

**„Letztendlich sind alle Dinge miteinander  
verbunden, Jim.“**

**« LIEUTENANT COMMANDER T'GAI SPOCK, RAUMSCHIFF ENTERPRISE »**

# **Diplomarbeit**

Synthese von kinetisch stabilisierten, binären PN-Heterocyclen

vorgelegt von  
cand. chem. Nico Weding

Rostock 2008

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum Oktober 2007 bis Juni 2008 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Rostock in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Axel Schulz angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz
2. Gutachter: Prof. Dr. Martin Köckerling

## **Danksagung**

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. Axel Schulz für die herzliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, für die Bereitstellung des interessanten Themas, für seine Ideen, für das in mich gesetzte Vertrauen und für die mir eingeräumte wissenschaftliche Freiheit.

Ferner gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Martin Köckerling für die Übernahme der Zweitberichterstattung der vorliegenden Arbeit und für sein Interesse an der Lösung der Röntgenstrukturdaten.

Des Weiteren danke ich Herrn Dipl.-Chem. Alexander Villinger für seine großartige Hilfsbereitschaft und hervorragende Betreuung, für seine vielfältigen Ideen, die Hilfe bei der Auswertung von NMR-Daten und für seine unermüdliche Diskussionsbereitschaft.

Insbesondere danke ich Herrn Dr. Ronald Wustrack, Herrn Dr. Dieter Lange, Herrn Dr. Jörg Harloff, Herrn Dipl.-Chem. Karsten Voß, Herrn Dipl.-Chem. Christopher Hubrich, Frau Brigitte Goronzi und Frau Regina Brosin für die stetige Unterstützung und das hervorragende Arbeitsklima.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern: Martina und Wolfgang Weding, meinem Bruder Andreas Weding, meinen Großeltern: Inge und Dr. Alfred Jueg, meinem Onkel Uwe Jueg und meinen Freunden, die mich während des ganzen Studiums und meiner Diplomarbeit jederzeit unterstützt haben.

## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe.

Nico Weding

Rostock, 04.06.2008

# Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG .....	1
1.1 Allgemeiner Kenntnisstand .....	1
2. ALLGEMEINER TEIL .....	6
2.1 Abkürzungen / Maßeinheiten.....	6
2.2 Arbeitstechniken.....	8
2.3 Verwendete Analysemethoden .....	10
2.3.1 Elementaranalyse .....	10
2.3.2 Infrarot-Spektroskopie .....	10
2.3.3 Raman-Spektroskopie.....	10
2.3.4 Kernresonanzspektroskopie .....	10
2.3.5 Massenspektrometrie .....	11
2.3.6 Einkristallröntgenstrukturanalyse .....	11
2.3.7 Schmelzpunktbestimmung .....	11
3. EXPERIMENTELLER TEIL.....	12
3.1 Modifizierte / neue Synthesestrategien.....	12
3.1.1 Synthese von <i>p</i> -Tosylazid (1) .....	12
3.1.2. Synthese von 1-Azido-2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)benzol (2) .....	13
3.1.3 Synthese von 2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)anilin (3).....	15
3.2 Darstellung und Reaktionen.....	16
3.2.1 Synthese von <i>N,N</i> -Bis-dichlorphosphanyl-2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)anilin (4) 16	
3.2.2 Synthese von <i>N,N',N'</i> -[Tris-(trimethylsilyl)]hydrazino- <i>N''</i> -[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]iminophosphan (5) .....	17
3.2.3 Synthese von <i>N</i> -[2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]aminodichlorphosphan (6) .....	18
3.2.4 Synthese von 1,3-Dichlor-2,4-di-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]- <i>cyclo</i> -1,3-diphospha-2,4-diazan (7) .....	19
3.2.5 Synthese von 1-Chlor-2,4-di-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]- <i>cyclo</i> -1,3-diphospha-2,4-diazenium tetrachlorogallat (8) .....	22
3.2.6 Synthese von 1-Azido-2,4-di-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]- <i>cyclo</i> -1,3-diphospha-2,4-diazenium $\mu$ -azido-hexachlorodigallat (9) .....	23
3.2.7 Synthese von <i>N</i> -(2,4,6-Tri- <i>tert</i> butylphenyl)imino-chlorphosphan (10) .....	24
3.2.8 Synthese von <i>N</i> -Trimethylsilyl-2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)anilin (11) .....	25
3.2.9 Synthese von <i>N</i> -Trimethylsilyl- <i>N</i> -dichlorphosphanyl-2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)anilin (12).....	26
3.2.10 Synthese von 1-(2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl)tetrzaphosphol galliumtrichlorid addukt (13).....	27
3.2.11 Synthese von <i>N</i> -2,6-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)phenyl]amino-dichlorphosphan (14).....	28
3.2.12 Umsetzung von <i>N</i> -Trimethylsilyl- <i>N</i> -dichlorphosphanyl-2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)anilin (12) mit GaCl <sub>3</sub> .....	30

3.2.13 Thermolyse von <i>N</i> -Trimethylsilyl- <i>N</i> -dichlorphosphanyl-2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)anilin (12).....	30
3.2.14 Synthese von 1-(2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl)tetrazaphosphol galliumtrichlorid addukt .....	31
3.2.15 Thermolyse von 1-(2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl)-tetrazaphosphol galliumtrichlorid addukt (13) in THF .....	31
3.2.16 Thermolyse von 1-(2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl)-tetrazaphosphol galliumtrichlorid addukt (13) in Benzol.....	32
<b>4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>33</b>
<b>4.1 <i>N,N</i>-Bis-dichlorphosphanyl-2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)anilin (4).....</b>	<b>33</b>
4.1.1 Einführung .....	33
4.1.2 Darstellung und Charakterisierung von 4 .....	33
4.1.3 Kristallstruktur von 4 .....	35
4.1.4 Zusammenfassung .....	35
<b>4.2 <i>N,N',N'</i>-[Tris-(trimethylsilyl)]hydrazin-<i>N''</i>-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]iminophosphan (5).....</b>	<b>36</b>
4.2.1 Einführung .....	36
4.2.2 Darstellung und Charakterisierung von 5 .....	36
4.2.3 Kristallstruktur von 5 .....	37
4.2.4 Zusammenfassung .....	38
<b>4.3 <i>N</i>-[2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]amino-dichlorphosphan (6) .....</b>	<b>38</b>
4.3.1 Einführung .....	38
4.3.2 Darstellung und Charakterisierung von 6 .....	39
4.3.3 Kristallstruktur von 6 .....	40
4.3.4 Zusammenfassung .....	41
<b>4.4 1,3-Dichlor-2,4-di-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-<i>cyclo</i>-1,3-diphospha-2,4-diazan (7) .....</b>	<b>41</b>
4.4.1 Einführung .....	41
4.4.2 Darstellung und Charakterisierung von 7 .....	42
4.4.3 Kristallstruktur von 7 .....	45
4.4.4 Zusammenfassung .....	46
<b>4.5 1-Chlor-2,4-di-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-<i>cyclo</i>-1,3-diphospha-2,4-diazanium tetrachlorogallat (8) .....</b>	<b>47</b>
4.5.1 Einführung .....	47
4.5.2 Darstellung und Charakterisierung von 8 .....	48
4.5.3 Kristallstruktur von 8 .....	49
4.5.4 Zusammenfassung .....	50
<b>4.6 1-Azido-2,4-di-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-<i>cyclo</i>-1,3-diphospha-2,4-diazanium <math>\mu</math>-azido-hexachloridodigallat (9).....</b>	<b>51</b>
4.6.1 Einführung .....	51
4.6.2 Darstellung und Charakterisierung von 9 .....	51
4.6.3 Kristallstruktur von 9 .....	53
4.6.4 Zusammenfassung .....	54

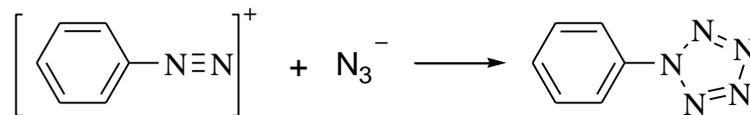
<b>4.7 <i>N</i>-Trimethylsilyl-2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)anilin (11) und <i>N</i>-Trimethylsilyl-<i>N</i>-dichlorphosphanyl-2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)anilin (12) .....</b>	<b>54</b>
4.7.1 Einführung .....	54
4.7.2.1 Darstellung und Charakterisierung von 11 .....	55
4.7.2.2 Darstellung und Charakterisierung von 12 .....	55
4.7.3 Kristallstruktur von 12 .....	57
4.7.4 Zusammenfassung .....	57
<b>4.8 <i>N</i>-Terphenyl-[1,2,3,4,5]tetrazaphosphetidinium galliumtrichlorid addukt (13).....</b>	<b>58</b>
4.8.1 Einführung .....	58
4.8.2 Darstellung und Charakterisierung von 13 .....	58
4.8.3 Kristallstruktur von 13 .....	60
4.8.4 Zusammenfassung .....	61
<b>5. ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>62</b>
<b>6. ANHANG .....</b>	<b>65</b>
6.1 Kristallstrukturdaten von 4.....	65
6.2 Kristallstrukturdaten von 5.....	68
6.3 Kristallstrukturdaten von 6.....	71
6.4 Kristallstrukturdaten von 7.....	73
6.5 Kristallstrukturdaten von 8.....	76
6.6 Kristallstrukturdaten von 9.....	78
6.7 Kristallstrukturdaten von 12.....	82
6.8 Kristallstrukturdaten von 13.....	85
<b>7 LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>88</b>

# 1. Einleitung

## 1.1 Allgemeiner Kenntnisstand

In der anorganischen Chemie sind zyklische Systeme eine seit Jahren von großem Interesse untersuchte Substanzklasse. Vor allem in der Funktion als Liganden in metallorganischen Komplexen gewinnen solche Verbindungen zunehmend an Bedeutung. 1956 gelang zum ersten Mal die Darstellung eines fünf gliedrigen Ringsystems welches nur Stickstoff beinhaltet, durch Huisgen und Ugi<sup>[1]</sup>. Sie entdeckten, dass die Umsetzung von einem Benzoldiazoniumion mit einem Azidion in einer [3 + 2] Cycloaddition zum Pentazol führt.

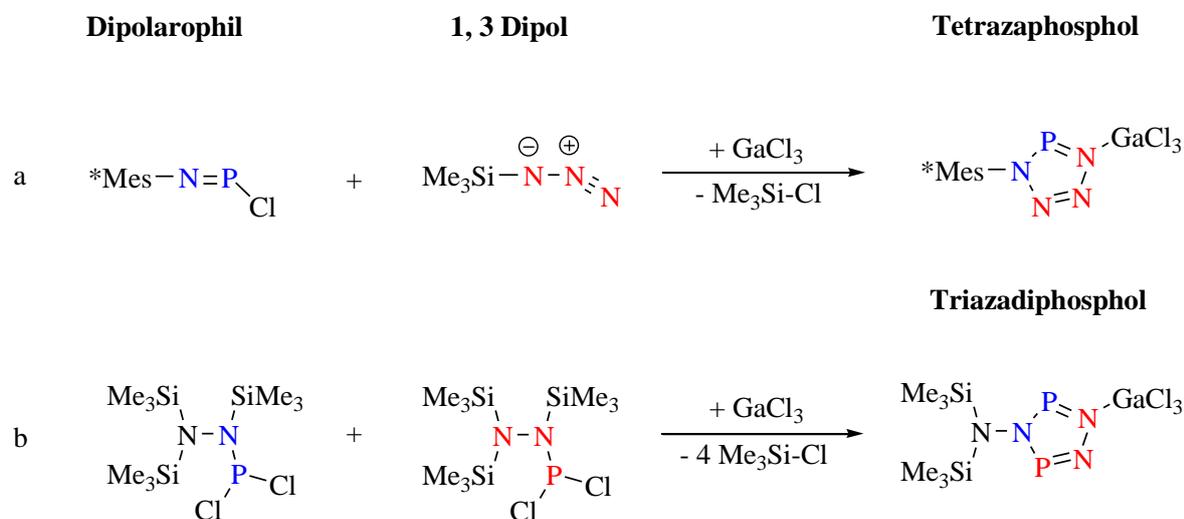
*Abbildung 1* schematische Darstellung des ersten Pentazols.



Das durch Einbringen von Hetroatomen die Eigenschaften der zyklischen Systeme entscheidet verändert werden können, ist aus der organischen Chemie seit langem bekannt. Die Frage, wie sich die höheren Homologen des Stickstoffs wie Phosphor, Arsen, Antimon und Bismut in den Ring einbauen lassen ist Gegenstand der aktuellen Forschung. Dabei hat sich herausgestellt, dass die [3 + 2] Cycloaddition die besten Möglichkeiten zur Darstellung bietet, da sowohl der 1,3 Dipol wie auch das Dipolarophil gezielt manipuliert werden können.

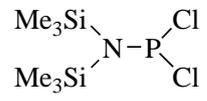
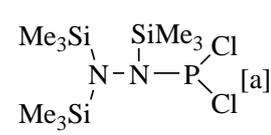
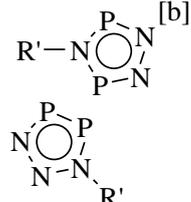
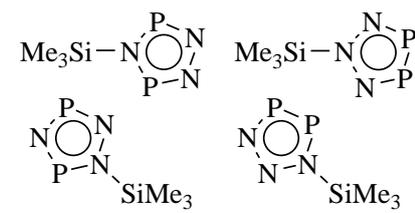
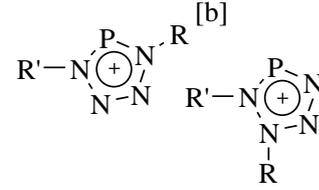
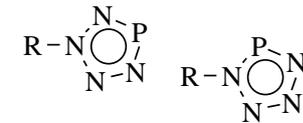
Im Arbeitskreis Schulz konnten somit Tetrazaphosphole<sup>[2]</sup> und Triazadiphosphole<sup>[3,4]</sup> erstmals hergestellt werden (siehe Abbildung 2). Im Vergleich zum Pentazol müssen diese stärker kinetisch stabilisiert werden, da andernfalls unter Freisetzung von molekularem Stickstoff das Ringsystem zerstört wird. Mit großen organischen Resten, wie dem Supermesitylfragment oder ähnlich sterisch anspruchsvollen Resten, kann dieser Zerfall verhindert werden.

Abbildung 2 Beispiele zur Darstellung von Azaphospholen.



Im Unterschied zu der von Huisgen und Ugi vorgestellten [3 + 2] Cycloaddition sind die Dipolarophile und Dipole nicht mehr als freie Ionen stabil. Diese werden durch Galliumtrichlorid induzierte Trimethylsilylchlorid-Eliminierung *in situ* erzeugt und reagieren dann unter [3 + 2] Cycloaddition zum entsprechenden Phosphol. Im Beispiel b ist das *N,N,N'*-[Tris(trimethylsilyl)hydrazino]dichlorophosphan sowohl der Precursor für das Dipolarophil als auch für den Dipol. In Lösung ist das Hydrazinderivat über mehrere Tage stabil<sup>[5]</sup>, allerdings führt die Zugabe von Galliumtrichlorid innerhalb von zwei Stunden zum Triazadiphosphol. In der Abbildung 2 sind die verborgenen Spezies farblich hervorgehoben. Ein weiteres Ergebnis der Untersuchungen war, dass das fünfgliedrige Ringsystem zusätzlich durch die Addukt-Bildung der Lewis-Säure stabilisiert wird. In Abbildung 3 sind die Ergebnisse in einem theoretischen Synthesebaukasten zusammengefasst.

Abbildung 3 Baukastenprinzip zur Darstellung von Azaphospholen in [3 + 2] Cycloadditionsreaktionen.

[3 + 2]	$\text{R}'-\text{N}\equiv\text{P}^{\oplus} \text{ [c]}$ $\text{R}'-\text{N}=\text{P}-\text{Cl}$	$\text{N}\equiv\text{P} \text{ [c]}$ 
 [a]	 [b]	
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}^{\ominus}-\text{N}^{\oplus}\equiv\text{N} \text{ [a]}$	 [b]	
$\text{R}-\text{N}^{\ominus}-\text{N}^{\oplus}\equiv\text{N} \text{ [c]}$	 [b]	

[a] Cycloadditionen bei gleichzeitiger Trimethylsilylchlorid-Eliminierung; [b] bekannte Reaktionen; [c] als Rest R und R' können z.B. Mes\*, Me<sub>3</sub>SiN, Trityl- usw. eingesetzt werden.

In der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, inwieweit sich die gewonnenen Erkenntnisse auf einen anderen organischen Rest übertragen lassen.

## 1.2 Aufgabenstellung

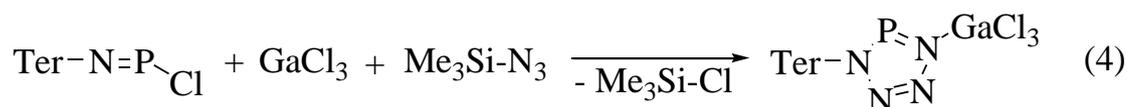
Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die bekannten Synthese-Prinzipien von Azaphospholen auf das Terphenylfragment<sup>[6]</sup> (2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl siehe Abbildung 4) zu übertragen und mit alternativen Darstellungsstrategien zu erweitern. Im speziellen soll zuerst das Terphenylazid (Gleichung 1) hergestellt und dann nach literaturanalogen Synthesen zum Terphenylamin umgewandelt werden (Gleichung 2).



Um einen für die Phospholsynthese geeigneten Precursor zu erhalten, soll das Terphenylamin mit Phosphortrichlorid und Triethylamin zum entsprechenden Iminophosphan umgesetzt werden (Gleichung 3).



Mit dem Iminophosphan kann die Galliumtrichlorid induzierte [3 + 2] Cycloaddition zum Tetrazaphosphol durchgeführt werden (Gleichung 4).

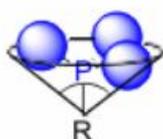


Phosphor-Stickstoff-Verbindungen mit niedrig koordiniertem Phosphor (III)-Atomen sind eine weithin bekannte und untersuchte Substanzklasse<sup>[7,8,9,10]</sup>. Ausgehend von diesen Ergebnissen sollen neue Precursoren für die Darstellung der Dipolarophile oder 1,3 Dipole, wie die Azid-Analoga R-NNP, R-PNP oder R-PNN, synthetisiert werden.

Die Untersuchung der Struktur der Verbindungen soll durch schwingungsspektroskopische Methoden wie IR- / Raman-Spektroskopie, multinukleare Kernresonanzspektroskopie (<sup>31</sup>P-, <sup>29</sup>Si-, <sup>14</sup>N-, <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR) in Lösung, Elementaranalyse, Massenspektrometrie und mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie an Einkristallen erfolgen.

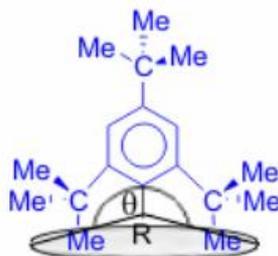
Abbildung 4. Tolman-Kegelwinkel von einem beliebigen Phosphin, Terphenylrest und Supermesitylrest.

beliebiges Phosphin



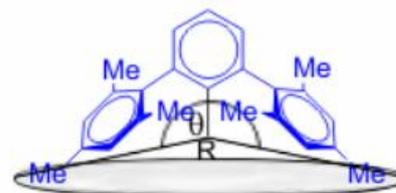
$$\theta = 100^\circ$$

Supermesitylrest



$$\theta = 228^\circ$$

Terphenylrest



$$\theta = 206^\circ$$

Der Tolman-Kegelwinkel<sup>[11]</sup> ist ein Maß für die sterische Beanspruchung eines Liganden. Er ist definiert als der Winkel  $\Theta$  den ein vom Metall ausgehender Kegel über die maximale Ausdehnung eines Liganden bildet. Ursprünglich bestimmte Tolman anhand von Modellen die Raumerfüllung von tertiären-Phosphinen aber diese Methode kann auf jeden anderen Liganden angewendet werden. Im Vergleich zum Supermesityl- weist der Terphenylrest eine geringere sterische Beanspruchung auf (siehe Abbildung 4), jedoch reichen die 2,4,6-Trimethylphenylreste (im vgl. zu *t*-Bu) weiter in den Raum hinein. Inwieweit diese sterischen Eigenschaften und der fehlende *para*-Substituent das Reaktionsverhalten beeinflussen wird im Folgenden beschrieben.

## 2. Allgemeiner Teil

### 2.1 Abkürzungen / Maßeinheiten

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Maßeinheiten und Abkürzungen sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefasst.

*Tabelle 1* verwendete Einheiten.

Größe	Einheit	Bezeichnung	Umrechnung in Si
Länge	Å	Ångström	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$x \text{ °C} = (x + 273.15) \text{ K}$
Wellenzahl	cm <sup>-1</sup>	reziproke Zentimeter	$1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$
Druck	bar	Bar	$1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa}$
Energie	eV	Elektronenvolt	$1 \text{ eV} = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Frequenz	Hz	Hertz	$1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$
Wellenlänge	nm	Nanometer	$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$
Volumen	l	Liter	$1 \text{ l} = 10^{-3} \text{ m}^3$
Stoffmenge	n	Mol	-
Zeit	min, h	Minute, Stunde	-
Masse	g	Gramm	$1 \text{ g} = 10^{-3} \text{ Kg}$
Winkel	°	Grad	-

**Tabelle 2** verwendete Abkürzungen.

---

Anal.	Analytik	Me	Methyl-
äq.	Äquivalent	Mes	Mesityl-
ber.	berechnet	Mes*	Supermesityl-
bzw.	beziehungsweise	MHz	Megahertz
ca.	circa	min.	Minute
CHN	Elementaranalyse	ml	Milliliter
CI	chemische Ionisierung	mmol	Millimol
$\delta$	chemische Verschiebung	<i>m-, p-, o-</i>	metha-, para-, ortho-
DBU	Diaza-bicyclo-undecan	MS	Massenspektrometrie
$d_{\text{kov}}$	Kovalenzradius	m/z	Masse / Ladung
EI	Elektronenstossionisation	<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
Et	Ethyl-	NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
<i>et al.</i>	<i>et altera</i> / und andere	d	Dublett
FAB <sup>+</sup>	fast atom bombardment	dd	Doppeldublett
g	Gramm	m	multiplett
h	Stunde	s	singulett
HV	Hochvakuum	t	Triplett
Hz	Hertz	ppm	<i>parts per million</i>
IR	Infrarot	RT	Raumtemperatur
s	strong	Smp.	Schmelzpunkt
m	medium	<i>t</i> -Bu	<i>tert.</i> Butyl-
w	weak	Ter	Terphenyl-
<i>J</i>	Kopplungskonstante	THF	Tetrahydrofuran
l	Liter	TMS	Trimethylsilyl
liq.	<i>liquid</i> / flüssig	Tos	Tosyl-
M	molar	vgl.	Vergleich

---

## 2.2 Arbeitstechniken

Alle Reaktionen wurden unter Verwendung der Schlenck-Arbeitstechnik, mit Argon als Inertgas, durchgeführt.

Alle verwendeten Glasgeräte wurden vor Gebrauch im Hochvakuum dreimal ausgeheizt und mit trockenem Argon gespült. Die Handhabung empfindlicher Substanzen erfolgte in einer Dry-Box unter Inertgasatmosphäre.

In den nachfolgenden Tabellen 3 und 4 sind die verwendeten Ausgangsverbindungen, Lösungsmittel und deren Trocknung bzw. Reinigung dargestellt.

*Tabelle 3* Verwendete Lösungsmittel und deren Trocknung / Reinigung.

<b>Lösungsmittel</b>	<b>Herkunft</b>	<b>Reinigung</b>	<b>Trocknung</b>
Aceton	Merck	Destillation	-
Benzol	Aldrich	Destillation	Na
d <sub>1</sub> -Chloroform	Merck	Destillation	-
Dichlormethan	Merck	Destillation	P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>
d <sub>2</sub> - Dichlormethan	Merck	Destillation	-
Diethylether	Merck	Destillation	Na
Ethanol	Merck	Destillation	-
<i>n</i> -Hexan	Merck	Destillation	Na
<i>n</i> -Pentan	Merck	Destillation	Na
Tetrahydrofuran	Merck	Destillation	Na
Toluol	Aldrich	Destillation	Na

**Tabelle 4** Verwendete Ausgangsverbindungen und deren Reinigung.

<b>Substanz</b>	<b>Herkunft</b>	<b>Reinigung</b>
2,6-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)anilin	Lit. 12	-
2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)iodbenzol	Lit. 13	-
DBU	Merck	Destillation
<i>n</i> -Butyllithium	Acros	-
1,3-Dichlorbenzol	Merck	-
Galliumtrichlorid	Aldrich	-
Lithiumaluminiumhydrid	Merck	-
<i>N</i> -Lithium- <i>N,N',N'</i> -[tris-(trimethylsilyl)]hydrazid	Lit. 14	-
Magnesium	ABCR	-
Magnesiumsulfat	Alfa Aesar	-
Natriumazid	Acros	-
Natriumhydroxid	Chemapol	-
Phosphortrichlorid	Merck	Destillation
Salzsäure (32 %)	KMF	-
Terphenyliodid	Lit. 15	-
Triethylamin	Fluka	Destillation
Trimethylsilylchlorid	Merck	Destillation
Trimethylsilylazid	Fluka	Destillation
<i>p</i> -Tosylazid	Lit. 16	Destillation
<i>p</i> -Tosylchlorid	Acros	-
2,4,6-Trimethylbrombenzol	Fluka	-
2,4,6-Tri- <i>tert</i> butylanilin	Aldrich	-

## 2.3 Verwendete Analysemethoden

### 2.3.1 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden an einem Flash EA 1112-Analysator der Firma Thermo Quest durchgeführt.

### 2.3.2 Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarotspektren wurden auf einem Nicolet 6700 FT-IR Spektrometer mit Smart Endurance ATR Einheit aufgenommen. Die Proben wurden entweder auf KBr-Platten, als KBr-Presslinge oder direkt mittels ATR Einheit vermessen. Die Wellenzahlen sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben und die Transmission je nach Stärke unterteilt.

### 2.3.3 Raman-Spektroskopie

Ramanspektren wurden mit dem Gerät VERTEX 70 FT-IR der Firma Bruker mit RAM II FT-Raman Modul und einem Nd:YAG-Laser mit einer Anregungswellenlänge von 1064 nm aufgenommen. Die Proben wurden in abgeschmolzenen Glaskapillaren (4 mm Durchmesser) vermessen. Die Wellenzahlen sind in  $\text{cm}^{-1}$  und die relativen Intensitäten in Klammern gesetzt angegeben, wobei die Spektren auf den Wert 10 für die intensivste Bande normiert sind.

### 2.3.4 Kernresonanzspektroskopie

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -,  $^{13}\text{C}$ -DEPT-,  $^{13}\text{C}$ -,  $^1\text{H}$ -HETCOR und  $^1\text{H}$ -NMR Spektren wurden an den Geräten ARX 300, AC 250 F oder AVANCE 500 Spektrometer der Firma BRUKER gemessen. Als externer Standard diente Tetramethylsilan ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ), bzw. 85 % ige Phosphorsäure<sup>[17]</sup>.

Die chemische Verschiebung ( $\delta$ ) wird in ppm, die Kopplungskonstante ( $J$ ) in Hertz (Hz) und die Kopplungsstruktur der Signale mit den entsprechenden Signalmultiplizitäten angegeben.

### **2.3.5 Massenspektrometrie**

Auf einem MAT 95-XP der Firma Thermo Electron wurden die Massenspektren angefertigt. Folgende Methoden zur Ionisierung der Teilchen wurden genutzt: EI, CI und FAB<sup>+</sup>.

### **2.3.6 Einkristallröntgenstrukturanalyse**

Die Kristallstrukturdaten wurden mit einem Bruker Apex X8 CCD Diffraktometer mit Graphit monochromatisierter Mo K $\alpha$  Strahlung ( $\lambda = 0.71073$ ), gesammelt. Die Strukturen konnten durch direkte Methoden<sup>[18,19]</sup> gelöst und mit Hilfe von SHELXL 97 verfeinert werden. Absorptionskorrekturen wurden nicht durchgeführt. Wasserstoffatome wurden in idealisierten Lagen berechnet. Detaillierte kristallographische Daten sowie die Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter aller Röntgenstrukturanalysen sind im Anhang (Kapitel 6) zusammengefasst.

### **2.3.7 Schmelzpunktbestimmung**

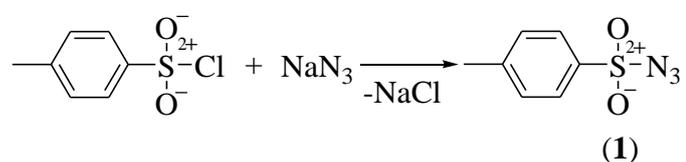
Die Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Glaskapillaren an dem Gerät EZ-Melt der Firma Stanford Research System bestimmt und sind unkorrigiert. Die Heizrate beträgt 20 °C je Minute.

### 3. Experimenteller Teil

#### 3.1 Modifizierte / neue Synthesestrategien

##### 3.1.1 Synthese von *p*-Tosylazid (1)

Abbildung 3 vereinfachte Darstellung der Synthese.

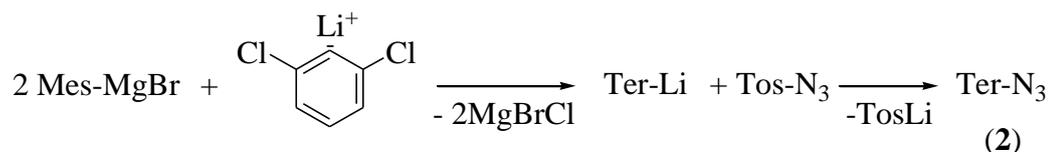


Zu einer Lösung von *p*-Tosylchlorid (190.64 g, 1.00 mol) in 300 ml Ethanol und 40 ml Wasser wird bei Raumtemperatur tropfenweise eine Lösung von Natriumazid (71.51 g, 1.10 mol) in 800 ml Aceton über 10 min. zugegeben. Bis zum Erreichen des vollständigen Umsatzes wird ca. 20 h gerührt. Nach dem Filtrieren (F4) kann das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert werden. Anschließend werden 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugegeben und die organische Phase durch Ausschütteln extrahiert, diese wird dreimal mit (je 100 ml) Wasser gewaschen. Die erhaltene farblose Lösung wird 16 h mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet, anschließend filtriert (F4) und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Nachdem der Rückstand 6 h im Hochvakuum getrocknet wurde, können 167.06 g (0.84 mol, 84.7 %) der farblosen Flüssigkeit erhalten werden. Anal.: <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C) δ 2.6 (s 3H, CH<sub>3</sub>) 7.6 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 8.5, CH) 8.0 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 8.5, CH).

### 3.1.2. Synthese von 1-Azido-2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)benzol (2)

#### 1. Synthese

Abbildung 4 vereinfachte Darstellung der Synthese.

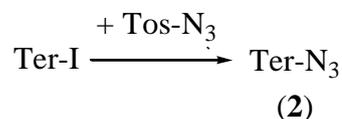


Zu einer Lösung von Mg (17.50 g, 0.72 mol) in 600 ml THF wird 2,4,6-Trimethylbrombenzol (130.40 g, 0.65 mol) über 90 min. zugetropft. Anschließend wird die Lösung 15 h gerührt, dann 3 h unter Rückfluss erhitzt und frisch weiter verarbeitet. Zu einer Lösung aus 1,3 Dichlorbenzol (38.51 g, 0.26 mol) in 750 ml THF werden bei -70 °C 110 ml *n*-BuLi (2.5 M) über 60 min. zugegeben. Die farblose Suspension wird bis zum vollständigen Umsatz 90 min. gerührt. Anschließend wird die vorher hergestellte Grignard-Verbindung mittels einer Doppelnadel in einen Tropftrichter überführt und bei -70 °C über 3 h zugetropft. Die bräunlich klare Lösung rührt dann für 20 h bei RT und wird anschließend 3 h unter Rückfluss erhitzt. Dann erfolgt die tropfenweise Zugabe von *p*-Tosylazid (115.37 g, 0.58 mol) bei -15 °C über einen Zeitraum von 30 min. Nachdem die braune Lösung weitere 12 h bei RT gerührt hat, werden 100 ml einer 4 M NaOH über 30 min. zugetropft. Danach werden 500 ml Et<sub>2</sub>O und 1 l Wasser zugegeben und die organische Phase durch Ausschütteln extrahiert. Diese wird mit MgSO<sub>4</sub> versetzt und 12 h getrocknet. Anschließend wird die Suspension filtriert (F4) und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Nach wenigen Minuten im Hochvakuum wird das orange Rohprodukt in *n*-Hexan gelöst und nochmals (F4) abfiltriert. Nach dem Einengen der Lösung können bei -4 °C Kristalle (83.6 g, 0.23 mol, 90.5 %) von **2** erhalten werden. Smp. 146 °C. Anal. ber. % (gefunden): C, 81.09 (81.66); H, 7.09 (7.25); N, 11.82 (11.35). <sup>14</sup>N-NMR (25 °C, CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ = -142.1 (s, N1), -155.0 (s, N2), -298.1 (s, N3). <sup>1</sup>H-NMR (25 °C, CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 1.97 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.25 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>), 6.87 (s, 4H, *m*-CH-Mes), 6.97 (d, 2H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.5 Hz, *m*-CH), 7.16 (d, 1H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 8.0 Hz, *p*-CH). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR

(25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz):  $\delta$  = 20.7 (s, *o*-CH<sub>3</sub>), 21.4 (m, *p*-CH<sub>3</sub>), 126.1 (s, CH), 128.5 (s, CH), 130.7 (s, CH), 135.1 (s), 135.5 (s), 137.0 (s), 138.1 (s), 139.7 (s). IR (KBr, 25 °C, cm<sup>-1</sup>): 2970 (m), 2947 (m), 2916 (m), 2854 (m), 2138 (s), 2099 (s), 2083 (s), 1613 (m), 1440 (m), 1414 (s), 1376 (w), 1314 (m), 847 (m), 802 (m), 757 (m), 598 (w).

