2—C6	-14.75 (8)
Si2—N1—Si1—C1	-93.34 (8)	Si1—N1—Si2—C6	165.38 (7)

Schema S7. Nummerierungsschema von *N,N*-Bis(trimethylsilyl)-aminochlorphosphenium-Tetrachloridogallat (**8**).

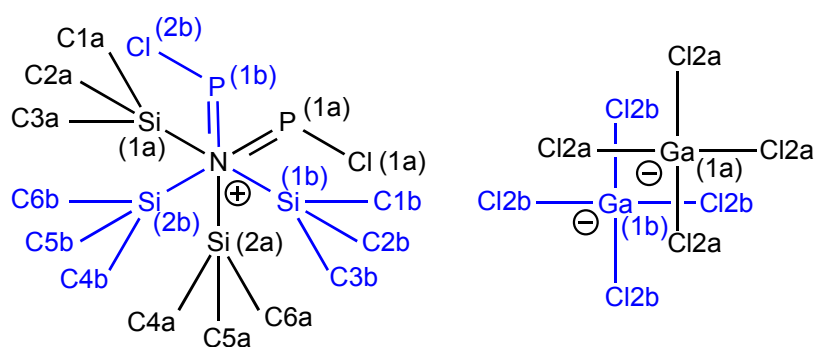


Table S11. Ausgesuchte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **8**.

P1A—N1	1.595 (2)	Si1B—C5B	1.69 (3)
P1A—Cl1A	2.019 (4)	Si1B—C4B	1.83 (2)
Si1A—C2A	1.792 (12)	Si1B—N1	1.839 (3)
Si1A—N1	1.847 (2)	Si1B—C6B	1.95 (2)
Si1A—C1A	1.853 (10)	Ga1A—Cl3A	2.143 (5)
Si1A—C3A	1.883 (14)	Ga1A—Cl5A	2.174 (7)
Si2A—C4A	1.827 (14)	Ga1A—Cl2A	2.198 (5)
Si2A—N1	1.841 (2)	Ga1A—Cl4A	2.201 (8)
Si2A—C6A	1.878 (12)	Ga1B—Cl4B	1.998 (17)
Si2A—C5A	1.924 (10)	Ga1B—Cl3B	2.161 (10)
Si2B—C3B	1.74 (2)	Ga1B—Cl5B	2.180 (18)
Si2B—C2B	1.81 (3)	Ga1B—Cl2B	2.200 (12)
Si2B—C1B	1.82 (3)	C4A—Si2A—C5A	108.7 (7)

Si2B—N1	1.870 (2)	N1—Si2A—C5A	105.6 (5)
P1B—N1	1.584 (3)	C6A—Si2A—C5A	117.2 (7)
P1B—Cl1B	2.005 (10)	C5B—Si1B—C4B	108.0 (14)
N1—P1A—Cl1A	107.58 (14)	C5B—Si1B—N1	109.6 (12)
C2A—Si1A—N1	106.4 (4)	C4B—Si1B—N1	107.0 (8)
C2A—Si1A—C1A	111.2 (5)	C5B—Si1B—C6B	120.1 (13)
N1—Si1A—C1A	109.8 (4)	C4B—Si1B—C6B	105.1 (12)
C2A—Si1A—C3A	117.6 (5)	N1—Si1B—C6B	106.3 (9)
N1—Si1A—C3A	108.5 (4)	C3B—Si2B—C2B	107.3 (15)
C1A—Si1A—C3A	103.2 (5)	C3B—Si2B—C1B	115.5 (13)
C4A—Si2A—N1	107.9 (4)	C2B—Si2B—C1B	110.5 (14)
C4A—Si2A—C6A	110.4 (7)	C3B—Si2B—N1	109.6 (9)
N1—Si2A—C6A	106.7 (5)	C2B—Si2B—N1	103.9 (11)
P1B—N1—Si1B	112.65 (15)	C1B—Si2B—N1	109.4 (7)
P1A—N1—Si1B	85.51 (11)	N1—P1B—Cl1B	108.0 (3)
P1A—N1—Si2A	111.28 (12)	C4A—Si2A—C5A	108.7 (7)
P1A—N1—Si1A	126.83 (12)	P1B—N1—Si2B	127.04 (17)
Si2A—N1—Si1A	121.79 (10)	Si1B—N1—Si2B	119.67 (14)
Cl3A—Ga1A—Cl5A	108.6 (2)	Cl5A—Ga1A—Cl4A	110.1 (4)
Cl3A—Ga1A—Cl2A	109.26 (14)	Cl2A—Ga1A—Cl4A	109.1 (3)
Cl5A—Ga1A—Cl2A	106.5 (2)	Cl4B—Ga1B—Cl3B	112.0 (7)
Cl3A—Ga1A—Cl4A	113.0 (2)	Cl4B—Ga1B—Cl5B	113.3 (9)
Cl3B—Ga1B—Cl2B	106.1 (3)	Cl3B—Ga1B—Cl5B	111.6 (5)
Cl5B—Ga1B—Cl2B	107.2 (5)	Cl4B—Ga1B—Cl2B	106.2 (7)
Cl1B—P1B—N1—Si1B	-176.6 (3)	C6A—Si2A—N1—Si1A	59.0 (5)
Cl1B—P1B—N1—Si2B	12.6 (4)	C5A—Si2A—N1—Si1A	-66.3 (5)
Cl1A—P1A—N1—Si2A	175.61 (13)	C2A—Si1A—N1—P1A	67.7 (5)
Cl1A—P1A—N1—Si1A	-0.88 (19)	C5B—Si1B—N1—P1B	-108.3 (11)
C5B—Si1B—N1—P1B	-108.3 (11)	C1A—Si1A—N1—P1A	-171.9 (4)
C4B—Si1B—N1—P1B	8.5 (9)	C3A—Si1A—N1—P1A	-59.8 (4)

