

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

**Untersuchungen zum Reaktionsverhalten
silylierter Amino(dichlor)phosphane sowie
Synthese verschiedener *cyclo*-
Diphosphadiazane**

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Andrea Westenkirchner

Rostock, 28.08.2013

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2010 bis Juni 2013 am Institut für Chemie der Universität Rostock am Lehrstuhl für Anorganische und Elementorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Axel Schulz angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz

2. Gutachter: Prof. Dr. Wolfram Seidel

Datum der Prüfung: 19.12.2013

Erklärung

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

Rostock, den 28.08.2013

(Unterschrift)

Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation werden ausgewählte Ergebnisse zu Reaktionen des silylierten Amino(dichlor)phosphans, $\text{Hyp-N}(\text{SiMe}_3)\text{PCl}_2$, mit Silbersalzen perfluorierter Anionen präsentiert. Bei diesen Reaktionen konnte gezeigt werden, dass sich durch das Lewis-saure Ag-Zentrum neben einer AgCl- auch eine Me_3SiCl - Eliminierung induzieren lässt, wobei letztere auf die Reaktivität der Hyp-Gruppe zurückzuführen ist. Die Wahl des Anions erwies sich dabei entscheidend für den Reaktionsverlauf. Neue P-N-Verbindungen haben sich somit in verschiedenen Reaktionen darstellen und charakterisieren lassen.

Des Weiteren wurde ausgehend von unterschiedlich N-substituierten, silylierten Amino(dichlor)phosphanen ein neuer Syntheseweg zur Herstellung von *cyclo*-1,3-Diphospha(III)-2,4-diazanen beschrieben. Die Zugabe von Base und Hexafluorisopropanol ermöglichte den Zugang zu neuen derartigen Verbindungen. Bei den Synthesen der Ausgangsverbindungen zeigte sich, dass unter Verwendung bestimmter Substituenten bereits eine intrinsische Me_3SiCl -Eliminierung zur Bildung von *cyclo*-Diphosphadiazanen führte. Auf diese Weise konnten für bereits bekannte Verbindungen effizientere Synthesemethoden entwickelt werden und auch die Synthese und Charakterisierung bislang unbekannter *cyclo*-Diphosphadiazane wurden erreicht. Zusätzlich wurde an einem ausgewählten Beispiel das Reaktionsverhalten bezüglich Reduktion untersucht.

Summary

This thesis reports on selected results of reactions of silylated amino(dichloro)phosphane, $\text{hyp-N}(\text{SiMe}_3)\text{PCl}_2$, with silver salts of perfluorinated anions. For these reactions it could be demonstrated that regarding the Lewis acidic Ag center both AgCl- and Me_3SiCl -elimination could be induced, for what the latter is attributed to the reactivity of the Hyp-moiety. The choice of the anion was proven to be crucial for the way of reaction. Therefore, new P-N compounds could be synthesized and characterized.

Moreover, a new reaction strategy to *cyclo*-1,3-diphospha(III)-2,4-diazanes was developed, in which differently substituted silylated amino(dichloro)phosphanes were used as starting material. By addition of base and hexafluoroisopropanole new compounds could be synthesized and characterized. Within syntheses of starting material, for certain substituents, *cyclo*-diphosphadiazanes could be obtained by intrinsic Me_3SiCl elimination. Thus, more efficient synthetic routes could be developed for already known species. By this method it

was also possible to obtain and characterize new compounds. Furthermore, for a chosen example the reaction behavior concerning reduction was studied.

Inhaltsverzeichnis

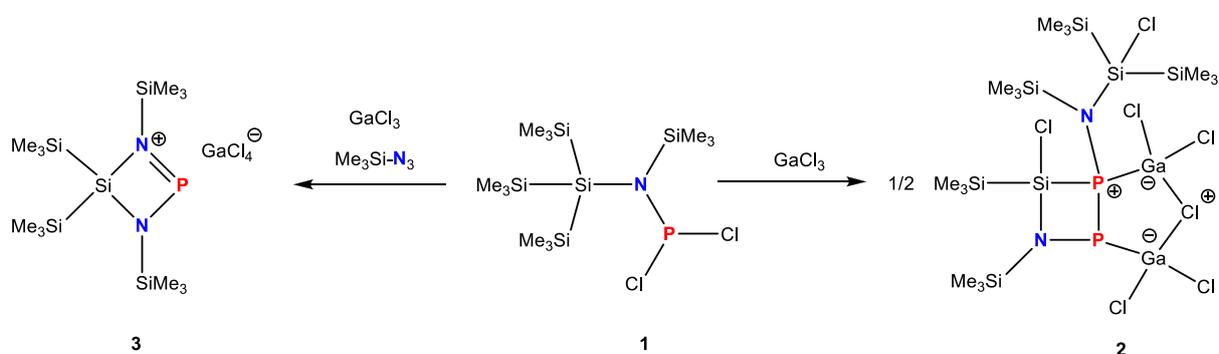
1 Aufgabenstellung	1
2 Allgemeiner Teil	3
2.1 Abkürzungen	3
2.2 Maßeinheiten	4
2.3 Verwendete Substituenten	5
3 Kenntnisstand	6
3.1 Die Hypersilylgruppe	6
3.2 <i>Cyclo</i> -1,3-diphospha-2,4-diazane	7
4 Ergebnisse und Diskussion	14
4.1 Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}-\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{PCl}_2$ mit perfluorierten Silbersalzen	14
4.1.1 Darstellung und Charakterisierung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiN}(\text{SiMe}_3)\text{P}(\text{OCOCF}_3)_2$ (4)	14
4.1.2 Kristallstruktur von 4	15
4.1.3 Darstellung und Charakterisierung von $(\text{TfO})(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiN}(\text{SiMe}_3)\text{P}=\text{PN}(\text{SiMe}_3)-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{OTf})$ (5)	16
4.1.4 Kristallstruktur von 5	19
4.1.5 Darstellung und Charakterisierung des Diazaphosphasilol Pentafluorphenylsilber-Adduktes 6	20
4.1.6 Kristallstruktur von 6	21
4.1.7 Darstellung und Charakterisierung von $\text{Ag}_4\text{P}[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{N}(\text{Me}_3\text{Si})\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]_4$ (7)	23
4.1.8 Kristallstruktur von 7	26
4.2 Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}-\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{PCl}_2$ mit Acetonitril und Galliumtrichlorid	28
4.2.1 Darstellung und Charakterisierung des Diazaphosphasilol Galliumtrichlorid-Adduktes 8	28
4.2.2 Kristallstrukturen von 8 und dessen Dimer 9	32
4.2.3 NBO-Analysen zu 8 und 9	35
4.3 Synthese verschieden substituierter <i>cyclo</i> -1,3-Diphospha-2,4-diazane	36
4.3.1 Darstellung und Charakterisierung der Ausgangsverbindungen	37
4.3.1.1 Silylierung der Amine	37
4.3.1.2 Kristallstrukturen der silylierten Amine	38
4.3.1.3 Synthese der Amino(dichlor)phosphane	39

4.3.1.4 Kristallstrukturen der Amino(dichlor)phosphane	43
4.3.2 Darstellung und Charakterisierung verschieden substituierter <i>cyclo</i> -1,3-Diphospha-2,4-diazane	45
4.3.3 Kristallstrukturen der <i>cyclo</i> -Diphosphadiazane	52
4.3.4 <i>Cis/trans</i> -Isomerisierung und Ring-Konformation	59
4.4 Untersuchungen zum Reduktionsverhalten eines <i>cyclo</i> -1,3-Diphospha-2,4-diazans.....	65
4.4.1 Darstellung und Charakterisierung von β -[PN(Si(CH ₃) ₃) ₂ N] ₄	68
4.4.2 Kristallstruktur von β -[PN(Si(CH ₃) ₃) ₂ N] ₄	70
5 Zusammenfassung und Ausblick	72
6 Anhang.....	75
6.1 Arbeitstechnik.....	75
6.2 Ausgangsverbindungen und Lösungsmittel.....	75
6.3 Quantentheoretische Berechnungen	76
6.4 Analysenmethoden	77
6.5 Synthesevorschriften und analytische Daten zu den Verbindungen	78
6.6 Kristallographische Daten zu den Verbindungen	105
6.7 Strukturparameter zu den Verbindungen.....	116
7 Literatur	150

1 Aufgabenstellung

Das erste Ziel dieser Arbeit war, die Reaktivität des Hypersilyl-Substituenten (Hypersilyl = Hyp = $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$) am Beispiel von Hypersilyl-*N*-trimethylsilyl-amino(dichlor)phosphan, $\text{Hyp-N}(\text{SiMe}_3)\text{PCl}_2$, in Reaktionen mit verschiedenen Silbersalzen perfluorierter Anionen zu untersuchen.

Dies sollte aufbauend auf eigene, in der Diplomarbeit dargestellte präparative Untersuchungen erfolgen, in welchen für $\text{Hyp-N}(\text{SiMe}_3)\text{PCl}_2$ (**1**) verschiedene Cyclisierungen durch Reaktionen mit Galliumtrichlorid als Lewis-Säure beobachtet werden konnten (Schema 1).^[6]



Schema 1. Reaktionen von **1** mit GaCl_3 unter Eliminierung von Me_3SiCl und koordinativer Absättigung des Lewis-sauren Zentrums. Links: Si–N-Bindungsknüpfung unter Ausbildung eines cyclischen Bis(amino)phosphonium-Kations in Gegenwart von $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$. Rechts: Bicyclisierung unter Si–P- und Ga–P-Bindungsknüpfung.

Ein weiteres Ziel war, eine neue effiziente Syntheseroute für *cyclo*-Diphosphadiazane, $[\text{CIP}(\mu\text{-NR})_2]$ ($\text{R} = \text{Aryl}, \text{Alkyl}$), zu entwickeln. Den konventionellen Methoden der HCl-Eliminierungsreaktionen sollte hierbei eine neue Darstellungsmöglichkeit gegenübergestellt werden. Ausgehend von unterschiedlich N-substituierten silylierten Amino(dichlor)phosphanen sollte durch Zugabe einer Base und eines Alkohols eine HCl- und Silylether-Eliminierung erreicht werden. Einhergehend damit sollten unter Berücksichtigung des Zugangs zu bisher unbekanntem *cyclo*-Diphosphadiazanen die strukturbestimmenden Parameter dieser bedeutungsvollen Stoffklasse untersucht werden.

Die Untersuchung der Struktur sowie des chemischen Verhaltens der Verbindungen sollte durch schwingungsspektroskopische Methoden (IR- / Raman-Spektroskopie) und multinukleare Kernresonanzspektroskopie (^{31}P -, ^{29}Si -, ^{19}F -, ^{13}C - und ^1H -NMR) in Lösung zum

einen, zum anderen mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie an geeigneten Einkristallen erfolgen. Das thermische Verhalten der Verbindungen sollte anhand von DSC-Messungen untersucht werden.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Abkürzungen

Tabelle 1: Verwendete Abkürzungen.

Ad	Adamantyl	MO	Molekülorbital
ber.	berechnet	MS	Massenspektroskopie
Btmsa	Bis(trimethylsilyl)acetylen	NBO	<i>natural bond orbital</i>
CHN	Elementaranalyse	<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
CI	Chemische Ionisation	NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
<i>d</i>	Bindungslänge	<i>n</i> -Oct	<i>n</i> -Octyl
d	Dublett	o.g.	oben genannt
δ	chemische Verschiebung	OTf	Triflat = Trifluormethansulfonyl
Dbu	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	Pn	PNiktogen
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl (siehe Abb.1)	ppm	parts per million
Dmp	2,6-Dimethylphenyl (siehe Abb. 1)	R _f OH	1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol
d_{kov}	Summe der Kovalenzradien	RT	Raumtemperatur
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i>	r_{vdw}	Van-der-Waals-Radius
dt	Dublett von Triplett	s	Singulett
EI	Elektronenstoß-Ionisation	Smp.	Schmelzpunkt
endo	endocyclisch	sog.	sogenannt
evtl.	eventuell	t	Triplett
exo	exocyclisch	Ter	Terphenyl (siehe Abb. 1)
gef.	gefunden	TFA	2,2,2-Trifluoracetat
Hyp	Hypersilyl = Tris(trimethylsilyl)silyl	Tip	2,4,6-Triisopropylphenyl
IR	Infrarot-Spektroskopie	Tmp	2,4,6-Trimethylphenyl
LP	<i>lone pair</i>	Tos	Tosyl = <i>p</i> -Toluolsulfonyl
LS	Lewis-Säure	Trit	Trityl (siehe Abb. 1)
Mes*	2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphenyl (siehe Abb. 1)	Zer.	Zersetzung
mmol	Millimol		

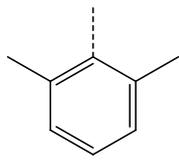
2.2 Maßeinheiten

Es wurden die im internationalen Einheitensystem (SI) geltenden Maßeinheiten verwendet, alle davon abweichende, in der Arbeit verwendete Einheiten und deren Umrechnung in SI-Einheiten sind in Tabelle 2 aufgeführt.

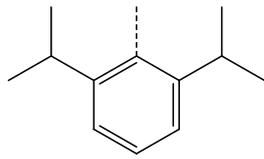
Tabelle 2: Vom SI-System abweichende Einheiten.

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Länge	Å	Ångström	$1 \text{ Å} = 100 \text{ pm}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$x \text{ °C} = (x + 273.15) \text{ K}$
Wellenzahl	cm^{-1}	Stunde	$1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$
Zeit	h	Minute	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$
Energie	cal	Kalorie	$1 \text{ cal} = 4.1868 \text{ J}$
Volumen	mL	Milliliter	$1 \text{ mL} = 1 \text{ cm}^3 = 1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$
reziproke Zentimeter	$1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$		

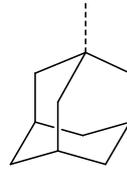
2.3 Verwendete Substituenten



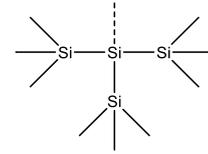
Dmp = 2,6-Dimethylphenyl



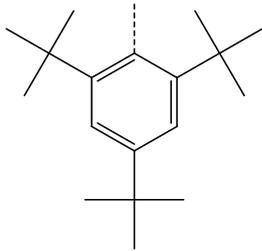
Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl



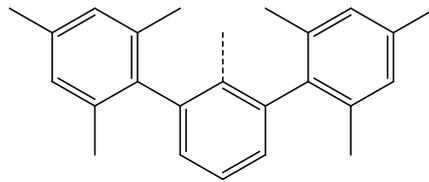
Ad = Adamantyl = Tricyclo[3.3.1.1.3,7]decan



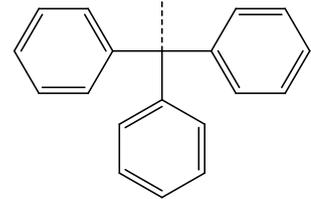
Hyp = Hypersilyl = Tris(trimethylsilyl)silyl



Mes* = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl



Ter = 2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl



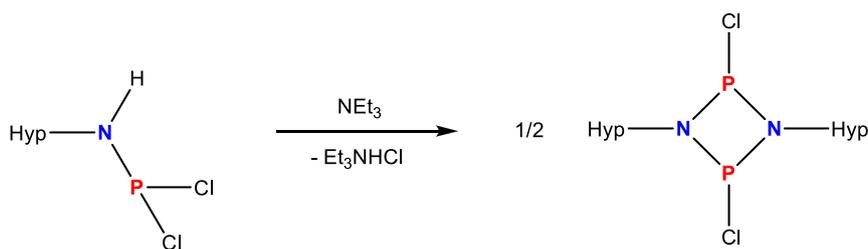
Trit = Trityl = Triphenylmethyl

Abbildung 1. Übersicht der verwendeten Substituenten.

3 Kenntnisstand

3.1 Die Hypersilylgruppe

Der 1964 von Gilman und Smith eingeführte Hypersilylligand $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}-)$ ^[1] besitzt einen vergleichsweise hohen sterischen Anspruch (Tolman-Winkel: 199°).^[2] Er bewirkt zudem eine gute Löslichkeit in organischen Solventien und weist neben σ -Donor- auch π -Akzeptor-Eigenschaften auf (starke Elektrophilie).^[2] Des Weiteren unterliegen Silyl-Gruppen einer erhöhten Reaktivität, da u.a. in Gegenwart von Halogeniden schon unter milden Bedingungen bei tiefen Temperaturen Eliminierungsreaktionen auftreten können.^[3] 1993 wurde das erste primäre Hypersilylamin von Westerhausen *et al.* synthetisiert.^[4] Die Zugabe von *n*-BuLi und PCl_3 führt zum Hypersilyl-amino(dichlor)phosphan, Hyp-N(H)PCl_2 , welches in Reaktion mit Triethylamin unter HCl-Eliminierung als intermediär auftretendes Iminophosphan eine [2+2]-Cycloaddition zum *cyclo*-Diphosphadiazan durchläuft (Schema 2).^[5]



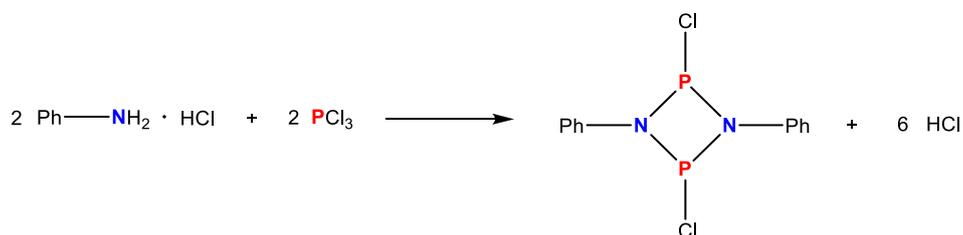
Schema 2. Reaktion von Hypersilyl-amino(dichlor)phosphan mit Triethylamin zu einem Hypersilyl-substituierten *cyclo*-Diphosphadiazan.

Die Hypersilylgruppe eignet sich aufgrund der o.g. Eigenschaften auch zur Stabilisierung ungewöhnlicher Strukturelemente. Bei Reaktion von Hypersilyl-*N*-trimethylsilyl-amino(dichlor)phosphan, $\text{Hyp-N}(\text{SiMe}_3)\text{PCl}_2$ (**1**), mit GaCl_3 als Lewis-Säure bzw. mit GaCl_3 und $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$ konnte die Reaktivität des Hypersilyl-Substituenten bereits eindrucksvoll gezeigt werden. Statt einer [2+3]-Cycloaddition mit $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$ zum Hypersilyl-substituierten Tetrazaphosphol als GaCl_3 -Addukt erfolgte unter Me_3SiCl -Eliminierung die Cyclisierung zu einem viergliedrigen Bis(amino)phosphenium-Kation **3** (Schema 1). In ausschließlicher Gegenwart von GaCl_3 als Lewis-Säure erfolgte ebenfalls unter Me_3SiCl -Eliminierung die Ausbildung eines Bicyclus **2** (Schema 1).^[6]

3.2 *Cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazane

Viergliedrige Ringe des Typus $[\text{CIP}(\mu\text{-NR})_2]$ ($\text{R} = \text{Aryl, Alkyl}$) enthalten alternierend Phosphor(III) und Stickstoff und werden als 1,3-Dichlor-*cyclo*-1,3-Diphospha(III)-2,4-diazane oder auch 1,3-Dichlor-1,3,2,4-Diazadiphosphetidine bezeichnet.^[7] *Cyclo*-1,3-Diphospha(III)-2,4-diazane spielen eine wichtige Rolle in der präparativen Phosphor-Stickstoff-Chemie, da sie gute Ausgangsmaterialien für (poly-)cyclische P-N-organisch-anorganische Materialien,^[8,9] Übergangsmetallkomplexe^[10,11,12] und organometallische Molekülverbindungen^[13] darstellen. Außerdem finden sie als Liganden von Metallkomplexen vielfältige Verwendung.^[15]

Zu den am besten untersuchten Vertretern dieser Verbindungsklasse zählen die Chlor-substituierten Derivate $[\text{CIP}(\mu\text{-NR})_2]$, welche sich in der Reaktion eines primären Amins mit PCl_3 synthetisieren lassen.^[7] Die Synthese des ersten *cyclo*-Diphosphadiazans $[\text{CIP}(\mu\text{-NPh})_2]$ beschrieben Michaelis und Schroeter im Jahre 1894 mit der Umsetzung von Anilinhydrochlorid mit PCl_3 im Überschuss (Schema 3).^[14]



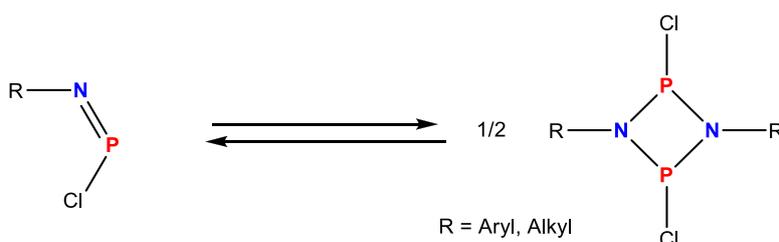
Schema 3. Synthese des ersten *cyclo*-Diphosphadiazans nach Michaelis und Schroeter.^[14]

Die Autoren gingen davon aus, die monomere Verbindung PhN=PCl erhalten zu haben, obgleich die Elementaranalyse das doppelte Molekulargewicht aufwies, und bezeichneten das neue Molekül daher als Phosphaazobenzolchlorid. Das etwaige Vorliegen der dimeren Form des Phenyl-substituierten *cyclo*-Diphosphadiazans $[\text{CIP}(\mu\text{-NPh})_2]$ wurde von den Autoren lediglich im Anhang vermerkt, dessen Richtigkeit konnte allerdings später röntgenographisch zweifelsfrei bestätigt werden.^[22]

Generell besteht in Festkörperstrukturen von *cyclo*-Diphosphadiazanen bezüglich beider Phosphor-Substituenten entweder die Möglichkeit der *cis*- oder der *trans*-Konfiguration. Stahl konnte zeigen, dass für die Mehrzahl der beschriebenen 1,3-Dichlor-*cyclo*-Diphosphadiazane

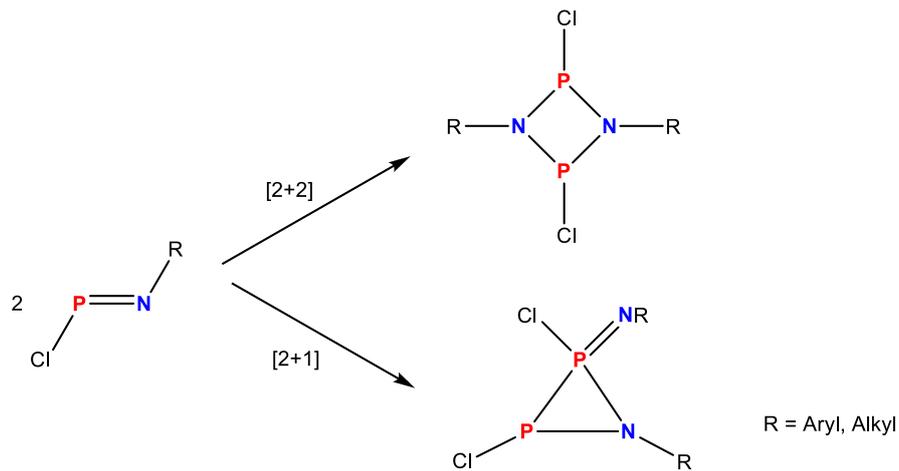
die *cis*-Isomerie auf thermodynamischer bzw. die *trans*-Isomerie auf kinetischer Stabilisierung beruht.^[15] Im Allgemeinen zeigt sich für die *cis*-Konfiguration eine leichte Faltung der P₂N₂-Einheit, welche in *trans*-Isomeren hingegen planar ist.^[7]

Insbesondere zum Monomer-Dimer-Gleichgewicht von *cyclo*-Diphosphadiazanen (Schema 4) wurden in der Vergangenheit Untersuchungen durchgeführt. Dabei wurden neben dem Einfluss der Substituenten am Phosphor auch die sterischen und elektronischen Eigenschaften der Stickstoff-gebundenen Substituenten als gewichtige Einflussfaktoren auf die Lage des Gleichgewichtes bewertet.^[16,17,18] Quantenchemische Berechnungen von Schulz *et al.*^[18] verdeutlichen die elektronischen Eigenschaften der N-gebundenen Substituenten auf das Monomer-Dimer-Gleichgewicht. Bei *para*-Substituenten im Arylsystem mit der Eigenschaft eines π -Elektronen-Donators (z.B. *p*-NMe₂) wird bevorzugt das Monomer gebildet, während eine π -elektronenziehende Gruppe (z.B. *p*-NO₂) die Bildung des Dimers bevorzugt.



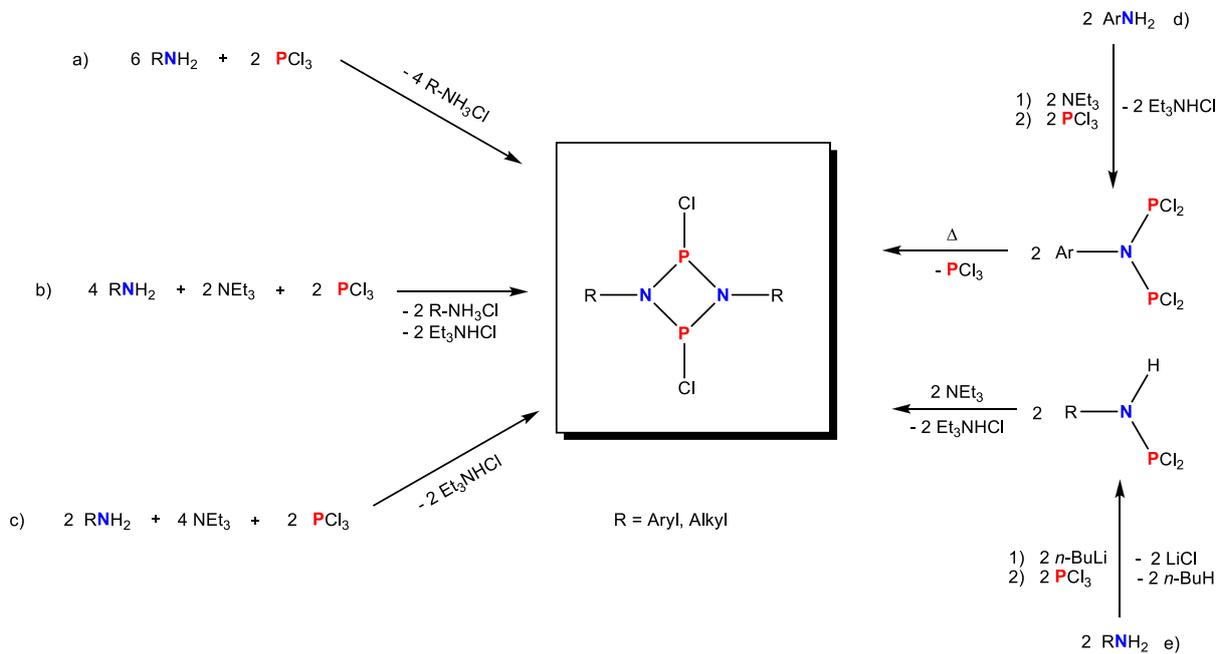
Schema 4. Formales Monomer-Dimer-Gleichgewicht zwischen Iminophosphan und *cyclo*-Diphosphadiazan.

Das einzig bekannte, stabile und strukturell charakterisierte Iminophosphan, welches sowohl im Festkörper als auch in Lösung ausschließlich als Monomer vorkommt, ist das von Niecke *et al.* dargestellte Mes*N=PCl.^[19] Burford *et al.* haben gezeigt, dass für alle Substituenten R mit geringerem sterischen Anspruch als Mes*, wie z.B. Ter oder Dipp, die Lage des Gleichgewichtes sowohl in flüssiger Phase als auch im Festkörper vollständig auf der Seite des Dimers liegt.^[17c] Bezüglich der Dimerisierung ist neben der bereits erwähnten [2+2]-Cycloaddition auch prinzipiell die Möglichkeit der [2+1]-Cycloaddition gegeben (Schema 5). Quantentheoretische Studien zeigen allerdings, dass die [2+1]-Cycloadditionsprodukte höhere relative Energiewerte aufweisen und ihre Bildung somit nicht begünstigt ist.^[20,21]



Schema 5. [2+2]- bzw. [2+1]-Cycloadditionen ausgehend von Iminophosphanen.

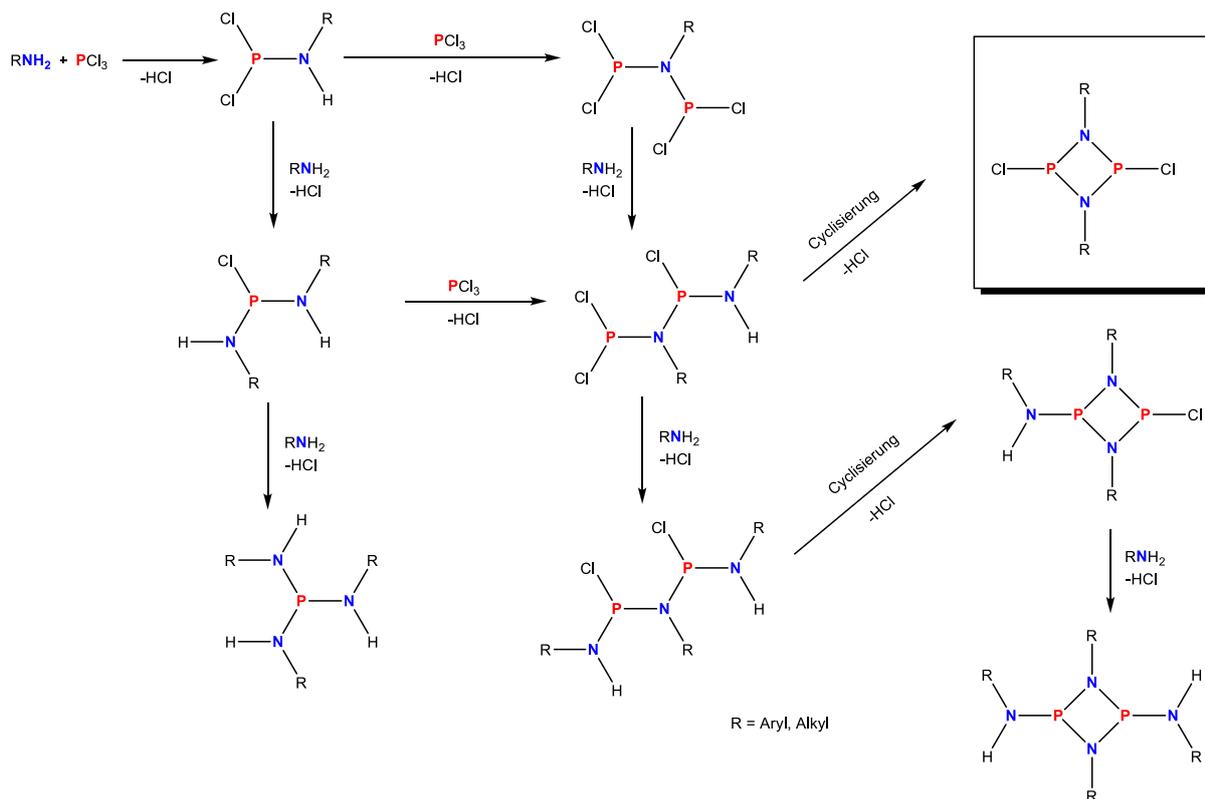
Zur Herstellung von *cyclo*-Diphosphadiazanen sind bis heute fünf unterschiedliche Synthesewege ausgehend von primären Aminen bekannt (Schema 6), die allesamt eine HCl-Eliminierung beinhalten.



Schema 6. Übersicht über die Darstellungsmöglichkeiten zur Herstellung von *cyclo*-Diphosphadiazanen $[\text{CIP}(\mu\text{-NR})_2]$.

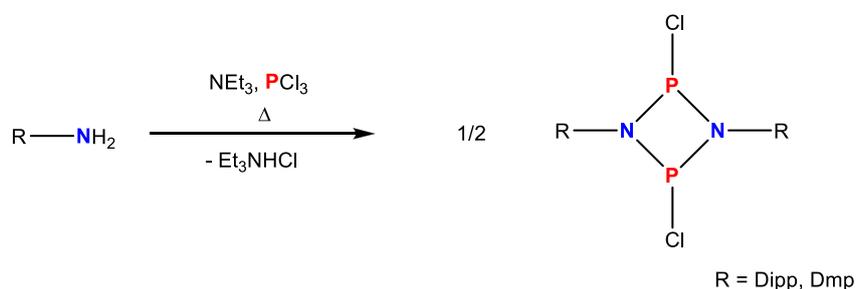
Michaelis *et al.* und Norman *et al.* verwendeten zur Herstellung ein primäres Amin und Phosphortrichlorid (Reaktion a in Schema 6).^[14,22] Burford *et al.* setzten zusätzlich eine Base wie Triethylamin ein, um den Verbrauch desamins möglichst gering zu halten (Reaktionen b und c in Schema 6).^[23,17b] Des Weiteren zeigten Haszeldine *et al.*, dass arylische *cyclo*-Diphosphadiazane $[\text{CIP}(\mu\text{-NR})_2]$ ($\text{R} = \text{Aryl}$) in einer Reaktion über Aminobis(dichlor)phosphane $\text{R-N}(\text{PCl}_2)_2$ ($\text{R} = \text{Ar}$) synthetisiert werden können, welche anschließend bei Temperaturen von 80 - 150 °C unter Eliminierung von PCl_3 zum viergliedrigen Ring dimerisieren (Reaktion d in Schema 6).^[24] Wiederum Burford *et al.* haben gezeigt, dass sich *cyclo*-Diphosphadiazane auch über ein Amino(dichlor)phosphan $\text{R-N}(\text{H})\text{PCl}_2$, welches nach Zufügen von *n*-BuLi und PCl_3 zum Amin im Stoffmengenverhältnis 1:1:1 entsteht, ebenfalls in einer Zweistufenreaktion herstellen lassen (Reaktion e in Schema 6). Die HCl-Eliminierung nach Zugabe von Base (Triethylamin) führt im zweiten Schritt zur cyclischen Verbindung.

Bei allen in Schema 6 dargestellten Reaktionsmöglichkeiten zur Synthese von *cyclo*-Diphosphadiazanen $[\text{CIP}(\mu\text{-NR})_2]$ tritt ein entscheidendes Problem auf. Bei den Reaktionen der Amine mit Phosphortrichlorid kann es in Abhängigkeit der Substituenten, der Stöchiometrie und den Reaktionsbedingungen zu einer Vielfalt an unerwünschten Nebenprodukten, wie z.B. $\text{Cl-P}[\text{N}(\text{H})\text{R}]_2$ oder $\text{R-N}(\text{PCl}_2)_2$ kommen (Schema 7). Diese Verbindungen können erneut mit PCl_3 oder dem Amin reagieren und wiederum neue N-P-N- bzw. P-N-P-Verknüpfungen bilden. Dabei können auch Verbindungen entstehen, die keine Folgereaktion zu den gewünschten cyclischen Verbindungen $[\text{CIP}(\mu\text{-NR})_2]$ mehr eingehen können, da bereits mehr als zwei Stickstoffatome enthalten sind (z.B. $\text{P}[\text{N}(\text{H})\text{R}]_3$). Aus $\text{R-N}[\text{P}(\text{Cl})\text{N}(\text{H})\text{R}]_2$ entsteht nach HCl-Eliminierung und anschließender Cyclisierung ein 1-Amino-3-chlor-*cyclo*-Diphosphadiazan, welches nach einer Reaktion mit Amin und HCl-Eliminierung zum 1,3-Diamino-*cyclo*-Diphosphadiazan reagiert. Somit sind auf diese Weise neben dem gewünschten Dichlor-substituierten Derivat $[\text{CIP}(\mu\text{-NR})_2]$ (Schema 7, eingerahmte Verbindung) weitere unerwünschte *cyclo*-Diphosphadiazane als Nebenprodukte zu beobachten. Aufgrund der geringen Selektivität bei den beschriebenen Reaktionen von primären Aminen mit Phosphortrichlorid über HCl-Eliminierung sind geringe Ausbeuten die Folge.



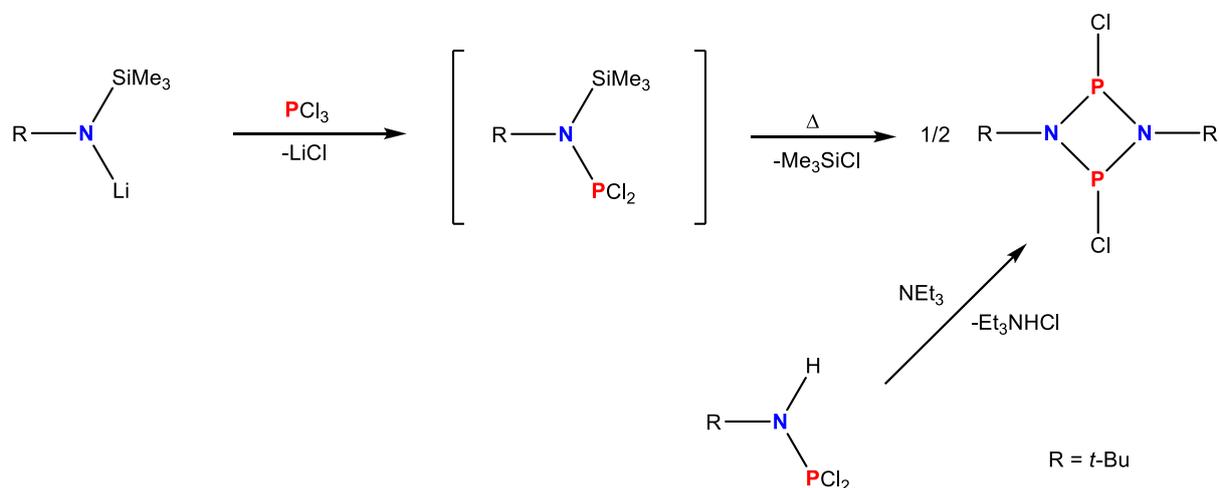
Schema 7. Mögliche Nebenreaktionen durch P–N–P- und N–P–N-Verknüpfung bei der Reaktion eines primärenamins mit PCl_3 .

Burford *et al.* verwendeten zur Synthese von $[\text{ClP}(\mu\text{-NR})_2]$ ($\text{R} = \text{Dipp, Dmp}$) das entsprechende primäre Amin, welches mit Triethylamin und PCl_3 versetzt wurde (Schema 8). Dabei konnten von den Autoren lediglich sehr geringe Ausbeuten von 23 % (Dipp) und 38 % (Dmp) angegeben werden.^[17b,23]



Schema 8. Synthese von $[\text{ClP}(\mu\text{-NR})_2]$ ($\text{R} = \text{Dipp, Dmp}$) nach Burford *et al.* aus den Aminen über HCl-Eliminierung.^[17b,23]

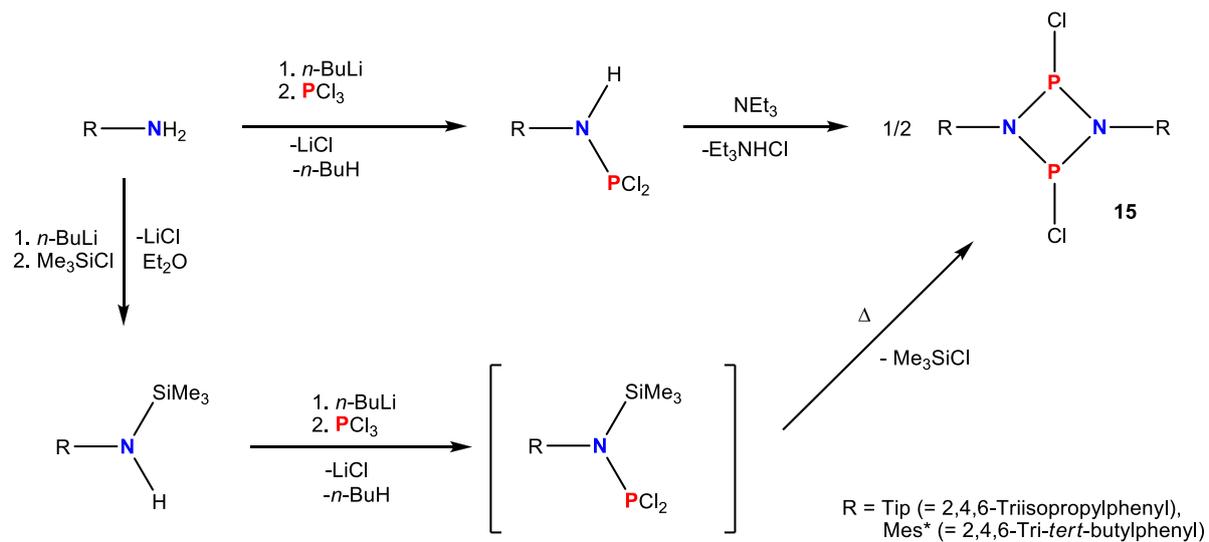
Bereits 1969 haben Klusmann und Scherer gezeigt, dass die Synthese von $[\text{ClP}(\mu\text{-N}t\text{-Bu})_2]$ sowohl durch Reaktion von Lithium-*tert*-butyl(trimethylsilyl)amid mit PCl_3 über Abspaltung von Me_3SiCl und LiCl , als auch über konventionelle HCl -Eliminierung ausgehend von *N*-*tert*-Butylamino(dichlor)phosphan nach Zugabe von Base (NEt_3) möglich ist (Schema 9).^[25]



Schema 9. Unterschiedliche Syntheserouten für $[\text{ClP}(\mu\text{-N}t\text{-Bu})_2]$ nach Klusmann *et al.* entweder über Me_3SiCl -Eliminierung (oben) oder über HCl -Abspaltung (unten).^[25]

Im Vergleich der beiden unterschiedlichen Reaktionspfade zeigt sich, dass die Route über Me_3SiCl -Eliminierung selektiver ist (Ausbeute 75%) als die Reaktion über HCl -Eliminierung (Ausbeute 60 %).

Romanenko *et al.* haben 1991 gezeigt, dass sich die arylische Verbindung $[\text{ClP}(\mu\text{-NTip})_2]$ ebenso sowohl über HCl -Eliminierung aus den Aminen, als auch über Me_3SiCl -Eliminierung aus den silylierten Aminen herstellen lässt (Schema 10).^[26] Auch die Synthese von $\text{Mes}^*\text{N}=\text{PCl}$ ist über beide Wege (HCl -Abspaltung^[27] und Me_3SiCl -Eliminierung^[28]) möglich. Allerdings lässt sich hier im Vergleich beider Synthesen von $[\text{ClP}(\mu\text{-NTip})_2]$ erkennen, dass die Route über HCl -Eliminierung eine höhere Ausbeute liefert (85%) als über Me_3SiCl -Eliminierung (75 %). Im Falle der Synthese von $\text{Mes}^*\text{N}=\text{PCl}$ stellt die Reaktion über Me_3SiCl -Eliminierung mit einer Ausbeute von 75 % die selektivere Methode dar (Synthese über HCl -Eliminierung: 63 %).



Schema 10. Synthese von *cyclo*-Diphosphadiazanen entweder über HCl-Eliminierung (oben) oder Me₃SiCl-Eliminierung (unten) nach Romanenko *et al.* (Mes*N=PCl liegt als Monomer vor).^[26,28]

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si-N}(\text{SiMe}_3)\text{PCl}_2$ mit perfluorierten Silbersalzen

Das Hyp-substituierte Amino(dichlor)phosphan, $\text{Hyp-N}(\text{SiMe}_3)\text{NPCl}_2$ (**1**), wurde mit Silbersalzen perfluorierter Anionen (AgTFA , AgOTf , $\text{AgC}_6\text{F}_5\cdot\text{CH}_3\text{CN}$, AgC_6F_5) umgesetzt. Durch die Fluorierung der Anionen ist deren Stabilität erhöht. Dies wird einerseits durch die sehr hohe C–F-Bindungsenergie ($\Delta H_{298} = 117 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[31] bewirkt, andererseits ist im Zusammenhang mit dem erhöhten sterischen Anspruch auch die beträchtliche Delokalisierung der negativen Ladung relevant. Die Fluorierung macht die Anionen darüber hinaus resistenter gegenüber elektrophilen Angriffen.

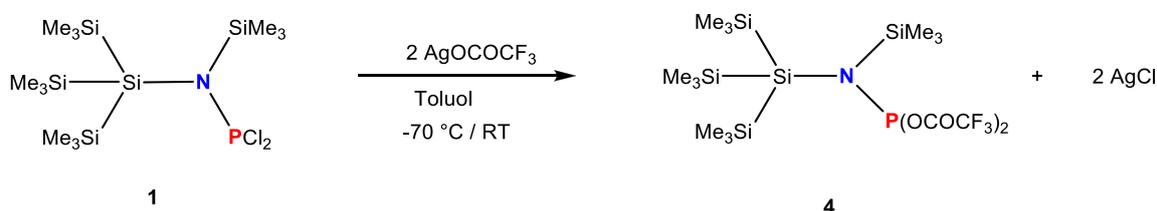
Alle verwendeten Silbersalze sind bei Lichtausschluss unter Inertbedingungen bei Raumtemperatur unbegrenzt lagerfähig. Für die aufgeführten Reaktionen zeigte sich allerdings, dass die Durchführungen der Synthesen bevorzugt bei tiefen Temperaturen (–60 - –80 °C) vorzunehmen waren, da höhere Temperaturen Zersetzungsreaktionen innerhalb der gebildeten Ag-haltigen Reaktionslösung förderten. Zudem wurde somit eine selektive Reaktionsführung begünstigt.

Die Reaktionen wurden in CH_2Cl_2 oder Toluol durchgeführt, da sich **1** und auch AgTFA sowie AgOTf sehr gut darin lösen. AgC_6F_5 -Salze wurden stets in Reinform als Feststoff zu gelöstem **1** zugegeben, da diese offensichtlich ein sehr geringes Löslichkeitsprodukt in den verwendeten Solventien aufweisen. In allen Fällen wurden die erhaltenen Produkte mit *n*-Hexan oder *n*-Pentan aus AgCl-haltigen Niederschlägen extrahiert.

4.1.1 Darstellung und Charakterisierung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiN}(\text{SiMe}_3)\text{P}(\text{OCOCF}_3)_2$ (**4**)

Die Umsetzung einer Lösung von $\text{Hyp-N}(\text{SiMe}_3)\text{PCl}_2$ (**1**) mit AgTFA in Toluol bei –70°C führte in einer schnellen und quantitativen Reaktion zur Bildung einer neuen Spezies mit einer ³¹P-NMR-Resonanz bei 147.8 ppm (vgl. Ausgangsverbindung **1** 177.9 ppm). Diese Verschiebung liegt im Bereich dreifach-koordinierter Phosphor(III)-Verbindungen. Nach Abtrennen des Niederschlages und Entfernen des Lösungsmittels wurde das zweifach Trifluoracetat-substituierte Produkt $\text{Hyp-N}(\text{SiMe}_3)\text{P}(\text{OCOCF}_3)_2$ (**4**) (Schema 11) mit einer Ausbeute von 76 % in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden erhalten, indem eine konzentrierte *n*-Pentan-Lösung von **4** über 12 Stunden auf -40 °C gekühlt wurde.



Schema 11. Reaktion von **1** mit zwei Äquivalenten Silbertrifluoroacetat zu **4**.

Die zweifache Substitution der Chlor-Atome durch zwei Trifluoroacetat-Gruppen unter Silberchlorid-Eliminierung stellt eine schnelle und saubere Reaktion dar, die in guten Ausbeuten zu **4** führt (Reaktionszeit 3 h, Ausbeute $> 75\%$). **4** ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich, jedoch in einer Argonatmosphäre und in üblichen organischen Lösungsmitteln (z.B. Benzol, CH_2Cl_2 , Ether) über einen längeren Zeitraum stabil. Unbegrenzt lagern lässt sich **4** in einer abgeschmolzenen Ampulle bei 5 °C . Dies zusammen mit der sehr guten Löslichkeit in nahezu allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln macht die Verbindung zu einer guten Ausgangssubstanz für neue Syntheseziele.

4.1.2 Kristallstruktur von **4**

4 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit acht Molekülen in der Elementarzelle und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit in Form farbloser Kristalle (Abbildung 2). Der P–N-Abstand von $1.633(1)\text{ Å}$ ist deutlich kürzer als die Summe der Kovalenzradien ($d_{\text{kov}}(\text{N–P}) = 1.82\text{ Å}$, $d_{\text{kov}}(\text{N=P}) = 1.62\text{ Å}$).^[29] Dies deutet auf einen partiellen Doppelbindungscharakter für die P–N-Bindung hin. Das Stickstoffatom ist ideal trigonal planar koordiniert (Winkelsumme 360.0°), d.h. das Elektronenpaar am N-Atom befindet sich in einem reinen p-Orbital. Dadurch wird eine Hyperkonjugation mit den benachbarten σ^* -Orbitalen der Phosphor-Sauerstoff-Bindungen möglich ($\text{LP}(\text{N}) \rightarrow \sigma^*(\text{P–O})$), wodurch die P–N-Bindung verkürzt wird. Dies wurde bereits bei verschiedenen silylierten Hydrazin(dichlor)-phosphanen beobachtet und theoretisch untersucht.^[30] Im Vergleich zur Ausgangsverbindung $\text{Hyp–N}(\text{SiMe}_3)\text{–PCl}_2$ (**1**), bei der die P–N-Bindungslänge $1.6451(9)\text{ Å}$ beträgt, ist die P–N-Bindung in **4** etwas kürzer. Die Phosphor-Sauerstoff-Bindungen liegen mit $1.712(1)$ bzw.

1.721(1) Å im Bereich einer typischen P–O-Einfachbindung ($d_{\text{kov}}(\text{P–O}) = 1.72 \text{ Å}$).^[31] Aufgrund der hohen P–O-Bindungsenergie ($\Delta H_{298} = 97 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[31] konnte die Bildung kovalenter P–O-Bindungen in phosphorhaltigen Systemen in Gegenwart von Trifluoracetat-Anionen in früheren Untersuchungen bereits gezeigt werden.^[32]

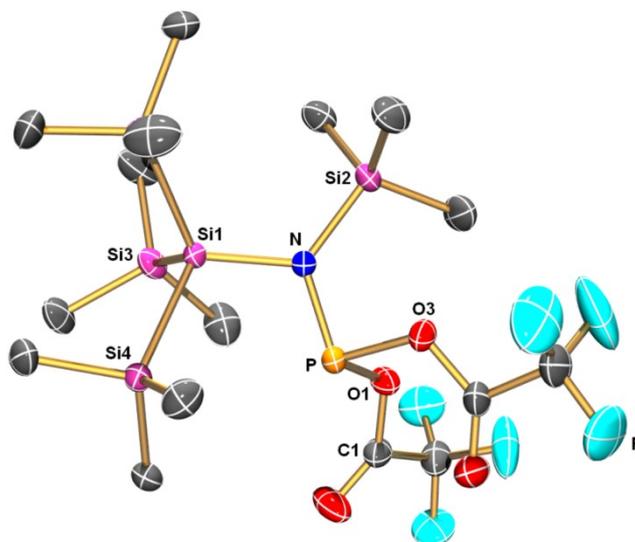
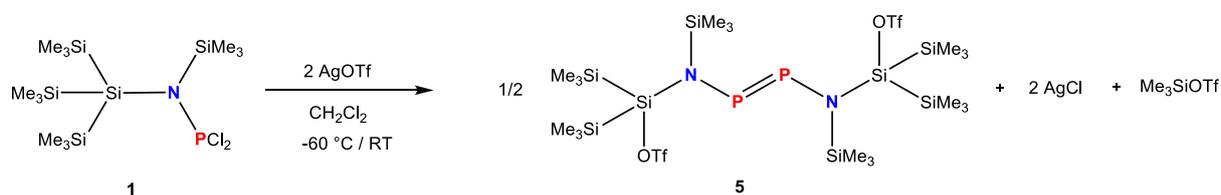


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **4** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome sind nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: P–N 1.633(1), P–O1 1.712(1), P–O3 1.721(1), P–N–Si1 124.77(8), P–N–Si2 111.77(7), Si1–N–Si2 123.46(7).