## 2. Synthese

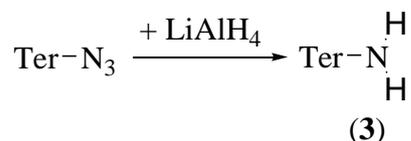
*Abbildung 5 vereinfachte Darstellung der Synthese.*



Zu einer Lösung von 2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-iodbenzol (26.42 g, 60.00 mmol) in 550 ml Et<sub>2</sub>O wird *n*-BuLi (37.50 ml, 1.6 M) bei 0 °C über 30 min. zugetropft. Bis zur vollständigen Umsetzung rührt die Lösung 60 min. bei RT. Anschließend werden 11.83 g *p*-Tosylazid (60.00 mmol) bei 0 °C über 15 min. zugetropft und für 2 h bei RT gerührt. Die nun gelbe Lösung wird mit ca. 200 ml NaOH (0.05 M) versetzt und die organische Phase extrahiert. Diese wird mit 200 ml NaOH (0.05 M), die wässrige Phase hingegen dreimal mit je 100 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO<sub>4</sub> 12 h getrocknet. Die gelbliche Lösung wird filtriert (F4) und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Nach 30 min. im Hochvakuum kann das gelbliche Rohprodukt erhalten werden. Aus einer gesättigten Lösung von **2** in Et<sub>2</sub>O können bei 0 °C 19.13 g (53.81 mmol, 89.7 %) des weiß kristallinen Produktes erhalten werden.

### 3.1.3 Synthese von 2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)anilin (**3**)

*Abbildung 6 vereinfachte Darstellung der Synthese.*

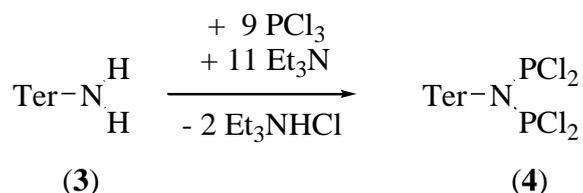


Eine Lösung von 1-Azido-2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)benzol (**2**) (3.55 g, 10.00 mmol) in 80 ml Et<sub>2</sub>O wird zu einer Lösung von LiAlH<sub>4</sub> (2.05 g, 54.00 mmol) in 300 ml Et<sub>2</sub>O bei -60 °C über 20 min. zugetropft. Die gelbliche Suspension wird innerhalb von 60 min. langsam auf RT erwärmt und anschließend für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Dann erfolgen die Zugabe von 100 ml NaOH (0.01 M) und die Trennung der beiden Phasen durch Ausschütteln. Die organische Phase wird mit 200 ml NaOH (0.01 M) und die wässrige dreimal mit je 100 ml Et<sub>2</sub>O gereinigt. Nachdem die vereinigten organischen Phasen 12 h mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet wurden, wird die Lösung filtriert (F4) und der Ether am Rotationsverdampfer abdestilliert. Anschließend wird das gelbliche Pulver im HV getrocknet. Aus einer gesättigten Lösung von **3** in *n*-Hexan können bei -5 °C 3.06 g (9.30 mmol, 93 %) des farblosen Pulvers erhalten werden. Anal. ber. % (gefunden): C, 87.49 (86.83); H, 8.26 (8.38); N, 4.25 (3.77). <sup>1</sup>H-NMR (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz): δ = 1.94 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.22 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>), 3.07 (s, 2H, NH), 6.75-6.90 (m, 7H). IR (KBr, 25 °C, cm<sup>-1</sup>): = 3076 (m), 3429 (m), 3357 (s), 3007 (m), 3964 (m), 2964 (m), 2944 (s), 2916 (s), 2854 (m), 1610 (s), 1575 (w), 1488 (w), 1451 (s), 1376 (w), 1260 (m), 1070 (w), 1036 (w), 1007 (w), 850 (s), 796 (w), 747 (s), 714 (w), 628 (w), 569 (w), 551 (w).

## 3.2 Darstellung und Reaktionen

### 3.2.1 Synthese von *N,N*-Bis-dichlorphosphanyl-2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)anilin (4)

Abbildung 7 vereinfachte Darstellung der Synthese.

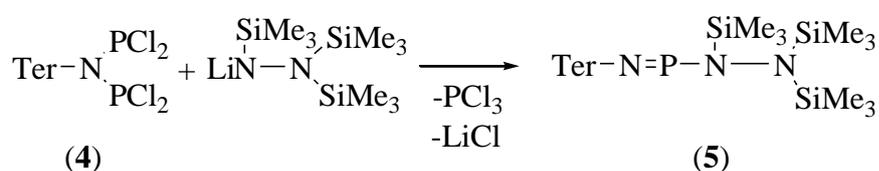


2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)anilin (3) (1.64g, 5.00 mmol) und Et<sub>3</sub>N (5.56 g, 55.00 mmol) werden in *n*-Pentan (50 ml) gelöst und bei -196 °C eingefroren (liq. N<sub>2</sub>). Auf die gefrorene Lösung wird dann PCl<sub>3</sub> (6.18 g, 45.00 mmol) kondensiert (liq. N<sub>2</sub>), anschließend langsam auf RT erwärmt und für 2 Tage gerührt. Von der farblosen Suspension wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand im HV getrocknet. Das Rohprodukt wird in 75 ml Benzol gelöst und anschließend abfiltriert (F4). Um die Ausbeute zu erhöhen, wird das Lösungsmittel zweimal zurück destilliert. Nach dem das Lösungsmittel langsam im Vakuum entfernt wurde, können 1.75 g (3.30 mmol, 66 %) farblose Kristalle von 4 erhalten werden. Smp. 199 °C. Anal. ber. % (gefunden): C, 54.81 (54.26); H, 4.80 (4.74); N, 2.42 (2.64). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz): δ = 183.3. <sup>1</sup>H-NMR (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz): δ = 2.05 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.32 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>), 6.97 (t, 4H, <sup>7</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P) = 0.6 Hz, *m*-CH-Mes), 7.19 (dt, 2H, <sup>5</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P) = 1.0 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.6 Hz, *m*-CH), 7.49 (dt, 1H, <sup>6</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P) = 2.5 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.6 Hz, *p*-CH). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz): δ = 21.5 (s, *o*-CH<sub>3</sub>), 22.3 (m, *p*-CH<sub>3</sub>), 129.4 (s, CH), 130.0 (t, J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 3.2 Hz, CH), 132.3 (t, J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 2.3 Hz, CH), 135.5 (s), 137.4 (s), 139.2 (s), 140.3 (t, J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 25.2 Hz), 142.2 (t, J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 6.4 Hz). Raman (100 mW, 25 °C, 8 scans, cm<sup>-1</sup>): = 3082 (2), 3051 (4), 3018 (4), 2920 (10), 2585 (3), 2734 (2), 1612 (6), 1578 (3), 1482 (2), 1378 (3), 1307 (7), 1189 (2), 1170 (2), 1076 (4), 1007 (2), 848 (1), 738 (2), 677 (3), 576 (6), 558 (5), 527 (3), 504 (10), 488 (3), 468 (3), 460 (3), 410 (6), 338 (3), 282 (4),

249 (2), 197 (2). IR (ATR, 25 °C, cm<sup>-1</sup>): 2947(w), 2915 (w), 2854 (w), 2731 (w), 1729(w), 1609 (w), 1453 (w), 1402 (w), 1376 (w), 1270 (w), 1186 (w), 1167 (w), 1152 (w), 1073 (w), 1029 (w), 900 (s), 847 (s), 806 (m), 779 (w), 752 (w), 736 (w), 714 (w), 675 (m), 596 (w), 583 (w), 556 (w), 529 (m). MS (EI, m/z, >10 %): 36 (16), 41 (11), 44 (11), 55 (10), 57 (15), 69 (10), 101 (17) [PCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 141 (11), 149 (19), 171 (10) [Ter-NPCl -2Mes +Me], 282 (12) [N Ter-N -3Me], 297 (18) [Ter-N -2Me ], 299 (12) [Ter-N -2Me +2H]<sup>+</sup>, 310 (43) [M -PCl<sub>2</sub> -Mes]<sup>+</sup>, 326 (82) [TerN -H]<sup>+</sup>, 342 (42) [M -Mes -2H], 357 (100) [TerNP], 393 (62) [Ter-N=PCl], 529 (17) [M -PCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 531 (22) [M]<sup>+</sup>.

### 3.2.2 Synthese von *N,N',N'*-[Tris-(trimethylsilyl)]hydrazino-*N''*-[2,6-bis-(2,4,6-tri-methylphenyl)phenyl]iminophosphan (5)

*Abbildung 8* vereinfachte Darstellung der Synthese.

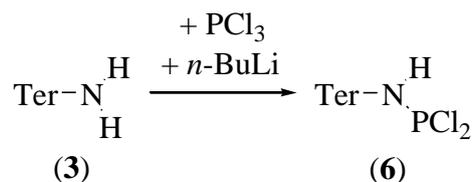


Eine Lösung von *N*-Lithium-*N,N',N'*-[tris-(trimethylsilyl)]hydrazid (0.53 g, 2.10 mmol) in 10 ml Et<sub>2</sub>O wird zu einer gerührten Lösung von **4** (0.53 g, 1.00 mmol) in 20 ml Et<sub>2</sub>O bei 0 °C über 10 min. getropft. Die gelbe Lösung wird auf RT erwärmt und für 2 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der gelbe Rückstand im HV getrocknet. Dieser wird in 10 ml *n*-Hexan aufgenommen und filtriert (F4). Nach dem Einengen kann **5** bei -45 °C (0.57 g, 1.99 mmol, 95 %) in Form gelber Kristalle erhalten werden. Smp. 155 °C, Anal. ber. % (gefunden): C, 65.40 (64.85); H, 8.65 (8.94); N, 6.93 (6.93). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz): δ = 323. <sup>1</sup>H-NMR (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz): δ = -0.11 (s, 9H, NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.06 (s, 18H, N[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>), 2.00 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.25 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>), 6.83 (s, 4H, *m*-CH-Mes), 6.97 – 6.99 (m, 7H). <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz): δ = 11.8 (s, N[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>), 15.1 (s, NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz): δ = 1.10 (NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.32 (d, <sup>4</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 1.8 Hz, N[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>), 21.3 – 21.4 (m, *o*-CH<sub>3</sub>/*m*-

CH<sub>3</sub>), 121.6 (CH), 128.5 (CH), 129.1 (CH), 131.5 (d,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 8.0$  Hz), 136.6 (s), 136.9 (s), 138.9 (s), 145.1 (d,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 13.5$  Hz). Raman (50 mW, 25 °C, 8 scans, cm<sup>-1</sup>): = 3045 (3), 3018 (3), 2960 (5), 2905 (10), 1614 (2), 1585 (4), 1415 (8), 1380 (2), 1297 (7), 1096 (2), 1036 (1), 957 (1), 643 (2), 577 (3), 524 (2), 449 (2), 391 (2), 331 (1), 235 (3). IR (ATR, 25 °C, cm<sup>-1</sup>): 2953 (m), 2910 (w), 2854 (w), 1612 (w), 1580 (w), 1574 (w), 1411 (m), 1374 (w), 1293 (m), 1248 (s), 1090 (w), 1032 (w), 953 (s), 921 (s), 834 (s), 817 (s), 768 (s), 753 (s), 739 (w), 679 (m), 666 (m), 641 (m), 619 (m), 599 (m), 588 (m). MS (EI, m/z, >10 %): 41 (21), 43 (23), 49 (21), 57 (35) [SiMe<sub>2</sub>-H]<sup>+</sup>, 73 (84) [TMS]<sup>+</sup>, 84 (25), 97 (13), 112 (23), 130 (16) [(NSiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>, 146 (23), 205 (27) [PN(TMS)-N(TMS)]<sup>+</sup>, 232 (24) [N(TMS)-N(TMS)<sub>2</sub>-Me], 247 (14) [N(TMS)-N(TMS)<sub>2</sub>], 277 (100) [P-N(TMS)-N(TMS)<sub>2</sub>-H], 329 (32) [Ter-NH]<sup>+</sup>, 310 (18) [Ter-3H]<sup>+</sup>, 358 (71) [Ter-NP]<sup>+</sup>, 386 (14) [M-(TMS)<sub>3</sub>], 430 (34) [M-N(TMS)<sub>2</sub>-Me], 445 (32) [M-N(TMS)<sub>2</sub>], 590 (91) [M-Me]<sup>+</sup>, 605 (81) [M]<sup>+</sup>.

### 3.2.3 Synthese von *N*-[2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]aminodichlorphosphan (6)

*Abbildung 9* vereinfachte Darstellung der Synthese.



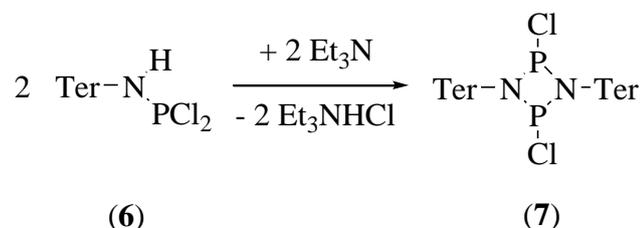
Zu einer gerührten Lösung von **3** (1.64 g, 5.00 mmol) in Et<sub>2</sub>O (40mL) wird *n*-BuLi (2.5 M, 5.05 mmol) bei RT tropfenweise zugegeben. Die gelbe Lösung rührt dann für weitere 60 min. und wird anschließend mit einer Lösung von PCl<sub>3</sub> (0.75 g, 5.50 mmol) in Et<sub>2</sub>O (10 ml) bei 0 °C über 60 min. versetzt. Nachdem die farblose Suspension für einen Tag bei RT gerührt hat, wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand mit *n*-Pentan (15 ml) aufgenommen. Anschließend wird die Suspension filtriert (F4) und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nachdem der Rückstand im HV getrocknet wurde können 2.00 g (4.65 mmol, 93 %) von **6** in Form eines farblosen, wachsartigen Feststoffs erhalten werden. Smp. 146 °C. Anal. ber. % (ge-

funden): C, 66.98 (67.23); H, 6.09 (6.32); N, 3.52 (3.14).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz):  $\delta = 160.0$ .  $^1\text{H}$ -NMR (25 °C,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz):  $\delta = 2.02$  (s, 12 H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 2.33 (s, 6H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 5.22 (s, 1H, NH), 6.98 (s, 4H, *m*-CH-Mes), 7.04 (d, 2H,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.5$  Hz, *m*-CH), 7.19 (td, 1H,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.5$  Hz,  $^6J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 1.4$  Hz, *p*-CH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz):  $\delta = 20.7$  (d,  $^6J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 1.5$  Hz, *o*- $\text{CH}_3$ ), 21.5 (s, *p*- $\text{CH}_3$ ), 124.4 (s, CH), 129.3 (s, CH), 130.3 (s, CH), 131.6 (d,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3.8$  Hz), 134.9 (d,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3.0$  Hz), 137.4 (d,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5.5$  Hz), 137.8 (d,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4.1$  Hz), 138.3 (s). Raman (75 mW, 25 °C, 3000 scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): = 3054 (4), 3017 (5), 2916 (10), 2858 (3), 2730 (1), 1613 (8), 1538 (4), 1482 (2), 1441 (3), 1380 (4), 1306 (10), 1218 (2), 1183 (2), 1166 (1), 1072 (2), 1010 (2), 947 (1), 735 (1), 645 (1), 578 (7), 558 (3), 521 (4), 480 (3), 440 (4), 403 (4), 332 (3), 264 (4), 234 (3), 151 (4). IR (ATR, 25 °C,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3327 (w), 2969 (w), 2943 (w), 2914 (w), 2853 (w), 1610 (w), 1573 (w), 1486 (w), 1421 (s), 1375 (m), 1358 (m), 1260 (m), 1217 (m), 1100 (w), 1070 (w), 1008 (w), 917 (m), 852 (s), 819 (w), 797 (m), 774 (m), 754 (s), 716 (w), 644 (m), 595 (w), 557 (m). MS (EI, *m/z*, >10 %): 49 (12), 57 (13)  $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$ , 69 (11), 84 (13), 313 (14)  $[\text{Ter}-\text{H}]^+$ , 314 (16)  $[\text{TerNH}-\text{Me}]^+$ , 328 (100)  $[\text{TerNH}]^+$ , 358 (23)  $[\text{M}-2\text{Cl}]^+$ , 394 (7)  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ , 429 (36)  $[\text{M}]^+$ .

### 3.2.4 Synthese von 1,3-Dichlor-2,4-di-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-cyclo-1,3-diphospha-2,4-diazan (7)

#### 1. Synthese

*Abbildung 10* vereinfachte Darstellung der Synthese.

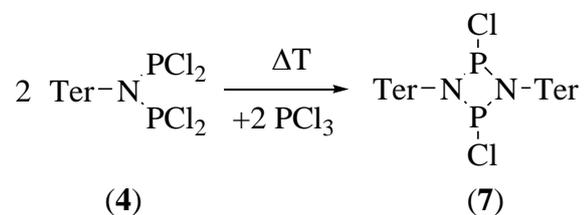


Zu einer Lösung von **6** (0.43 g, 1.00 mmol) in 15 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wird bei 0°C eine Lösung aus  $\text{Et}_3\text{N}$  (0.21 g, 2.10 mmol) in 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  über 10 min. zugetropft. Die gelbe Suspension wird langsam auf RT erwärmt und für 4 h gerührt. Anschließend wird filtriert

(F4) und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Nachdem der gelbe Rückstand 30 min. im HV getrocknet wurde, wird das Rohprodukt in 25 ml *n*-Hexan aufgenommen und abfiltriert (F4). Durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum können 0.26 g (0.50 mmol, 50 %) von **7** in Form farbloser Kristalle erhalten werden. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle können aus einer gesättigten Lösung von **7** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei -5 °C erhalten werden. Smp. 285 °C. Anal. ber. % (gefunden): C, 73.18 (73.20); H, 6.40 (6.84); N, 3.56 (3.50). (NMR: *cis* - *trans* Gemisch) <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz): δ = 227.4 (s, *cis*), 264.1 (s, *trans*). <sup>1</sup>H-NMR (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz): δ = 1.84 (d, 12H, <sup>7</sup>J(<sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H) = 1.7 Hz, *trans*, *o*-CH<sub>3</sub>), 1.90 (s, 12H, *cis*, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.35 (s, 6H, *cis*, *p*-CH<sub>3</sub>), 2.46 (s, 6H, *trans*, *p*-CH<sub>3</sub>), 6.72 - 6.86 (m, 14H), 7.01 (t, 1H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.6 Hz, *cis*, *p*-CH), 7.06 (t, 1H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.6 Hz, *trans*, *p*-CH). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz): δ = 21.0 (s, *o*-CH<sub>3</sub>), 21.3 (t, J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 2.7 Hz, *o*-CH<sub>3</sub>), 21.8 (s, *p*-CH<sub>3</sub>), 21.9 (t, J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 3.7 Hz, *p*-CH<sub>3</sub>), 123.7 (s, CH), 124.8 (s, CH), 128.8 (s, CH), 129.1 (s, CH), 131.3 (s, CH), 131.6 (s, CH), 132.3 (t, J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 1.9 Hz), 134.4 (s), 134.6 (s), 135.2 (t, J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 2.8 Hz), 135.7 (t, J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 2.9 Hz), 136.1 (t, J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 2.8 Hz), 137.9 (s), 138.3 (t, J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 4.4 Hz), 138.8 (t, J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 3.5 Hz), 138.9 (t, J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 3.5 Hz). Raman (150 mW, 25 °C, 8 scans, cm<sup>-1</sup>): = 3047 (2), 3013 (2), 2918 (10), 2855 (2), 2732 (1), 1612 (4), 1583 (3), 1485 (1), 1431 (2), 1378 (2), 1305 (5), 1287 (2), 1166 (1), 1094 (1), 1007 (1), 942 (1), 740 (1), 577 (4), 562 (2), 540 (3), 524 (2), 483 (1), 438 (2), 387 (1), 338 (1), 264 (1), 227 (2), 203 (2). IR (ATR, 25 °C, cm<sup>-1</sup>): 3327 (w), 3286 (w), 2972 (w), 2943 (w), 2914 (w), 2852 (w), 1610 (m), 1573 (w), 1417 (s), 1373 (m), 1357 (m), 1262 (w), 1219 (m), 1070 (w), 1032 (w), 1007 (w), 911 (m), 889 (m), 850 (w), 796 (m), 753 (m), 740 (w), 700 (w), 643 (w), 558 (w), 550 (w). MS (EI, m/z, >10 %): 36 (17), 41 (13), 44 (33), 57 (17), 69 (11), 296 (12) [Ter -Me -2H]<sup>+</sup>, 310 (40) [Ter -3H]<sup>+</sup>, 326 (50) [Ter -N -H]<sup>+</sup>, 342 (64) [Ter-NP -Me]<sup>+</sup>, 358 (100) [Ter-NP]<sup>+</sup>, 393 (25) [Ter-NPCI]<sup>+</sup>, 671 (13) [Ter<sub>2</sub>N<sub>2</sub>P]<sup>+</sup>, 716 (14) [M - 2Cl]<sup>+</sup>, 735 (18) [M -Me-H]<sup>+</sup>, 751 (27) [M -Cl]<sup>+</sup>, 786 (32) [M]<sup>+</sup>.

## 2. Synthese

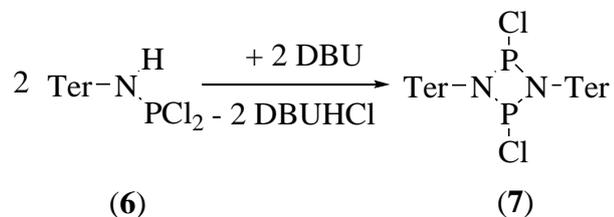
*Abbildung 11 vereinfachte Darstellung der Synthese.*



1.06 g von **4** (2.00 mmol) werden in eine Sublimationsapparatur gefüllt und über 20 h langsam von 80 auf 160 °C erhitzt. Die Ausbeute des farblosen Feststoffs beträgt dann 1.40 g (1.78 mmol, 89 %). Smp. 285 °C. Anal. ber. % (gefunden): C, 73.18 (72.59); H, 6.40 (6.66); N, 3.56 (3.51).

## 3. Synthese

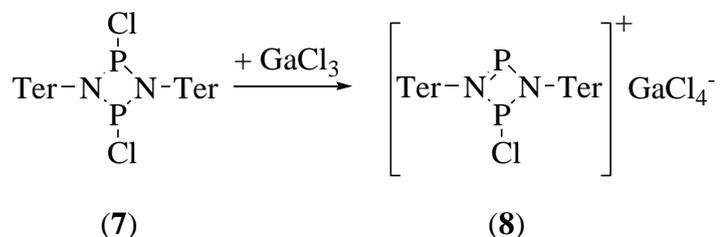
*Abbildung 12 vereinfachte Darstellung der Synthese.*



Zu einer Lösung von **6** (0.21 g, 0.50 mmol) in 15 ml THF wird bei -75 °C eine Lösung von DBU (0.08 g, 0.55 mmol) in 4 ml THF über 10 min. zugetropft. Die farblose Suspension wird langsam auf RT erwärmt und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der gelbe Rückstand wird in 25 ml Benzol suspendiert und anschließend filtriert (F4). Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert wurde kann **6** in Form eines gelben Schaums (0.34 g, 0.43 mmol, 86 %) erhalten werden. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle können aus einer gesättigten Lösung von **6** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei -5 °C erhalten werden. Smp. 285 °C.

### 3.2.5 Synthese von 1-Chlor-2,4-di-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-cyclo-1,3-diphospha-2,4-diazonium tetrachlorogallat (8)

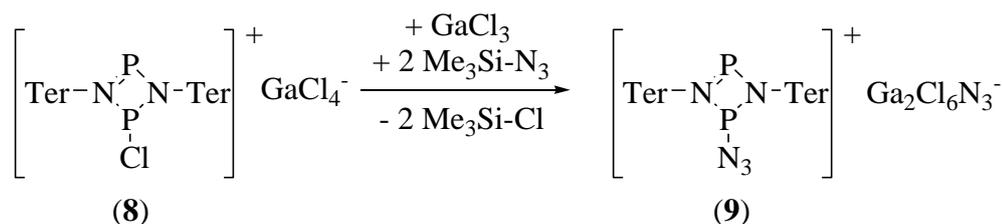
Abbildung 13 vereinfachte Darstellung der Synthese.



Eine Lösung von GaCl<sub>3</sub> (0.96 g, 5.50 mmol) in 20 ml in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird tropfenweise zu einer Lösung von **7** (3.93 g, 5.00 mmol) in 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei -40 °C über 10 min. zugegeben. Die nun tief rote Lösung rührt für 4 h bei RT. Nachdem im HV das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand getrocknet wurde, erhält man 4.14 g (4.73 mmol, 86 %) rote Kristalle von **7**. Aus einer gesättigten Lösung von **7** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> können für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle enthalten werden. Smp. 215 °C. Anal. ber. % (gefunden): C, 59.81 (58.44); H, 5.23 (5.64); N, 2.91 (2.58). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz): δ = 203.6 (d, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P-<sup>31</sup>P) = 51.6 Hz), 366.6 (d, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P-<sup>31</sup>P) = 51.6 Hz). <sup>1</sup>H-NMR (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 250 MHz): δ = 1.84 (s, 6H, *o*-CH<sub>3</sub>), 1.87 (s, 6H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.36 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>), 7.01 (s, 2H, *m*-CH -Mes), 7.02 (s, 2H, *m*-CH -Mes), 7.18 (d, 2H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.6 Hz, *m*-CH), 7.45 (t, 1H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.6 Hz, *p*-CH). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 250 MHz): δ = 21.0 (s, *o*-CH<sub>3</sub>), 21.7 (s, *p*-CH<sub>3</sub>), 129.6 (s, CH), 131.2 (s, CH), 131.5 (s, CH), 133.4 (d, J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 2.79 Hz), 137.6 (t, J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 2.38 Hz), 138.2 (dd, J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 4.70 Hz, 3.0 Hz), 138.7(d, J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 3.90 Hz), 142.0 (s). Raman (50 mW, 25 °C, 8 scans, cm<sup>-1</sup>): = 3066 (4), 3017 (4), 2983 (3), 2920 (10), 2860 (3), 2747 (2), 1611 (5), 1585 (6), 1479 (3), 1418 (6), 1382 (4), 1310 (7), 1270 (9), 1213 (4), 1186 (3), 1165 (3), 1089 (4), 1008 (3), 967 (3), 881 (4), 734 (2), 594 (3), 576 (4), 524 (3), 344 (4), 224 (4), 153 (4). IR (ATR, 25 °C, cm<sup>-1</sup>): 2916 (w), 2853 (w), 1609 (w), 1568 (w), 1557 (w), 1435 (m), 1404 (m), 1379 (m), 1268 (w), 1206 (m), 1087 (m), 1029 (m), 992 (w), 951 (m), 939 (m), 879 (s), 864 (s), 849 (s), 798 (s), 778 (m), 746 (m), 733 (m), 696 (m), 692 (m), 540 (m), 530 (m). MS (EI, m/z, >10 %): 329 (13) [TerNH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 330 (38) [TerNH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 386 (11), 705 (37), 733 (21), 751 (41) [Ter<sub>2</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 779 (100) [Ter<sub>2</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub> + 2Me]<sup>+</sup>.

### 3.2.6 Synthese von 1-Azido-2,4-di-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-cyclo-1,3-diphospha-2,4-diazenium $\mu$ -azido-hexachlorodigallat (9)

Abbildung 14 vereinfachte Darstellung der Synthese.

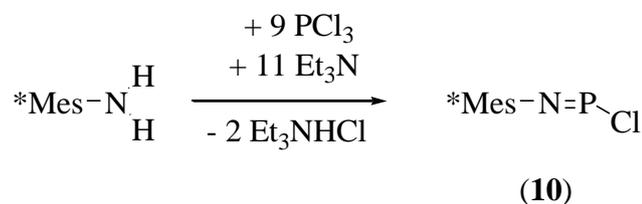


Zu einer Lösung von **8** (0.48 g, 0.50 mmol) und GaCl<sub>3</sub> (0.09 g, 0.50 mmol) in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei 0 °C über 5 min. eine Lösung von Trimethylsilylazid (0.06 g, 0.55 mmol) in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugetropft. Nach 2 h rühren bei RT wird die Reaktionslösung eingengt und **9** (0.53 g, 0.46 mmol, 93 %) kann in Form hell roter Kristalle erhalten werden. Smp. 140 °C. Anal. ber. % (gefunden): C, 50.00 (49.09); H, 4.37 (4.48); N, 9.72 (7.26). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz):  $\delta$  = 197.0 (s, broad), 349.3 (s, broad). <sup>1</sup>H-NMR (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz):  $\delta$  = 1.86 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.33 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>), 7.04 (s, 4H, *m*-CH -Mes), 7.18 (d, 2H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.7 Hz, *m*-CH), 7.44 (t, 1H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.7 Hz, *p*-CH). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz):  $\delta$  = 21.1 (s, *o*-CH<sub>3</sub>), 21.6 (m, *p*-CH<sub>3</sub>), 129.6 (s, CH), 130.4 (s, CH), 131.2 (s, CH), 133.6 (s), 133.8 (s), 136.4 (s), 139.7 (s), 141.7 (s). Raman (75 mW, 25 °C, 102 scans, cm<sup>-1</sup>): = 3521 (1), 3058 (4), 3024 (3), 2992 (2), 2922 (8), 2858 (3), 2734 (2), 2534 (1), 2157 (2), 2144 (2), 1756 (1), 1610 (4), 1582 (6), 1480 (2), 1417 (7), 1383 (3), 1308 (7), 1271 (10), 1209 (2), 1191 (2), 1164 (2), 1081 (2), 1008 (3), 993 (2), 948 (2), 880 (1), 808 (4), 785 (1), 759 (1), 728 (2), 703 (1), 686 (1), 652 (2), 596 (3), 567 (2), 547 (2), 520 (3), 487 (2), 442 (2), 415 (2), 401 (2), 370 (4), 330 (2), 289 (2), 275 (2), 228 (2), 204 (2). IR (ATR, 25 °C, cm<sup>-1</sup>): 2975 (w), 2942 (w), 2918 (w), 2855 (w), 2734 (w), 2155 (s), 2142 (m), 1608 (m), 1567 (w), 1557 (w), 1473 (m), 1455 (m), 1411 (m), 1377 (m), 1290 (w), 1271 (w), 1262 (w), 1218 (s), 1165 (m), 1125 (w), 1107 (w), 1093 (w), 1075 (m), 1031 (w), 1009 (w), 993 (m), 951 (m), 938 (m), 885 (m), 851 (s), 805 (s), 774 (w), 751 (m), 702 (w), 683 (w), 650 (w), 615 (w), 592 (w), 557 (w), 547 (w). MS

(FAB<sup>+</sup>, xenon, 6 keV, m-NBA matrix): 358 [TerNP]<sup>+</sup>, 733 [M<sub>Kation</sub> - N<sub>2</sub>+ 3H]<sup>+</sup>, 884 [M<sub>Kation</sub> - N<sub>3</sub>+ m-NBA+ H]<sup>+</sup>. MS (EI, m/z, >10 %): 297 (12), 299 (11), 310 (16), 312 (20), 313 (21), 314 (26), 328 (26), 329 (100) [TerNH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 330 (53) [TerNH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 342 (17) [TerNP -Me]<sup>+</sup>, 344 (13), 357 (19) [TerNP -H]<sup>+</sup> 358 (40) [TerNP]<sup>+</sup>, 359 (12), 375(14), 671 (24) [Ter<sub>2</sub>N<sub>2</sub>P]<sup>+</sup>, 672 (12), 735 (11), 750 (14) [Ter<sub>2</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-H]<sup>+</sup>.

### 3.2.7 Synthese von *N*-(2,4,6-Tri-*tert*butylphenyl)imino-chlorphosphan (**10**)

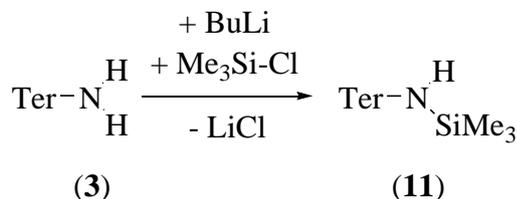
*Abbildung 15* vereinfachte Darstellung der Synthese.