C6B—Si1B—N1—P1B	120.5 (9)	C2A—Si1A—N1—Si2A	-108.5 (4)
C5B—Si1B—N1—Si2B	63.2 (11)	C1A—Si1A—N1—Si2A	12.0 (4)
C4B—Si1B—N1—Si2B	-180.0 (9)	C3A—Si1A—N1—Si2A	124.1 (4)
C6B—Si1B—N1—Si2B	-68.0 (9)	C3B—Si2B—N1—P1B	43.5 (11)
C4A—Si2A—N1—P1A	0.9 (6)	C2B—Si2B—N1—P1B	-71.0 (11)
C6A—Si2A—N1—P1A	-117.7 (5)	C1B—Si2B—N1—P1B	171.0 (10)
C5A—Si2A—N1—P1A	117.0 (5)	C3B—Si2B—N1—Si1B	-126.7 (11)
C4A—Si2A—N1—Si1A	177.6 (6)	C2B—Si2B—N1—Si1B	118.8 (11)
		C1B—Si2B—N1—Si1B	0.8 (10)

Schema S8. Nummerierungsschema von *N,N*-Bis(trimethylsilyl)-aminochlorphosphonium-Heptachlorodigallat (**9**).

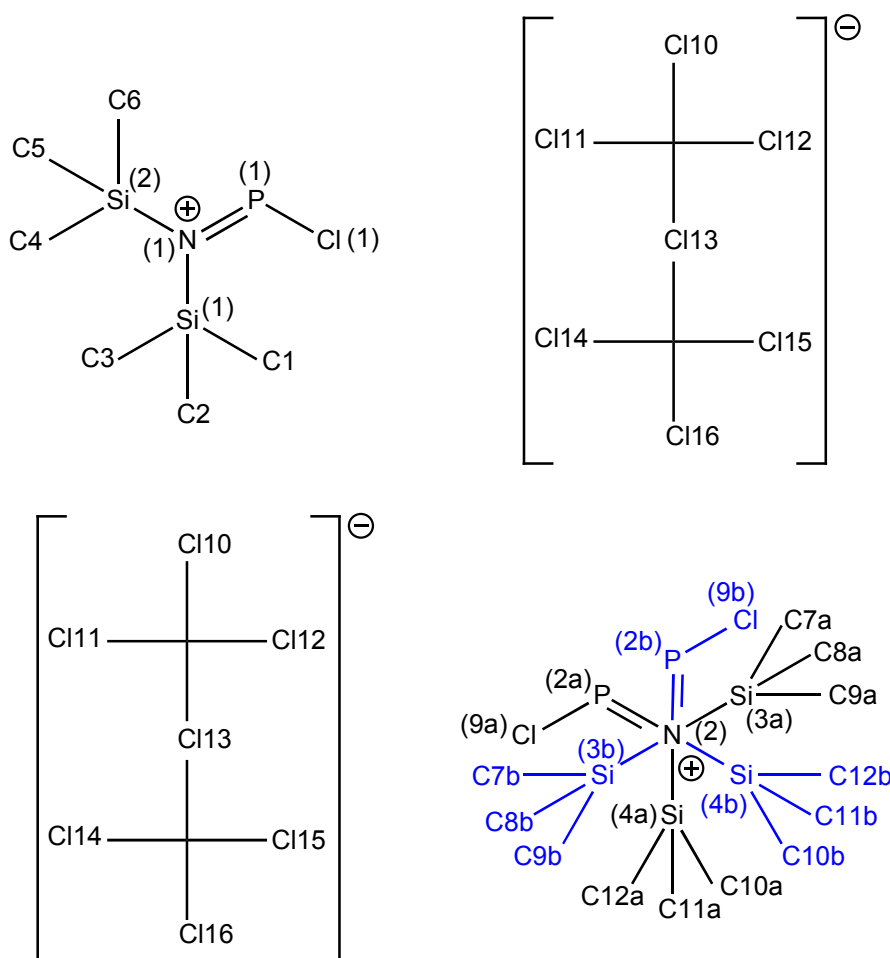


Tabelle S12. Ausgesuchte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **9**.

P1—N1	1.580 (2)	Ga1—Cl4	2.1197 (8)
P1—Cl1	2.0079 (11)	Ga1—Cl3	2.1322 (9)
N1—Si1	1.857 (2)	Ga1—Cl2	2.1560 (9)
N1—Si2	1.864 (2)	Ga1—Cl5	2.2658 (8)
Si1—C2	1.839 (3)	Ga2—Cl6	2.1125 (9)
Si1—C3	1.841 (4)	Ga2—Cl7	2.1143 (9)
Si1—C1	1.854 (3)	Ga2—Cl8	2.1513 (9)
Si2—C6	1.834 (3)	Ga2—Cl5	2.3165 (9)
Si2—C4	1.848 (3)	Ga3—Cl12	2.1250 (10)

Si2—C5	1.850 (3)	Ga3—C111	2.1301 (8)
N2—P2A	1.569 (3)	Ga3—C110	2.1851 (9)
N2—P2B	1.619 (5)	Ga3—C113	2.2787 (8)