4.1.3 Darstellung und Charakterisierung von (TfO)(Me₃Si)₂SiN(SiMe₃)P=PN(SiMe₃)–Si(SiMe₃)₂(OTf) (**5**)

Bei Zugabe einer Lösung von zwei Äquivalenten Silbertriflat (AgOTf) zu Hypersilyl-*N*-trimethylsilyl-amino(dichlor)phosphan Hyp–N(SiMe₃)PCl₂ (**1**) in CH₂Cl₂ bei –60 °C wurde eine orange Suspension erhalten. In den ³¹P-NMR-Spektren des Reaktionsgemisches beobachtete man innerhalb einer Stunde bei Raumtemperatur die schnelle, quantitative Bildung (Ausbeute: 76 %) einer neuen Phosphorspezies **5** mit einer ³¹P-NMR-Resonanz bei 505.7 ppm. Dieses stark tieffeldverschobene Signal liegt im Bereich einer typischen P=P-Doppelbindung (vgl. die ³¹P-NMR-Resonanz des N-gebundenen P-Atoms in 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-bis(trimethylsilyl)-aminodiphosphen Mes*P=PN(SiMe₃)₂ liegt bei 501.5 ppm, Bis-[*N-tert*-butyl-*N*-bis(trimethylsilyl)-amino]diphosphen (Me₃Si)*N(t-Bu)*P=P-*N(t-Bu)*SiMe₃ besitzt eine ³¹P-NMR-Verschiebung von 499.0 ppm).^[33,34] Nach Abtrennen des Silberchlorids

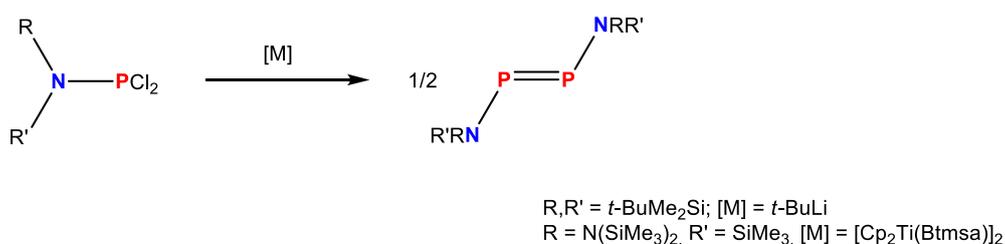
und Entfernen der flüchtigen Komponenten im Vakuum wurde **5** in Form eines orangen Feststoffes erhalten.



Schema 12. Reaktion von **1** mit Silbertriflat zu **5**.

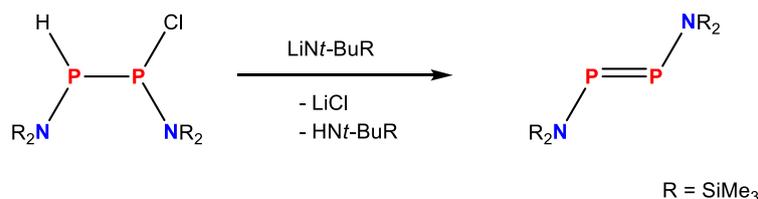
Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer gesättigten Toluollösung von **5** bei -25 °C erhalten. Die Strukturanalyse zeigte die Bildung eines Diphosphens $(\text{TfO})(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiN}(\text{SiMe}_3)\text{P}=\text{PN}(\text{SiMe}_3)\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{OTf})$ (**5**, Schema 12).

Die in der Literatur von Schulz *et al.*^[37] bzw. Niecke *et al.*^[34] beschriebenen silylierten Diaminodiphosphene $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{P}=\text{PN}(\text{SiMe}_3)\text{NSiMe}_3)_2$ bzw. $(\text{Me}_2(t\text{-Bu})\text{Si})_2\text{N}-\text{P}=\text{PN}(\text{Si}(t\text{-Bu})\text{Me}_2)_2$ sind über Reduktionsreaktionen aus den jeweiligen Amino(dichlor)phosphanen zugänglich. Als Reduktionsmittel wurden $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Btmsa})]$ bzw. $t\text{-BuLi}$ eingesetzt (Schema 13).



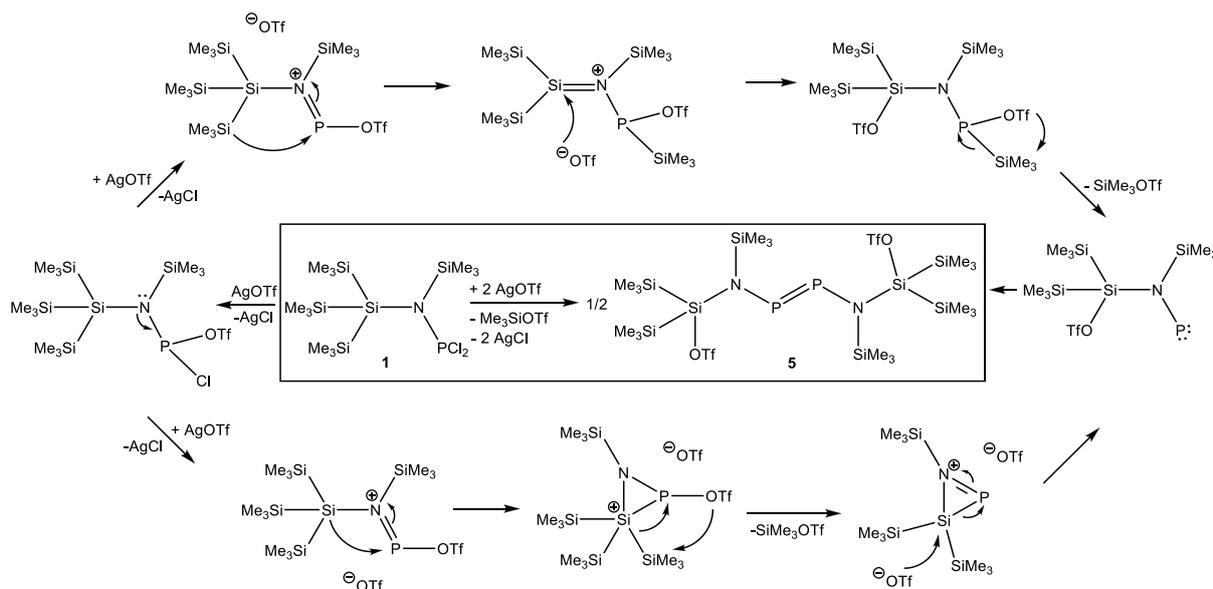
Schema 13. Synthese der silylierten Diaminodiphosphene $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{P}=\text{PN}(\text{SiMe}_3)\text{NSiMe}_3)_2$ und $(\text{Me}_2(t\text{-Bu})\text{Si})_2\text{NP}=\text{PN}(\text{Si}(t\text{-Bu})\text{Me}_2)_2$ über Reduktionsreaktionen.

Die ebenfalls von Niecke *et al.*^[35] synthetisierte Verbindung $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{P}=\text{PN}(\text{SiMe}_3)_2$ konnte über eine Basen-induzierte „HCl“-Eliminierung aus dem Diaminodiphosphan hergestellt werden (Schema 14).



Schema 14. Darstellung des Diphosphens (Me₃Si)₂NP=PN(SiMe₃)₂ von Niecke *et al.*

Die Synthese von **5** stellt einen Zugang zu silylierten Aminodiphosphenen ohne direkte Reduktion und Me₃SiCl-Eliminierung dar. Bei der Reaktion von **1** mit AgOTf ist eine Substitution der Chloratome als erster Reaktionsschritt, ähnlich der Reaktion mit AgTFA, wahrscheinlich, jedoch finden im weiteren Verlauf der Reaktion offensichtlich eine Abspaltung sowie eine Wanderung einer Silylgruppe statt (Schema 15).



Schema 15. Zwei mögliche Mechanismen der Reaktion von **1** mit Silbertriflat zu **5**.

Die Reaktion könnte entweder 1) schrittweise unter Bildung einer P(OTf)SiMe₃-Gruppe und anschließender Me₃SiOTf-Eliminierung am Phosphor und Phosphiniden-Bildung oder 2) konzertiert durch Me₃SiOTf-Eliminierung zwischen der Hypersilylgruppe und einem möglichen, cyclischen Phosphenium-Kation POTf⁺, ebenfalls unter Bildung eines Phosphinidens, erfolgen (Schema 15). Der beschriebene Reaktionsverlauf konnte allerdings nicht bewiesen werden. Es ist zu erwähnen, dass die Reaktion mehrmals durchgeführt wurde und immer ohne Nebenprodukte zum gleichen Produkt führte.

Für die unterschiedliche Tendenz zur nukleophilen Substitution (**4**) bzw. zur Umlagerung/Dimerisierung (**5**) gibt es keine einfache Erklärung. Die beiden Anionen TFA bzw. OTf unterscheiden sich allerdings hinsichtlich ihrer Ladungsverteilung in der Carboxylat- bzw. Sulfonat-Einheit. Im Falle der TFA-Gruppe (**4**) ist die negative Ladung über die zwei Sauerstoffatome des TFA-Substituenten delokalisiert, im OTf-Substituenten hingegen über drei Sauerstoffatome (**5**). Daher stellt TFA das stärkere und härtere Nukleophil dar, und es wird **4** gebildet, indem die beiden Chloratome durch TFA substituiert werden.

4.1.4 Kristallstruktur von **5**

5 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 3). Mit Ausnahme der Me_3Si -Gruppen an den Si-Atomen Si1, Si3, Si4, Si5 und Si7 ist das gesamte Molekül auf zwei Lagen fehlgeordnet. Die P–P-Bindung besitzt mit $2.050(2)$ Å deutlichen Doppelbindungscharakter ($d_{\text{kov}}(\text{P}=\text{P}) = 2.02$ Å; $d_{\text{kov}}(\text{P}-\text{P}) = 2.22$ Å)^[36] und liegt nahe dem Wert von Bis[tris(trimethylsilyl)-hydrazin]diphosphen (Me_3Si)₂N–N(SiMe₃)P=PN(SiMe₃)N(SiMe₃)₂ mit einer P–P-Bindungslänge von $2.038(1)$ Å.^[37] Weitere vergleichbare Beispiele hierzu stellen $\text{Mes}^*\text{P}=\text{PMes}^*$ und $(\text{Me}_2(t\text{-Bu})\text{Si})_2\text{NP}=\text{PN}(\text{Si}(t\text{-Bu})\text{Me}_2)_2$ mit einer P–P-Bindungslänge von jeweils 2.034 Å dar.^[38,34]

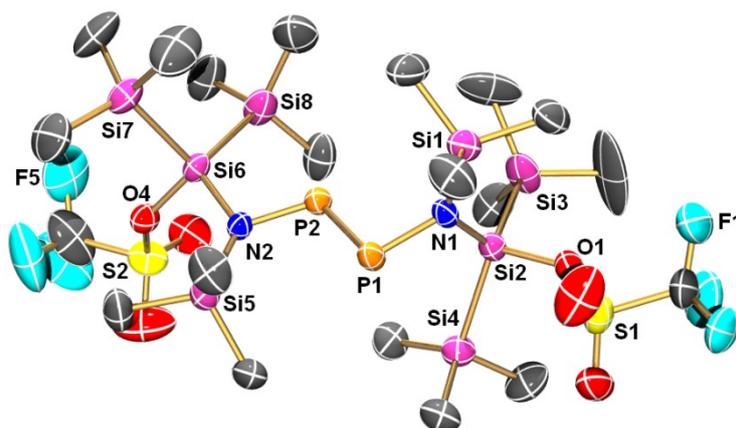


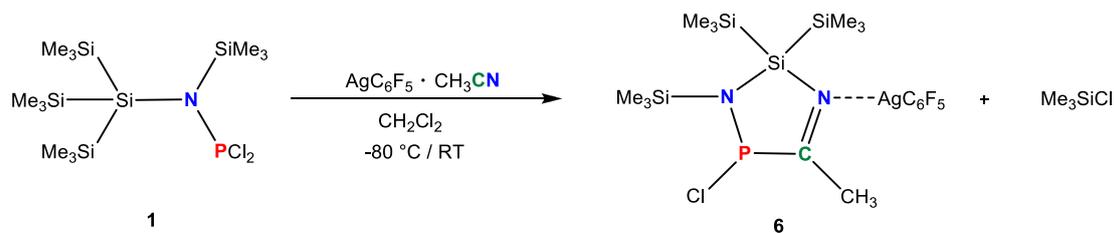
Abbildung 3. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **5** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 30 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome und Fehlordnung sind nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: P1–N1 1.704(4), P2–N2 1.747(3), P1–P2 2.050(2), N1–P1–P2–N2 $-178.9(2)$, P2–P1–N1–Si1 $-1.5(3)$, P1–P2–N2–Si6 $-89.6(2)$.

Die P1–N1-bzw. P2–N2-Bindung befindet sich mit 1.704(4) bzw. 1.747(3) Å zwischen einer P–N-Einfach- und Doppelbindung ($d_{\text{kov}}(\text{P–N}) = 1.80 \text{ \AA}$, $d_{\text{kov}}(\text{P=N}) = 1.61 \text{ \AA}$),^[36] was auf einen partiellen Doppelbindungscharakter hindeutet. Der Wert von 1.704(4) Å ist vergleichbar mit dem Wert für die P–N-Bindung in Bis[tris(trimethylsilyl)hydrazin]-diphosphen (1.700(2) Å).^[37] Si1, N1, P1, P2 und N2 liegen annähernd in einer Ebene ($\angle(\text{N1–P1–P2–N2}) = -178.9(2)^\circ$, $\angle(\text{P2–P1–N1–Si1}) = -1.5(3)^\circ$), während die P2–N2–Si5–Si6-Ebene orthogonal dazu steht ($\angle(\text{P1–P2–N2–Si6}) = -89.6(2)^\circ$). Im Unterschied dazu befindet sich in $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N–N}(\text{SiMe}_3)\text{P=PN}(\text{SiMe}_3)\text{NSiMe}_3)_2$ lediglich die N–P–P–N-Einheit in einer Ebene, während die Me₃Si-Gruppen der an den Phosphor-gebundenen Stickstoff-Atome außerhalb dieser Ebene liegen.

4.1.5 Darstellung und Charakterisierung des Diazaphosphasilol Pentafluorphenylsilber-Adduktes **6**

Bei der Umsetzung von Hyp–N(SiMe₃)PCl₂ (**1**) mit Pentafluorphenylsilber-Acetonitril-Addukt wurde **1** in CH₂Cl₂ gelöst und bei –80 °C das Silbersalz als Feststoff hinzugegeben. Der Grund für die Zugabe als Feststoff war die schlechte Löslichkeit von AgC₆F₅·CH₃CN in CH₂Cl₂. Rühren über 8 Stunden bei langsamer Erwärmung auf RT führte zur Bildung einer neuen Spezies **6** mit einer ³¹P-NMR-Resonanz bei 177.0 ppm (vgl. **1** 177.9 ppm). Diese Verschiebung liegt im Bereich einer dreifach-koordinierten Phosphor(III)-Verbindung. Im ²⁹Si-NMR-Spektrum lässt sich das in den Heterocyclus eingebundene (endocyclische) Silizium bei einer Verschiebung von –26.7 ppm mit einer ²J(²⁹Si–³¹P)-Kopplung von 50 Hz detektieren. Zum Vergleich: In Hyp–N(SiMe₃)PCl₂ hat die ²⁹Si-NMR-Resonanz des N-gebundenen Siliziums einen Wert von –25.7 ppm mit einer ²J(²⁹Si–³¹P)-Kopplung von 50 Hz.^[6] Nach Abtrennen des Niederschlages (vermutlich Silberchlorid, welches in einer Nebenreaktion entsteht) und Entfernen des Lösungsmittels wurde **6** in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung von **6** bei –30 °C erhalten. Die Strukturanalyse ergab einen bisher unbekanntem fünfgliedrigen heteroatomaren Ring **6** (Schema 16), bestehend aus den Elementen Si, C, N und P, welcher als Pentafluorphenylsilber-Addukt stabilisiert ist.



Schema 16. Reaktion von **1** mit Pentafluorphenylsilber-Acetonitril-Addukt zu **6**.

6 zersetzt sich bei RT bereits nach 30 min nachweislich größtenteils, was anhand ^{31}P -NMR-Spektren beobachtet werden konnte. Dabei zeigten sich im Laufe dieser Zeit zusätzlich zur ^{31}P -Resonanz von **6**, nicht identifizierbare ^{31}P -Signale, die auf Zersetzungsprodukte hindeuteten. Ein Grund für die Instabilität von **6** ist vermutlich die intramolekulare Silberchlorid-Eliminierung. Die Charakterisierung von **6** konnte lediglich durch Röntgenstrukturanalyse und durch Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie (-70 °C) erfolgen. Eine CHN-Analyse war aufgrund der kurzen Existenz von **6** bei Raumtemperatur nicht möglich.

Fünfgliedrige heterocyclische Systeme, die entweder als Lewis-Säure-Mono- oder Diaddukt stabilisiert vorliegen, sind schon seit längerem bekannt, wie die Beispiele GaCl_3 assistierter [3+2]-Cycloadditionen zu Triazadiphosphenen zeigen.^[39] Ähnlich dieser Reaktionen könnte auch in diesem Fall die Reaktion über eine Me_3SiCl -Eliminierung ablaufen, initiiert durch die Lewis-Säure AgC_6F_5 , die wie GaCl_3 die Abspaltung von Me_3SiCl begünstigt und das entstandene Ringsystem als Addukt stabilisiert. Der nach Me_3SiCl -Eliminierung aus **1** gebildete 1,3-Dipol könnte formal konzertiert nach dem Mechanismus einer [3+2]-Cycloaddition mit Acetonitril als Dipolarophil zur cyclischen Verbindung **6** reagieren (siehe Kapitel 4.2). Weiterhin sind die zur Synthese von **6** geknüpften Si–N- und C–P-Bindungsbildungen durch hohe Bindungsenergien begünstigt (Si–N: $\Delta H_{298} = 80\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, C–P: $\Delta H_{298} = 63\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[31]

4.1.6 Kristallstruktur von **6**

6 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle in Form farbloser Kristalle (Abbildung 4). Die C_6F_5 - und die Methylgruppen einer Me_3Si -Einheit sind fehlgeordnet. Die Bindung zwischen der Lewis-Säure AgC_6F_5 und dem Stickstoff

des Heterocyclus lässt sich als Donor-Akzeptor-Bindung beschreiben. Die Länge dieser Bindung ist mit 2.127(2) Å deutlich kürzer als die Summe der van der Waals-Radien ($\Sigma r_{\text{vdw}}(\text{Ag-N}) = 3.3 \text{ Å}$)^[36] und liegt im Bereich einer kovalenten Bindung ($d_{\text{kov}}(\text{Ag-N}) = 1.99 \text{ Å}$).^[29] Ähnliche Ag–N-Bindungslängen konnten in Silbercyanat (AgNCO) bzw. Diimidazolsilbernitrat (Ag(C₃H₄N₂)NO₃) gefunden werden (2.115 bzw. 2.120 Å).^[40,41] Die im Vergleich zur Ausgangsverbindung AgC₆F₅·CH₃CN (2.392 Å)^[42] kürzere Ag–N-Bindungslänge von **6** (2.127(2) Å) deutet auf eine stärkere Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen AgC₆F₅ und dem Ringsystem als zwischen AgC₆F₅ und CH₃CN hin.

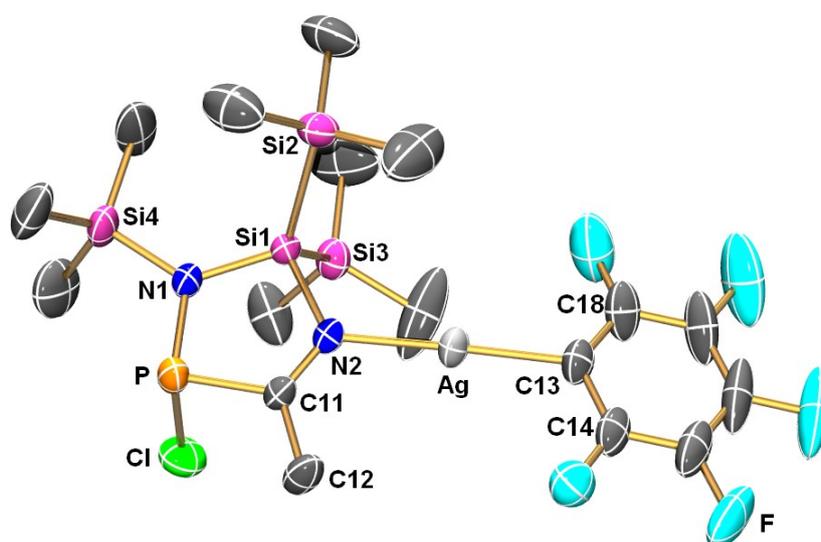


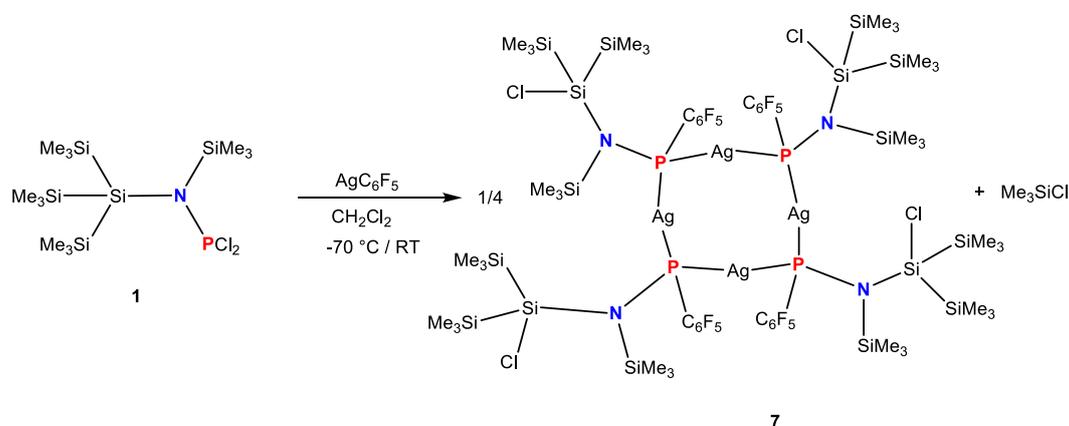
Abbildung 4. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **6** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome und Fehlordnung sind nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Si1–N1 1.769(3), Si1–N2 1.797(2), P1–N1 1.672(3), P1–C11 1.864(3), Ag1–N2 2.127(2), N2–C11 1.270(4), N1–P1–C11 95.18(1), N1–Si1–N2 96.27(1), N2–C11–P1 117.4(2), P1–N1–Si1 115.12(1), C11–N2–Si1 115.58(2), N1–Si1–N2–C11 3.9(2), Si1–N2–C11–P1 –0.3(3), N1–P1–C11–N2 –3.6(3), C11–P1–N1–Si1 6.1(2).

Der fünfgliedrige Ring ist annähernd planar (die Diederwinkel innerhalb des Rings haben Werte zwischen 0.3 und 6.1°). Das N-Atom ist trigonal planar koordiniert (Winkelsumme 360°), wodurch sich das Elektronenpaar am N-Atom in einem reinen p-Orbital befindet und so eine Delokalisierung dieses freien Elektronenpaars in ein σ^* -Akzeptororbital einer benachbarten Bindung (z.B. P–Cl) ermöglicht wird. Ähnlich wie in den von Gudat *et al.* beschriebenen Diazaphosphol-Ringen^[43] steht auch in **6** die P–Cl-Bindung fast senkrecht auf dem Ringsystem ($\angle(\text{C11-P1-C11}) = 90.95(1)^\circ$; $\angle(\text{N1-P1-C11}) = 105.73(1)^\circ$). Zudem sind die

C–P–N- und N–Si–N-Winkel (95.18(1) und 96.27(1)°) im Gegensatz zu den P–C–N-, P–N–Si und C–N–Si-Winkeln (117.4(2), 115.12(1) und 115.58(2)°) vergleichsweise klein, da der p-Charakter für die Bindungen von Si und P größer ist. Dadurch wird der Heterocyclus leicht verzerrt. Die N–Ag–C-Einheit ist fast linear ($\angle(\text{N–Ag–C}) = 177.48^\circ$). Der C₆F₅-Ring ist gegenüber dem Heterocyclus leicht verdreht ($\angle(\text{Si1–N2–C13–C18}) = -11.47^\circ$, $\angle(\text{C11–N2–C13–C14}) = -7.52^\circ$). Die P–N-Bindung mit einer Bindungslänge von 1.672(3) Å ist deutlich kürzer als die Summe der Kovalenzradien ($d_{\text{kov}}(\text{P–N}) = 1.80$ Å; $d_{\text{kov}}(\text{P=N}) = 1.61$ Å).^[36] Dies deutet auf einen partiellen Doppelbindungscharakter hin. Die P–C-Bindung besitzt eine Länge von 1.864(3) Å und entspricht damit einer kovalenten Bindung ($d_{\text{kov}}(\text{P–C}) = 1.86$ Å).^[29] Die Si–N-Bindungen mit Bindungslängen von 1.769(3) und 1.797(2) Å sind kürzer als die Summe der Kovalenzradien ($d_{\text{kov}}(\text{Si–N}) = 1.87$ Å; $d_{\text{kov}}(\text{Si=N}) = 1.67$ Å),^[29] was ebenfalls auf einen partiellen Doppelbindungscharakter hindeutet. Die C–N-Bindung besitzt mit einer Länge von 1.270(4) Å deutlichen Doppelbindungscharakter ($d_{\text{kov}}(\text{C–N}) = 1.46$ Å; $d_{\text{kov}}(\text{C=N}) = 1.27$ Å).^[29]

4.1.7 Darstellung und Charakterisierung von Ag₄P[(C₆F₅)N(Me₃Si)Si(SiMe₃)₂Cl]₄ (7)

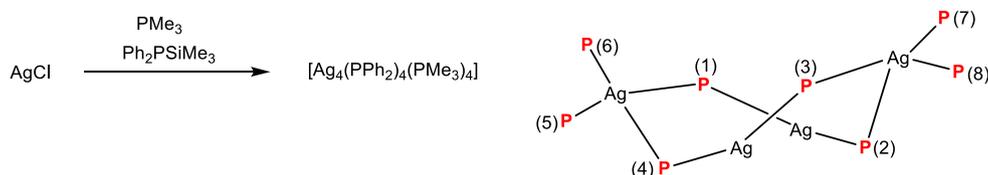
Aufgrund der schlechten Löslichkeit von Pentafluorphenylsilber in CH₂Cl₂ wurde eine Lösung von **1** in CH₂Cl₂ vorgelegt und bei –70 °C ein Äquivalent AgC₆F₅ als Feststoff zugegeben. Langsame Erwärmung auf Raumtemperatur über drei Stunden führte unter Me₃SiCl-Eliminierung zur Bildung einer tetrameren P–Ag-Spezies **7** (Schema 17).



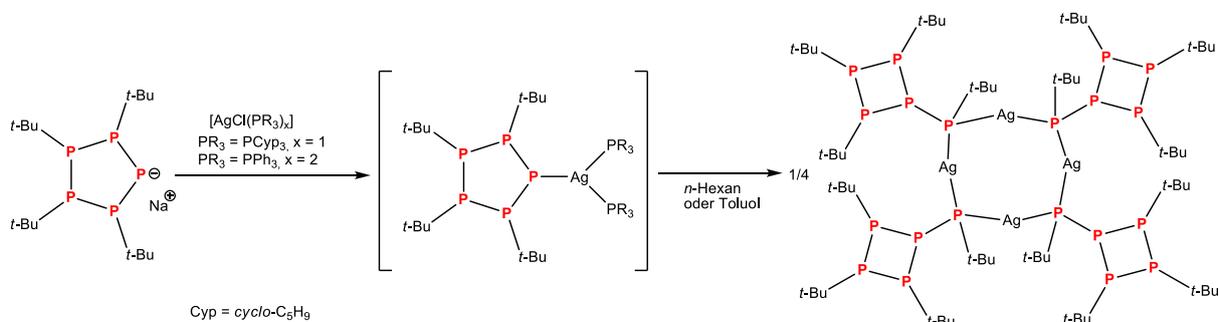
Schema 17. Reaktion von **1** mit Pentafluorphenylsilber zum Tetramer **7**.

Dabei sind vier Phosphor- und vier Ag-Atome alternierend miteinander verbunden. An die Phosphoratome sind jeweils eine C_6F_5 - und eine $N(SiMe_3)Si(SiMe_3)_2Cl$ -Gruppe gebunden. Bei letzterer ist somit eine Me_3Si -Funktion des Hyp-Substituenten im Reaktionsverlauf durch Cl substituiert worden.

Ähnliche tetramere Ag_4P_4 -achtgliedrige Ringe konnten bereits von Fenske *et al.* [44] (Schema 18) und Hey-Hawkins *et al.* [45] (Schema 19) synthetisiert und charakterisiert werden. Fenske *et al.* setzten zur Synthese des Tetramers Silberchlorid, das silylierte Phosphan Ph_2PSiMe_3 und Trimethylphosphan im Verhältnis 1:1:2 ein. Es gelang den Autoren allerdings nicht, vom erhaltenen Produkt $[Ag_4(PPh_2)_4(PMe_3)_4]$ NMR-Spektren aufzunehmen, da sich die Verbindung unter Bildung von schwerlöslichen Niederschlägen zersetzte. Die Ausbeute wurde von den Autoren mit 50 % angegeben. Hey-Hawkins *et al.* setzten für die Synthese von $[Ag_4\{cyclo-P_4t-Bu_3\}Pt-Bu_4]$ die Silberverbindungen $[AgCl(PCyp_3)]$ (Cyp = *cyclo*- C_5H_9) und $[AgCl(PPh_3)_2]$ mit $[Na-\{cyclo-(P_5t-Bu_4)\}]$ im Verhältnis 1:4:4 um. Dabei hat sich das Tetramer mit einer mäßigen Ausbeute von nur 20 % gebildet. Es wird von den Autoren vermutet, dass die tetramere Verbindung über das entsprechende Silber-Phosphido-Monomer $[Ag\{cyclo-(P_5t-Bu_4)\}(PR_3)_2]$ (R = Cyp, Ph) gebildet wird, welches zwar detektiert, allerdings nicht isoliert werden konnte (Schema 19).



Schema 18. Synthese von $[Ag_4(PPh_2)_4(PMe_3)_4]$ nach Fenske *et al.* [44] Rechts: Strukturfragment ohne Darstellung der C- und H-Atome. Die Atome P1 - P4 sind P-Brückenkopfate der PPh_2 -Liganden und P5 - P8 die P-Atome der PMe_3 -Liganden.



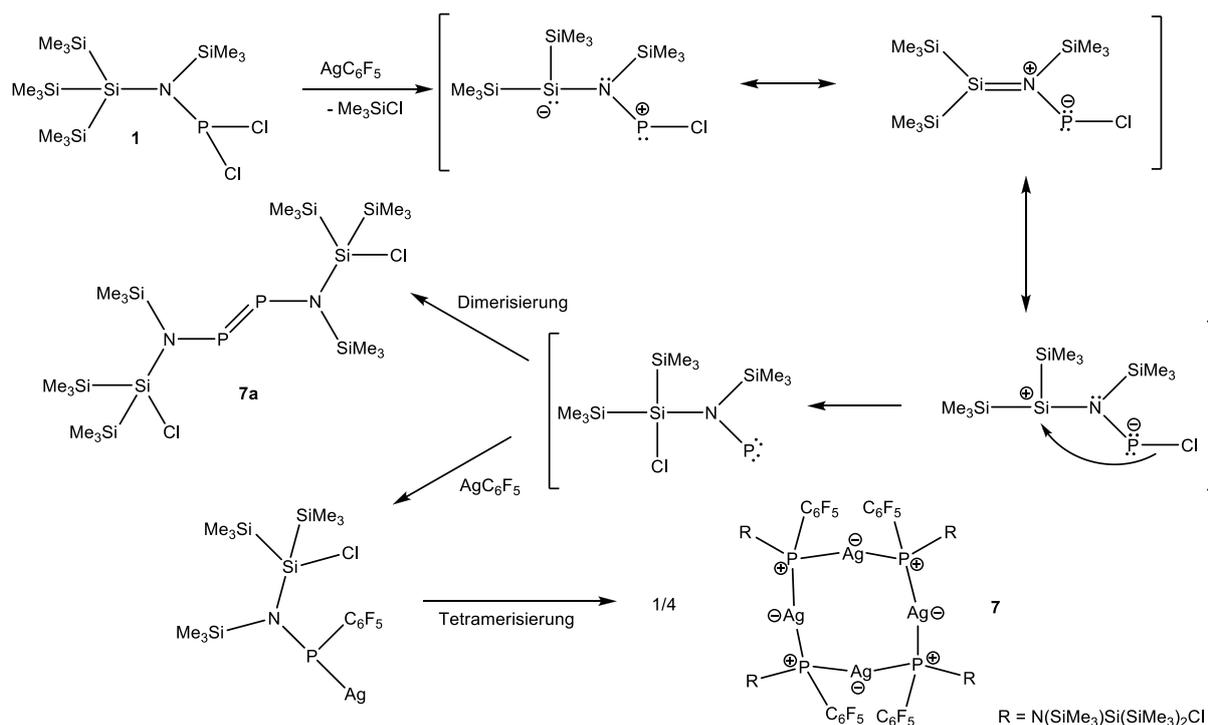
Schema 19. Synthese von $[Ag_4\{cyclo-P_4t-Bu_3\}Pt-Bu_4]$ nach Hey-Hawkins *et al.* [45]

Im Unterschied zur Reaktion mit dem Pentafluorphenylsilber-Acetonitril-Addukt ist bei der Reaktion von **1** mit AgC_6F_5 kein Niederschlag ausgefallen, es bildete sich eine klare, braune Lösung. Die ^{31}P -NMR-Resonanz liegt mit einer Verschiebung von -13.2 ppm (95%) sehr weit im Hochfeldbereich (vgl. $[\text{Ag}_4\{\text{cyclo-P}_4\text{t-Bu}_3\}\text{Pt-Bu}\}_4]$: -94 ppm).^[45] Als Aufspaltungsmuster der Hauptkomponente bei -13.2 ppm beobachtete man ein Triplett, das durch die Kopplungen des Phosphors mit den beiden NMR-aktiven Silberkernen (^{107}Ag , ^{109}Ag) zustande kommt ($^1J(^{31}\text{P}-^{107/109}\text{Ag}) = 430$ Hz). Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden nach Extraktion mit *n*-Hexan aus einer gesättigten Toluol-Lösung bei RT erhalten. Im Gegensatz zur Verbindung **6**, die bei RT instabil ist, zeigt **7** diese Eigenschaft nicht, obwohl bei diesem Molekül ebenso intramolekular Silberchlorid eliminiert werden könnte. Ein Grund könnte die feste Einbindung des Silbers durch kovalente Ag-P-Bindungen in den stabilen achtegliedrigen Ring sein.

Für das gebildete Nebenprodukt **7a** (5 %) lässt sich eine ^{31}P -NMR-Verschiebung von 507.0 ppm angeben, welche für das Vorliegen einer Verbindung mit einer P=P-Doppelbindung spricht (vgl. Diphosphen **5**: 505.7 ppm).

Ein möglicher Reaktionsmechanismus für die Bildung der tetrameren Verbindung **7** ist in Schema 20 angegeben. Triebkraft der Reaktion stellt die Abspaltung von Me_3SiCl nach Zugabe der Lewis-Säure AgC_6F_5 dar. Nach 1,3-Wanderung des Chlorids zum Silizium entsteht als reaktives Intermediat möglicherweise ein Phosphiniden, welches entweder zum Diphosphen dimerisiert oder mit weiterer Lewis-Säure reagiert. Bei letzterem würde sich in weiteren Reaktionsschritten das Tetramer **7** bilden. Aufgrund von überschüssigem noch nicht abreagierten AgC_6F_5 ist die Reaktion zum Tetramer bevorzugt (95:5%). Dieser Reaktionsmechanismus konnte allerdings nicht eindeutig bewiesen werden.

Die Umsetzung von **1** mit Pentafluorphenylsilber wurde zusätzlich mit zwei Äquivalenten AgC_6F_5 durchgeführt. Dabei hat sich im ^{31}P -NMR-Spektrum lediglich eine Verschiebung bei -13.2 ppm gezeigt, eine Resonanz bei 507 ppm war nicht mehr zu erkennen. Dies deutet auf den beschriebenen Reaktionsmechanismus hin, da bei einem Überschuss an Lewis-Säure der Weg der Tetramerisierung mit AgC_6F_5 gegenüber dem der Dimerisierung des Phosphinidens begünstigt ist.



Schema 20. Möglicher Mechanismus der Reaktion von **1** mit Pentafluorphenylsilber zu **7**.

4.1.8 Kristallstruktur von **7**

7 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit in Form farbloser Kristalle. Es liegt ein Ag_4P_4 -Achtring vor, in dem die Ag-Atome $\text{Ag1} - \text{Ag4}$ durch die Phosphoratome $\text{P1} - \text{P4}$ verknüpft werden. Zusätzlich ist an jedes Phosphoratom ein C_6F_5 - und ein $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Cl})\text{SiN}(\text{SiMe}_3)$ -Ligand gebunden (Abbildung 5). Im Gegensatz zur bekannten Verbindung $[\text{Ag}_4(\text{PPh}_2)_4(\text{PMe}_3)_4]$, in der das Ag_4P_4 -Ringsystem eine verdrillte Struktur annimmt (Schema 18, rechts), zeigt **7** lediglich einen leicht gefalteten achtegliedrigen Ring, ähnlich wie in der bereits bekannten Verbindung $[\text{Ag}_4\{\text{cyclo-P}_4t\text{-Bu}_3\}\text{Pt-Bu}\}_4]$ (Schema 19). Die Ag–P-Abstände mit Längen von 2.415(7) bis 2.427(6) Å sind deutlich kürzer als die Summe der van der Waals-Radien ($\sum r_{\text{vdW}}(\text{Ag-P}) = 3.6 \text{ Å}$)^[36] und liegen im Bereich einer kovalenten Bindung ($d_{\text{kov}}(\text{Ag-P}) = 2.39 \text{ Å}$).^[29] Zum Vergleich: In $[\text{Ag}_4\{\text{cyclo-P}_4t\text{-Bu}_3\}\text{Pt-Bu}\}_4]$ sind die Ag–P-Abstände 2.383(5) bzw. 2.402(6) Å. Die Ag–P-Bindungslängen in $[\text{Ag}_4(\text{PPh}_2)_4(\text{PMe}_3)_4]$ bewegen sich zwischen 2.389(8) und 2.579(8) Å. Die P–N-Abstände von 1.720(2) - 1.724(2) Å sind kürzer als die Summe der Kovalenzradien ($d_{\text{kov}}(\text{P-N}) = 1.82 \text{ Å}$, $d_{\text{kov}}(\text{P=N}) = 1.62 \text{ Å}$)^[29] und liegen demnach zwischen einer Einfach- und einer

Doppelbindung. Das N-Atom ist trigonal planar koordiniert (Winkelsumme annähernd 360°), wodurch sich das Elektronenpaar am N-Atom in einem reinen p-Orbital befindet. Dadurch wird eine Hyperkonjugation mit den benachbarten σ^* -Orbitalen der Si–Cl-Bindungen möglich ($\text{LP}(\text{N}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si}-\text{Cl})$), wodurch die P–N-Bindung verkürzt wird. Die P–Ag–P-Winkel besitzen eine Größe von $160.33(2)^\circ$ - $160.96(2)^\circ$, die Ag–P–Ag-Winkel reichen von $104.99(2)^\circ$ bis $105.61(2)^\circ$ und sind damit gut mit den jeweiligen Winkeln in $[\text{Ag}_4\{\text{cyclo-P}4t\text{-Bu}_3\}\text{Pt-Bu}\}_4]$ vergleichbar ($\langle(\text{Ag}-\text{P}-\text{Ag}) = 160.31(3)^\circ$ - $162.83(3)^\circ$; $\langle(\text{P}-\text{Ag}-\text{P}) = 102.32(2)^\circ$).

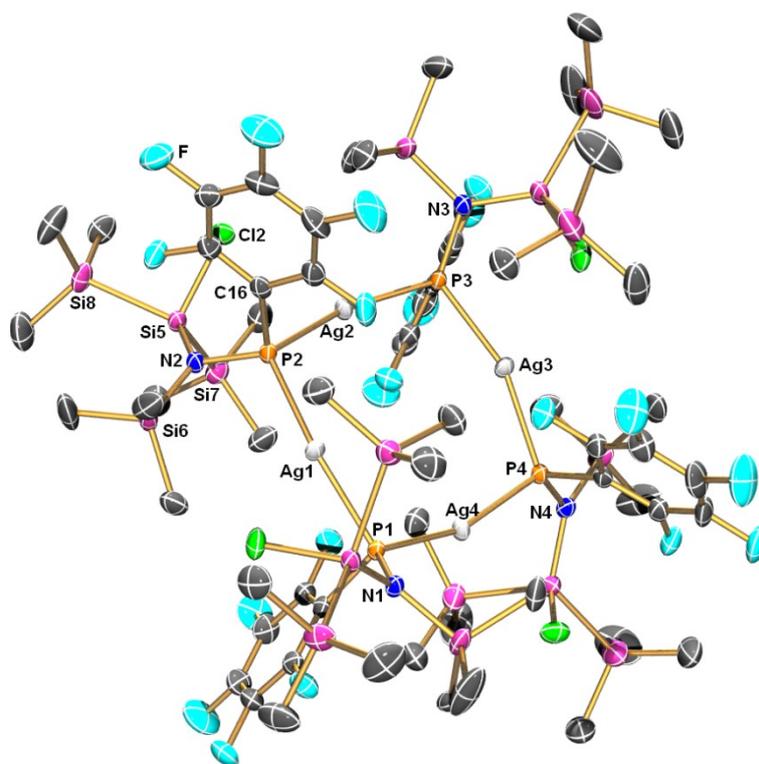
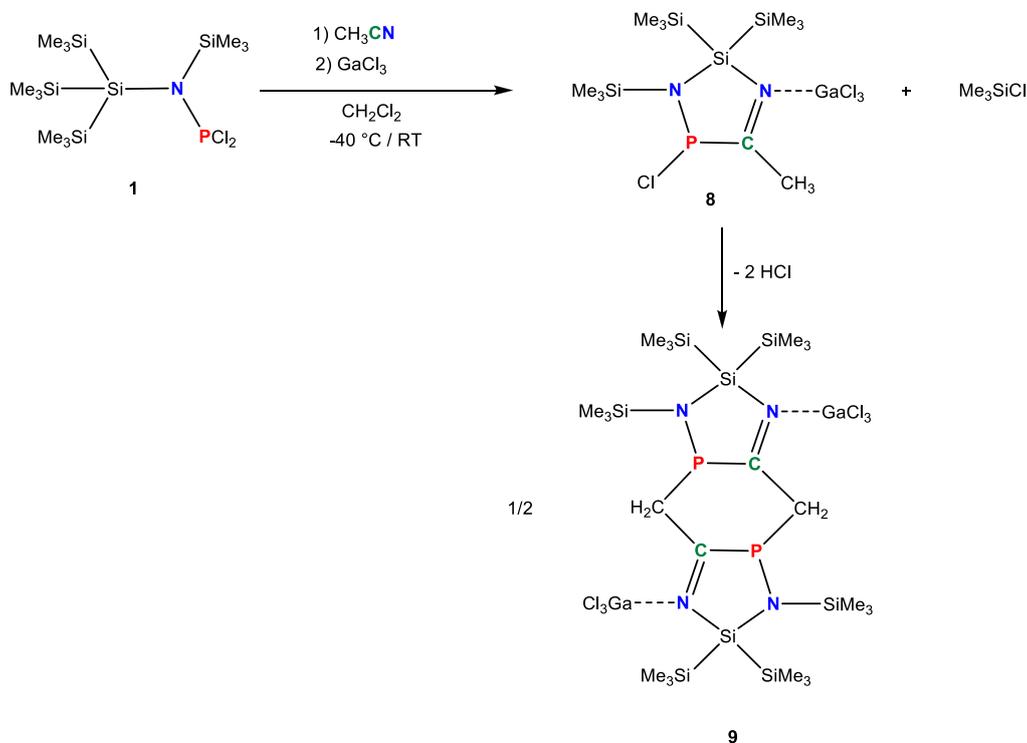


Abbildung 5. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **7** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome sind nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Ag1–P2 2.4158(7), Ag1–P1 2.4259(7), Ag2–P3 2.4182(6), Ag2–P2 2.4266(6), Ag3–P4 2.4150(7), Ag3–P3 2.4245(7), Ag4–P1 2.4162(6), Ag4–P4 2.4271(6), P2–Ag1–P1 160.38(2), P3–Ag2–P2 160.96(2), P4–Ag3–P3 160.78(2), P1–Ag4–P4 160.33(2), Ag4–P1–Ag1 105.61(2), Ag3–P4–Ag4 105.39(2), Ag1–P2–Ag2 104.99(2), Ag2–P3–Ag3 105.09(2).

4.2 Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}-\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{PCl}_2$ mit Acetonitril und Galliumtrichlorid

4.2.1 Darstellung und Charakterisierung des Diazaphosphasilol Galliumtrichlorid-Adduktes **8**

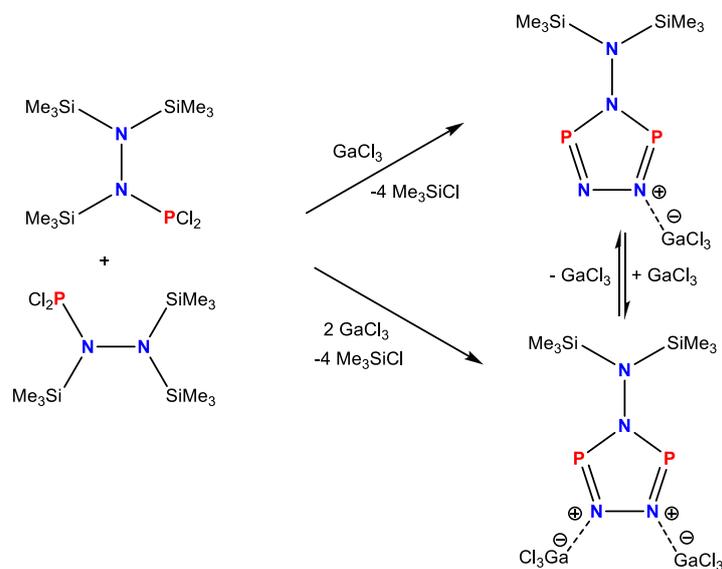
Im Hinblick auf die geringe Stabilität von **6** und der damit verbundenen Schwierigkeiten hinsichtlich der Synthese und Charakterisierung, wurde nach Alternativen zur Synthese eines solchen Si–N–P–C–N-Heterocyclus gesucht. Eine Möglichkeit besteht im gezielten stöchiometrischen Einsatz von Hyp–N(SiMe₃)PCl₂ (**1**), Acetonitril und GaCl₃ als Lewis-Säure (Stoffmengenverhältnis 1:1:1). Die Reaktion wurde in CH₂Cl₂ als Lösungsmittel durchgeführt, wobei **1** und Acetonitril vorgelegt und bei –40 °C das GaCl₃ zugetropft wurde. Dabei verfärbte sich die anfangs farblose Lösung nach leuchtend orange. Im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte sich eine ³¹P-NMR-Resonanz bei 147.4 ppm (vgl. **1**: 177.9, **6**: 177.0 ppm). Diese Verschiebung liegt im Bereich dreifach-kordinierter Phosphor(III)-Verbindungen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde **8** in Form eines roten Feststoffs erhalten.



Schema 21. Reaktion von Hypersilyl-*N*-trimethylsilyl-amino(dichlor)phosphan mit Acetonitril und GaCl₃ zu **8** und dessen Dimer **9**.

Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden erhalten, indem aus einer konzentrierten CH_2Cl_2 -Lösung von **8** langsam das Lösungsmittel entfernt wurde. Die Strukturanalyse ergab als Produkt ein Diazaphosphasilol Galliumtrichlorid-Addukt (**8**). Neben **8** lässt sich in geringen Mengen das dimere Kondensationsprodukt **9** als Nebenprodukt isolieren, das durch HCl-Eliminierung, vermutlich initiiert durch GaCl_3 , entsteht (Schema 21). Hierbei sind die beiden Heterocyklen über zwei CH_2 -Gruppen verbrückt.

Im Gegensatz zu **6** führte die GaCl_3 -induzierte Me_3SiCl -Eliminierung mit anschließender Ringbildung sehr schnell und nahezu quantitativ zu **8** (Reaktionszeit ca. 1 h, Ausbeute 95 %), wobei **8** als roter Feststoff isoliert werden konnte. **8** ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich, jedoch in einer Argonatmosphäre an Raumtemperatur über einen längeren Zeitraum stabil. **8** ist bis $103\text{ }^\circ\text{C}$ thermisch stabil, ab dieser Temperatur findet langsame Zersetzung statt. **8** lässt sich in einer abgeschmolzenen Ampulle bei $5\text{ }^\circ\text{C}$ unbegrenzt lagern. Dies, zusammen mit der sehr guten Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln, wie z.B. CH_2Cl_2 , macht die Verbindung zu einer guten Ausgangssubstanz für neue Syntheseziele.

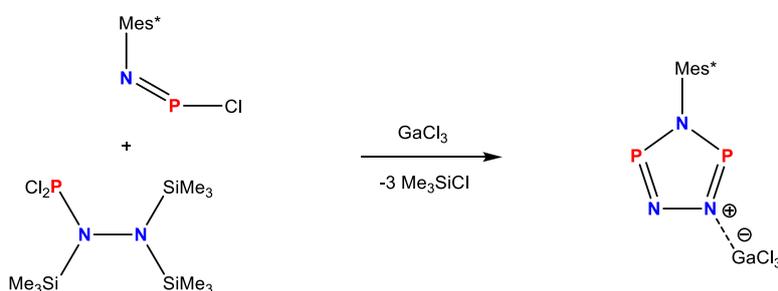


Schema 22. Synthese eines Triazadiphosphols, stabilisiert als GaCl_3 -Mono- bzw. Diaddukt durch Schulz *et al.*^[39]

Wie bereits bei der Diskussion von **6** erwähnt, sind heterocyclische fünfgliedrige Ringsysteme mit drei Stickstoffatomen und zwei Phosphoratomen (Triazadiphosphole), stabilisiert mit GaCl_3 als Mono- oder auch als Diaddukt, schon seit längerem bekannt ($\text{RN}_3\text{P}_2 \cdot \text{GaCl}_3$, $\text{R} = \text{Mes}^*$, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$; $\text{RN}_3\text{P}_2 \cdot 2\text{GaCl}_3$, $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, Schemata 22 und 23).^[39,46] In einer [3+2]-

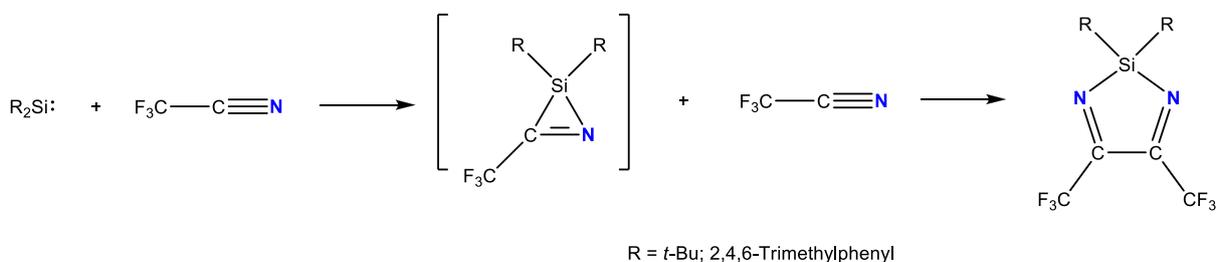
Cycloaddition (1,3-dipolaren Cycloaddition) reagieren zwei Moleküle $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{PCl}_2$ zu einem Triazadiphosphol, wobei die Ausgangsverbindung ambivalenten Charakter aufweist, weil sie entweder als Dipolarophil oder als 1,3-Dipol reagieren kann (Schema 22).

$\text{RN}_3\text{P}_2 \cdot \text{GaCl}_3$ ($\text{R} = \text{Mes}^*$) bildet sich ebenfalls nach dem Mechanismus einer [3+2]-Cycloaddition: Ein Molekül $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{PCl}_2$ reagiert mit einem Molekül $\text{Mes}^*\text{N}=\text{P}\text{Cl}$, wobei das Amino(dichlor)phosphan als 1,3-Dipol und das Imino-chlorphosphan als Dipolarophil fungiert (Schema 23).