(2,4,6-Tri-*tert*butylphenyl)anilin (2.61 g, 10.00 mmol) und Et<sub>3</sub>N (10.92 g, 108.00 mmol) werden in *n*-Pentan (50 mL) gelöst und bei -196 °C eingefroren (liq. N<sub>2</sub>). PCl<sub>3</sub> (12.35 g, 90.00 mmol) wird dann auf die gefrorene Lösung kondensiert (liq. N<sub>2</sub>), anschließend langsam auf RT erwärmt und für fünf Tage gerührt. Von der farblosen Suspension wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand im HV getrocknet. Um die Ausbeute zu erhöhen wird das Lösungsmittel zweimal zurück destilliert. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum langsam entfernt wurde, können 2.44 g (7.50 mmol, 75 %) von **10** in Form roter Kristalle erhalten werden. Smp. 80 °C. Anal. ber. % (gefunden): C, 66.35 (65.06); H, 9.03 (8.97); N, 4.27 (4.30). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 250 MHz): δ = 130.4. <sup>1</sup>H-NMR (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 250 MHz): δ = 1.32 (s, 18H, *o*-(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.46 (s, 9H, *p*-(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.37 (d, 2H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 1.9 Hz, *m*-CH). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 250 MHz): δ = 31.1 (d, <sup>5</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 2.6 Hz, *o*-CH<sub>3</sub>), 31.7 (d, <sup>7</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 1.1 Hz, *p*-CH<sub>3</sub>), 35.5 (d, J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 1.2 Hz), 36.3 (d, J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 1.8 Hz), 122.6 (d, J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 3.6 Hz, CH), 138.7 (d, J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 40.8 Hz), 140.3 (d, J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 25.2 Hz), 148.2 (d, J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 6.0 Hz).

### 3.2.8 Synthese von *N*-Trimethylsilyl-2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)anilin (**11**)

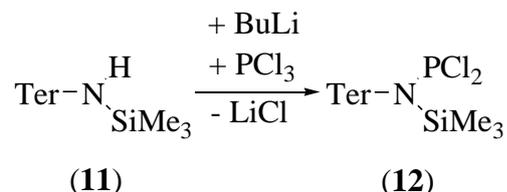
Abbildung 16 vereinfachte Darstellung der Synthese.



Zu einer Lösung von **3** (3.29 g, 10.00 mmol) in Et<sub>2</sub>O (30 mL) wird über 15 min. *n*-BuLi (4.04 ml, 2.5 M) zugetropft. Nach etwa 2 h wird zu dieser orangen Lösung eine Lösung von Trimethylsilylchlorid (1.41 g, 13.00 mmol) in 15 ml Et<sub>2</sub>O bei 0 °C über 20 min. zugegeben. Anschließend rührt die rötliche Suspension für zwei Tage bei RT. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der farblose Rückstand in 45 ml *n*-Hexan aufgenommen und filtriert (F4). Nach dem Einengen der Lösung können bei -5 °C 3.99 g (9.95 mmol, 99.5 %) von **11** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten werden. Anal. ber. % (gefunden): C, 80.74 (79.71); H, 8.78 (8.74); N, 3.49 (3.39). <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz): δ = 3.0. <sup>1</sup>H-NMR (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz): δ = -0.52 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.04 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.26 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>), 2.96 (s, 1H, NH), 6.79-7.00 (m, 7H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz): δ = 0.8 (s Si-CH<sub>3</sub>), 21.1 (s, *o*-CH<sub>3</sub>), 21.5 (s, *p*-CH<sub>3</sub>), 120.2 (s, CH), 129.4 (s, CH), 130.6 (s, CH), 131.9 (s), 137.6 (s), 137.8 (s), 137.9 (s), 144.3 (s). Raman (200 mW, 25 °C, 300 scans, cm<sup>-1</sup>) = 3334 (2), 3054 (4), 3015 (5), 2952 (6), 2917 (10), 2857 (3), 2732 (2), 1612 (8), 1586 (6), 1484 (3), 1439 (3), 1380 (5), 1304 (10), 1284 (4), 1183 (2), 1165 (2), 1083 (3), 1007 (3), 852 (1), 746 (1), 627 (3), 580 (7), 549 (3), 527 (3), 479 (2), 412 (2), 366 (3), 333 (3), 270 (2), 233 (4). IR (ATR, 25 °C, 32 scans, cm<sup>-1</sup>): 3331 (w), 3078 (w), 3052 (w), 2993 (w), 2950 (w), 2914 (w), 2853 (w), 2730 (w), 2680 (w), 1611 (w), 1585 (w), 1484 (w), 1423 (s), 1379 (m), 1269 (m), 1247 (s), 1232 (m), 1180 (w), 1091 (w), 1081 (m), 1031 (w), 1005 (m), 946 (w), 901 (s), 837 (s), 806 (m), 786 (m), 752 (s), 721 (m), 696 (m), 647 (w), 624 (m), 591 (w), 570 (w), 556 (w), 545 (m). MS (EI, m/z, >10 %): 73 (23) [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 326 (13) [M -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> -2H]<sup>+</sup>, 329 (12) [TerNH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 356 (11), 386 (96) [M -Me]<sup>+</sup>, 401 (100) [M]<sup>+</sup>.

### 3.2.9 Synthese von *N*-Trimethylsilyl-*N*-dichlorphosphanyl-2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)anilin (**12**)

Abbildung 17 vereinfachte Darstellung der Synthese.

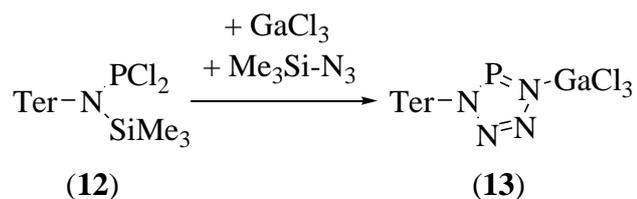


Zu einer Lösung von **11** (2.00 g, 5.00 mmol) in Et<sub>2</sub>O (30 mL) wird *n*-BuLi (5.20 ml, 2.5 M) bei 0 °C tropfenweise zugegeben. Nach 60 min. wird die goldene Lösung bei -60 °C zu einer Lösung von PCl<sub>3</sub> (0.82 g, 6.00 mmol) in Et<sub>2</sub>O (20 ml) über 30 min. tropfenweise zugegeben. Die entstandene farblose Suspension rührt für 24 h bei RT. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, wird der farblose Rückstand zweimal mit 1 N HCl (jeweils 30 ml) gewaschen und anschließend filtriert (F4). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 2.26 g (4.50 mmol, 90%) farblose Kristalle von **12**. Smp. 225 °C. Anal. ber. % (gefunden): C, 64.53 (64.47); H, 6.82 (6.90); N, 2.79 (2.70). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 250 MHz): δ = 168.2. <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz): δ = 21.1. <sup>1</sup>H-NMR (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 250 MHz): δ = -0.05 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.00 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.20 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.30 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 6.91 (s, broad, 2H, m-CH-Mes), 6.94 (s, broad, 2H, m-CH-Mes), 7.08 (dd, 2H, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.0 Hz, 8.0 Hz, m-CH), 7.31 (dd, 1H, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.0 Hz, 8.0 Hz, <sup>6</sup>J(<sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H) = 2.2 Hz, p-CH). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz): δ = 4.9 (s, Si-CH<sub>3</sub>) 21.1 (s, o-CH<sub>3</sub>), 21.9 (s, p-CH<sub>3</sub>), 126.6 (d, <sup>6</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 2.7 Hz, CH), 129.3 (d, <sup>4</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 12.0 Hz, CH), 132.5 (d, <sup>4</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 1.71 Hz, CH), 136.8 (d, J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 1.1 Hz), 137.0 (s), 138.4 (s), 138.7 (d, J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 2.2 Hz), 141.2 (d, J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 7.7 Hz). Raman (75 mW, 25 °C, 3000 scans, cm<sup>-1</sup>): = 3076 (2), 3049 (4), 3014 (4), 2963 (4), 2949 (4), 2920 (10), 2732 (2), 1611 (4), 1573 (2), 1483 (1), 1445 (1), 1378 (3), 1303 (5), 1285 (2), 1189 (1), 1174 (2), 1162 (2), 1083 (2), 1006 (1), 945 (1), 876 (1), 740 (1), 682 (1), 637 (1), 597 (1), 575 (3), 556 (2), 529 (2), 506 (1), 465 (3), 446 (2), 432 (3), 391(3), 340 (2), 269 (2), 237 (2), 161 (2). IR (ATR, 25 °C, 32 scans, cm<sup>-1</sup>): 2985 (w), 2961 (w), 2947 (w), 2916 (m), 2854 (w), 1609 (m), 1557 (w), 1505 (s), 1486 (s), 1451 (m), 1398 (m), 1374 (m), 1252 (s), 1186 (w), 1172 (m), 1160 (m), 1081 (m),

1069 (w), 1030 (w), 927 (s), 872 (s) 841 (s) 808 (s) 759 (m) 736 (m) 701 (w) 680 (m) 656 (w) 637 (m) 597 (m) 575 (m) 554 (m) 534 (m). MS (EI, m/z, >10 %): 43 (35), 73 (44) [SiMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 93 (50) [SiMe<sub>3</sub>Cl -Me]<sup>+</sup>, 296 (17) [TerN -2Me-H]<sup>+</sup>, 310 (43), 326 (75) [TerN-H]<sup>+</sup>, 342 (56) [TerNP -Me-H]<sup>+</sup>, 357 (100) [TerNP]<sup>+</sup>, 393 (35) [M -SiMe<sub>3</sub>Cl]<sup>+</sup>, 414 (23) [M -Me-2Cl-2H]<sup>+</sup>, 430 (12) [M -2Cl-H]<sup>+</sup>, 450 (22) [M -Me-Cl-H]<sup>+</sup>, 466 (27) [M -Cl]<sup>+</sup>, 486 (30) [M -Me]<sup>+</sup>, 501 (50) [M]<sup>+</sup>.

### 3.2.10 Synthese von 1-(2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl)tetrazaphosphol galliumtrichlorid addukt (13)

*Abbildung 18 vereinfachte Darstellung der Synthese.*



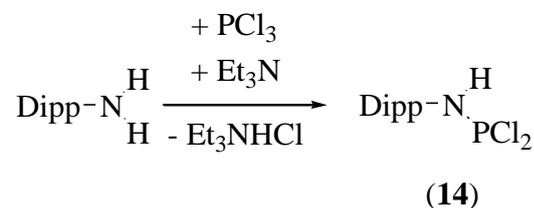
Zu einer Lösung von **12** (0.50 g, 1.00 mmol) in 25 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird eine Lösung von Trimethylsilylazid (0.13 g, 1.20 mmol) in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei -40 °C über 2 min. tropfenweise zugegeben. Zu dieser farblosen Suspension wird eine Lösung von GaCl<sub>3</sub> (0.18 g, 1.03 mmol) in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei -35 °C über 10 min. zugetropft. Die nun goldene Lösung rührt für 2 h bei -35 °C und wird anschließend bei dieser Temperatur eingeeengt. Aus dieser Lösung kristallisiert das Produkt bei -40 °C in Form gelber Kristalle aus. Smp. 95 °C. Anal. ber. % (gefunden): C, 45.39 (45.06); H, 4.11 (4.20); N, 8.47 (7.40). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz): δ = 217.2. <sup>1</sup>H-NMR (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz): δ = 1.95 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.27 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>), 6.90 (s, 4H, *m*-CH-Mes), 7.52 (d, 2H, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.8 Hz, *m*-CH), 7.81 (t, 1H, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.8 Hz, *p*-CH). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz): δ = 20.9 (s, *o*-CH<sub>3</sub>), 21.4 (s, *p*-CH<sub>3</sub>), 129.7 (s, CH), 131.4 (s, CH), 132.7 (s, CH), 132.8 (d, *J*(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 1.2 Hz), 133.3 (s), 137.2 (d, *J*(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 2.0 Hz), 137.8 (d, *J*(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 2.8 Hz), 140.5 (s). Raman (150 mW, 25 °C, 101 scans, cm<sup>-1</sup>): = 3062 (5), 3026 (4), 2993 (4), 2919 (10), 2858 (3), 2743 (1), 1612 (3), 1582 (2), 1483 (1), 1435 (2), 1387 (2), 1308 (6), 1247 (3), 1188 (1), 1166

(1), 1083 (2), 1038(3), 1009 (1), 981 (1), 946 (1), 830(1), 763 (1), 730 (2), 706 (2), 673 (4), 576 (3), 560 (2), 523 (1), 433 (1), 402 (1), 361 (3), 335 (1), 320 (1), 289 (1), 266 (1), 253 (1), 234 (1), 220 (2), 164 (2). IR (ATR, 25 °C, cm<sup>-1</sup>): 2969 (w), 2943 (w), 2915 (m), 2856 (w), 1610 (m), 1568 (w), 1573 (w), 1537 (w), 1436 (m), 1414 (s), 1378 (m), 1314 (m), 1262 (m), 1153 (m), 1035 (m), 1010 (m), 971 (m), 910 (w), 854 (s), 828 (m), 808 (m), 760 (s), 736 (s), 705 (m), 671 (w), 598 (w), 585 (w), 576 (w), 538 (w). MS (CI, m/z, >5 %.): 312(6), 328 (100) [TerNH]<sup>+</sup>, 370 (8) [TerN<sub>4</sub>P -N<sub>2</sub> - 2H]<sup>+</sup>, 384 (6) [TerN<sub>4</sub>P -Me -H]<sup>+</sup>.

### 3.2.11 Synthese von *N*-2,6-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)phenyl]amino-dichlorphosphan (14)

#### 1. Synthese

*Abbildung 19* vereinfachte Darstellung der Synthese.

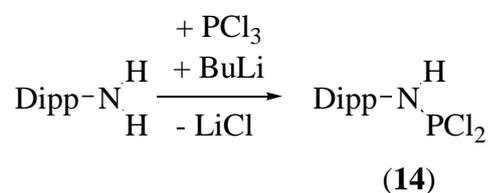


*N*-2,6-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)phenyl]anilin (2.06 g, 5.00 mmol) und Et<sub>3</sub>N (5.46 g, 54.00 mmol) werden in 50 ml *n*-Pentan gelöst und bei -196 °C eingefroren. PCl<sub>3</sub> (6.16 g, 45.00 mmol) wird dann auf die gefrorene Lösung kondensiert (liq. N<sub>2</sub>). Bis zur vollständigen Umsetzung rührt die Lösung 4 Tage bei RT und wird dann 6 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die Lösung filtriert (F4), das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der farblose Rückstand im HV getrocknet. Smp. 185 °C. Anal. ber. % (gefunden): C, 70.03 (69.37); H, 7.44 (7.63); N, 2.72 (2.52). <sup>1</sup>H-NMR (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz): δ = 1.08 (d, 12H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 6.85 Hz, CH<sub>3</sub> (*i*-Pr)), 1.21 (d, 12H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 6.85 Hz, CH<sub>3</sub> (*i*-Pr)), 2.61 (sept, 4H, CH(*i*-Pr)), 5.32 (s, 1H, NH), 7.17-7.2 (m, 3H, CH), 7.24-7.32 (m, 4H, CH), 7.40-7.48 (m, 2H, CH). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (25°C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300MHz): δ = 23.22 (s, CH<sub>3</sub> (*i*-Pr)), 25.55 (s, CH<sub>3</sub> (*i*-Pr)), 31.34 (s, CH (*i*-Pr)), 122.82 (s, CH), 124.31 (s, CH), 129.70 (d, J(<sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P) = 2.4 Hz), 130.72 (s, CH),

131.20 (s, CH), 135.62 (d,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4.2 \text{ Hz}$ ), 138.13 (d,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2.9\text{Hz}$ ), 148.38 (d,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4.2 \text{ Hz}$ ). IR (ATR): = 3269 (m), 3055 (w) 2962 (m), 2926 (w), 2866 (w), 1590 (vw), 1574 (w), 1470 (w), 1462 (w), 1456 (m), 1435 (w), 1419 (s), 1383 (m), 1362 (m), 1327 (w), 1284 (w), 1265 (m), 1259 (m), 1249 (m), 1230 (w), 1213 (m), 1178 (m), 1103 (vw), 1082 (w), 1072 (w), 1056 (m), 1007 (w), 970 (vw), 956 (vw), 926 (s), 836 (w), 818 (vw), 804 (m), 787 (m), 781 (m), 758 (s), 753 (s), 734 (m), 704 (w), 689 (w), 666 (vw), 643 (w), 618 (vw), 586 (s), 535 (m). Raman (75 mW, 25 °C, 3000 scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): = 3300 (1), 3060 (8), 2967 (9), 2932 (10), 2910 (9), 2868 (7), 2758 (2), 2714 (2), 1593 (4), 1447 (2), 1342 (2), 1284 (4), 1046 (2), 884 (1), 439 (2). MS (EI, m/z, >10 %): 41 (20), 45 (43), 57 (22)  $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$ , 69 (18), 84 (13), 97 (10), 244 (13), 286 (24), 312 (10), 328 (24), 354 (13)  $[\text{M} - \text{Dipp} (= \text{Ter} - i\text{-Pr})]^+$ , 370 (15)  $[\text{TerNH} - i\text{-Pr}]^+$ , 396 (15)  $[\text{Ter} - \text{H}]^+$ , 413 (100)  $[\text{TerNH}]^+$ , 470 (50)  $[\text{M} - i\text{-Pr}]^+$ , 513 (18)  $[\text{M}]^+$ .

## 2. Synthese

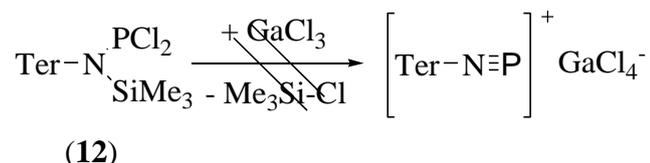
*Abbildung 20 vereinfachte Darstellung der Synthese.*



Zu einer Lösung aus *N*-2,6-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)phenyl]-anilin (4.13 g, 10 mmol) in 50 ml Et<sub>2</sub>O werden 6 ml *n*-BuLi (1.6 M) bei 0 °C in 10 min. zugetropft. Zu dieser Suspension wird eine Lösung aus PCl<sub>3</sub> (12.35g, 90.00 mmol) in 20 ml Et<sub>2</sub>O bei 0 °C über 15 min. zugegeben. Die orange Lösung rührt anschließend 12 h bei RT. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand getrocknet wurde, wird dieser anschließend in 40 ml *n*-Hexan aufgenommen und abfiltriert (F4). Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und **15** kann als farbloser Schaum erhalten werden (2.05g, 4.00 mmol, 40 %). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können aus einer gesättigten Lösung von **15** in Benzol bei RT erhalten werden.

### 3.2.12 Umsetzung von *N*-Trimethylsilyl-*N*-dichlorphosphanyl-2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)anilin (**12**) mit GaCl<sub>3</sub>

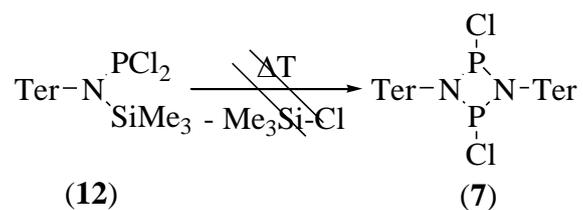
Abbildung 21 vereinfachte Darstellung der Synthese.



Zu einer Lösung von **12** (0.50 g, 1.00 mmol) in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei -70 °C über 5 min. eine Lösung von GaCl<sub>3</sub> (0.19 g, 1.10 mmol) in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugetropft. Die rote Lösung wird eingeeengt und bei -40 °C gelagert. Auf Grund der Signale im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum konnte nicht ausgeschlossen werden, dass eine Vielzahl an Produkten entstanden ist. Eine weitere Analyse der Produkte erfolgte nicht.

### 3.2.13 Thermolyse von *N*-Trimethylsilyl-*N*-dichlorphosphanyl-2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)anilin (**12**)

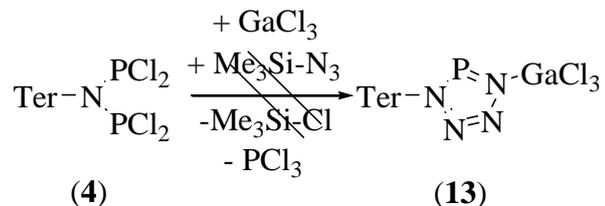
Abbildung 22 vereinfachte Darstellung der Synthese.



*N*-Trimethylsilyl-*N*-dichlorphosphanyl-2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)anilin (**12**) (0.25 g, 0.50 mmol) wird in einer Sublimationsapparatur über 24 h von 75 auf 100 °C erwärmt. Im NMR-Spektrum konnte nur das Edukt (**12**) beobachtet werden. Anal. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (25 °C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 250 MHz): δ = 168.2.

### 3.2.14 Synthese von 1-(2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl)tetrazaphosphol galliumtrichlorid addukt

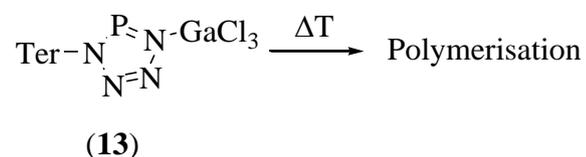
Abbildung 23 vereinfachte Darstellung der Synthese.



Zu einer Lösung von **4** (0.53 g, 1.00 mmol) in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird eine Lösung von Trimethylsilylazid (0.12 g, 1.10 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei -20 °C über 5 min. zugetropft. Nach 10 min. Rühren wird anschließend eine Lösung von GaCl<sub>3</sub> (0.19 g, 1.10 mmol) in 3 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei -20 °C über 5 min. zugegeben. Die tief rote Lösung rührt anschließend für 2 h bei RT. Auf Grund der Signale im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrums konnte nicht ausgeschlossen werden, dass Polymerisationsprodukte entstanden sind. Eine weitere Analyse der Produkte erfolgte nicht.

### 3.2.15 Thermolyse von 1-(2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl)-tetrazaphosphol galliumtrichlorid addukt (13) in THF

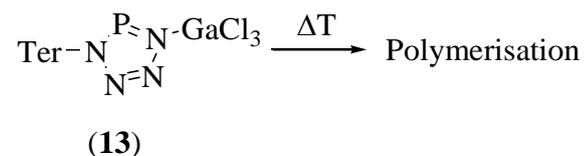
Abbildung 24 vereinfachte Darstellung der Synthese.



Eine Lösung von **13** (0.06 g, 0.10 mmol) in 10 ml THF wurde langsam auf RT erwärmt. Neben der N<sub>2</sub>-Entwicklung konnte eine Entfärbung der Lösung beobachtet werden. Im <sup>31</sup>P-NMR-Experiment konnten nur Polymerisationsprodukte detektiert werden.

### 3.2.16 Thermolyse von 1-(2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl)-tetrazaphosphol galliumtrichlorid addukt (**13**) in Benzol

*Abbildung 25 vereinfachte Darstellung der Synthese.*



Eine Lösung von **13** (0.06 g, 0.10 mmol) in 10 ml Benzol wurde langsam auf RT erwärmt. Neben der N<sub>2</sub>-Entwicklung konnte eine Entfärbung der Lösung beobachtet werden. Im <sup>31</sup>P-NMR-Experiment konnten nur Polymerisationsprodukte detektiert werden.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 *N,N*-Bis-dichlorphosphanyl-2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)anilin (4)

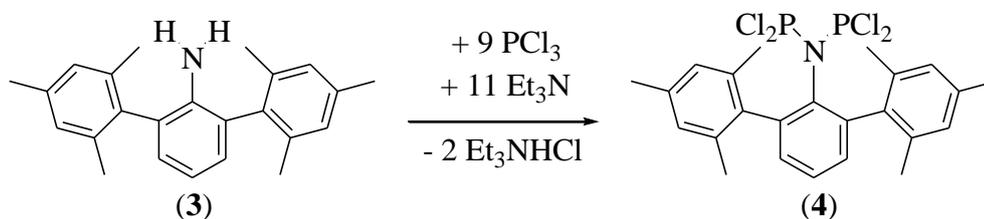
#### 4.1.1 Einführung

Phosphole<sup>[2,3,4]</sup> ( $R-P_xN_y$ ,  $x + y = 5$ ,  $R =$  organischer Rest) können durch Galliumtrichlorid assistierte formale  $[3 + 2]$  Cycloaddition ausgehend von einfachen Bausteinen wie z.B.  $R-N_2^+$ ,  $R-NP^+$ , mit  $N_3^-$  hergestellt werden. Dieses Syntheseprinzip konnte in der Vergangenheit nur mit dem Supermesitylrest umgesetzt werden und wurde im Rahmen der Diplomarbeit auf das sterisch anspruchsvolle Terphenylfragment übertragen.

Wie sich in früheren Untersuchungen zeigte, sind Iminophosphane geeignete Precursoren für die Dipolarophile ( $R-NP^+$ ) und deren Darstellungsstrategien wurden bereits von Niecke *et al.*<sup>[20]</sup> ausführlich beschrieben. In diesem Zusammenhang sollte zuerst die Reaktion von **3** mit einem Überschuss an Phosphortrichlorid und Triethylamin untersucht werden (siehe Abbildung 26).

#### 4.1.2 Darstellung und Charakterisierung von 4

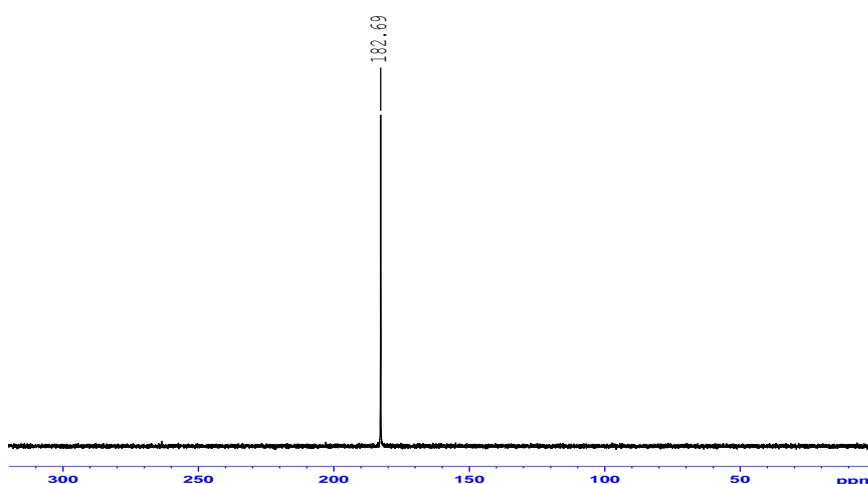
Abbildung 26 Synthese von 4.



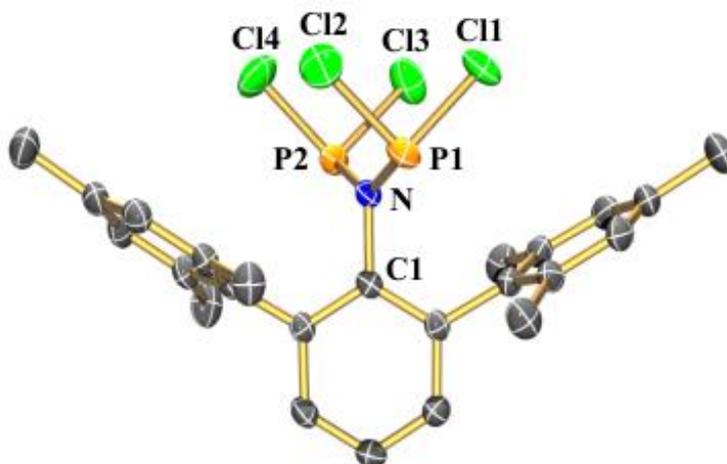
Die Zugabe von Phosphortrichlorid zur farblosen Lösung von **3** und Triethylamin in *n*-Pentan, färbt die Lösung gelb. Das <sup>31</sup>P-NMR-Experiment der Reaktionslösung deutete auf die Bildung einer neuen Phosphorspezies hin (Singulett bei  $\delta [^{31}\text{P}] = 182.6$  ppm, im vgl.  $\text{PCl}_3$  Singulett bei  $\delta [^{31}\text{P}] = 219.4$  ppm.). Das neue Phosphorsignal, welches

nicht in dem Bereich eines vergleichbaren Iminophosphans liegt (vgl. 4.4.6 Mes\*-N=P-Cl<sup>[21]</sup>, Singulett bei  $\delta$  [<sup>31</sup>P] = 130.4 ppm), konnte somit nicht dem erwarteten Produkt (Ter-N=P-Cl) zugeordnet werden. Neben der Röntgenkristallstrukturanalyse deutete auch die Elementaranalyse sehr präzise auf das Vorliegen vom *N,N*-Bis-dichlorophosphanyl-2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)anilin (**4**) hin. Aus einer gesättigten Lösung von **4** in Dichlormethan bei -5 °C konnten für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden.

**Abbildung 27** <sup>31</sup>P-NMR von **4**. Die Resonanz entspricht den zwei gleichwertigen Phosphoratomen im Molekül.



**Abbildung 28**. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **4** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet (bei 173 K), H-Atome sind nicht dargestellt.



Die farblosen Kristalle schmelzen bei 199 °C und werden durch Anwesenheit von Sauerstoff oder Feuchtigkeit schnell gelblich. **4** kann problemlos bei RT, aber unter Schutzgas-Atmosphäre als Feststoff gelagert werden. Obwohl mit der Darstellung von **4** nicht das erwartete Produkt erhalten wurde, sollte dennoch untersucht werden, inwieweit sich diese Spezies als Precursor für das Dipolarophil R-NP<sup>+</sup> und damit zur Phospholsynthese eignet. Dazu wurde eine Lösung von **4** mit einem Äquivalent Trimethylsilylazid und Galliumtrichlorid versetzt. Unter diesen Bedingungen kann eine [3 + 2] Cycloaddition zum Tetrazaphosphol unter Phosphortrichlorid- und Trimethylsilylchlorid-Eliminierung erwartet werden. Nach zwei Stunden Reaktionszeit konnte eine Vielzahl an Tieffeld verschobenen <sup>31</sup>P-NMR-Signalen beobachtet werden, sodass davon ausgegangen werden muss, dass höher koordinierte Phosphorspezies<sup>[22]</sup> entstanden sind. Die Phosphortrichlorid-Eliminierung führt unter gegebenen Bedingungen zu mehreren nicht trennbaren Produkten.

#### 4.1.3 Kristallstruktur von **4**

**4** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die beiden PCl<sub>2</sub>-Gruppen sind in allen Winkeln und Abständen identisch. Die N-P-Abstände ( $d(\text{P1-N}) = 1.71 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{P2-N}) = 1.70 \text{ \AA}$ ), sind marginal kleiner als die Summe der Kovalenzradien ( $d_{\text{kov}}(\text{N-P}) = 1.81 \text{ \AA}$ ) und entsprechen somit einer Einfachbindung. Die vier Chlor-Atome befinden sich in dem für eine PCl-Einfachbindung typischen Bereich von 2.04 Å bis 2.06 Å ( $d_{\text{kov}}(\text{P-Cl}) = 2.05 \text{ \AA}$ )<sup>[23,25]</sup>. Die Cl-P-Cl- und N-P-Cl-Winkel der beiden PCl<sub>2</sub>-Gruppen sind nahezu identisch ( $\angle \text{N-P1-Cl1}$  oder  $2 = 105^\circ$ ,  $\angle \text{Cl1-P1-Cl2} = 96.5^\circ$ ). Trotz der großen Abstoßungskräfte der Chloratome, nehmen die PCl<sub>2</sub>-Gruppen eine nahezu ekliptische Konformation ein ( $\angle \text{P2-N-C1-C2} = 65.3^\circ$ ,  $\angle \text{P1-N-C1-C6} = 66.1^\circ$  siehe Abbildung 28).

#### 4.1.4 Zusammenfassung

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der 2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenylrest nicht das gesuchte Iminophosphan (Ter-N=P-Cl) stabilisiert, sondern sich zu der Verbindung *N,N*-Bis-dichlorphosphanyl-2,6-bis-(2,4,6-

trimethylphenyl)- anilin (**4**) umsetzen lässt. Im Vergleich dazu reagiert das 2,4,6-Tertbutylphenyl-anilin unter gleichen Bedingungen zum *N*-(2,4,6-Tertbutylphenyl)iminochlorphosphan ( $\text{Mes}^*-\text{N}=\text{P}-\text{Cl}$  siehe dazu 4.4.7). Die sterische Abschirmung vom Terphenylrest (Tolman-Kegelwinkel =  $206^\circ$ ) ist geringer als die vom Supermesitylrest ( $228^\circ$ ) und ermöglicht somit die Zweifachsubstitution am Stickstoff. Zusätzlich gibt es keine Stabilisierung durch elektronenschiebende *para*-Substituenten. Die Möglichkeit, **4** als Precursor für das Dipolarophil  $\text{R}-\text{NP}^+$  zu nutzen, ist nicht gegeben.