N2—Si4B	1.760 (4)	Ga4—C114	2.1308 (8)
N2—Si4A	1.838 (2)	Ga4—C115	2.1313 (9)
N2—Si3A	1.897 (2)	Ga4—C116	2.1355 (9)
N2—Si3B	1.944 (4)	Ga4—C113	2.3244 (8)
P2A—C19A	2.020 (2)	P2B—C19B	2.010 (10)
Si3A—C9A	1.832 (5)	Si3B—C7B	1.833 (16)
Si3A—C7A	1.835 (5)	Si3B—C9B	1.840 (15)
Si3A—C8A	1.853 (12)	Si3B—C8B	1.875 (19)
Si4A—C11A	1.835 (6)	Si4B—C11B	1.829 (16)
Si4A—C10A	1.843 (5)	Si4B—C10B	1.844 (15)
Si4A—C12A	1.886 (9)	Si4B—C12B	1.889 (17)
N1—P1—C11	108.73 (9)	N2—P2A—C19A	105.61 (12)
P1—N1—Si1	127.38 (13)	C9A—Si3A—C7A	117.2 (3)
P1—N1—Si2	110.65 (13)	C9A—Si3A—C8A	108.3 (5)
Si1—N1—Si2	121.94 (12)	C7A—Si3A—C8A	109.4 (5)
C2—Si1—C3	109.86 (18)	C9A—Si3A—N2	108.3 (2)
C2—Si1—C1	115.51 (17)	C7A—Si3A—N2	105.48 (17)
C3—Si1—C1	108.21 (17)	C8A—Si3A—N2	107.8 (3)
C2—Si1—N1	105.81 (13)	C11A—Si4A—N2	104.1 (3)
C3—Si1—N1	109.92 (14)	C11A—Si4A—C10A	117.1 (3)
C1—Si1—N1	107.42 (14)	N2—Si4A—C10A	108.0 (2)
C6—Si2—C4	116.46 (18)	C11A—Si4A—C12A	110.1 (3)
C6—Si2—C5	109.44 (17)	N2—Si4A—C12A	110.2 (2)
C4—Si2—C5	109.77 (16)	C10A—Si4A—C12A	107.2 (2)
C6—Si2—N1	106.69 (14)	N2—P2B—C19B	103.0 (4)
C4—Si2—N1	106.53 (13)	Cl4—Ga1—Cl3	113.36 (4)
C5—Si2—N1	107.53 (13)	Cl4—Ga1—Cl2	113.56 (4)