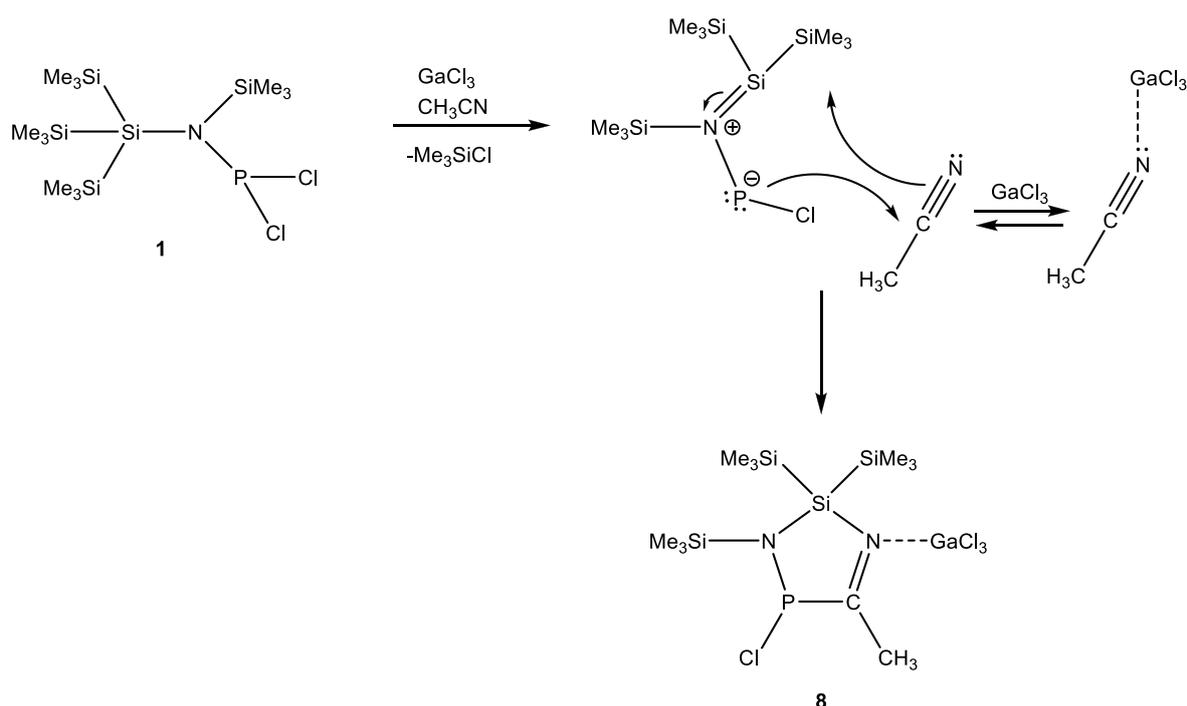
Schema 23. Synthese von $\text{RN}_3\text{P}_2 \cdot \text{GaCl}_3$ ($\text{R} = \text{Mes}^*$) durch Schulz *et al.*^[46]

Weiterhin sind 1,3,2-Diazasilole bekannt, die von Weidenbruch *et al.*^[47] über Silenaddition an Trifluoracetonitril hergestellt wurden (Schema 24). Die Autoren vermuteten einen Mechanismus über eine [2+1]-Cycloaddition zwischen der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung des Nitrils und dem freien Elektronenpaar des Silens. Der dadurch gebildete dreigliedrige Ring ist durch die Ringspannung hochreaktiv und reagiert erneut mit der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung des Trifluoracetonitrils, wobei die $\text{Si}-\text{C}$ -Bindung des Cyclus gespalten wird und so ein stabiler fünfgliedriger Ring entsteht.



Schema 24. Herstellung von 1,3,2-Diazasilolen über Silenaddition an Trifluoracetonitril nach Weidenbruch *et al.*^[47]

Die Bildung von **8** (und auch von **6**) erfolgt formal über den Mechanismus einer [3+2]-Cycloaddition (Schema 25). Dabei übt das Acetonitril die Funktion des Dipolarophils aus, während Hyp-N(SiMe₃)PCL₂ (**1**) nach Abspaltung von Me₃SiCl als 1,3-dipolare Verbindung fungiert. Im Amino(dichlor)phosphan werden konzentriert vier Elektronen, im Acetonitril zwei π -Elektronen pericyclisch verschoben,^[48] wobei es zur Ausbildung eines fünfgliedrigen Ringsystems kommt. Man spricht auch von einer [3+2]-Cycloaddition, da insgesamt drei bzw. zwei Atome bei der Ringbildung beteiligt sind.



Schema 25. Formaler Reaktionsmechanismus der [3+2]-Cycloaddition von **1** mit Acetonitril und GaCl₃ zu **8**.

Die Reaktion von **1** mit Acetonitril findet nur statt, wenn Galliumtrichlorid als Lewis-Säure zugegeben wird, da die Lewis-Säure für die Abspaltung von Me₃SiCl, welche Triebkraft dieser Reaktion ist, verantwortlich ist. Laut theoretischen Untersuchungen hat die Aktivierungsbarriere zur intrinsischen Abspaltung von Me₃SiCl einen Wert von 38 - 45 kcal mol⁻¹ ^[49] und ist demnach zu hoch, um bereits bei RT Me₃SiCl eliminieren zu können. Ein weiterer Vorteil von GaCl₃ ist die Stabilisierung des fünfgliedrigen Rings durch GaCl₃-Addukt-Bildung.

Obwohl auch die Möglichkeit der Bildung zum bekannten Galliumchlorid-Acetonitril-Addukt^[50] besteht, ist offensichtlich die [3+2]-Cycloaddition zu **8** energetisch begünstigt.

4.2.2 Kristallstrukturen von **8** und **9**

8 kristallisiert mit einem fehlgeordneten Lösungsmittelmolekül (CH_2Cl_2) in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle und zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit in Form gelber Kristalle (Abbildung 6). Die Strukturparameter beider Moleküle in der asymmetrischen Einheit sind nahezu identisch, daher wird an dieser Stelle nur ein Molekül diskutiert.

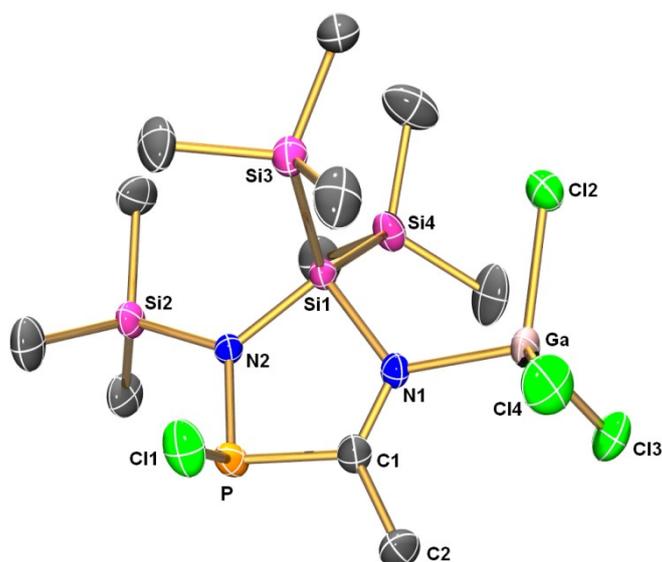


Abbildung 6. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **8** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome und Lösungsmittelmoleküle sind nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: P1–N2 1.664(4), P1–C1 1.862(5), Ga1–N1 1.971(4), Si1–N2 1.776(4), Si1–N1 1.843(4), N1–C1 1.284(6), N2–P1–C1 95.2(2), N2–Si1–N1 94.9(2), C1–N1–Si1 114.8(4), P1–N2–Si1 116.3(2), N1–C1–P1 117.7(4), N2–Si1–N1–C1 –4.1(4), C1–P1–N2–Si1 –10.1(3), N1–Si1–N2–P1 9.5(3), Si1–N1–C1–P1 –1.9(5), N2–P1–C1–N1 7.4(5).

Die Bindung zwischen der Lewis-Säure GaCl_3 und dem Stickstoff des Heterocyclen lässt sich, wie bereits bei **6** beschrieben, als Donor-Akzeptor-Bindung formulieren, wobei **6** und **8** typische Charge-Transfer-Komplexe darstellen. Die Länge dieser Bindung ist mit 1.971 Å deutlich kürzer als die Summe der van der Waals-Radien ($\sum r_{\text{vdW}}(\text{Ga-N}) = 3.5 \text{ Å}$)^[36] und liegt im Bereich einer kovalenten Bindung ($\sum r_{\text{kov}}(\text{Ga-N}) = 1.96 \text{ Å}$).^[36] Die Ga–N-

Bindungslänge in **8** ist etwas kürzer als die jeweilige Bindungslänge in $\text{Me}_2\text{NSi}(\text{Me}_2)\text{NMe}_2\cdot\text{GaCl}_3$ ($2.003(5) \text{ \AA}$),^[51] lässt sich aber gut mit den Ga–N-Bindungslängen in $\text{RN}_3\text{P}_2\cdot\text{GaCl}_3$ ($\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, $d(\text{Ga–N}) = 1.978(3) \text{ \AA}$) und $\text{CH}_3\text{CN}\cdot\text{GaCl}_3$ ($d(\text{Ga–N}) = 1.968(3) \text{ \AA}$) vergleichen.^[39,50] Auch $\text{RN}_3\text{P}_2\cdot\text{GaCl}_3$ ($\text{R} = \text{Mes}^*$) zeigt mit einer Ga–N-Bindungslänge von $1.9830(5) \text{ \AA}$ einen ähnlichen Wert.^[46] Der fünfgliedrige Ring ist annähernd planar (die Diederwinkel innerhalb des Rings haben Werte zwischen $1.9(5)$ und $10.1(3)^\circ$). Ähnlich wie in **6** sind die C–P–N- bzw. N–Si–N-Winkel ($95.2(2)$ bzw. $94.93(2)^\circ$) vergleichsweise klein im Gegensatz zu den P–C–N-, P–N–Si und C–N–Si-Winkeln mit Werten von $117.7(4)$, $116.3(2)$ und $114.8(4)^\circ$, da der p-Charakter für die Bindungen von Si und P größer ist. Dadurch wird der Heterocyclus leicht verzerrt. Im von Weidenbruch *et al.* synthetisierten 1,3,2-Diazasilol ($\text{R} = 2,4,6$ -Trimethylphenyl, Schema 24) hat der innercyclische Winkel am Silizium einen Wert von $94.1(2)^\circ$ ^[47] und stimmt gut mit dem jeweiligen Winkel in **8** überein. Das N-Atom ist trigonal planar koordiniert (Winkelsumme annähernd 360°), wodurch sich das Elektronenpaar am N2-Atom in einem reinen p-Orbital befindet und eine Hyperkonjugation mit dem Akzeptororbital der benachbarten P–Cl-Bindung möglich ist. Wie bereits bei der Strukturdiskussion von **6** beschrieben, steht auch in **8** die P–Cl-Bindung fast senkrecht auf der Ringebeine ($\angle(\text{C1–P1–Cl1}) = 89.7(2)^\circ$; $\angle(\text{N2–P1–Cl1}) = 105.1(2)^\circ$). Die P–N-Bindung mit einer Bindungslänge von $1.664(4) \text{ \AA}$ ist deutlich kürzer als die Summe der Kovalenzradien ($d_{\text{kov}}(\text{P–N}) = 1.80 \text{ \AA}$; $d_{\text{kov}}(\text{P=N}) = 1.61 \text{ \AA}$),^[36] was auf einen partiellen Doppelbindungscharakter hindeutet (zum Vergleich: die P–N-Bindung in **6** hat einen Wert von $1.672(3) \text{ \AA}$). Die P–C-Bindung besitzt eine Länge von $1.862(5) \text{ \AA}$ und entspricht damit einer kovalenten Bindung ($d_{\text{kov}}(\text{P–C}) = 1.86 \text{ \AA}$).^[29] Die beiden Si–N-Bindungen mit Bindungslängen von $1.776(4)$ und $1.843(4) \text{ \AA}$ sind etwas kürzer als die Summe der Kovalenzradien ($d_{\text{kov}}(\text{Si–N}) = 1.87 \text{ \AA}$; $d_{\text{kov}}(\text{Si=N}) = 1.67 \text{ \AA}$),^[29] und weisen auf einen partiellen Doppelbindungscharakter hin. Vergleichbar sind sie mit der Si–N-Bindung im 1,3,2-Diazasilol von Weidenbruch *et al.* ($\text{R} = 2,4,6$ -Trimethylphenyl, Schema 24) mit einer Länge von $1.793(3) \text{ \AA}$.^[47] Die C–N-Bindung besitzt eine Länge von $1.284(6) \text{ \AA}$ und damit deutlichen Doppelbindungscharakter ($d_{\text{kov}}(\text{C–N}) = 1.46 \text{ \AA}$; $d_{\text{kov}}(\text{C=N}) = 1.27 \text{ \AA}$).^[29] Im 1,2,3-Diazasilol hat die C–N-Bindung eine Länge von $1.265(4) \text{ \AA}$.

9 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle in Form gelber Kristalle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem halben Molekül, das auf einer zweizähligen Achse liegt. Das vollständige Molekül wird durch die Symmetrieoperation $-x+1, -y+1, -z$ erzeugt (Abbildung 7). In den Si-gebundenen Me_3Si -

Gruppen ist eine Me-Gruppe partiell durch Chlor substituiert, was sich in Form der Fehlordnung zeigt (pro gesamtem Molekül 0.83 Chloratome). Die zwei Heterocyclen sind über eine CH₂-Brücke ($\angle \text{C-C-P} = 108.14^\circ$) miteinander verbunden. Der C2–P1–C1–C2'–P1'–C1'-Ring liegt dabei in der Sesselkonformation vor. Die P–C-Bindung in **9** ist mit 1.844 Å etwas kürzer als in **6** (1.864(3) Å) und **8** (1.862(5) Å), liegt aber immer noch im Bereich einer kovalenten Bindung ($d_{\text{kov}}(\text{P-C}) = 1.86 \text{ \AA}$). Die C–N- und P–N-Bindungen sind mit 1.295 und 1.683 Å länger als die jeweiligen Bindungslängen in **6** (1.270(4) und 1.672(3) Å) und in **8** (1.284(6) und 1.664(4) Å). Die Winkel innerhalb des Heterocyclen ähneln denen in **8**, daher ist dessen Struktur auch hier leicht verzerrt. Das N-Atom ist trigonal planar koordiniert (Winkelsumme annähernd 360°), wodurch sich das Elektronenpaar am N-Atom in einem reinen p-Orbital befindet und eine Hyperkonjugation mit Akzeptororbitalen benachbarter P–C-Bindungen möglich macht. Die Ga–N-Bindung ist mit 1.983 Å etwas länger als in **8** (1.971 Å), (vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Ga-N}) = 1.96 \text{ \AA}$).^[36]

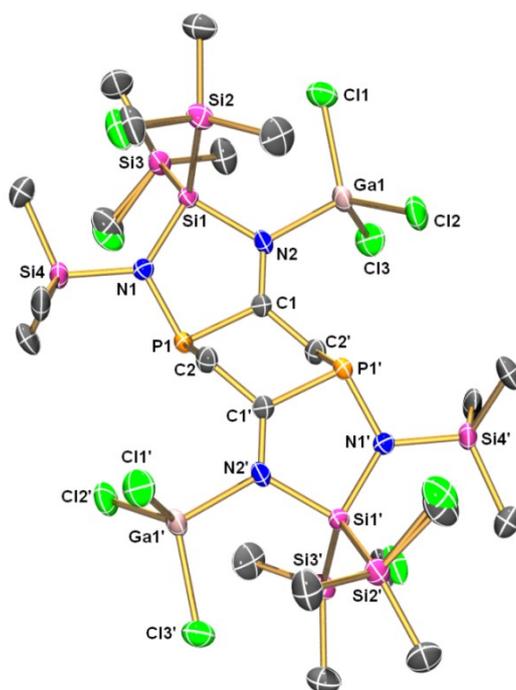


Abbildung 7. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **9** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome und Fehlordnung sind nicht dargestellt). In Si-gebundenen Me₃Si-Gruppen sind die Lagen der Me-Gruppen partiell durch Cl-Atome besetzt (pro gesamtem Molekül 0.83 Chloratome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: N1–P1 1.683(3), N1–Si1 1.773(3), N2–C1 1.295(4), N2–Si1 1.842(3), N2–Ga1 1.984(3), P1–C1 1.844(3), P1–C2 1.918(3), C1–C2' 1.479(4), P1–N1–Si1 115.8(2), C1–N2–Si1 114.9(2), N1–P1–C1 96.0(1), N1–Si1–N2 95.4(1), N2–C1–P1 117.7(2), Si1–N1–P1–C1 3.2(2), P1–N1–Si1–N2 –2.2(2), C1–N2–Si1–N1 –0.5(2), Si1–N2–C1–P1 2.7(3), N1–P1–C1–N2 –3.7(2).

4.2.3 NBO-Analysen zu **8** und **9**

NBO-Analysen zeigen, dass in **8** alle Bindungen des Heterocyclus polarisiert sind (Tabellen 3 und 4). Beide N-Atome weisen jeweils eine hohe negative Partiaalladung auf ($Q_{N1} = -1.00$ e; $Q_{N2} = -1.57$ e). Der etwas geringere Wert beim GaCl_3 -koordinierten N1-Atom ist auf den Einfluss der elektrophilen Lewis-Säure zurückzuführen. Für den Ladungstransfer (charge-transfer) vom Heterocyclus zum GaCl_3 wurde ein Wert von 0.16 e berechnet. Diese Ladung wurde auch für die Triazadiphosphole, die mit GaCl_3 als Monoaddukt stabilisiert sind, ermittelt.^[39,46] Für das GaCl_3 -Addukt des Mes*-substituierten Tetrazaphosphols ergab sich ein ähnlicher Wert von 0.15 e.^[52] Am stärksten sind die Bindungen P–N2 und Si1–N2 zum Stickstoff-Atom polarisiert. Nahezu identische Werte für die Partiaalladungen konnten für das Dimer **9** berechnet werden (Tabellen 5 und 6). Der charge-transfer vom Heterocyclus zum GaCl_3 ist hierbei mit 0.19 e etwas höher als beim Monomer **8**.

Tabelle 3: Nach NBO-Analyse berechneten Partiaalladungen der Ringatome für **8**.

Atom	Si1	N1	N2	P	Cl
Partiaalladung [e]	0.95	-1.00	-1.57	0.96	0.17

Tabelle 4: Bindungspolarisation in **8** [%].

Bindung	Ga–Cl ^[a]	N2–P	N1–Cl	P–Cl	N2–Si1	N1–Si1	P–Cl
σ	17/83	73/27	63/37	38/62	83/17	83/17	29/71
π			66/34				

[a] Mittelwerte aller Ga–Cl-Bindungen.

Tabelle 5: Nach NBO-Analyse berechneten Partiaalladungen der Ringatome für **9**.

Atom	Si1	N1	N2	P1	Cl	Si1'	N1'	N2'	P'	Cl'
Partiaalladung [e]	0.99	-1.60	-1.01	1.00	0.13	0.99	-1.60	-1.01	1.00	0.13

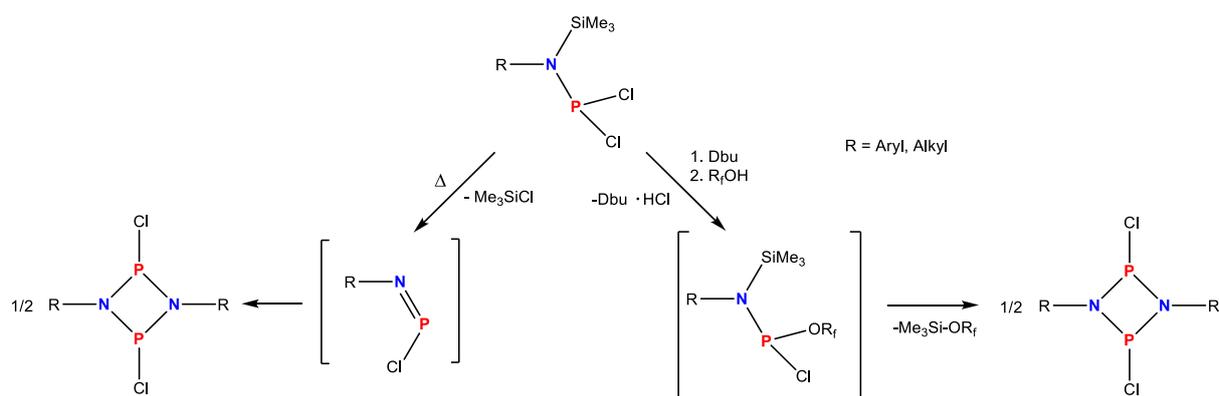
Tabelle 6: Bindungspolarisation in **9** [%].

Bindung	Ga–Cl ^[a]	N1–P1	N2–C1	P1–C1	N1–Si1	N2–Si1
σ	17/83	73/27	62/38	63/37	82/18	83/17
π			66/34			

^[a] Mittelwerte aller Ga–Cl-Bindungen.

4.3 Synthese verschieden substituierter *cyclo*-1,3-Diphospha-2,4-diazane

Die N-substituierten silylierten Amino(dichlor)phosphane $R-N(SiMe_3)PCl_2$ ($R = Ter, N(SiMe_3)_2, Hyp$) wurden mit Dbu und Hexafluorisopropanol (R_fOH) zu *cyclo*-Diphosphadiazanen umgesetzt (Schema 26). Die Base Dbu bewirkte eine Deprotonierung der OH-Gruppe und eine Chlorid-Abstraktion des Amino(dichlor)phosphans unter Bildung von Dbu-Hydrochlorid. Gleichzeitig kam es zur Eliminierung des Silylethers Me_3SiOR_f , dessen Bildung aufgrund der hohen Si–O-Bindungsenergie ($\Delta H_{298} = 106 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[31] stark begünstigt ist. Je nach Substituent R konnte aber auch analog Klusmann *et al.* bzw. Romanenko *et al.*^[25,26,28] bereits unter milden Bedingungen Me_3SiCl eliminiert werden, wobei die auf diese Weise intermediär gebildeten Imino-chlorphosphane weiter zu den entsprechenden *cyclo*-Diphosphadiazanen dimerisierten.

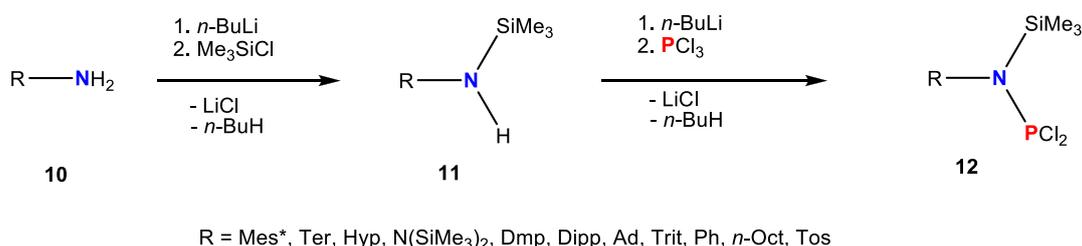


Schema 26. Rechts: Neuer Reaktionsweg zu *cyclo*-Diphospha-2,4-diazanen ausgehend von silylierten Amino(dichlor)phosphanen. Links: Direkter Syntheseweg über Me_3SiCl -Eliminierung.

4.3.1 Darstellung und Charakterisierung der Ausgangsverbindungen

Die N-substituierten silylierten Amine, R–N(SiMe₃)H (R = Mes*, Ter, Hyp, N(SiMe₃)₂, Dmp, Dipp, Ad, Trit, Ph, *n*-Oct, Tos), wurden ausgehend von den entsprechenden substituierten primären Aminen hergestellt, indem diese durch Zugabe von *n*-BuLi und Me₃SiCl silyliert wurden (Schema 27). Die Amino(dichlor)phosphane konnten im zweiten Schritt durch Zufügen von PCl₃ zum Li-Salz gebildet werden, wobei durch LiCl-Eliminierung die Knüpfung der Phosphor-Stickstoff-Bindung erfolgte. Die Produkte R–N(SiMe₃)PCl₂ (R = Mes*, Ter, N(SiMe₃)₂, Hyp) konnten isoliert und charakterisiert werden. Für alle weiteren Amine, R–N(SiMe₃)₂H, konnte entweder keine selektive Amino(dichlor)phosphan-Bildung erzielt werden (R = *n*-Oct, Tos) oder es kam aufgrund unmittelbarer intrinsischer Me₃SiCl-Eliminierung zur Bildung von *cyclo*-Diphosphadiazanen (R = Dmp, Dipp, Ad, Ph).

Die einzelnen Reaktionen werden in den nächsten beiden Kapiteln 4.3.1.1 und 4.3.1.2 genauer erläutert.

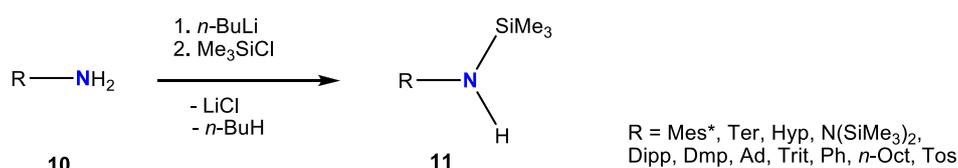


Schema 27. Synthese der Amino(dichlor)phosphane aus den Aminen in einer Zweistufensynthese.

4.3.1.1 Silylierung der Amine

Die Silylierung der Amine R–NH₂ (R = Mes*, Ter, Hyp, N(SiMe₃)₂, Dipp, Dmp, Ad, Trit, Ph, *n*-Oct, Tos) erfolgte durch Zugabe von *n*-BuLi in Et₂O (Schema 28). Anschließend wurde Me₃SiCl hinzugefügt, wobei Lithiumchlorid als Niederschlag ausfiel. Durch Extraktion mit *n*-Hexan und Filtration konnte das Lithiumchlorid vom Produkt abgetrennt werden. Die nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltenen Feststoffe **11Hyp** und **11Mes*** wurden sublimiert,^[4,85] bevor sie im nächsten Syntheseschritt eingesetzt wurden. Im Falle von R = Ph, Dmp, Dipp, Ad erfolgte nach Entfernen des Lösungsmittels bei 40 - 60 °C eine Destillation, wobei **11Ph**, **11Dmp**, **11Dipp** und **11Ad** als farblose Flüssigkeiten erhalten werden konnten.

11Oct (farblose Flüssigkeit), **11Tos** und **11Ter**^[87] (beides farblose Feststoffe) wurden nach Entfernen des Lösungsmittels in reiner Form erhalten und haben sich ohne weiteren Aufreinigungsprozess für die weitere Synthese einsetzen lassen. Das zur Synthese von **11N(SiMe₃)₂** benötigte (Me₃Si)₂N–NH₂ bzw. Me₃Si(H)N–N(H)SiMe₃ wurde aufgrund der explosiven Eigenschaft von Hydrazin N₂H₄ aus Hydrazinhydrochlorid N₂H₄·HCl, Ethylendiamin und Me₃SiCl, nach einer bisher unveröffentlichten Synthesevorschrift hergestellt (siehe Kapitel 6.4.28).



Schema 28. Erster Syntheseschritt: Silylierung der Amine.

Die Silylierung der Amine R–NH₂ (R = Mes*, Ter, Hyp, Dipp, Dmp, Ad, Trit, Ph, *n*-Oct, Tos) stellt eine schnelle und saubere Reaktion dar, die in guten Ausbeuten zu **11** führt (Reaktionszeit 3 h, Ausbeute > 67 %). Die Verbindungen **11** sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich, jedoch in einer Argonatmosphäre und in üblichen organischen Lösungsmitteln (z.B. Benzol, *n*-Hexan, Ether) über einen längeren Zeitraum stabil. Sie lassen sich in einer abgeschmolzenen Ampulle bei 5 °C unbegrenzt lagern. Dies zusammen mit der sehr guten Löslichkeit in nahezu allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln macht die Verbindungen zu sehr guten Ausgangssubstanzen für die Synthese der Amino(dichlor)phosphane, die im Folgenden diskutiert wird (siehe Kapitel 4.3.1.3).

Zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle lassen sich durch Kühlung einer *n*-Hexan-Lösung auf 5 °C (**11Trit**) bzw. –40 °C (**11Dipp**) erhalten.

4.3.1.2 Kristallstrukturen der silylierten Amine

11Dipp kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁ mit acht Molekülen in der Elementarzelle in Form farbloser Kristalle (Abbildung 8). Die asymmetrische Einheit besteht aus vier Molekülen, wobei bei einem dieser Moleküle die Me₃Si-Gruppe am Stickstoff fehlgeordnet ist. **11Trit** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*–1 mit zwei Molekülen in

der Elementarzelle und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit in Form farbloser Kristalle (Abbildung 9). Sowohl in **11Dipp** als auch in **11Trit** ist der Stickstoff planar koordiniert (Winkelsumme 360°). Dadurch liegt das freie Elektronenpaar in einem reinen p-Orbital, was eine Hyperkonjugation in benachbarte σ^* -Orbitale möglich macht. Die Si–N-Bindungen (**11Dipp**: 1.732(4) Å, **11Trit**: 1.722(1) Å) sind kleiner als die Summe der Kovalenzradien ($d_{\text{kov}}(\text{Si–N}) = 1.87 \text{ \AA}$)^[29] Die Si–N-Bindung in **11Dipp** liegt senkrecht zum Phenylring ($\angle(\text{Si1–N1–C1–C6}) = 90.0(5)^\circ$, $\angle(\text{Si1–N1–C1–C2}) = -92.2(5)^\circ$). Die Phenylringe der Trityl-Gruppe in **11Trit** sind propellerartig gegeneinander verdreht, was durch den räumlichen Bedarf der Protonen bedingt ist.

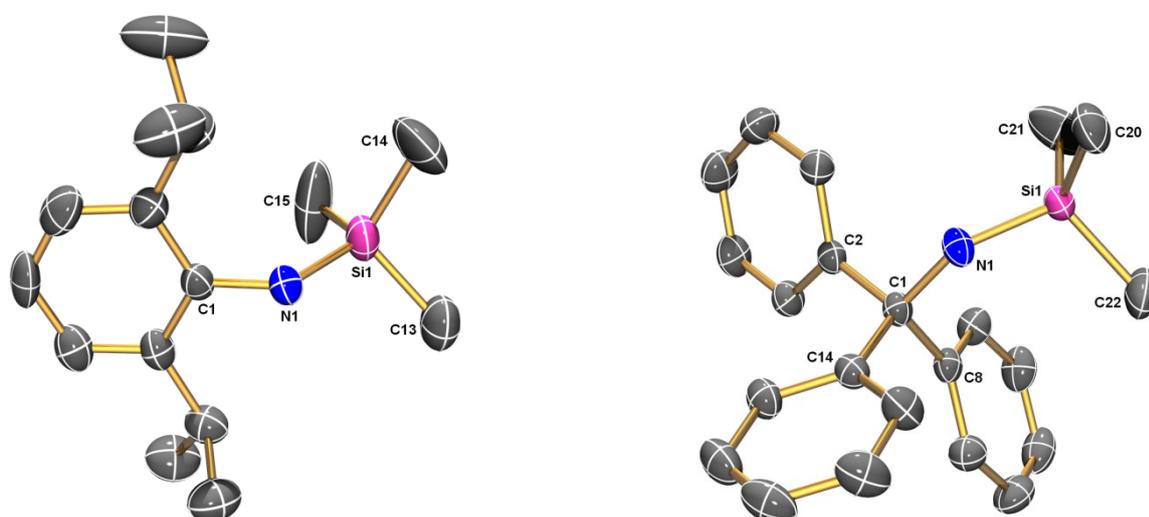
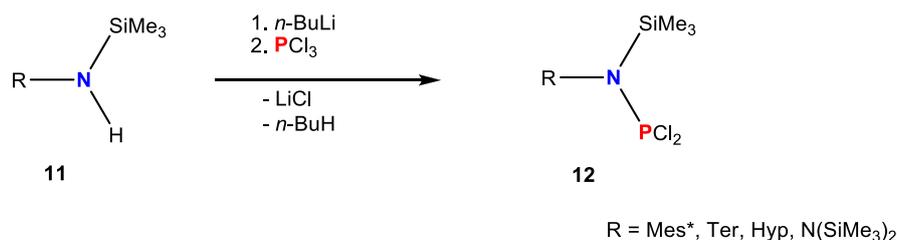


Abbildung 8. ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von **11Dipp** und **11Trit** im Kristall mit Atomnummerierungen. Verschiebungselipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome sind nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: **11Dipp**: Si1–N1 1.732(4), N1–C1 1.415(6); C1–N1–Si1 128.7(3), Si1–N1–C1–C6 90.0(5), Si1–N1–C1–C2 $-92.2(5)$. **11Trit**: Si1–N1 1.722(1), N1–C1 1.467(1); C1–N1–Si1 136.90(8).

4.3.1.3 Synthese der Amino(dichlor)phosphane

Zur Herstellung der silylierten Amino(dichlor)phosphane wurden die im ersten Reaktionsschritt erhaltenen silylierten Amine in einem weiteren Syntheseschritt mit *n*-BuLi und Phosphortrichlorid umgesetzt (Schema 29). Dabei fiel wiederum LiCl-haltiger Niederschlag aus, aus welchem das Produkt mit *n*-Hexan extrahiert werden konnte. Auf diese Weise war es möglich, R–N(SiMe₃)PCl₂ (R = Mes*, Ter, Hyp, N(SiMe₃)₂) mit Ausbeuten zwischen 45 und 95 % als reine Feststoffe zu erhalten.



Schema 29. Zweiter Syntheseschritt: Synthese der Amino(dichlor)phosphane aus den silylierten Aminen.

Tabelle 7 zeigt zusätzlich zu den jeweiligen physikalischen Eigenschaften bei Raumtemperatur und den erhaltenen Ausbeuten die ³¹P-NMR-Verschiebungen (165 – 191 ppm). Letztere liegen im typischen Bereich der Werte, welche in der Literatur für Amino(dichlor)phosphane beschrieben wurden (165 ppm für (Me₃Si)₂N–N(SiMe₃)–PCl₂, 155 ppm für Dipp–N(H)PCl₂, 165 ppm für Dipp–N(PCl₂)₂).^[23,84]

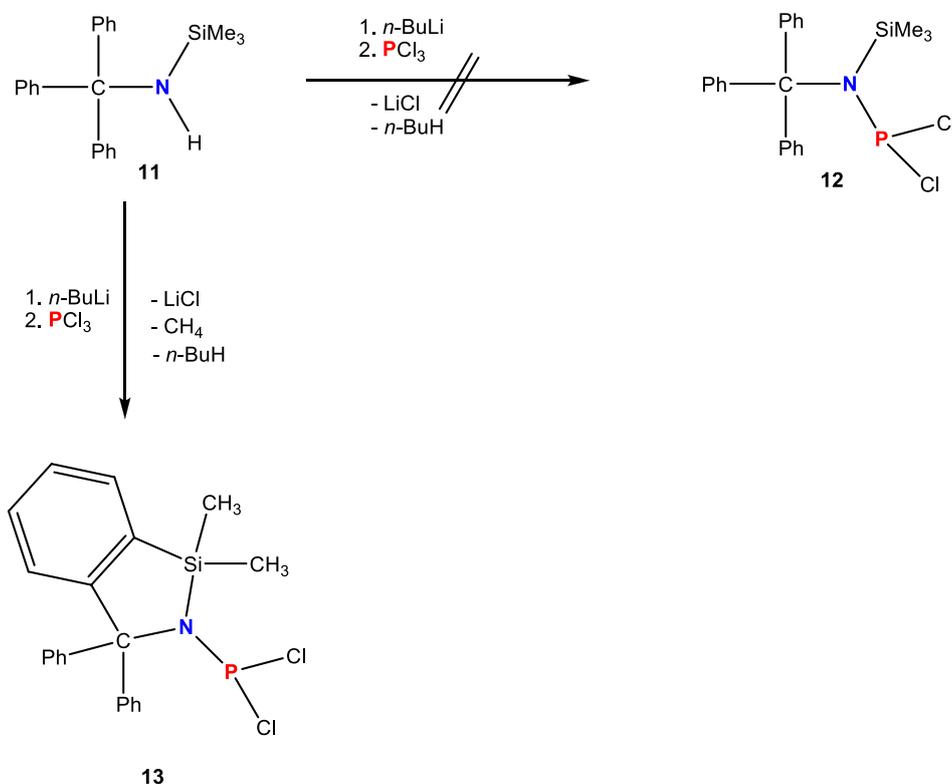
Tabelle 7: Silylierte Amino(dichlor)phosphane mit ³¹P-NMR-Verschiebungen, physikalischen Eigenschaften und erhaltenen Ausbeuten.

	³¹ P-NMR-Verschiebung [ppm] (Lösungsmittel)	Physikalische Eigenschaft	Ausbeute [%]
R = Mes*	174 (CD ₂ Cl ₂)	farbloser Feststoff	58
R = Ter	167 (CD ₂ Cl ₂)	farbloser Feststoff	45
R = Hyp	191 (C ₆ D ₆)	farbloser, wachsartiger Feststoff	86
R = N(SiMe ₃) ₂	165 (C ₆ D ₆)	farbloser, wachsartiger Feststoff	95

Mes*–N(SiMe₃)PCl₂ (**12Mes***) ist als einzige Verbindung bei Raumtemperatur nicht stabil, da sich intramolekular Me₃SiCl abspaltet, was zum roten Iminochlorphosphan Mes*N=PCl führt (Schema 32). Dies zeigte sich auch im ³¹P-NMR-Spektrum, da neben dem Signal von Mes*–N(SiMe₃)PCl₂ (174 ppm, 77 %) zusätzlich die Resonanz von Mes*N=PCl bei 136 ppm^[19] (23 %) zu erkennen war. Dennoch war es möglich, aus einer *n*-Hexan-Lösung durch Kühlung auf –80 °C für eine Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **12Mes***

zu erhalten. Kristalle von **12Ter** wurden aus einer Lösung von **12Ter** in Ether bei Kühlung auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten.

Im Gegensatz zu **11Mes***, **11Ter**, **11Hyp** und **11N(SiMe₃)₂** führte die Reaktion von **11Trit** nicht zum gewünschten Amino(dichlor)phosphan **12Trit** (Schema 30). Stattdessen bildete sich nach Zugabe von *n*-BuLi und PCl₃ durch Abspaltung von LiCl und CH₄ eine bisher unbekannte bicyclische Verbindung **13**. Die ³¹P-NMR-Resonanz dieses Moleküls liegt mit 187 ppm im Bereich einer typischen dreifach-koordinierten P(III)-Verbindung. Zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **13** konnten aus einer CH₂Cl₂-Lösung bei Kühlung auf $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden.

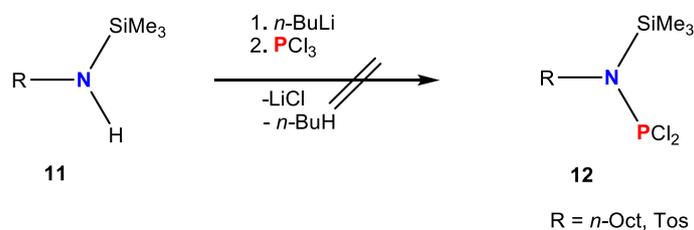


Schema 30. Reaktion von Trit-N(SiMe₃)H mit *n*-BuLi und PCl₃ zur bicyclischen Verbindung **13**.

12Ter, **12Hyp**, **12N(SiMe₃)₂** und **13** sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich, jedoch in einer Argonatmosphäre und in üblichen organischen Lösungsmitteln (z.B. Benzol, *n*-Hexan, Ether) über einen längeren Zeitraum stabil. Unbegrenzt lagern lassen sie sich in einer abgeschmolzenen Ampulle bei $5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dies zusammen mit der sehr guten Löslichkeit in nahezu allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln macht die Verbindungen **12Ter**, **12Hyp**,

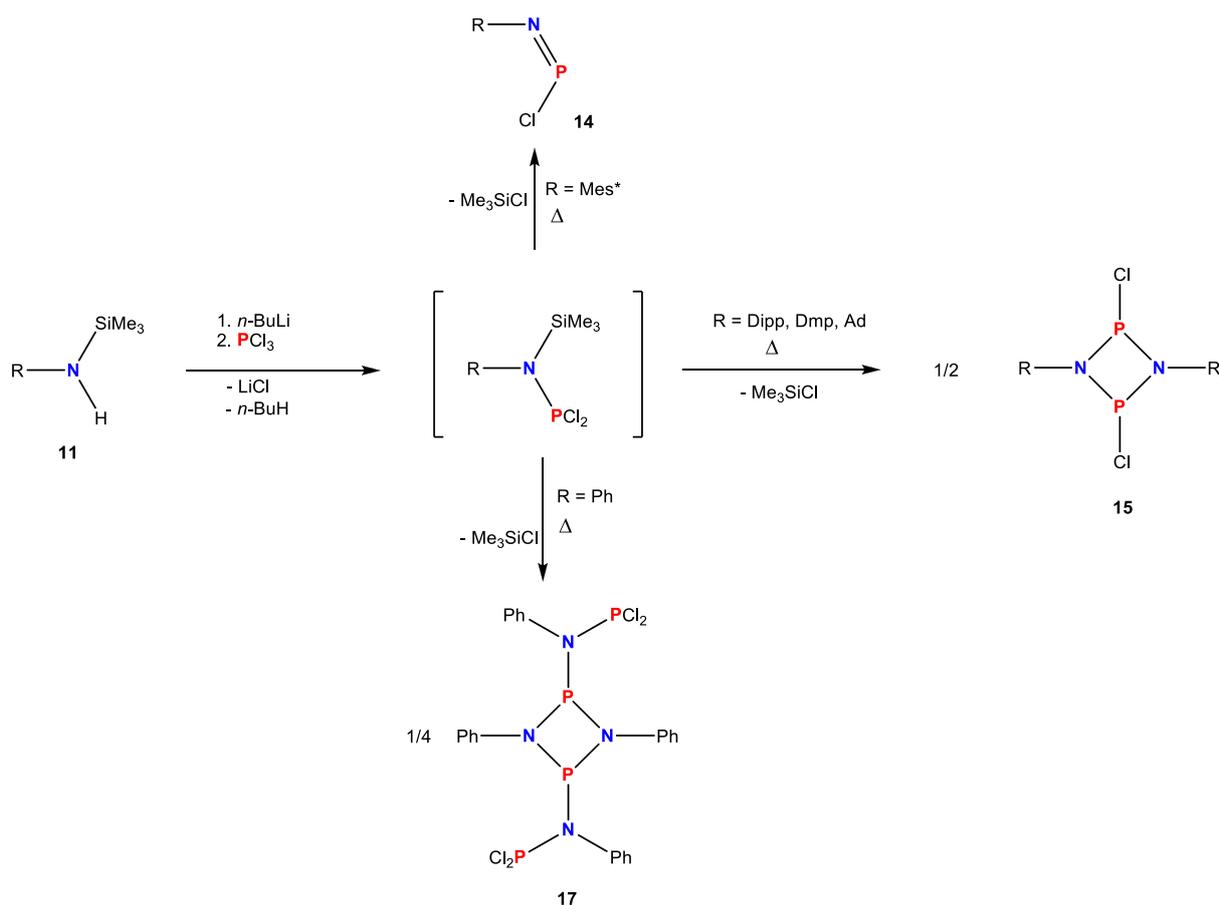
12N(SiMe₃)₂ zu sehr guten Ausgangssubstanzen zur Synthese von *cyclo*-Diphosphadiazanen. Wie bereits erwähnt, konnte Mes*–N(SiMe₃)PCl₂ (**12Mes***) mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Allerdings ist diese farblose Verbindung bei Raumtemperatur nicht stabil, da sich intramolekular Me₃SiCl abspaltet, was zum roten Iminochlorphosphan Mes*N=PCl führt. Durch Lagerung bei tiefer Temperatur (–80 °C) kann dieser Umwandlungsprozess etwas verzögert werden.

Die Synthese von **12Oct** und **12Tos** aus den jeweiligen silylierten Aminen funktionierte nicht (Schema 31). Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigte eine Vielzahl von Produkten, die sich allerdings weder durch Destillation (Kugelrohr) noch durch fraktionierte Kristallisation voneinander trennen ließen.



Schema 31. Versuchte Synthese von **12Oct** bzw. **12Tos** aus **11**.

Die Isolierung von **12Dipp**, **12Dmp** und **12Ad** war ebenso nicht möglich. Diese Verbindungen eliminieren analog Klusmann *et al.* bzw. Romanenko *et al.*^[25,26] bereits bei Raumtemperatur intrinsisch Me₃SiCl, wobei nach Dimerisierung die jeweiligen *cyclo*-Diphosphadiazane gebildet wurden (Schema 32). Im Gegensatz dazu bildete sich für R = Ph die Verbindung **17** (siehe Kapitel 4.3.2).



Schema 32. Direkte Syntheseroute zu *cyclo*-Diphosphadiazanen aus den silylierten Aminen über Me_3SiCl -Eliminierung für $\text{R} = \text{Mes}^*$, Dmp, Dipp, Ad und Ph möglich: Mit $\text{R} = \text{Dipp}$, Dmp, Ad führte die Reaktion zur Bildung von $[\text{ClP}(\mu\text{-NR})_2]_2$ (**15**) ($\text{R} = \text{Mes}^*$: Monomer **14**), mit $\text{R} = \text{Ph}$ zur Bildung von $[\text{Cl}_2\text{P}(\text{Ph})\text{NP}(\mu\text{-NPh})_2]_2$ (**17**).

4.3.1.4 Kristallstrukturen der Amino(dichlor)phosphane

12Ter kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Molekülen in der Elementarzelle und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit in Form farbloser Kristalle. **12Mes*** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit, wobei die *t*-Bu-Gruppe in der *para*-Position fehlgeordnet ist. Die Molekülstrukturen von **12Ter** und **12Mes*** sind in Abbildung 9 dargestellt. **13** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit acht Molekülen in der Elementarzelle in Form farbloser Kristalle. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei fehlgeordneten unabhängigen Molekülen. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 10 dargestellt. In allen drei Verbindungen ist das Stickstoffatom ideal planar koordiniert (Winkelsumme 360°). Das freie Elektronen-paar befindet sich somit in einem

reinen p-Orbital, wodurch eine Delokalisierung dieses LP in benachbarte σ^* -Orbitale der P–Cl-Bindungen ermöglicht wird, was eine Verkürzung der P–N-Bindung zur Folge hat. Die P–N-Bindungen der Verbindungen haben folgende Werte: 1.6760(8) Å (**12Ter**), 1.658(2) Å (**12Mes***), 1.656(2) Å (**13**). Sie sind damit deutlich kürzer als die Summe der Kovalenzradien ($d_{\text{kov}}(\text{P–N}) = 1.82$ Å, $d_{\text{kov}}(\text{P=N}) = 1.62$ Å),^[29] was auf einen partiellen Doppelbindungscharakter hindeutet. Gut vergleichen lassen sie sich mit den jeweiligen Bindungslängen in $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si–N}(\text{SiMe}_3)\text{P}(\text{OCOFC}_3)_2$ (**4**) (1.658(2) Å), $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si–N}(\text{SiMe}_3)\text{PCl}_2$ (**1**) (1.6451(9) Å)^[6] und $p\text{-C}_6\text{H}_4[\text{N}(\text{PCl}_2)_2]_2$ (1.704(1) und 1.703(1) Å).^[53]

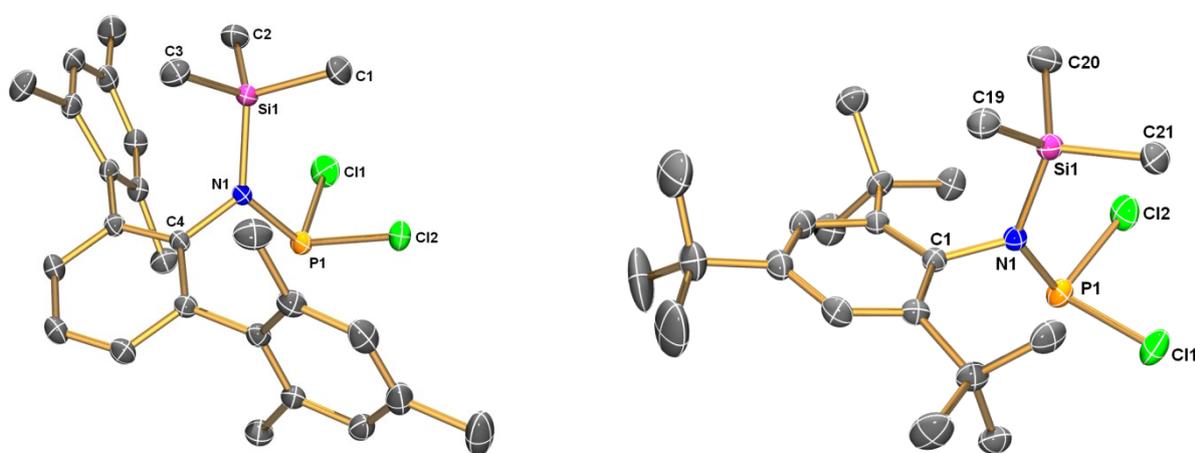


Abbildung 9. ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von **12Ter** (links) und **12Mes*** (rechts) im Kristall mit Atomnummerierungen. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome sind nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: **12Ter**: P–N 1.676(8), Si–N 1.811(8), N–C4 1.466(1); C4–N–P 110.95(6), C4–N–Si 121.87(6), P–N–Si 127.17(5). **12Mes***: N1–P1 1.658(2), N1–Si1 1.812(2), N1–C1 1.486(2); C1–N1–P1 117.46(1), C1–N1–Si1 114.60(1), P1–N1–Si1 127.85(9).

Der Heterocyclus in **13** mit den Atomen C1–C14–C9–Si1–N1 ist annähernd planar (alle Diederwinkel befinden sich zwischen 3.2 und 16.8°) und auch der Bicyclus selbst weicht mit 3.9° nur geringfügig von der idealen Planarität ab. Die Bindungslängen des Heterocyclus (bis auf die P–N-Bindung) liegen im Bereich klassisch kovalenter Bindungslängen: $d(\text{Si–N}) = 1.769(2)$ Å, $d(\text{C–N}) = 1.512(2)$ Å, $d(\text{C1–C14}) = 1.535(3)$ Å, ($d_{\text{kov}}(\text{Si–N}) = 1.87$ Å, $d_{\text{kov}}(\text{C–N}) = 1.46$ Å, $d_{\text{kov}}(\text{C–C}) = 1.50$ Å, $d_{\text{kov}}(\text{C=C}) = 1.20$ Å).^[29,36] Die Bindungslänge $d(\text{C19–C14}) = 1.395(3)$ Å befindet sich durch das aromatische System der Benzol-Einheit zwischen den Werten für eine Einfach- bzw. Doppelbindung ($d_{\text{kov}}(\text{C–C}) = 1.50$ Å, $d_{\text{kov}}(\text{C=C}) = 1.34$ Å).^[29] Der Winkel am Siliziumatom ist mit 91.3(9)° deutlich kleiner als der C1–N1–Si1-Winkel mit

114.2(1)°. Ähnliche kleine Winkel am Si-Atom werden auch in **6** und **8** beobachtet (96.27(1) und 94.93(2)°).

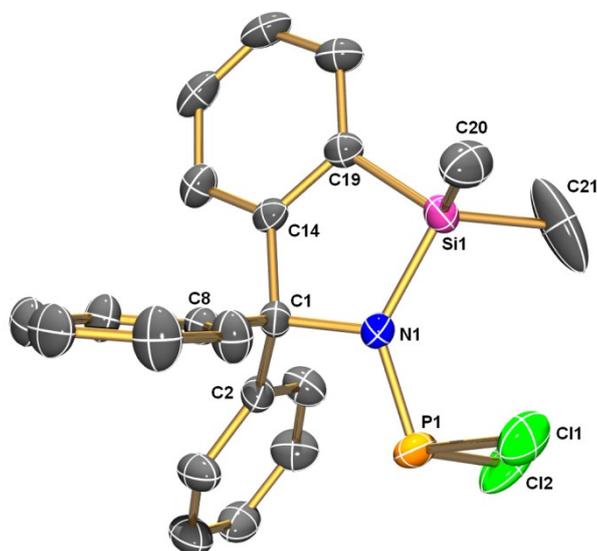


Abbildung 10. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **13** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome und Fehlordnung sind nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: N1–C1 1.512(2), N1–P1 1.656(2), N1–Si1 1.769(2), P1–Cl2 2.070(9), P1–Cl1 2.090(2); C1–N1–P1 114.9(1), C1–N1–Si1 114.2(1), P1–N1–Si1 130.8(1), N1–P1–Cl2 100.3(7), N1–P1–Cl1 104.3(8), Cl2–P1–Cl1 97.0(5), N1–Si1–C19 91.3(9), N1–Si1–C20 113.1(1), N1–C1–C14 104.9(2), N1–Si1–C19–C14 3.2(2), Si1–N1–C1–C14 16.8(2), C1–N1–Si1–C19 –12.2(1), N1–C1–C14–C19 –14.7(3), C1–C14–C19–Si1 6.5(3).