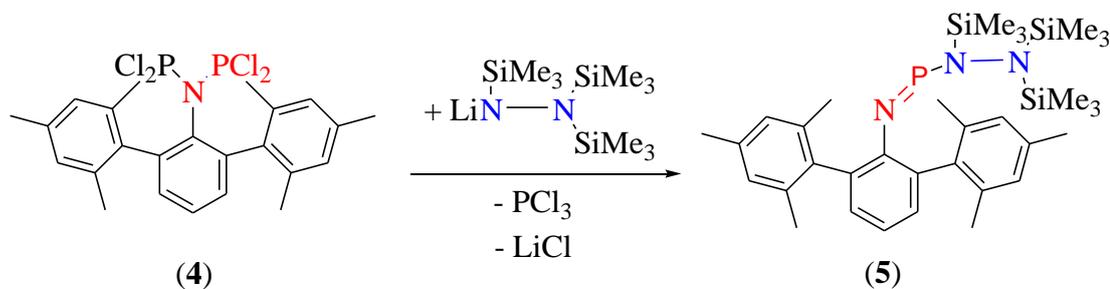
## 4.2 *N,N',N'*-[Tris-(trimethylsilyl)]hydrazin-*N''*-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]iminophosphan (**5**)

### 4.2.1 Einführung

Im Folgenden sollte untersucht werden, inwieweit sich das *N,N*-Bis-dichlorphosphanyl-2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)anilin (**4**) als 1,3 Dipol für die Cycloaddition zum Aufbau von Azaphospholen eignet. Dazu wurde **4** mit dem Dipolarophil *N*-Lithium- *N,N',N'*-[Tris-(trimethylsilyl)]hydrazid<sup>[14]</sup> umgesetzt.

### 4.2.2 Darstellung und Charakterisierung von **5**

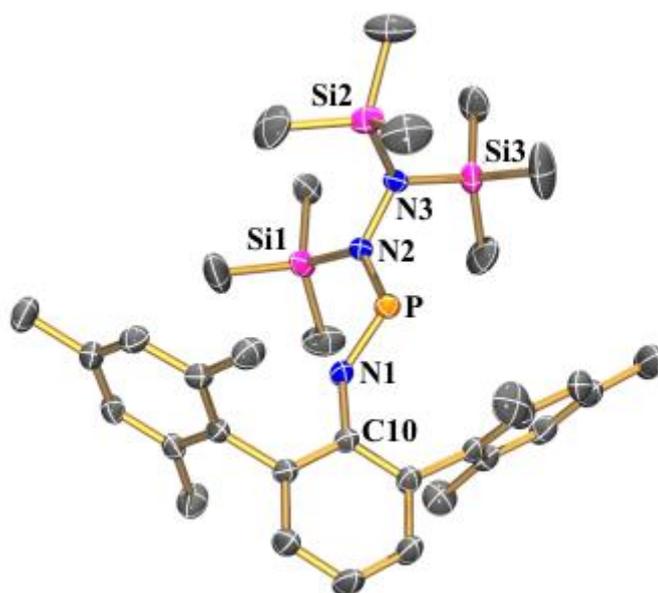
Abbildung 29 Synthese von **6**.



Nach Zugabe einer Lösung von *N*-Lithium- *N,N',N'*-[Tris-(trimethylsilyl)]hydrazid zu einer Lösung von **4** in Diethylether färbte sich die Lösung gelb, und im  $^{31}\text{P}$ -NMR-

Experiment waren nach zwei Stunden zwei neue Phosphorspezies zu erkennen (ein Singulett bei  $^{31}\text{P-NMR } \delta = 323 \text{ ppm}$ , im vgl. **4** Singulett bei  $\delta [^{31}\text{P}] = 183.3 \text{ ppm}$  sowie ein Singulett bei  $^{31}\text{P-NMR } \delta = 166 \text{ ppm}$ ). Das hochfeldverschobene  $^{31}\text{P-NMR}$ -Signal konnte dem zweifach koordinierten Phosphoratom in **5** zugeordnet werden. Die zweite Spezies (bei 166 ppm) die zu 50 % als Nebenprodukt entstanden ist, entspricht dem  $(\text{TMS})_2\text{N-N}(\text{TMS})\text{PCl}_2$ . Aus einer gesättigten Lösung von **5** in *n*-Hexan bei  $-5 \text{ }^\circ\text{C}$  konnten für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden.

*Abbildung 30. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 5 im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet (bei 173 K), H-Atome sind nicht dargestellt.*



Die Verbindung ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich, allerdings in einer Argon-Atmosphäre über einen längeren Zeitraum stabil. Die gelben Kristalle von **5** schmelzen bei einer Temperatur von  $155 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 4.2.3 Kristallstruktur von **5**

**5** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle. In dem Molekül lassen sich zwei Stickstoff-Phosphorabstände finden ( $d(\text{P-}$

$d(\text{N1}) = 1.56 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{P-N2}) = 1.66 \text{ \AA}$ ) die deutlich kürzer als die Summe der Kovalenzradien ( $d_{\text{kov}}(\text{N-P}) = 1.81 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{kov}}(\text{N=P}) = 1.60 \text{ \AA}$ )<sup>[24]</sup> sind und damit partiellen Doppelbindung entsprechen. Der Abstand zwischen den Stickstoffatomen im Hydrazinfragment liegt für eine Einfachbindung im typischen Bereich von  $1.47 \text{ \AA}$  ( $d_{\text{kov}}(\text{N-N}) = 1.5 \text{ \AA}$ ). Wie auch in der Abbildung 30 zu erkennen ist, nimmt die N-P-N-N-Einheit eine nahezu gestaffelte Konformation ein ( $\angle \text{C10-N1-P} = 125.7^\circ$ ,  $\angle \text{N1-P-N2} = 104.2^\circ$ ,  $\angle \text{N3-N2-P} = 112.4^\circ$ ,  $\angle \text{N2-P-N1-C10} = 177.1^\circ$  und  $\angle \text{N1-P-N2-N3} = 177.1^\circ$ ). Die Siliciumatome befinden sich, in einem für Silicium-Stickstoff-Einfachbindung zu erwartenden Bereich von  $1.74$  bis  $1.78 \text{ \AA}$  ( $d_{\text{kov}}(\text{Si-N}) = 1.86$ ).

#### 4.2.4 Zusammenfassung

Abschließend kann zusammengefasst werden, dass die intrinsische Eliminierung nicht zu den Triazadiphospholen führt, sondern zum Iminophosphan. Das Produkt konnte vollständig charakterisiert werden [Röntgenkristallstrukturanalyse, IR, Raman, Smp., MS, Elementaranalyse,  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ ] und stellt ein weiteres Beispiel zur Synthese von Iminophosphanen dar.

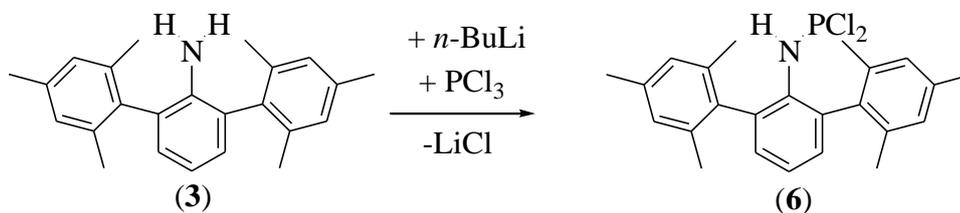
### 4.3 *N*-[2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]amino-dichlorphosphan (6)

#### 4.3.1 Einführung

Wie in 4.1 dargestellt, konnte aus dem Terphenylamin (**3**) mit einem Überschuss an Phosphortrichlorid und Triethylamin das *N,N*-Bis-dichlorphosphanyl-2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)anilin (**4**) hergestellt werden. Der Versuch diese Verbindung zur Phospholsynthese einzusetzen, führte nicht zu den fünfgliedrigen Heterocyclen. Eine weitere Möglichkeit das Iminophosphan (Ter-N=P-Cl) darzustellen ist die baseninduzierte und thermische HCl-Eliminierung<sup>[20]</sup> von *N*-[2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-phenyl]aminodichlorphosphan (**6**). Um eine mögliche Zweifachsubstitution zu unterbinden, wurde **6** sequentiell aufgebaut (siehe Abbildung 31).

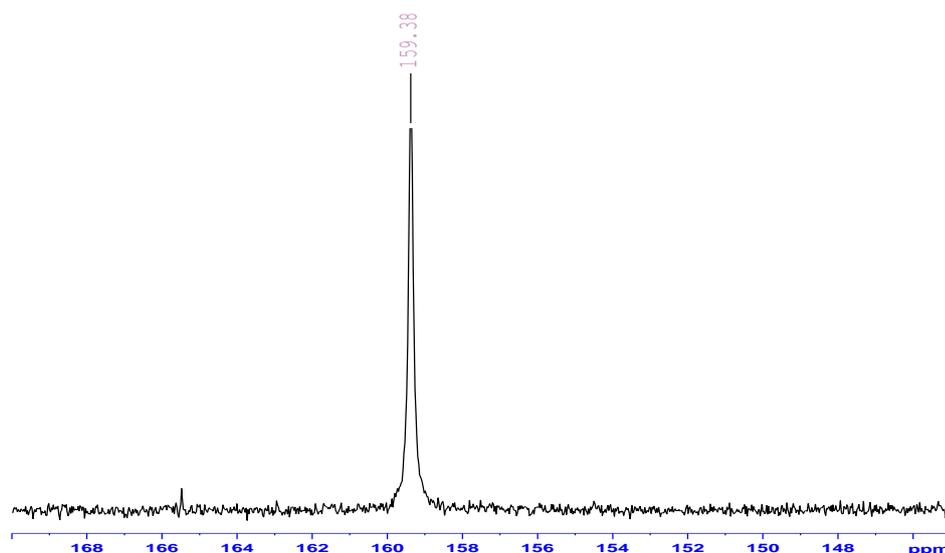
### 4.3.2 Darstellung und Charakterisierung von 6

Abbildung 31 Synthese von 6.

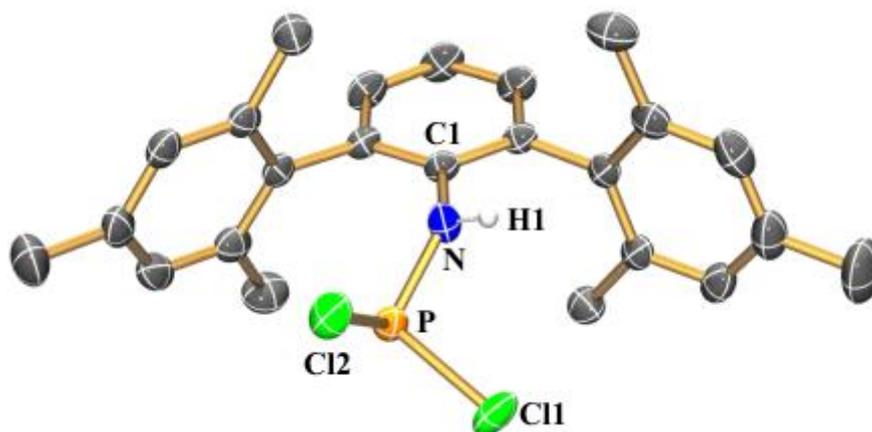


**6** entstand durch Zugabe von *n*-Butyllithium (2.5 M) zu einer Lösung von **3** in Diethylether und anschließender Zugabe von Phosphortrichlorid. Nach zwei Stunden Reaktionszeit konnte im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Experiment ein neues Signal (Singulett bei  $\delta [^{31}\text{P}] = 160.0$  ppm) beobachtet werden. Bei IR-Untersuchungen konnte die erwartete N-H - Streckschwingung bei  $3327\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels konnte **6** in Form eines farblosen Feststoffes erhalten werden. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung von **6** in Dichlormethan bei  $-4\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten werden.

Abbildung 32  $^{31}\text{P}$ -NMR von 6.



**Abbildung 33.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **6** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet (bei 173 K), H-Atome des Terphenylrestes sind nicht dargestellt.



Das Aminophosphan wurde durch Elementaranalyse, Einkristallröntgenstrukturanalyse, Schmelzpunktbestimmung, Infrarot-, Raman-, Kernresonanz- ( $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) und Massen-Spektroskopie, charakterisiert (siehe 4.4.2). **6** ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich allerdings in einer Argon-Atmosphäre über einen längeren Zeitraum stabil. Die farblosen Kristalle von **6** schmelzen bei einer Temperatur von 146 °C.

#### 4.3.3 Kristallstruktur von **6**

**6** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P 2_1/c$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die P-N-Bindungslänge ( $d(\text{P-N}) = 1.65 \text{ \AA}$ ) ist etwas kürzer als die Summe der Kovalenzradien ( $d_{\text{kov}}(\text{N-P}) = 1.81 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{kov}}(\text{N=P}) = 1.60 \text{ \AA}$ ) und entspricht damit einer partiellen Doppelbindung. Der Abstand zwischen dem Stickstoff- und Wasserstoffatom beträgt 0.79 Å. Die Chlor-Atome 1 und 2 sind, wie für eine Einfachbindung zu erwarten, 2.06 Å vom Phosphoratom entfernt ( $d_{\text{kov}}(\text{P-Cl}) = 2.05 \text{ \AA}$ ). Die N-P-Cl-Winkel sind im Vergleich zu denen in **4** etwas kleiner ( $\angle \text{N-P-Cl1} = 100.06^\circ$ ,  $\angle \text{N-P-Cl2} = 100.93^\circ$  in **6**,  $\angle \text{N-P-Cl1} = 105.77^\circ$ ,  $\angle \text{N-P-Cl2} = 104.91^\circ$  in **4**). Die  $\text{PCl}_2$ -Gruppe ist ein wenig abgewinkelt ( $\angle \text{Cl1-N-P} = 122.9^\circ$ ) und steht  $51.9^\circ$  unter der Cl1-C2-N-Ebene.

#### 4.3.4 Zusammenfassung

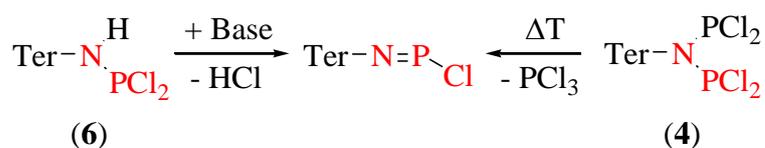
Abschließend kann festgestellt werden, dass mit **6** eine einfache Darstellungsmöglichkeit eines Aminophosphans gelungen ist und zudem in hohen Ausbeuten (96 %). Da **6** langzeitstabil ist, hat die Verbindung ein hohes Synthesepotential, z.B. als Ausgangsverbindung für die baseninduzierte- und thermische-Eliminierungen.

#### 4.4 1,3-Dichlor-2,4-di-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-cyclo-1,3-diphospha-2,4-diazan (**7**)

##### 4.4.1 Einführung

Dass Azaphosphole durch Reaktion von 1.3 Dipolen mit Dipolarophilen in einer Cycloaddition hergestellt werden können, ist in unserer Arbeitsgruppe bereits eingehend untersucht worden<sup>[2,3,4]</sup>. Die Vorstufen der Dipolarophile, die Iminophosphane, können wie von Niecke beschrieben durch baseninduzierte Eliminierung oder thermische Segregation von Abgangsgruppen generiert werden<sup>[20]</sup>. Im Folgenden sollte die Thermolyse von *N,N*-Bis-dichlorphosphanyl-2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)anilin (**4**) und die basische HCl-Eliminierung von *N*-[2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]amino-dichlorphosphan (**6**) untersucht werden (siehe Abbildung 34). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Basen Triethylamin und Diaza(1,3)bicyclo[5.4.0]undecan (DBU) verwendet.

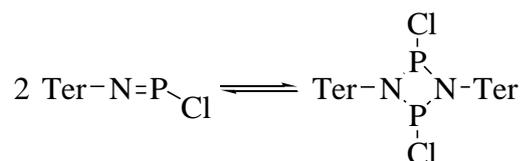
*Abbildung 34* versuchte Darstellungen des Iminophosphans.



Wie von Burford<sup>[26]</sup> beschrieben, unterliegen solche Systeme einem Monomer- Dimer Gleichgewicht (Abbildung 35), welches durch die Eigenschaften der Reste und der

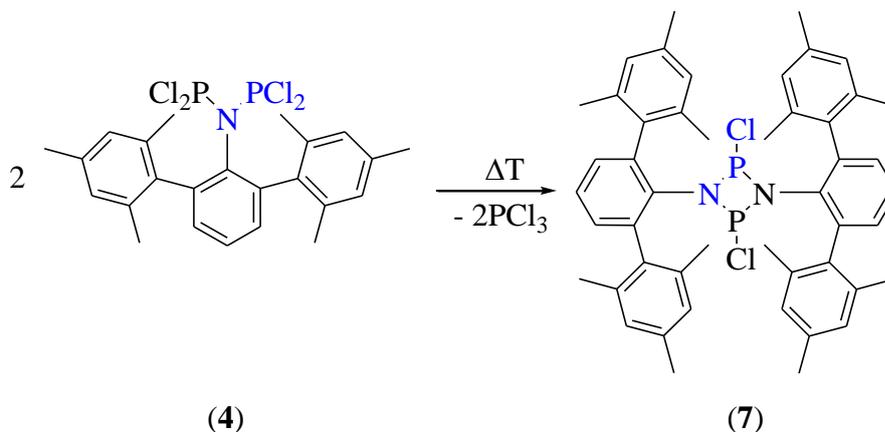
Substituenten beeinflusst wird. In diesen Untersuchungen konnte spektroskopisch und kristallographisch nachgewiesen werden, dass sowohl in Lösung als auch im Festkörper das Monomer und Dimer von  $(\text{Mes}^*\text{-N}=\text{P}(\text{OTf})_x)_x$   $x = 1$  oder  $2$  nebeneinander existiert. Abbildung 35 zeigt ein mögliches Gleichgewicht zwischen dem Iminophosphan und Diphosphadiazan.

Abbildung 35 Darstellung eines Monomer- Dimer Gleichgewichtes.



#### 4.4.2 Darstellung und Charakterisierung von 7

Abbildung 36 Darstellung von 7.



Synthese 1: Thermolyse von *N,N*-Bis-dichlorophosphanyl-2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)anilin (**4**).

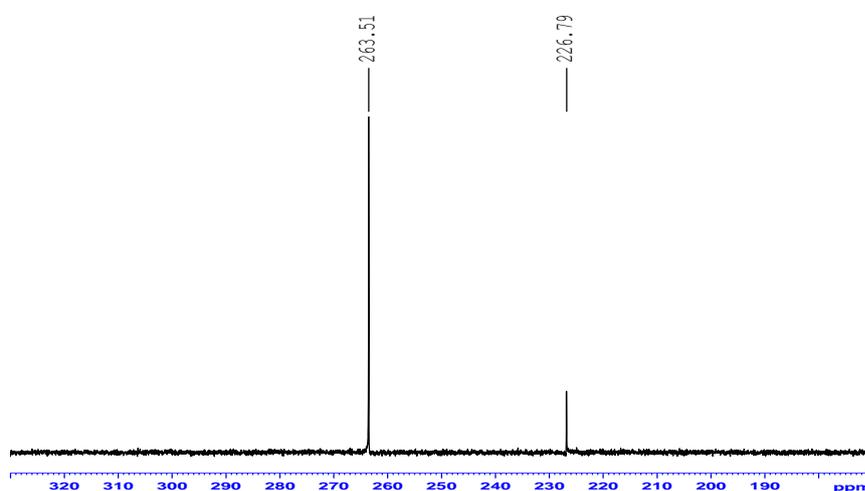
Das *N,N*-Bis-dichlorophosphanyl-2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)anilin (**4**) wurde in einer Sublimationsapparatur von 80 auf 180 °C erwärmt. Daraufhin konnten nach wenigen Stunden im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Experiment zwei neue Phosphorspezies beobachtet werden (Singulett bei  $\delta [^{31}\text{P}] = 264.5$  ppm (trans) und ein Singulett bei  $\delta [^{31}\text{P}] = 227.4$  ppm (*cis*-Isomer) vgl. Edukt Singulett bei  $\delta [^{31}\text{P}] = 183.3$  ppm). Durch eine  $^{31}\text{P}$ -NMR-Studie konnte gezeigt werden, dass **7** in Dichlormethan über einen Zeitraum von meh-

renen Tagen stabil ist und als Dimer vorliegt. Die Bildung des *trans*-Produktes ist bei der Thermolyse zu 60 % bevorzugt.

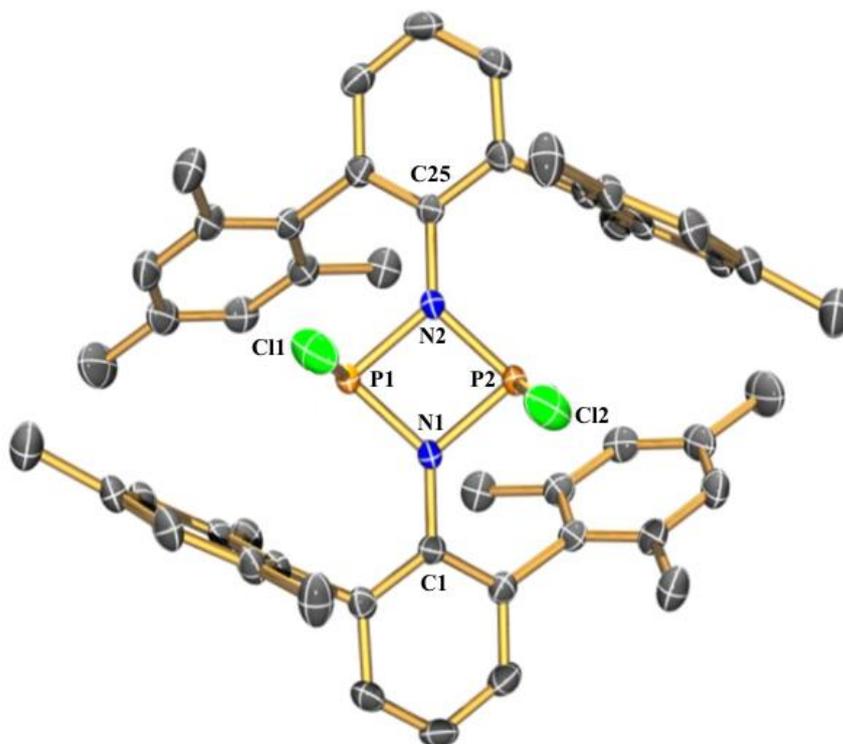
Synthese 2: Umsetzung von *N*-[2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]amino-dichlorphosphan (**6**) mit DBU

Nachdem zur farblosen Lösung von *N*-[2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]amino-dichlorphosphan (**6**) in Tetrahydrofuran Diaza(1,3)bicyclo[5.4.0]undecan (DBU) zugegeben wurde, konnten die gleichen Phosphorsignale wie bei der Thermolyse beobachtet werden (Singulett bei  $\delta [^{31}\text{P}] = 264.5$  ppm und ein Singulett bei  $\delta [^{31}\text{P}] = 227.4$  ppm) lediglich die Signalintensitätsverhältnisse unterschieden sich zwischen den Reaktionsstrategien (80 % des *trans*-Produktes siehe Abbildung 37).

**Abbildung 37**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **7** aus der Umsetzung von **6** mit DBU. Die Hauptresonanz resultiert aus den zwei gleichwertigen Phosphoratomen der *trans*-Verbindung, die zweite Resonanz aus den zwei Phosphoratomen der *cis*-Verbindung.



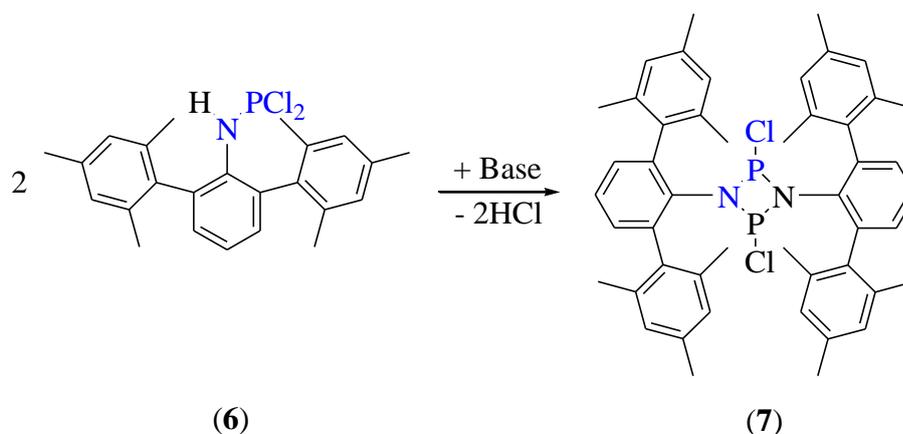
**Abbildung 38.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **7** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet (bei 173 K), H-Atome sind nicht dargestellt.



Synthese 3: Umsetzung von *N*-[2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]amino-dichlorphosphan (**6**) mit Triethylamin

Nach Zugabe von Triethylamin zu einer Lösung von **6** in Diethylether färbte sich die Lösung gelb und im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Experiment konnten die erwarteten Hauptprodukte bestätigt werden (Singulett bei  $\delta [^{31}\text{P}] = 264.5$  ppm und ein Singulett bei  $\delta [^{31}\text{P}] = 227.4$  ppm). Jedoch entstand das *trans*-Isomer nur zu 50 %. Aus Dichlormethan konnten für die Röntgenkristallstrukturaufklärung geeignete Einkristalle erhalten werden. Da sowohl mit Triethylamin als auch mit DBU die Darstellung von **7** gelungen ist, lässt sich folgende allgemeine Reaktionsgleichung formulieren (Abbildung 39).

Abbildung 39 allgemeine Darstellung von 7.



7 schmilzt bei 285 °C und ist unter Argon-Atmosphäre stabil. Das 1,3-Dichlor-2,4-di-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazan (7) wurde durch Elementaranalyse, Einkristallröntgenstrukturanalyse, Schmelzpunktbestimmung, Infrarot-, Raman-, Kernresonanz- ( $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) und Massenspektrometrie beschrieben (siehe 4.4.3).

#### 4.4.3 Kristallstruktur von 7

7 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Phosphoratome sind mit den Stickstoffatomen nahezu planar verknüpft ( $\angle \text{N1-P1-N2-P2} = 5.35^\circ$ ). In dem viergliedrigen Ring lassen sich zwei kurze und zwei längere Phosphor-Stickstoffabstände finden ( $d(\text{P1-N1}) = 1.70 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{P-N2}) = 1.73 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{P2-N2}) = 1.71 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{P1-N1}) = 1.73 \text{ \AA}$ ). Diese P-N-Abstände sind kürzer als die Summe der Kovalenzradien und deuten auf einen partiellen Doppelbindungscharakter aller P-N-Bindungen hin ( $d_{\text{kov}}(\text{N-P}) = 1.81 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{kov}}(\text{N=P}) = 1.60 \text{ \AA}$ ). Die zwei unterschiedlichen Bindungslängen im Heterocyclenring haben zur Folge, dass der viergliedrige Ring um  $10^\circ$  verzerrt ist ( $\angle \text{N1-P1-N2} = 80.9^\circ$ ,  $\angle \text{P1-N1-P2} = 98.8^\circ$ ). Die Phosphor-Chlor-Abstände sind mit  $2.12 \text{ \AA}$  etwas länger als die Summe der Kovalenzradien ( $d_{\text{kov}}(\text{P-Cl}) = 2.05 \text{ \AA}$ ) und entsprechen einer Einfachbindung. Zwischen den beiden Terphenylresten befindet sich der viergliedrige Ring in einem Winkel von  $24.5^\circ$  in Bezug zur C1-C2-C6-Ebene.

#### 4.4.4 Zusammenfassung

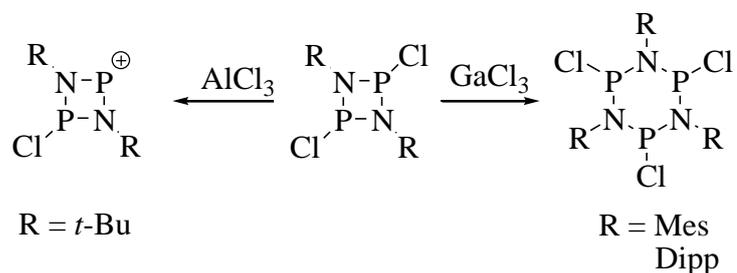
Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass 1,3-Dichlor-2,4-di-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazan (**7**) sowohl durch Thermolyse, wie auch durch baseninduzierten Eliminierung hergestellt werden konnte. Die intrinsischen Eliminierungen führen, zu *cis*-, *trans*-Gemischen. Lediglich die Signalintensitätsverhältnisse variieren zwischen den verschiedenen Reaktionsstrategien. Mit der Umsetzung von *N*-[2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]amino-dichlorphosphan (**6**) mit DBU konnte eine maximale Umsetzung zum *trans*-Produkt (80 %) beobachtet werden. Die Base Triethylamin eignete sich am wenigsten zur Darstellung von **7**, neben dem *cyclo*-Diphosphadiazan entstanden mehreren Nebenprodukte, die durch fraktionierte Kristallisation teilweise identifiziert werden konnten: Ter-N(H)-P(Cl)-N(H)-Ter (Singulett bei  $\delta$  [ $^{31}\text{P}$ ] = 130.5 ppm) und Ter-N=P-N(H)-Ter (Singulett bei  $\delta$  [ $^{31}\text{P}$ ] = 276.3 ppm). Die Basen Triethylamin und DBU konnten verwendet werden, da sie neutral, sterisch anspruchsvoll, und damit nicht stark nukleophil sind. Entgegen den in der Literatur<sup>[16]</sup> beschriebenen Monomer-Dimer-Gleichgewichten sind ausschließlich die Dimere entstanden. Wie unter 4.4.1 beschrieben besteht ein Zusammenhang zwischen den Substituenten am Phosphor, der sterische Abschirmung des organischen Restes und damit der Lage des Gleichgewichtes. Im Folgenden sollte untersucht werden: ob sich ein solches Gleichgewicht einstellen kann, wenn die Chloridionen durch größere Substituenten ersetzt werden. Dazu wurde **7** mit einem Äquivalent Silbertriflat ( $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$ ) umgesetzt. Selbst nach mehreren Tagen Reaktionszeit konnte keine Substitution von Chlorid- und Triflation beobachtet werden.

## 4.5 1-Chlor-2,4-di-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-cyclo-1,3-diphospha-2,4-diazanium tetrachlorogallat (8)

### 4.5.1 Einführung

Über das Reaktionsverhalten zyklischer Diphosphadiazane ist wenig bekannt. Neben Substitutionen am Ringsystem sind die Lewis-Säure-Base-Reaktionen mit großem Interesse untersucht worden. In diesem Zusammenhang konnte die Bildung von Trimeren und *cyclo*-Diphosphadiazaniumkationen nachgewiesen werden. Die erste Beobachtung eines Monochlordiphosphadiazaniumkations ( $R_2N_2P_2Cl^+$ ,  $R = t\text{-Bu}$ ) in einer  $^{31}\text{P}$ -NMR-Studie gelang Cowley *et al.* in der Reaktionen des entsprechenden *cyclo*-Diphosphadiazans mit Aluminiumtrichlorid unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie<sup>[27]</sup> (siehe Abbildung 40 linke Seite). Ein wenig später berichteten Burford *et al.* über die Bildung von 1-Halo-2,4-di(aryl)-*cyclo*-1,3-dipnicta-2,4-diazaniumkationen als Intermediate in der Reaktion von  $[RNPX]_2$  ( $R = 2,6$ -Dimethylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl;  $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) mit  $\text{GaX}_3$ , die in einer  $\text{GaX}_3$ -induzierten Ringerweiterung zur Bildung von Trimeren  $[RNPX]_3$  führten<sup>[28]</sup> (siehe Abbildung 40 rechte Seite).

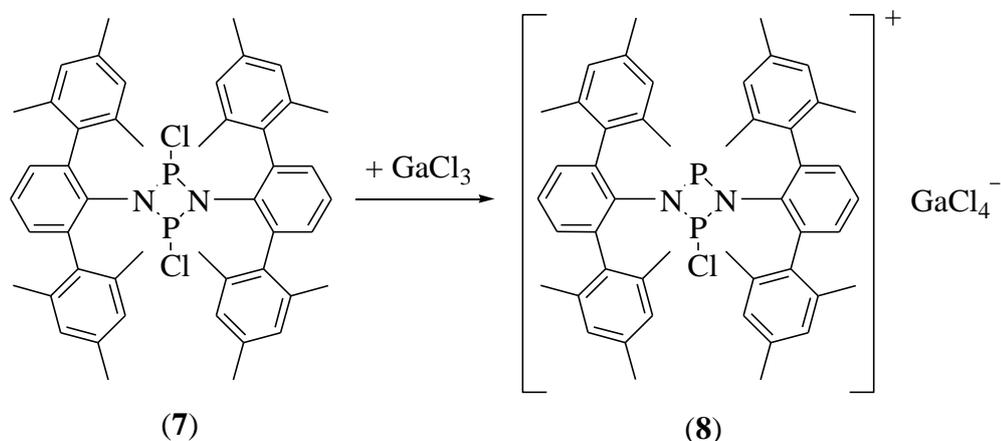
*Abbildung 40* allgemeine Darstellung der Reaktionsmöglichkeiten.



Im Folgenden sollte untersucht werden, wie das 1,3-Dichlor-2,4-di-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazan (**7**) mit der Lewis-Säure Galliumtrichlorid reagiert.