C7B—Si3B—C9B	118.3 (11)	Cl3—Ga1—Cl2	111.32 (5)
C7B—Si3B—C8B	107.9 (12)	Cl4—Ga1—Cl5	109.17 (4)
C9B—Si3B—C8B	108.6 (11)	Cl3—Ga1—Cl5	107.40 (5)
C7B—Si3B—N2	105.7 (9)	Cl2—Ga1—Cl5	101.13 (3)
C9B—Si3B—N2	108.3 (7)	Cl6—Ga2—Cl7	115.81 (5)
C8B—Si3B—N2	107.4 (10)	Cl6—Ga2—Cl8	111.63 (4)
N2—Si4B—C11B	106.0 (11)	Cl7—Ga2—Cl8	114.51 (5)
N2—Si4B—C10B	105.2 (10)	Cl6—Ga2—Cl5	104.54 (5)
C11B—Si4B—C10B	121.0 (11)	Cl7—Ga2—Cl5	107.70 (4)
N2—Si4B—C12B	106.1 (14)	Cl8—Ga2—Cl5	100.90 (4)
C11B—Si4B—C12B	109.7 (11)	Cl12—Ga3—Cl11	117.63 (4)
C10B—Si4B—C12B	107.9 (12)	Cl12—Ga3—Cl10	111.03 (4)
Ga1—Cl5—Ga2	113.32 (3)	Cl11—Ga3—Cl10	110.01 (4)
P2B—N2—Si4B	132.2 (3)	Cl12—Ga3—Cl13	108.59 (4)
P2A—N2—Si4A	129.69 (16)	Cl11—Ga3—Cl13	106.90 (4)
P2A—N2—Si3A	110.23 (14)	Cl10—Ga3—Cl13	101.32 (3)
Si4A—N2—Si3A	120.08 (13)	Cl14—Ga4—Cl15	114.59 (4)
P2B—N2—Si3B	106.1 (3)	Cl14—Ga4—Cl16	114.37 (4)
Si4B—N2—Si3B	121.3 (2)	Cl15—Ga4—Cl16	113.02 (5)
Cl1—P1—N1—Si1	-1.62 (18)	Cl14—Ga4—Cl13	107.58 (3)
Cl1—P1—N1—Si2	176.37 (8)	Cl15—Ga4—Cl13	102.63 (4)
P1—N1—Si1—C2	66.9 (2)	Cl16—Ga4—Cl13	103.05 (4)
Si2—N1—Si1—C2	-110.84 (17)	Ga3—Cl13—Ga4	109.77 (3)
P1—N1—Si1—C3	-174.49 (19)	Si3A—N2—Si4A—C10A	126.0 (2)
Si2—N1—Si1—C3	7.7 (2)	P2A—N2—Si4A—C12A	-170.5 (3)
P1—N1—Si1—C1	-57.0 (2)	Si3A—N2—Si4A—C12A	9.2 (3)
Si2—N1—Si1—C1	125.25 (17)	Si4B—N2—P2B—Cl9B	-5.6 (6)
P1—N1—Si2—C6	116.35 (17)	Si3B—N2—P2B—Cl9B	-178.2 (4)
Si1—N1—Si2—C6	-65.54 (19)	P2B—N2—Si3B—C7B	-115.2 (8)
P1—N1—Si2—C4	-118.61 (16)	Si4B—N2—Si3B—C7B	71.2 (8)