4.3.2 Darstellung und Charakterisierung verschieden substituierter *cyclo*-1,3-Diphospha-2,4-diazane

Wie bereits bei der Beschreibung der Synthese der Amino(dichlor)phosphane (Kapitel 4.3.1.3) angedeutet, konnten für R = Dmp, Dipp, Ad und Ph keine silylierten Amino(dichlor)phosphane R–N(SiMe₃)PCl₂ isoliert werden. Stattdessen führte die Reaktion von R–N(SiMe₃)H mit *n*-BuLi und PCl₃ mit R = Dmp, Dipp und Ad direkt über Me₃SiCl-Eliminierung zu den jeweiligen *cyclo*-Diphosphadiazanen [ClP(μ-NR)]₂ (R = Dmp, Dipp, Ad) (**15**), die sich auf diesem Wege schnell (< 3h) und in hohen Ausbeuten (76 - 83 %, Tabelle 8) als farblose Feststoffe synthetisieren lassen. Für **15**Dmp und **15**Dipp konnten die Schmelzpunkte 115 °C und 216 °C bzw. für **15**Ad ein Zersetzungspunkt von 263 °C ermittelt werden. Die Herstellung von Ph–N(SiMe₃)PCl₂ (**11**Ph) gestaltete sich etwas schwieriger, da nach Zugabe aller Komponenten (**11**Ph, *n*-BuLi, PCl₃), Extraktion mit *n*-Hexan und Entfernen

des Lösungsmittels laut ^{31}P -NMR-Spektrum ein Produktgemisch erhalten wurde. Daher wurde eine Kugelrohrdestillation vorgenommen, wobei eine Komponente als farblose Flüssigkeit abgetrennt werden konnte. Zurück blieb ein farbloser Feststoff. Dabei handelte es sich jedoch nicht, wie eigentlich vermutet, um das *cyclo*-Diphosphadiazan ($[\text{ClP}(\mu\text{-NPh})]_2$), sondern um das Produkt $[\text{Cl}_2\text{PN}(\text{Ph})\text{P}(\mu\text{-NPh})]_2$ (**17**, Schema 32). Dies stellt ebenfalls ein *cyclo*-Diphosphadiazan dar, bei welchem allerdings zwei Ph-NPCl_2 -Gruppen exocyclisch an die Phosphoratome des Rings gebunden sind. Formal müssen zu dessen Entstehung insgesamt vier Moleküle $\text{R-N}(\text{SiMe}_3)\text{PCl}_2$ beitragen. Die Ausbeute von **17** liegt bei 56%, der Schmelzpunkt bei 155 °C. Das farblose Destillat der Kugelrohrdestillation konnte mittels ^1H -NMR-Spektroskopie als *N*-Phenyl-*N*-trimethylsilyl-amino-*n*-butylchlorphosphan, $\text{Ph-N}(\text{SiMe}_3)\text{P}(n\text{-Bu})\text{Cl}$, identifiziert werden.

15 und **17** sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich, jedoch in einer Argonatmosphäre und in üblichen organischen Lösungsmitteln (z.B. *n*-Hexan, Ether) über einen längeren Zeitraum stabil. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **17** konnten aus einer CH_2Cl_2 -Lösung durch Kühlung auf 5 °C erhalten werden, von **15Dipp** bzw. **15Ad** aus einer *n*-Hexan-Lösung bei Kühlung auf -40 °C bzw. bei Raumtemperatur.

Die Verbindungen **15Dipp** und **15Dmp** zeigen im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Resonanzen, wobei sich eine Verschiebung dem *cis*-, die andere Verschiebung dem *trans*-Isomer zuordnen lässt (Tabelle 8). Für **15Dipp** konnten Verschiebungen bei 211 ppm (*cis*-Isomer) und 292 ppm (*trans*-Isomer) detektiert werden, für **15Dmp** haben sich Verschiebungen bei 210 ppm (*cis*-Isomer) und 296 ppm (*trans*-Isomer) beobachtet lassen. Das Signal für das *trans*-Isomer ist im Gegensatz zum *cis*-Isomer relativ weit tieffeldverschoben ($\Delta(\delta^{31}\text{P})(\text{trans} - \text{cis})$: = 81 ppm (**15Dipp**), 86 ppm (**15Dmp**)). Mit einem Verhältnis von 99/1 bzw. 93/7 dominiert in beiden Fällen das *cis*-Isomer. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **15Ad** hingegen lässt sich nur eine Resonanz beobachten (206 ppm, *cis*-Isomer). Die ^{31}P -NMR-Verschiebung von **14** liegt bei 136 ppm.^[19] Für **17** lassen sich zwei Resonanzen bei 157 und 176 ppm detektieren. Die Verschiebung bei 157 ppm kann den beiden äquivalenten endocyclischen Phosphoratomen des Ringsystems zugeordnet werden, die Verschiebung bei 176 ppm den beiden äquivalenten Phosphoratomen der Seitenkette. Eine genaue Erklärung zur Zuordnung der Resonanzen erfolgt in weiteren Verlauf dieses Kapitels.

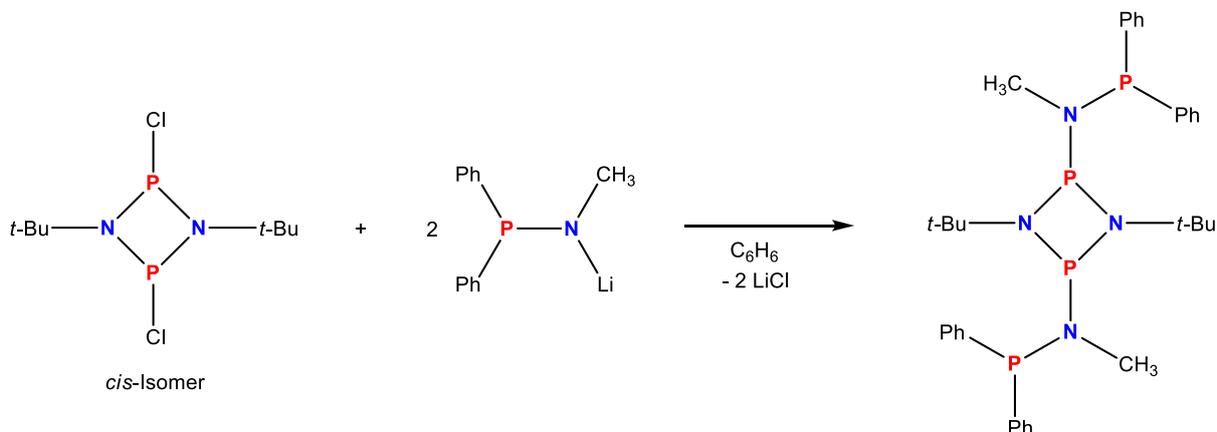
Tabelle 8: Übersicht über Schmelzpunkte [°C], ³¹P-NMR-Verschiebungen [ppm] und Ausbeuten [%] der *cyclo*-Diphosphadiazane.

[R'P(μ-NR)] ₂	Smp.	<i>cis/trans</i>	δ[³¹ P]	δ[³¹ P]	Ausbeute
	[°C]	[%]	<i>cis</i>	<i>trans</i>	[%]
[CIP(μ-NN(SiMe ₃) ₂) ₂ (15N (SiMe ₃) ₂)	140	87/13	212	308	71
[R _f OP(μ-NSiMe ₃) ₂ (16)	-	46/54 ^[d]	174	265	67
[CIP(μ-NDipp)] ₂ (15Dipp)	216	99/1	211	292	83
[CIP(μ-NDmp)] ₂ (15Dmp)	115	93/7	210	296	86
[CIP(μ-NAd)] ₂ (15Ad)	263 ^[a]	100/0	206	-	76
[CIP(μ-NTrit)] ₂ (15Trit)	248 ^[a]	100/0	198	-	80
[CIP(μ-NPh)] ₂ ^[22]	153	100/0	200	-	69
[MeN(PPh ₂)-PN(<i>t</i> -Bu)] ₂ ^[54]	170(<i>cis</i>)	67/33	117(endo P) ^[b]	206 (endo P) ^[b]	70
	190(<i>trans</i>)		50 (exo P) ^[b]	48 (exo P) ^[b]	
[CIP(μ-NTer)] ₂ (15Ter)	-	5/95	227 ^[c]	264 ^[c]	-
[Cl ₂ PN(Ph)P(μ-NPh)] ₂ (17)	155	0/100	-	157 (endo P)	56
				176 (exo P)	

^[a] Zersetzung; ^[b] NMR-Spektrum gemessen in CDCl₃, alle anderen Verbindungen in CD₂Cl₂; ^[c] Das *cis*-Isomer entsteht bei der Reaktion von Ter-N(H)PCl₂ mit NEt₃ in *n*-Hexan,^[55] während sich das *trans*-Isomer als Nebenprodukt bei der Reaktion von Ter-N(SiMe₃)PCl₂ mit Dbu und R_fOH bildet (Schema 34); ^[d] Isomerenverhältnis, beobachtet im ³¹P-NMR-Spektrum nach Durchführung des Versuchs bei Raumtemperatur, bei einer Reaktionstemperatur von -50 °C: *cis* = 100 %.

Die im Vergleich zu den ³¹P-NMR-Verschiebungen der *trans*-Isomere von **15Dipp** und **15Dmp** relativ weit hochfeldverschobene Resonanz der endocyclischen P-Atome in **17** lässt sich vermutlich auf die Größe der Ph-NPCl₂-Substituenten zurückführen, die im Vergleich zu den Cl-Gruppen sterisch wesentlich anspruchsvoller sind. Keat *et al.* ist es gelungen, aus dem *cis*-Isomer [CIP(μ-N*t*-Bu)]₂ und dem Lithiumsalz Ph₂PN(CH₃)Li das *cyclo*-Diphosphadiazan [MeN(PPh₂)P(μ-N*t*-Bu)]₂ zu synthetisieren (Schema 33).^[54] In *trans*-[MeN(PPh₂)P(μ-N*t*-Bu)]₂ hat die ³¹P-NMR-Verschiebung für den endocyclischen Phosphor einen Wert von 206 ppm, in *cis*-[MeN(PPh₂)P(μ-N*t*-Bu)]₂ einen Wert von 117 ppm (Tabelle 8). Die ²J(³¹P-³¹P)-Kopplung zwischen den endo- und den exocyclischen Phosphoratomen ergibt für **17**

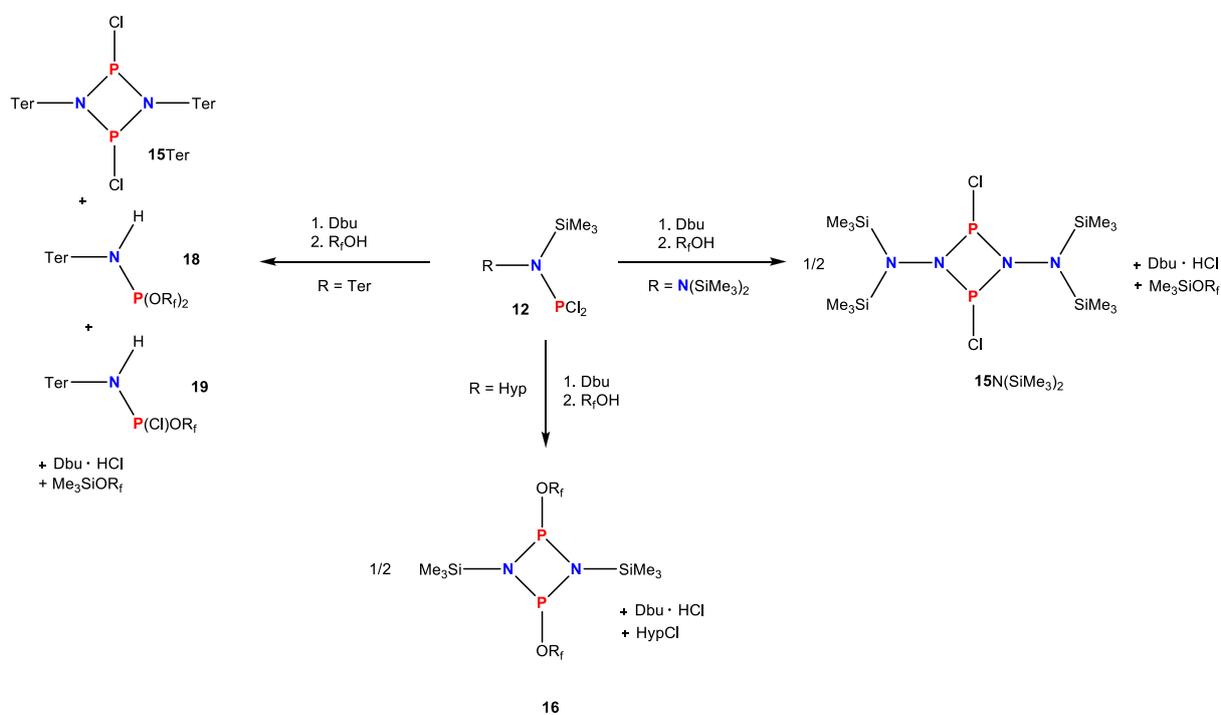
einen Wert von 483 Hz, im Vergleich dazu konnte von Keat *et al.* für *trans*-[MeN(PPh₂)P(μ -N*t*-Bu)]₂ eine ²J(³¹P-³¹P)-Kopplung von 357 Hz beobachtet werden.^[54]



Schema 33. Synthese von *cis/trans*-[MeN(PPh₂)P(μ -N*t*-Bu)]₂ nach Keat *et al.*^[54]

Bei Verwendung der Substituenten R = Ter, Hyp und N(SiMe₃)₂ ist es gelungen, die silylierten Amino(dichlor)phosphane R-N(SiMe₃)PCl₂ zu isolieren. Diese Verbindungen wurden mit Dbu und Hexafluorisopropanol R_fOH versetzt, wobei als Lösungsmittel THF, bei Ter-N(SiMe₃)PCl₂ aufgrund der besseren Löslichkeit Et₂O verwendet wurde. Nach Extraktion mit *n*-Hexan hat sich **15**N(SiMe₃)₂ unter Abspaltung von Dbu-Hydrochlorid und dem Silyl-Ether Me₃SiOR_f, dessen Bildung bei diesem Hydrazin-Derivat im Gegensatz zur Me₃SiCl-Bildung offenbar energetisch begünstigt ist, mit einer Ausbeute von 71 % isolieren lassen (Schema 34). Im ³¹P-NMR-Spektrum konnte ein *cis/trans*-Verhältnis von 87/13 (*cis*: 212 ppm; *trans*: 308 ppm; Tabelle 8) detektiert werden. Bei Verwendung von R = Hyp hat sich allerdings HypCl als energetisch günstigere Abgangsgruppe erwiesen. Dies hatte zur Folge, dass sich anstatt [ClP(μ -NHyp)]₂ das Produkt [R_fOP(μ -NSiMe₃)]₂ (**16**, Schema 34) bildete (Ausbeute 67 %). Mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie konnte ein *cis/trans*-Verhältnis von 46/54 beobachtet werden (*cis*: 174 ppm; *trans*: 265 ppm, Tabelle 8). Da HypCl nicht komplett entfernt werden konnte, erwies sich **16** als relativ labil und war nur bei tiefer Temperatur (–80 °C) stabil. Hingegen hat sich **16** nach Wiederholung der Synthese bei tiefer Temperatur im Tieftemperatur-³¹P-NMR-Spektrum (–50 °C) ausschließlich als *cis*-Isomer (174 ppm) detektieren lassen. Von **16** und **15**N(SiMe₃)₂ konnten für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle bei Kühlung (**16**: –80 °C; **15**N(SiMe₃)₂: 5 °C) aus einer *n*-Hexan-Lösung erhalten werden. Ähnlich wie bei der Synthese von [Cl₂P(Ph)NP(μ -NPh)]₂ (**17**) wurde für R = Ter nach Entfernen des *n*-Hexans im ³¹P-NMR-Spektrum ein Gemisch mehrerer

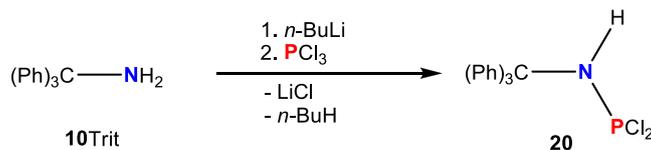
Komponenten beobachtet. Daher wurde auch in diesem Falle eine Kugelrohrdestillation durchgeführt. Dabei hat sich das Destillat (farbloses Öl) als Gemisch aus den beiden Verbindungen $\text{Ter-N(H)P(OR}_f)_2$ (**18**) (91 %) und $\text{Ter-N(H)P(OR}_f)_2\text{(Cl)}$ (**19**) (9%) herausgestellt, der Rückstand konnte durch $^{31}\text{P-NMR}$ - bzw. Einkristallstrukturanalyse als $[\text{ClP}[\mu\text{-N(Ter)}]]_2$ (**15Ter**) identifiziert und charakterisiert werden, das in geringen Mengen als Nebenprodukt entsteht. **15Ter** bildete sich bei dieser Reaktion durch HCl-Eliminierung aus $\text{Ter-N(H)P(OR}_f)_2$, welches in Spuren in der Ausgangsverbindung **12Ter** enthalten war. Im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum zeigte sich ein *cis/trans*-Verhältnis von 5/95 (227 ppm (*cis*), 264 ppm (*trans*)). Bisher ist im Festkörper nur das *cis*-Isomer bekannt, das durch Umsetzung von $\text{Ter-N(H)P(OR}_f)_2$ mit NEt_3 in *n*-Hexan erhalten wurde.^[55]



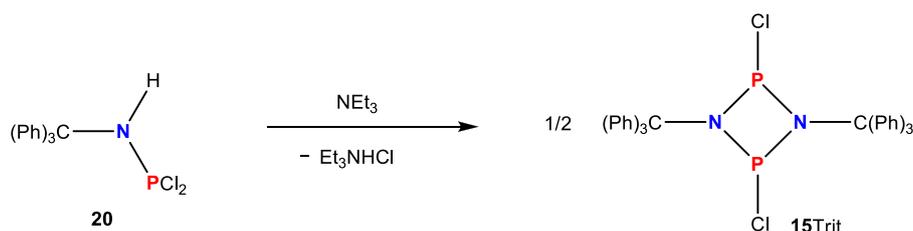
Schema 34. Reaktionen der silylierten Amino(dichlor)phosphane $\text{R-N(SiMe}_3\text{)PCl}_2$ mit $\text{Dbu/R}_f\text{OH}$ für $\text{R} = \text{N(SiMe}_3)_2$, Hyp und Ter .

Die Synthese von $[\text{ClP}(\mu\text{-NTrit})]_2$ konnte mit der konventionellen Methode der HCl-Eliminierung durchgeführt werden. Nach Basenzugabe (NEt_3) zum Amino(dichlor)phosphan (**20**) ließ sich **15Trit** mit einer Ausbeute von 80 % herstellen (Schemata 35 und 36). Im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum ist lediglich das *cis*-Isomer bei einer Resonanz von 198 ppm zu erkennen

(Tabelle 8). Zum Vergleich: $[\text{ClP}(\mu\text{-NPh})_2]^{[22]}$ besitzt eine ^{31}P -NMR-Verschiebung von 200 ppm.



Schema 35. Synthese des Trityl-substituierten Amino(dichlor)phosphans.



Schema 36. Synthese von $[\text{ClP}(\mu\text{-NTrit})_2]$, welche nur über die konventionelle Methode der HCl-Eliminierung möglich ist.

Weiterhin wurden für die synthetisierten *cyclo*-Diphosphadiazane die ^{31}P -NMR-Verschiebungen berechnet und mit den gemessenen Werten verglichen (Tabelle 9). Alle berechneten ^{31}P -NMR-Verschiebungen stimmen gut mit den gemessenen Werten überein. Die größte bzw. kleinste Abweichung beträgt für die *cis*-Isomere 19 bzw. 5 ppm. Die Standardabweichung σ beträgt 5 ppm. Für die *trans*-Isomere wurde die größte Abweichung mit 20 ppm und die kleinste mit 1 ppm ermittelt. Hierfür weist σ einen Wert von 7 ppm auf. Somit hat die Verwendung des kleinen Basissatzes 6-31g(d,p) und der Methodik B3LYP bereits zu vergleichbaren Ergebnissen geführt.

Wie bereits in diesem Kapitel erwähnt wurde, konnten für die Verbindung $[\text{Cl}_2\text{PN}(\text{Ph})\text{P}(\mu\text{-NPh})_2]$ (**17**) im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Resonanzen beobachtet werden (Tabelle 8), da zwei endocyclische und exocyclische Phosphoratome enthalten sind, die jeweils chemisch äquivalent sind. Eine ähnliche Verbindung, die ebenfalls zwei endo- und exocyclische P-Atome enthält, ist die von Keat *et al.* synthetisierte Verbindung $[\text{MeN}(\text{PPh}_2)\text{P}(\mu\text{-N}t\text{-Bu})_2]$ (Schema 33).^[54] In diesem Molekül hat das endo-P-Atom im *trans*-Isomer eine ^{31}P -NMR-Verschiebung von 206 ppm, das exo-P-Atom hingegen ist mit einer Verschiebung von 48 ppm relativ weit hochfeldverschoben (Tabelle 8). Für das *cis*-Isomer geben die Autoren ^{31}P -NMR-Resonanzen von 117 ppm (endo-P) und 50 ppm (exo-P) an. Auffällig ist, dass sich

die beiden Werte für die *exo*-P-Atome kaum merklich unterscheiden, wobei der Unterschied in den Verschiebungen der *endo*-P-Atome mit 89 ppm sehr groß ist. Dies konnte auch schon bei anderen *cyclo*-Diphosphadiazanen beobachtet werden ($\Delta(\delta^{31}\text{P})(\text{trans} - \text{cis}) = 96$ ppm (**15N**(SiMe₃)₂), 91 ppm (**16**)). Auch in der Literatur wurde bereits über beträchtliche Verschiebungsdifferenzen zwischen *cis*- und *trans*-Isomeren einiger *cyclo*-Diphosphadiazane von etwa 100 ppm berichtet.^[56,57,58] Scherer und Schnabl haben 1976 für [*t*-BuP(μ -NMe)]₂ eine starke Tieffeldverschiebung für das nach Kristallstrukturanalyse identifizierte *trans*-Isomer beobachtet. Durch einen Vergleich mit den ³¹P-NMR-Verschiebungen vor und nach der Kristallisation, konnten die Autoren die Tieffeldverschiebung dem *trans*-Isomer und die Verschiebung zu höherem Feld dem *cis*-Isomer zuordnen. Die ³¹P-NMR-Berechnungen für das *cis*- bzw. *trans*-Isomer von [Cl₂PN(Ph)P(μ -NPh)]₂ (**17**) ergaben zwei nahezu identische Verschiebungen (190 bzw. 185 ppm) und zwei Resonanzen mit einer deutlichen *trans-cis*-Differenz von 81 ppm (60 bzw. 141 ppm).

Tabelle 9: Vergleich der gemessenen und berechneten ³¹P-NMR-Verschiebungen [ppm] der *cis/trans*-Isomere.

[R'P(μ -NR)] ₂	$\delta^{31}\text{P}$ <i>cis</i>	$\delta^{31}\text{P}$ <i>cis</i>	$\delta^{31}\text{P}$ <i>trans</i>	$\delta^{31}\text{P}$ <i>trans</i>
	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
[CIP(μ -NN(SiMe ₃) ₂)] ₂ (15N (SiMe ₃) ₂)	212	200	308	318
[R _f OP(μ -NSiMe ₃)] ₂ (16)	174	163	265	245
[CIP(μ -NDipp)] ₂ (15Dipp)	211	196	292	293
[CIP(μ -NDmp)] ₂ (15Dmp)	210	202	296	298
[CIP(μ -NAd)] ₂ (15Ad)	206	187	-	272
[CIP(μ -NTer)] ₂ (15Ter)	227	232	264	271
[CIP(μ -NTrit)] ₂ (15Trit)	198	182	-	222
[Cl ₂ PN(Ph)P(μ -NPh)] ₂ (17)	-	60 (endo P) 190 (exo P)	157 (endo P) 176 (exo P)	141 (endo P) 185 (exo P)

Eine genaue Zuordnung der ³¹P-NMR-Resonanzen zu den *endo*- bzw. *exocyclischen* P-Atomen wurde durch ³¹P-NMR-Berechnungen erreicht. Während für die Verschiebung des

innercyclischen P-Atoms ein Wert von 141 ppm ermittelt wurde, ergab sich für das exocyclische P-Atom ein Wert von 185 ppm (Tabelle 9). Somit wird die Annahme bestätigt, dass in **17** die exocyclischen P-Atome mit $\delta^{31}\text{P} = 176$ ppm zu tieferem Feld verschoben (vgl. *iPr-NPCl₂*: $\delta^{31}\text{P} = 168$ ppm),^[59] die endocyclischen P-Atomen hingegen mit $\delta^{31}\text{P} = 157$ ppm hochfeldverschoben sind. Im Gegensatz dazu sind in *cis/trans*-[MeN(PPh₂)P(μ -N*t*-Bu)]₂ von Keat *et al.*^[54] die endo-P-Atome tieffeldverschoben ($\delta^{31}\text{P} = 117$ (*cis*) und 206 ppm (*trans*)), während die exo-P-Atome mit $\delta^{31}\text{P} = 50$ (*cis*) und 48 (*trans*) ppm relativ weit im Hochfeldbereich liegen (vgl. Ph₂PN(SiMe₃)₂: $\delta^{31}\text{P} = 50$ ppm; Ph₂PN(SiMe₃)Bu: $\delta^{31}\text{P} = 49$ ppm).^[60] In dieser Verbindung sind an die exocyclischen P-Atome Phenylliganden gebunden, die zusätzlich elektronenschiebend sind, in **17** hingegen befinden sich zwei Chlor-Substituenten an den exo-P-Atomen, die elektronenziehend sind. Dieser Effekt spielt sicherlich für die unterschiedlichen ³¹P-NMR-Verschiebungen der exo-/endo-P-Atome in [MeN(PPh₂)P(μ -N*t*-Bu)]₂ und **17** mitunter eine Rolle.

4.3.3 Kristallstrukturen der *cyclo*-Diphosphadiazane

15N(SiMe₃)₂ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2₁/n* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle in Form farbloser Kristalle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 11 gezeigt. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei halben Molekülen, die jeweils auf einer zweizähligen Achse liegen. Die vollständigen Moleküle werden durch die Symmetrieeoperationen $-x+1/2, y, -z+1/2$ und $-x+1/2, y, -z+3/2$ erzeugt. Die Strukturparameter beider Moleküle in der asymmetrischen Einheit sind nahezu identisch, daher wird an dieser Stelle nur ein Molekül diskutiert. In **15N**(SiMe₃)₂ liegen die beiden Ebenen P1–N1–P1'–N2 und N1–N2–Si1–Si2 annähernd senkrecht zueinander ($\angle(\text{P1}'\text{--N1--N2--Si1}) = 98.5^\circ$), wodurch das Molekül eine gestaffelte Konfiguration einnimmt. Es werden keine ungewöhnlich kurzen intermolekularen Wechselwirkungen beobachtet. Wie bereits in der Einführung beschrieben, sind die *cis*-Isomere der *cyclo*-Diphosphadiazane leicht gefaltet, was auch in **15N**(SiMe₃)₂ zu erkennen ist ($\angle(\text{P1--N1--P1}'\text{--N1}') = -13.91^\circ$; $\angle(\text{N1--P1}'\text{--N1}'\text{--P1}) = 13.96^\circ$). Beide Phosphoratome sitzen in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung mit Bindungswinkeln von 79 - 107°. Die P–N-Bindungslängen haben Werte von 1.704(2) Å (P1–N1-Bindung) und 1.710(2) Å (P1–N1'-Bindung). Sie sind damit kürzer als eine kovalente P–N-Einfachbindung ($d_{\text{kov}}(\text{P--N}) = 1.80$ Å; $d_{\text{kov}}(\text{P=N}) = 1.61$ Å)^[36] und vergleichbar mit P–N-Bindungslängen zwischen 1.703(3) und 1.713(3) Å in [CIP(μ -NDmp)]₂.^[17b]

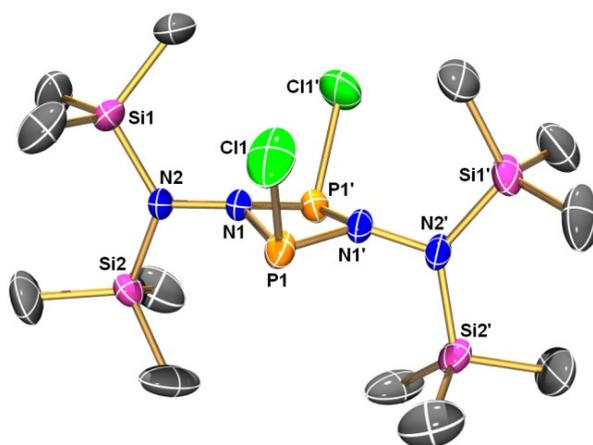


Abbildung 11. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $15\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome sind nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: P1–N1 1.704(2), P1–N1' 1.710(2), N1–P1' 1.710(2), N1–N2 1.427(3), P1–Cl1 2.092(1); N1–P1–N1' 79.3 (1), N2–N1–P1 127.98(2), P1–N1–P1' 99.0(1), P1'–N1–N2–Si1 98.5(2), N1'–P1–N1–P1' –14.0(2).

Laut NBO-Analysen ist das σ -Bindungssystem entlang der P1–N1–N2-Einheit zwischen P1 und N2 stark polarisiert, während die benachbarte Bindung zwischen den Atomen N1 und N2 annähernd einer normalen kovalenten Bindung entspricht. Die Länge der N1–N2-Bindung hat einen Wert von 1.427(3) Å ($d_{\text{kov}}(\text{N–N}) = 1.40 \text{ Å}$)^[36] und lässt sich mit den jeweiligen Bindungslängen in $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N–N}(\text{SiMe}_3)\text{PCl}_2$ bzw. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N–N}(\text{SiMe}_3)\text{PCl}(\text{Ph})$ mit 1.477(4) bzw. 1.473(4) Å vergleichen.^[61,30] Die berechneten Partialladungen betragen +1.22 e für P1, –0.94 e für N1 und –1.14 e für das zweite Stickstoffatom N2.

16 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle in Form farbloser Kristalle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 12 dargestellt. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem halben Molekül, das auf einer zweizähligen Achse liegt. Das vollständige Molekül wird durch die Symmetrieeoperation $-x+1/2$, $-y+1/2$, $-z$ erzeugt. Es werden keine wesentlichen intermolekularen Wechselwirkungen beobachtet. Die C_3F_6 -Substituenten sind fehlgeordnet. **16** kristallisiert in der *trans*-Konfiguration in Bezug auf die Alkoxy-Gruppen. Der N_2P_2 -Ring zeigt eine planare Anordnung ($\angle(\text{N1}'\text{–P1–N1–P1}') = 0^\circ$). Die an die endocyclischen N-Atome gebundenen Si-Atome befinden sich in der Ringebene. Die beiden Stickstoffatome sind trigonal planar koordiniert (Winkelsumme am Stickstoff annähernd 360°), wobei die LPs in einem reinen p-Orbital liegen und eine Hyperkonjugation in die P–Cl-Bindungen erfolgt. Die P–N-Bindungslängen sind annähernd gleich lang (1.702(1) und 1.705(1) Å) und gut mit den P–N-

Bindungslängen in *cis*-[(C₆F₅O)P(μ -N*t*-Bu)]₂ (1.694(3), 1.701(3), 1.701(3) und 1.695(3) Å)^[62] vergleichbar. Auch die P–O-Bindungslänge von 1.684(1) Å stimmt gut mit der Bindungslänge in *cis*-[(C₆F₅O)P(μ -N*t*-Bu)]₂ (1.675(3) Å) überein. Die Phosphoratome sind trigonal pyramidal koordiniert, somit ist der Winkel am Phosphor relativ klein (\angle (N1–P1–N1') = 84.30(6)°) im Gegensatz zum Winkel am Stickstoff (\angle (P1–N1–P1') = 95.70(6)°). Dies zeigt sich auch in *trans*-**15**Ter mit N–P–N-Winkeln von 80.3(1)° bzw. 82.29(1)° bzw. in *trans*-[Ph₂NP(μ -NPh)]₂ mit einem N–P–N-Winkel von 78.9(5)°. Die N–P–O-Winkel befinden sich zwischen 97.6(5) und 103.7(5)° (vgl. dazu die Winkel N1–P1–N2 in **17** mit 103.1(5)°).

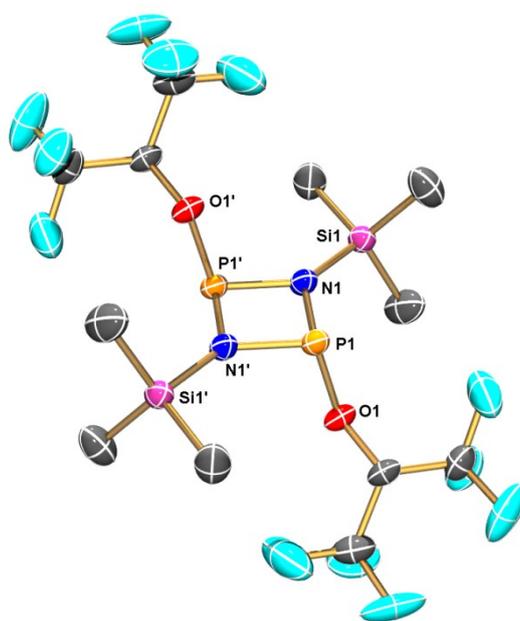


Abbildung 12. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **16** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome und Fehlordnung sind nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: P1–N1 1.702(1), P1–N1' 1.705(1), N1–P1' 1.705(1), P1–O1 1.684(1); O1–P1–N1 103.68(5), O1–P1–N1' 97.60(5), N1–P1–N1' 84.30(6), P1–N1–P1' 95.70(6), N1'–P1–N1–P1' 0.0.

15Dipp kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle in Form farbloser Kristalle. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei voneinander unabhängigen Molekülen. [CIP(μ -NDipp)]₂ konnte 2002 von Burford *et al.* erstmals synthetisiert und charakterisiert werden,^[23] wobei die gemessenen Kristalldaten mit denen von **15Dipp** annähernd übereinstimmen. **15Ad** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle in Form farbloser Kristalle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül. Die Molekülstrukturen von **15Dipp**

und **15Ad** sind in Abbildung 13 dargestellt. **15Ter** (Abbildung 14) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Fdd2$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle in Form farbloser Kristalle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem halben Molekül, das auf einer zweizähligen Achse liegt. Das vollständige Molekül wird durch die Symmetrieoperation $-x, -y+2, z$ erzeugt. **15Trit** kristallisiert sowohl lösungsmittelfrei (monokline Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle), als auch als Solvat **15Trit**·CH₂Cl₂ (monokline Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle) in Form farbloser Kristalle. Bei letzterem ist das CH₂Cl₂-Molekül fehlgeordnet. Die Strukturparameter beider Moleküle sind nahezu identisch, daher wird an dieser Stelle nur die lösungsmittelfreie Struktur (Abbildung 14) diskutiert. Wie **16** kristallisiert auch **15Ter** in der *trans*-Konfiguration bezüglich der Chlor-Substituenten. Bisher ist lediglich die Struktur des *cis*-[CIP(μ -N**Ter**)]₂ bekannt.^[55] Das P₂N₂-Ringsystem ist planar ($\angle(N1'-P2-N1-P1) = 0.1(2)^\circ$). **15Dipp**, **15Ad** und **15Trit** hingegen liegen in der *cis*-Konfiguration vor, wodurch die P₂N₂-Ringe leicht gefaltete Anordnungen einnehmen (Diederwinkel: $5.3^\circ - 9.6^\circ$). Auch [CIP(μ -N**Ph**)]₂ und [CIP(μ -N**Dmp**)]₂, wurden als *cis*-Isomere beobachtet.^[22,17b] In [CIP(μ -N**Ph**)]₂ liegen die Phenyl-Substituenten mit dem P₂N₂-Ring annähernd in einer Ebene (Diederwinkel betragen $16 - 21^\circ$) und der P₂N₂-Ring zeigt eine planare Anordnung ($\angle(N-P-N-P)$ bzw. $\angle(P-N-P-N) = 0^\circ$), was für *cis*-Isomere ungewöhnlich ist. Da allerdings die Phenyl-Gruppen nur leicht von der Ringebene weggedreht sind, kann das freie LP am Stickstoff, welches sich durch die trigonal planare Anordnung des Stickstoffs (Winkelsumme 359.9°) in einem reinen p-Orbital befindet, nicht nur mit antibindenden Orbitalen der P-Cl-Bindungen, sondern auch der aromatischen C-C-Bindungen wechselwirken. Dies konnte durch NBO-Analysen bestätigt werden. Im Gegensatz dazu liegt weder in **15Dmp** noch in **15Dipp** ein planares P₂N₂-Fragment vor, sondern ein leicht gefaltetes Ringsystem ($\angle(N-P-N-P) = 8.2$ bzw. 9.6°). Dazu sind in beiden Fällen die Aryl-Substituenten in Bezug zur P₂N₂-Ringebene gestaffelt angeordnet. Wahrscheinlich ist durch die zusätzlichen Methyl- bzw. Diisopropylgruppen eine annähernd parallele Ausrichtung der Aryl-Substituenten zur Ringebene aufgrund der Sterik nicht mehr möglich, jedoch wird in den Verbindungen [CIP(μ -N**Dmp**)]₂ und **15Dipp** eine Hyperkonjugation der LPs in die antibindenden σ^* -Orbitale der P-Cl-Bindungen beobachtet: LP(N)→ $\sigma^*(P-Cl)$. Zu einer solchen Delokalisierung des LPs am N-Atom kommt es auch in den Verbindungen **15Ad**, **15Trit** und **15Ter**. Die Längen der P-N-Bindungen in **15Dipp**, **15Ad**, **15Trit** und **15Ter** liegen in einem ähnlichen Bereich ($1.669(2) - 1.740(2)$ Å). Auch die von Romanenko *et al.* synthetisierte Verbindung [CIP(μ -N**Tip**)]₂ (Tip = 2,4,6-Triisopropyl-

phenyl) besitzt P–N-Abstände, die in diesen Bereich fallen ($d(\text{P–N}) = 1.698(3) - 1.704(3) \text{ \AA}$)^[26].

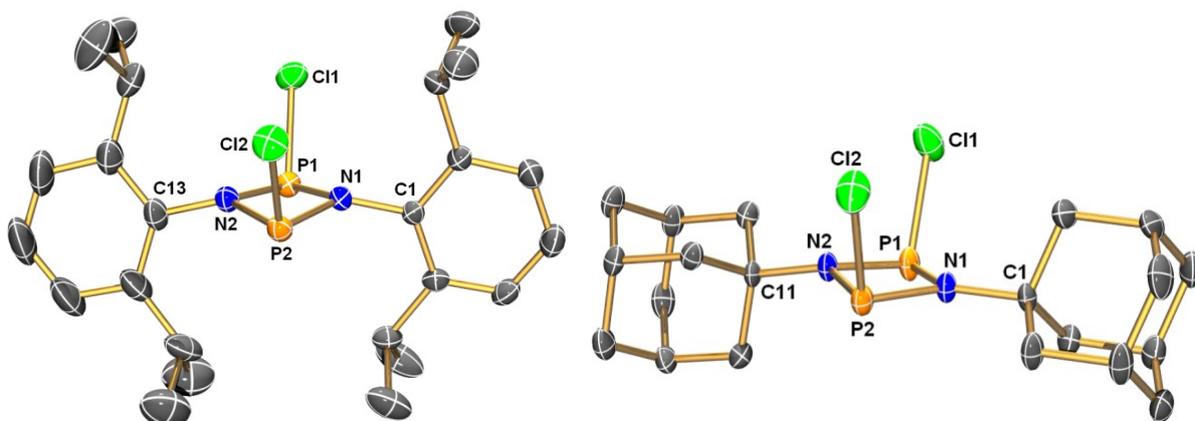


Abbildung 13. ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von **15Dipp** (links) und **15Ad** (rechts) im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome sind nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: **15Dipp**: P1–N2 1.707(2), P1–N1 1.707(2), P2–N2 1.705(2), P2–N1 1.709(2), P1–Cl1 2.0939(9), P2–Cl2 2.0983(8); N2–P1–N1 81.4(1), N2–P2–N1 81.4(1), P1–N1–P2 97.7(1), P2–N2–P1 97.9(1), N2–P1–N1–P2 9.61(9), N1–P2–N2–P1 9.63(9). **15Ad**: P1–N2 1.697(2), P1–N1 1.701(2), P2–N2 1.694(2), P2–N1 1.701(2), P1–Cl1 2.129(1), P2–Cl2 2.129(1); N2–P1–N1 81.8(1), N2–P2–N1 81.9(1), P1–N1–P2 97.7(1), P2–N2–P1 98.2(1), N2–P2–N1–P1 –5.3(1), N2–P1–N1–P2 5.3(1), N1–P2–N2–P1 5.3(1), N1–P1–N2–P2 –5.3(1).

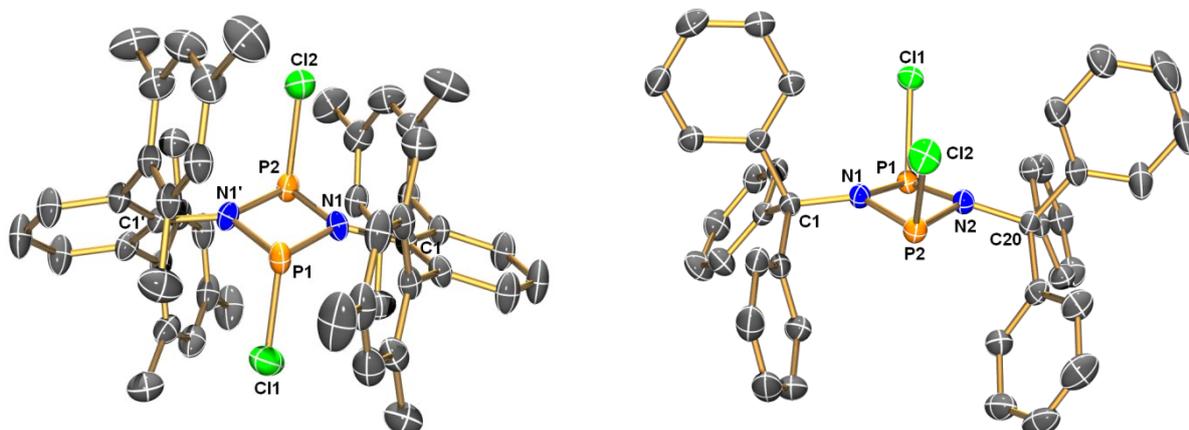


Abbildung 14. ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von **15Ter** (links) und **15Trit** (rechts) im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome und Fehlordnung sind nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: **15Ter**: P1–N1 1.669(2), P1–N1' 1.729(2), P2–N1 1.728(2), P2–N1' 1.740(2), Cl1–P1 2.099(2), Cl2–P2 2.085(2); N1–P1–N1' 82.3(1), N1–P2–N1' 80.3(1), P1–N1–P2 100.1(1), N1'–P2–N1–P1 0.1(2). **15Trit**: P1–N2 1.716(2), P1–N1 1.718(2), P2–N1 1.694(2), P2–N2 1.701(2), P1–Cl1 2.1172(8), P2–Cl2 2.1529(8); N2–P1–N1 81.02(8), N1–P2–N2 82.14(8), P2–N1–P1 97.82(9), P2–N2–P1 97.66(9), N2–P2–N1–P1 8.88(9), N2–P1–N1–P2 –8.83(9), N1–P2–N2–P1 –8.89(9), N1–P1–N2–P2 8.79(9).

Die N–P–N- bzw. P–N–P-Winkel weichen jeweils nicht stark voneinander ab ($\langle(N-P-N) = 81.02(8) - 82.14(8) \text{ \AA}$; $\langle(P-N-P) = 97.66(9) - 98.2(1) \text{ \AA}$). Lediglich in **15Ter** zeigt sich aufgrund der Planarität der P_2N_2 -Einheit ein kleinerer N–P–N- und ein größerer P–N–P-Winkel ($\langle(N1-P2-N1') = 80.3(1)^\circ$; $\langle(P1-N1-P2) = 100.1(1)^\circ$). Der P–N–P-Winkel lässt sich gut mit dem Winkel in *trans*- $[(Ph_2)NP(\mu-NPh)]_2$ vergleichen ($101.1(5)^\circ$).^[22]

20 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle in Form farbloser Kristalle (Abbildung 15). Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Molekülen, wobei die Strukturparameter beider Moleküle nahezu identisch sind, weshalb an dieser Stelle nur ein Molekül diskutiert wird. Wie die Strukturen der silylierten Amino(dichlor)phosphane **12Mes*** und **12Ter**, zeigt auch **20** eine kurze P–N-Bindungslänge ($1.646(2) \text{ \AA}$). Diese Länge stimmt gut mit den P–N-Bindungslängen in $DippN(H)-PCl_2$ ($1.64(1)$ und $1.63(1) \text{ \AA}$) überein.^[23] Das Stickstoffatom ist trigonal planar koordiniert. Das freie Elektronenpaar am Stickstoff befindet sich in einem reinen p-Orbital, wodurch eine Delokalisierung des LP in benachbarte σ^* -Orbitale ermöglicht wird, was wiederum eine Verkürzung der P–N-Bindung zu Folge hat. Die P–N-Bindung ist mit einer Länge von $1.646(2) \text{ \AA}$ deutlich kürzer als eine kovalente Bindung und zeigt damit starken Doppelbindungscharakter (vgl. $d_{kov}(P-N) = 1.80 \text{ \AA}$; $d_{kov}(P=N) = 1.61 \text{ \AA}$).^[36]

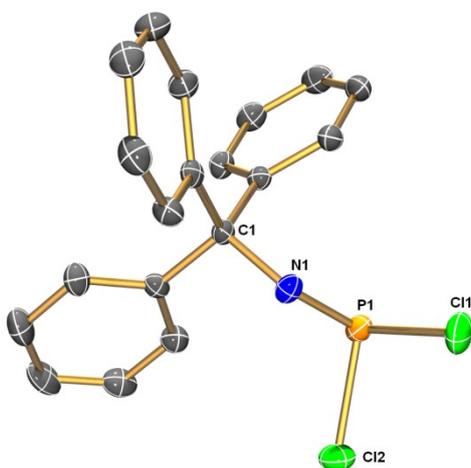


Abbildung 15. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **20** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome sind nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]: P1–N1 $1.646(2)$, P1–Cl2 $2.0818(7)$, P1–Cl1 $2.0897(7)$, C1–N1 $1.499(2)$; C1–N1–P1 $124.7(1)$, C1–N1–H1 $117(2)$, P1–N1–H1 $115(2)$.

17 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle in Form farbloser Kristalle (Abbildung 16). Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei halben Molekülen, die auf einer zweizähligen Achse liegen. Die vollständigen Moleküle werden durch die Symmetrieoperationen $-x$, $-y+2$, $-z+1$ und $x+1$, $-y+1$, $-z$ erzeugt. Die Strukturparameter beider Moleküle sind nahezu identisch, weshalb sich die Diskussion auf ein Molekül beschränkt.

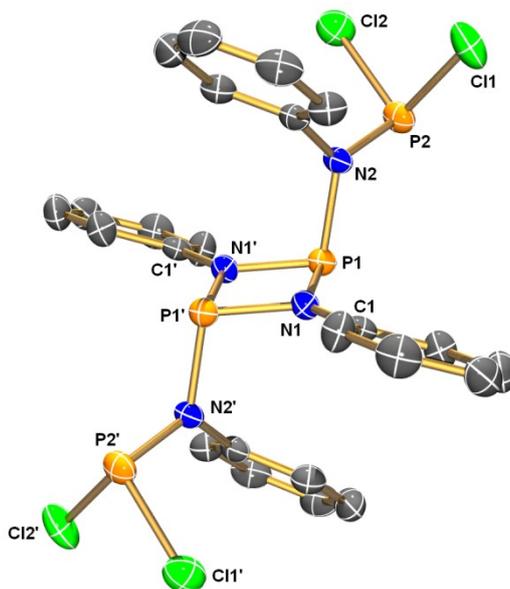


Abbildung 16. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **17** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome sind nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: P1–N1' 1.710(2), P1–N1 1.711(2), N1–P1' 1.710(2), P1–N2 1.734(2), P2–N2 1.680(2), P2–Cl2 2.058(1), P2–Cl1 2.063(1); P1'–N1–P1 100.3(1), N1'–P1–N1 79.8(1), P1'–N1–P1 100.3(1), N1'–P1–N1–P1' 0.0.

Wie **16** und **15** Ter kristallisiert auch **17** in der *trans*-Konfiguration in Bezug auf die beiden N(Ph)PCl₂-Gruppen. Alle vier Phenylringe sind parallel zueinander ausgerichtet. Der N₂P₂-Ring zeigt eine planare Konformation (die Diederwinkel innerhalb des Ringsystems sind 0°). Die P–N-Bindungslängen im Ringsystem reichen von 1.710(2) bis 1.711(2) Å und sind damit etwas kürzer als die exocyclische P1–N2-Bindungslänge von 1.734(2) Å und etwas länger als die exocyclische N2–P2-Bindungslänge von 1.680(2) Å. Sowohl die endocyclischen, als auch die exocyclischen Stickstoffatome sind annähernd planar koordiniert, somit liegt das LP in einem reinen p-Orbital. Da die Phenyl-Gruppen an den endocyclischen Stickstoffatomen nur leicht von der P₂N₂-Ringebene weggedreht sind ($\angle(C2-C1-N1-P1) = 25.9^\circ$), kann das freie LP am innercyclischen Stickstoff mit den antibindenden Orbitalen der aromatischen C–C-

Bindungen wechselwirken (vgl. $[\text{CIP}(\mu\text{-NPh})]_2$, siehe Strukturdiskussion von **15Dipp**). Das freie LP am exocyclischen Stickstoff wechselwirkt mit antibindenden Orbitalen der P–Cl-Bindungen. Dies konnte durch NBO-Analysen bestätigt werden. Der endocyclische P–N–P-Winkel ist 100.3° (vgl. 100.1° in **15Ter**; 101.1° in *trans*- $[(\text{Ph})_2\text{NP}(\mu\text{-NPh})]_2$).^[22] Der endocyclische N–P–N-Winkel in **17** beträgt 79.8° und ist vergleichbar mit dem endocyclischen N–P–N-Winkel in *trans*- $[(\text{Ph})_2\text{NP}(\mu\text{-NPh})]_2$ von 78.9° .

4.3.4 *Cis/trans*-Isomerisierung und Ring-Konformation

Für die in dieser Arbeit synthetisierten *cyclo*-Diphosphadiazane konnte anhand von ^{31}P -NMR-Spektren gezeigt werden, dass in der Reaktionslösung mehrheitlich sowohl das *cis*-, als auch das *trans*-Isomer vorlag. Die entsprechenden Verschiebungen ließen sich eindeutig zuordnen (siehe Kapitel 4.3.2, Tabelle 8). Die Integration der ^{31}P -NMR-Resonanzen zeigte allerdings, dass offensichtlich ein Isomer deutlich bevorzugt zu sein schien. Weiterhin wurde gezeigt, dass bei der Kristallisation nur jeweils ein Isomer vorhanden war, welches in allen Fällen auch das in Reaktionslösung dominierende Isomer darstellte.

Für die 1,3-Dichlor-*cyclo*-Diphosphadiazane $[\text{CIP}(\mu\text{-NR})]_2$ ($\text{R}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, Dipp, Dmp, Ad, Trit) konnte aus den ^{31}P -NMR-Spektren und der Strukturanalyse gezeigt werden, dass die Bildung des *cis*-Isomers bevorzugt ist. Stahl beschrieb für 1,3-Dichlor-substituierte *cyclo*-Diphosphadiazane, $[\text{CIP}(\mu\text{-NR})]_2$ ($\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$), dass das *cis*-Isomer möglicherweise das thermodynamisch begünstigte Produkt darstellt, basierend auf ^{31}P -NMR-Studien, nach denen dieses bevorzugt in Lösung vorliegen soll.^[15] Somit ließe sich vermuten, dass die oben beschriebenen *cis*-Isomere die thermodynamisch begünstigten Produkte darstellen könnten. Allerdings wäre es auch denkbar, dass sich zunächst die kinetisch begünstigten Produkte gebildet haben. Die aus ^{31}P -NMR-Spektren und der Einkristallstrukturanalyse festgestellte eindeutige Bevorzugung eines Isomers könnte auch auf das Vorliegen einer energetisch sehr hohen *cis/trans*-Inversionsbarriere hinweisen.