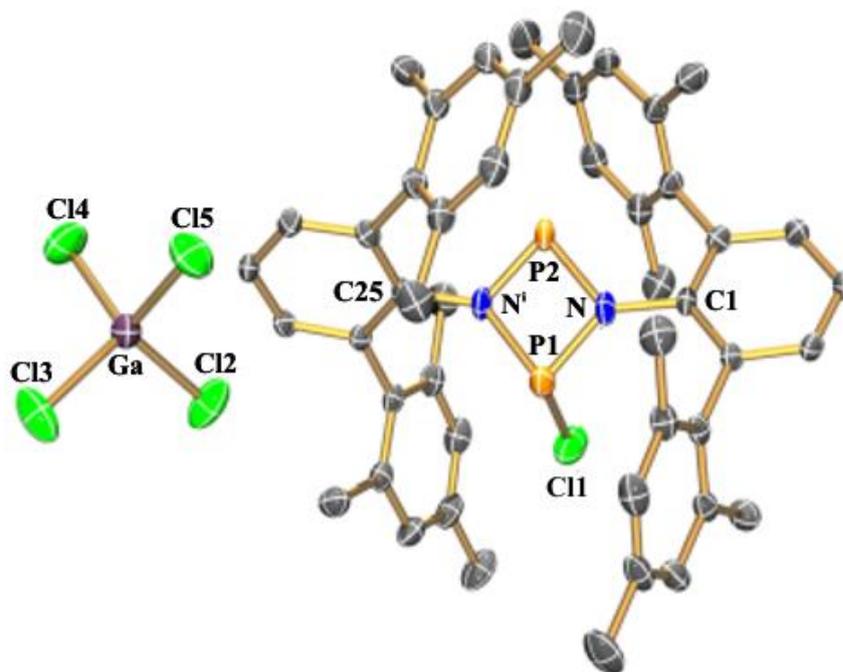
## 4.5.2 Darstellung und Charakterisierung von **8**

Abbildung 41 Synthese von **8**.



Die Zugabe einer Lösung von Galliumtrichlorid in Dichlormethan zu einer farblosen Lösung von **7** in Dichlormethan führte innerhalb von zehn Minuten quantitativ zu einer neuen Spezies. Die zwei neuen Phosphoresonanzen (Dublett bei  $\delta [^{31}\text{P}] = 360.6$  ppm und ein Dublett bei  $\delta [^{31}\text{P}] = 203.6$  ppm) die nur einer Verbindung zugeordnet werden konnten, liegen im typischen Bereich von drei bzw. zweifach koordinierten P(III)-Atomen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels konnte **8** in Form eines roten Schaums erhalten werden. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle bildeten sich aus einer gesättigten Lösung von **7** in Dichlormethan bei -5 °C.

**Abbildung 42** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **8** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet (bei 173 K), H-Atome sind nicht dargestellt.



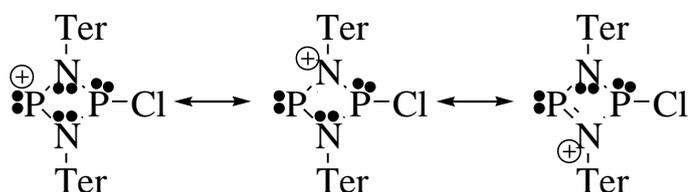
Die Galliumtrichlorid induzierte Chlorid-Eliminierung stellt eine schnelle und saubere Reaktion zur Darstellung von *cyclo*-Diphosphadiazoniumionen dar. **8** ist in Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit instabil und wird deshalb unter Argon-Atmosphäre aufbewahrt. Der Zersetzungspunkt liegt bei 215 °C.

#### 4.5.3 Kristallstruktur von **8**

Die roten Plättchen von **8** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit vier unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle. Der nahezu planare Vierring ( $\angle N^i-P1-N-P2 = 2.29^\circ$ ) ist durch die zwei längeren P-N-Bindungen ( $d(P1-N^i) = 1.81 \text{ \AA}$  und  $d(P2-N) = 1.73 \text{ \AA}$ ); und zwei signifikant kürzeren ( $d(P1-N) = 1.66 \text{ \AA}$  und  $d(P2-N^i) = 1.61 \text{ \AA}$ ) P-N-Bindungen, leicht verzerrt ( $\angle P1-N-P2 = 97.43^\circ$ ,  $\angle N-P1-N^i = 81.21^\circ$ ,  $\angle N^i-P2-N = 85.02^\circ$ ). Die Bindungslängen von 1.66 und 1.61  $\text{\AA}$  sind deutlich kürzer als die Summe der Kovalenzradien ( $d_{kov}(P-N) = 1.81 \text{ \AA}$ ,  $d_{kov} P=N = 1.60 \text{ \AA}$ ) und ent-

sprechen damit partiellen Doppelbindungen. Die P-N-Abstände zwischen dem N-P2 ( $d(\text{N-P2}) = 1.73 \text{ \AA}$ ) und N<sup>i</sup>-P1 ( $d(\text{N}^i\text{-P1}) = 1.81 \text{ \AA}$ ) liegen nahe einer P-N-Einfachbindung (im vgl. die Summe der Kovalenzradien  $d_{\text{kov}}(\text{P-N}) = 1.81 \text{ \AA}$ ). Die Bindungssituation kann am besten mit einer 4-Elektronen-3-Zentren-p $\pi$ -Bindung beschrieben werden (siehe Abbildung 43). Das viergliedrige Ringsystem ist von den Terphenylresten umschlossen und steht 29.9 ° zur C6-C1-C2- Ebene. Das Chlor-Atom ist 1.98 Å ( $d_{\text{kov}}(\text{P-Cl}) = 2.05 \text{ \AA}$ ) vom P1-Atom entfernt und befindet sich aus sterischen Gründen nicht senkrecht zur Ringebene ( $\angle \text{Cl1-P1-P2} = 110.48^\circ$ ).

Abbildung 43 Bindungssituation in **8**.



#### 4.5.4 Zusammenfassung

Mit der Darstellung von **8** konnte, ein neues binäres, viergliedriges, heterocyclisches P(III) / N-Kation vorgestellt werden, das sowohl zwei- als auch dreifachkoordinierte P-Atome besitzt und über eine entlang der NP<sup>(+)</sup>N-Einheit delokalisierte  $\pi$ -Bindung verfügt. Das *cyclo*-Diphosphadiazaniumion konnte erstmalig vollständig charakterisiert werden (Elementaranalyse, Einkristallröntgenstrukturanalyse, Schmelzpunktbestimmung Infrarot-, Raman-, Kernresonanz- (<sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P) und Massenspektrometrie siehe dazu 4.4.5) und besitzt ein Diphosphadiazaniumkation, welches nicht durch eine Lewis-Base stabilisiert ist<sup>[29,30]</sup>. Die Reaktivität der *cyclo*-Diphosphadiazane sollte erwartungsgemäß entsprechend der Bindungspolarität sein, umso erstaunlicher ist es, dass dem elektrophilen Phosphoratom ein Chloridion abstrahiert wird. **8** ist thermisch stabil und kann unbegrenzt unter Argon-Atmosphäre als Feststoff gelagert werden. Damit könnte die Verbindung ein hohes Synthesepotential haben.

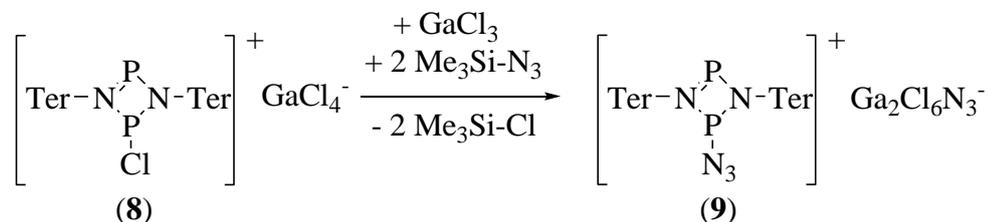
## 4.6 1-Azido-2,4-di-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-cyclo-1,3-diphospha-2,4-diazanium $\mu$ -azido-hexachloridogallat (**9**)

### 4.6.1 Einführung

Wie unter 4.5 gezeigt wurde, entsteht das 1-Chlor-2,4-di-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-cyclo-1,3-diphospha-2,4-diazanium tetrachlorogallat (**8**) bei der Umsetzung von **7** mit Galliumtrichlorid. Nun sollte untersucht werden, ob sich **8** als Precursor für die Darstellung eines Tetrazaphosphols eignet. Dazu wurde eine Lösung von **8** mit Trimethylsilylazid und Galliumtrichlorid versetzt.

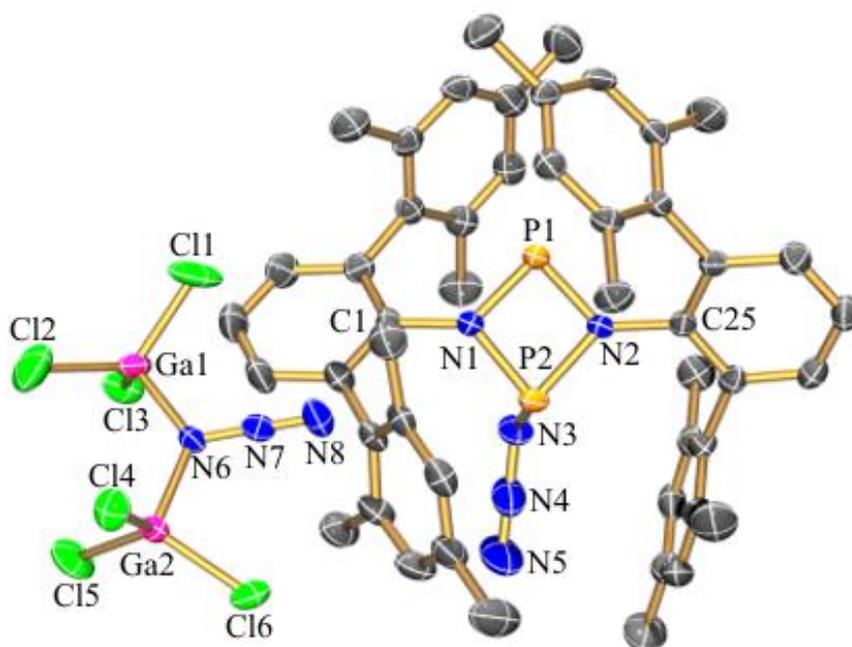
### 4.6.2 Darstellung und Charakterisierung von **9**

Abbildung 44 Synthese von **9**.



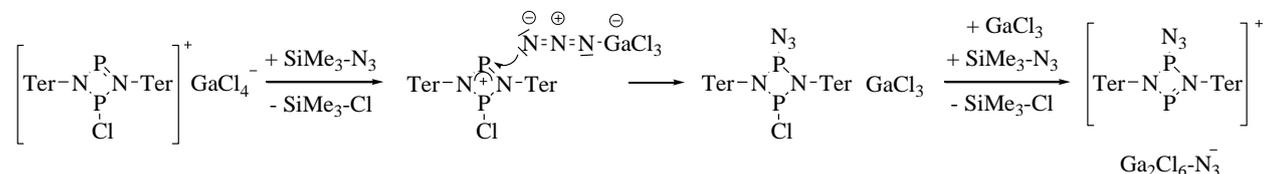
Die Zugabe einer Lösung von Galliumtrichlorid zu **8** und Trimethylsilylazid in Dichlormethan führte innerhalb von zehn Minuten quantitativ zu einer neuen Spezies. Die zwei neuen Phosphoresonanzen konnten nur einer Verbindung zugeordnet werden (Dublett bei  $\delta [^{31}\text{P}] = 349.3$  ppm, Dublett bei  $\delta [^{31}\text{P}] = 197.0$  ppm). Die beiden Azidgruppen zeigten im IR-Spektrum intensive Banden bei  $2155$  und  $2142$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}} \text{N}_3$ ). Die asymmetrischen Azid-Streckschwingungen im Raman-Spektrum bei  $2157$  und  $2143$   $\text{cm}^{-1}$  wiesen nur eine geringe Intensität auf. Nach dem Entfernen des Dichlormethans konnte **9** in Form eines roten Schaums erhalten werden. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung von **9** in Dichlormethan bei  $-5$  °C erhalten werden.

**Abbildung 45** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **9** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet (bei 173 K), H-Atome sind nicht dargestellt.



Die Einkristallröntgenstrukturanalyse identifizierte **9** als 1-Azido-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazonium- $\mu$ -azido-hexachlorido-digallat ein Salz mit dem ersten vollständig charakterisierten zyklischen Phosphor(III)-Azid-Kation<sup>[31]</sup> und einem ebenfalls bis dato unbekanntem  $\mu$ -Azido-hexachloridodigallat-Anion. Entgegen der erwarteten Reaktion zum Tetrazaphosphol fand ein formaler Halogen-Pseudohalogen-Austausch statt. Der vermutete Reaktionsmechanismus ist in der Abbildung 46 dargestellt. Wie zu erkennen ist, wird im ersten Schritt das Azid an den viergliedrigen Ring addiert und im zweiten das Chloridion durch die Lewis-Säure abstrahiert. **9** ist bei RT (Zersetzungspunkt bei 140 °C) und unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit längere Zeit stabil. Wenn aber Unterdruck oder höhere Temperaturen vorliegen, zerfällt das Produkt langsam unter Freisetzung von molekularem Stickstoff.

Abbildung 46 vermuteter Reaktionsmechanismus.



### 4.6.3 Kristallstruktur von 9

**9** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Durch den formalen Halogen-Pseudohalogen-Austausch wird das PN-Vierring-Skelett um  $3^\circ$  abgewinkelt ( $\angle \text{N2-P1-N1-P2} = 5.54^\circ$  im vgl. **8** mit  $2.29^\circ$ ). Die N-P-N-P-Einheit befindet sich in einem Winkel von  $18.3^\circ$  zwischen den Terphenylresten (im Bezug zur  $\langle \text{C25-C26-C27}$ -Ebene, im vgl. **8** mit  $29.9^\circ$ ). Die Abflachung des Winkels kann aus dem sterischen Zwang der umschließenden Terphenylreste aber auch durch eine partielle Hyperkonjugation in ein  $\sigma^*$ -Orbital des Stickstoffs ermöglicht werden. Die Bindungslängen zwischen N1-P1 ( $d(\text{N1-P2}) = 1.66 \text{ \AA}$ ) und N2-P1 ( $d(\text{N2-P1}) = 1.68 \text{ \AA}$ ) deuten auf einen starken Doppelbindungscharakter der P-N-Bindungen hin (im vgl. die Summe der Kovalenzradien  $d_{\text{kov}}(\text{P=N}) = 1.60 \text{ \AA}$ ), während die P-N-Abstände zwischen dem N1-P2 ( $d(\text{N1-P2}) = 1.77 \text{ \AA}$ ) und N2-P2 ( $d(\text{N2-P2}) = 1.78 \text{ \AA}$ ) nahe einer Einfachbindung liegen (im vgl. die Summe der Kovalenzradien  $d_{\text{kov}}(\text{P-N}) = 1.81 \text{ \AA}$ ). Die Winkel zwischen den Stickstoff- und Phosphoratomen ( $\angle \text{N1-P1-N2} = 84.64^\circ$ ,  $\angle \text{N1-P2-N2} = 78.56^\circ$ ,  $\angle \text{P1-N1-P2} = 98.70^\circ$ ,  $\angle \text{P1-N2-P2} = 97.60^\circ$ ) weichen deutlich von  $90^\circ$  ab, was durch die Anwesenheit von zweifach- und dreifach koordinierten Phosphoratomen in einer Spezies, erklärt werden kann. Die Bindungssituation im Ringsystem ist mit der von **8** vergleichbar (siehe Abbildung 42). Das kovalent gebundene Azid (N3-N4-N5) steht in einem Winkel von  $105.02^\circ$  zur Ringebene und ist  $1.70 \text{ \AA}$  vom Phosphoratom P2 entfernt und liegt damit im typischen Bereich<sup>[32,33]</sup> einer Einfachbindung ( $d_{\text{kov}}(\text{N-P}) = 1.81 \text{ \AA}$ ). Es lassen sich eine lange ( $d(\text{N3-N4}) = 1.26 \text{ \AA}$ ) und ein sehr kurze ( $d(\text{N4-N5}) = 1.14 \text{ \AA}$ ) Bindungslänge zwischen den Stickstoffatomen des nahezu linearen Azides ( $\angle \text{N5-N4-N3} = 174.0^\circ$ ) finden. Der Abstand von  $1.26 \text{ \AA}$  entspricht einer partiellen Doppelbindung ( $d_{\text{kov}}(\text{N=N}) = 1.20 \text{ \AA}$ ) und der von  $1.14 \text{ \AA}$  einer partiellen Dreifachbindung ( $d_{\text{kov}}(\text{N}\equiv\text{N}) = 1.12 \text{ \AA}$ ),

dadurch ist die Abgabe von molekularem Stickstoff bereits vorgeformt. Eine ähnliche Bindungssituation wird für das komplex gebundene, lineare Azid (N6-N7-N8) gefunden, mit Bindungslängen von  $d(\text{N6-N7}) = 1.25 \text{ \AA}$  und  $d(\text{N7-N8}) = 1.12 \text{ \AA}$ . Die Gallium-Stickstoff Bindungslänge liegt mit  $d(\text{Ga1-N6}) = 1.98 \text{ \AA}$  und  $d(\text{Ga2-N6}) = 1.97 \text{ \AA}$  im typischen Bereich von kovalenten Ga-N-Einfachbindungen. Durch die Terphenylreste wird das reaktive Zentrum stark abgeschirmt, was zu einer erstaunlichen Stabilität von **9** führt.

#### 4.6.4 Zusammenfassung

Wie schon unter 4.4.4 beschrieben, sind die Phosphoratome elektrophil, um so bemerkenswerter ist, dass nicht wie erwartet das Tetrazaphosphol oder das 1,3-Di-azido-2,4-di-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazan gebildet wird, sondern ein formaler Chlor-, Azid-Austausch an einem elektrophilen Zentrum zu beobachten ist. Die Verbindung **9** stellt ein Salz dar, das sowohl im Kation als auch im Anion eine Azidgruppe enthält. Das komplexe Azido-hexachloridodigallat-Anion ist das erste Beispiel eines  $\mu^2$ -verbrückenden Azids.

### 4.7 *N*-Trimethylsilyl-2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)anilin (**11**) und *N*-Trimethylsilyl-*N*-dichlorphosphanil-2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)anilin (**12**)

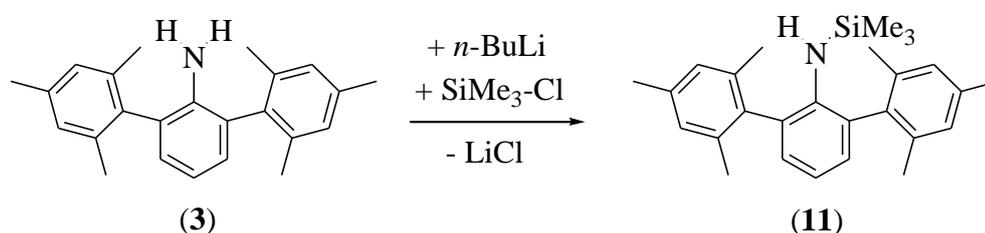
#### 4.7.1 Einführung

Wie in 4.6 dargestellt führen die zyklischen Diphosphadiazane (**7**) in der Umsetzung mit einer Lewis-Säure und einem 1,3-Dipol nicht zum Tetrazaphosphol, sondern zu einem viergliedrigen, heterocyclischen P(III) / N-Kation. Obwohl auf diesem Syntheseweg Verbindungen mit bemerkenswerten Strukturmerkmalen erzeugt wurden, eignet sich **7** nicht als „verstecktes“ Dipolarophil zur Phospholsynthese. Ein möglicher linearer Precursor wurde in 4.1 vorgestellt. Die Umsetzung von *N,N*-Bis-dichlorphosphanil-2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-anilin (Ter-N-(PCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub> **4**) mit Trimethylsilylazid und Galliumtrichlorid führte zu einer Vielzahl an Produkten. Basierend auf diesen Ergeb-

nissen sollte untersucht werden, ob durch Austauschen einer  $\text{PCl}_2$ -Gruppe durch eine Trimethylsilylgruppe das gewünschte Ergebnis ermöglicht wird. Um diese Verbindung aufzubauen, wurde zuerst das 2,6-Bis-(2,4,6 trimethylphenyl)-anilin (**3**) silyliert und anschließend phosphoryliert.

#### 4.7.2.1 Darstellung und Charakterisierung von **11**

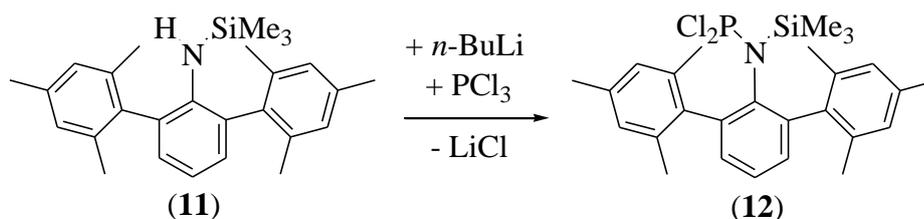
Abbildung 47 Synthese von **11**.



Zur Darstellung von **11** wurde 2,6-Bis-(2,4,6 trimethylphenyl)-anilin (**3**) mit *n*-Butyllithium und anschließend mit Trimethylsilylchlorid versetzt. Nach wenigen Stunden konnte im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Experiment eine neue Spezies bei ( $\delta = 3.0$  ppm) beobachtet werden. Die Ausbeute nach drei Tagen Reaktionszeit betrug 99.5 %. Nachdem das Lithiumchlorid abgetrennt und das Lösungsmittel abdestilliert wurde, konnte **11** als farbloser Feststoff erhalten werden.

#### 4.7.2.2 Darstellung und Charakterisierung von **12**

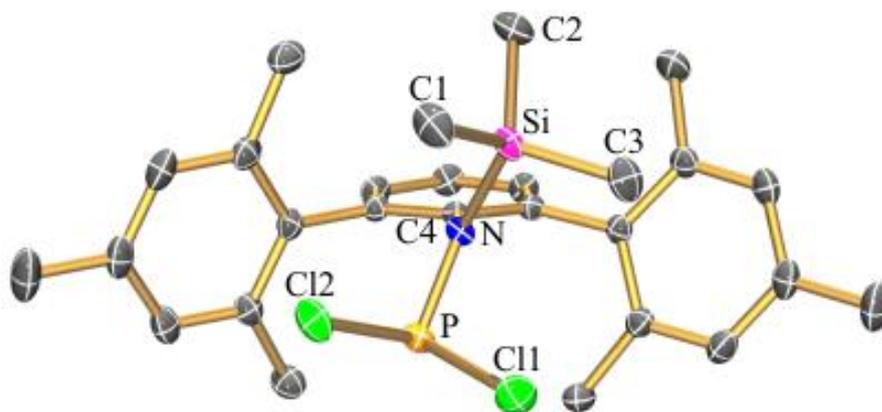
Abbildung 48 Synthese von **12**.



Eine Lösung von **11** in Diethylether wurde mit *n*-Butyllithium und anschließend mit einer Lösung aus Phosphortrichlorid versetzt. Nach drei Stunden Reaktionszeit konnte

im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Experiment neben dem Phosphortrichlorid auch eine neue Spezies (ein Singulett bei  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR  $\delta = 168.2$  ppm) nachgewiesen werden (im vgl. (**6**) ( $\text{Ter-N(H)PCl}_2$ ) ein Singulett bei  $\delta [^{31}\text{P}] = 160.0$  ppm). Die höchste Ausbeute wurde nach einem Tag Reaktionszeit erreicht (90 %). Nach dem Entfernen des Lithiumchlorids und Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum konnte **12** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung von **12** in 1N Salzsäure erhalten werden.

**Abbildung 49** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **12** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet (bei 173 K), H-Atome sind nicht dargestellt.



Die Substitutionen am Stickstoff stellen saubere und selektive Reaktionen in hohen Ausbeuten dar. Im Gegensatz zur Verbindung **11** ist **12** luft- und feuchtigkeitsstabil. Selbst konzentrierte Salpetersäure oxidiert den Phosphor nicht. Dieser Effekt kann auf die sterische Abschirmung vom Terphenyl- und Trimethylsilylrest zurückgeführt werden. Falls **12** ein „verstecktes“ Dipolarophil ist, sollte eine Umsetzung mit einer Lewis-Säure zum  $\text{Ter-NP}^+$  durch Trimethylsilylchlorid- und einhergehender Phosphortrichlorid-Eliminierung führen. Im entsprechenden Experiment färbte sich die Lösung bei Zugabe von Galliumtrichlorid sofort rot und im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung konnten mehrere Phosphor-Signale beobachtet werden. Einzelne Produkte konnten nicht isoliert werden. Aber dennoch war anzunehmen, dass die reaktive Spezies ( $\text{Ter-NP}^+$ ) entstanden ist, nur konnte sie nicht stabilisiert werden. Des Weiteren sollte die thermische Trimethylsilylchlorid-Eliminierung zum *cyclo* Diphosphadiazan untersucht werden, dazu wurde **12** in einer Sublimationsapparatur

langsam erwärmt. Bevor jedoch die intrinsische Eliminierung einsetzte, sublimierte das Edukt.

### 4.7.3 Kristallstruktur von **12**

**12** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pbca*, mit 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Si-N-Bindungslänge ( $d(\text{Si-N}) = 1.81 \text{ \AA}$ ) entspricht einer Einfachbindung ( $d_{\text{kov}}(\text{Si-N}) = 1.86 \text{ \AA}$ ), die P-N-Bindungslänge ( $d(\text{P-N}) = 1.67 \text{ \AA}$ ) einer partiellen Doppelbindung ( $d_{\text{kov}}(\text{N-P}) = 1.81 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{kov}}(\text{N=P}) = 1.60 \text{ \AA}$ , Hyperkonjugationseffekt). Der C-N-P-Winkel ( $\angle\text{C-N-P} = 110.9^\circ$ ) ist im Vergleich zum Si-N-P ( $\angle\text{Si-N-P} = 127.1^\circ$ ) und C-N-Si-Winkel ( $\angle\text{C-N-Si} = 121.9^\circ$ ) relativ klein. Die P-Cl-Bindung ist mit  $2.08 \text{ \AA}$  etwas länger als die Summe der Kovalenzradien ( $d_{\text{kov}}(\text{P-Cl}) = 2.05 \text{ \AA}$ ) und liegt im Bereich einer Einfachbindung. Der Bindungswinkel zwischen den Phosphor- und Chloratomen beträgt  $95.4^\circ$ . Auffällig ist, dass die P-N-Si-Einheit um etwa  $24^\circ$  im Bezug zur C4-C5-C9-Ebene verdreht ist ( $\angle\text{C9-C4-N-P} = 112.6^\circ$ ,  $\angle\text{C9-C4-N-Si} = 65.1^\circ$ ). Aus der Stellung der Substituenten am Stickstoff kann die chemische Resistenz gegenüber Säuren veranschaulicht werden (siehe Abbildung 49), die Trimethylsilylgruppe, der Terphenylrest und die zwei Chloratome, schirmen das reaktive Zentrum von allen Seiten ab.

### 4.7.4 Zusammenfassung

Mit der Synthese von *N*-Trimethylsilyl-*N*-dichlorphosphanyl-2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)anilin (**12**) über die Zwischenstufe *N*-Trimethylsilyl-2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)anilin (**11**) wurde eine einfache und saubere Darstellung von silylierten Aminophosphanen vorgestellt und die Produkte konnten vollständig charakterisiert werden (Röntgenkristallstrukturanalyse, IR, Raman, Smp., MS, Elementaranalyse,  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ ). **12** ist, im Gegensatz zu den schon betrachteten Systemen, eine äußerst inerte Verbindung. Die Umsetzung von **12** mit Galliumtrichlorid deutete auf eine Trimethylsilylchlorid-Eliminierung hin, jedoch ist  $\text{Ter-NP}^+$  als Salz nicht stabil. Auf Grund der hohen Resistenz kann **12** ein hohes Synthesepotential haben.

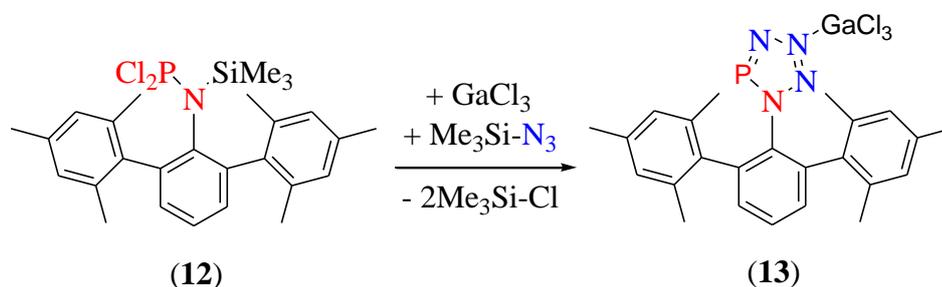
## 4.8 *N*-Terphenyl-[1,2,3,4,5]tetrazaphosphetidinium galliumtrichlorid addukt (**13**)

### 4.8.1 Einführung

Wie schon unter 4.7.2 dargestellt, konnte beim Umsatz von *N*-Trimethylsilyl-*N*-dichlorphosphanyl-2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)anilin (**12**) mit Galliumtrichlorid das Dipolarophil nicht isoliert werden. Wenn die reaktive Spezies (Ter- $\text{NP}^+$ ) entstanden ist, sollte die Zugabe von Trimethylsilylazid zu den gesuchten Azaphospholen führen (Kapitel 1.1).

### 4.8.2 Darstellung und Charakterisierung von **13**

Abbildung 50 Synthese von **13**.



Als zu einer Lösung von *N*-Trimethylsilyl-*N*-dichlorphosphanyl-2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)anilin (**12**) und Trimethylsilylazid in Dichlormethan eine Lösung von Galliumtrichlorid in Dichlormethan bei -40 °C zugegeben wurde, konnte innerhalb einer Stunde im <sup>31</sup>P-NMR-Experiment eine neue Phosphorspezies beobachtet werden (ein Singulett bei <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}: δ = 217.2 ppm, im vgl. **12** Singulett bei <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR δ = 168.2 ppm). Aus einer gesättigten Lösung von **13** in Dichlormethan konnten bei -40 °C für die Röntgenstrukturanalyse geeignete gelbe Einkristalle erhalten werden.

Abbildung 51  $^{31}\text{P}$ -NMR von **13**.

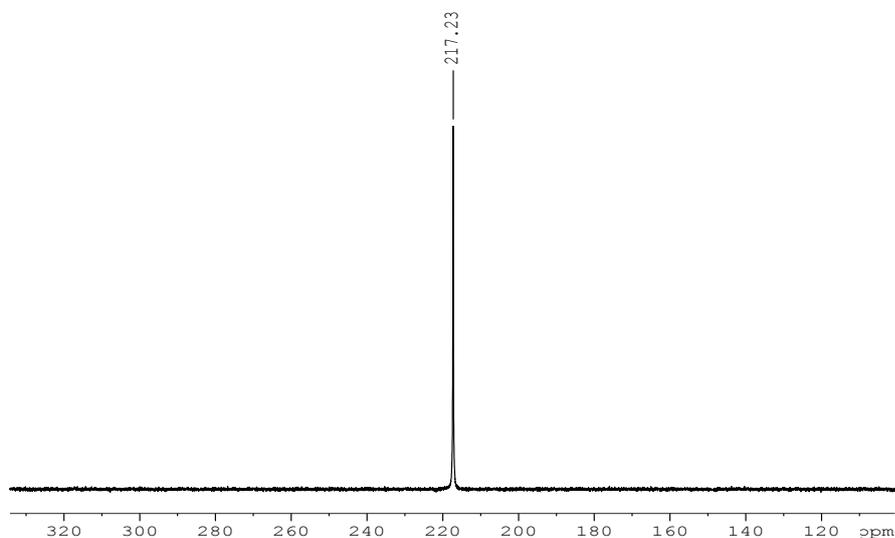
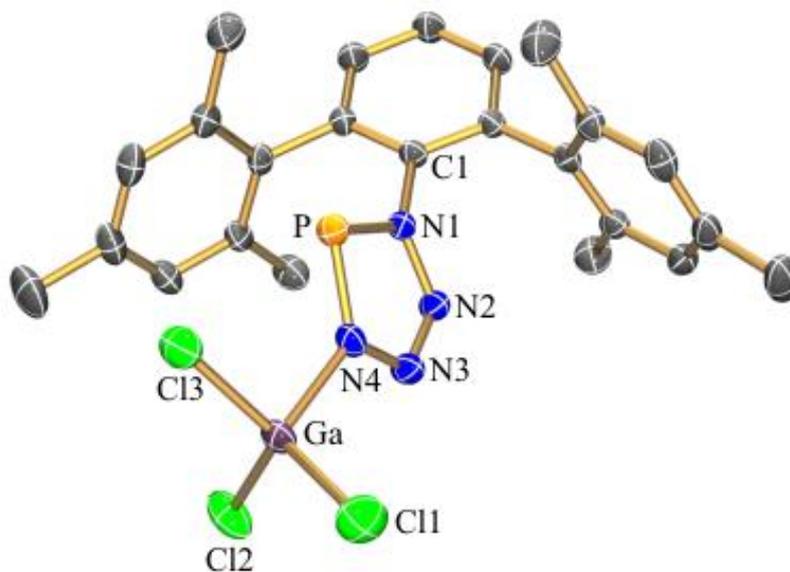


Abbildung 52 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **13** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet (bei 173 K), H-Atome sind nicht dargestellt.