Si3A—N2—Si4A—C10A	126.0 (2)	P2B—N2—Si3B—C9B	117.1 (7)
P2A—N2—Si4A—C12A	-170.5 (3)	Si4B—N2—Si3B—C9B	-56.5 (7)
Si3A—N2—Si4A—C12A	9.2 (3)	P2B—N2—Si3B—C8B	-0.1 (12)
Si4B—N2—P2B—C19B	-5.6 (6)	Si4B—N2—Si3B—C8B	-173.7 (12)
Si3A—N2—Si4A—C10A	126.0 (2)	P2B—N2—Si4B—C11B	67.2 (9)
Si3A—N2—P2A—C19A	174.70 (11)	Si3B—N2—Si4B—C11B	-121.1 (8)
P2A—N2—Si3A—C9A	117.5 (3)	P2B—N2—Si4B—C10B	-62.0 (8)
Si4A—N2—Si3A—C9A	-62.1 (3)	Si3B—N2—Si4B—C10B	109.7 (7)
P2A—N2—Si3A—C7A	-116.1 (2)	P2B—N2—Si4B—C12B	-176.2 (9)
Si4A—N2—Si3A—C7A	64.2 (2)	Si3B—N2—Si4B—C12B	-4.5 (9)
P2A—N2—Si3A—C8A	0.6 (5)	Cl12—Ga3—Cl13—Ga4	58.57 (5)
Si4A—N2—Si3A—C8A	-179.1 (5)	Cl11—Ga3—Cl13—Ga4	-69.28 (5)
P2A—N2—Si4A—C11A	71.5 (3)	Cl10—Ga3—Cl13—Ga4	175.53 (4)
Si3A—N2—Si4A—C11A	-108.8 (2)	Cl14—Ga4—Cl13—Ga3	8.84 (5)
P2A—N2—Si4A—C10A	-53.6 (3)	Cl15—Ga4—Cl13—Ga3	-112.38 (5)
		Cl16—Ga4—Cl13—Ga3	130.02 (4)

Schema S9. Nummerierungsschema von *N,N*-Bis(trimethylsilyl)-aminoazidophosphenium-Tetrachloridogallat (**14**).

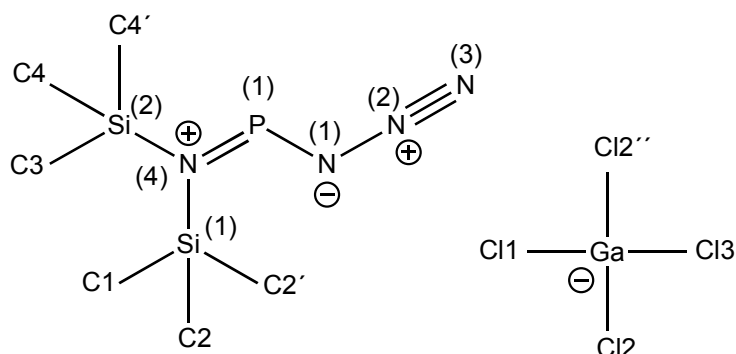


Tabelle S13. Ausgesuchte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **6**.

P1—N4	1.5974 (17)	P1—N4—Si1	124.99 (10)
P1—N1	1.6729 (18)	Si2—N4—Si1	122.14 (9)
N1—N2	1.254 (2)	C1—Si1—N4	109.60 (10)
N2—N3	1.113 (3)	C1—Si1—C2i	109.00 (8)
N4—Si2	1.8393 (17)	N4—Si1—C2i	105.94 (8)
N4—Si1	1.8510 (17)	C1—Si1—C2	109.00 (8)
Si1—C1	1.850 (2)	N4—Si2—C4	106.69 (7)
Si1—C2i	1.852 (2)	N4—Si2—C4i	106.69 (7)
Si1—C2	1.852 (2)	C4—Si2—C4i	115.89 (12)
Si2—C4	1.8542 (17)	N4—Si2—C3	108.01 (11)
Si2—C4i	1.8542 (17)	C4—Si2—C3	109.61 (7)
Ga1—Cl3	2.1597 (7)	C4i—Si2—C3	109.61 (7)
Ga1—Cl2	2.1688 (4)	Cl3—Ga1—Cl2	110.602 (17)
Ga1—Cl2ii	2.1688 (4)	Cl3—Ga1—Cl2ii	110.602 (17)
Ga1—Cl1	2.1825 (7)	Cl2—Ga1—Cl2ii	107.72 (3)
Ga—Cl4	2.1825 (7)	Cl3—Ga1—Cl1	110.44 (4)
N4—P1—N1	101.03 (9)	Cl2—Ga1—Cl1	108.699 (18)
N2—N1—P1	121.09 (14)	Cl2ii—Ga1—Cl1	108.699 (18)
N3—N2—N1	172.2 (2)	N4—P1—N1—N2	180.0