In Tabelle 10 sind die Energiedifferenzen ΔE_{tot} für die *cis/trans*-Isomere der synthetisierten *cyclo*-Diphosphadiazane aufgeführt. Es kann daraus entnommen werden, dass die Beträge der Energiedifferenzen der *cis*- und *trans*-Isomere, welche sich zwischen 0.39 und $8.21 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ befinden, sehr klein sind. Dieser Befund steht im Einklang mit den Berechnungen von Stahl.^[15] Da gemäß den experimentellen Befunden ein Isomer deutlich bevorzugt ist, liegt

offensichtlich die Inversionsbarriere tatsächlich allgemein sehr hoch. Allerdings lässt sich nicht zweifelsfrei bestätigen, dass die durch Kristallisation erhaltenen *cis*-Isomere der synthetisierten 1,3-Dichlor-*cyclo*-Diphosphadiazane, $[\text{CIP}(\mu\text{-NR})]_2$ ($\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, Dipp, Dmp, Ad, Trit), auch den von Stahl postulierten thermodynamisch begünstigten Produkten entsprechen. Für die jeweilige Konfiguration im in Reaktionslösung gebildeten Festkörper ist zusätzlich auch das unterschiedliche Löslichkeitsprodukt der *cis*- und *trans*-Isomere mit einzubeziehen. Weiterhin haben auch die Sterik und die elektronische Situation der N-gebundenen Substituenten einen Einfluss darauf, welches Isomer sich in Lösung zunächst bevorzugt bildet und damit auch bevorzugt auskristallisiert. Ob dieses Isomer jedoch auch tatsächlich das thermodynamisch begünstigte ist, bleibt offen. Somit lässt sich für die *cis/trans*-Isomere der Verbindungen $[\text{CIP}(\mu\text{-NR})]_2$ ($\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, Dipp, Dmp, Ad, Trit) bezüglich der Zuordnung zu thermodynamischem oder kinetischem Produkt keine eindeutige Schlussfolgerung ziehen.

Tabelle 10: Energiedifferenzen für die *cis/trans*-Isomere $\Delta E_{\text{tot}}(\text{cis} - \text{trans})$ in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Verbindung	$\Delta E_{\text{tot}}^{\text{[a]}}$
15 N(SiMe ₃) ₂	-0.39
16	-4.59
15 Dipp	-1.36
15 Dmp	-0.53
15 Ad	-2.43
15 Trit	-10.40
15 Ter	+2.70
17	+8.21

^[a] E_{tot} : Absolutenergie bei 0 K (ohne Schwingungsenergie).

Eine Ausnahme zu den Vermutungen von Stahl konnte durch die Synthese von **15**Ter gezeigt werden, da diese Verbindung nicht in der *cis*-, sondern in der *trans*-Konfiguration kristallisiert. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass es sich hierbei um ein Nebenprodukt handelte (siehe Kapitel 4.3.2). Auch die Berechnung zu **15**Ter (Tabelle 10)

stützt das Vorliegen in der *trans*-Konfiguration, da $\Delta E_{\text{tot}}(\text{cis} - \text{trans})$ einen positiven Wert aufweist (+ 2.70 kcal·mol⁻¹).

16 konnte bei einer Reaktionstemperatur von -50° C im ³¹P-NMR-Spektrum nur als *cis*-Isomer beobachtet werden. Nach Durchführung der Reaktion bei RT hingegen wurde im ³¹P-NMR-Spektrum ein *cis/trans* Verhältnis von 46/54 aufgezeigt und nur das *trans*-Isomer konnte in kristalliner Form isoliert werden. Es kann also hierbei von einer thermodynamisch kontrollierten *cis/trans*-Inversion gesprochen werden. Eine *cis/trans*-Umwandlung in Lösung konnte durch Krishnamurthy *et al.* für die Verbindung [(F₃CCH₂O)P(μ -NPh)]₂ beobachtet werden.^[63] Anhand der ³¹P-NMR-Spektren wurde der Unterschied in den Isomerenverhältnissen einerseits direkt nach Durchführung des Versuchs, andererseits nach zwei bzw. neun Tagen Lagerung bei Raumtemperatur gezeigt. Dabei hat sich herausgestellt, dass das Isomerenverhältnis direkt nach der Isolierung des Produktes komplett auf der Seite des *trans*-Isomers lag und sich nach zwei Tagen auf 75/25, nach neun Tagen auf 90/10 % einstellte. Im Gegensatz dazu lag bei **16** nach Durchführung des Versuchs bei tiefer Temperatur das *cis/trans*-Verhältnis komplett auf der Seite des *cis*-Isomers und verschob sich erst bei RT in Richtung des *trans*-Isomers. Auch Weis *et al.* haben für [RP(μ -NPh)]₂ (R = OMe, OEt) eine *cis/trans*-Umwandlung in Lösung beobachtet, wobei anfangs das *cis*-Isomer vorlag und nach einigen Tagen der Lagerung bei RT eine 50 %ige Umwandlung in das *trans*-Isomer festgestellt wurde, was die Autoren an der zusätzlichen ³¹P-NMR-Verschiebung erkennen konnten.^[64] Berechnungen von Silaghi-Dumitrescu für das Molekül [XP(μ -NR)]₂ (X = OH, R = H) haben ergeben, dass die Inversionsbarriere für *cyclo*-Diphosphadiazane mit einem Sauerstoffsubstituenten am Phosphor am niedrigsten ist, wobei das *trans*-Isomer leicht bevorzugt ist.^[65] Diese Aussage steht in Einklang mit den experimentellen Befunden und der berechneten Energiedifferenz ΔE_{tot} des *cis/trans*-Isomers (-4.59 kcal·mol⁻¹) von **16**.

Für 1,3-Alkoxy-substituierte *cyclo*-Diphosphadiazane, [R'OP(μ -NR)]₂ (R = Alkyl, Aryl; R' = Alkyl), wurden in der Literatur die Verbindungen [MeOP(μ -NPh)]₂, [(F₃CH₂CO)P(μ -NPh)]₂, [(F₃CF₂CF₂CH₂C)P(μ -N*t*-Bu)]₂ angegeben,^[66,67,68] die ebenso wie **16** bevorzugt im *trans*-Isomer kristallisieren. Im Gegensatz dazu sind auch Verbindungen wie [(F₃C₆O)P(μ -N*t*-Bu)]₂ und [(F₃CH₂CO)P(μ -N*t*-Bu)]₂ bekannt, die im Festkörper bzw. in Lösung bevorzugt im *cis*-Isomer auftreten.^[62,68] Eine P₂N₂-Verbindung mit zwei Me₃Si-Gruppen an den N-Atomen stellt [RP(μ -NR')]₂ (R = N(SiMe₃)₂, R' = SiMe₃ (**38**), Tabelle 11) dar, welches wie **16** als *trans*-Isomer im Festkörper auftritt. Die Tatsache, dass **16** als *trans*-Isomer im Kristall

beobachtet wird, kann einerseits am N-Substituenten liegen (SiMe₃), andererseits übt vermutlich auch die Alkoxy-Gruppe am P-Atom mit den elektronenziehenden CF₃-Einheiten einen Einfluss aus. Zudem spielt sicherlich auch bei dieser Verbindung die Löslichkeit im Reaktionsmedium eine Rolle.

Ebenso wie bei **15N**(SiMe₃)₂, **15Dmp**, **15Dipp**, **15Ad**, **15Trit**, **15Ter** und **16** ließ sich auch bei dem 1,3-Bis(amino)-substituierten 2,4-Diaryl-*cyclo*-diphosphadiazan **17** keine eindeutige Aussage über die bevorzugte Bildung des *cis*- bzw. *trans*-Isomers treffen. Für 1,3-Bis(amino)-2,4-dialkyl-*cyclo*-diphosphadiazane [(R'R''N)P(μ -NR)]₂ (R = Alkyl; R', R'' = Aryl, Alkyl) konnten bereits einige Verbindungen in der Literatur beschrieben werden, wobei in allen Fällen das *cis*-Isomer im Festkörper erhalten wurde (Tabelle 11, Verbindungen **33** - **37**). Selbst für den Fall, dass die N- bzw. P-Substituenten relativ groß sind (z.B. für *t*-Bu bzw. N(Me)Si(Me₃)₂, (**37**), Tabelle 11) ist die Bildung des *cis*-Isomers bevorzugt. Im Unterschied dazu kommen die Autoren beim Vergleich der 1,3-Bis(amino)-2,4-diaryl-*cyclo*-diphosphadiazane zu unterschiedlichen Ergebnissen (vgl. Tabelle 11, Verbindungen **27** - **31**).^[69,58,22] Während in den cyclischen Verbindungen **30** und **31** die Bildung des *cis*-Isomers bevorzugt ist, wird in den Molekülen **27**, **28** und **29** das *trans*-Isomer beobachtet. Von **28** und **29** existiert keine Kristallstruktur, es wurde allerdings durch die Autoren das bevorzugte Isomer anhand der ³¹P-NMR-Resonanzen aus der Lösung festgelegt. Norman *et al.*^[22] konnten für *N*-aryl-substituierte *cyclo*-Diphosphadiazane zeigen, dass, sobald der Substituent am P-Atom ein sekundäres Amin darstellt, die 2,4-Diaryl-*cyclo*-Diphosphadiazane, [R'R''NP(μ -NR)]₂ (R = Aryl, R' = H, R'' Alkyl, Aryl), in der *cis*-Konfiguration vorliegen. Bei allen anderen 2,4-aryllischen Verbindungen [R'R''NP(μ -NR)]₂ (R = Aryl, R', R'' \neq H) hingegen ist die Bildung der *trans*-Isomere begünstigt. **17** kristallisiert in der *trans*-Form, was in Einklang mit den durch Norman *et al.* beschriebenen Ergebnissen steht, da die N-Substituenten in **17** Aryl-Gruppen aufweisen und die P-Substituenten keine sekundären Amine darstellen. Auch aus der Berechnung der Energiedifferenz ΔE_{tot} der *cis*-/*trans*-Isomere von **17** geht hervor, dass das *trans*-Isomer bevorzugt gebildet wird ($\Delta E_{\text{tot}}(\textit{cis} - \textit{trans}) = +8.21 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, Tabelle 10).

Tabelle 11: Übersicht über verschiedene 1,3-Bis(amino)-*cyclo*-diphosphadiazane mit dem jeweiligen Isomer im Festkörper bzw. in Lösung (³¹P-NMR).^[a]

Verbindung	N-Substituenten	P-Substituenten	Isomer im Festkörper	Literatur
27	Ph	N(C ₆ H ₅) ₂ , N(C ₆ H ₅) ₂	<i>trans</i>	[22]
28	Ph	N(CH ₃) ₂ , N(CH ₃) ₂	<i>trans</i> *	[22,58]
29	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	N(CH ₃) ₂ , N(CH ₃) ₂	<i>trans</i> *	[22,58]
30	Ph	N(C ₆ H ₅)P[N(H)C ₆ H ₅] ₂ , N(H)C ₆ H ₅	<i>cis</i>	[70,71]
31	Dipp	N(H)Dipp, N(H)Dipp	<i>cis</i>	[23]
32	SiMe ₃ , 2,4,6- <i>t</i> -BuC ₆ H ₂	Cl, N(H)-2,4,6- <i>t</i> -BuC ₆ H ₂	<i>cis</i>	[72]
33	<i>t</i> -Bu	N(CH ₃)P(C ₆ H ₅) ₂ , N(CH ₃)P(C ₆ H ₅) ₂	<i>cis</i>	[54]
34	<i>t</i> -Bu	N(H)-2- <i>t</i> -Bu-C ₆ H ₄ , N(H)-2- <i>t</i> -Bu-C ₆ H ₄	<i>cis</i>	[73]
35	<i>t</i> -Bu	N(H)-2-CF ₃ -C ₆ H ₄	<i>cis</i>	[73]
36	<i>t</i> -Bu	NC ₅ H ₁₀ , NC ₅ H ₁₀	<i>cis</i> *	[74]
37	<i>t</i> -Bu	N(Me)Si(Me ₃) ₂	<i>cis</i>	[69,75]
38	SiMe ₃	N(SiMe ₃) ₂ , N(SiMe ₃) ₂	<i>trans</i>	[76]

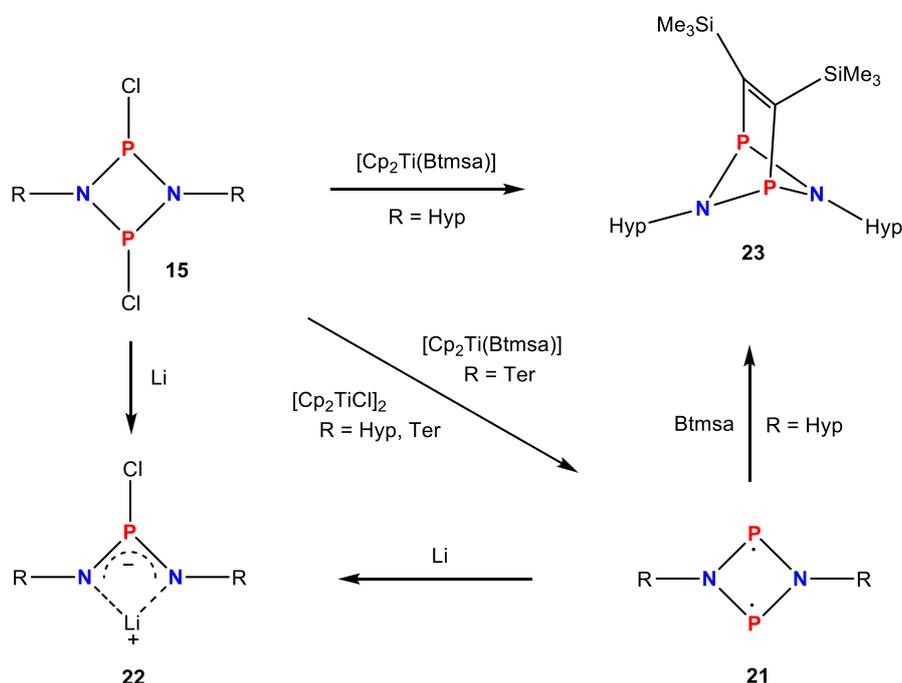
^[a] Von diesen Verbindungen existiert keine Kristallstruktur. Das bevorzugte *cis*- bzw. *trans*-Isomer wurde von den Autoren anhand ³¹P-NMR-Spektren aus der Reaktionslösung festgelegt.

Im Vergleich der Ringstruktur der *cis*- bzw. *trans*-Isomere fällt auf, dass alle bisher bekannten *cis*-Isomere ein leicht gefaltetes P₂N₂-Ringsystem einnehmen, während die *trans*-Isomere durchweg ein planares P₂N₂-Ringsystem aufweisen. Einzige Ausnahme stellt das *cis*-Isomer des Michaelis-Rings [CIP(μ-NPh)]₂ dar, welcher trotz *cis*-Form einen planaren Ring besitzt. Dies wurde bei der Strukturdiskussion von **15**N(SiMe₃)₂ bereits genauer erläutert. Als Begründung für die Faltung der P₂N₂-Einheit der *cis*-Isomere, werden von Keat *et al.*^[77] Abstoßungen der LP benachbarter N- und P-Atome genannt, die durch die in der *cis*-Form dominierende pyramidale Koordination der N-Atome verringert werden. Obwohl dies ein

plausibler Grund wäre, widerspricht sich das mit den *trans*-Isomeren, die nicht gefaltet sind und bei denen die N-Atome eine planare Koordination aufweisen. Die Gründe dafür, warum bestimmte Substituenten die *cis*-, andere wiederum die *trans*-Konfiguration begünstigen, ist in neueren theoretischen Studien untersucht worden. Dafür wurden quantenchemische Berechnungen von Silaghi-Dumitrescu *et al.* für *cyclo*-Diphosphadiazane mit kleinen Substituenten (um sterische Effekte zu umgehen) durchgeführt.^[65] Diese ergaben, dass die Bildungsenthalpie von *cis*-Isomeren im Vergleich zu den *trans*-Isomeren geringer ist (einzige Ausnahme: $[\text{XP}(\mu\text{-NR})]_2$ (X = OH, R = H)). Die Differenzen sind mit Werten von 0.96 - 9.55 kcal·mol⁻¹ relativ klein.^[15] Einige *cyclo*-Diphosphadiazane haben Energiedifferenzen, die sehr nahe an der unteren Grenze von 0.96 kcal·mol⁻¹ liegen. Dieses Erkenntnis lässt sich gut mit den synthetisierten *cyclo*-Diphosphadiazanen vereinbaren (Tabelle 10). Die kleinen Differenzen der Energien der *cis*- und *trans*-Isomeren von *cyclo*-Diphosphadiazanen deuten darauf hin, dass die Bindungssituation in beiden Isomeren ähnlich ist. In Abhängigkeit von den N- bzw. P-Substituenten kommt es zu stabilisierenden und destabilisierenden Orbitalwechselwirkungen, was letztendlich entweder zu gefalteten Ringsystemen (*cis*) oder zu planaren P₂N₂-Ringen (*trans*) führt. Für die Substituenten am Phosphor ist es entscheidend, ob bzw. wie viele LP vorhanden sind und ob die funktionelle Gruppe elektronenziehend oder -schiebend ist. Beispielsweise führen elektronenschiebende Substituenten (z.B. Alkyl) zu einer verstärkten destabilisierenden Orbitalüberlappung der Orbitale der N bzw. P-Atome im Ringsystem. Das System weicht diesen destabilisierenden Effekten aus, indem es sich von der Planarität entfernt und eine gefaltete Anordnung einnimmt. Für elektronenziehende Substituenten am P-Atom (z.B. CF₃) tritt genau das Gegenteil ein: Hier wird die destabilisierende Wechselwirkung vermindert und ein weniger gefalteter (evtl. sogar planarer) Ring ist die Folge. Substituenten mit freien Elektronenpaaren, wie z.B. Amino-Substituenten, ordnen sich so an, dass das LP senkrecht zum LP des Phosphors steht, wodurch sich das Ringsystem faltet. Allerdings kann, je nach Substituent am exo-N-Atom, auch die planare Form stabilisiert werden. Das sind z.B. N(CH₃)₂-Substituenten am Phosphor, wobei die σ*-Orbitale der CH₃-Gruppen die planare (*trans*)-Struktur stabilisieren. Zusätzlich zu den P-Substituenten spielen auch die endo-N-Substituenten für die Ringatom-Anordnung eine Rolle. Während z.B. Alkylgruppen zu einer Ringfaltung führen, ist z.B. bei Phenylsubstituenten eine Tendenz zur Bildung von planaren P₂N₂-Gerüsten zu beobachten (z.B. $[\text{XP}(\mu\text{-NR})]_2$ (X = NEt₂, NMe₂, N(*n*Bu)₂; R = Ph)).^[65]

4.4 Untersuchungen zum Reduktionsverhalten eines *cyclo*-1,3-Diphospha-2,4-diazans

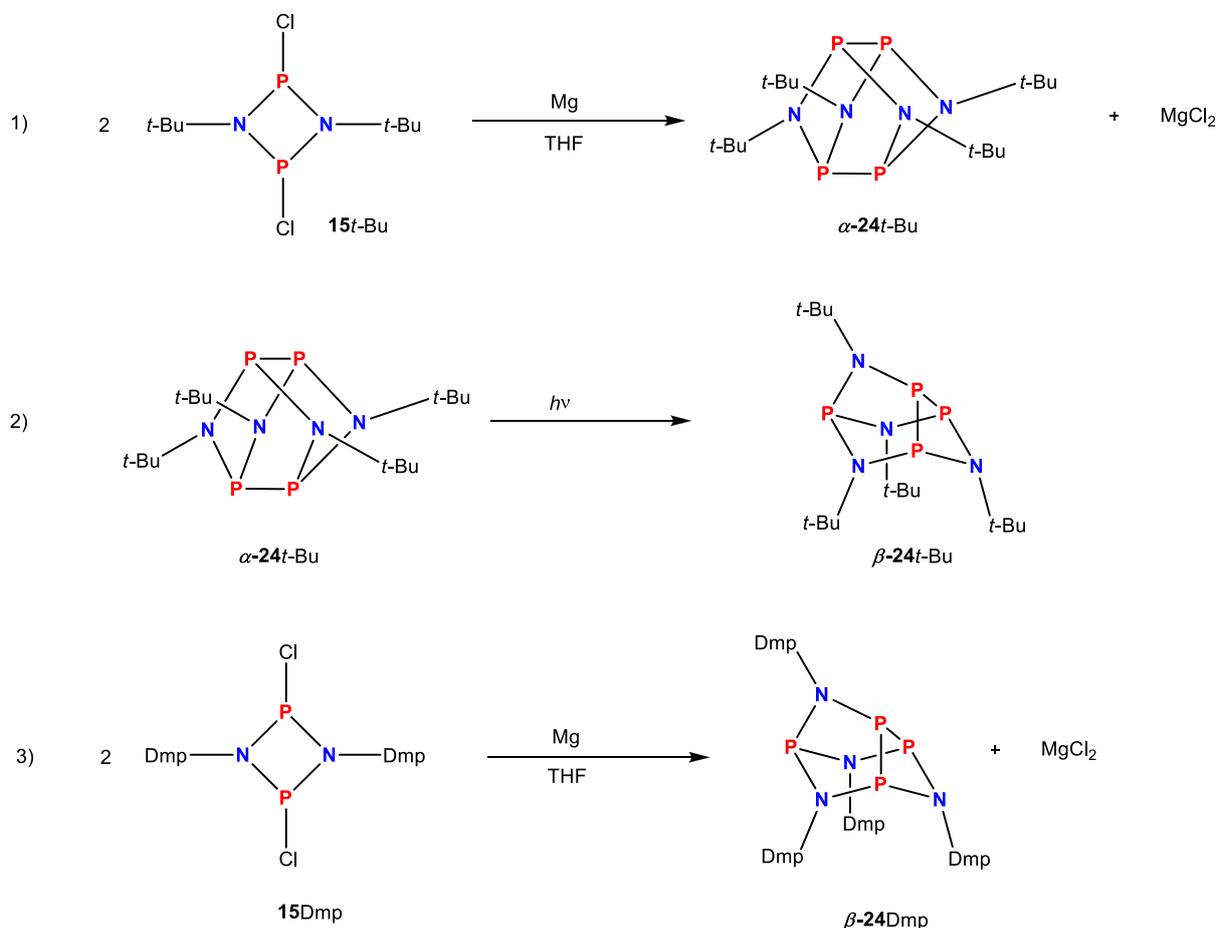
Die Reduktion verschiedener *cyclo*-1,3-Dipnicta-2,4-diazane $[ClPn(\mu-NR)]_2$ ($Pn =$ Pniktogen) war Gegenstand neuester Forschungen im Arbeitskreis Schulz.^[13] Dabei konnten je nach verwendetem Reduktionsmittel bzw. je nach Wahl des Substituenten R (Ter, Hyp) neben dem ersten neutralen, viergliedrigen 6π -Elektronen-Pniktogenring mit biradikaloidem Charakter (**21**), das überbrückte System **23** und die Lithium-Diazaphosphaallylischen Verbindungen **22** beobachtet werden.



Schema 37. Je nach Wahl des Reduktionsmittels bzw. Substituenten R führt die Reduktion von *cyclo*-Diphosphadiazanen zu unterschiedlichen Produkten.

Zusätzlich zu den in Schema 37 beschriebenen Produkten sind auch Dimerisierungen zu achtgliedrigen Käfigverbindungen $P_4(NR)_4$ ($R = t\text{-Bu, Dmp}$) bekannt (Schema 38, Reaktionen 1 und 2).^[78,79] Die Bildung unterschiedlicher Produkte bei den Reaktionen von $[ClP(\mu-NR)]_2$ ($R =$ Hyp, Ter, $t\text{-Bu}$, Dmp) nach Umsetzung mit Metallen (Li, Mg) oder Metallkomplexen ($[Cp_2TiCl]_2$, $Cp_2Ti(Btmsa)$) ist auf den Einfluss des sterischen Anspruchs der Gruppe R bezüglich des Reaktionsverlaufs zurückzuführen. Die Substituenten $t\text{-Bu}$ und Dmp sind sterisch weniger anspruchsvoll als die Hyp- und Ter-Gruppen. Daher können die

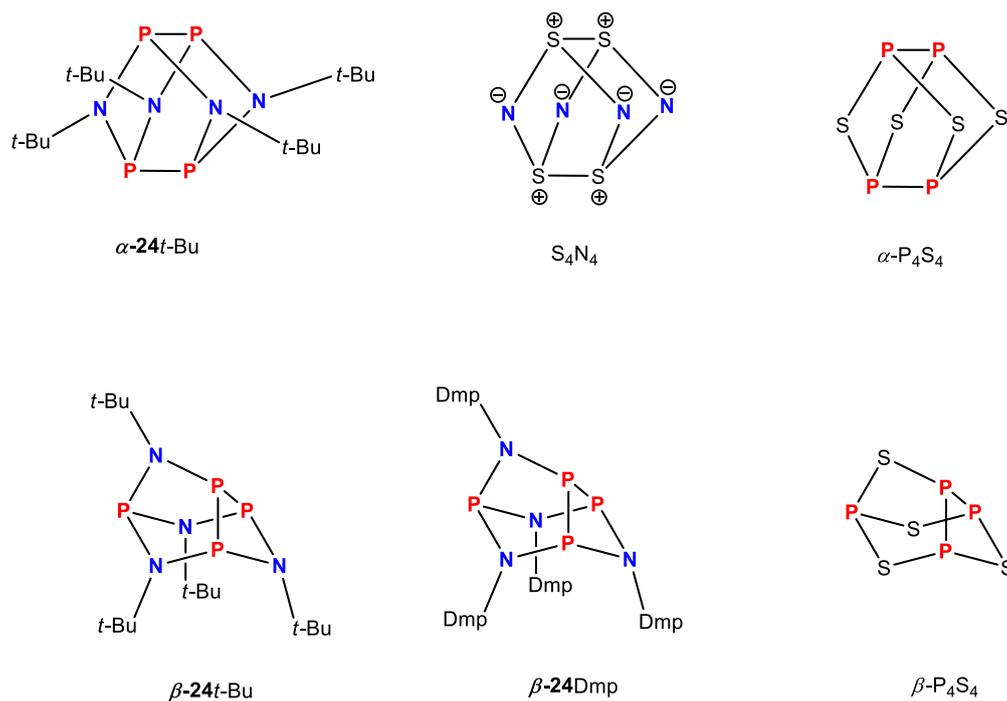
Verbindungen mit den kleineren Substituenten eine Dimersierung zu Käfigverbindungen eingehen (Schema 38).



Schema 38. Reduktionen von *cyclo*-1,3-Diphospha-2,4-diazanen zu achtgliedrigen Käfigverbindungen (Reaktionen 1 und 3 bzw. Umwandlung des α -Isomers in das β -Isomer (Reaktion 2).

Für die Synthese des Käfigmoleküls $P_4(NR)_4$ ($R = t\text{-Bu}$) setzten Paine *et al.* als Ausgangsverbindung **15t-Bu** ein und versetzten diese Verbindung mit Magnesium.^[78] Die Reaktion führten sie in THF als Lösungsmittel durch, wobei sie das Reaktionsgemisch unter Rückfluss für 24 Stunden erhitzen. Das Endprodukt dieser Reduktion, $P_4(Nt\text{-Bu})_4$ (α -**24t-Bu**, Schema 38, Reaktion 1), ist isovalenzelektronisch und isostrukturell zu den Käfigmolekülen S_4N_4 und α - P_4S_4 (Schema 39). In α -**24t-Bu** liegen die N-Atome in einer quadratischen Ebene, während sich die P-Atome unter und über dieser Ebene in den Tetraederpositionen befinden. Grund für die Lage der S-Atome von S_4N_4 in den Tetraederpositionen ist die im Gegensatz zur N(2p-2p)-Überlappung günstigere S(3p-3p)-Überlappung bei Bindungslängen von 2.50 - 2.80 Å, wie sie beim S_4N_4 zwischen den Schwefelatomen zu finden sind.^[80] In α - P_4S_4 sitzen

die S-Atome in der quadratischen Ebene und die P-Atome in den Tetraederpositionen ober- und unterhalb dieser Ebene. Hier ist die P(3p-3p)-Überlappung günstiger als die S(3p-3p)-Wechselwirkung.^[80] Zudem bilden sich dem Konzept der topologischen Ladungsverteilung zufolge stabile Käfigstrukturen bevorzugt dann, wenn im isoelektronischen Referenzgerüst P₄S₄ (α und β) die Positionen größter Ladungsdichte durch elektroneγαivere Heteroatome ersetzt werden.^[81]



Schema 39. Das α -Isomer α -24t-Bu ist isovalenzelektronisch und isostrukturell zu S₄N₄ und α -P₄S₄. β -24t-Bu und β -24Dmp sind isovalenzelektronisch und strukturanalog zu β -P₄S₄.

Wright *et al.* ist es gelungen, α -24t-Bu photochemisch durch UV-Licht in das β -Isomer umzuwandeln (Schema 38, Reaktion 2).^[79] Weiterhin konnte aus dem *cyclo*-Diphosphadiazan 15Dmp durch Zugabe von Magnesium in THF bei Raumtemperatur nach 24 Stunden das β -Isomer β -24Dmp nachgewiesen werden.^[82] Die P–N-Käfige beider β -Isomere β -24t-Bu und β -24Dmp sind isovalenzelektronisch und strukturanalog zum β -P₄S₄ (Schema 39), wobei sich die Strukturen vom P₄-Tetraeder ableiten, indem vier der insgesamt sechs P–P-Bindungen durch S-bzw. N-Atome verbrückt werden.

4.4.1 Darstellung und Charakterisierung von β -[PN(Si(CH₃)₃)₂N]₄

Es wurde nun das *cyclo*-Diphosphadiazan [ClP(μ -NN(SiMe₃)₂)₂] (15N(SiMe₃)₂), welches elektronenziehende Substituenten enthält, mit einem geeigneten Reduktionsmittel umgesetzt. Ähnlich der Reaktion von 15Dmp zu β -24Dmp wurde die Reduktion von 15N(SiMe₃)₂ mit Magnesium als Reduktionsmittel in THF bei Raumtemperatur durchgeführt (Schema 40). Dabei bildeten sich nach Extraktion mit *n*-Hexan in CH₂Cl₂ farblose Kristalle. Die Einkristallstrukturanalyse ergab als Produkt die Käfigverbindung β -24N(SiMe₃)₂.



Schema 40. Reduktion von 15N(SiMe₃)₂ mit Magnesium zur achtgliedrigen Käfigverbindung β -24N(SiMe₃)₂.

Es wurde von Wright *et al.* und Schulz *et al.*^[82,87] berichtet, dass nach der photochemischen Umwandlung des α -Isomers α -24*t*-Bu in das β -Isomer β -24*t*-Bu bzw. nach der Reduktion von 15Dmp zu β -24Dmp noch Spuren des α -Isomers im ³¹P-NMR-Spektrum nachgewiesen werden konnten (β -24*t*-Bu: δ = 179.9 ppm (s); β -24Dmp: δ = 171.9 ppm (s)). Die Verschiebungen des β -Isomers zeigten aufgrund der ³¹P-³¹P-Kopplungen ein als Dublett von Triplets aufgespaltenes Signal. Im Gegensatz dazu konnte bei der Reaktion von 15N(SiMe₃)₂ mit Magnesium im ³¹P-Spektrum kein α -Isomer mehr detektiert werden, sondern quantitativ das β -Isomer, welches ebenso wie β -24*t*-Bu und β -24Dmp ein Muster aus drei aufgespaltenen Resonanzen zeigt (Abbildung 17). Neben einem Dublett von Triplett ($\delta(^{31}\text{P})$ = 21.7 ppm, $^1J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ = 178 Hz, $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ = 18 Hz) konnten zwei Dubletts (δ = 110.4 ppm, $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ = 18 Hz; δ = 195.4 (d, $^1J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ = 178 Hz) beobachtet werden (vgl. β -24*t*-Bu: δ = 166.5 ppm, $^1J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ = 332 Hz, d, δ = 87.5 ppm, $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ = 58 Hz, d, δ = -10.7 ppm, $^1J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ = 332 Hz, $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ = 58 Hz, dt; β -24Dmp: δ = 198.7 ppm, $^1J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ = 137 Hz, d, δ = 106.6 ppm, $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ = 15 Hz, d, δ = 31.5 ppm, $^1J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ = 137 Hz, $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ = 15 Hz, dt). Das Dublett bei 195.4 ppm besteht aus zwei relativ breiten Signalen, unter

welchen die P3/P4-P1-²J-Kopplungskonstante von etwa 18 Hz zwar andeutungsweise erkennbar, aber nicht vollständig aufgelöst ist.

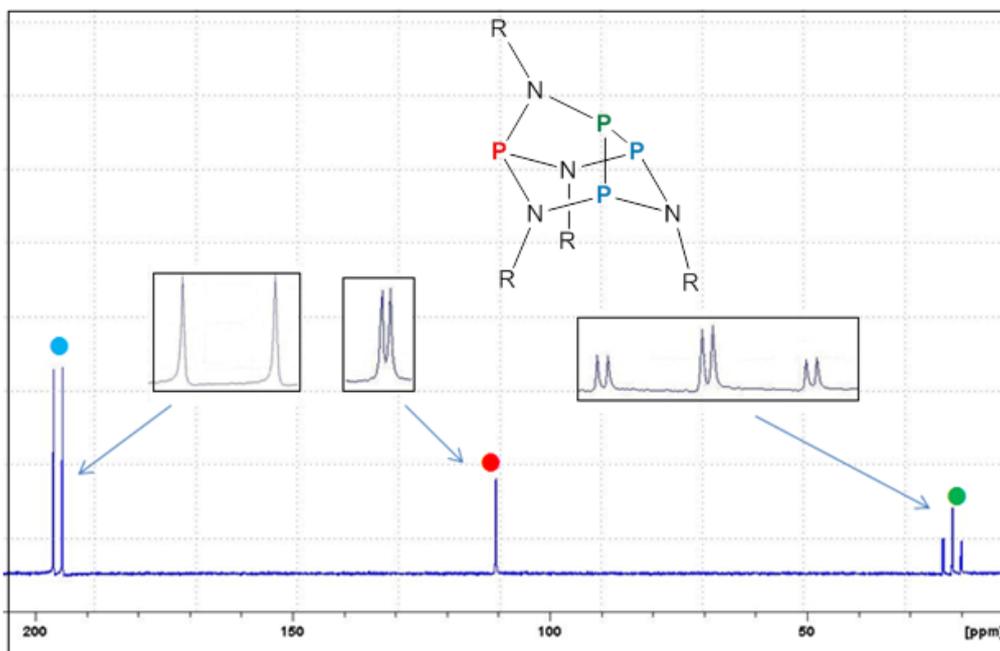


Abbildung 17. ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktion von **15N**(SiMe₃)₂ mit Magnesium in THF nach 24 Stunden.

Während sich die chemischen Verschiebungen von β -**24N**(SiMe₃)₂ im Vergleich zu β -**24Dmp** kaum unterscheiden, ist der Unterschied im Vergleich zu β -**24t**-Bu sehr groß. Auch die Kopplungskonstanten stimmen in allen drei Verbindungen nicht annähernd überein. Dies lässt sich vermutlich auf die unterschiedlichen Substituenten zurückführen. Die *t*-Bu und Dmp-Substituenten weisen elektronenschiebende Eigenschaften auf, die N(SiMe₃)₂-Gruppen hingegen sind elektronenziehend, wodurch sich die elektronische Situation in der Käfigverbindung ändert. Auch die Größe der Reste spielt hinsichtlich der Unterschiede in den chemischen Verschiebungen bzw. Kopplungskonstanten vermutlich eine Rolle. Die *t*-Bu-Gruppe ist viel sperriger als die Dmp-Gruppe und schirmt das Molekül besser ab, daher sind die Resonanzen in β -**24t**-Bu hochfeldverschoben. Der Zersetzungspunkt von β -**24N**(SiMe₃)₂ liegt bei 161 °C (vgl. β -**24t**-Bu: 148 - 151 °C, β -**24Dmp**: 189 °C). β -**24N**(SiMe₃)₂ ist sowohl luft- als auch feuchtigkeitsempfindlich, jedoch in den meisten gängigen Lösungsmitteln (Benzol, Ether) löslich.

4.4.2 Kristallstruktur von β -[PN(Si(CH₃)₃)₂N]₄

β -24N(SiMe₃)₂ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit in Form farbloser Kristalle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 18 (links) dargestellt. Rechts davon ist das P₄N₄-Gerüst des Käfigs dargestellt.

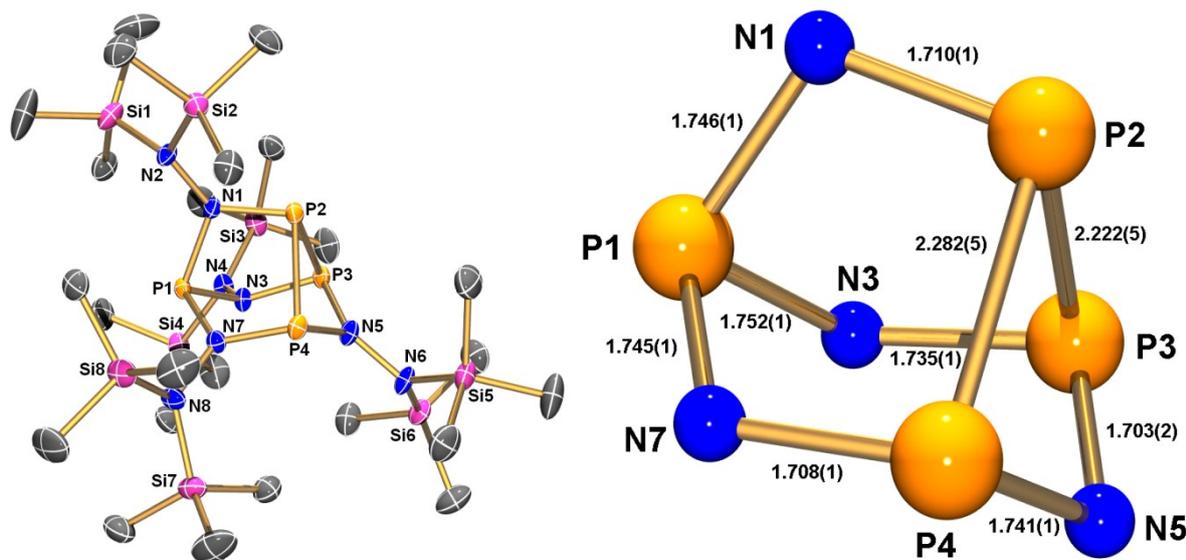


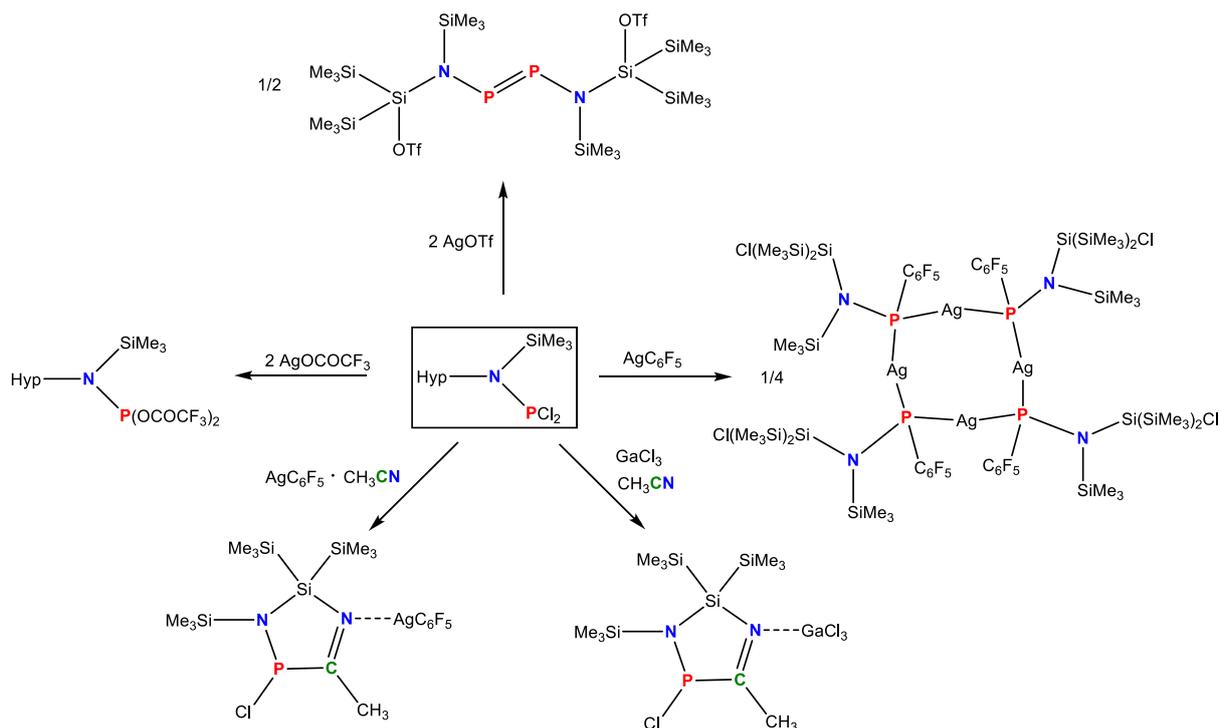
Abbildung 18. Links: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von β -24N(SiMe₃)₂ im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome sind nicht dargestellt). Rechts: Detaillierte Darstellung des P₄N₄-Gerüsts mit den jeweiligen Bindungslängen [Å]. Ausgewählte Bindungswinkel [°]: N7–P1–N1 98.00(6), N7–P1–N3 97.89(5), N1–P1–N3 95.12(6), N1–P2–P3 96.10(4), N1–P2–P4 99.68(4), P3–P2–P4 76.94(2), N5–P3–N3 106.75(6), N5–P3–P2 81.30(4), N3–P3–P2 94.37(4), N7–P4–N5 109.04(6), N7–P4–P2 91.76(4), N5–P4–P2 78.80(4), P2–N1–P1 110.55(6), P3–N3–P1 117.63(6), P3–N5–P4 108.93(6), P4–N7–P1 120.10(6).

Es lässt sich erkennen, dass die Atome P1, N3, P3, N5, P4 und N7 eine Sesselkonformation beschreiben. Die Phosphoratome P1, P3 und P4 werden zusätzlich durch ein N-Atom (N1) überbrückt. Die Atome P3, P4, N7 und N3 liegen annähernd in einer Ebene ($\angle(P3-P4-N7-N3) = 2.56^\circ$, vgl. β -24Dmp: 0.57°). P1 und N5 winkeln von dieser Ebene entgegengesetzt ab ($\angle(N3-P1-N7) = 97.89(5)^\circ$, $\angle(P3-N5-P4) = 108.93(6)^\circ$). Dies lässt sich auch in β -24Dmp beobachten, allerdings mit deutlich kleineren Winkeln (55.8° , 58.2°). Die P–N-Bindungen innerhalb des P₄N₄-Käfigs haben Werte zwischen 1.703(2) und 1.752(1) Å und befinden sich damit zwischen einer Einfach- und Doppelbindung ($d_{\text{kov}}(\text{N–P}) = 1.82 \text{ \AA}$, $d_{\text{kov}}(\text{N}=\text{P}) = 1.62 \text{ \AA}$)^[29] (vgl. β -24Dmp: $d(\text{N–P}) = 1.708(2) - 1.731(5) \text{ \AA}$). Die P–P-Abstände liegen mit

2.222(5) und 2.282(5) Å im Bereich der Summe der Kovalenzradien für eine P–P-Einfachbindung ($d_{\text{kov}}(\text{P–P}) = 2.22 \text{ Å}$).^[29] Alle N-Atome sind trigonal planar koordiniert (Winkelsummen annähernd 360°). Der Winkel zwischen den drei P-Atomen $\angle(\text{P3–P2–P4})$ ist mit 76.94(2)° etwas größer als der jeweilige Winkel in β -**24**Dmp (75.72(3)°). Auch die N–P–N- und P–N–P-Winkel sind in β -**24**N(SiMe₃)₂ etwas größer als die Winkel in β -**24**Dmp, was vermutlich auf den Einfluss des Substituenten zurückzuführen ist, der im Falle von N(SiMe₃)₂ etwas größer ist und daher mehr Raum einnimmt als die Dmp-Substituenten.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der Untersuchungen der Reaktionen von Hyp–N(SiMe₃)PCl₂ (**1**) (Hyp = Si(SiMe₃)₃) mit ausgewählten Silbersalzen als Lewis-Säuren ist es gelungen, in Abhängigkeit der Wahl der perfluorierten Anionen, neue Verbindungen zu synthetisieren und dadurch unterschiedliche Reaktionspfade aufzuzeigen. Eine Übersicht aller Reaktionen ist in Schema 41 dargestellt.

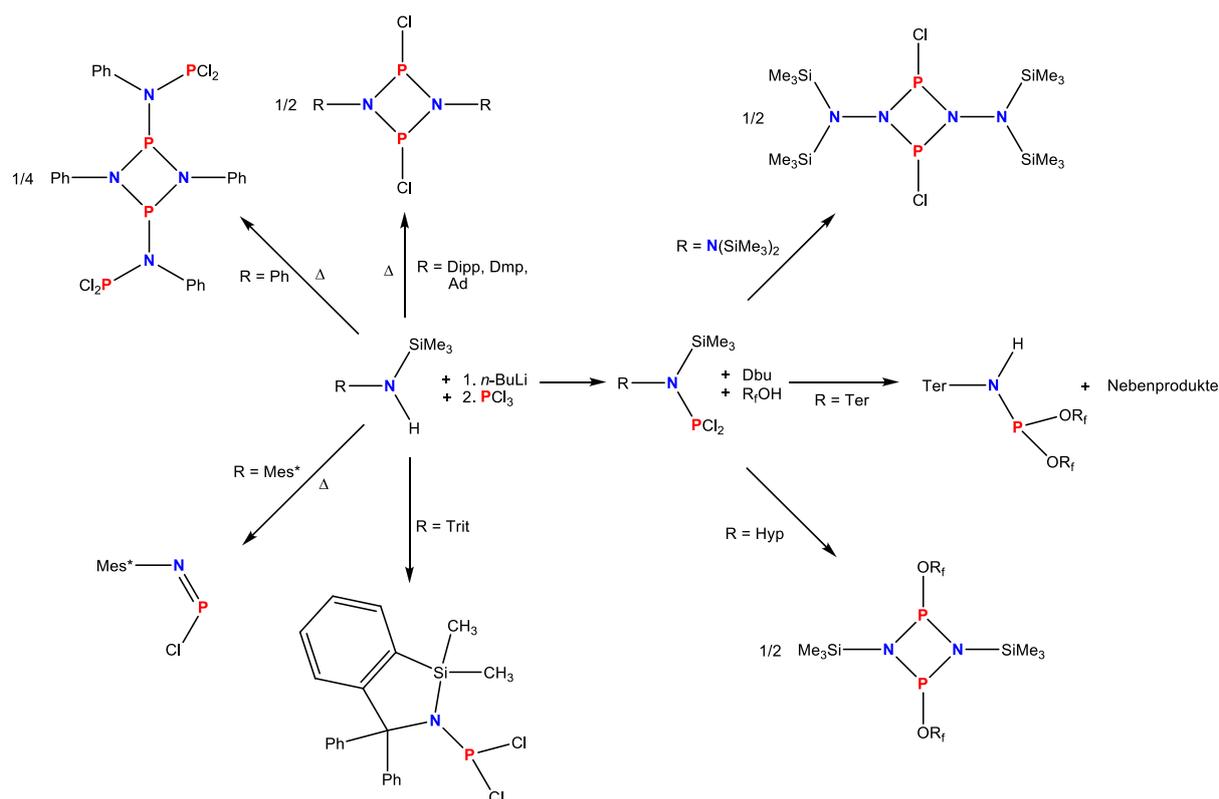


Schema 41. Übersicht über alle in dieser Arbeit ausgehend von Hyp–N(SiMe₃)PCl₂ synthetisierten Verbindungen.

Während Hyp–N(SiMe₃)PCl₂ mit AgTFA zum Hyp–N(SiMe₃)P(TFA)₂ führte, indem durch AgCl-Eliminierung beide Chlor-Substituenten am Phosphor durch die TFA-Substituenten ersetzt wurden, führte die Reaktion mit AgOTf überraschenderweise dazu, dass am Hyp-Rest eine Me₃Si-Funktion durch OTf ersetzt wurde, wodurch sich in der Konsequenz ein Diphosphen bildete. Auch die Reaktion mit AgC₆F₅ führte zu einem unerwarteten Produkt. Wie dem Schema 41 zu entnehmen ist, zeigte sich hier am Beispiel von Acetonitril, dass der Einsatz von Solvaten mitunter einen entscheidenden Einfluss auf den Reaktionsverlauf nehmen kann. Während sich beim Einsatz von reinem AgC₆F₅ ein Ag-P-Tetramer bildete, führte die Reaktion mit AgC₆F₅ als Acetonitril-Solvat zur Bildung eines, als AgC₆F₅-Addukt

stabilisierten, bisher unbekanntem fünfgliedrigen Heterocyclus. Da sich dieser auch als GaCl_3 -Addukt in einer stöchiometrischen Reaktion von reinem Acetonitril, GaCl_3 als Lewis-Säure und $\text{Hyp-N}(\text{SiMe}_3)\text{PCl}_2$ bildete, lässt sich über den dipolaren Charakter von Hyp-substituierten Amino(dichlor)phosphanen bei gegebener Me_3SiCl -Eliminierung spekulieren. Zudem zeigt der Vergleich der o.g. Reaktionen, dass die Hypersilyl-Gruppe eine hohe Reaktivität besitzt, da das durch Lewis-Säure induzierte, intermediär entstehende Silylium-Zentrum zahlreiche Folgereaktionen ermöglicht.

Im zweiten Teil der Arbeit konnte mit Fokus auf eine Modifizierung gezielter konventioneller Synthesen von *cyclo*-Diphosphadiazanen $[\text{CIP}(\mu\text{-NR})]_2$ gezeigt werden, dass im Hinblick auf die Wahl der am besten geeigneten Synthesestrategie, den N-gebundenen Substituenten eine entscheidende Bedeutung zukommt. Eine Übersicht über die synthetisierten verschieden substituierten *cyclo*-Diphosphadiazane ist in Schema 42 dargestellt.



Schema 42. Übersicht über alle Reaktionen zu verschieden substituierten *cyclo*-Diphosphadiazanen ausgehend von den silylierten Aminen.

In Abhängigkeit der Amino-Substituenten R war es einerseits möglich, aus den entsprechenden silylierten Lithiumamiden durch Zugabe von PCl_3 über Me_3SiCl -Eliminierung direkt zu den korrespondierenden *cyclo*-Diphosphadiazanen zu gelangen. Auf diesem Wege konnten teilweise höhere Ausbeuten als die durch in der Literatur über andere Synthesewege beschriebenen erzielt werden. Zudem konnten so auch bisher unbekannt *cyclo*-Diphosphadiazane hergestellt werden. Andererseits jedoch führte für $\text{R} = \text{Ph}$ und Tritobiger Syntheseweg zu unerwarteten Produkten (Schema 42). Da nicht in jedem Fall eine intrinsische Me_3SiCl -Eliminierung möglich war, wurde als neue Variante die Silylether-Eliminierung eingeführt. Durch Zugabe von Hexafluorisopropanol und Base konnte Chlorid-Eliminierung erzielt und anschließend die Triebkraft der Silyletherformation ausgenutzt werden. Mit dieser neuen Synthesemethode konnte zudem die [2+2]-Cycloaddition von Hydrazinphosphan-Derivaten erreicht werden. Die enorme Bedeutung der Abhängigkeit des Erfolgs der gewählten Syntheseroute von der Natur des N-Substituenten konnte auch hierbei aufgezeigt werden: Am Beispiel des Hyp-Substituenten erwies sich HypCl-Eliminierung als bevorzugt.

Im letzten Teil der Arbeit wurde exemplarisch die Reaktivität vom Hydrazin-Derivat $[\text{CIP}(\mu\text{-NN}(\text{SiMe}_3)_2)]_2$ in Bezug auf Reduktion mit Magnesium geprüft. Diese Verbindung konnte zur β -isomeren Käfigstruktur $\beta\text{-}\{\text{P}[\text{N}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]\}_4$ reduziert werden (Schema 40), welche isovalenzelektronisch zum β -Isomer des P_4S_4 ist.