Die Galliumtrichlorid-induzierte-Trimethylsilylchlorid-Eliminierung stellt eine schnelle Reaktion (Reaktionszeit drei h) in hohen Ausbeuten (72 %) zum Galliumtrichlorid stabilisierten Tetrazaphosphol-Addukt dar. Das Produkt ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich, allerdings in einer Argon-Atmosphäre bei tiefen Temperaturen stabil. Falls Spuren von Wasser oder Sauerstoff zugegen sind oder wenn **13** über einer Temperatur

von -25 °C gelagert wird, zerfällt es unter Freisetzung von molekularem Stickstoff. Um diesen Zerfall zu untersuchen wurde **13** in Benzol und Tetrahydrofuran langsam auf RT erwärmt. In beiden Lösungsmitteln konnte eine Stickstoff-Entwicklung und einhergehende Entfärbung der Lösung beobachtet werden. Die neuen Phosphorspezies konnten nicht charakterisiert werden, da bereits nach wenigen Minuten auf Grund von Polymerisation ein breites Spektrum an mehrfach koordinierten Phosphorspezies im Bereich von 15 - 100 ppm zu detektieren war.

Die Stickstoff-Eliminierung kann unter Stickstoff-Druck und niedriger Temperaturen verringert werden.

#### 4.8.3 Kristallstruktur von **13**

Die Lösung der Röntgenkristallstrukturanalyse zeigte ein Galliumtrichlorid stabilisiertes Tetrazaphosphol. **13** kristallisiert in schwach gelben Nadeln in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Wie in der Abbildung 52 gezeigt, ist der  $PN_4$ -Ring wie im Pentazol<sup>[35]</sup> planar gebaut ( $\angle N1-N2-N3-N4 = 0.85^\circ$ ,  $\angle N2-N3-N4-P = 0.21^\circ$ ). Es finden sich zwei längere N-N-Abstände ( $d(N1-N2) = 1.37 \text{ \AA}$ ,  $d(N3-N4) = 1.36 \text{ \AA}$ ), sowie eine kurze N-N-Bindungslänge ( $d(N2-N3) = 1.27 \text{ \AA}$ ). Diese N-N-Abstände sind kürzer als die Summe der Kovalenzradien und weisen somit auf einen partiellen Doppelbindungscharakter aller N-N-Bindungen hin ( $d_{kov}(N-N) = 1.48 \text{ \AA}$ ,  $d_{kov}(N=N) = 1.20 \text{ \AA}$ ). Durch die Galliumtrichlorid-Adduktbildung wird der  $PN_4$ -Ring kinetisch stabilisiert und die Abgabe von dem bereits „vorgeformten“ molekularen Stickstoff unterdrückt. Eine ähnliche Bindungssituation wird für die beiden PN-Bindungen ( $d(P-N4) = 1.64 \text{ \AA}$  und  $d(P-N1) = 1.66 \text{ \AA}$ ) im fünfgliedrigen Ring gefunden, die ebenfalls im Bereich zwischen einer Einfach- und Doppelbindung liegen ( $d_{kov}(N-P) = 1.81 \text{ \AA}$ ,  $d_{kov}(N=P) = 1.60 \text{ \AA}$ ). Der Ga-N4-Bindungsabstand liegt mit  $1.98 \text{ \AA}$  im typischen Bereich<sup>[36]</sup> einer Einfachbindung. Der N-P-N-Bindungswinkel ist mit  $87.76^\circ$  im Vergleich zu den P-N-N ( $114.28^\circ - 114.22^\circ$ ) und N-N-N-Bindungswinkeln ( $110.99^\circ - 112.68^\circ$ ) relativ klein. Durch die sterischen Abstoßungskräfte im System, sollte der  $PN_4$ -Ring  $90^\circ$  zur C2-C1-C6-Ebene stehen aber es wurden zwei kleinere Winkel gefunden ( $\angle N2-N1-C1-C2 = 64.61^\circ$ ,  $\angle P-N1-C1-C6 = 51.23^\circ$ ), dabei ist das Phosphoratom zu dem Zentrum eines Phenylringes geneigt und ist von diesem  $2.92 \text{ \AA}$  entfernt. Diese Abwinkelung ist kein Packungseffekt sondern vermutlich eine *closed-*

*shell*-Wechselwirkung. Die kurzen P-N und N-N Bindungslängen sowie die Planarität des N<sub>4</sub>P-Ringes weisen auf die Anwesenheit eines delokalisierten 6  $\pi$ -Elektronen-Systems hin.

#### 4.8.4 Zusammenfassung

Abschließend kann festgestellt werden, dass mit **13** die Darstellung eines Galliumtrichlorid stabilisierten Tetrazaphosphols in hohen Ausbeuten gelungen ist. Das Produkt wurde vollständig charakterisiert (Röntgenkristallstrukturanalyse, IR, Raman, Smp., MS, Elementaranalyse, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}). Es ist anzunehmen, dass sich nach der Trimethylsilylchlorid-Eliminierung Ter-N=P-Cl bildet, welches dann mit Galliumtrichlorid unter Chloridabstraktion zum labilen [Ter-N≡P]<sup>+</sup>[GaCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> weiterreagiert und dann mit dem 1,3 Dipol zyklisiert. Die intermediär auftretende [Ter-N≡P]<sup>+</sup>-Spezies konnte nicht isoliert werden. Das  $\pi$ -Bindungssystem des Phosphols enthält sechs Elektronen und gehört somit nach der (4n + 2) Hückel-Regel<sup>[4,37]</sup> zu den Aromaten. Obwohl die Galliumtrichlorid-Adukt-Bildung und die Terphenylfragmente den Heterocyclus allseitig umschließen, kann das Azaphosphol bei RT nicht stabilisiert werden.

## 5. Zusammenfassung

In den vergangenen Jahren sind fünf Klassen planarer fünfgliedriger Heterocyclen, die nur Phosphor und Stickstoff enthalten, hergestellt und charakterisiert worden. Diese sind die Pentazole  $\text{RN}_5^{[1]}$ , das Pentaphosphacyclopentadienid-Anion  $\text{P}_5^{-[38]}$  und die 1-Alkyl-4-aryltetrazaphospholium-Kationen  $\text{R}_2\text{N}_4\text{P}^{+[26]}$  sowie Triazadiphosphole<sup>[3,4]</sup>  $\text{RN}_3\text{P}_2$  und Tetrazaphosphole<sup>[2]</sup>. Besonderes Augenmerk galt den vor kurzen entdeckten Azaphospholen. Diese sind unter Standard-Bedingungen instabil und müssen kinetisch stabilisiert werden. Die Galliumtrichlorid assistierten [3 + 2] Cycloadditionen ausgehend von einfachen Bausteinen, wie  $\text{RNP}^+$  und Trimethylsilylazid, konnten allerdings nur mit einem kinetisch stabilisierenden Rest durchgeführt werden, dem Supermesitylrest (2,4,6-Tertbutylphenylrest). Im Rahmen der Diplomarbeit sollte nun dieses Syntheseprinzip auf den Terphenylrest (2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl)) übertragen und erweitert werden. Da dieser Rest sterisch weniger anspruchsvoll und elektronärmer, als der Supermesitylrest ist, lassen sich die Monochloriminophosphane (Ter-N=P-Cl), welche die Vorstufe der Ter- $\text{NP}^+$ -Spezies sind, nicht stabilisieren. Stattdessen sind ausschließlich die viergliedrigen Dimere **7** zu beobachten. Diese bieten den Zugang zu den *cyclo*-Diphosphadiazoniumkationen **8**. Der zweifach koordinierte Phosphor im Kation ist stark elektrophil und sollte bei einer Umsetzung mit Trimethylsilylazid zum Azaphosphol führen, aber stattdessen ist erstaunlicher Weise ein Chlor-Azid-Austausch zu beobachten gewesen **9**. Das 1-Azido-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazonium -Ion stellt ein Salz dar, das sowohl im Kation als auch im Anion eine Azidgruppe enthält. Wegen der hohen Stabilität der zyklischen Diphosphadiazane, konnten keine geeigneten Dipole und Dipolarophile zur Phospholsynthese hergestellt werden. Setzt man dagegen das nicht-zyklische „versteckte“ Dipolarophil Ter-N(SiMe<sub>3</sub>)-PCl<sub>2</sub> (**12**) ein, so findet bei Zugabe von Galliumtrichlorid, in Gegenwart des 1,3-Dipolmoleküls Trimethylsilylazid, eine formale [3 + 2] Cycloaddition unter Bildung des Tetrazaphosphols **13** statt. Die Produkte wurden erstmalig und vollständig charakterisiert (NMR-Spektroskopie, IR, Raman, CHN, X-Ray, MS, Smp.). Aufgrund der beachtlichen Stabilität von **7**, **8**, **9** und **12** sowohl in Lösung als auch im Festkörper könnten sie ein großes Synthesepotential haben.

Durch den fehlenden *para*-Substituenten und dem geringeren (im vgl. zum Mes\*) sterischen Anspruch konnte das Zielprodukt nur über „Umwege“ erhalten werden, aber auch genau aus diesen Gründen wurde ein einfacher Zugang zu den zyklischen zweifach koordinierten Phosphor-Kationen entdeckt.

Tabelle 5 und Abbildung 53 stellen die Synthesen und Phosphorresonanzen der Hauptprodukte im Zusammenhang dar.

*Tabelle 5 Darstellung der Hauptprodukte.*

Reaktanden	Bedingung / LM	Produkt	<sup>31</sup> P-NMR-Signal (ppm)	
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{Ter}-\text{N} \\   \\ \text{H} \end{array} \quad (3)$	$+ \begin{array}{c} \text{Et}_3\text{N} \\ \text{PCl}_3 \end{array}$	$\xrightarrow[\text{-196 } ^\circ\text{C}]{\text{Pentan}}$	$\begin{array}{c} \text{PCl}_2 \\   \\ \text{Ter}-\text{N} \\   \\ \text{PCl}_2 \end{array} \quad (4)$	182.6
$\begin{array}{c} \text{PCl}_2 \\   \\ \text{Ter}-\text{N} \\   \\ \text{PCl}_2 \end{array} \quad (4)$	$+ \text{Li} \begin{array}{c} \text{TMSTMS} \\ \text{N}-\text{N} \\   \quad   \\ \text{TMS} \quad \text{TMS} \end{array}$	$\xrightarrow[0 \text{ } ^\circ\text{C}]{\text{Et}_2\text{O}}$	$\text{Ter}-\text{N}=\text{P} \begin{array}{c} \text{TMS} \quad \text{TMS} \\   \quad   \\ \text{N}-\text{N} \\   \quad   \\ \text{TMS} \quad \text{TMS} \end{array}$	323.0
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{Ter}-\text{N} \\   \\ \text{H} \end{array} \quad (3)$	$+ \begin{array}{c} n\text{-BuLi} \\ \text{PCl}_3 \end{array}$	$\xrightarrow[0 \text{ } ^\circ\text{C}]{\text{Et}_2\text{O}}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{Ter}-\text{N} \\   \\ \text{PCl}_2 \end{array} \quad (6)$	160.0
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{Ter}-\text{N} \\   \\ \text{PCl}_2 \end{array} \quad (6)$	$+ \begin{array}{c} \text{Et}_3\text{N} \\ \text{DBU} \\ \Delta\text{T} \end{array}$	$\xrightarrow[\text{-75 } ^\circ\text{C}]{\begin{array}{c} \text{Et}_2\text{O} \\ 0 \text{ } ^\circ\text{C} \\ \text{THF} \end{array}} \xrightarrow[180 \text{ } ^\circ\text{C}]{}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{Ter}-\text{N} \quad \text{P} \quad \text{N}-\text{Ter} \\   \quad   \\ \text{P} \quad \text{Cl} \\   \\ \text{Cl} \end{array} \quad (7)$	264.5 <i>trans</i> 227.4 <i>cis</i>
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{Ter}-\text{N} \quad \text{P} \quad \text{N}-\text{Ter} \\   \quad   \\ \text{P} \quad \text{Cl} \\   \\ \text{Cl} \end{array} \quad (7)$	$+ \text{GaCl}_3$	$\xrightarrow[\text{-40 } ^\circ\text{C}]{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$	$\left[ \begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{Ter}-\text{N} \quad \text{P} \quad \text{N}-\text{Ter} \\   \quad   \\ \text{P} \quad \text{Cl} \\   \\ \text{Cl} \end{array} \right]^+ \text{GaCl}_4^- \quad (8)$	366.6 Dublett 203.6 Dublett
$\left[ \begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{Ter}-\text{N} \quad \text{P} \quad \text{N}-\text{Ter} \\   \quad   \\ \text{P} \quad \text{Cl} \\   \\ \text{Cl} \end{array} \right]^+ \text{GaCl}_4^- \quad (8)$	$+ \begin{array}{c} \text{TMS-N}_3 \\ \text{GaCl}_3 \end{array}$	$\xrightarrow[0 \text{ } ^\circ\text{C}]{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$	$\left[ \begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{Ter}-\text{N} \quad \text{P} \quad \text{N}-\text{Ter} \\   \quad   \\ \text{P} \quad \text{N}_3 \\   \\ \text{N}_3 \end{array} \right]^+ \text{GaCl}_6\text{N}_3^- \quad (9)$	349.3 Dublett 197.0 Dublett

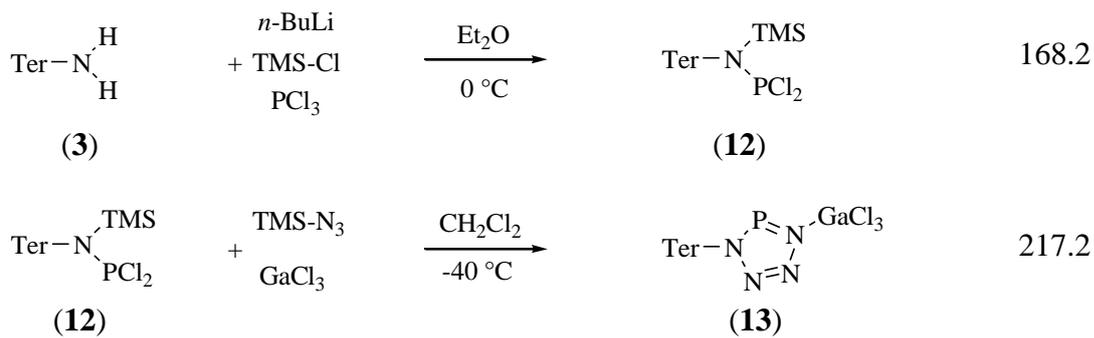
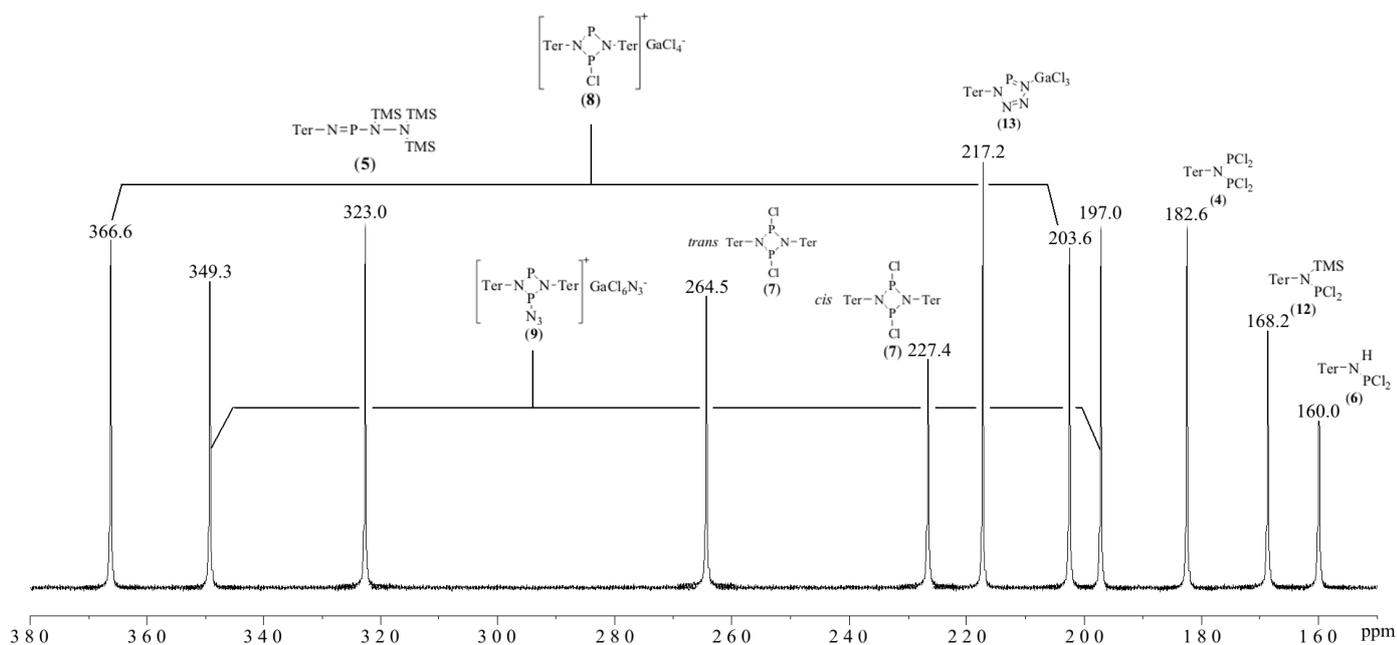


Abbildung 53  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum aller Verbindungen. Die Dubletts von 8 und 9 sind aus Gründen der Übersicht als Singulett dargestellt.



## 6. Anhang

### 6.1 Kristallstrukturdaten von 4

#### 6.1.1 Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von 4

---

Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>4</sub> N P <sub>2</sub>
Rel. Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	1062.38
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P b c a
Kristallform	farbloser Block
a [Å]	16.571(3)
b [Å]	17.535(4)
c [Å]	17.726(4)
α [°]	90.00
β [°]	90.00
γ [°]	90.00
V [Å <sup>3</sup> ]	5150.7(18)
Z	4
ρ <sub>(ber)</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.370
T [K]	173
λ <sub>MoKα</sub>	0.71073
Unabhängige Reflexe	6529
Reflexe mit I > 2σ(I)	4886
Goof	1.063
R <sub>Int</sub>	0.0632
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.1185
Zahl der freien Parameter	286

---

### 6.1.2 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) von 4

<b>P1 N</b>	1.7124(16)	<b>Cl4 P2 N P1</b>	-50.44(15)
<b>P1 Cl</b>	1 2.0407(9)	<b>Cl3 P2 N P1</b>	51.00(15)
<b>P1 Cl</b>	2 2.0591(8)	<b>Cl1 P1 N C1</b>	130.45(11)
<b>P2 N</b>	1.7080(15)	<b>Cl2 P1 N C1</b>	-128.12(11)
<b>P2 Cl4</b>	2.0440(8)	<b>Cl1 P1 N P2</b>	-49.52(15)
<b>P2 Cl3</b>	2.0641(9)	<b>Cl2 P1 N P2</b>	51.91(15)
<b>N C1</b>	1.475(2)	<b>P2 N C1 C2</b>	-65.35(18)
<b>C1 C2</b>	1.401(2)	<b>P1 N C1 C2</b>	114.67(15)
<b>C1 C6</b>	1.407(2)	<b>P2 N C1 C6</b>	113.81(15)
<b>C2 C3</b>	1.394(3)	<b>P1 N C1 C6</b>	-66.17(18)
<b>N P1 Cl1</b>	105.77(6)	<b>C6 C1 C2 C3</b>	1.7(3)
<b>N P1 Cl2</b>	104.91(6)	<b>N C1 C2 C3</b>	-179.12(16)
<b>Cl1 P1 Cl2</b>	96.57(4)	<b>C6 C1 C2 C7</b>	-176.49(16)
<b>N P2 Cl4</b>	105.48(6)	<b>N C1 C2 C7</b>	2.7(3)
<b>N P2 Cl3</b>	103.90(6)	<b>C1 C2 C3 C4</b>	1.1(3)
<b>Cl4 P2 Cl3</b>	96.98(3)	<b>C7 C2 C3 C4</b>	179.38(18)
<b>C1 N P2</b>	111.16(11)	<b>C2 C3 C4 C5</b>	-2.2(3)
<b>C1 N P1</b>	111.01(11)	<b>C3 C4 C5 C6</b>	0.5(3)
<b>P2 N P1</b>	137.83(9)	<b>C4 C5 C6 C1</b>	2.2(3)
<b>C2 C1 C6</b>	121.12(16)	<b>C4 C5 C6 Cl6</b>	-172.69(18)
<b>C2 C1 N</b>	119.57(15)	<b>C2 C1 C6 C5</b>	-3.3(3)
<b>C6 C1 N</b>	119.31(15)	<b>N C1 C6 C5</b>	177.52(16)
<b>Cl4 P2 N C1</b>	129.58(11)	<b>C2 C1 C6 Cl6</b>	171.44(16)
<b>Cl3 P2 N C1</b>	-128.97(11)	<b>N C1 C6 Cl6</b>	-7.7(2)

### 6.1.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter von 4

Atom	X	y	z	U <sub>eq</sub> [Å <sup>2</sup> ]
<b>P2</b>	0.04111(3)	0.17017(3)	0.40655(3)	0.03072(13)
<b>P1</b>	-0.03181(3)	0.28468(3)	0.28434(3)	0.03109(13)
<b>Cl4</b>	0.01604(4)	0.07805(3)	0.33989(3)	0.04523(15)
<b>Cl2</b>	-0.06256(5)	0.19563(4)	0.21429(3)	0.05638(19)
<b>Cl3</b>	0.15587(4)	0.19040(4)	0.36594(5)	0.05969(19)
<b>Cl1</b>	0.07958(4)	0.30418(4)	0.23918(4)	0.0621(2)
<b>N1</b>	-0.01483(9)	0.24338(8)	0.37042(8)	0.0238(3)
<b>C6</b>	-0.04328(11)	0.35788(10)	0.44892(10)	0.0238(3)
<b>C1</b>	-0.06168(10)	0.28188(10)	0.43007(10)	0.0225(3)
<b>Cl6</b>	0.02866(11)	0.39740(10)	0.41712(10)	0.0252(4)
<b>C2</b>	-0.12295(11)	0.24199(10)	0.46765(10)	0.0247(4)
<b>C7</b>	-0.14142(11)	0.16000(10)	0.45247(10)	0.0254(4)
<b>C17</b>	0.10441(11)	0.37987(10)	0.44766(11)	0.0275(4)
<b>C21</b>	0.02204(12)	0.45299(11)	0.36053(11)	0.0304(4)

<b>C20</b>	0.09226(13)	0.33152(11)	0.33152(11)	0.0345(4)
<b>H20</b>	0.0882	0.5220	0.2925	0.041
<b>C5</b>	0.39413(11)	0.50324(11)	0.0295(4)	0.0295
<b>H5</b>	-0.0799	0.4460	0.5154	0.035
<b>C4</b>	-0.15180(12)	0.35556(11)	0.53973(11)	0.0326(4)
<b>H4</b>	-0.1837	0.3811	0.5764	0.039
<b>C13</b>	-0.06426(14)	0.12239(13)	0.57151(12)	0.0399(5)
<b>H13A</b>	-0.1012	0.1275	0.6144	0.060
<b>H13B</b>	-0.0353	0.1705	0.5639	0.060
<b>H13C</b>	-0.0254	0.0815	0.5818	0.060
<b>C19</b>	0.16792(12)	0.46468(11)	0.35775(11)	0.0333(4)
<b>C12</b>	-0.19187(11)	0.14006(11)	0.39176(11)	0.0299(4)
<b>C8</b>	-0.11191(12)	0.10324(11)	0.50127(11)	0.0291(4)
<b>C3</b>	-0.16694(12)	0.28016(11)	0.52301(11)	0.0309(4)
<b>H3</b>	-0.2081	0.2537	0.5497	0.037
<b>C18</b>	0.17260(12)	0.41373(11)	0.41700(11)	0.0325(4)
<b>H18</b>	0.2240	0.4015	0.4374	0.039
<b>C24</b>	-0.05964(14)	0.47931(13)	0.33227(15)	0.0459(6)
<b>H24A</b>	-0.0616	0.5352	0.3324	0.069
<b>H24B</b>	-0.1020	0.4592	0.3653	0.069
<b>H24C</b>	-0.0681	0.4605	0.2808	0.069
<b>C11</b>	-0.20842(13)	0.06336(12)	0.37940(12)	0.0359(5)
<b>H11</b>	-0.2430	0.0497	0.3389	0.043
<b>C9</b>	-0.12906(13)	0.02701(11)	0.48545(12)	0.0344(4)
<b>H9</b>	-0.1079	-0.0115	0.5175	0.041
<b>C10</b>	-0.17607(13)	0.00598(12)	0.42435(12)	0.0374(5)
<b>C22</b>	0.11284(13)	0.32856(12)	0.51561(12)	0.0361(5)
<b>H22A</b>	0.1700	0.3167	0.5238	0.054
<b>H22B</b>	0.0829	0.2812	0.5070	0.054
<b>H22C</b>	0.0912	0.3545	0.5602	0.054
<b>C15</b>	-0.23007(13)	0.20023(13)	0.34261(12)	0.0403(5)
<b>H15A</b>	-0.2562	0.1759	0.2992	0.060
<b>H15B</b>	-0.1884	0.2356	0.3719	0.060
<b>C23</b>	0.24387(15)	0.49769(14)	0.32380(14)	0.0472(6)
<b>H23A</b>	0.2837	0.5064	0.3637	0.071
<b>H23B</b>	0.2312	0.5462	0.2990	0.071
<b>H23C</b>	0.2660	0.4619	0.2867	0.071
<b>C14</b>	-0.19211(17)	-0.07714(13)	0.40697(16)	0.0528(6)
<b>H14A</b>	-0.1713	-0.1089	0.4481	0.079
<b>H14B</b>	-0.1650	-0.0911	0.3598	0.079
<b>H14C</b>	-0.2503	-0.0853	0.4017	0.079

---

---

## 6.2 Kristallstrukturdaten von 5

### 6.2.1 Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von 5

Summenformel	C33 H52 N3 P Si3
Rel. Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	606.02
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P -1
Kristallform	gelber Block
a [Å]	10.684(2)
b [Å]	11.033(2)
c [Å]	16.094(3)
α [°]	86.43(3)
β [°]	82.08(3)
γ [°]	75.71(3)
V [Å <sup>3</sup> ]	1820.1(6)
Z	2
ρ <sub>(ber)</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.106
T [K]	173
λ <sub>MoKα</sub>	0.71073
Unabhängige Reflexe	7943
Reflexe mit I > 2σ(I)	6072
Goof	1.064
R <sub>Int</sub>	0.0609
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.1119
Zahl der freien Parameter	376

### 6.2.2 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) von 5

---

<b>PN1</b>	1.5601(15)	<b>N3Si2C4</b>	110.25(10)
<b>PN2</b>	1.6605(14)	<b>N3Si2C5</b>	112.77(10)
<b>N1C10</b>	1.407(2)	<b>C4Si2C5</b>	107.50(14)
<b>N2N3</b>	1.4731(19)	<b>N3Si2C6</b>	108.00(10)
<b>N2Si1</b>	1.7886(16)	<b>C4Si2C6</b>	109.98(14)
<b>N3Si2</b>	1.7499(17)	<b>C5Si2C6</b>	108.31(13)
<b>N3Si3</b>	1.7571(16)	<b>N3Si3C8</b>	110.64(9)
<b>Si1C1</b>	1.853(2)	<b>N3Si3C9</b>	109.19(10)
<b>Si1C2</b>	1.855(2)	<b>C8Si3C9</b>	108.55(13)
<b>Si1C3</b>	1.858(2)	<b>N3Si3C7</b>	111.35(9)
<b>Si2C4</b>	1.850(3)	<b>N2PN1C10</b>	177.15(14)
<b>Si2C5</b>	1.860(3)	<b>N1PN2N3</b>	177.12(11)
<b>Si2C6</b>	1.863(2)	<b>N1PN2Si1</b>	-4.80(13)
<b>Si3C8</b>	1.850(3)	<b>PN2N3Si2</b>	-79.16(12)
<b>Si3C9</b>	1.861(2)	<b>Si1N2N3Si2</b>	102.57(12)
<b>Si3C7</b>	1.865(2)	<b>PN2N3Si3</b>	83.93(12)
<b>C1H1A</b>	0.9800	<b>Si1N2N3Si3</b>	-94.34(12)
<b>N1PN2</b>	104.22(8)	<b>N3N2Si1C1</b>	6.36(14)

<b>C10N1P</b>	125.72(11)	<b>PN2Si1C1</b>	171.60(11)
<b>N3N2P</b>	112.42(10)	<b>N3N2Si1C2</b>	-113.29(14)
<b>N3N2Si1</b>	119.41(10)	<b>PN2Si1C2</b>	68.75(14)
<b>PN2Si1</b>	128.14(8)	<b>N3N2Si1C3</b>	125.53(14)
<b>N2N3Si2</b>	115.24(10)	<b>PN2Si1C3</b>	-52.43(15)
<b>N2N3Si3</b>	116.02(11)	<b>N2N3Si2C4</b>	-36.79(15)
<b>Si2N3Si3</b>	126.19(9)	<b>Si3N3Si2C4</b>	162.11(13)
<b>N2Si1C1</b>	105.87(8)	<b>N2N3Si2C5</b>	83.38(15)
<b>N2Si1C2</b>	111.37(10)	<b>Si3N3Si2C5</b>	-77.72(14)
<b>C1Si1C2</b>	110.09(10)	<b>N2N3Si2C6</b>	-156.97(13)
<b>N2Si1C3</b>	109.94(9)	<b>Si3N3Si2C6</b>	41.93(15)
<b>C1Si1C3</b>	110.34(11)	<b>N2N3Si3C8</b>	10.37(14)
<b>C2Si1C3</b>	109.20(13)		

### 6.2.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter von 5

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub> [Å <sup>2</sup> ]
<b>P</b>	0.22164(4)	0.80871(4)	0.27331(3)	0.02625(12)
<b>N1</b>	0.19525(13)	0.69203(14)	0.23538(8)	0.0267(3)
<b>N2</b>	0.36521(13)	0.82004(13)	0.22335(8)	0.0243(3)
<b>N3</b>	0.40466(13)	0.93021(13)	0.24790(8)	0.0250(3)
<b>Si1</b>	0.47222(5)	0.71537(5)	0.14948(3)	0.03304(14)
<b>Si2</b>	0.33127(5)	1.07244(5)	0.20072(4)	0.03738(14)
<b>Si3</b>	0.48104(5)	0.91158(5)	0.33941(3)	0.03115(13)
<b>C1</b>	0.62501(18)	0.7694(2)	0.13049(12)	0.0388(5)
<b>H1A</b>	0.6056	0.8575	0.1115	0.058
<b>H1B</b>	0.6855	0.7187	0.0873	0.058
<b>H1C</b>	0.6647	0.7607	0.1826	0.058
<b>C2</b>	0.4023(2)	0.7196(3)	0.04970(13)	0.0578(7)
<b>H2A</b>	0.3115	0.7139	0.0620	0.087
<b>H2B</b>	0.4525	0.6490	0.0157	0.087
<b>H2C</b>	0.4061	0.7982	0.0187	0.087
<b>C3</b>	0.5040(2)	0.5530(2)	0.19444(18)	0.0598(7)
<b>H3A</b>	0.5444	0.5496	0.2459	0.090
<b>H3B</b>	0.5628	0.4963	0.1537	0.090
<b>H3C</b>	0.4217	0.5276	0.2074	0.090
<b>C4</b>	0.3113(3)	1.0488(3)	0.09094(15)	0.0658(7)
<b>H4A</b>	0.3972	10.199	0.0585	0.099
<b>H4B</b>	0.2655	11.281	0.0663	0.099
<b>H4C</b>	0.2607	0.9861	0.0899	0.099
<b>C5</b>	0.1675(2)	1.1451(2)	0.25583(19)	0.0647(7)
<b>H5A</b>	0.1075	10.925	0.2503	0.097
<b>H5B</b>	0.1349	12.283	0.2309	0.097
<b>H5C</b>	0.1737	11.527	0.3154	0.097
<b>C6</b>	0.4380(3)	1.1822(2)	0.2032(2)	0.0669(8)
<b>H6A</b>	0.4462	11.960	0.2615	0.100