P1—N4—Si2	112.87 (9)	P1—N1—N2—N3	180.000 (3)
N1—P1—N4—Si2	180.0	Si2—N4—Si1—C2	117.46 (9)
N1—P1—N4—Si1	0.0	P1—N4—Si2—C4	117.77 (7)
P1—N4—Si1—C1	180.0	Si1—N4—Si2—C4	-62.23 (7)
Si2—N4—Si1—C1	0.0	P1—N4—Si2—C4i	-117.77 (7)
P1—N4—Si1—C2i	62.54 (9)	Si1—N4—Si2—C4i	62.23 (7)
Si2—N4—Si1—C2i	-117.46 (9)	P1—N4—Si2—C3	0.0
P1—N4—Si1—C2	-62.54 (9)	Si1—N4—Si2—C3	180.0

Symmetrie Code: (i) $x, -y+3/2, z$; (ii) $x, -y+1/2, z$

Schema S10. Nummerierungsschema von *N,N*-bis(trimethylsilyl)aminochlor-(4-dimethylpyridyl)phosphenium-Tetrachloridogallat (**15**).

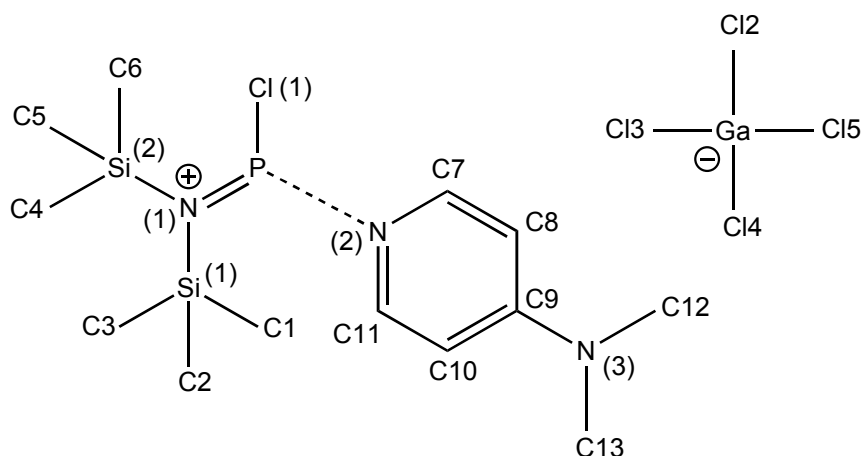


Tabelle S14. Ausgesuchte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **15**.

P1—N1	1.6439 (12)	C8—C9	1.424 (2)
P1—N2	1.8291 (13)	C9—C10	1.427 (2)
P1—Cl1	2.0799 (6)	C10—C11	1.352 (2)
N1—Si1	1.8005 (12)	Ga1—Cl4	2.1618 (5)
N1—Si2	1.8171 (12)	Ga1—Cl5	2.1719 (5)
N2—C7	1.3590 (18)	Ga1—Cl2	2.1742 (5)

N2—C11	1.365 (2)	Ga1—Cl3	2.1828 (5)
N3—C9	1.330 (2)	N1—P1—N2	103.01 (6)
N3—C13	1.461 (2)	N1—P1—C11	105.99 (5)
N3—C12	1.461 (2)	N2—P1—C11	96.51 (4)
Si1—C2	1.8598 (16)	P1—N1—Si1	128.27 (7)
Si1—C3	1.8627 (18)	P1—N1—Si2	112.18 (7)
Si1—C1	1.8644 (19)	Si1—N1—Si2	119.41 (7)
Si2—C4	1.8479 (18)	C7—N2—C11	117.38 (13)
Si2—C5	1.8556 (16)	C7—N2—P1	128.64 (11)
Si2—C6	1.8624 (17)	C11—N2—P1	113.63 (10)
C7—C8	1.357 (2)	C9—N3—C13	120.66 (14)
C9—N3—C12	122.90 (15)	C8—C7—N2	122.75 (15)
C13—N3—C12	116.42 (14)	C7—C8—C9	120.91 (14)
N1—Si1—C2	112.55 (7)	N3—C9—C8	122.76 (14)
N1—Si1—C3	108.29 (7)	N3—C9—C10	122.12 (15)
C2—Si1—C3	106.95 (8)	C8—C9—C10	115.13 (14)
N1—Si1—C1	108.79 (7)	C11—C10—C9	120.55 (15)
C2—Si1—C1	107.90 (8)	C10—C11—N2	123.12 (13)
C3—Si1—C1	112.42 (9)	Cl4—Ga1—Cl5	112.16 (2)
N1—Si2—C4	107.84 (7)	Cl4—Ga1—Cl2	109.37 (2)
N1—Si2—C5	109.89 (7)	Cl5—Ga1—Cl2	109.72 (2)
C4—Si2—C5	112.41 (8)	Cl4—Ga1—Cl3	109.54 (2)
N1—Si2—C6	109.83 (7)	Si1—N1—Si2—C5	33.20 (10)
C4—Si2—C6	109.57 (9)	P1—N1—Si2—C6	-25.02 (11)
C5—Si2—C6	107.30 (8)	Si1—N1—Si2—C6	151.01 (9)
Cl5—Ga1—Cl3	107.69 (2)	C11—N2—C7—C8	-3.3 (2)
Cl2—Ga1—Cl3	108.269 (19)	P1—N2—C7—C8	-176.05 (12)
N2—P1—N1—Si1	54.65 (11)	N2—C7—C8—C9	0.4 (2)
Cl1—P1—N1—Si1	-46.14 (10)	C13—N3—C9—C8	179.83 (16)
N2—P1—N1—Si2	-129.75 (7)	C12—N3—C9—C8	1.6 (2)