Schließlich konnte gezeigt werden, dass die Substituenten von Amino(dichlor)phosphanen maßgebliche Einflüsse sowohl auf das Reaktionsverhalten gegenüber Lewis-Säuren als auch auf die Synthese und Struktur induzierter [2+2]-Cycloadditionen aufweisen. Die bei diesen Reaktionen verdeutlichte Reaktivität silylischer Substituenten kann für zukünftige Untersuchungen potentiell interessant sein und die entsprechend neu synthetisierten und charakterisierten silyl-funktionalisierten Verbindungen für weitere Studien genutzt werden.

6 Anhang

6.1 Arbeitstechnik

Alle Reaktionen wurden unter Verwendung der Schlenk-Arbeitstechnik unter Argon als Inertgas durchgeführt. Zu Beginn wurden alle Glasgeräte im Hochvakuum ausgeheizt. Die Handhabung empfindlicher Substanzen erfolgte in einer Dry-Box unter Inertgasatmosphäre.

6.2 Ausgangsverbindungen und Lösungsmittel

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Handel bezogen oder nach Literaturvorschrift hergestellt (Tabelle 6.2.1). In Tabelle 6.2.2 sind die verwendeten Lösungsmittel sowie deren Trocknung und Reinigung aufgeführt.

Tabelle 6.2.1: Ausgangsverbindungen.

Substanz	Herkunft	Reinigung
Silbertrifluoracetat	Literatur ^[83]	-
Silbertriflat	Literatur ^[83]	-
(Me ₃ Si) ₃ Si–N(SiMe ₃)H	Literatur ^[4]	-
(Me ₃ Si) ₃ Si–N(SiMe ₃)PCl ₂	Literatur ^[6]	-
Pentafluorphenylsilber	Literatur ^[42]	-
Galliumtrichlorid (99.999 %)	Sigma-Aldrich	Sublimation
Dipp–NH ₂	Merck	-
Dmp–NH ₂	Arcos	-
Ad–NH ₂	ABCR	-
Me ₃ SiCl	Sigma-Aldrich	Destillation/CaH ₂
Dbu	ABCR	Destillation/Na
Hexafluorisopropanol	Sigma-Aldrich	Destillation
Triethylamin	Merck	Destillation/Na
<i>n</i> -Octyl–NH ₂	zur Verfügung gestellt von Prof. H. Reinke, Universität Rostock	Destillation
<i>p</i> -Tosyl–NH ₂	zur Verfügung gestellt von Prof. H. Reinke, Universität Rostock	-
Anilin	Sigma-Aldrich	Destillation

Tabelle 6.2.1: Fortsetzung.

Substanz	Herkunft	Reinigung
(Me ₃ Si) ₂ N–N(SiMe ₃)PCl ₂	Literatur ^[84]	Sublimation
<i>n</i> -BuLi (2.5 M)	Acros	-
PCl ₃ (99 %)	Acros	Destillation
Mes*–N(SiMe ₃)H	Literatur ^[85]	-
Ph ₃ C–NH ₂	Literatur ^[86]	-
Ter–N(SiMe ₃)H	Literatur ^[87]	-

Tabelle 6.2.2: Verwendete Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Reinigung	Trocknung
CH ₂ Cl ₂	Literatur ^[88] und Destillation	P ₄ O ₁₀
Diethylether	Destillation	Na/Benzophenon
<i>n</i> -Hexan	Destillation	Na/Benzophenon/Tetraglyme
<i>n</i> -Pentan	Destillation	Na/Benzophenon/Tetraglyme
THF	Destillation	Na/Benzophenon
Toluol	Destillation	Na/K/Benzophenon
Acetonitril	Destillation	P ₄ O ₁₀

6.3 Quantentheoretische Berechnungen

Alle Strukturoptimierungen und NBO-Analysen^[89,90] erfolgten mit dem Programm Gaussian09^[91] nach der DFT-Methode B3LYP. Als Basissätze wurden 6-31g(d,p) oder sdd verwendet.

Die ³¹P-NMR-Verschiebungen δ wurden nach erfolgter Strukturoptimierung mit Gaussian09 über die *Gauge-Independent Atomic Orbital* (GIAO)-Methode berechnet. Die dabei in ppm angegebenen Absolutwerte σ_{iso} wurden für ³¹P über die nach Jameson *et al.*^[92] ermittelte absolute Verschiebung von 328.35 ppm für 85%ige H₃PO₄ als Standardreferenz skaliert: $\delta = 328.35 - \sigma_{\text{iso}}$.

6.4 Analysenmethoden

Einkristallstrukturanalyse

Kristalle wurden in Fomblin YR-1800-Öl (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur oder bei -80 °C in einer Tieftemperaturapparatur mit Enraf-Nonius FR558-S Kühlung (**16, 12Mes***) selektiert. Alle Proben wurden während der Messung auf -100 °C gekühlt. Die Daten wurden auf einem Bruker-Nonius Apex X8- oder Bruker Apex Kappa II-CCD Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit) Mo- K_{α} -Strahlung ($\lambda = 0.71073$) gemessen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden gelöst (*SHELXS-97*)^[93] und durch *full-matrix least squares* Verfahren verfeinert (*SHELXL-97*).^[94] Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (SADABS).^[95] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome (mit Ausnahme von N–H-Wasserstoffatomen) wurden in idealisierten Lagen berechnet. Detaillierte kristallographische Daten sowie ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) aller Datensätze sind im Anhang 6 zusammengefasst.

NMR-Spektroskopie

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -, ^{29}Si -INEPT-, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, ^{13}C -DEPT- und ^1H -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE 300, 400 oder 500 Spektrometer gemessen und intern auf die deuterierten Lösemittel (^{13}C , CD_2Cl_2 : $\delta_{\text{Referenz}} = 54\text{ ppm}$, C_6D_6 : $\delta_{\text{Referenz}} = 128\text{ ppm}$), auf protische Verunreinigungen in den deuterierten Lösemitteln (^1H , CDHCl_2 : $\delta_{\text{Referenz}} = 5.31\text{ ppm}$, $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$: $\delta_{\text{Referenz}} = 7.16\text{ ppm}$) oder extern (^{19}F : CFCl_3 , ^{29}Si -INEPT: SiMe_4 , ^{31}P : 85% $\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{aq})}$) kalibriert. C_6D_6 wurde über Na/Benzophenon getrocknet und frisch destilliert, CD_2Cl_2 wurde über P_4O_{10} getrocknet und frisch destilliert.

IR-Spektroskopie

Für die Aufnahmen der Spektren wurde ein Nicolet 380 FT-IR-Spektrometer mit einer Smart Orbit ATR-Einheit verwendet.

Raman-Spektroskopie

Für die Aufnahme der Spektren wurde entweder ein a) Bruker VERTEX 70 FT-IR mit RAM II FT-Raman-Modul ausgerüstet mit einem Nd:YAG-Laser (1064 nm) verwendet oder ein b) LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON, ausgestattet mit einem BX40 Mikroskop (Fokus 1 μm) oder einer Olympus Mplan 50xNA 0.70 Linse. Zur Anregung wurde ein Infrarotlaser

(785 nm, 100 mW, luftgekühlter Diodenlaser), ein roter Laser (633 nm, 17 mW, HeNe-Laser) oder ein blauer Laser (532 nm, 50 mW, luftgekühlter, frequenzverdoppelter Nd:YAG-Festkörperlaser) verwendet.

Elementaranalyse

Verwendet wurde ein Flash EA 1112 Analysator von Thermo Quest oder C/H/N/SMikroanalysator TruSpec-932 von Leco.

Massenspektroskopie

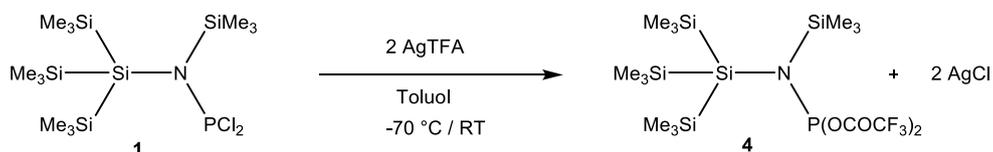
Verwendet wurde ein Finnigan MAT 95-XP von Thermo Electron.

Schmelzpunkte/DSC

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert (EZ-Melt, Stanford Research Systems). Heizrate 20°C/min (Klärpunkte werden angegeben). DSC: 823e von Mettler-Toledo (Heizrate 5°C/min) wurde verwendet.

6.5 Synthesevorschriften und analytische Daten zu den Verbindungen

6.5.1 (Me₃Si)₃SiN(SiMe₃)P(OCOCF₃)₂ (**4**)

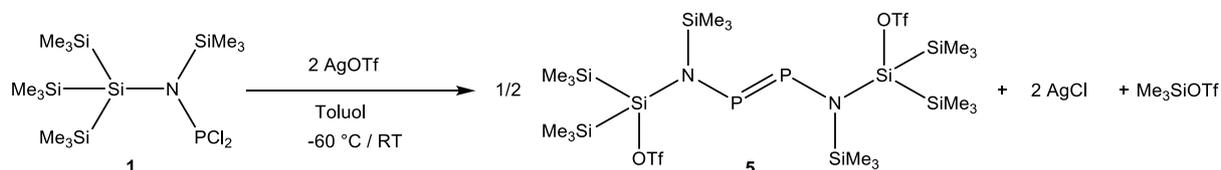


Eine Lösung von (Me₃Si)₃Si–N(SiMe₃)PCl₂ (**1**) (0.437 g, 1.00 mmol) in 5 mL Toluol wird bei –70 °C tropfenweise über einen Zeitraum von 15 Minuten mit einer Lösung von Silbertrifluoracetat AgTFA (0.453 g, 2.05 mmol) (in 5 mL Toluol) versetzt. Die hellgelbe Suspension wird auf RT gebracht und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Der erhaltene gelbliche Rückstand wird mit 10 mL *n*-Pentan extrahiert. Nach Filtration wird die farblose Lösung eingeeengt und bei –40 °C gelagert, wobei sich farblose Kristalle bilden. Nach Entfernen des Überstandes und Trocknen im Hochvakuum werden 0.45 g (0.76 mmol, 76 %) **4** in Form farbloser Kristalle erhalten. **Smp.** 101 °C. **CHN:** C₁₆H₃₆F₆NO₄PSi₅ (591.85): ber. C 32.47, H 6.13, N 2.37; gef. C 32.00, H 6.30, N 2.41. **¹H-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = 0.29 (d, 27 H, ⁵J(³¹P–¹H) = 1.3 Hz, ¹J(¹³C–¹H) = 121 Hz, Si(Si(CH₃)₃)₃), 0.35 (s, 9 H,

$^2J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 6.6 \text{ Hz}$, $\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C, CD_2Cl_2 , 75.47 MHz): $\delta = 2.24$ (d, $^4J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 5.3 \text{ Hz}$, $^1J(^{29}\text{Si}-^{13}\text{C}) = 46 \text{ Hz}$, $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$, 3.79 (s, $^1J(^{29}\text{Si}-^{13}\text{C}) = 57 \text{ Hz}$, $\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$, 114.7 (dq, $^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 4.3 \text{ Hz}$, $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 286.5 \text{ Hz}$, CF_3), 155.4 (dq, $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 6.8 \text{ Hz}$, $^2J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 43.7 \text{ Hz}$, OCO). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C, CD_2Cl_2 , 282.4 MHz): $\delta = -76.0$ (s). ^{29}Si -NMR (25 °C, CD_2Cl_2 , 59.63 MHz): $\delta = -26.0$ (m, $^2J(^{31}\text{P}-^{29}\text{Si}) = 44 \text{ Hz}$, $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$), -12.6 (m, $\text{Si}(\text{SiMe}_3)$), 14.8 (m, $^2J(^{31}\text{P}-^{29}\text{Si}) = 1.9 \text{ Hz}$, $\text{N}(\text{SiMe}_3)$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C, CD_2Cl_2 , 121.49 MHz): $\delta = 147.7$ (s). IR (ATR, 32 Scans): 2950 (m), 2894 (m), 1787 (s), 1774 (s), 1441 (w), 1398 (w), 1360 (m), 1260 (m), 1245 (m), 1219 (s), 1169 (s), 1149 (s), 1108 (s), 981 (s), 824 (s), 791 (m), 774 (m), 748 (m), 727 (s), 682 (s), 656 (m), 622 (s), 566 (m). Raman (200 mW, 1049 Scans, 25 °C, cm^{-1}): 2994 (2), 2952 (5), 2896 (10), 1789 (1), 1776 (1), 1418 (1), 1265 (1), 1241 (1), 1108 (1), 1050 (1), 985 (1), 863 (1), 751 (1), 686 (2), 645 (1), 627 (3), 509 (2), 485 (1), 464 (1), 450 (1), 433 (1), 402 (1), 364 (1), 333 (1), 301 (1), 176 (2), 119 (1). MS (Cl^+ , Isobutan): 478 $[\text{M} - \text{CF}_3\text{CO}_2]^+$, 518 $[\text{M} - \text{SiMe}_3]^+$, 592 $[\text{M} - \text{H}]^+$.

Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten *n*-Pentan-Lösung von **4** nach Kühlung auf -40 °C erhalten.

6.5.2 (TfO)(SiMe₃)₂SiN(SiMe₃)P=PN(SiMe₃)Si(SiMe₃)₂(OTf) (**5**)

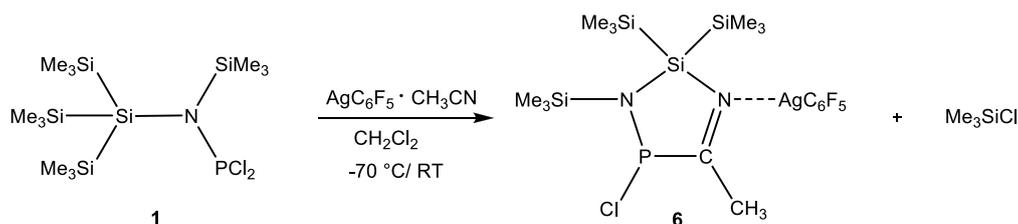


Eine Lösung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}-\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{PCl}_2$ (**1**) (0.873 g, 2.00 mmol) in 10 mL Toluol wird bei -60 °C tropfenweise mit einer Lösung von Silbertriflat AgOTf (1.028 g, 4.00 mmol) in 10 mL Toluol über einen Zeitraum von 25 Minuten versetzt und unter Rühren auf Raumtemperatur gebracht, wobei eine dunkelbraune Lösung entsteht. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und 10 mL *n*-Hexan zugegeben. Nach dem Abfiltrieren verbleibt eine braune Lösung, von der das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt wird und der bräunliche Feststoff in 2 mL Toluol gelöst wird. Nach dem Einengen wird die Lösung langsam über einen Zeitraum von 12 Stunden auf -25 °C gebracht, wobei sich orange Kristalle bilden. Nach Abnehmen des Überstandes und Entfernen des restlichen Lösungsmittels am Hochvakuum werden 1.34 g (1.52 mmol, 76 %) **5** in Form oranger Kristalle erhalten. Smp. 134 °C . CHN: $\text{C}_{20}\text{H}_{54}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_2\text{Si}_8$ (883.4): ber. C 27.19, H 6.16, N 3,17; gef. C 26.90, H 6.25, N 3.06. ^1H -

NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): $\delta = 0.32$ (s, 36 H, $^2J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 6.5$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 121$ Hz, Si(Si(CH₃)₃)₂), 0.45 (s, 18 H, $^2J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 6.2$ Hz, N(Si(CH₃)₃)). **¹³C{¹H}-NMR** (25°C, CD₂Cl₂, 75.47 MHz): $\delta = 0.51$ (s, Si(Si(CH₃)₃)₂), 2.61 (t, $^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 8.2$ Hz, N(Si(CH₃)₃)), 119.1 (q, $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 317.8$ Hz, S(CF₃)). **¹⁹F{¹H}-NMR** (25°C, CD₂Cl₂, 282.4 MHz): $\delta = -76.8$ (s). **²⁹Si-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 59.63 MHz): $\delta = -14.9$ (m, Si(SiMe₃)₂), 13.1 (m, NSiMe₃), 25.0 (m, Si(SiMe₃)₂). **³¹P{¹H}-NMR** (25°C, CD₂Cl₂, 121.49 MHz): $\delta = 505.7$ (s). **IR** (ATR, 32 Scans): 2955 (m), 2897 (m), 1383 (s), 1244 (s), 1199 (s), 1149 (s), 1072 (m), 1031 (m), 950 (m), 918 (m), 878 (m), 828 (s), 792 (s), 749 (m), 689 (m), 624 (s), 599 (w), 565 (m), 537 (m).

Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten Toluol-Lösung von **5** nach Kühlung auf -25 °C erhalten.

6.5.3 Diazaphosphasilol Pentafluorophenylsilber-Addukt (**6**)

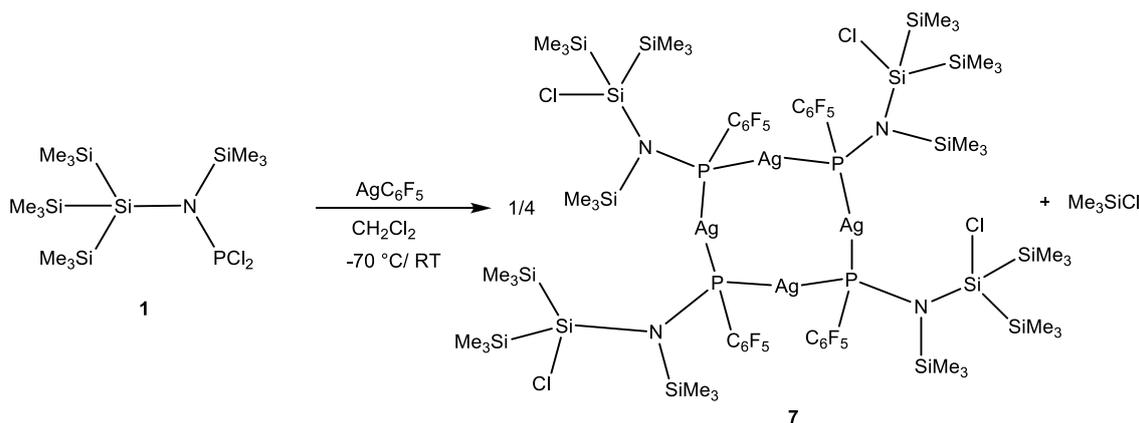


Zu einer Lösung von (Me₃Si)₃Si-N(SiMe₃)PCl₂ (**1**) (0.253 g, 0.58 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL) wird bei -70 °C AgC₆F₅·CH₃CN (0.193 g, 0.61 mmol) als Feststoff zugegeben. Die tiefrote Suspension wird unter Rühren im Kältebad über eine Zeit von 8 Stunden auf Raumtemperatur gebracht. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und der rote ölige Rückstand mit *n*-Hexan (5 mL) extrahiert und filtriert (F4). Nach dem Einengen wird die Lösung langsam über einen Zeitraum von einer Stunde auf -30 °C gebracht, wobei sich farblose Kristalle bilden. Nach Abnehmen des Überstandes und Entfernen des restlichen Lösungsmittels am Hochvakuum werden 0.265 g (0.41 mmol, 71 %) **6** in Form farbloser Kristalle erhalten. **Smp.** 76 °C (Zer.). **¹H-NMR** (-70 °C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): $\delta = 0.16$ (s, 3H, CH₃), 0.22 (s, 18H, Si(Si(CH₃)₃)₂), 0.37 (s, 9H, Si(CH₃)₃). **¹³C{¹H}-NMR** (-70 °C, CD₂Cl₂, 75.5 MHz): $\delta = -1.2$ (m, CH₃), 1.8 (d, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6.1$ Hz, Si(Si(CH₃)₃)₂), 3.8 (s, Si(CH₃)₃), 108.6 (m, *i*-C), 114.3 (m, CF), 140.1 (m, CF), 149.1 (m, CF), 208.0 (m, C_q). **¹⁹F{¹H}-NMR** (-70 °C, CD₂Cl₂, 282.4 MHz): $\delta = -162.5$ (m, 2F), -159.6 (t, 1F, $^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 19$ Hz), -107.9 (m, 2F). **²⁹Si-NMR** (-70 °C, CD₂Cl₂, 59.6 MHz): $\delta = -26.7$ (m, $^2J(^{29}\text{Si}-^{31}\text{P}) = 50$ Hz, Si(Si(CH₃)₃)₂), -13.1 (m,

$\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$, -12.5 (m, $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$), 16.1 (m, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (-70 °C, CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta = 177.0$.

Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung von **6** nach Kühlung auf -30 °C erhalten.

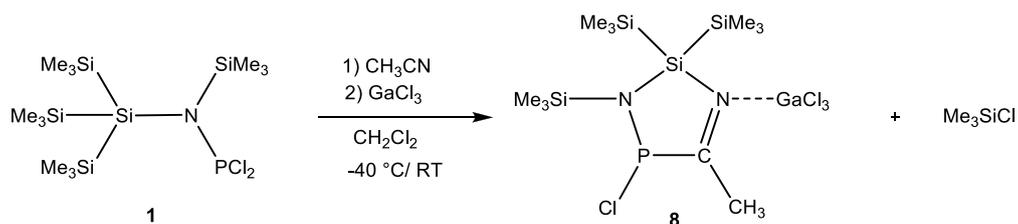
6.5.4 $\text{Ag}_4\text{P}[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}]_4$ (**7**)



Zu einer Lösung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}-\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{PCl}_2$ (**1**) (0.253 g, 0.58 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) wird bei -70 °C AgC_6F_5 (0.193 g, 0.61 mmol) als Feststoff zugegeben. Die braune Lösung wird unter Rühren über 3 Stunden auf Raumtemperatur gebracht. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und der braune Feststoff mit *n*-Hexan (10 mL) extrahiert und filtriert (F4). Die braune Lösung wird langsam bis zur einsetzenden Kristallisation eingengt und 12 Stunden bei 5 °C gelagert, wobei sich farblose Kristalle bilden. Nach Entfernen des Überstandes und Trocknen im Hochvakuum werden 0.216 g (0.35 mmol, 72 %) **7** in Form farbloser Kristalle erhalten. **Smp.** 79 °C (Zer.). **CHN** ber. % (gef.): $\text{C}_{60}\text{H}_{108}\text{Ag}_4\text{Cl}_4\text{F}_{20}\text{N}_4\text{P}_4\text{Si}_{16}$ (2412.04): C 29.88 (30.15), H 4.51 (4.59), N 2.32 (2.46). ^1H -NMR (25 °C, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 0.16$ (s, 18H , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.27 (s, 9H , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C, CD_2Cl_2 , 75.5 MHz): $\delta = 0.1$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 3.0 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 143.9 (m, *i*-C), 147.4 (m, CF), 165.3 (m, CF), 185.0 (m, CF). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C, CD_2Cl_2 , 282.4 MHz): $\delta = -163.5$ (m, 2F , *m*-CF), -159.2 (t, 1F , $^3J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 20$ Hz, *p*-CF), -129.7 (br, 2F , *o*-CF). ^{29}Si -NMR (25 °C, CD_2Cl_2 , 59.6 MHz): $\delta = -217.2$ (m, $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl})$), -11.9 (m, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 6.5 (m, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 9.3 (m, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C, CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta = -13.2$ (tt, $^1J(^{31}\text{P}-^{107/109}\text{Ag}) = 430$ Hz).

Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung von **7** nach Kühlung auf 5 °C erhalten.

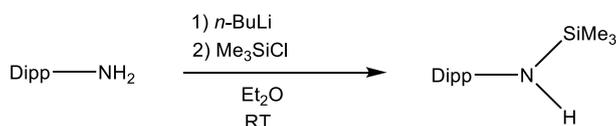
6.5.5 Diazaphosphasilol Galliumtrichlorid-Addukt (**8**)



Zu einer Lösung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}-\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{PCl}_2$ (**1**) (2.231 g, 5.12 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) wird bei Raumtemperatur CH_3CN (0.210 g, 5.12 mmol) zugegeben. Die farblose Lösung wird bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ tropfenweise mit einer Lösung von GaCl_3 (0.899 g, 5.12 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) versetzt. Die leuchtend orange Lösung wird auf Raumtemperatur gebracht und für eine Stunde weitergerührt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt, wobei 2.448 g (4.49 mmol, 88 %) **8** in Form eines roten öligen Feststoffs erhalten werden. **Smp.** $103\text{ }^\circ\text{C}$ (Zer.). **CHN** ber. % (gef.): $\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{Cl}_4\text{GaN}_2\text{PSi}_4$ (545.22): C 24.23 (24.21), H 5.55 (5.47), N 5.14 (5.06). **$^1\text{H-NMR}$** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 0.22$ (s, 3H, CH_3), 0.38 (d, 18H, $^5J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 1.16$ Hz, $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$), 0.46 (d, 9H, $^4J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 0.87$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 75.5 MHz): $\delta = -0.5$ (s, CH_3), 0.6 (s, $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$), 1.7 (s, $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$), 3.6 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6.3$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 211.1 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 50.3$ Hz, C_q). **$^{29}\text{Si-NMR}$** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 59.6 MHz): $\delta = -11.6$ (m, $^3J(^{29}\text{Si}-^{31}\text{P}) = 2.1$ Hz, $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$), -9.7 (m, $^3J(^{29}\text{Si}-^{31}\text{P}) = 2.1$ Hz, $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$), 12.7 (m, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 61.6 (m, $\text{Si}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta = 147.4$. **IR** (ATR, 32 scans): 3139 (w), 2954 (m), 2897 (w), 1504 (w), 1485 (m), 1409 (w), 1361 (w), 1249 (s), 1165 (m), 1124 (m), 1049 (w), 1003 (m), 922 (w), 887 (s), 824 (s), 784 (m), 746 (m), 692 (m), 626 (m), 603 (w), 557 (m), 544 (m). **Raman** (70 mW, 5 scans, $25\text{ }^\circ\text{C}$, cm^{-1}): 2903 (1), 1505 (6), 1432 (2), 1166 (2), 1009 (4), 901 (2), 846 (2), 807 (2), 779 (3), 645 (5), 546 (3), 503 (5), 475 (5), 414 (5), 360 (7), 314 (6), 289 (9), 227 (4), 140 (9), 76 (10). **MS** (Cl^+ , Isobutan): 297 [$\text{M}-\text{GaCl}_3-\text{SiMe}_3+2\text{H}$] $^+$, 335 [$\text{M}-\text{GaCl}_3-\text{Cl}+2\text{H}$] $^+$.

Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten CH_2Cl_2 -Lösung von **8** nach Kühlung auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

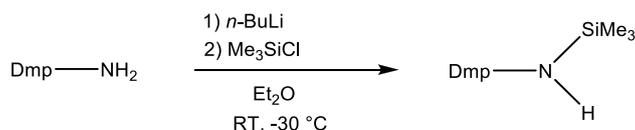
6.5.6 Dipp-N(SiMe₃)H (**11Dipp**)



Zu einer Lösung von Dipp-NH₂ (0.532 g, 3.00 mmol) in Et₂O (10 ml) wird bei Raumtemperatur *n*-BuLi (2.5M, 1.26 ml, 3.15 mmol) gegeben. Die gelbliche Suspension wird bei Raumtemperatur mit einer Lösung von Me₃SiCl (0.359 g, 3.30 mmol) in Et₂O (5 ml) versetzt und die farblose Suspension wird 2 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und der farblose Rückstand mit *n*-Hexan (10 ml) extrahiert und filtriert (F4). Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand wird destilliert (40 °C, 10⁻³ mbar), woraufhin **11Dipp** als farblose Flüssigkeit erhalten wird (0.583 g, 78 %). **Smp.** -44 °C. **CHN** ber. % (gef.): C₁₅H₂₇Cl₂NSi (249.47): C 72.22 (72.49), H 10.91 (10.37), N 5.61 (6.07). **¹H-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = 0.14 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1.17 (s, 6H, *i*-Pr), 1.19 (s, 6H, *i*-Pr), 2.36 (s, 1H, NH), 3.41 (sept, 2H, *i*-Pr), 7.04 (m, 3H, Ph). **¹³C{¹H}-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 75.5 MHz): δ = 1.03 (s, Si(CH₃)₃), 23.96 (s, CH₃), 28.69 (s, CH), 123.39 (s, Ph), 123.72 (s, Ph), 140.53 (s, C_q), 144.76 (s, C_q). **²⁹Si-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 59.6 MHz): δ = 4.06. **IR** (ATR, 32 scans): 3386 (w), 3062 (w), 3025 (w), 2959 (s), 2899 (w), 2868 (m), 2804 (w), 1915 (w), 1856 (w), 1620 (w), 1590 (w), 1460 (m), 1439 (s), 1382 (m), 1361 (m), 1326 (m), 1249 (s), 1195 (m), 1179 (w), 1159 (w), 1107 (m), 1145 (m), 1055 (m), 957 (w), 931 (w), 903 (s), 880 (m), 833 (s), 805 (m), 776 (m), 745 (s), 693 (m), 680 (m), 651 (w), 613 (m), 560 (w), 533 (w). **Raman** (500 mW, 250 scans, 25 °C, cm⁻¹): 3387 (1), 3063 (1), 3027 (1), 2961 (8), 2938 (7), 2901 (10), 2870 (6), 2757 (1), 2712 (1), 2500 (1), 1592 (2), 1466 (2), 1445 (2), 1408 (1), 1383 (1), 1362 (1), 1337 (1), 1318 (1), 1254 (3), 1196 (1), 1179 (1), 1162 (1), 1146 (1), 1108 (1), 1044 (2), 955 (1), 907 (1), 882 (2), 847 (1), 803 (1), 778 (1), 747 (1), 730 (1), 681 (1), 662 (1), 612 (3), 558 (1), 537 (1), 500 (1), 444 (1), 410 (1), 296 (1), 273 (2), 238 (2), 195 (2), 182 (1), 161 (1), 138 (2), 109 (2), 101 (2). **MS** (CI⁺, Isobutan): 178 [Dipp -NH₃]⁺, 218 [M - 2Me - H]⁺, 234 [M - Me]⁺, 250 [M + H]⁺.

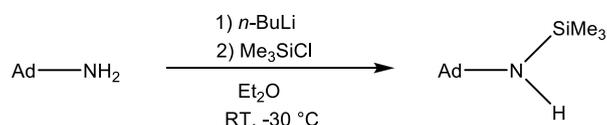
Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung bei -40 °C erhalten.

6.5.7 Dmp-N(SiMe₃)H (**11Dmp**)



Zu einer Lösung von Dmp-NH₂ (0.606 g, 5.00 mmol) in Et₂O (15 ml) wird bei Raumtemperatur *n*-BuLi (2.5M, 2.10 ml, 5.25 mmol) gegeben. Die schwach gelbe Suspension wird bei -30 °C tropfenweise mit einer Lösung von Me₃SiCl (0.598 g, 5.50 mmol) in Et₂O (8 ml) versetzt. Die farblose Suspension wird auf Raumtemperatur gebracht und weitere 45 Minuten gerührt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und der farblose Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert und filtriert (F4). Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand bei 60 °C (10⁻³ mbar) destilliert, woraufhin **11Dmp** als farblose Flüssigkeit erhalten wird (0.448 g, 78 %). **Smp.** -81 °C. **CHN** ber. % (gef.): C₁₁H₁₉NSi (193.36): C 68.33 (69.84), H 9.90 (10.28), N 7.24 (5.68). **¹H-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = 0.17 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 2.25 (s, 6H, CH₃), 2.55 (s, 1H, NH), 6.76 (m, 1H, *p*-Ph), 6.97 (m, 2H, *m*-Ph). **¹³C{¹H}-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 75.5 MHz): δ = 1.41 (s, Si(CH₃)₃), 20.07 (s, CH₃), 121.68 (s, *p*-Ph), 128.67 (s, *m*-Ph), 131.68 (s, C_q), 144.43 (s, C_q). **²⁹Si-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 59.6 MHz): δ = 5.09. **IR** (ATR, 32 scans): 3360 (w), 3070 (w), 3022 (w), 2953 (m), 2900 (w), 2855 (w), 2728 (w), 1594 (m), 1472 (s), 1429 (m), 1371 (w), 1358 (m), 1282 (w), 1261 (m), 1249 (s), 1218 (s), 1193 (w), 1162 (w), 1098 (m), 1030 (w), 1013 (w), 985 (w), 899 (s), 833 (s), 783 (w), 760 (s), 692 (w), 682 (m), 647 (m), 611 (m), 556 (w), 544 (m). **Raman** (600 mW, 250 scans, 25 °C, cm⁻¹): 3379 (1), 3071 (2), 3042 (3), 3007 (2), 2957 (5), 2899 (10), 2730 (1), 1596 (3), 1476 (1), 1443 (1), 1408 (1), 1378 (2), 1262 (3), 1219 (1), 1164 (1), 1100 (2), 1027 (1), 986 (1), 903 (1), 847 (1), 745 (1), 685 (1), 651 (1), 612 (4), 546 (3), 506 (1), 471 (1), 402 (1), 338 (1), 294 (1), 257 (1), 234 (2), 184 (1), 151 (1). **MS** (CI⁺, Isobutan): 122 [DmpNH₃]⁺, 223 [M + 2Me]⁺.

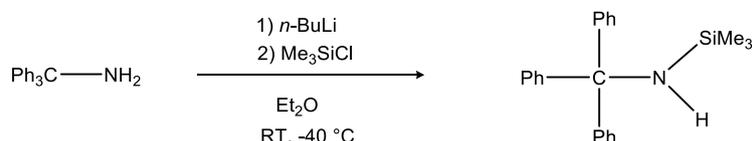
6.5.8 Ad-N(SiMe₃)H (**11Ad**)



Zu einer Lösung von Ad-NH₂ (1.513 g, 10.00 mmol) in Et₂O (30 ml) wird bei Raumtemperatur *n*-BuLi (2.5M, 4.20 ml, 10.50 mmol) gegeben. Zur gelben Suspension wird bei -30 °C eine Lösung von Me₃SiCl (1.196 g, 11.00 mmol) in Et₂O (8 ml) tropfenweise zugegeben. Die farblose Suspension wird auf Raumtemperatur gebracht und für weitere 45 Minuten gerührt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und der farblose Rückstand mit *n*-Hexan (15 ml) extrahiert und filtriert (F4). Nach Entfernen des Lösungsmittels und

Destillation des Rückstands bei 60 °C (10^{-3} mbar) wird **11Ad** als farblose Flüssigkeit erhalten (1.426 g, 64 %). **Smp.** 24 °C. **CHN** ber. % (gef.): C₁₃H₂₅NSi (223.43): C 69.88 (69.92), H 11.28 (10.37), N 6.27 (6.74). **¹H-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = 0.05 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 0.54 (s, 1H, NH), 1.61 (m, 12H, CH₂), 1.99 (s, 3H, CH). **¹³C{¹H}-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 75.5 MHz): δ = 3.2 (s, Si(CH₃)₃), 30.8 (s, CH), 37.0 (s, CH₂), 48.0 (s, CH₂), 50.0 (s, C_q). **²⁹Si-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 59.6 MHz): δ = -2.5. **IR** (ATR, 32 scans): 3378 (w), 2951 (w), 2928 (w), 2900 (s), 2847 (s), 2657 (w), 1451 (m), 1399 (m), 1354 (m), 1339 (m), 1310 (m), 1285 (w), 1258 (m), 1245 (s), 1179 (m), 1149 (s), 1097 (s), 1039 (w), 1002 (s), 979 (w), 962 (s), 938 (m), 871 (s), 829 (s), 771 (m), 748 (s), 698 (w), 676 (m), 644 (w), 615 (m), 553 (m). **Raman** (250 mW, 250 scans, 25 °C, cm⁻¹): 3379 (1), 2951 (5), 2919 (10), 2899 (9), 2849 (4), 2706 (1), 2677 (1), 2635 (1), 2620 (1), 2454 (1), 1474 (1), 1435 (2), 1408 (1), 1360 (1), 1312 (1), 1285 (1), 1258 (1), 1239 (1), 1183 (2), 1152 (1), 1100 (2), 1003 (1), 980 (2), 963 (1), 938 (1), 884 (1), 874 (1), 836 (1), 795 (1), 772 (2), 755 (2), 701 (1), 687 (1), 645 (1), 620 (4), 556 (1), 492 (1), 462 (1), 444 (1), 404 (1), 363 (1), 298 (1), 242 (1), 207 (2), 188 (2), 70 (1). **MS** (Cl⁺, Isobutan): 135 [Ad]⁺, 152 [Ad-NH₂]⁺, 223 [M]⁺.

6.5.9 Ph₃C-N(SiMe₃)H (**11Trit**)

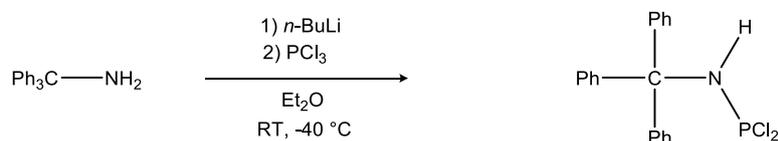


Zu einer Lösung von Ph₃C-NH₂ (0.455 g, 1.75 mmol) in Et₂O (15 ml) wird bei Raumtemperatur *n*-BuLi (2.5M, 0.73 ml, 1.83 mmol) gegeben. Die violette Lösung wird bei -40 °C tropfenweise mit Me₃SiCl (0.570 g, 5.25 mmol) in Et₂O (5 ml) versetzt. Die farblose Suspension wird auf Raumtemperatur gebracht und für 45 Minuten weitergerührt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und der farblose Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert und filtriert (F4). Die braune Lösung wird langsam bis zur einsetzenden Kristallisation eingengt und 12 Stunden bei 5 °C gelagert, wobei sich farblose Kristalle bilden. Nach Entfernen des Überstandes und Trocknen im Hochvakuum werden 0.450 g (1.36 mmol, 76 %) **11Trit** als farblose Kristalle erhalten. **Smp.** 76 °C. **CHN** ber. % (gef.): C₂₂H₂₅NSi (331.53): C 79.70 (79.04), H 7.60 (7.55), N 4.22 (4.50). **¹H-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = -0.22 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1.97 (s, 1H, NH), 7.18 - 7.38 (m, 15H, Ph). **¹³C{¹H}-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂,

75.5 MHz): $\delta = 2.1$ (s, Si(CH₃)₃), 69.8 (s, C_q), 127.0 (s, Ph), 128.1 (s, Ph), 129.7 (s, Ph), 149.3 (s, C_q). ²⁹Si-NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 59.6 MHz): $\delta = 1.0$. IR (ATR, 32 scans): 3374 (w), 3085 (w), 3060 (w), 3030 (w), 3019 (w), 2951 (w), 2897 (w), 1595 (w), 1580 (w), 1556 (w), 1486 (m), 1442 (m), 1394 (m), 1311 (w), 1259 (w), 1245 (s), 1184 (w), 1175 (w), 1163 (w), 1153 (w), 1099 (m), 1071 (m), 1032 (m), 1001 (w), 984 (w), 969 (w), 947 (m), 922 (m), 902 (m), 873 (m), 844 (w), 833 (s), 771 (m), 753 (m), 740 (w), 699 (s), 636 (m), 618 (m), 566 (m), 529 (w). Raman (320 mW, 250 scans, 25 °C, cm⁻¹): 3378 (1), 3162 (1), 3065 (5), 3028 (1), 3001 (1), 2967 (2), 2901 (3), 1597 (3), 1586 (3), 1495 (1), 1445 (1), 1410 (1), 1322 (1), 1287 (1), 1254 (1), 1189 (2), 1160 (2), 1104 (1), 1077 (1), 1034 (4), 1003 (7), 953 (1), 905 (1), 855 (1), 811 (1), 749 (1), 689 (2), 641 (2), 625 (3), 570 (1), 506 (1), 460 (1), 408 (1), 383 (1), 334 (1), 317 (1), 284 (2), 275 (2), 259 (2), 240 (2), 199 (1), 111 (9), 76 (10). MS (CI⁺, Isobutan): 243 [Ph₃C]⁺, 285 [M – SiMe₃]⁺, 316 [M – Me]⁺, 332 [M + H]⁺.

Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung bei 5 °C erhalten.

6.5.10 Ph₃C–N(H)PCl₂ (20)

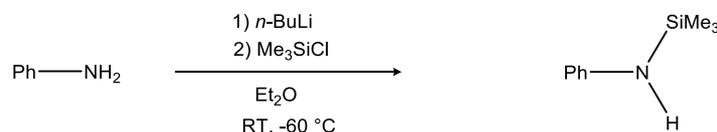


Zu einer Lösung von Ph₃C–NH₂ (0.519 g, 2.00 mmol) in Et₂O (15 ml) wird bei Raumtemperatur *n*-BuLi (2.5M, 0.84 ml, 2.10 mmol) zugegeben. Die violette Lösung wird bei –40 °C tropfenweise zu einer Lösung von PCl₃ (0.824 g, 6.00 mmol) in Et₂O (5 ml) gegeben. Die gelbe Lösung wird auf Raumtemperatur gebracht und weitere 45 Minuten gerührt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und der gelbe Rückstand mit Toluol (15 mL) extrahiert und filtriert (F4). Die champagnerfarbene Lösung wird langsam bis zur einsetzenden Kristallisation eingengt und 10 Stunden bei –40 °C gelagert, wobei sich farblose Kristalle bilden. Nach Entfernen des Überstandes und Trocknen im Hochvakuum werden 0.614 g (1.70 mmol, 85 %) **20** als farblose Kristalle erhalten. Smp. 139 °C. CHN ber. % (gef.): C₁₉H₁₆Cl₂NP (360.22): C 63.35 (63.63), H 4.48 (4.52), N 3.89 (4.00). ¹H-NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): $\delta = 5.12$ (s, 1H, NH), 7.24 - 7.29 (m, 6H, *o*-Ph), 7.29 - 7.39 (m, 9H, *m/p*-Ph). ¹³C{¹H}-NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 75.5 MHz): $\delta = 73.9$ (d, ²*J*(¹³C-³¹P) =

15.5 Hz, C_q), 128.5 (s, *m/p*-Ph), 128.9 (s, *m/p*-Ph), 129.5 (d, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3.2$ Hz, *o*-Ph), 144.9 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4.8$ Hz, *i*-Ph). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 121.5 MHz): $\delta = 162.5$. IR (ATR, 32 scans): 3349 (m), 3087 (w), 3058 (w), 3020 (w), 1594 (w), 1583 (w), 1489 (m), 1471 (w), 1446 (s), 1355 (m), 1312 (w), 1241 (w), 1203 (w), 1178 (w), 1154 (w), 1083 (w), 1043 (m), 1025 (m), 999 (w), 990 (w), 972 (w), 952 (w), 932 (w), 914 (m), 893 (m), 873 (m), 849 (w), 762 (s), 744 (s), 696 (s), 665 (w), 646 (w), 635 (m), 619 (w), 595 (m), 540 (m). Raman (320 mW, 250 scans, 25 °C, cm⁻¹): 3352 (1), 3169 (1), 3063 (6), 3028 (1), 3005 (1), 2980 (1), 1597 (3), 1451 (1), 1324 (1), 1281 (1), 1191 (2), 1160 (2), 1088 (1), 1029 (4), 1003 (10), 975 (1), 955 (1), 934 (1), 897 (1), 851 (1), 772 (1), 703 (2), 637 (1), 622 (2), 598 (1), 535 (1), 492 (4), 460 (2), 440 (2), 346 (1), 323 (1), 290 (2), 257 (3), 238 (2), 219 (1), 178 (2), 167 (2), 130 (4), 107 (6), 87 (4). MS (CI⁺, Isobutan): 244 [Ph₃C -H]⁺, 323 [M -HCl]⁺, 360 [M +H]⁺.

Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten Toluol-Lösung bei -40 °C erhalten.

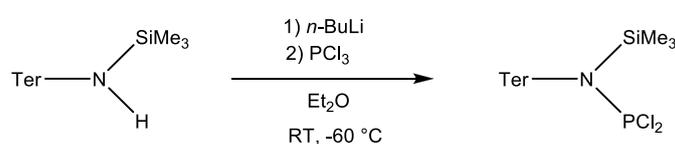
6.5.11 Ph-N(SiMe₃)H (11Ph)



Zu einer Lösung von Anilin Ph-NH₂ (0.931 g, 10.00 mmol) in Et₂O (15 ml) wird bei Raumtemperatur *n*-BuLi (2.5M, 4.20 ml, 10.50 mmol) gegeben. Die gelbe Lösung wird bei -60 °C tropfenweise mit Me₃SiCl (1.195 g, 11.00 mmol) in Et₂O (5 ml) versetzt. Die farblose Suspension wird auf Raumtemperatur gebracht und für 2 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und der braune Rückstand mit *n*-Hexan (20 mL) extrahiert und filtriert (F4). Nach Entfernen des Lösungsmittels und Destillation des Rückstands (50 °C, 10⁻³ mbar) wird **11Ph** als farblose Flüssigkeit erhalten (1.357 g, 82 %). **Smp.** Nicht detektiert. $^1\text{H-NMR}$ (25 °C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): $\delta = 0.27$ (s, 9H, Si(CH₃)₃), 3.51 (s, 1H, NH), 6.62 - 6.71 (m, 3H, Ph), 7.06 - 7.16 (m, 2H, Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 75.5 MHz): $\delta = 0.2$ (s, Si(CH₃)₃), 116.6 (s, Ph), 117.9 (s, Ph), 129.7 (s, Ph), 148.2 (s, C_q). $^{29}\text{Si-NMR}$ (25 °C, CD₂Cl₂, 59.6 MHz): $\delta = 2.8$. IR (ATR, 16 scans): 3382 (m), 3089 (w), 3076 (w), 3040 (m), 3011 (w), 2955 (m), 2897 (w), 1601 (s), 1557 (w), 1497 (s), 1475 (s), 1384 (s), 1334 (w), 1317 (w),

1291 (s), 1264 (w), 1250 (s), 1179 (m), 1153 (m), 1107 (w), 1076 (m), 1029 (m), 996 (m), 986 (w), 895 (s), 873 (w), 832 (s), 777 (m), 748 (s), 717 (m), 690 (s), 624 (s), 609 (m), 558 (m), 531 (w). **Raman** (460 mW, 150 scans, 25 °C, cm⁻¹): 3383 (1), 3079 (3), 3059 (5), 3017 (1), 2963 (5), 2901 (10), 1605 (6), 1501 (1), 1478 (1), 1414 (1), 1387 (1), 1297 (3), 1268 (1), 1239 (1), 1183 (1), 1156 (1), 1081 (1), 1034 (4), 1000 (9), 903 (1), 849 (1), 822 (1), 784 (1), 753 (1), 720 (1), 695 (1), 629 (5), 612 (4), 560 (1), 442 (1), 369 (1), 302 (1), 261 (1), 230 (2), 205 (1), 80 (1). **MS** (CI⁺, Isobutan): 91 [Ph-N]⁺, 94 [PhNH₃]⁺, 166 [M+H]⁺.

6.5.12 Ter-N(SiMe₃)PCl₂ (**12Ter**)

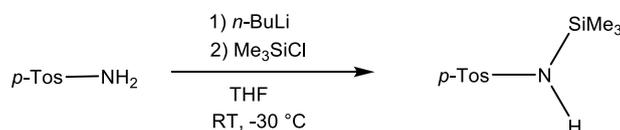


Zu einer Lösung von Ter-N(SiMe₃)H (2.008 g, 5.00 mmol) in Et₂O (20 ml) wird bei Raumtemperatur *n*-BuLi (2.5M, 2.10 ml, 5.25 mmol) gegeben. Die gelbe Lösung wird bei -60 °C tropfenweise zu einer Lösung von PCl₃ (0.721 g, 5.50 mmol) in Et₂O (8 ml) gegeben. Die gelbliche Suspension wird auf Raumtemperatur gebracht und weitere 2 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und der gelbe Rückstand mit Benzol (15 mL) extrahiert und filtriert (F4). Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und Et₂O (10 ml) zugegeben. Die gelbe Lösung wird langsam bis zur einsetzenden Kristallisation eingeeengt und 12 Stunden bei -40 °C gelagert, wobei sich farblose Kristalle bilden. Nach Entfernen des Überstandes und Trocknen im Hochvakuum werden 1.143 g (2.27 mmol, 45 %) **12Ter** als farblose Kristalle erhalten. **Smp.** 225 °C. **CHN** ber. % (gef.): C₂₇H₃₄Cl₂NPSi (502.53): C, 64.53 (64.47); H, 6.82 (6.90); N, 2.79 (2.70). **¹H-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 250 MHz): δ = -0.05 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 2.00 (s, 6H, CH₃), 2.20 (s, 6H, CH₃), 2.30 (s, 6H, CH₃), 6.91 (s, breit, 2H, m-CH-Mes), 6.94 (s, breit, 2H, m-CH-Mes), 7.08 (dd, 2H, ⁴J(¹H-¹H) = 7.0 Hz, 8.0 Hz, m-CH), 7.31 (dd, 1H, ⁴J(¹H-¹H) = 7.0 Hz, 8.0 Hz, ⁶J(³¹P-¹H) = 2.2 Hz, p-CH). **¹³C{¹H}-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 300 MHz): δ = 4.9 (s, Si-CH₃) 21.1 (s, o-CH₃), 21.9 (s, p-CH₃), 126.6 (d, ⁶J(¹³C-³¹P) = 2.7 Hz, CH), 129.3 (d, ⁴J(¹³C-³¹P) = 12.0 Hz, CH), 132.5 (d, ⁴J(¹³C-³¹P) = 1.71 Hz, CH), 136.8 (d, J(¹³C-³¹P) = 1.1 Hz), 137.0 (s), 138.4 (s), 138.7 (d, J(¹³C-³¹P) = 2.2 Hz), 141.2 (d, J(¹³C-³¹P) = 7.7 Hz). **²⁹Si{¹H}-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 300 MHz): δ = 21.1. **³¹P{¹H}-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 250 MHz): δ = 168.2. **IR** (ATR, 25 °C, 32 scans, cm⁻¹): 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). **Raman** (75 mW, 3000 scans, 25 °C, cm⁻¹): = 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). **MS** (EI, m/z, >10 %): 43 (35), 73 (44) [SiMe₃]⁺, 93 (50) [SiMe₃Cl -Me]⁺, 296 (17) [TerN -2Me -H]⁺, 310 (43), 326 (75) [TerN -H]⁺, 342 (56) [TerNP -Me -H]⁺, 357 (100) [TerNP]⁺, 393 (35) [M -SiMe₃Cl]⁺, 414 (23) [M -Me -2Cl -2H]⁺, 430 (12) [M -2Cl-H]⁺, 450 (22) [M -Me -Cl -H]⁺, 466 (27) [M -Cl]⁺, 486 (30) [M -Me]⁺, 501 (50) [M]⁺.

Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten Et₂O-Lösung bei -40 °C erhalten.

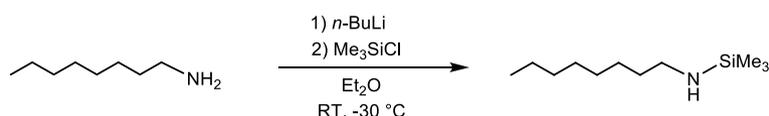
6.5.13 *p*-Tos-N(SiMe₃)H (11Tos)



Zu einer Lösung von *p*-Tos-NH₂ (0.856 g, 5.00 mmol) in THF (15 ml) wird bei Raumtemperatur *n*-BuLi (2.5M, 2.10 ml, 5.25 mmol) gegeben. Die orange Suspension wird bei -30 °C tropfenweise mit einer Lösung von Me₃SiCl (0.598 g, 5.50 mmol) in THF (5 ml) versetzt. Die farblose Suspension wird auf Raumtemperatur gebracht und für 1 Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und der farblose Rückstand mit Toluol (15mL) extrahiert und filtriert (F4). Nach Entfernen des Lösungsmittels *in vacuo* wird **11Tos** als farbloser Feststoff erhalten (0.987 g, 81 %). **Smp.** 87 °C. **CHN** ber. % (gef.): C₁₀H₁₇NO₂SSi (243.40): C 49.35 (49.49), H 7.04 (6.86), N 5.75 (5.79). **¹H-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = 0.22 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 2.40 (s, 3H, CH₃), 4.59 (s, 1H, NH), 7.29 (m, 2H, *m*-Ph), 7.72 (m, 2H, *o*-Ph). **¹³C{¹H}-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 75.5 MHz): δ = 0.3 (s, Si(CH₃)₃), 21.7 (s, CH₃), 126.6 (s, *o*-Ph), 130.0 (s, *m*-Ph), 142.5 (s, C_q), 143.4 (s, C_q). **²⁹Si-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 59.6 MHz): δ = 10.3. **IR** (ATR, 32 scans): 3242 (m), 3064 (w), 3038

(w), 2955 (w), 2923 (w), 2899 (w), 1598 (m), 1497 (m), 1401 (w), 1340 (s), 1282 (s), 1264 (m), 1250 (s), 1212 (w), 1186 (w), 1153 (s), 1094 (s), 1043 (w), 1021 (m), 930 (s), 843 (s), 811 (s), 776 (m), 757 (m), 718 (m), 700 (m), 665 (s), 636 (m), 626 (m), 590 (w), 569 (s), 553 (s). **Raman** (1000 mW, 250 scans, 25 °C, cm⁻¹): 3239 (1), 3194 (1), 3067 (5), 2969 (5), 2957 (5), 2901 (9), 2739 (1), 2577 (1), 2494 (1), 2409 (1), 1599 (7), 1578 (2), 1497 (1), 1455 (1), 1412 (1), 1385 (2), 1366 (1), 1310 (1), 1281 (1), 1256 (1), 1212 (2), 1189 (1), 1142 (10), 1090 (2), 1046 (1), 1021 (1), 928 (1), 840 (1), 813 (4), 797 (3), 780 (1), 760 (1), 720 (1), 705 (1), 670 (2), 637 (3), 624 (6), 562 (1), 546 (1), 485 (1), 442 (2), 402 (1), 373 (2), 356 (2), 329 (1), 298 (4), 269 (3), 251 (2), 221 (2), 199 (2), 172 (2), 130 (7), 93 (7). **MS** (Cl⁺, Isobutan): 244 [M+H]⁺.