<b>H6B</b>	0.3997	12.622	0.1760	0.100
<b>H6C</b>	0.5243	11.463	0.1733	0.100
<b>C7</b>	0.6361(2)	0.9637(2)	0.32117(14)	0.0508(6)
<b>H7A</b>	0.6912	0.9216	0.2724	0.076
<b>H7B</b>	0.6818	0.9425	0.3708	0.076
<b>H7C</b>	0.6168	10.545	0.3106	0.076
<b>C8</b>	0.5218(2)	0.7452(2)	0.37438(14)	0.0553(6)
<b>H8A</b>	0.4420	0.7150	0.3855	0.083
<b>H8B</b>	0.5632	0.7368	0.4258	0.083
<b>H8C</b>	0.5817	0.6956	0.3304	0.083
<b>C9</b>	0.3685(2)	1.0036(3)	0.42437(15)	0.0709(9)
<b>H9A</b>	0.3528	10.929	0.4090	0.106
<b>H9B</b>	0.4077	0.9878	0.4768	0.106
<b>H9C</b>	0.2858	0.9784	0.4320	0.106
<b>C10</b>	0.08703(16)	0.64107(16)	0.26037(10)	0.0246(3)
<b>C11</b>	0.01840(16)	0.61712(16)	0.19746(10)	0.0257(4)
<b>C12</b>	-0.08378(19)	0.55923(19)	0.21905(12)	0.0357(4)
<b>H12</b>	-0.1303	0.5429	0.1765	0.043
<b>C13</b>	-0.1188(2)	0.5250(2)	0.30150(12)	0.0431(5)
<b>H13</b>	-0.1888	0.4855	0.3155	0.052
<b>C14</b>	-0.05117(19)	0.5489(2)	0.36331(11)	0.0375(5)
<b>H14</b>	-0.0750	0.5248	0.4198	0.045
<b>C15</b>	0.05080(16)	0.60709(17)	0.34468(10)	0.0277(4)
<b>C16</b>	0.12068(16)	0.63052(17)	0.41403(10)	0.0265(4)
<b>C17</b>	0.23295(17)	0.54251(17)	0.43335(11)	0.0305(4)
<b>C18</b>	0.29764(19)	0.5662(2)	0.49710(11)	0.0361(4)
<b>H18</b>	0.3736	0.5063	0.5099	0.043
<b>C19</b>	0.2555(2)	0.6739(2)	0.54266(11)	0.0388(5)
<b>C20</b>	0.1427(2)	0.7579(2)	0.52455(12)	0.0419(5)
<b>H20</b>	0.1110	0.8313	0.5564	0.050
<b>C21</b>	0.07380(18)	0.73853(18)	0.46094(11)	0.0332(4)
<b>C22</b>	0.05472(16)	0.65157(16)	0.10748(10)	0.0250(4)
<b>C23</b>	0.13168(17)	0.55972(16)	0.05312(10)	0.0270(4)
<b>C24</b>	0.16502(17)	0.59273(17)	-0.03020(10)	0.0296(4)
<b>H24</b>	0.2181	0.5305	-0.0666	0.035
<b>C25</b>	0.12344(18)	0.71312(18)	-0.06190(10)	0.0307(4)
<b>C26</b>	0.04535(18)	0.80232(17)	-0.00751(11)	0.0320(4)
<b>H26</b>	0.0143	0.8852	-0.0285	0.038
<b>C27</b>	0.01123(17)	0.77405(16)	0.07685(11)	0.0279(4)
<b>C28</b>	0.2800(2)	0.4223(2)	0.38670(14)	0.0474(5)
<b>H28A</b>	0.3592	0.3722	0.4077	0.071
<b>H28B</b>	0.2990	0.4412	0.3267	0.071
<b>H28C</b>	0.2124	0.3751	0.3953	.071
<b>C29</b>	0.3308(3)	0.7000(3)	0.60931(14)	0.0604(7)
<b>H29A</b>	0.3766	0.6207	0.6339	0.091
<b>H29B</b>	0.2706	0.7495	0.6532	0.091
<b>H29C</b>	0.3942	0.7468	0.5841	0.091
<b>C30</b>	-0.0486(2)	0.8330(2)	0.44357(15)	0.0527(6)
<b>H30A</b>	-0.0371	0.8665	0.3860	0.079
<b>H30B</b>	-0.0669	0.9013	0.4829	0.079
<b>H30C</b>	-0.1216	0.7926	0.4506	0.079

<b>C31</b>	0.1807(2)	0.42755(18)	0.08440(13)	0.0434(5)
<b>H31A</b>	0.1145	0.3805	0.0822	0.065
<b>H31B</b>	0.1987	0.4280	0.1424	0.065
<b>H31C</b>	0.2608	0.3879	0.0490	0.065
<b>C32</b>	0.1633(2)	0.7469(2)	-0.15261(11)	0.0439(5)
<b>H32A</b>	0.2584	0.7244	-0.1647	0.066
<b>H32B</b>	0.1308	0.8371	-0.1625	0.066
<b>H32C</b>	0.1263	0.7012	-0.1894	0.066
<b>C33</b>	-0.0689(2)	0.87578(18)	0.13377(12)	0.0382(5)
<b>H33A</b>	-0.0110	0.9176	0.1570	0.057
<b>H33B</b>	-0.1192	0.8390	0.1797	0.057
<b>H33C</b>	-0.1284	0.9368	0.1017	0.057

## 6.3 Kristallstrukturdaten von 6

### 6.3.1 Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von 6

Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> N P
Rel. Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	430.33
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c
Kristallform	farbloser Block
a [Å]	9.2270(18)
b [Å]	28.933(6)
c [Å]	9.3780(19)
α [°]	90.00(3)
β [°]	115.25(3)
γ [°]	90.00(3)
V [Å <sup>3</sup> ]	2264.4(8)
Z	4
ρ <sub>(ber)</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.262
T [K]	173
λ <sub>MoKα</sub>	0.71073
Unabhängige Reflexe	5172
Reflexe mit I > 2σ(I)	4543
Goof	1.099
R <sub>Int</sub>	0.0464
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0954
Zahl der freien Parameter	263

### 6.3.2 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) von 6

<b>PN</b>	1.6562(15)	<b>C6C1C2</b>	121.86(14)
<b>PCI2</b>	2.0671(8)	<b>C6C1N</b>	117.69(14)
<b>PCI1</b>	2.0721(7)	<b>C2C1N</b>	120.44(14)
<b>NC1</b>	1.428(2)	<b>CI2PN C1</b>	-135.00(12)
<b>NH1</b>	0.79(2)	<b>CI1PNC1</b>	126.24(12)
<b>C1C6</b>	1.395(2)	<b>PNC1C6</b>	-129.19(14)
<b>NPCI2</b>	100.93(6)	<b>PNC1C2</b>	51.9(2)
<b>NPCI1</b>	100.06(6)	<b>C6C1C2C3</b>	0.5(2)
<b>CI2PCI1</b>	96.55(4)	<b>NC1C2C3</b>	179.38(15)
<b>C1NP</b>	122.92(12)	<b>C6C1C2C7</b>	-176.92(14)
<b>C1NH1</b>	115.3(17)	<b>NC1C2C7</b>	2.0(2)
<b>PNH1</b>	116.6(17)		

### 6.3.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter von 6

<b>Atom</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>Ueq [Å<sup>2</sup>]</b>
<b>P</b>	0.45924(5)	0.089952(15)	0.78683(5)	0.02908(11)
<b>N</b>	0.55836(16)	0.13594(5)	0.88566(15)	0.0295(3)
<b>H1</b>	0.508(3)	0.1589(8)	0.874(3)	0.049(6)
<b>CI1</b>	0.23175(5)	0.10543(2)	0.76589(5)	0.04560(13)
<b>CI2</b>	0.41787(5)	0.107969(19)	0.55937(5)	0.04426(13)
<b>C1</b>	0.69991(17)	0.13284(5)	1.03000(17)	0.0253(3)
<b>C2</b>	0.82833(18)	0.10520(6)	1.04020(18)	0.0274(3)
<b>C3</b>	0.96384(19)	0.10407(7)	1.1844(2)	0.0364(4)
<b>H3</b>	10.517	0.0850	11.953	0.044
<b>C4</b>	0.9730(2)	0.13006(7)	1.3115(2)	0.0414(4)
<b>H4</b>	10.670	0.1292	14.080	0.050
<b>C5</b>	0.8449(2)	0.15740(7)	1.29763(19)	0.0359(4)
<b>H5</b>	0.8520	0.1755	13.849	0.043
<b>C6</b>	0.70568(18)	0.15877(6)	1.15775(17)	0.0268(3)
<b>C7</b>	0.82286(17)	0.07956(5)	0.89971(18)	0.0270(3)
<b>C8</b>	0.78685(19)	0.03218(6)	0.8792(2)	0.0347(4)
<b>C9</b>	0.7732(2)	0.01103(6)	0.7408(2)	0.0403(4)
<b>H9</b>	0.7464	-0.0209	0.7254	0.048
<b>C10</b>	0.7973(2)	0.03478(7)	0.6247(2)	0.0385(4)
<b>C11</b>	0.83903(19)	0.08116(6)	0.6504(2)	0.0330(4)
<b>H11</b>	0.8589	0.0978	0.5732	0.040
<b>C12</b>	0.85239(17)	0.10390(6)	0.78593(19)	0.0281(3)
<b>C13</b>	0.56205(18)	0.18530(6)	1.14574(17)	0.0267(3)
<b>C14</b>	0.44782(19)	0.16266(6)	1.18221(18)	0.0293(3)
<b>C15</b>	0.3164(2)	0.18741(7)	1.1763(2)	0.0376(4)

H15	0.2397	0.1722	12.025	0.045
C16	0.2940(2)	0.23343(7)	1.1335(2)	0.0445(5)
C17	0.4047(2)	0.25480(7)	1.0920(2)	0.0432(4)
H17	0.3887	0.2862	10.591	0.052
C18	0.5394(2)	0.23147(6)	1.09708(19)	0.0337(4)
C19	0.7615(3)	0.00440(7)	1.0029(3)	0.0489(5)
H19A	0.7052	-0.0244	0.9560	0.073
H19B	0.6973	0.0224	10.436	0.073
H19C	0.8655	-0.0029	10.895	0.073
C20	0.7769(3)	0.01158(9)	0.4730(3)	0.0587(6)
H20A	0.6625	0.0079	0.4044	0.088
H20B	0.8285	-0.0188	0.4966	0.088
H20C	0.8266	0.0306	0.4197	0.088
C21	0.8970(2)	0.15431(6)	0.8086(2)	0.0378(4)
H21A	0.9180	0.1652	0.7202	0.057
H21B	0.9935	0.1584	0.9073	0.057
H21C	0.8087	0.1721	0.8129	0.057
C22	0.4663(2)	0.11215(6)	1.2238(2)	0.0380(4)
H22A	0.5586	0.1078	13.258	0.057
H22B	0.4832	0.0948	11.424	0.057
H22C	0.3692	0.1009	12.305	0.057
C23	0.1502(3)	0.25933(10)	1.1301(3)	0.0715(7)
H23A	0.1584	0.2619	12.375	0.107
H23B	0.0521	0.2426	10.639	0.107
H23C	0.1470	0.2903	10.867	0.107
C24	0.6551(3)	0.25530(7)	1.0467(2)	0.0481(5)
H24A	0.7642	0.2522	11.299	0.072
H24B	0.6273	0.2881	10.281	0.072
H24C	0.6490	0.2411	0.9494	0.072

## 6.4 Kristallstrukturdaten von 7

### 6.4.1 Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von 7

Summenformel	C <sub>48</sub> H <sub>50</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Rel. Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	787.74
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Kristallform	farbloser Block
a [Å]	19.912(4)
b [Å]	8.8080(18)
c [Å]	24.420(5)
α [°]	90.00(3)
β [°]	102.56(3)
γ [°]	90.00(3)
V [Å <sup>3</sup> ]	4180.5(15)

Z	4
$\rho_{\text{(ber)}} [\text{g cm}^{-3}]$	1.252
T [K]	173
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$	0.71073
Unabhängige Reflexe	3656
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3041
Goof	1.028
$R_{\text{Int}}$	0.0495
w $R_2$ (alle Daten)	0.0912
Zahl der freien Parameter	250

#### 6.4.2 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) von 7

<b>PN</b>	1.7091(16)	<b>C1NP</b>	128.35(12)
<b>PN</b>	1.7307(16)	<b>PNP</b>	98.83(8)
<b>PCI</b>	2.1256(9)	<b>C2C1C6</b>	120.05(17)
<b>PP</b>	2.6123(12)	<b>NPNC1</b>	172.82(12)
<b>NC1</b>	1.431(2)	<b>CIPNC1</b>	-79.06(15)
<b>NP</b>	1.7091(16)	<b>PPNC1</b>	178.2(2)
<b>C1C2</b>	1.402(3)	<b>NPNP</b>	-5.35(11)
<b>NPN</b>	80.93(8)	<b>CIPNP</b>	102.77(7)
<b>NPCI</b>	108.66(6)	<b>PNC1C2</b>	-24.5(3)
<b>NPCI</b>	95.12(6)	<b>PNC1C2</b>	157.98(14)
<b>NPP</b>	40.90(6)	<b>PNC1C6</b>	153.85(15)
<b>NPP</b>	40.28(5)	<b>PNC1C6</b>	-23.7(2)
<b>CIPP</b>	102.15(2)	<b>C6C1C2C3</b>	2.9(3)
<b>C1NP</b>	132.79(12)	<b>NC1C2C3</b>	-178.74(17)

#### 6.4.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter von 7

Atom	x	y	z	Ueq [Å <sup>2</sup> ]
<b>P</b>	0.03446(2)	0.86689(6)	0.302028(19)	0.02370(14)
<b>Cl</b>	0.06301(3)	0.63493(7)	0.31485(3)	0.04975(19)
<b>N</b>	0.04892(8)	0.87584(17)	0.23473(6)	0.0208(3)
<b>C1</b>	0.11306(9)	0.8913(2)	0.21789(7)	0.0207(4)
<b>C2</b>	0.11945(10)	0.8457(2)	0.16424(8)	0.0243(4)
<b>C3</b>	0.18338(10)	0.8601(2)	0.14997(9)	0.0314(5)
<b>H3</b>	0.1884	0.8270	0.1141	0.038
<b>C4</b>	0.23922(10)	0.9210(3)	0.18668(9)	0.0351(5)
<b>H4</b>	0.2824	0.9289	0.1763	0.042
<b>C5</b>	0.23189(10)	0.9704(2)	0.23851(9)	0.0321(5)
<b>H5</b>	0.2701	10.149	0.2635	0.038
<b>C6</b>	0.16936(9)	0.9566(2)	0.25514(8)	0.0252(4)

<b>C7</b>	0.16502(9)	1.0223(2)	0.31086(8)	0.0257(4)
<b>C8</b>	0.19661(10)	0.9493(2)	0.36077(8)	0.0299(5)
<b>C9</b>	0.19221(11)	1.0163(3)	0.41168(9)	0.0363(5)
<b>H9</b>	0.2133	0.9670	0.4457	0.044
<b>C10</b>	0.15809(11)	1.1522(3)	0.41428(9)	0.0362(5)
<b>C11</b>	0.12804(11)	1.2234(2)	0.36413(9)	0.0334(5)
<b>H11</b>	0.1046	13.170	0.3652	0.040
<b>C12</b>	0.13129(10)	1.1616(2)	0.31243(8)	0.0281(5)
<b>C13</b>	0.06004(10)	0.7948(2)	0.11980(8)	0.0243(4)
<b>C14</b>	0.04800(11)	0.6409(2)	0.10813(8)	0.0294(5)
<b>C15 -</b>	0.00748(11)	0.5983(3)	0.06568(8)	0.0336(5)
<b>H15</b>	-0.0152	0.4936	0.0573	0.040
<b>C16</b>	-0.05187(11)	0.7052(3)	0.03525(8)	0.0328(5)
<b>C17</b>	-0.03752(10)	0.8574(2)	0.04628(8)	0.0315(5)
<b>H17</b>	-0.0665	0.9317	0.0249	0.038
<b>C18</b>	0.01788(10)	0.9049(2)	0.08752(8)	0.0267(4)
<b>C19</b>	0.09947(12)	1.2439(2)	0.25912(9)	0.0359(5)
<b>H19A</b>	0.0826	13.432	0.2683	0.054
<b>H19B</b>	0.0610	11.841	0.2379	0.054
<b>H19C</b>	0.1341	12.579	0.2365	0.054
<b>C20</b>	0.15399(14)	1.2221(3)	0.47006(10)	0.0530(7)
<b>H20A</b>	0.1738	11.519	0.5004	0.080
<b>H20B</b>	0.1058	12.419	0.4708	0.080
<b>H20C</b>	0.1798	13.177	0.4751	0.080
<b>C21</b>	0.23332(12)	0.8002(3)	0.36072(10)	0.0404(5)
<b>H21A</b>	0.2080	0.7361	0.3303	0.061
<b>H21B</b>	0.2360	0.7489	0.3968	0.061
<b>H21C</b>	0.2799	0.8182	0.3550	0.061
<b>C22</b>	0.03127(11)	1.0718(2)	0.09824(9)	0.0348(5)
<b>H22A</b>	0.0078	11.300	0.0654	0.052
<b>H22B</b>	0.0809	10.912	0.1051	0.052
<b>H22C</b>	0.0138	11.028	0.1311	0.052
<b>C23</b>	-0.11556(12)	0.6570(3)	-0.00653(10)	0.0470(6)
<b>H23A</b>	-0.1068	0.5608	-0.0239	0.071
<b>H23B</b>	-0.1278	0.7350	-0.0356	0.071
<b>H23C</b>	-0.1536	0.6438	0.0127	0.071
<b>C24</b>	0.09246(13)	0.5223(3)	0.14280(9)	0.0420(6)
<b>H24A</b>	0.1394	0.5293	0.1366	0.063
<b>H24B</b>	0.0737	0.4213	0.1318	0.063
<b>H24C</b>	0.0932	0.5392	0.1826	0.063

## 6.5 Kristallstrukturdaten von 8

### 6.5.1 Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von 8

Summenformel	C <sub>48</sub> H <sub>50</sub> Cl <sub>5</sub> GaN <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Rel. Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	963.81
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Kristallform	rote Plättchen
a [Å]	18.994(4)
b [Å]	15.787(3)
c [Å]	15.636(3)
α [°]	90.00(3)
β [°]	102.38(3)
γ [°]	90.00(3)
V [Å <sup>3</sup> ]	4579.6(16)
Z	4
ρ <sub>(ber)</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.398
T [K]	173
λ <sub>MoKα</sub>	0.71073
Unabhängige Reflexe	5252
Reflexe mit I > 2σ(I)	4664
Goof	1.036
R <sub>Int</sub>	0.0337
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.1200
Zahl der freien Parameter	282

### 6.5.2 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) von 8

---

<b>GaCl3</b>	2.1507 (8)	<b>C1NP2i</b>	126.54 (16)
<b>GaCl2</b>	2.1834 (9)	<b>C1NP1</b>	136.88 (16)
<b>P1N</b>	1.664 (2)	<b>C1NP2</b>	124.67 (16)
<b>P1Ni</b>	1.813 (2)	<b>P1NP2</b>	97.43 (10)
<b>P1Cl1</b>	1.986 (2)	<b>C1NP1i</b>	133.50 (15)
<b>P1P2</b>	2.5550 (17)	<b>Cl1iP1NC1</b>	39.0 (5)
<b>P2Ni</b>	1.614 (2)	<b>Cl1P1NC1</b>	-59.8 (2)
<b>P2N</b>	1.736 (2)	<b>NiP1NP2</b>	2.29 (7)
<b>NC1</b>	1.435 (2)	<b>Cl1P1NP2</b>	108.25 (10)
<b>Cl3iiGaCl3</b>	109.66 (5)	<b>NiP2NP1</b>	-2.55 (7)
<b>Cl3iiGaCl2</b>	109.54 (4)	<b>P1NC1C2</b>	-29.9 (3)
<b>Cl3GaCl2</b>	110.15 (4)	<b>P2NC1C2</b>	164.50 (15)
<b>Cl2iiGaCl2</b>	107.77 (5)	<b>P1iNC1C2</b>	-72.4 (3)
<b>NP1Ni</b>	81.21 (13)	<b>P2iNC1C6</b>	-44.6 (3)
<b>NP1Cl1</b>	101.16 (10)	<b>P1NC1C6</b>	150.74 (19)
<b>NiP1Cl1</b>	107.22 (9)	<b>P2NC1C6</b>	-14.9 (3)

Cl1P1P2

110.48 (8)

NiP2N

85.02 (13)

## 6.5.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter von 8

Atom	x	y	z	Ueq [Å <sup>2</sup> ]
Ga	0.0000	0.21025(2)	0.7500	0.03282(12)
Cl2	-0.09127(5)	0.29177(5)	0.75783(6)	0.0614(2)
Cl3	0.02723(4)	0.13179(6)	0.86479(5)	0.0557(2)
P1	0.02184(6)	0.15122(8)	0.26852(8)	0.0300(3)
P2	-0.01719(6)	0.30476(7)	0.23543(8)	0.0272(3)
N	0.04002(9)	0.22982(12)	0.20571(11)	0.0261(4)
Cl1	-0.03488(8)	0.07403(9)	0.17942(11)	0.0516(4)
C1	0.07668(10)	0.23945(13)	0.13500(12)	0.0199(4)
C2	0.13428(10)	0.18582(13)	0.12955(12)	0.0200(4)
C3	0.16959(11)	0.19879(13)	0.06092(13)	0.0224(4)
H3	0.2094	0.1638	0.0566	0.027
C4	0.14792(11)	0.26152(13)	0.00096(13)	0.0238(4)
H4	0.1725	0.2691	-0.0473	0.029
C5	0.09018(12)	0.31326(13)	0.00501(13)	0.0249(4)
H5	0.0751	0.3559	-0.0379	0.030
C6	0.05407(11)	0.30366(13)	0.07290(13)	0.0226(4)
C7	-0.00752(11)	0.36007(14)	0.08000(13)	0.0253(4)
C8	0.00608(12)	0.44200(14)	0.11528(14)	0.0275(4)
C9	-0.05164(13)	0.49104(15)	0.12857(15)	0.0318(5)
H9	-0.0425	0.5458	0.1537	0.038
C10	-0.12206(13)	0.46197(16)	0.10608(16)	0.0348(5)
C11	-0.13475(12)	0.38234(17)	0.06771(16)	0.0343(5)
H11	-0.1830	0.3628	0.0504	0.041
C12	-0.07886(12)	0.33004(16)	0.05375(14)	0.0295(5)
C13	0.15712(10)	0.11459(13)	0.19174(13)	0.0222(4)
C14	0.19932(11)	0.12975(15)	0.27608(14)	0.0277(4)
C15	0.22098(12)	0.06102(17)	0.33089(15)	0.0344(5)
H15	0.2495	0.0710	0.3878	0.041
C16	0.20248(12)	-0.02149(16)	0.30558(16)	0.0334(5)
C17	0.16202(12)	-0.03546(15)	0.22176(15)	0.0302(5)
H17	0.1492	-0.0918	0.2035	0.036
C18	0.13969(11)	0.03103(13)	0.16378(14)	0.0245(4)
C19	-0.09499(13)	0.24465(18)	0.01110(17)	0.0389(5)
H19A	-0.1469	0.2335	0.0011	0.058
H19B	-0.0688	0.2008	0.0495	0.058
H19C	-0.0798	0.2441	-0.0450	0.058
C20	-0.18362(16)	0.5161(2)	0.1213(2)	0.0494(7)
H20A	-0.1912	0.5060	0.1806	0.074
H20B	-0.2276	0.5015	0.0784	0.074
H20C	-0.1721	0.5760	0.1150	0.074
C21	0.08159(13)	0.47615(15)	0.14059(18)	0.0357(5)
H21A	0.0810	0.5309	0.1699	0.054

<b>H21B</b>	0.1012	0.4835	0.0879	0.054
<b>H21C</b>	0.1118	0.4363	0.1804	0.054
<b>C22</b>	0.22096(14)	0.21842(17)	0.30619(17)	0.0387(6)
<b>H22A</b>	0.2494	0.2168	0.3664	0.058
<b>H22B</b>	0.1777	0.2528	0.3041	0.058
<b>H22C</b>	0.2499	0.2434	0.2677	0.058
<b>C23</b>	0.22542(16)	-0.0951(2)	0.3668(2)	0.0484
<b>H23A</b>	0.2604	-0.0755	0.4186	0.073
<b>H23B</b>	0.2476	-0.1388	0.3367	0.073
<b>H23C</b>	0.1832	-0.1187	0.3849	0.073
<b>C24</b>	0.09843(13)	0.01232(15)	0.07231(15)	0.0326(5)
<b>H24A</b>	0.1292	0.0236	0.0306	0.049
<b>H24B</b>	0.0556	0.0485	0.0585	0.049
<b>H24C</b>	0.0837	-0.0473	0.0682	0.049

---

## 6.6 Kristallstrukturdaten von 9

### 6.6.1 Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von 9

Summenformel	C <sub>48</sub> H <sub>50</sub> Cl <sub>6</sub> Ga <sub>2</sub> N <sub>8</sub> P <sub>2</sub>
Rel. Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	1153.04
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/c
Kristallform	rote Plättchen
a [Å]	16.096(3)
b [Å]	15.286(3)
c [Å]	22.432(5)
α [°]	90.00(3)
β [°]	103.60(3)
γ [°]	90.00(3)
V [Å <sup>3</sup> ]	5364.4(19)
Z	4
ρ <sub>(ber)</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.428
T [K]	173
λ <sub>MoKα</sub>	0.71073
Unabhängige Reflexe	11921
Reflexe mit I > 2σ(I)	7665
Goof	1.036
R <sub>Int</sub>	0.0677
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.1132
Zahl der freien Parameter	607

## 6.6.2 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) von 9

<b>Ga1N6</b>	1.987 (3)	<b>N5N4N3</b>	174.0 (5)
<b>Ga1Cl1</b>	2.1444 (11)	<b>C2C1N1</b>	119.4 (3)
<b>Ga1Cl3</b>	2.1563 (12)	<b>C6C1N1</b>	119.6 (3)
<b>Ga1Cl2</b>	2.1597 (11)	<b>Cl6Ga2N6N7</b>	104.0 (2)
<b>Ga2N6</b>	1.974 (3)	<b>Cl4Ga2N6N7</b>	-134.4 (2)
<b>Ga2Cl6</b>	2.1451 (12)	<b>Cl5Ga2N6N7</b>	-15.9 (3)
<b>Ga2Cl4</b>	2.1478 (15)	<b>Cl6Ga2N6Ga1</b>	-87.23 (17)
<b>Ga2Cl5</b>	2.1537 (12)	<b>Cl4Ga2N6Ga1</b>	34.38 (18)
<b>N6N7</b>	1.259 (4)	<b>Cl5Ga2N6Ga1</b>	152.93 (14)
<b>N7N8</b>	1.123 (4)	<b>Cl1Ga1N6N7</b>	-149.5 (2)
<b>P1N1</b>	1.664 (3)	<b>Cl3Ga1N6N7</b>	87.9 (2)
<b>P1N2</b>	1.681 (3)	<b>Cl2Ga1N6N7</b>	-27.8 (2)
<b>P1P2</b>	2.6081 (12)	<b>Cl1Ga1N6Ga2</b>	41.26 (18)
<b>P2N3</b>	1.706 (3)	<b>Cl3Ga1N6Ga2</b>	-81.28 (17)
<b>P2N1</b>	1.773 (3)	<b>Cl2Ga1N6Ga2</b>	163.04 (14)
<b>P2N2</b>	1.784 (2)	<b>Ga2N6N7N8</b>	-160 (100)
<b>N1C1</b>	1.433 (4)	<b>Ga1N6N7N8</b>	30 (37)
<b>N2C25</b>	1.439 (4)	<b>N1P1P2N3</b>	78.32 (17)
<b>N3N4</b>	1.258 (4)	<b>N2P1P2N3</b>	-93.52 (17)
<b>N4N5</b>	1.142 (4)	<b>N2P1P2N1</b>	-171.8 (2)
<b>N6Ga1Cl1</b>	105.90 (9)	<b>N1P1P2N2</b>	171.8 (2)
<b>N6Ga1Cl3</b>	105.48 (9)	<b>P2P1N1C1</b>	-168.6 (4)
<b>Cl1Ga1Cl3</b>	115.18 (5)	<b>N2P1N1P2</b>	5.54 (13)
<b>N6Ga1Cl2</b>	103.62 (9)	<b>N3P2N1C1</b>	60.5 (3)
<b>Cl1Ga1Cl2</b>	115.32 (5)	<b>N2P2N1C1</b>	163.6 (3)
<b>Cl3Ga1Cl2</b>	110.07 (5)	<b>P1P2N1C1</b>	168.9 (3)
<b>N6Ga2Cl6</b>	108.28 (9)	<b>N3P2N1P1</b>	-108.43 (15)
<b>N6Ga2Cl4</b>	104.03 (9)	<b>N2P2N1P1</b>	-5.30 (13)
<b>Cl6Ga2Cl4</b>	114.01 (6)	<b>N1P1N2C25</b>	-157.8 (3)
<b>N6Ga2Cl5</b>	104.63 (9)	<b>P2P1N2C25</b>	-152.4 (3)
<b>Cl6Ga2Cl5</b>	112.21 (5)	<b>N1P1N2P2</b>	-5.49 (13)
<b>Cl4Ga2Cl5</b>	112.79 (6)	<b>N3P2N2C25</b>	-110.9 (3)
<b>N7N6Ga2</b>	118.8 (2)	<b>N1P2N2C25</b>	157.3 (3)
<b>N7N6Ga1</b>	114.9 (2)	<b>P1P2N2C25</b>	152.0 (3)
<b>Ga2N6Ga1</b>	125.46 (14)	<b>N3P2N2P1</b>	97.09 (15)
<b>N8N7N6</b>	179.3 (4)	<b>N1P2N2P1</b>	5.23 (13)
<b>N1P1N2</b>	84.64 (12)	<b>N1P2N3N4</b>	-139.0 (3)
<b>N3P2N1</b>	94.47 (14)	<b>N2P2N3N4</b>	141.7 (3)
<b>N3P2N2</b>	103.73 (14)	<b>P1P2N3N4</b>	-177.2 (2)
<b>N1P2N2</b>	78.56 (12)	<b>P2N3N4N5</b>	178 (100)
<b>N3P2P1</b>	105.02 (11)	<b>P1N1C1C2</b>	22.1 (4)
<b>C1N1P1</b>	131.0 (2)	<b>P2N1C1C2</b>	-143.3 (3)
<b>C1N1P2</b>	129.2 (2)	<b>P1N1C1C6</b>	-157.2 (3)
<b>P1N1P2</b>	98.70 (13)	<b>P2N1C1C6</b>	37.4 (4)
<b>C25N2P1</b>	127.4 (2)	<b>P1N2C25C30</b>	-162.0 (2)
<b>C25N2P2</b>	128.1 (2)	<b>P2N2C25C30</b>	53.8 (4)
<b>P1N2P2</b>	97.60 (13)	<b>P1N2C25C26</b>	18.3 (4)
<b>N4N3P2</b>	116.3 (3)	<b>P2N2C25C26</b>	-125.9 (3)

### 6.6.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter von 9

Atom	x	y	z	Ueq [Å <sup>2</sup> ]
<b>Ga1</b>	0.17102(2)	0.21952(3)	0.021959(17)	0.03214(10)
<b>Ga2</b>	0.29541(2)	0.33643(3)	-0.060761(19)	0.04005(12)
<b>N6</b>	0.21251(17)	0.24449(18)	0.05301(12)	0.0310(6)
<b>N7</b>	0.19270(18)	0.18795(19)	-0.09478(13)	0.0335(7)
<b>N8</b>	0.1743(2)	.1374(2)	-0.13184(14)	0.0494(8)
<b>Cl1</b>	0.15036(8)	0.34454(7)	0.05938(5)	0.0659(3)
<b>Cl2</b>	0.05733(6)	0.14221(7)	-0.01166(5)	0.0484(2)
<b>Cl3</b>	0.26914(6)	0.14048(7)	0.07922(4)	0.0499(3)
<b>Cl4</b>	0.38113(8)	0.34138(10)	0.02842(6)	0.0862(4)
<b>Cl5</b>	0.35583(8)	0.28866(8)	-0.13046(6)	0.0773(4)
<b>Cl6</b>	0.22646(7)	0.45570(6)	-0.08745(5)	0.0550(3)
<b>P1</b>	0.31349(5)	-0.19463(6)	-0.23385(4)	0.02762(19)
<b>P2</b>	0.19474(5)	-0.21990(6)	-0.17413(4)	0.02828(19)
<b>N1</b>	0.28993(15)	-0.15931(17)	-0.16964(11)	0.0255(6)
<b>N2</b>	0.21887(15)	-0.24638(17)	-0.24566(11)	0.0248(6)
<b>N3</b>	0.12924(17)	-0.1311(2)	-0.19082(14)	0.0390(7)
<b>N4</b>	0.0682(2)	-0.1274(2)	-0.16464(16)	0.0548(9)
<b>N5</b>	0.0111(2)	-0.1171(3)	-0.14337(19)	0.0780(13)
<b>C1</b>	0.32461(19)	-0.0888(2)	-0.12935(14)	0.0278(7)
<b>C2</b>	0.3664(2)	-0.0193(2)	-0.15159(16)	0.0329(8)
<b>C3</b>	0.3963(2)	0.0501(2)	-0.11265(17)	0.0419(9)
<b>H3</b>	0.4231	0.0981	-0.1274	0.050
<b>C4</b>	0.3878(3)	0.0508(3)	-0.05272(18)	0.0484(10)
<b>H4</b>	0.4083	0.0992	-0.0268	0.058
<b>C5</b>	0.3494(2)	-0.0189(3)	-0.03066(17)	0.0442(9)
<b>H5</b>	0.3447	-0.0184	0.0108	0.053
<b>C6</b>	0.3173(2)	-0.0903(2)	-0.06789(15)	0.0338(8)
<b>C7</b>	0.2733(2)	-0.1656(2)	-0.04558(14)	0.0316(7)
<b>C8</b>	0.1945(2)	-0.1527(2)	-0.03107(16)	0.0381(8)
<b>C9</b>	0.1513(2)	-0.2257(3)	-0.01569(17)	0.0448(9)
<b>H9</b>	0.0966	-0.2174	-0.0073	0.054
<b>C10</b>	0.1846(3)	-0.3090(3)	-0.01214(17)	0.0429(9)
<b>C11</b>	0.2659(2)	-0.3194(2)	-0.02264(15)	0.0377(8)
<b>H11</b>	0.2910 -0	0.3760	-0.0191	0.045
<b>C12</b>	0.3114(2)	-0.2489(2)	-0.03814(14)	0.0336(8)
<b>C13</b>	0.3813(2)	-0.0245(2)	-0.21490(15)	0.0301(7)
<b>C14</b>	0.3157(2)	-0.0072(2)	-0.26733(16)	0.0365(8)
<b>C15</b>	0.3318(2)	-0.0208(2)	-0.32483(16)	0.0410(9)
<b>H15</b>	0.2875	-0.0099	-0.3603	0.049
<b>C16</b>	0.4112(2)	-0.0501(2)	-0.33225(17)	0.0413(9)
<b>C17</b>	0.4744(2)	-0.0649(2)	-0.28011(17)	0.0373(8)
<b>H17</b>	0.5288	-0.0842	-0.2844	0.045
<b>C18</b>	0.4620(2)	-0.0528(2)	-0.22136(16)	0.0326(8)
<b>C19</b>	0.1559(3)	-0.0611(2)	-0.03122(19)	0.0495(10)
<b>H19A</b>	0.1839	-0.0303	0.0064	0.074
<b>H19B</b>	0.0945	-0.0661	-0.0333	0.074