C11—P1—N1—Si2	129.46 (6)	C13—N3—C9—C10	-0.7 (2)
N1—P1—N2—C7	-118.03 (14)	C12—N3—C9—C10	-178.93 (15)
C11—P1—N2—C7	-9.92 (14)	C7—C8—C9—N3	-177.54 (15)
N1—P1—N2—C11	68.99 (12)	C7—C8—C9—C10	2.9 (2)
C11—P1—N2—C11	177.10 (10)	N3—C9—C10—C11	177.15 (15)
P1—N1—Si1—C2	-20.13 (13)	C8—C9—C10—C11	-3.3 (2)
Si2—N1—Si1—C2	164.55 (9)	C9—C10—C11—N2	0.5 (3)
P1—N1—Si1—C3	-138.14 (11)	C7—N2—C11—C10	2.9 (2)
Si2—N1—Si1—C3	46.54 (11)	P1—N2—C11—C10	176.71 (13)
P1—N1—Si1—C1	99.40 (11)	C8—C9—C10—C11	-3.3 (2)
Si2—N1—Si1—C1	-75.92 (10)	P1—N1—Si2—C5	-142.83 (8)
P1—N1—Si2—C4	94.33 (9)	Si2—N1—Si1—C1	-75.92 (10)
Si1—N1—Si2—C4	-89.64 (10)		

7. Literaturverzeichnis

- [1] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. (Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *J. Comput.-Aided Mol. Des.* 2000.
- [2] (a) B. Hammer, K. W. Jacobsen, and J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 70, 3971; (b) B. Hammer, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 74, 3487.
- [3] (a) D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 660; (b) P. H. T. Philipsen, G. te Velde, and E. J. Baerends, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 226, 583.
- [4] J. P. Perdew, K. Burke, M. Enzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
- [5] MOLDEN: G. Schaftenaar, J. Noordik, *J. Chem. Phys.* **2000**, 114, 123 .
- [6] C. Adamo, M. Cossi, V. Barone, *Theochem* **1999**, 493, 145.
- [7] (a) A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, 80, 1431; (b) T. Leininger, A. Berning, A. Nicklass, H. Stoll, H.-J. Werner, H.-J. Flad, *Chem. Phys.* **1997**, 217, 19.
- [8] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899.
- [9] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, 88, 899.
- [10] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester **2002**, 309.
- [11] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, 5. Aufl., Prentice Hall, Upper Saddle River, **2000**.
- [12] F. London, *J. Phys. Radium* **1937**, 8, 397.