<b>H19C</b>	0.1644	-0.0284	-0.0669	0.074
<b>C20</b>	0.1351(3)	-0.3867(3)	0.0046(2)	0.0641(13)
<b>H20A</b>	0.0871	-0.3654	0.0205	0.096
<b>H20B</b>	0.1731	-0.4221	0.0360	0.096
<b>H20C</b>	0.1134	-0.4225	-0.0320	0.096
<b>C21</b>	0.4017(2)	-0.2626(3)	-0.04506(17)	0.0448(9)
<b>H21A</b>	0.4192	-0.3232	-0.0344	0.067
<b>H21B</b>	0.4404	-0.2226	-0.0177	0.067
<b>H21C</b>	0.4041	-0.2511	-0.0876	0.067
<b>C22</b>	0.2299(2)	0.0285(3)	-0.26162(19)	0.0511(10)
<b>H22A</b>	0.2388	0.0820	-0.2369	0.077
<b>H22B</b>	0.2009	-0.0152	-0.2418	0.077
<b>H22C</b>	0.1947	0.0418	-0.3025	0.077
<b>C23</b>	0.4272(3)	-0.0629(3)	-0.39530(19)	0.0603(12)
<b>H23A</b>	0.4619	-0.0143	-0.4046	0.090
<b>H23B</b>	0.3725	-0.0644	-0.4258	0.090
<b>H23C</b>	0.4576	-0.1181	-0.3965	0.090
<b>C24</b>	0.5342(2)	-0.0703(3)	-0.16621(18)	0.0471(10)
<b>H24A</b>	0.5850	-0.0886	-0.1799	0.071
<b>H24B</b>	0.5174	-0.1168	-0.1414	0.071
<b>H24C</b>	0.5470	-0.0169	-0.1416	0.071
<b>C25</b>	0.19169(19)	-0.3215(2)	-0.28393(14)	0.0249(7)
<b>C26</b>	0.25334(19)	-0.3743(2)	-0.30202(14)	0.0263(7)
<b>C27</b>	0.2265(2)	-0.4445(2)	-0.34101(16)	0.0360(8)
<b>H27</b>	0.2678	-0.4801	-0.3534	0.043
<b>C28</b>	0.1403(2)	-0.4637(2)	0.36222(16)	0.0381(8)
<b>H28</b>	0.1225	-0.5107	-0.3899	0.046
<b>C29</b>	0.0806(2)	-0.4133(2)	-0.34245(16)	0.0368(8)
<b>H29</b>	0.0217	-0.4274	-0.3562	0.044
<b>C30</b>	0.1045(2)	-0.3423(2)	-0.30284(14)	0.0280(7)
<b>C31</b>	0.34676(19)	-0.3564(2)	-0.27819(14)	0.0255(7)
<b>C32</b>	0.3944(2)	-0.3186(2)	-0.31708(14)	0.0287(7)
<b>C33</b>	0.4798(2)	-0.2976(2)	-0.29252(15)	0.0320(8)
<b>H33</b>	0.5121	-0.2725	-0.3186	0.038
<b>C34</b>	0.51920(19)	-0.3120(2)	-0.23158(16)	0.0305(7)
<b>C35</b>	0.4720(2)	-0.3507(2)	-0.19411(15)	0.0307(7)
<b>H35</b>	0.4985	-0.3610	-0.1522	0.037
<b>C36</b>	0.38685(19)	-0.3748(2)	-0.21648(14)	0.0274(7)
<b>C37</b>	0.03584(19)	-0.2931(2)	-0.28192(14)	0.0276(7)
<b>C38</b>	0.0017(2)	-0.2164(2)	-0.31154(15)	0.0322(7)
<b>C39</b>	-0.0680(2)	-0.1766(3)	-0.29470(18)	0.0433(9)
<b>H39</b>	-0.0914	-0.1243	-0.3146	0.052
<b>C40</b>	-0.1034(2)	-0.2124(3)	-0.2493(2)	0.0536(11)
<b>C41</b>	-0.0673(2)	-0.2878(3)	-0.21956(18)	0.0504(11)
<b>H41</b>	-0.0901	-0.3114	-0.1876	0.060
<b>C42</b>	0.0014(2)	-0.3298(3)	-0.23528(16)	0.0400(9)
<b>C43</b>	0.3542(3)	-0.2990(3)	-0.38321(16)	0.0491(10)
<b>H43A</b>	0.3971	-0.2735	-0.4026	0.074
<b>H43B</b>	0.3071	-0.2575	-0.3857	0.074
<b>H43C</b>	0.3322	-0.3533	-0.4044	0.074
<b>C44</b>	0.6124(2)	-0.2879(3)	-0.20694(19)	0.0463(10)

<b>H44A</b>	0.6285	-0.2984	-0.1626	0.069
<b>H44B</b>	0.6207	-0.2259	-0.2151	0.069
<b>H44C</b>	0.6481	-0.3238	-0.2271	0.069
<b>C45</b>	0.3390(2)	-0.4215(2)	-0.17542(16)	0.0374(8)
<b>H45A</b>	0.3794	-0.4401	-0.1377	0.056
<b>H45B</b>	0.3100	-0.4730	-0.1968	0.056
<b>H45C</b>	0.2966	-0.3819	-0.1652	0.056
<b>C46</b>	0.0374(3)	-0.1760(3)	-0.36118(17)	0.0456(9)
<b>H46A</b>	0.0938	-0.1511	-0.3432	0.068
<b>H46B</b>	-0.0010	-0.1297	-0.3816	0.068
<b>H46C</b>	0.0428	-0.2209	-0.3912	0.068
<b>C47</b>	-0.1781(3)	-0.1671(4)	-0.2306(3)	0.0866(18)
<b>H47A</b>	-0.2041	-0.1245	-0.2622	0.130
<b>H47B</b>	-0.1572	-0.1369	-0.1914	0.130
<b>H47C</b>	-0.2208	-0.2108	-0.2263	0.130
<b>C48</b>	0.0361(3)	-0.4138(3)	-0.2029(2)	0.0615(12)
<b>H48A</b>	0.0095	-0.4242	-0.1685	0.092
<b>H48B</b>	0.0982	-0.4088	-0.1875	0.092
<b>H48C</b>	0.0232	-0.4628	-0.2318	0.092

## 6.7 Kristallstrukturdaten von 12

### 6.7.1 Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von 12

Summenformel	C <sub>27</sub> H <sub>34</sub> Cl <sub>2</sub> N P Si
Rel. Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	502.51
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P b c a
Kristallform	farbloser Block
a [Å]	16.148(3)
b [Å]	17.830(4)
c [Å]	18.294(4)
α [°]	90.00(3)
β [°]	90.00(3)
γ [°]	90.00(3)
V [Å <sup>3</sup> ]	5364.4(19)
Z	8
ρ <sub>(ber)</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.267
T [K]	173
λ <sub>MoKα</sub>	0.71073
Unabhängige Reflexe	11924
Reflexe mit I > 2σ(I)	8935
Goof	1.035
R <sub>Int</sub>	0.0597
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0951
Zahl der freien Parameter	298

### 6.7.2 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) von 12

<b>PN</b>	1.6720(9)	<b>NPC11</b>	101.81(3)
<b>PC12</b>	2.0880(5)	<b>Cl2PC11</b>	95.448(19)
<b>PC11</b>	2.0998(5)	<b>C4NP</b>	110.90(6)
<b>NC4</b>	1.4646(12)	<b>C4NSi</b>	121.95(6)
<b>NSi</b>	1.8088(9)	<b>PNSi</b>	127.14(5)
<b>SiC1</b>	1.8613(12)	<b>NSiC1</b>	110.33(5)
<b>SiC2</b>	1.8622(13)	<b>NSiC2</b>	113.17(5)
<b>SiC3</b>	1.8703(13)	<b>C1SiC2</b>	106.33(6)
<b>C1H1A</b>	0.9800	<b>NSiC3</b>	107.73(5)
<b>NPC12</b>	107.40(4)	<b>C1SiC3</b>	108.01(6)

### 6.7.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter von 12

<b>Atom</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>Ueq [Å<sup>2</sup>]</b>
<b>P</b>	0.043330(18)	0.172248(15)	0.603876(15)	0.02182(6)
<b>Cl1</b>	0.155370(19)	0.192750(19)	0.658600(19)	0.03611(7)
<b>Cl2</b>	0.01223(2)	0.077168(15)	0.664592(16)	0.03179(7)
<b>N</b>	-0.01581(5)	0.24281(4)	0.63386(4)	0.01749(14)
<b>Si</b>	-0.02392(2)	0.277134(16)	0.726628(15)	0.02089(6)
<b>C1</b>	-0.03642(10)	0.19747(7)	0.79145(7)	0.0347(3)
<b>H1A</b>	0.0834	0.1664	0.7762	0.052
<b>H1B</b>	-0.0466	0.2170	0.8407	0.052
<b>H1C</b>	0.0142	0.1671	0.7916	0.052
<b>C2</b>	0.06948(9)	0.32977(7)	0.75718(7)	0.0313(2)
<b>H2A</b>	0.1063	0.2960	0.7842	0.047
<b>H2B</b>	0.0526	0.3713	0.7890	0.047
<b>H2C</b>	0.0987	0.3497	0.7144	0.047
<b>C3</b>	-0.11897(8)	0.33678(7)	0.73238(7)	0.0314(2)
<b>H3A</b>	-0.1444	0.3407	0.6839	0.047
<b>H3B</b>	-0.1039	0.3869	0.7498	0.047
<b>H3C</b>	-0.1584	0.3140	0.7665	0.047
<b>C4</b>	-0.06186(6)	0.27708(5)	0.57352(5)	0.01618(15)
<b>C21</b>	0.01827(7)	0.45872(5)	0.62517(6)	0.02181(18)
<b>C16</b>	0.02753(6)	0.39495(5)	0.58059(5)	0.01857(16)
<b>C5</b>	-0.12184(6)	0.23517(5)	0.53534(5)	0.01804(16)
<b>C6</b>	-0.16629(7)	0.26957(6)	0.47889(6)	0.02240(18)
<b>H6</b>	-0.2062	0.2413	0.4526	0.027
<b>C7</b>	-0.15332(7)	0.34395(6)	0.46054(6)	0.02426(19)
<b>H7</b>	-0.1858	0.3671	0.4236	0.029
<b>C8</b>	-0.09244(7)	0.38437(6)	0.49671(6)	0.02177(18)
<b>H8</b>	-0.0830	0.4353	0.4837	0.026
<b>C9</b>	-0.04471(6)	0.35165(5)	0.55189(5)	0.01768(16)

<b>C10</b>	-0.13809(6)	0.15355(5)	0.54913(5)	0.01935(17)
<b>C11</b>	-0.10471(7)	0.09993(6)	0.50077(6)	0.02166(18)
<b>C12</b>	-0.12154(7)	0.02405(6)	0.51253(7)	0.0264(2)
<b>H13</b>	-0.0979	-0.0122	0.4806	0.032
<b>C13</b>	-0.17172(7)	0.00004(6)	0.56945(7)	0.0285(2)
<b>C14</b>	-0.20661(7)	0.05390(7)	0.61489(7)	0.0288(2)
<b>H15</b>	-0.2425	0.0383	0.6531	0.035
<b>C15</b>	-0.19059(7)	0.13015(6)	0.60599(6)	0.02362(19)
<b>C17</b>	0.10733(6)	0.37416(6)	0.55668(6)	0.02143(18)
<b>C18</b>	0.17623(7)	0.41123(6)	0.58502(7)	0.0262(2)
<b>H19</b>	0.2300	0.3968	0.5692	0.031
<b>C19</b>	0.16830(7)	0.46877(6)	0.63586(7)	0.0262(2)
<b>C20</b>	0.08914(7)	0.49295(6)	0.65349(6)	0.0256(2)
<b>H21</b>	0.0829	0.5342	0.6859	0.031
<b>C22</b>	-0.23138(8)	0.18545(8)	0.65677(7)	0.0328(2)
<b>H25A</b>	-0.2846	0.1653	0.6733	0.049
<b>H25B</b>	-0.2405	0.2329	0.6309	0.049
<b>H25C</b>	-0.1955	0.1942	0.6991	0.049
<b>C23</b>	-0.05353(8)	0.12175(7)	0.43521(6)	0.0287(2)
<b>H23A</b>	-0.0231	0.0778	0.4174	0.043
<b>H23B</b>	-0.0142	0.1611	0.4491	0.043
<b>H23C</b>	-0.0900	0.1405	0.3965	0.043
<b>C24</b>	-0.18920(9)	-0.08215(7)	0.58148(10)	0.0422(3)
<b>H24A</b>	-0.1844	-0.0938	0.6337	0.063
<b>H24B</b>	-0.1492	-0.1122	0.5539	0.063
<b>H24C</b>	-0.2454	-0.0938	0.5647	0.063
<b>C25</b>	-0.06496(8)	0.49475(7)	0.63964(8)	0.0314(2)
<b>H28A</b>	-0.0681	0.5103	0.6909	0.047
<b>H28B</b>	-0.1091	0.4586	0.6294	0.047
<b>H28C</b>	-0.0716	0.5387	0.6080	0.047
<b>C26</b>	0.11949(7)	0.31692(6)	0.49681(7)	0.0275(2)
<b>H26A</b>	0.1744	0.3235	0.4749	0.041
<b>H26B</b>	0.0769	0.3238	0.4592	0.041
<b>H26C</b>	0.1151	0.2663	0.5174	0.041
<b>C27</b>	0.24414(9)	0.50368(8)	0.67017(9)	0.0392(3)
<b>H27A</b>	0.2289	0.5513	0.6933	0.059
<b>H27B</b>	0.2859	0.5128	0.6323	0.059
<b>H27C</b>	0.2668	0.4696	0.7071	0.059

---

## 6.8 Kristallstrukturdaten von 13

### 6.8.1 Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von 13

Summenformel	C <sub>25</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>5</sub> Ga <sub>4</sub> N <sub>4</sub> P
Rel. Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	661.45
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub>
Kristallform	farbloser Block
a [Å]	9.0430(18)
b [Å]	13.945(3)
c [Å]	11.948(2)
α [°]	90.00(3)
β [°]	95.32(3)
γ [°]	90.00(3)
V [Å <sup>3</sup> ]	1500.2(5)
Z	2
ρ <sub>(ber)</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.464
T [K]	173
λ <sub>MoKα</sub>	0.71073
Unabhängige Reflexe	12927
Reflexe mit I > 2σ(I)	10274
Goof	0.951
R <sub>Int</sub>	0.0213
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0679
Zahl der freien Parameter	341

### 6.8.2 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) von 13

---

<b>PN4</b>	1.6412 (13)	<b>Cl3GaCl1</b>	113.52 (3)
<b>PN1</b>	1.6653 (12)	<b>Cl2GaCl1</b>	115.39 (2)
<b>N1N2</b>	1.3708 (16)	<b>C2C1N1</b>	119.85 (11)
<b>N1C1</b>	1.4473 (16)	<b>C6C1N1</b>	116.47 (11)
<b>N2N3</b>	1.2728 (16)	<b>N4PN1N2</b>	0.88 (10)
<b>N3N4</b>	1.3696 (17)	<b>N4PN1C1</b>	166.96 (12)
<b>N4Ga</b>	1.9878 (12)	<b>C1N1N2N3</b>	-168.60 (12)
<b>GaCl3</b>	2.1371 (7)	<b>PN1N2N3</b>	-1.18 (16)
<b>GaCl2</b>	2.1435 (6)	<b>N1N2N3N4</b>	0.85 (18)
<b>GaCl1</b>	2.1561 (7)	<b>N2N3N4P</b>	-0.21 (17)
<b>N4PN1</b>	87.76 (6)	<b>N2N3N4Ga</b>	166.70 (10)
<b>N2N1C1</b>	117.64 (10)	<b>N1PN4N3</b>	-0.39 (11)
<b>N2N1P</b>	114.28 (9)	<b>N1PN4Ga</b>	-165.99 (9)
<b>C1N1P</b>	126.68 (9)	<b>N3N4GaCl3</b>	71.66 (11)
<b>N3N2N1</b>	110.99 (11)	<b>PN4GaCl3</b>	-123.20 (8)
<b>N2N3N4</b>	112.68 (11)	<b>N3N4GaCl2</b>	-49.52 (11)
<b>N3N4P</b>	114.27 (9)	<b>PN4GaCl2</b>	115.62 (8)

<b>N3N4Ga</b>	117.85 (9)	<b>N3N4GaCl1</b>	-169.08 (10)
<b>PN4Ga</b>	126.37 (7)	<b>PN4GaCl1</b>	-3.94 (9)
<b>N4GaCl3</b>	109.32 (4)	<b>N2N1C1C2</b>	-64.61 (16)
<b>N4GaCl2</b>	104.52 (4)	<b>PN1C1C2</b>	129.72 (12)
<b>Cl3GaCl2</b>	112.96 (2)	<b>N2N1C1C6</b>	114.44 (13)
<b>N4GaCl1</b>	99.67 (4)	<b>PN1C1C6</b>	-51.23 (16)

### 6.8.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter von 13

Atom	x	y	z	Ueq [Å <sup>2</sup> ]
<b>P</b>	0.47675(4)	0.78434(3)	0.38787(3)	0.02586(7)
<b>N1</b>	0.52078(12)	0.76278(8)	0.25794(9)	0.0227(2)
<b>N2</b>	0.65503(13)	0.71809(9)	0.25302(10)	0.0294(3)
<b>N3</b>	0.71895(13)	0.70418(11)	0.35112(9)	0.0320(3)
<b>N4</b>	0.63634(13)	.73604(9)	0.43411(9)	0.0264(2)
<b>Ga</b>	0.696926(17)	0.694769(14)	0.590914(11)	0.02759(4)
<b>Cl1</b>	0.50560(5)	0.74185(4)	0.67107(4)	0.04643(10)
<b>Cl2</b>	0.72348(6)	0.54243(3)	0.57968(4)	0.04822(11)
<b>Cl3</b>	0.89743(5)	0.76676(4)	0.65082(4)	0.05317(12)
<b>C1</b>	0.42203(14)	0.76746(9)	0.15560(10)	0.0215(2)
<b>C2</b>	0.46332(14)	0.81974(9)	0.06397(10)	0.0223(2)
<b>C3</b>	0.36450(15)	0.81915(11)	-0.03297(11)	0.0274(3)
<b>H3</b>	0.3887	0.8535	-0.0974	0.033
<b>C4</b>	0.23144(16)	0.76917(11)	-0.03673(12)	0.0301(3)
<b>H4</b>	0.1656	0.7699	-0.1035	0.036
<b>C5</b>	0.19352(15)	0.71786(10)	0.05656(12)	0.0283(3)
<b>H5</b>	0.1023	0.6837	0.0528	0.034
<b>C6</b>	0.28830(14)	0.71631(9)	0.15493(11)	0.0230(2)
<b>C7</b>	0.25496(14)	0.66036(10)	0.25640(11)	0.0233(2)
<b>C8</b>	0.32016(15)	0.56956(10)	0.27516(11)	0.0251(2)
<b>C9</b>	0.30303(17)	0.52224(11)	0.37560(13)	0.0316(3)
<b>H9</b>	0.3476	0.4611	0.3888	0.038
<b>C10</b>	0.22165(18)	0.56282(12)	0.45736(12)	0.0350(3)
<b>C11</b>	0.15353(17)	0.65030(12)	0.43550(13)	0.0338(3)
<b>H11</b>	0.0952	0.6770	0.4898	0.041
<b>C12</b>	0.16764(14)	0.70096(12)	0.33586(11)	0.0279(2)
<b>C13</b>	0.60375(14)	0.87713(10)	0.07259(10)	0.0225(2)
<b>C14</b>	0.60312(16)	0.96820(10)	0.12090(11)	0.0269(3)
<b>C15</b>	0.73497(18)	1.01988(12)	0.13668(12)	0.0328(3)
<b>H15</b>	0.7346	1.0819	0.1695	0.039
<b>C16</b>	0.86762(17)	0.98215(12)	0.10517(13)	0.0336(3)
<b>C17</b>	0.86395(16)	0.89426(13)	0.05241(13)	0.0328(3)
<b>H17</b>	0.9530	0.8697	0.0271	0.039
<b>C18</b>	0.73427(15)	0.83993(10)	0.03470(11)	0.0259(2)
<b>C19</b>	0.4070(2)	0.52218(12)	0.18837(13)	0.0365(3)
<b>H19A</b>	0.4348	0.4571	0.2131	0.055
<b>H19B</b>	0.4969	0.5595	0.1793	0.055
<b>H19C</b>	0.3457	0.5192	0.1164	0.055

<b>C20</b>	0.2060(3)	0.50966(19)	0.56603(17)	0.0596(6)
<b>H20A</b>	0.1420	0.5464	0.6122	0.089
<b>H20B</b>	0.3042	0.5016	0.6071	0.089
<b>H20C</b>	0.1617	0.4465	0.5492	0.089
<b>C21</b>	0.0924(2)	0.79596(13)	0.31681(16)	0.0406(4)
<b>H21A</b>	0.0443	0.8140	0.3839	0.061
<b>H21B</b>	0.0176	0.7914	0.2523	0.061
<b>H21C</b>	0.1662	0.8446	0.3018	0.061
<b>C22</b>	0.4603(2)	1.01227(13)	0.15462(18)	0.0444(4)
<b>H22A</b>	0.4807	1.0767	0.1849	0.067
<b>H22B</b>	0.4204	0.9722	0.2121	0.067
<b>H22C</b>	0.3876	1.0163	0.0886	0.067
<b>C23</b>	1.0122(2)	1.03583(17)	0.13017(17)	0.0505(5)
<b>H23A</b>	1.0753	1.0257	0.0688	0.076
<b>H23B</b>	1.0633	1.0121	0.2007	0.076
<b>H23C</b>	0.9917	1.1045	0.1372	0.076
<b>C24</b>	0.73521(19)	0.74341(12)	-0.02268(14)	0.0380(3)
<b>H24A</b>	0.6626	0.7435	-0.0889	0.057
<b>H24B</b>	0.7092	0.6934	0.0296	0.057
<b>H24C</b>	0.8344	0.7308	-0.0460	0.057
<b>C25</b>	0.1023(2)	0.98714(15)	0.69331(19)	0.0503(5)
<b>H25A</b>	0.0017	0.9613	0.6721	0.060
<b>H25B</b>	0.1175	1.0430	0.6445	0.060
<b>CI4A</b>	0.1167(10)	1.0248(5)	0.8380(5)	0.0731(7)
<b>CI4B</b>	0.073(3)	1.0020(18)	0.8282(8)	0.077(4)
<b>CI5</b>	0.23532(5)	0.89894(4)	0.67264(4)	0.05238(12)

---

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] a) R. Huisgen, I. Ugi, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 2914-2927. b) I. Ugi, H. Perlinger, L. Behringer, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 2324-2330. c) R. Huisgen, I. Ugi, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 531-537. d) J. D. Wallis, J. D. Dunitz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 910
- [2] P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Commun.* **2006**, 1236 – 1238.
- [3] S. Herler, A. Villinger, J. Weigand, P. Mayer, A. Schulz, J. J. Weigand, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7968 - 7971; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7790 – 7793.
- [4] P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 2839-2842.
- [5] a) A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 127-128. b) J. C. Tebby, *Handbook of Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Data*, CRC Press Boston, **1991**.
- [6] a) B. Twamley, S. T. Haubrich, P. P. Power *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, 44, 1; b) J. A. C. Clyburne, N. McMullen *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 210, 73; c) R. J. Wright, J. Steiner, S. Beaini, P. P. Power *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 1939–1946.
- [7] a) E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem.* **1973**, 85(13), 586-587; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1973**, 12(7), 585-586. b) E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem.* **1974**, 86(3), 128-129; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1974**, 13(2), 134-135. c) O. J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* **1974**, 107 (6), 2123-2125. d) O. J. Scherer, N. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 82, C3-C6. e) O. J. Scherer, N. Kuhn, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 899-900; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1974**, 13(12), 811-812. f) E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem.* **1975**, 87(9), 355-356; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1975**, 14(5), 363-364. g) R. Appel, M. Halstenberg, *Angew. Chem.* **1975**, 87(22), 810; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1975**, 14(11), 768. h) E. Niecke, R. Kröher *Angew. Chem.* **1976**, 88(22), 758-759; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1976**, 15(11), 692-693. i) S. Pohl, *Angew. Chem.* **1976**, 88(21), 723-724; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1976**, 15(11), 687-688. j) A. Schmidpeter, J. Luber, H. Tautz, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 554-555; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1977**, 16(8), 546-547. k) R. O. Day, A. Schmidpeter, R. R. Holmes **1983**, 22, 3696-3699. l) N. Burford, J. A. C. Clyburne, P. K. Bakshi, T. S. Cameron, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8829-8830. m) N. Burford, T. S. Cameron, J. A. C. Clyburne, K. Eichele, K. N. Robertson, S. Sereda, R. E. Wasylishen, W. A. Whitla, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5460-5467. n) A. Schmidpeter, *Heteroatom. Chem.* **1999**, 10, 529-537. o) N. Burford, A. D. Phillips, H. A. Spinney, M. Lumsden, U. Werner-Zwanziger, M. J. Ferguson, R. McDonald, *J. Am. Soc.* **2005**, 127, 3921-3927.

- [8] a) E. Niecke, D. Gudat, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 251-270; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, 30(3), 217-237. b) A. Schmidpeter *Phosphorus and Sulfur* **1986**, 28, 71-89 (und dort zitierte Literatur).
- [9] *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, ed. M. Regnitz, O. J. Scherer, Thime Stuttgart, **1990** (und dort zitierte Literatur).
- [10] G. Fischer, S. Herler, P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, J. J. Weigand, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1740-1751.
- [11] C. A. Tolmann, *Chem. Rev.*, **1977**, 77, 312.
- [12] Ned J. Hardman, Brendan Twamley, Matthias Stender, Richard Baldwin, Shirley Hino, Berthold Schiemenz, Susan M. Kauzlarich, Philip P. Power, *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, 643–644, 461–467.
- [13] Robert J. Wright, Jochen Steiner, Samar Beaini, Philip P. Power, *Inorganica Chimica Acta* **2006**, 359, 1939–1946.
- [14] a) N. Metzler, H. Nöth, H. Sachdev, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1837-1839. b) K. Bode, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, H. Witte-Abel, *Z. Allg. Chem.* **1995**, 621, 500-5005.
- [15] C. F. Du, H. Hart, K. D. Ng, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 3162.
- [16] a) Mc Elwee-White, Dougherty, *J. Am. Chem Soc.* **1984** 106 (12) 3466-3474. b) R. Huisgen, L. Möbius, G. Müller, H. Stangl, G. Szeimies, J. M. Vernon, *Cem. Ber.* **1965**, 3992-4013.
- [17] C. J. Jameson, A. De Dios, A. K. Jameson, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 167, 575-582.
- [18] SHELXS-97: G. M. Sheldrick, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [19] F2 SHELXL-97: G. M. Sheldrick, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [20] E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* **1988**, 12, 1781-1782
- [21] Burford N., Clyburne, J. A. C., Losier P., Parks, T. M. In *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 4<sup>th</sup> ed., Engl., Karsch, H. H. Ed., Thieme-Verlag: Stuttgart.
- [22] M. R. Marre-Mazières, M. Sanchez, R. Wolf, *Nouv. J. Chim.* **1985**, 9 (10), 605-615.
- [23] Hollemann Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, **1995**.
- [24] E. Niecke, O. Altmeyer, M. Nieger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 945-946.
- [25] URL: <http://www.wikipedia.de>
- [26] N. Burford, T. S. Cameron, K. D. Conroy, B. Ellis, M. Lumsden, C. L. B. Macdonald, R. McDonald, A. D. Phillips, P. J. Ragogna, R. W. Schurko, D. Walsh, R. E. Wasylischen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14012-14013.
- [27] A. H. Cowley, M. Lattman, J. C. Wilburn, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2916-2919.

- [28] a) N. Burford, J. C. Landry, M. J. Ferguson, R. McDonald *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5897–5902; b) N. Burford, K. D. Conroy, J. C. Landry, P. J. Ragogna, M. J. Ferguson, R. McDonald *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 8245–8251; c) N. Burford, T. S. Cameron, K. D. Conroy, B. Ellis, M. D. Lumsden, C. L. B. McDonald, R. McDonald, A. D. Phillips, P. J. Ragogna, R. W. Schurko, D. Walsh, R. E. Wasylshen *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14012–14013; N. Burford, J. A. C. Clyburne, M. S. W. Chan *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3204–3206 .
- [29] a) R. Keat, D. G. Thompson *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 634–638; b) O. J. Scherer, G. Schnabl *Chem. Ber.* **1976**, 109, 2996–3004; c) G. David, E. Niecke, M. Nieger, V. von der Gönna, W. W. Schoeller *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1513–1517.
- [30] R. J. Davidson, J. J. Weigand, N. Burford, T. S. Cameron, A. Decken, U. Werner-Zwanziger *Chem. Commun.*, **2007**, 4671–4673.
- [31] Über die Existenz von Azido-phosphenium-Kationen mit einem Azid direkt am zweifach koordinierten P-Atom wurde bereits früher berichtet, jedoch ohne eindeutigen experimentellen Beweis: M. R. Mazieres, M. Sanchez, J. Bellan, R. Wolf *Phosphorus and Sulfur & the Related Elements* **1986**, 26, 97–99.
- [32] a) N. Götz, S. Herler, P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, J. J. Weigand *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2051–2057; b) *Ab initio* Methods in *Main Group Chemistry*, T. M. Klapötke and A. Schulz, with an invited Chapter of R. D. Harcourt about VB Theory, John Wiley & Sons, New York, **1998**; c) A. Schulz, I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4343 und dort zitierte Literatur.
- [33] a) U. Müller *Chem. Ber.* **1977**, 110, 788–791; b) H. W. Roesky, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick *Z. Naturforsch., Teil B* **1986**, 41, 803–807; c) D. Schomburg, U. Wermuth, R. Schmutzler *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1713–1718; d) A. H. Cowley, F. Gabbai, R. Schluter, D. Atwood *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3142–3144; e) U. Englert, P. Paetzold, E. Eversheim *Z. Kristallogr.* **1993**, 208, 307–309; f) A. H. Cowley, F. P. Gabbai, G. Bertrand, C. J. Carrano, M. R. Bond *J. Organomet. Chem.* **1995**, 493, 95–99; g) M. Larbig, M. Nieger, V. v. d. Gönna, A. V. Ruban, E. Niecke *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 460–462; f) I. Schranz, L. P. Grocholl, L. Stahl, R. J. Staples, A. Johnson *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3037–3041.
- [34] N. Burford, K. D. Conroy, J. C. Landry, P. J. Ragogna, M. J. Ferguson, R. McDonald, *Inorg. Chem.* **2004**, 8245–8251.
- [35] F. Biesemeier, U. Müller, W. Massa *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1933–1934.

- [36] a) E. Rivard, A. Lough, T. Chivers, I. Manners *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 802-811. b) W. R. Nutt, J. S. Blanton, A. M. Boccanfusco, L. A. Silks, A. R. Garber, J. D. Odom *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4136-4140. c) H. Nöth, T. Seifert *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 602-612. d) S. D. Waezsada, C. Rennekamp, H. W. Roesky, C. Röpken, E. Parisini *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624 (6), 987-990. e) C. J. Carmalt, J. D. Mileham, A. J. P. White, D. J. Williams, J. W. Steed *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6035-6038. f) C. J. Carmalt, J. D. Mileham, A. J. P. White, D. J. Williams *Dalton Trans.* **2003**, 4255-4260.
- [37] A. Villinger, Diplomarbeit 2005, LMU-München.
- [38] a) M. Baudler, D. Düster, D. Z. Ouzounis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 544, 87-94 b) O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 59, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 59. c) M. Baudler, D. Z. Ouzounis, *Naturforsch. Teil B*, **1989**, 44, 381-382. d) M. Baudler, *Angew. Chem.* **1987**, 429-51, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26 (5), 419-441.
- [39] Riedel, *Anorganische Chemie*, 4. Auflage Walter de Gruyter, **1999**.
- [40] T. M. Klapötke, I. C. Torniporth-Oetting *Nichtmetall-Chemie*, VCH, **1994**.