-
- [13] C. J. Jameson, A. De Dios, A. K. Jameson, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *167*, 575–582.
- [14] A. B. Rozhenko, W. W. Schoeller, M. I. Povolotskii, *Magn. Reson. Chem.* **1999**, *37*, S551–563.
- [15] A. Villinger, P. Mayer and A. Schulz, *Chem. Commun.*, **2006**, 1236.
- [16] S. Herler, P. Mayer, J. S. Günne, A. Schulz, A. Villinger, J. J. Weigand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7790.
- [17] A. Schulz, P. Mayer, A. Villinger, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 8316.
- [18] (a) Schmidbauer, H.; Findeiss, W. *Angew. Chem.* 1964, *76*, 752. (b) Luo, B.; Young, V. G.; Gladfelter, W. L. *J. Organomet. Chem.* 2002, 268.
- [19] C. Carmalt, J. D. Mileham, A. J. P. White, D. J. Williams, J. W. Steed *Inorg. Chem* 2001, *40*, 6035.
- [20] Dirk Michalik, Axel Schulz, and Alexander Villinger *Inorg. Chem.* 2008, *47*, 11798–11806.
- [21] (a) O. J. Scherer, N. Kuhn *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 811; (b) E. Niecke, O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Techn.* **1975**, *23*, 395; (c) O. J. Scherer, N. Kuhn *J. Organomet. Chem.* **1974**, *82*, C3; (d) O. J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 2123; (e) S. Fleming, M. K. Lupton, K. Jekot, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2534; (f) B. E. Maryanoff, R. O. Hutchins, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3475; (g) M. G. Thomas, R. W. Kopp, C. W. Schultz, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2646.
- [22] E. Niecke, W. Flick *Angew. Chem.* **1973**, *85* (13), 586.
- [23] E. Niecke, O. Altmeyer, M. Nieger, F. Knoll, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1257.
- [24] M. G. Thomas, C. W. Schultz, R. W. Parry *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 994. 24.
- [25] M. Marre, M. Sanchez, R. Wolf *Chem. Comm.* **1984**, *39*, 566.
- [26] A. Schulz, A. Villinger *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4199.
- [27] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *35*, 5501.
- [28] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770.
- [29] T. Ohtaki, Y. Kabe, W. Ando *Heteroat. Chem.* **1994**, *5*, 313.
- [30] (a) A. Schulz, I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4343; (b) U. Müller, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 788; (c) H. W. Roesky, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B* **1986**, *41*, 803; (d) D.

-
- Schomburg, U. Wermuth, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1713; (e) A. H. Cowley, F. Gabbai, R. Schluter, D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3142; (f) U. Englert, P. Paetzold, E. Eversheim, *Z. Kristallogr.* **1993**, *208*, 307; (g) A. H. Cowley, F. P. Gabbai, G. Bertrand, C. J. Carrano, M. R. Bond, *J. Organomet.Chem.* **1995**, *493*, 95; (h) M. Larbig, M. Nieger, V. Gönnä, A. V. Ruban, E. Niecke, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl* **1995**, *34*, 460; (i) I. Schranz, L. P. Grocholl, L. Stahl, R. J. Staples, A. Johnson, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3037.
- [31] J. Müller, U. Mueller, A. Loss, J. Lorberth, H. Donath, W. Massa, *Zeit. Naturforsch. B*, **1985**, *40B (10)*, 1320-6.
- [32] O. J. Scherer, N. Kuhn *J. Organomet. Chem.* **1974**, *82*, C3.
- [33] (a) H. Cowley, R. A. Kemp *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 367. (b) D. Gudat, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 71.
- [34] C. Tsang, C. A. Rohrick, T. S. Saini, B. O. Patrick, D. P. Gates *Organometallics* **2004**, *23*, 5913.
- [35] (a) M. H. Holthausen, J. J. Weigand, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14210-14211; (b) T. Timofte, A. Mudring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 624.
- [36] (a) R. Kuzora, A. Schulz, A. Villinger, R. Wustrack, *Dalt. Trans.* **2009**, 9304; (b) D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6565; (c) A. H. Cowley, M. Lattman, J. C. Wilburn, *Inorg.Chem.* **1981**, *20*, 2916.
- [37] (a) K. Huynh, E. Rivard, W. LeBlanc, V. Blackstone, A. J. Lough, I. Manners, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7922; (b) J. Davidson, J. J. Weigand, N. Burford, T. S. Cameron, A. Decken, Werner-Zwanziger, *Chem. Comm.* **2007**, 467, 25.
- [38] (a) A. H. Cowley, R. A. Kemp, and J. C. Wilburn, *Inorg. Chem.* **1984**, *20*, 4289. (b) H. A. Spinney, N. A. Piro, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16233.
- [39] Sheldrick, G. M.: SHELXS-97: Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany **1997**.
- [40] Sheldrick, G. M.: SHELXL-97: Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany **1997**.
- [41] Sheldrick, G. M.: SADABS. Version 2. University of Göttingen, Germany **2004**.