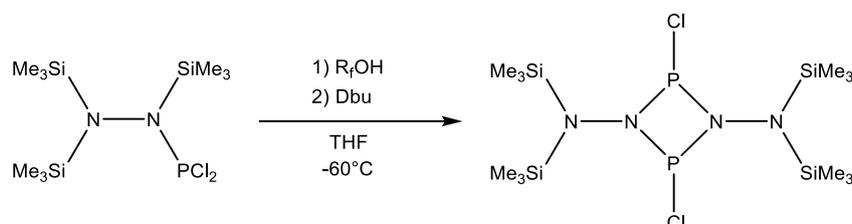
6.5.14 *n*-Oct–N(SiMe₃)H (11Oct)



Eine Lösung von *n*-Oct–NH₂ (1.292 g, 10.00 mmol) in THF (20 ml) wird bei Raumtemperatur mit *n*-BuLi (2.5M, 4.20 ml, 10.50 mmol) versetzt. Zur farblosen Lösung wird bei –30 °C tropfenweise eine Lösung von Me₃SiCl (1.195 g, 11.00 mmol) in THF (10 ml) gegeben. Die farblose Suspension wird auf Raumtemperatur gebracht und für 1 Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und der farblose Rückstand mit *n*-Hexan(15 mL) extrahiert und filtriert (F4). Nach Entfernen des Lösungsmittels *in vacuo* wird 11Oct als farblose Flüssigkeit erhalten (1.694 g, 84 %). **Smp.** –66 °C. **CHN** ber. % (gef.): C₁₁H₂₇NSi (201.42): C 65.59 (41.35), H 13.51 (7.66), N 6.95 (5.83). **¹H-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = 0.01 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 0.38 (s, 1H, NH), 0.88 (t, 3H, ³J(¹H–¹H) = 6.8 Hz, CH₃), 1.27 (m, 14H, CH₂), 2.67 (q, 2H, ³J(¹H–¹H) = 7.1 Hz, NCH₂). **¹³C{¹H}-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 75.5 MHz): δ = 0.3 (s, Si(CH₃)₃), 14.5 (s, CH₃), 23.3 (s, CH₂), 27.6 (s, CH₂), 30.1 (d, CH₂), 23.6 (s, CH₂), 35.6 (s, CH₂), 42.5 (s, NCH₂). **²⁹Si-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 59.6 MHz): δ = 2.6. **IR** (ATR, 32 scans): 3413 (w), 2954 (m), 2923 (s), 2872 (w), 2853 (m), 2682 (w), 1466 (m), 1395 (m), 1380 (w), 1293 (w), 1257 (w), 1246 (s), 1171 (w), 1124 (m), 1103 (s), 1059 (w), 998 (w), 966 (w), 913 (w), 873 (m), 831 (s), 743 (m), 722 (w), 679 (m), 612 (w), 567 (w). **Raman** (1000 mW, 250 scans, 25 °C, cm⁻¹): 3408 (1), 2957 (4), 2897 (10), 2853 (7), 2731 (1), 1439 (2), 1408 (1), 1368 (1), 1347 (1), 1300 (1), 1258 (1), 1123 (1), 1079 (1), 1063

(1), 961 (1), 928 (1), 890 (1), 874 (1), 838 (1), 745 (1), 685 (1), 612 (4), 456 (1), 404 (1), 336 (1), 263 (1), 211 (1). **MS** (Cl^+ , Isobutan): 73 $[\text{SiMe}_3]^+$, 102 $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_{15}]^+$, 186 $[\text{M}-\text{Me}]^+$, 201 $[\text{M}]^+$.

6.5.15 $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{N}(\text{PCl}_2)_2$ (**15N**(SiMe_3)₂)

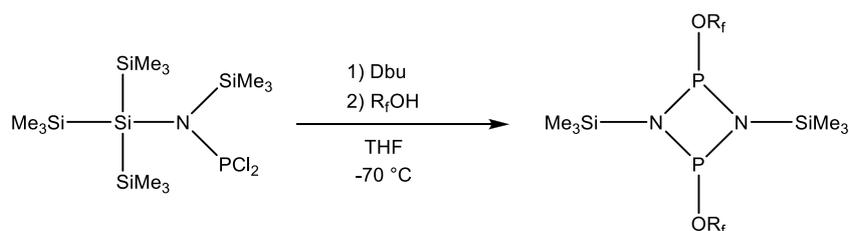


Eine Lösung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{PCl}_2$ (1.398 g, 4.00 mmol) in THF (10 ml) wird bei -60°C mit einer Lösung von Hexafluorisopropanol (R_fOH) (0.672 g, 4.00 mmol) in THF (10 ml) versetzt. Zur farblosen Lösung wird bei -55°C Dbu (0.639 g, 4.20 mmol) zugegeben und die gelbliche Suspension wird auf Raumtemperatur gebracht. Nach weiteren 2 Stunden Rühren wird das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und der gelbliche Rückstand wird wiederholt unter Rückkondensation mit *n*-Hexan (10 mL) extrahiert und filtriert (F4). Die gelbe Lösung wird langsam bis zur einsetzenden Kristallisation eingeeengt und 1 Stunde bei 5°C gelagert, wobei sich farblose Kristalle bilden. Nach Entfernen des Überstandes und Trocknen im Hochvakuum werden 0.684 g (2.840 mmol, 71 %) **15N**(SiMe_3)₂ als farblose Kristalle erhalten. **Smp.** 140°C . **CHN** ber. % (gef.): $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_4$ (481.64): C 29.92 (30.72), H 7.53 (7.35), N 11.63 (11.37). **NMR** (Verhältnis *cis* : *trans* = 87 : 13): **Cis**: **^1H -NMR** (25°C , CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 0.25$ (s, 36H, $\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (25°C , CD_2Cl_2 , 75.5 MHz): $\delta = 2.2$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.6 (t, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3.0$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). **^{29}Si -NMR** (25°C , CD_2Cl_2 , 59.6 MHz): $\delta = 13.1$, 12.5. **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (25°C , CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta = 212.4$. **Trans**: **^1H -NMR** (25°C , CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 0.30$ (s, 36H, $\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (25°C , CD_2Cl_2 , 75.5 MHz): $\delta = 3.2$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). **^{29}Si -NMR** (25°C , CD_2Cl_2 , 59.6 MHz): $\delta = 13.6$. **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (25°C , CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta = 308.4$. **IR** (ATR, 32 scans): 2954 (m), 2898 (m), 1936 (w), 1873 (w), 1575 (m), 1434 (w), 1404 (m), 1373 (w), 1291 (m), 1251 (s), 1195 (m), 1116 (m), 1056 (w), 1009 (w), 927 (m), 887 (m), 835 (w), 818 (m), 771 (m), 754 (m), 684 (w), 671 (s), 623 (s). **Raman** (800 mW, 839 scans, 25°C , cm^{-1}): 2959 (5), 2901 (10), 1410 (2), 1266 (1), 1250 (1), 1210 (1), 963 (1), 920 (1), 856 (1), 837 (1), 749 (1), 752 (1), 686 (2), 639 (4), 576 (6), 490 (2), 413 (2), 370 (2), 343 (3), 279 (2), 263 (2),

238 (3), 224 (3), 190 (3), 145 (2), 96 (4). **MS** (Cl^+ , Isobutan): 205 $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NP}]^+$, 240 $[1/2 \text{M}]^+$, 445 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 481 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung bei 5 °C erhalten.

6.5.16 $[\text{Me}_3\text{SiNPOR}_f]_2$ (16)

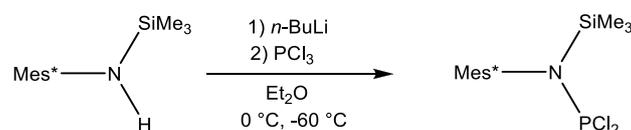


Eine Lösung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}-\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{PCl}_2$ (0.437 g, 1.00 mmol) in THF (10 ml) wird bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ mit Dbu (0.160 g, 1.05 mmol) versetzt. Zur farblosen Suspension wird bei $-65\text{ }^\circ\text{C}$ Hexafluorisopropanol R_fOH (0.168 g, 1.00 mmol) in THF (5 ml) zugegeben und die gelbliche Suspension für 1 Stunde bei einer Temperatur von $-65 - -30\text{ }^\circ\text{C}$ weitergerührt. Danach wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur gebracht und für weitere 2 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und der gelbliche Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert (10 mL) und filtriert (F4). Die champagnerfarbene Lösung wird langsam bis zur einsetzenden Kristallisation eingeeengt und 12 Stunden bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert, wobei sich farblose Kristalle bilden. Nach Entfernen des Überstandes und Trocknen im Hochvakuum werden 0.176 g (0.674 mmol, 67 %) **16** als farblose Kristalle erhalten (nur bei tiefer Temperatur ($-80\text{ }^\circ\text{C}$) stabil). **NMR** (Verhältnis *cis* : *trans* = 46:54*): *Cis*: $^1\text{H-NMR}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 0.22$ (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 5.19 (m, 2H, $^3J(^1\text{H}-^{19}\text{F}) = 5.2\text{ Hz}$, CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 75.5 MHz): $\delta = 0.2$ (t, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4.3\text{ Hz}$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 67.9 - 70.8 (m, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2.9\text{ Hz}$, $^2J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 34.0\text{ Hz}$, CH), 121.7 (q, $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 283.0\text{ Hz}$, CF_3). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 282.4 MHz): $\delta = -73.9$ (m, 12F, CF_3). $^{29}\text{Si-NMR}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 59.6 MHz): $\delta = 8.7$. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta = 173.7$. *Trans*: $^1\text{H-NMR}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 0.14$ (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 4.79 (m, 2H, $^3J(^1\text{H}-^{19}\text{F}) = 6.0\text{ Hz}$, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 8.5\text{ Hz}$, CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 75.5 MHz): $\delta = -0.1$ (m, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 282.4 MHz): $\delta = -73.1$ (m, 12F, CF_3). $^{29}\text{Si-NMR}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 59.6 MHz): $\delta = 7.2$. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta = 264.9$.

Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten.

* Nach Durchführung des Versuchs ohne Erwärmen auf Raumtemperatur (Entfernen des Lösungsmittels und Extraktion/Filtration bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) wird bei tiefer Temperatur (^{31}P -NMR, $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) lediglich eine Resonanz bei 173.7 ppm (*cis*) beobachtet. Bei Raumtemperatur findet langsame *cis/trans*-Umwandlung statt.

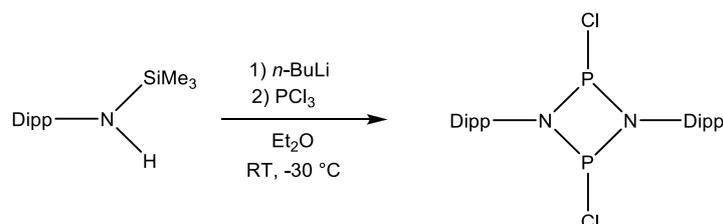
6.5.17 Mes*–N(SiMe₃)PCl₂ (12Mes*)



Eine Lösung von Mes*–N(SiMe₃)H (0.334 g, 1.00 mmol) in Et₂O (10 ml) wird bei 0 °C mit *n*-BuLi (2.5M, 0.42 ml, 1.05 mmol) versetzt. Die schwach gelbe Lösung wird anschließend bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung von PCl₃ (0.151 g, 1.10 mmol) in Et₂O (5 ml) gegeben. Die gelbe Suspension wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 1 Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und der gelbliche Rückstand mit *n*-Hexan (10 ml) extrahiert und filtriert (F4). Die gelbe Lösung wird langsam bis zur einsetzenden Kristallisation eingeeengt und 12 Stunden bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert, wobei sich farblose Kristalle bilden. Nach Entfernen des Überstandes und Trocknen im Hochvakuum werden 0.251 g (0.578 mmol, 58 %) **12Mes*** als farblose Kristalle erhalten. Bei Lagerung an Raumtemperatur für einige Tage findet durch Elimination von Me₃SiCl eine langsame Umwandlung des Produktes zum roten Iminophosphan Mes*N=PCl statt. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 121.5 MHz): $\delta = 174.5$ (Mes*–N(SiMe₃)PCl₂, 67 %) und 136.3 (Mes*NPCl, 26 %).

Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten.

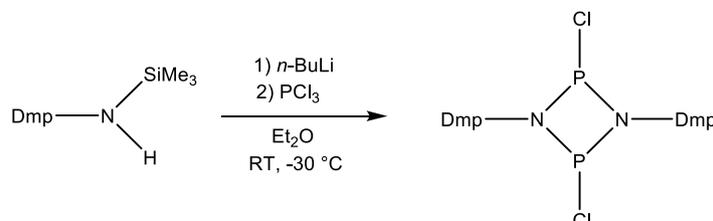
6.5.18 [DippNPCl]₂ (15Dipp)



Eine Lösung von Dipp–N(SiMe₃)H (0.499 g, 2.00 mmol) in Et₂O (15 ml) wird bei Raumtemperatur mit *n*-BuLi (2.5M, 0.84 ml, 2.1 mmol) versetzt. Die schwach gelbe Lösung wird bei –30 °C tropfenweise zu einer Lösung von PCl₃ (0.302 g, 2.20 mmol) in Et₂O (5 ml) gegeben. Die gelbe Suspension wird auf Raumtemperatur gebracht und für 1 Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und der gelbliche Rückstand mit *n*-Hexan (10 mL) extrahiert und filtriert (F4). Die schwach gelbe Lösung wird langsam bis zur einsetzenden Kristallisation eingengt und 12 Stunden bei –40 °C gelagert, wobei sich farblose Kristalle bilden. Nach Entfernen des Überstandes und Trocknen im Hochvakuum werden 0.401 g (1.66 mmol, 83 %) **15Dipp** als farblose Kristalle erhalten. **Smp.** 216 °C. **CHN** ber. % (gef.): C₂₄H₃₄Cl₂N₂P₂ (483.39): C 59.63 (58.70), H 7.09 (7.39), N 5.80 (5.70). **NMR** (Verhältnis *cis* : *trans* = 99:1): **Cis**: **¹H-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = 1.32 (d, 24H, ³*J*(¹H-¹H), = 6.8 Hz, CH₃), 3.88 (sept, 4H, CH), 7.15 - 7.40 (m, 6H, Ph). **¹³C{¹H}-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 75.5 MHz): δ = 25.6 (s, CH₃), 124.8 (s, *m*-Ph), 129.1 (s, *p*-Ph), 131.0 (t, ²*J*(¹³C-³¹P) = 7.15 Hz, C_q), 149.6 (m, C_q). **³¹P{¹H}-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 121.5 MHz): δ = 210.5 (*cis*), 291.5 (*trans*). **IR** (ATR, 32 scans): 3060 (w), 3015 (w), 2957 (s), 2923 (m), 2864 (m), 1586 (w), 1519 (w), 1463 (m), 1455 (w), 1442 (s), 1383 (s), 1362 (s), 1346 (w), 1319 (m), 1300 (w), 1280 (w), 1248 (s), 1197 (s), 1180 (m), 1163 (w), 1148 (w), 1103 (s), 1055 (m), 1039 (m), 974 (w), 953 (w), 934 (w), 922 (m), 903 (s), 799 (s), 747 (w), 738 (w), 722 (m), 668 (w), 632 (w), 617 (w), 600 (m), 573 (w), 536 (s), 528 (s). **Raman** (600 mW, 250 scans, 25 °C, cm⁻¹): 3169 (1), 3088 (2), 3061 (3), 3028 (2), 3017 (2), 2965 (7), 2951 (6), 2932 (9), 2909 (8), 2866 (7), 2757 (2), 2714 (2), 2610 (1), 2519 (1), 1590 (6), 1462 (4), 1443 (4), 1385 (1), 1362 (1), 1339 (3), 1316 (2), 1299 (2), 1281 (10), 1225 (2), 1198 (1), 1181 (2), 1164 (2), 1108 (3), 1048 (2), 982 (2), 955 (2), 924 (1), 888 (3), 840 (1), 793 (1), 733 (1), 678 (1), 633 (4), 602 (1), 573 (1), 539 (2), 496 (2), 448 (2), 421 (4), 381 (1), 340 (2), 290 (3), 246 (3), 174 (4), 132 (4), 103 (5), 84 (9). **MS** (Cl⁺, Isobutan): 206 [DippNP]⁺, 241 [1/2 M]⁺, 447 [M – Cl]⁺, 483 [M + H]⁺.

Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten.

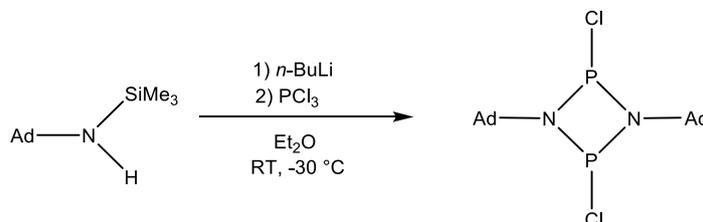
6.5.19 [Dmp–NPCl]₂ (15Dmp)



Eine Lösung von Dmp–N(SiMe₃)H (0.387 g, 2.00 mmol) in Et₂O (10 ml) wird bei Raumtemperatur mit *n*-BuLi (2.5M, 0.84 ml, 2.1 mmol) versetzt. Die schwach gelbe Lösung wird tropfenweise bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung von PCl₃ (0.302 g, 2.20 mmol) in Et₂O (5 ml) gegeben. Die farblose Suspension wird auf Raumtemperatur gebracht und für 1 Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und der farblose Rückstand mit *n*-Hexan (10 ml) extrahiert und filtriert (F4). Die schwach gelbe Lösung wird langsam bis zur einsetzenden Kristallisation eingengt und 12 Stunden bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert, wobei sich farblose Kristalle bilden. Nach Entfernen des Überstandes und Trocknen im Hochvakuum werden 0.318 g (1.71 mmol, 86 %) **15Dmp** als farbloser Feststoff erhalten. **Smp.** 115 °C. **CHN** ber. % (gef.): C₁₆H₁₈Cl₂N₂P₂: C 51.77 (51.88), H 4.89 (5.83), N 7.55 (7.08). **NMR** (Verhältnis *cis* : *trans* = 93:7): **Cis**: **¹H-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = 2.68 (s, 12H, CH₃), 7.14 (m, 6H, Ph). **¹³C{¹H}-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 75.5 MHz): δ = 19.8 (t, ⁴*J*(¹³C-³¹P) = 3.2 Hz, CH₃), 128.8 (s, Ph), 129.5 (s, Ph), 129.8 (s, Ph). **³¹P{¹H}-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 121.5 MHz): δ = 210.4 (*cis*), 295.6 (*trans*). **IR** (ATR, 32 scans): 3063 (w), 3020 (w), 2973 (w), 2963 (w), 2946 (w), 2917 (w), 2851 (w), 2729 (w), 2683 (w), 2584 (w), 2567 (w), 1585 (w), 1574 (w), 1532 (w), 1520 (w), 1469 (s), 1442 (m), 1378 (m), 1289 (w), 1261 (s), 1205 (s), 1167 (m), 1097 (m), 1057 (w), 1032 (w), 985 (w), 973 (w), 942 (w), 918 (m), 892 (s), 774 (s), 740 (m), 720 (m), 665 (w), 615 (w), 580 (m), 560 (m), 540 (w), 532 (s). **Raman** (1000 mW, 250 scans, 25 °C, cm⁻¹): 3175 (1), 3067 (2), 3038 (2), 2974 (1), 2920 (4), 2865 (1), 2731 (1), 2568 (1), 1474 (2). 1445 (1), 1430 (1), 1383 (2), 1329 (1), 1289 (7), 1229 (1), 1206 (1), 1169 (1), 1106 (2), 1029 (1), 990 (1), 976 (1), 921 (1), 826 (1), 776 (1), 751 (1), 708 (1), 664 (1), 616 (5), 564 (2), 543 (2), 514 (1), 502 (1), 491 (1), 462 (2), 400 (1), 371 (3), 348

(1), 330 (1), 317 (1), 280 (1), 224 (3), 215 (3), 195 (2), 132 (2), 89 (10). **MS** (Cl^+ , Isobutan): 150 [$1/2 \text{M} - \text{Cl}]^+$, 185 [$1/2 \text{M}]^+$, 335 [$\text{M} - \text{Cl}]^+$, 371 [$\text{M} + \text{H}]^+$.

6.5.20 $[\text{AdNPCI}]_2$ (**15Ad**)

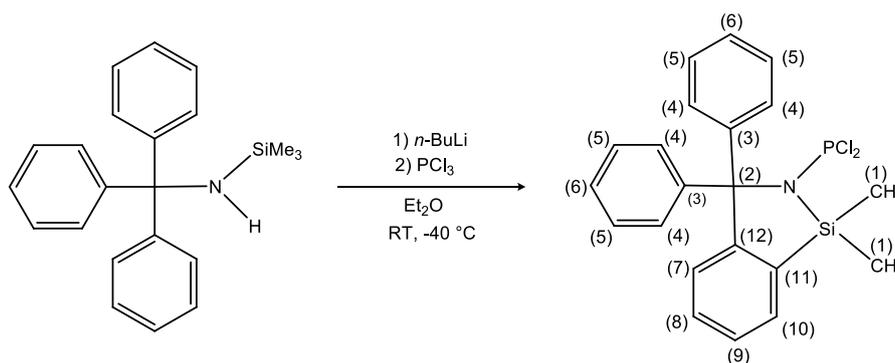


Eine Lösung von $\text{Ad}-\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{H}$ (0.989 g, 4.43 mmol) in Et_2O (10 ml) wird bei Raumtemperatur mit $n\text{-BuLi}$ (2.5M, 1.90 ml, 4.65 mmol) versetzt. Die schwach gelbe Lösung wird tropfenweise bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Lösung von PCl_3 (1.830 g, 13.30 mmol) in Et_2O (5 ml) gegeben. Die gelbliche Suspension wird auf Raumtemperatur gebracht und für 1 Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und der schwach gelbe Rückstand mit $n\text{-Hexan}$ (10 ml) extrahiert und filtriert (F4). Die champagnerfarbene Lösung wird langsam bis zur einsetzenden Kristallisation eingengt und 3 Stunden bei Raumtemperatur gelagert, wobei sich farblose Kristalle bilden. Nach Entfernen des Überstandes und Trocknen im Hochvakuum werden 0.728 g (3.38 mmol, 76 %) **15Ad** als farblose Kristalle erhalten. **Smp.** $263\text{ }^\circ\text{C}$ (Zer.). **CHN** ber. % (gef.): $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_2$ (431.32): C 55.69 (54.78), H 7.01 (7.30), N 6.49 (6.41). **NMR** (Verhältnis *cis* : *trans* = 100:0): **Cis**: $^1\text{H-NMR}$ (25 $^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 1.66$ (m, 12H, CH_2), 1.83 - 2.04 (m, 12H, CH_2), 2.12 (m, 6H, CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (25 $^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 75.5 MHz): $\delta = 30.0$ (s, CH), 36.1 (s, CH_2), 43.9 (t, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6.1$ Hz, CH_2). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (25 $^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta = 206.0$. **IR** (ATR, 32 scans): 2904 (s), 2847 (m), 2682 (w), 2634 (w), 2593 (w), 2361 (w), 2343 (w), 2329 (w), 1646 (m), 1594 (w), 1515 (w), 1473 (w), 1447 (m), 1366 (m), 1354 (m), 1346 (w), 1305 (m), 1283 (m), 1262 (w), 1231 (m), 1186 (m), 1156 (w), 1132 (s), 1118 (w), 1101 (w), 1094 (m), 1075 (m), 1043 (m), 1008 (m), 990 (m), 959 (w), 947 (s), 889 (s), 867 (m), 815 (w), 804 (m), 788 (m), 760 (m), 730 (w), 686 (m), 643 (w), 601 (w), 583 (w), 559 (w), 551 (w), 538 (w), 527 (w). **Raman** (400 mW, 200 scans, 25 $^\circ\text{C}$, cm^{-1}): 2922 (10), 2884 (5), 2855 (4), 2726 (1), 2710 (1), 2685 (1), 2633 (1), 1435 (3), 1368 (1), 1349 (1), 1314 (1), 1275 (2), 1266 (2), 1233 (1), 1191 (4), 1167 (1), 1100 (2), 1044 (1), 1032 (1), 1000 (1), 984 (2), 971 (3), 944 (1), 884 (1), 867 (1), 820 (1), 766 (5), 722 (1), 687 (3), 645 (1), 610 (1), 585 (2), 492 (1), 464 (1), 452 (1), 423 (1),

396 (3), 375 (1), 340 (1), 315 (2), 298 (1), 288 (1), 263 (2), 205 (2), 194 (3), 176 (2), 151 (2), 103 (2). **MS** (Cl^+ , Isobutan): 395 $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 430 $[\text{M}]^+$.

Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung bei Raumtemperatur erhalten.

6.5.21 Azasilol (13)

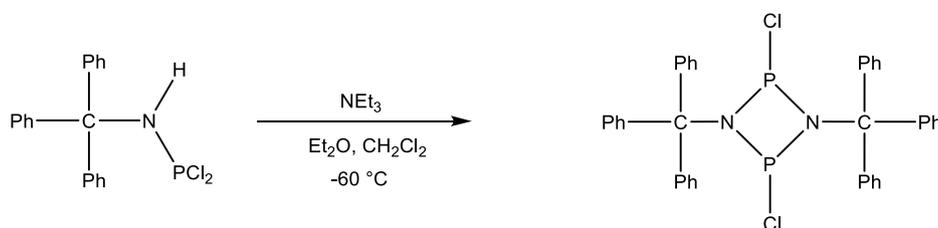


Eine Lösung von $\text{Ph}_3\text{C}-\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{H}$ (0.700 g, 2.11 mmol) in Et_2O (10 ml) wird bei Raumtemperatur mit *n*-BuLi (2.5M, 0.89 ml, 2.22 mmol) versetzt. Zur gelben Suspension wird bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung von PCl_3 (0.869 g, 6.33 mmol) in Et_2O (5 ml) in einem Schuss zugegeben. Die farblose Suspension wird auf Raumtemperatur gebracht und für 1 Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und der farblose Rückstand wird mit *n*-Hexan (15 mL) extrahiert und filtriert (F4). Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und CH_2Cl_2 (5 ml) zugegeben. Die schwach gelbe Lösung wird langsam bis zur einsetzenden Kristallisation eingengt und 5 Stunden bei $5\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert, wobei sich farblose Kristalle bilden. Nach Entfernen des Überstandes und Trocknen im Hochvakuum werden 0.718 g (1.72 mmol, 82 %) **13** als farblose Kristalle erhalten. **Smp.** $137\text{ }^\circ\text{C}$. **CHN** ber. % (gef.): $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{NPSi}$ (416.36): C 60.58 (60.72), H 4.84 (5.26), N 3.36 (3.71). **$^1\text{H-NMR}$** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 0.70$ (s, 6H, CH_3), 6.98 - 7.13 (m, 1H, Ph), 7.19 - 7.47 (m, 12H, Ph), 7.50 - 7.64 (m, 1H, Ph). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 75.5 MHz): $\delta = 3.0$ (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2.4\text{ Hz}$, C1), 84.4 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 30.0\text{ Hz}$, C2), 126.6 (d, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3.1\text{ Hz}$, C7/C10), 128.0 (s, C8/C9), 128.4 (s, C6), 128.9 (s, C5), 129.8 (d, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4.7\text{ Hz}$, C4), 130.9 (s, C8/C9), 131.1 (s, C7/C10), 136.0 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2.2\text{ Hz}$, C11), 145.3 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5.5\text{ Hz}$, C3), 155.3 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2.0\text{ Hz}$, C12). **$^{29}\text{Si-NMR}$** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 59.6 MHz): $\delta = 21.3$. **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): $\delta = 187.1$. **IR** (ATR,

32 scans): 3084 (w), 3056 (w), 3029 (w), 3021 (w), 3002 (w), 2976 (w), 2957 (w), 2926 (w), 2899 (w), 2853 (w), 1590 (w), 1564 (w), 1493 (m), 1459 (w), 1441 (m), 1398 (w), 1317 (w), 1281 (w), 1266 (w), 1247 (s), 1207 (m), 1184 (w), 1154 (w), 1141 (m), 1073 (m), 1018 (s), 1000 (w), 981 (m), 967 (m), 929 (m), 921 (m), 909 (w), 883 (m), 846 (s), 805 (m), 787 (s), 766 (m), 745 (s), 720 (w), 708 (m), 696 (s), 685 (w), 645 (w), 637 (w), 628 (m), 618 (w), 580 (w), 535 (w). **Raman** (400 mW, 250 scans, 25 °C, cm⁻¹): 3187 (1), 3158 (1), 3127 (1), 3063 (6), 3021 (1), 2978 (2), 2959 (2), 2901 (3), 2784 (1), 2583 (1), 1596 (3), 1567 (1), 1495 (1), 1461 (1), 1447 (1), 1408 (1), 1399 (1), 1320 (1), 1293 (1), 1268 (1), 1246 (1), 1189 (2), 1158 (3), 1084 (1), 1073 (1), 1036 (5), 1023 (1), 1002 (6), 969 (1), 930 (1), 909 (1), 886 (1), 876 (1), 845 (1), 793 (1), 768 (1), 743 (1), 710 (1), 699 (1), 689 (1), 647 (2), 631 (1), 620 (1), 535 (1), 504 (1), 475 (4), 458 (2), 446 (1), 435 (1), 419 (3), 392 (2), 365 (2), 325 (1), 303 (1), 282 (1), 249 (3), 215 (1), 195 (1), 167 (1), 155 (1), 124 (5), 93 (10). **MS** (CI⁺, Isobutan): 380 [M – Cl]⁺, 416 [M + H]⁺.

Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten CH₂Cl₂-Lösung bei 5 °C erhalten.

6.5.22 [Ph₃CNPCI]₂ (**15Trit**)

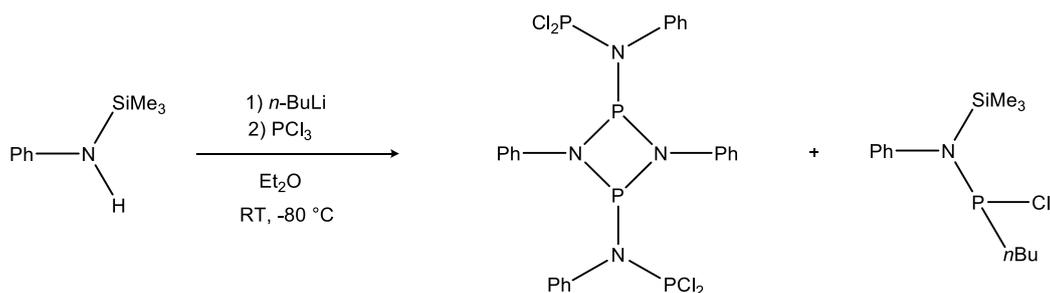


Eine Lösung von Ph₃C–N(H)PCl₂ (0.720 g, 2.00 mmol) in Et₂O (20 ml) wird bei –60 °C mit Triethylamin (0.223 g, 2.20 mmol) versetzt. Die farblose Suspension wird auf Raumtemperatur gebracht und für 1 Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und der gelbliche Rückstand mit Toluol (15 mL) extrahiert und filtriert. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und CH₂Cl₂ (2 ml) zugegeben. Die champagnerfarbene Lösung wird langsam bis zur einsetzenden Kristallisation eingeeengt und 10 Stunden bei –20 °C gelagert, wobei sich farblose Kristalle bilden. Nach Entfernen des Überstandes und Trocknen im Hochvakuum werden 0.517 g (1.60 mmol, 80 %) **15Trit** als farblose Kristalle erhalten. **Smp.** 248 °C (Zer.). **CHN** ber. % (gef.): C₃₈H₃₀Cl₂N₂P₂ (647.51): C 70.49 (69.91), H 4.67 (4.58), N

4.33 (4.30). **NMR** (Verhältnis *cis* : *trans* = 100:0): *Cis*: $^1\text{H-NMR}$ (25 °C, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): δ = 6.60 - 7.67 (m, 30H, Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C, CD_2Cl_2 , 75.5 MHz): δ = 76.8 (t, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 10.5$ Hz, C_q), 128.4 (s, Ph), 128.6 (s, Ph), 130.5 (t, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2.7$ Hz, *o*-Ph), 143.1 (t, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 2.9$ Hz, *i*-Ph). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C, CD_2Cl_2 , 121.5 MHz): δ = 197.6. **IR** (ATR, 32 scans): 3079 (w), 3056 (w), 3023 (w), 3004 (w), 1595 (w), 1490 (m), 1445 (m), 1321 (w), 1285 (w), 1267 (m), 1212 (m), 1184 (w), 1152 (m), 1085 (w), 1041 (m), 1024 (m), 1001 (m), 981 (s), 920 (m), 905 (w), 855 (w), 847 (w), 833 (s), 795 (w), 765 (w), 751 (m), 737 (s), 698 (s), 639 (m), 626 (w), 619 (w), 582 (w), 529 (w). **Raman** (460 mW, 150 scans, 25 °C, cm^{-1}): 3194 (1), 3067 (6), 3048 (3), 3028 (1), 3003 (1), 2980 (1), 2778 (1), 2583 (1), 1599 (4), 1588 (2), 1495 (1), 1451 (1), 1293 (1), 1216 (1), 1191 (2), 1164 (2), 1144 (2), 1086 (1), 1034 (4), 1005 (10), 965 (1), 936 (1), 907 (1), 859 (1), 797 (1), 745 (1), 708 (1), 679 (2), 641 (1), 622 (2), 587 (2), 531 (1), 498 (1), 483 (2), 419 (1), 408 (1), 388 (1), 359 (3), 330 (1), 290 (2), 269 (3), 248 (2), 230 (1), 207 (2), 168 (2), 147 (1), 134 (2), 114 (5), 82 (5). **MS** (EI, *m/z*, >10 %): 165 (74) $[\text{C}_{13}\text{H}_9]^+$, 166 (14), 182 (13) $[\text{H}_2\text{N}(\text{Ph})_2]^+$, 241 (15), 242 (14), 243 (100) $[\text{CPh}_3]^+$, 244 (70), 646 (1) $[\text{M}]^+$.

Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten CH_2Cl_2 -Lösung bei -20 °C erhalten.

6.5.23 $[\text{PhN}(\text{PCl}_2)\text{-PN}(\text{Ph})_2]$ (17)



Eine Lösung von $\text{Ph-N}(\text{SiMe}_3)\text{H}$ (1.019 g, 6.16 mmol) in Et_2O (15 ml) wird bei Raumtemperatur mit *n*-BuLi (2.5M, 2.59 ml, 6.49 mmol) versetzt. Die gelbliche Lösung wird bei -80 °C tropfenweise zu einer Lösung von PCl_3 (2.540 g, 18.48 mmol) in Et_2O (10 ml) gegeben. Die farblose Suspension wird 30 Minuten bei -75 °C gerührt, dann auf Raumtemperatur gebracht und 1 Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und das gelbe Öl destilliert (Kugelrohr, 10^{-3} mbar, 100 °C). Der gelbliche ölige Rückstand

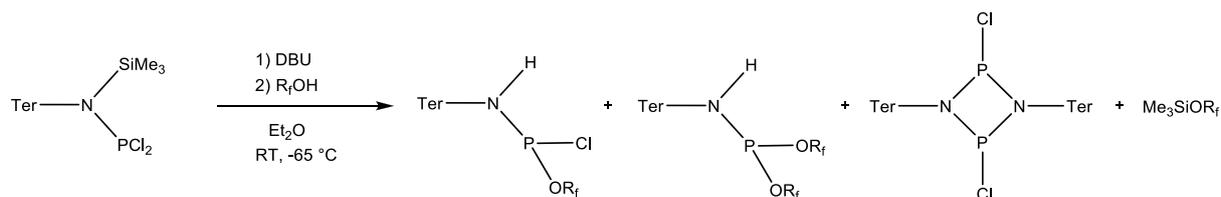
wird mit CH₂Cl₂ (15 ml) versetzt und die gelbe Lösung filtriert (F4). Die gelbliche Lösung wird langsam bis zur einsetzenden Kristallisation eingengt und 12 Stunden bei 5 °C gelagert, wobei sich farblose Kristalle bilden. Nach Entfernen des Überstandes und Trocknen im Hochvakuum werden 2.17 g (3.44 mmol, 56 %) **17** in Form farbloser Kristalle erhalten. Das Destillat ist Ph–N(SiMe₃)P(*n*Bu)Cl (**39**).

17: Smp. 155 °C (Zer.). **CHN** ber. % (gef.): C₂₄H₂₀Cl₄N₄P₄ (630.15): C 45.75 (45.52), H 3.20 (3.26), N 8.89 (8.89). **NMR** (Verhältnis *cis* : *trans* = 0:100): *Trans*: **¹H-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = 6.61 - 6.69 (m, 4H, Ph), 6.69 - 6.77 (m, 4H, Ph), 7.03 - 7.12 (m, 2H, Ph), 7.17 - 7.27 (m, 4H, Ph), 7.31 - 7.41 (m, 6H, Ph). **¹³C{¹H}-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 75.5 MHz): δ = 114.9 (t, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 9.3$ Hz, Ph), 122.3 (s, Ph), 129.0 (s, Ph), 130.4 (s, Ph), 131.5 (s, Ph), 134.5 (s, C_q), 140.2 (t, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6.9$ Hz, C_q). **³¹P{¹H}-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 121.5 MHz): δ = 157.4 (d, $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 483.0$ Hz), 176.0 (d, $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 483.0$ Hz). **IR** (ATR, 32 scans): 3085 (w), 3058 (w), 3031 (w), 3005 (w), 1590 (s), 1557 (w), 1538 (w), 1495 (w), 1484 (s), 1454 (m), 1447 (w), 1403 (w), 1269 (s), 1205 (s), 1176 (m), 1161 (w), 1156 (w), 1101 (m), 1074 (m), 1025 (m), 998 (w), 989 (w), 963 (m), 916 (s), 885 (m), 860 (w), 827 (s), 751 (s), 734 (w), 696 (s), 687 (s), 675 (m), 664 (m), 618 (m). **Raman** (460 mW, 150 scans, 25 °C, cm⁻¹): 3179 (1), 3067 (5), 3040 (2), 3009 (1), 2965 (1), 2903 (1), 2573 (1), 1644 (1), 1601 (10), 1503 (2), 1455 (1), 1401 (1), 1349 (8), 1299 (1), 1283 (1), 1208 (5), 1177 (2), 1160 (2), 1079 (1), 1036 (3), 1005 (9), 982 (5), 959 (1), 928 (1), 892 (1), 855 (1), 824 (1), 749 (1), 701 (1), 678 (3), 622 (1), 585 (3), 523 (2), 489 (3), 454 (2), 417 (1), 406 (1), 388 (4), 357 (1), 338 (1), 246 (4), 211 (5), 190 (2), 165 (2), 132 (2), 118 (2), 95 (9). **MS** (Cl⁺, Isobutan): 279 [1/2 M – Cl]⁺, 402 [M – N(Ph)PCL₂ – Cl + H]⁺, 436 [M – N(Ph)PCL₂]⁺, 631 [M – H]⁺.

Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten CH₂Cl₂-Lösung bei 5 °C erhalten.

39: **¹H-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = 0.20 (d, $^4J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 1.5$ Hz, Si(CH₃)₃), 0.82 (t, 3H, $^5J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.3$ Hz, CH₃), 1.24 - 1.63 (m, 6H, CH₂), 7.03 - 7.11 (m, 2H, *o*-Ph), 7.18 - 7.37 (m, 3H, *m/p*-Ph). **¹³C{¹H}-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 75.5 MHz): δ = 0.8 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 9.2$ Hz, Si(CH₃)₃), 14.1 (s, CH₃), 24.3 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 14.1$ Hz, CH₂), 26.6 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 22.1$ Hz, CH₂), 36.4 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 32.1$ Hz, CH₂), 126.5 (s, *p/m*-Ph), 129.2 (s, *p/m*-Ph), 129.9 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 4.0$ Hz, *o*-Ph), 142.5 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 8.7$ Hz, C_q). **²⁹Si-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 59.6 MHz): δ = 14.7. **³¹P{¹H}-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 121.5 MHz): δ = 142.1.

6.5.24 Ter–N(H)P(Cl)OR_f (**19**), Ter–N(SiMe₃)P(OR_f)₂ (**19**) und [TerNPCI]₂ (**15Ter**)



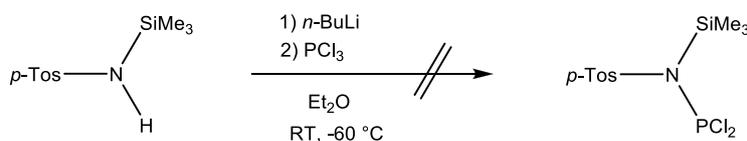
Eine Lösung von Ter–N(SiMe₃)PCl₂ (0.251 g, 0.500 mmol) in Et₂O (12 ml) wird bei Raumtemperatur mit Dbu (0.080 g, 0.525 mmol) versetzt. Zur gelben Suspension wird bei –65 °C eine Lösung von Hexafluorisopropanol R_fOH (0.084 g, 0.500 mmol) in Et₂O (3 ml) gegeben. Nach 30 Minuten Rühren bei –60 bis –47 °C wird die Suspension auf Raumtemperatur gebracht und 12 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und der gelbliche Rückstand mit *n*-Hexan (10 mL) extrahiert und filtriert. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und der gelbe Feststoff destilliert (Kugelrohr, 10^{–3} mbar, 145 °C). Das farblose Öl wird durch NMR als Gemisch von Ter–N(H)P(OR_f)₂ (**19**) (91 %, Hauptfraktion) und (Ter–N(H)P(OR_f)Cl) (**18**) identifiziert. Im verbleibenden Rückstand konnten durch Einkristallstrukturanalyse kleine Mengen von [TerNPCI]₂ (**15Ter**) nachgewiesen werden, die aufgrund von geringen Spuren von Ter–N(H)PCl₂ enthaltenem Ausgangsmaterial entstanden sind.

19: ¹H-NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = 1.97 (s, 12H, *o*-CH₃), 2.30 (s, 6H, *p*-CH₃), 3.52 (dsept, 2H, ³J(¹H-¹⁹F) = 5.7 Hz, CH(CF₃)₂), 4.74 (d, 1H, ²J(¹H-³¹P) = 3.2 Hz, NH), 6.93 - 7.08 (m, 6H, *m*-CH), 7.20 - 7.28 (m, 1H, ³J(¹H-¹H) = 7.6 Hz, ⁶J(¹H-³¹P) = 1.3 Hz, *p*-CH). ¹⁹F{¹H}-NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 282.4 MHz): δ = –74.6 (m, ⁴J(¹⁹F-³¹P) ≈ 10 Hz, ⁴J(¹⁹F-¹⁹F) ≈ 10 Hz, CF₃), –75.0 (m, ⁴J(¹⁹F-³¹P) ≈ 10 Hz, ⁴J(¹⁹F-¹⁹F) ≈ 10 Hz, CF₃). ³¹P{¹H}-NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 121.5 MHz): δ = 151.9 (m, ⁴J(³¹P-¹⁹F) ≈ 10 Hz).

15Ter: ¹H-NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = 1.57 - 2.05 (m, 12H, *o*-CH₃), 2.18 - 2.50 (m, 6H, *p*-CH₃), 6.46 - 7.50 (m, 7H, CH). ³¹P{¹H}-NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 121.5 MHz): δ = 226.6 (*cis*), 263.4 (*trans*).

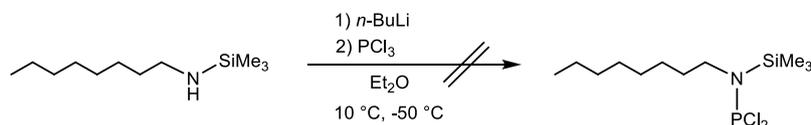
Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse wurden nach Kugelrohrdestillation als Rückstand erhalten.

6.5.25 Versuchte Darstellung von *N*-(*p*-Toluolsulfonyl)-*N*-trimethylsilylamino-(dichlor)phosphan *p*-TosN(SiMe₃)PCl₂ (12Tos)



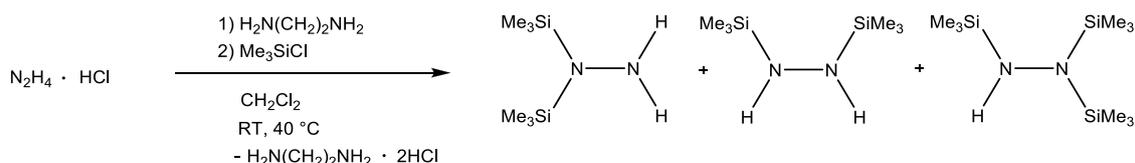
Eine Lösung von *p*-Tos-N(SiMe₃)H (0.352 g, 1.45 mmol) in Et₂O (5 ml) wird bei Raumtemperatur mit *n*-BuLi (2.5M, 0.61 ml, 1.52 mmol) versetzt. Die farblose Lösung wird bei -60 °C zu einer Lösung von PCl₃ (0.220 g, 1.60 mmol) gegeben. Die farblose Suspension wird auf Raumtemperatur gebracht und 2 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und der farblose Rückstand mit Toluol (15 mL) extrahiert und filtriert (F4). Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und ein farbloses Öl erhalten. Durch ³¹P-NMR-Spektroskopie wird ein Gemisch mehrerer Produkte im Bereich von 50 – 200 ppm detektiert, die sich durch gewöhnliche Methoden, wie Destillation (Kugelrohr) oder fraktionierte Destillation nicht voneinander trennen lassen.

6.5.26 Versuchte Synthese von *n*-Oct-N(SiMe₃)PCl₂ (12Oct)



Eine Lösung von *n*-Oct-N(SiMe₃)H (0.850 g, 4.22 mmol) in Et₂O (15 ml) wird bei 10 °C mit *n*-BuLi (2.5M, 1.77 ml, 4.43 mmol) versetzt. Die farblose Lösung wird bei -50 °C zu einer Lösung von PCl₃ (0.637 g, 4.64 mmol) in Et₂O (10 ml) gegeben. Die farblose Suspension wird auf Raumtemperatur gebracht und 1 Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und der farblose Rückstand mit *n*-Hexan (15 mL) extrahiert und filtriert (F4). Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und ein gelbes Öl erhalten. Durch ³¹P-NMR-Spektroskopie wird ein Gemisch mehrerer Produkte im Bereich von 20 – 200 ppm detektiert, die sich durch gewöhnliche Methoden, wie Destillation (Kugelrohr) oder fraktionierte Destillation nicht voneinander trennen lassen.

6.5.27 Synthese von *N,N',N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazin ($11\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$)



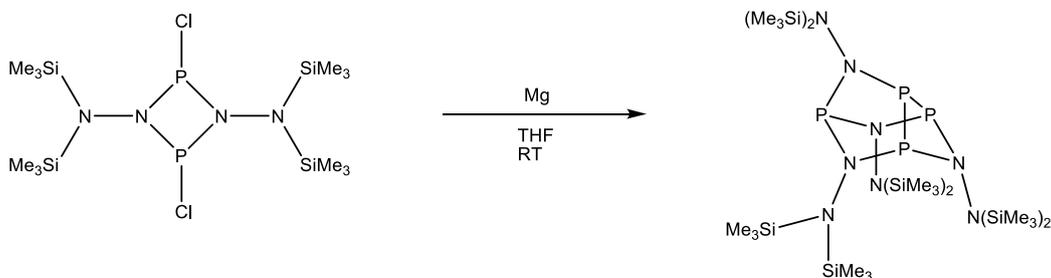
Eine Lösung von 1,2-Ethylendiamin (51.1 mL, 0.75 mol) in 600 mL CH_2Cl_2 wird bei Raumtemperatur mit Hydrazinhydrochlorid $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ (35.0 g, 0.50 mol) versetzt und wird nicht länger als 2 - 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Unter Rückflusskochen wird Me_3SiCl (129.1 mL, 1.00 mol) zügig zugetropft und die Suspension 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Es wird das 1,2-Ethylendiaminhydrochlorid abfiltriert (F4) und von der farblosen Lösung das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das farblose Öl wird fraktioniert destilliert (120 °C, 12 mbar). Es werden zwei Fraktionen erhalten: 1. Fraktion: 58 - 62 °C: 12.1 g (0.07 mol, 14 %) Bis(trimethylsilyl)hydrazin im Isomerengemisch; 2. Fraktion: 91 - 100 °C: 6.8 g (0.03 mol, 5 %) Tris(trimethylsilyl)hydrazin.

1. Fraktion: $^1\text{H-NMR}$ (25 °C, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 0.03(\text{s}, 18\text{H}, \text{Si}(\text{CH}_3)_3)$, $0.09(\text{s}, 18\text{H}, \text{Si}(\text{CH}_3)_3)$, $2.40(\text{s}, 2\text{H}, \text{NH})$, $2.81(\text{s}, 2\text{H}, \text{NH})$.

2. Fraktion: $^1\text{H-NMR}$ (25 °C, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 0.07(\text{s}, 27\text{H}, \text{Si}(\text{CH}_3)_3)$, $2.10(\text{s}, 1\text{H}, \text{NH})$.

Insgesamt erwies sich die Durchführung der Destillation als schwierig, da die Siedepunkte der einzelnen Fraktionen sehr nahe beieinander liegen und die Übergänge der einzelnen Fraktionen nahezu fließend waren.

6.5.29 $[\text{PN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\text{N}]_4$



[CIP(μ -N(N(SiMe₃)₂)₂) (0.096 g, 0.20 mmol) und Magnesium im Überschuss (0.049 g, 2.00 mmol) werden zusammengegeben und in THF (5 mL) gelöst. Die gelbe Suspension wird 2 Tage gerührt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und der gelbe Rückstand mit *n*-Hexan (10 mL) extrahiert und filtriert (F4). Die gelbe Lösung wird langsam bis zur einsetzenden Kristallisation eingeeengt und 10 Stunden bei 5 °C gelagert, wobei sich farblose Kristalle bilden. Nach Entfernen des Überstandes und Trocknen im Hochvakuum werden 0.131 g (0.16mmol, 80 %) β -**24**N(SiMe₃)₂ in Form farbloser Kristalle erhalten. **Smp.** 161 °C (Zer.). **CHN** ber. % (gef.): C₂₄H₇₂N₈P₄Si₈ (821.46): C 35.09 (34.87), H 8.83 (8.46), N 13.64 (12.96). **¹H-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = 0.21 (s, 18H, Si(CH₃)₃), 0.29 (s, 18H, Si(CH₃)₃), 0.30 (s, Si(CH₃)₃). **¹³C{¹H}-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 75.5 MHz): δ = 4.0 (t, ⁴*J*(¹³C-³¹P) = 2.5 Hz, Si(CH₃)₃), 4.2 (s, Si(CH₃)₃), 5.2 (t, ⁴*J*(¹³C-³¹P) = 3.5 Hz, Si(CH₃)₃). **²⁹Si{¹H}-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 59.6 MHz): δ = 8.25 (s, Si(CH₃)₃), 8.26 (m, Si(CH₃)₃), 9.38 (d, ³*J*(²⁹Si-³¹P) = 3.4 Hz, Si(CH₃)₃). **³¹P{¹H}-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 121.5 MHz): δ = 21.7 (dt, ¹*J*(³¹P-³¹P) = 178 Hz, ²*J*(³¹P-³¹P) = 18 Hz), 110.4 (d, ²*J*(³¹P-³¹P) = 18 Hz), 195.4 (d, ¹*J*(³¹P-³¹P) = 178 Hz). **IR** (ATR, 16 scans): 2952 (m), 2896 (m), 2359 (w), 2341 (w), 1402 (w), 1301 (w), 1244 (s), 1055 (w), 1030 (w), 1008 (w), 955 (m), 920 (s), 833 (s), 815 (m), 766 (m), 751 (w), 695 (w), 666 (s), 619 (m), 606 (m). **Raman** (70 mW, 3 scans, 25 °C, cm⁻¹): 2995 (3), 2968 (4), 2912 (10), 2807 (1), 1683 (1), 1545 (1), 1421 (2), 1277 (1), 1259 (1), 1066 (1), 1054 (1), 1019 (1), 966 (1), 931 (1), 887 (1), 864 (1), 844 (1), 795 (1), 779 (1), 751 (1), 711 (2), 691 (3), 622 (6), 555 (6), 497 (2), 465 (3), 431 (1), 417 (2), 400 (5), 381 (2), 356 (1), 308 (1), 270 (2), 236 (1), 203 (2), 153 (1). **MS** (Cl⁺, Isobutan): 821 [M +H]⁺, 441 [((CH₃)₃Si)₂N-NPP(P)N-N(Si(CH₃)₃)₂]⁺.

Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung von β -**24**N(SiMe₃)₂ nach Kühlung auf 5 °C erhalten.

6.6 Kristallographische Daten zu den Verbindungen

Tabelle 6.6.1: Kristallographische Daten zu den Verbindungen **4** und **5**.

Verbindung	4	5
Formeleinheit	C ₁₆ H ₃₆ F ₆ NO ₄ PSi ₅	C ₂₀ H ₅₄ F ₆ N ₂ O ₆ P ₂ S ₂ Si ₈
Rel. Molmasse [g mol ⁻¹]	591.88	883.43
Farbe	farblos	orange
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> [Å]	16.9769(5)	9.7411(4)
<i>b</i> [Å]	9.3993(3)	17.2317(9)
<i>c</i> [Å]	37.984(1)	27.196(1)
α [°]	90.00	90.00
β [°]	93.495(2)	91.248(2)
γ [°]	90.00	90.00
<i>V</i> [Å ³]	6049.9(3)	4564.0(4)
<i>Z</i>	8	4
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	1.300	1.286
μ [mm ⁻¹]	0.347	0.453
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)
Remessene Reflexe	69902	40065
Unabhängige Reflexe	9209	10412
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7148	7287
$R_{\text{int.}}$	0.0410	0.0475
<i>F</i> (000)	2480	1856
R_1 ($R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$)	0.0412	0.0612
$wR_2 (F^2)$	0.0984	0.1931
GooF	1.040	1.077
Parameter	310	580

Tabelle 6.6.2: Kristallographische Daten zu den Verbindungen **6** und **7**.

Verbindung	6	7
Formeleinheit	C ₁₇ H ₃₀ AgClF ₅ N ₂ PSi ₄	C ₆₀ H ₁₀₈ Ag ₄ Cl ₄ F ₂₀ N ₄ P ₄ Si ₁₆
Rel. Molmasse [g mol ⁻¹]	644.08	2412.10
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	8.8451(5) Å	14.7631(2) Å
<i>b</i> [Å]	12.1525(6) Å	14.7767(2) Å
<i>c</i> [Å]	13.8638(8) Å	24.6511(4) Å
α [°]	90.811(3)°	73.796(1)°
β [°]	104.190(3)°	88.5870(1)°
γ [°]	99.590(3)°	89.9520(1)°
<i>V</i> [Å ³]	1422.2(1)	5162.33(1)
<i>Z</i>	2	2
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	1.504	1.552
μ [mm ⁻¹]	1.07	1.17
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)
Gemessene Reflexe	44724	173195
Unabhängige Reflexe	10064	37217
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6531	22342
<i>R</i> _{int.}	0.043	0.051
<i>F</i> (000)	652	2432
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.050	0.046
w <i>R</i> ₂ (F^2)	0.134	0.085
GooF	1.016	1.017
Parameter	348	1045

Tabelle 6.6.3: Kristallographische Daten zu den Verbindungen **8** und **9**.

	8	9
Formeleinheit	$C_{11}H_{30}Cl_4GaN_2PSi_4 \cdot CH_2Cl_2$	$C_{21.17}H_{55.52}Cl_{6.83}Ga_2N_4P_2Si_8 \cdot 4(CH_2Cl_2)$
Rel. Molmasse [g mol ⁻¹]	630.15	1374.18
Farbe	gelb	Gelb
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	28.7479(1) Å	9.8121(7) Å
<i>b</i> [Å]	13.1009(4) Å	11.6925(8) Å
<i>c</i> [Å]	15.2495(6) Å	15.072(1) Å
α [°]	90°	75.135(5)°
β [°]	90°	74.483(4)°
γ [°]	90°	69.088(4)°
<i>V</i> [Å ³]	5743.3(4)	1531.3(2)
<i>Z</i>	8	2
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	1.458	1.490
μ [mm ⁻¹]	1.74	1.76
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)
Gemessene Reflexe	52470	43123
Unabhängige Reflexe	10837	8464
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7500	5284
$R_{\text{int.}}$	0.096	0.069
<i>F</i> (000)	2576	699
R_1 ($R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$)	0.050	0.056
$wR_2 (F^2)$	0.089	0.134
GooF	1.011	1.004
Parameter	515	216

Tabelle 6.6.4: Kristallographische Daten zu den Verbindungen TritNH₂, **11**Trit und **11**Dipp.

Verbindung	TritNH ₂	11 Trit	11 Dipp
Formeleinheit	C ₁₉ H ₁₇ N	C ₂₂ H ₂₅ NSi	C ₁₅ H ₂₇ NSi
Rel. Molmasse [g mol ⁻¹]	259.34	331.52	249.47
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> [Å]	8.7276(4)	10.4992(6)	6.359(1)
<i>b</i> [Å]	8.9297(4)	10.5357(6)	17.939(3)
<i>c</i> [Å]	10.6603(5)	10.8697(6)	28.954(5)
α [°]	68.479(3)	71.356(3)	90.00
β [°]	81.040(3)	62.236(3)	95.088(7)
γ [°]	64.415(2)	65.318(2)	90.00
<i>V</i> [Å ³]	697.10(6)	954.96(9)	3289.7(9)
<i>Z</i>	2	2	8
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	1.236	1.153	1.007
μ [mm ⁻¹]	0.07	0.13	0.13
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Gemessene Reflexe	15288	28452	30339
Unabhängige Reflexe	3001	5572	10003
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1955	4362	6845
<i>R</i> _{int.}	0.047	0.043	0.075
<i>F</i> (000)	276	356	1104
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.0440	0.0428	0.0646
w <i>R</i> ₂ (F^2)	0.1009	0.1200	0.1535
GooF	1.005	1.099	1.031
Parameter	194	224	656

Tabelle 6.6.5: Kristallographische Daten zu den Verbindungen **12Ter** und **12Mes***.

Verbindung	12Ter	12Mes*
Formeleinheit	C ₂₇ H ₃₄ Cl ₂ NPSi	C ₂₁ H ₃₈ Cl ₂ NPSi
Rel. Molmasse [g mol ⁻¹]	502.51	434.48
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> [Å]	16.1703(5)	10.2067(8)
<i>b</i> [Å]	17.8854(5)	12.397(1)
<i>c</i> [Å]	18.3110(5)	19.757(2)
α [°]	90.00	90.00
β [°]	90.00	101.559(4)
γ [°]	90.00	90.00
<i>V</i> [Å ³]	5295.8(3)	2449.1(3)
<i>Z</i>	8	4
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	1.261	1.178
μ [mm ⁻¹]	0.37	0.39
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)
Gemessene Reflexe	96783	24935
Unabhängige Reflexe	11924	5346
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	8935	3725
$R_{\text{int.}}$	0.034	0.062
<i>F</i> (000)	2128	936
R_1 ($R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$)	0.0379	0.0407
$wR_2 (F^2)$	0.1082	0.0978
GooF	1.036	1.028
Parameter	298	257

Tabelle 6.6.6: Kristallographische Daten zu den Verbindungen **13** und **15Ter**.

Verbindung	13	15Ter
Formeleinheit	C ₂₁ H ₂₀ Cl ₂ NPSi	C ₄₈ H ₅₀ Cl ₂ N ₂ P ₂
Rel. Molmasse [g mol ⁻¹]	416.34	787.74
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>Fdd2</i>
<i>a</i> [Å]	14.9031(4)	21.936(2)
<i>b</i> [Å]	16.7323(4)	44.948(3)
<i>c</i> [Å]	17.0281(4)	8.5007(5)
α [°]	90.00	90.00
β [°]	108.387(1)	90.00
γ [°]	90.00	90.00
<i>V</i> [Å ³]	4029.4(2)	8381.6(1)
<i>Z</i>	8	8
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	1.373	1.249
μ [mm ⁻¹]	0.47	0.27
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)
Gemessene Reflexe	52509	19101
Unabhängige Reflexe	10703	5100
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7976	4291
$R_{\text{int.}}$	0.046	0.056
<i>F</i> (000)	1728	3328
R_1 ($R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$)	0.0469	0.0525
$wR_2 (F^2)$	0.1198	0.1386
GooF	1.037	1.069
Parameter	643	268

Tabelle 6.6.7: Kristallographische Daten zu den Verbindungen **15Dipp** und **15Ad**.

Verbindung	15Dipp	15Ad	15Ad
Formeleinheit	C ₂₄ H ₃₄ Cl ₂ N ₂ P ₂	C ₂₀ H ₃₀ Cl ₂ N ₂ P ₂	C ₂₀ H ₃₀ Cl ₂ N ₂ P ₂
Rel. Molmasse [g mol ⁻¹]	483.37	431.30	431.30
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	9.7403(3)	14.3494(7)	14.3300(6)
<i>b</i> [Å]	17.4140(6)	11.8705(6)	11.8618(5)
<i>c</i> [Å]	15.9047(5)	12.7844(7)	12.7797(5)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	103.603(2)	110.751(3)	110.676(2)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> [Å ³]	2622.0(2)	2036.4(2)	2032.4(1)
<i>Z</i>	4	4	4
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	1.224	1.407	1.410
μ [mm ⁻¹]	0.38	0.48	0.49
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Gemessene Reflexe	35461	18530	20917
Unabhängige Reflexe	13525	4886	5874
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	11191	2891	4388
<i>R</i> _{int.}	0.029	0.070	0.058
<i>F</i> (000)	1024	912	912
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.048	0.0497	0.042
w <i>R</i> ₂ (F^2)	0.1043	0.1093	0.115
Goof	1.048	0.938	1.035
Parameter	558	235	235

Tabelle 6.6.8: Kristallographische Daten zu den Verbindungen **15Trit** und **15Trit·CH₂Cl₂**.

Verbindung	15Trit	15Trit·CH₂Cl₂
Formeleinheit	C ₃₈ H ₃₀ Cl ₂ N ₂ P ₂	C ₃₈ H ₃₀ Cl ₂ N ₂ P ₂ ·CH ₂ Cl ₂
Rel. Molmasse [g mol ⁻¹]	647.48	732.41
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> [Å]	21.6043(3)	9.9150(3)
<i>b</i> [Å]	8.7995(1)	14.6355(4)
<i>c</i> [Å]	17.6203(3)	12.0346(3)
α [°]	90.00	90.00
β [°]	104.845(1)	90.437(2)
γ [°]	90.00	90.00
<i>V</i> [Å ³]	3237.94(8)	1746.30(8)
<i>Z</i>	4	2
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	1.328	1.393
μ [mm ⁻¹]	0.33	0.46
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	200(2)	173(2)
Gemessene Reflexe	37888	15639
Unabhängige Reflexe	7385	6877
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5374	5903
<i>R</i> _{int.}	0.106	0.023
<i>F</i> (000)	1344	756
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.0449	0.0326
<i>wR</i> ₂ (F^2)	0.1163	0.0665
GooF	1.019	1.034
Parameter	397	446

Tabelle 6.6.9: Kristallographische Daten zu den Verbindungen **15N**(SiMe₃)₂ und **16**.

Verbindung	15N (SiMe ₃) ₂	16
Formeleinheit	C ₁₂ H ₃₆ Cl ₂ N ₄ P ₂ Si ₄	C ₁₂ H ₂₀ F ₁₂ N ₂ O ₂ P ₂ Si ₂
Rel. Molmasse [g mol ⁻¹]	481.65	570.42
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2/n</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> [Å]	13.0246(5)	20.253(2)
<i>b</i> [Å]	15.6553(6)	8.7053(7)
<i>c</i> [Å]	13.0864(5)	13.457(1)
α [°]	90.00	90.00
β [°]	91.561(2)	96.091(4)
γ [°]	90.00	90.00
<i>V</i> [Å ³]	2667.4(2)	2359.1(3)
<i>Z</i>	4	4
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	1.199	1.606
μ [mm ⁻¹]	0.55	0.39
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)
Gemessene Reflexe	31467	19529
Unabhängige Reflexe	6433	4093
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4719	2620
$R_{\text{int.}}$	0.038	0.035
<i>F</i> (000)	1024	1152
R_1 ($R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$)	0.0492	0.0378
$wR_2 (F^2)$	0.1344	0.0971
GooF	1.042	1.008
Parameter	232	212

Tabelle 6.6.10: Kristallographische Daten zu den Verbindungen **17** und **20**.

Verbindung	17	20
Formeleinheit	C ₂₄ H ₂₀ Cl ₄ N ₄ P ₄	C ₁₉ H ₁₆ Cl ₂ NP
Rel. Molmasse [g mol ⁻¹]	630.12	360.20
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	9.3256(4)	8.8293(5)
<i>b</i> [Å]	9.3338(4)	10.0398(6)
<i>c</i> [Å]	17.1117(7)	19.933(1)
α [°]	105.682(2)	103.431(2)
β [°]	102.272(2)	95.608(2)
γ [°]	90.00	90.606(2)
<i>V</i> [Å ³]	1398.1(1)	1709.3(2)
<i>Z</i>	2	4
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	1.497	1.400
μ [mm ⁻¹]	0.68	0.47
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173(2)	173(2)
Gemessene Reflexe	30997	20794
Unabhängige Reflexe	6090	8875
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3646	6793
<i>R</i> _{int.}	0.073	0.029
<i>F</i> (000)	640	744
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.0482	0.0422
<i>wR</i> ₂ (F^2)	0.0962	0.1168
GooF	0.988	1.069
Parameter	325	423

Tabelle 6.6.11: Kristallographische Daten zur Verbindung β -24N(SiMe₃)₂.

Verbindung	β -24N(SiMe ₃) ₂
Formeleinheit	C ₂₄ H ₇₂ N ₈ P ₄ Si ₈
Rel. Molmasse [g mol ⁻¹]	821.50
Farbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	19.7610(9)Å
<i>b</i> [Å]	12.4537(6)Å
<i>c</i> [Å]	20.164(1)Å
α [°]	90.00
β [°]	109.274(2)
γ [°]	90.00
<i>V</i> [Å ³]	4684.3(4)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	1.165
μ [mm ⁻¹]	0.39
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073
<i>T</i> [K]	173(2)
Gemessene Reflexe	89704
Unabhängige Reflexe	20100
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	12730
<i>R</i> _{int.}	0.053
<i>F</i> (000)	1776
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.044
<i>wR</i> ₂ (F^2)	0.116
Goof	1.011
Parameter	421

6.7 Strukturparameter zu den Verbindungen

Schema 6.7.1. Nummerierungsschema von 4.

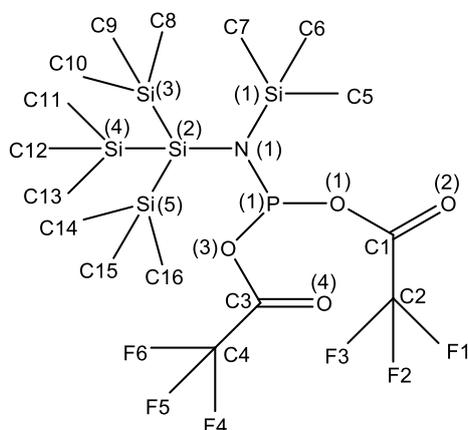


Tabelle 6.7.1: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von 4.

P–N	1.633(1)	N–Si2–Si4	114.61(4)
P–O1	1.712(1)	Si3–Si2–Si4	111.95(2)
P–O3	1.721(1)	N–Si2–Si5	108.52(4)
Si1–N	1.803(1)	Si3–Si2–Si5	106.41(2)
Si2–N	1.825(1)	Si4–Si2–Si5	105.16(2)
Si2–Si3	2.3687(6)	P–N–Si1	124.77(8)
Si2–Si4	2.3695(6)	P–N–Si2	111.77(7)
Si2–Si5	2.3912(6)	Si1–N–Si2	123.46(7)
O1–C1	1.331(2)	C1–O1–P	120.1(1)
O2–C1	1.183(2)	C3–O3–P	118.4(1)
O3–C3	1.327(2)	O2–C1–O1	128.0(2)
O4–C3	1.185(2)	O2–C1–C2	122.8(2)
N–P–O1	101.62(6)	O1–C1–C2	109.2(1)
N–P–O3	98.36(6)	O4–C3–O3	127.3(2)
O1–P–O3	91.90(6)	O4–C3–C4	121.8(2)
N–Si2–Si3	109.71(5)	O3–C3–C4	110.9(2)

Schema 6.7.2. Nummerierungsschema von **5**.

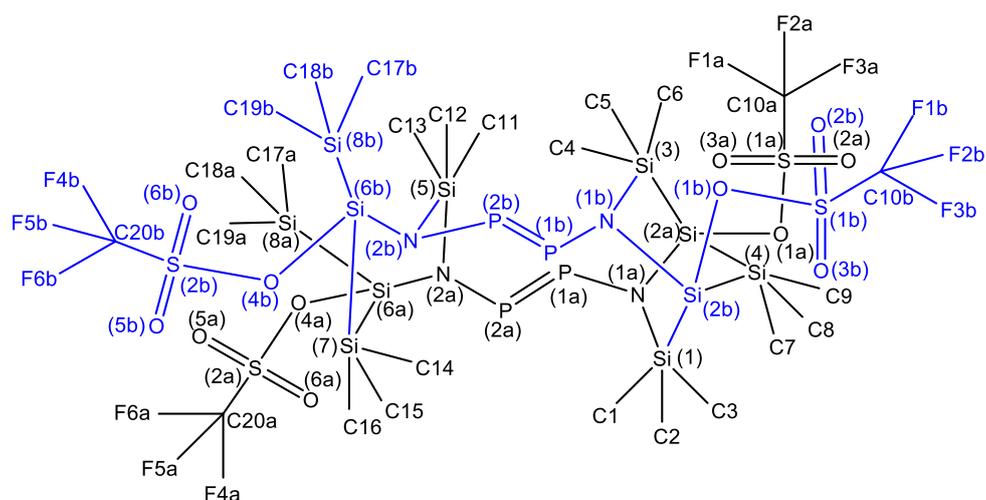


Tabelle 6.7.2: Ausgewählte Atomabstände (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **5**.

Si1–N1A	1.783(2)	N1A–P1A–P2A	112.1(1)
Si3–N1B	1.65(2)	N2A–P2A–P1A	96.6(1)
Si5–N2A	1.752(3)	P1A–N1A–Si2A	109.6(2)
Si5–N2B	2.05(2)	P1A–N1A–Si1	124.5(2)
P1A–N1A	1.704(4)	Si2A–N1A–Si1	125.1(2)
P1A–P2A	2.050(2)	Si6A–N2A–P2A	116.2(2)
P2A–N2A	1.747(3)	Si6A–N2A–Si5	128.7(2)
N1A–Si2A	1.766(3)	P2A–N2A–Si5	114.8(2)
N2A–Si6A	1.735(3)	P1B–N1B–Si2B	111(1)
P1B–N1B	1.74(3)	P2B–N2B–Si6B	107(1)
P1B–P2B	2.04(3)	P2B–N2B–Si5	112(1)
P2B–N2B	1.79(3)	N1A–P1A–P2A–N2A	–178.9(2)
N1B–Si2B	1.75(3)	P2A–P1A–N1A–Si1	–1.5(3)
N2B–Si6B	1.81(3)	P1A–P2A–N2A–Si6A	–89.6(2)
N1B–P1B–P2B	111(1)	N1B–P1B–P2B–N2B	180(2)
N2B–P2B–P1B	91(1)	P2B–P1B–N1B–Si3	8(3)
Si3–N1B–P1B	132(1)	P1B–P2B–N2B–Si6B	112(1)

Schema 6.7.3. Nummerierungsschema von **6**.

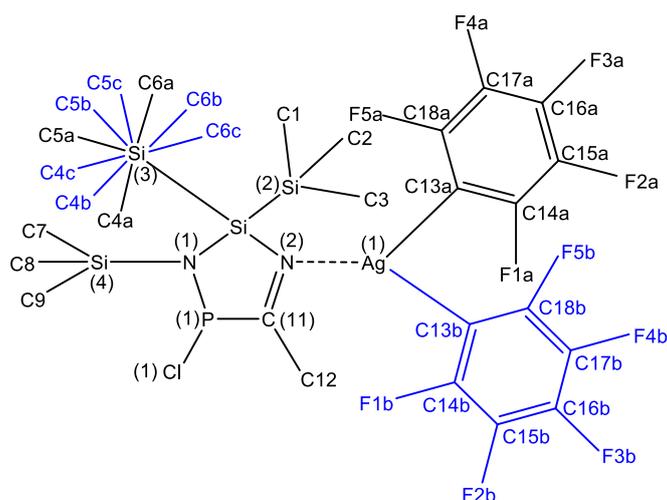


Tabelle 6.7.3: Ausgewählte Atomabstände (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **6**.

Si1–N1	1.769(3)	C11–N2–Ag1	123.6(2)
Si1–N2	1.797(2)	Si1–N2–Ag1	120.6(1)
Si1–Si3	2.373(1)	N2–C11–C12	124.5(3)
Si1–Si2	2.374(1)	N2–C11–P1	117.4(2)
Si4–N1	1.778(2)	C12–C11–P1	118.1(2)
P1–N1	1.672(3)	P1–N1–Si1	115.1(1)
P1–C11	1.864(3)	P1–N1–Si4	117.2(2)
P1–Cl1	2.124(1)	Si1–N1–Si4	127.6(2)
Ag1–N2	2.127(2)	N1–Si1–N2–C11	3.9(2)
N2–C11	1.270(4)	N1–Si1–N2–Ag1	178.9(1)
C11–C12	1.500(4)	Ag1–N2–C11–P1	–175.1(1)
N1–Si1–N2	96.3(1)	Si1–N2–C11–P1	–0.3(3)
N1–Si1–Si3	114.8(1)	N1–P1–C11–N2	–3.6(3)
N2–Si1–Si3	105.37(8)	C11–P1–C11–N2	102.3(2)
N1–Si1–Si2	112.79(9)	C11–P1–N1–Si1	6.1(2)
N2–Si1–Si2	104.43(9)	C11–P1–N1–Si1	–86.3(2)
N1–P1–C11	95.2(1)	N2–Si1–N1–P1	–6.5(2)
N1–P1–Cl1	105.7(1)	C13B–Ag1–N2–C11	85(2)
C11–P1–Cl1	91(1)	C13A–Ag1–N2–C11	76(2)

C13B–Ag1–N2	174(2)	C13B–Ag1–N2–Si1	–90(2)
C13A–Ag1–N2	177.47(9)	C13A–Ag1–N2–Si1	–99(2)
C11–N2–Si1	115.6(2)		

Schema 6.7.4. Nummerierungsschema von **7**.

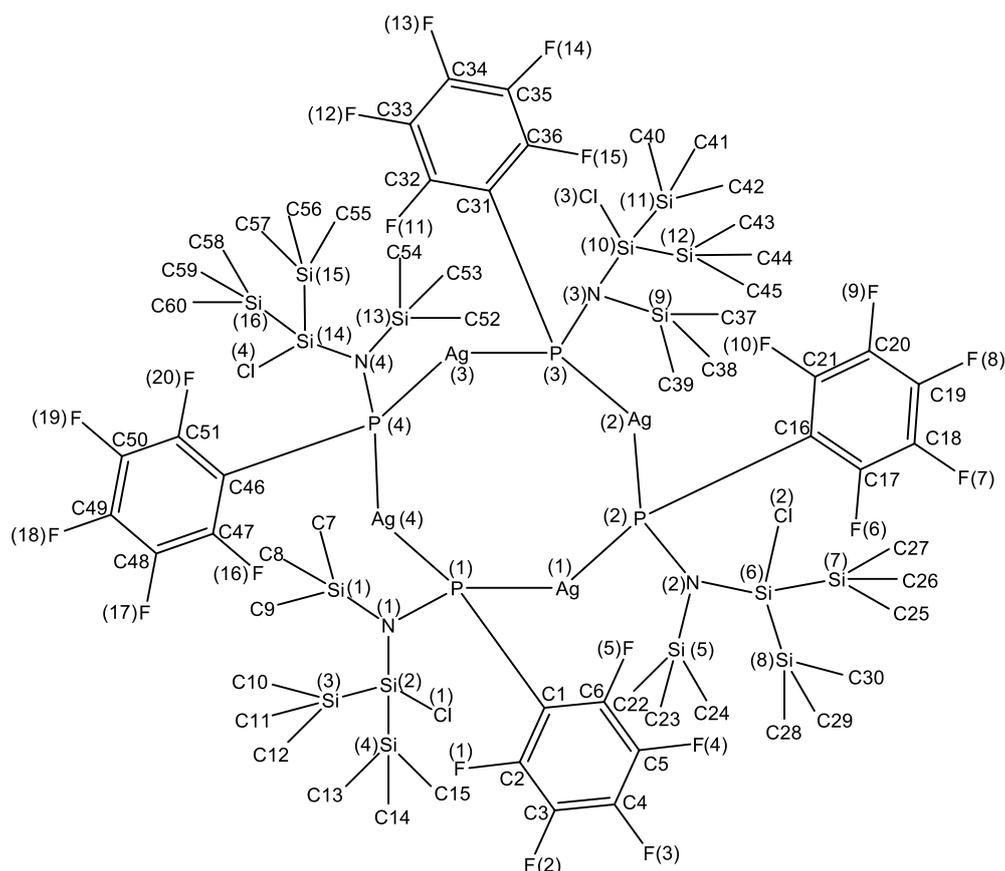


Tabelle 6.7.4: Ausgewählte Atomabstände (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **7**.

Ag1–P2	2.4158(7)	C16–P2–Ag2	101.64(8)
Ag1–P1	2.4259(7)	Ag1–P2–Ag2	104.99(2)
Ag2–P3	2.4182(6)	N3–P3–C31	105.0(1)
Ag2–P2	2.4266(6)	N3–P3–Ag2	114.88(7)
Ag3–P4	2.4150(7)	C31–P3–Ag2	111.72(8)
Ag3–P3	2.4245(7)	N3–P3–Ag3	118.30(8)
Ag4–P1	2.4162(6)	C31–P3–Ag3	101.12(8)
Ag4–P4	2.4271(6)	Ag2–P3–Ag3	105.09(2)

P1–N1	1.721(2)	N4–P4–C46	105.2(1)
P1–C1	1.846(3)	N4–P4–Ag3	115.50(7)
P2–N2	1.724(2)	C46–P4–Ag3	110.74(8)
P2–C16	1.846(3)	N4–P4–Ag4	118.42(7)
P3–N3	1.724(2)	C46–P4–Ag4	100.52(8)
P3–C31	1.847(3)	Ag3–P4–Ag4	105.39(2)
P4–N4	1.720(2)	P4–Ag4–P1–N1	–96.5(1)
P4–C46	1.845(3)	P4–Ag4–P1–C1	144.4(1)
N1–Si2	1.760(2)	P4–Ag4–P1–Ag1	36.36(8)
N1–Si1	1.765(2)	P2–Ag1–P1–N1	165.86(9)
N2–Si6	1.758(2)	P2–Ag1–P1–C1	–80.4(1)
N2–Si5	1.766(2)	P2–Ag1–P1–Ag4	34.24(8)
N3–Si10	1.761(2)	P1–Ag1–P2–N2	94.2(1)
N3–Si9	1.764(2)	P1–Ag1–P2–C16	–146.7(1)
N4–Si14	1.759(2)	P1–Ag1–P2–Ag2	–37.50(8)
N4–Si13	1.769(2)	P3–Ag2–P2–N2	–164.5(1)
P2–Ag1–P1	160.38(2)	P3–Ag2–P2–C16	81.8(1)
P3–Ag2–P2	160.96(2)	P3–Ag2–P2–Ag1	–34.30(9)
P4–Ag3–P3	160.78(2)	P2–Ag2–P3–N3	–93.9(1)
P1–Ag4–P4	160.33(2)	P2–Ag2–P3–C31	146.7(1)
N1–P1–C1	105.1(1)	P2–Ag2–P3–Ag3	37.86(9)
N1–P1–Ag4	115.91(7)	P4–Ag3–P3–N3	162.9(1)
C1–P1–Ag4	110.10(8)	P4–Ag3–P3–C31	–83.3(1)
N1–P1–Ag1	118.16(8)	P4–Ag3–P3–Ag2	33.07(9)
C1–P1–Ag1	100.78(8)	P3–Ag3–P4–N4	96.4(1)
Ag4–P1–Ag1	105.61(2)	P3–Ag3–P4–C46	–144.2(1)
N2–P2–C16	104.7(1)	P3–Ag3–P4–Ag4	–36.33(9)
N2–P2–Ag1	115.43(7)	P1–Ag4–P4–N4	–164.4(1)
C16–P2–Ag1	111.32(8)	P1–Ag4–P4–C46	81.8(1)
N2–P2–Ag2	117.96(7)	P1–Ag4–P4–Ag3	–33.34(9)

Schema 6.7.5. Nummerierungsschema von **8**.

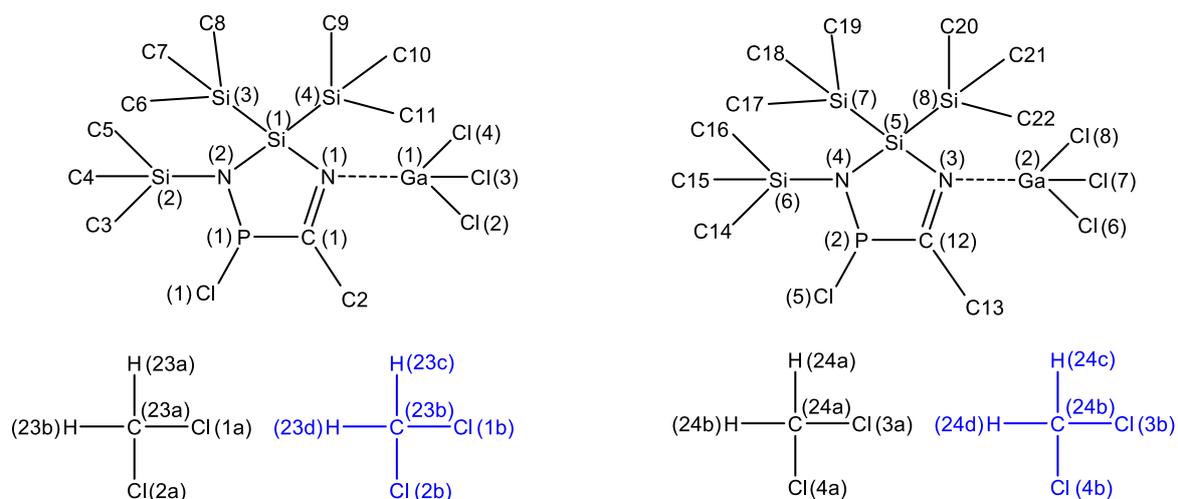


Tabelle 6.7.5: Ausgewählte Atomabstände (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **8**.

P1–N2	1.664(4)	P2–N4	1.662(4)
P1–C1	1.862(5)	P2–C12	1.854(6)
P1–Cl1	2.147(2)	P2–Cl5	2.140(2)
Ga1–N1	1.971(4)	N3–C12	1.280(7)
Si1–N2	1.776(4)	N3–Ga2	1.970(4)
Si1–N1	1.843(4)	N3–Si5	1.840(4)
N1–C1	1.284(6)	N4–Si5	1.774(4)
C1–C2	1.498(7)	C12–C13	1.517(7)
Si2–N2	1.792(4)	N4–Si6	1.799(4)
Si1–Si3	2.391(2)	Si5–Si7	2.393(2)
Si1–Si4	2.404(2)	Si5–Si8	2.394(2)
N2–P1–C1	95.2(2)	N4–P2–C12	95.0(2)
N2–P1–Cl1	105.1(2)	N4–P2–Cl5	106.1(2)
C1–P1–Cl1	89.7(2)	C12–P2–Cl5	90.3(2)
N2–Si1–N1	94.9(2)	N4–Si5–N3	94.8(2)
N2–Si1–Si3	110.4(2)	N4–Si5–Si7	110.8(2)
N1–Si1–Si3	106.4(1)	N3–Si5–Si7	105.60(2)
N2–Si1–Si4	111.3(2)	N4–Si5–Si8	109.6(2)
N1–Si1–Si4	107.4(2)	N3–Si5–Si8	109.6(2)

Si3–Si1–Si4	122.58(8)	Si7–Si5–Si8	122.75(8)
C1–N1–Si1	114.8(4)	C12–N3–Si5	114.5(4)
C1–N1–Ga1	122.8(4)	C12–N3–Ga2	122.3(4)
Si1–N1–Ga1	122.3(2)	Si5–N3–Ga2	123.0(2)
P1–N2–Si1	116.3(2)	P2–N4–Si5	116.2(2)
P1–N2–Si2	115.6(2)	P2–N4–Si6	115.1(2)
Si1–N2–Si2	127.9(2)	Si5–N4–Si6	128.6(2)
N1–C1–C2	125.2(5)	N3–C12–C13	125.8(5)
N1–C1–P1	117.7(4)	N3–C12–P2	118.1(4)
C2–C1–P1	117.1(4)	C13–C12–P2	116.1(4)
N2–Si1–N1–C1	–4.1(4)	C12–P2–N4–Si5	–11.8(3)
Si3–Si1–N1–C1	108.9(4)	C15–P2–N4–Si5	80.0(3)
Si4–Si1–N1–C1	–118.3(4)	C12–P2–N4–Si6	172.6(3)
N2–Si1–N1–Ga1	179.8(2)	C15–P2–N4–Si6	–95.6(2)
Si3–Si1–N1–Ga1	–67.2(2)	P2–N4–Si5–N3	11.9(3)
Si4–Si1–N1–Ga1	65.7(3)	Si6–N4–Si5–N3	–173.1(3)
C1–P1–N2–Si1	–10.1(3)	P2–N4–Si5–Si7	–96.8(2)
C11–P1–N2–Si1	81.0(2)	Si6–N4–Si5–Si7	78.2(3)
C1–P1–N2–Si2	173.5(3)	P2–N4–Si5–Si8	124.6(2)
C11–P1–N2–Si2	–95.4(2)	Si6–N4–Si5–Si8	–60.4(3)
N1–Si1–N2–P1	9.5(3)	C12–N3–Si5–N4	–6.5(4)
Si3–Si1–N2–P1	–100.1(2)	Ga2–N3–Si5–N4	176.6(3)
Si4–Si1–N2–P1	120.3(2)	C12–N3–Si5–Si7	106.7(4)
N1–Si1–N2–Si2	–174.7(3)	Ga2–N3–Si5–Si7	–70.2(3)
Si3–Si1–N2–Si2	75.8(3)	C12–N3–Si5–Si8	–119.3(4)
Si4–Si1–N2–Si2	–63.8(3)	Ga2–N3–Si5–Si8	63.9(3)
Si1–N1–C1–C2	178.3(4)	Si5–N3–C12–C13	–177.5(4)
Ga1–N1–C1–C2	–5.6(8)	Ga2–N3–C12–C13	–0.7(8)
Si1–N1–C1–P1	–1.9(5)	Si5–N3–C12–P2	–0.3(5)
Ga1–N1–C1–P1	174.1(2)	Ga2–N3–C12–P2	176.6(2)

N2–P1–C1–N1	7.4(5)	N4–P2–C12–N3	7.4(5)
Cl1–P1–C1–N1	–97.7(4)	Cl5–P2–C12–N3	–98.8(4)
N2–P1–C1–C2	–172.8(4)	N4–P2–C12–C13	–175.1(4)
Cl1–P1–C1–C2	82.0(4)	Cl5–P2–C12–C13	78.7(4)

Schema 6.7.6. Nummerierungsschema von **9**.

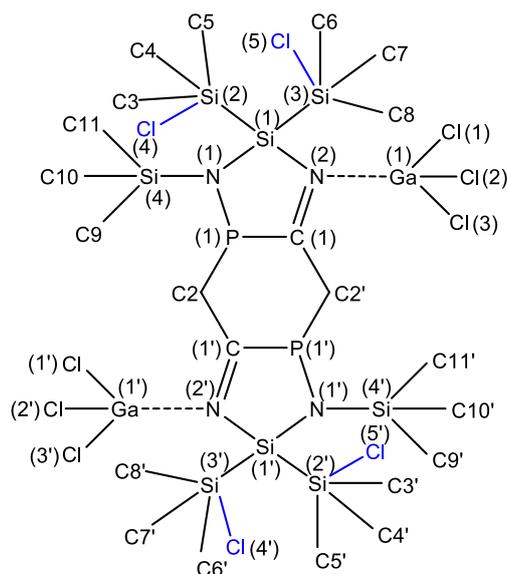


Tabelle 6.7.6: Ausgewählte Atomabstände (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **9**.

N1–P1	1.683(3)	C2ⁱ–C1–P1	116.3(2)
N1–Si1	1.773(3)	C1ⁱ–C2–P1	108.1(2)
N1–Si4	1.786(3)	Si1–N1–P1–C1	3.2(2)
N2–C1	1.295(4)	Si4–N1–P1–C1	178.2(2)
N2–Si1	1.842(3)	Si1–N1–P1–C2	96.7(2)
N2–Ga1	1.984(3)	Si4–N1–P1–C2	–88.3(2)
P1–C1	1.844(3)	P1–N1–Si1–N2	–2.2(2)
P1–C2	1.918(3)	Si4–N1–Si1–N2	–176.4(2)
Si1–Si3	2.391(1)	P1–N1–Si1–Si3	–113.3(1)
Si1–Si2	2.393(1)	Si4–N1–Si1–Si3	72.5(2)
C1–C2ⁱ	1.479(4)	P1–N1–Si1–Si2	108.4(1)
P1–N1–Si1	115.8(2)	Si4–N1–Si1–Si2	–65.9(2)

P1–N1–Si4	115.8(2)	C1–N2–Si1–N1	–0.5(2)
Si1–N1–Si4	128.1(2)	Ga1–N2–Si1–N1	–179.6(2)
C1–N2–Si1	114.9(2)	C1–N2–Si1–Si3	115.5(2)
C1–N2–Ga1	121.1(2)	Ga1–N2–Si1–Si3	–63.7(2)
Si1–N2–Ga1	124.0(1)	C1–N2–Si1–Si2	–113.1(2)
N1–P1–C1	96.0(1)	Ga1–N2–Si1–Si2	67.8(2)
N1–P1–C2	104.6(1)	Si1–N2–C1–C2ⁱ	–174.2(2)
C1–P1–C2	91.9(1)	Ga1–N2–C1–C2ⁱ	5.0(4)
N1–Si1–N2	95.5(1)	Si1–N2–C1–P1	2.7(3)
N1–Si1–Si3	112.85(9)	Ga1–N2–C1–P1	–178.1(1)
N2–Si1–Si3	107.08(9)	N1–P1–C1–N2	–3.7(2)
N1–Si1–Si2	109.71(9)	C2–P1–C1–N2	–108.6(2)
N2–Si1–Si2	107.30(9)	N1–P1–C1–C2ⁱ	173.5(2)
Si3–Si1–Si2	121.13(5)	C2–P1–C1–C2ⁱ	68.7(3)
N2–C1–C2ⁱ	126.0(3)	N1–P1–C2–C1ⁱ	–158.2(2)
N2–C1–P1	117.7(2)	C1–P1–C2–C1ⁱ	–61.5(2)

Symmetriecode: (i) $-x+1, -y+1, -z$.

Schema 6.7.7. Nummerierungsschema von TritNH₂.

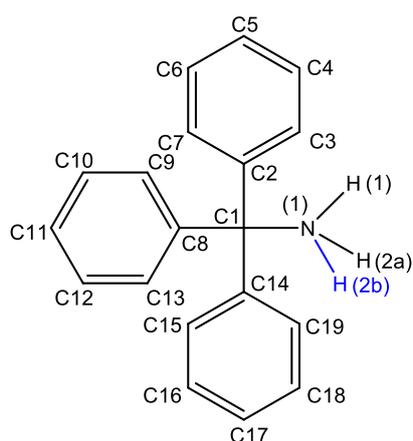


Tabelle 6.7.7: Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel (°) von TritNH₂.

N1–C1	1.487(2)	C1–N1–H2A	104(1)
N1–H1	0.97(1)	H1–N1–H2A	107(2)
N1–H2A	0.97(1)	C1–N1–H2B	114(2)
N1–H2B	0.97(1)	H1–N1–H2B	91(2)
C1–N1–H1	109(1)		

Schema 6.7.8. Nummerierungsschema von **11**Trit.

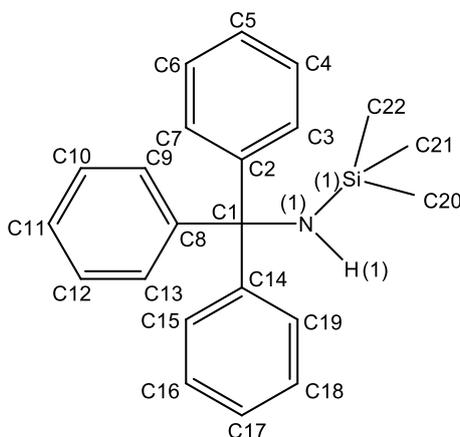


Tabelle 6.7.8: Ausgewählte Atomabstände (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **11**Trit.

Si1–N1	1.722(1)	N1–Si1–C21	102.55(6)
Si1–C22	1.851(2)	C1–N1–Si1	136.90(8)
Si1–C20	1.852(2)	C1–N1–H1	111(1)
Si1–C21	1.856(2)	Si1–N1–H1	112(1)
N1–C1	1.467(1)	C22–Si1–N1–C1	–59.1(2)
N1–H1	0.86(2)	C20–Si1–N1–C1	66.7(2)
N1–Si1–C22	112.67(7)	C21–Si1–N1–C1	–176.5(1)
N1–Si1–C20	115.12(8)		

Schema 6.7.9. Nummerierungsschema von **11Dipp**.

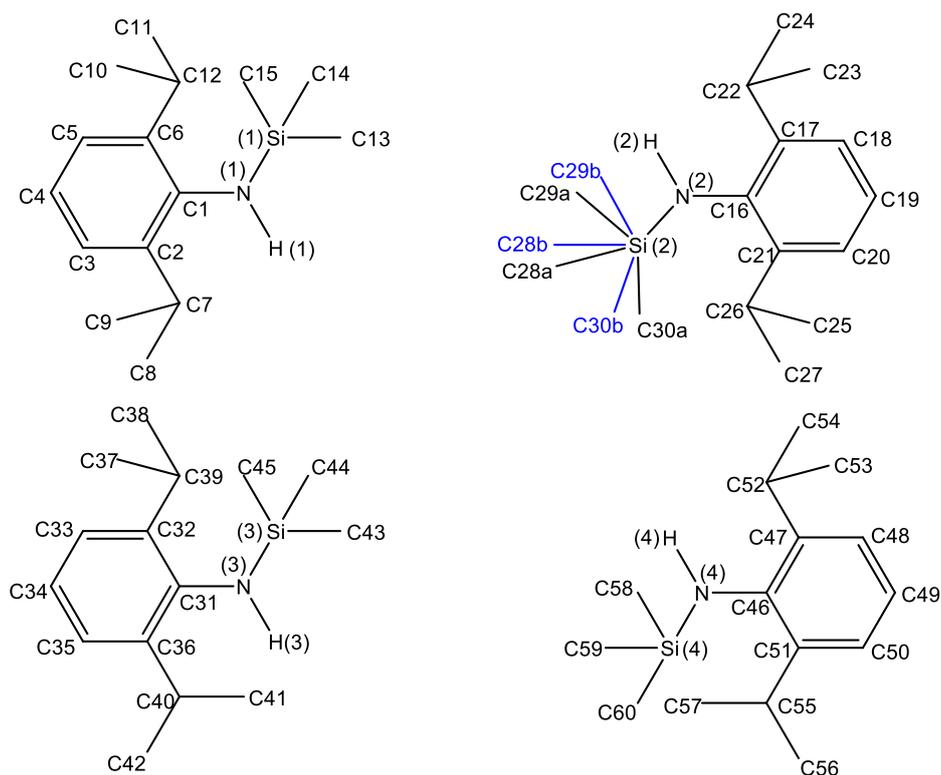


Tabelle 6.7.9: Ausgewählte Atomabstände (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **11Dipp**.

Si1–N1	1.732(4)	C16–N2–Si2	130.9(3)
Si1–C15	1.848(6)	C16–N2–H2A	117(3)
Si1–C14	1.853(5)	Si2–N2–H2A	112(3)
Si1–C13	1.871(6)	N3–Si3–C44	109.5(2)
N1–C1	1.415(6)	N3–Si3–C43	110.3(2)
N1–H1A	0.85(3)	N3–Si3–C45	108.1(2)
Si2–N2	1.720(4)	C31–N3–Si3	129.8(3)
Si2–C29B	1.77(2)	C31–N3–H3A	130(4)
Si2–C28A	1.81(1)	Si3–N3–H3A	100(4)
Si2–C30A	1.833(9)	N4–Si4–C60	107.4(3)
Si2–C30B	1.92(2)	N4–Si4–C59	112.4(3)
Si2–C29A	1.93(1)	N4–Si4–C58	107.0(2)
Si2–C28B	1.95(2)	C46–N4–Si4	130.8(3)
N2–C16	1.411(6)	C46–N4–H4A	129(5)

N2-H2A	0.85(3)	Si4-N4-H4A	100(5)
Si3-N3	1.725(4)	C15-Si1-N1-C1	5.5(5)
Si3-C44	1.835(6)	C14-Si1-N1-C1	127.0(4)
Si3-C43	1.851(6)	C13-Si1-N1-C1	-115.4(4)
Si3-C45	1.853(5)	Si1-N1-C1-C6	90.0(5)
N3-C31	1.427(6)	Si1-N1-C1-C2	-92.2(5)
N3-H3A	0.85(3)	C29B-Si2-N2-C16	-110.2(9)
Si4-N4	1.721(4)	C28A-Si2-N2-C16	114.7(6)
Si4-C60	1.843(6)	C30A-Si2-N2-C16	-10.5(6)
Si4-C59	1.845(7)	C30B-Si2-N2-C16	17.5(8)
Si4-C58	1.858(6)	C29A-Si2-N2-C16	-128.8(5)
N4-C46	1.409(6)	C28B-Si2-N2-C16	131.2(7)
N4-H4A	0.84(3)	Si2-N2-C16-C21	-95.7(5)
N1-Si1-C15	107.1(2)	Si2-N2-C16-C17	87.1(5)
N1-Si1-C14	109.6(2)	C44-Si3-N3-C31	-123.6(4)
N1-Si1-C13	111.1(3)	C43-Si3-N3-C31	120.5(4)
C1-N1-Si1	128.7(3)	C45-Si3-N3-C31	-2.4(5)
C1-N1-H1A	123(4)	Si3-N3-C31-C32	93.6(5)
Si1-N1-H1A	108(4)	Si3-N3-C31-C36	-89.1(5)
N2-Si2-C29B	117.0(6)	C60-Si4-N4-C46	-13.0(6)
N2-Si2-C28A	113.4(4)	C59-Si4-N4-C46	109.4(5)
N2-Si2-C30A	110.5(3)	C58-Si4-N4-C46	-134.0(4)
N2-Si2-C30B	107.0(5)	Si4-N4-C46-C51	97.4(5)
N2-Si2-C29A	104.3(3)	Si4-N4-C46-C47	-84.0(5)
N2-Si2-C28B	104.2(6)		

Schema 6.7.10. Nummerierungsschema von **12Ter**.

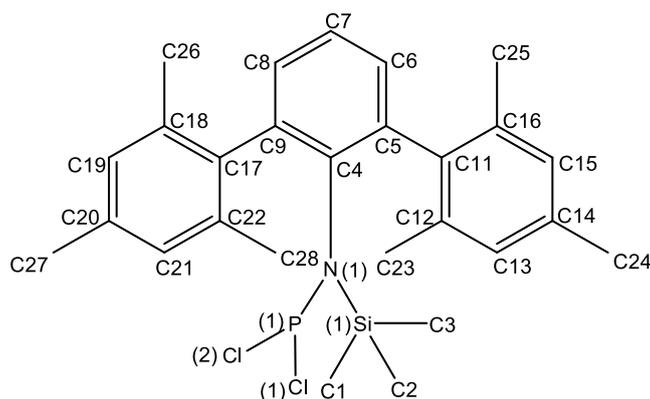


Tabelle 6.7.10: Ausgewählte Atomabstände (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **12Ter**.

P–N	1.6760(8)	C2–Si–C3	111.09(6)
P–Cl2	2.0932(4)	C1–Si–C3	108.06(6)
P–Cl1	2.1021(4)	C4–N–P	110.95(6)
Si–N	1.8110(8)	C4–N–Si	121.87(6)
Si–C2	1.865(1)	P–N–Si	127.17(5)
Si–C1	1.866(1)	Cl2–P–N–C4	–124.96(6)
Si–C3	1.874(1)	Cl1–P–N–C4	135.35(6)
N–C4	1.466(1)	Cl2–P–N–Si	56.29(7)
N–P–Cl2	107.5(3)	Cl1–P–N–Si	–43.40(7)
N–P–Cl1	101.79(3)	C2–Si–N–C4	–106.21(8)
Cl2–P–Cl1	95.50(2)	C1–Si–N–C4	134.75(8)
N–Si–C2	113.17(5)	C3–Si–N–C4	17.03(9)
N–Si–C1	110.23(5)	C2–Si–N–P	72.41(8)
C2–Si–C1	106.42(6)	C1–Si–N–P	–46.63(9)
N–Si–C3	107.79(5)	C3–Si–N–P	–164.34(7)

Schema 6.7.11. Nummerierungsschema von **12Mes***.

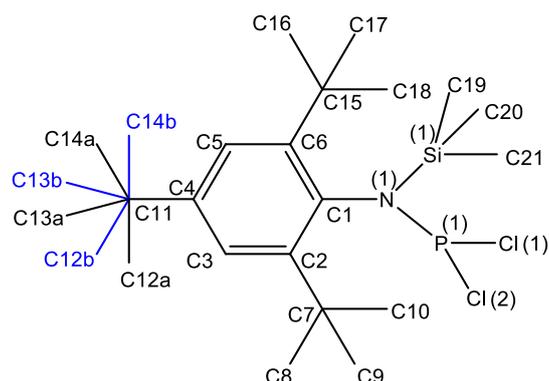


Tabelle 6.7.11: Ausgewählte Atomabstände (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **12Mes***.

N1–C1	1.486(2)	N1–Si1–C19	107.56(8)
N1–P1	1.658(2)	N1–Si1–C21	110.82(8)
N1–Si1	1.812(2)	N1–Si1–C20	112.82(9)
P1–Cl2	2.0944(8)	C1–N1–P1–Cl2	144.6(1)
P1–Cl1	2.1189(8)	Si1–N1–P1–Cl2	–31.8(1)
Si1–C19	1.852(2)	C1–N1–P1–Cl1	–118.6(1)
Si1–C21	1.854(2)	Si1–N1–P1–Cl1	65.0(1)
Si1–C20	1.857(2)	C1–N1–Si1–C19	19.6(1)
C1–N1–P1	117.5(1)	P1–N1–Si1–C19	–163.9(1)
C1–N1–Si1	114.6(1)	C1–N1–Si1–C21	142.6(1)
P1–N1–Si1	127.85(9)	P1–N1–Si1–C21	–40.9(1)
N1–P1–Cl2	102.63(6)	C1–N1–Si1–C20	–97.7(1)
N1–P1–Cl1	107.36(6)	P1–N1–Si1–C20	78.7(1)
Cl2–P1–Cl1	92.56(3)		

Schema 6.7.12. Nummerierungsschema von **13**.

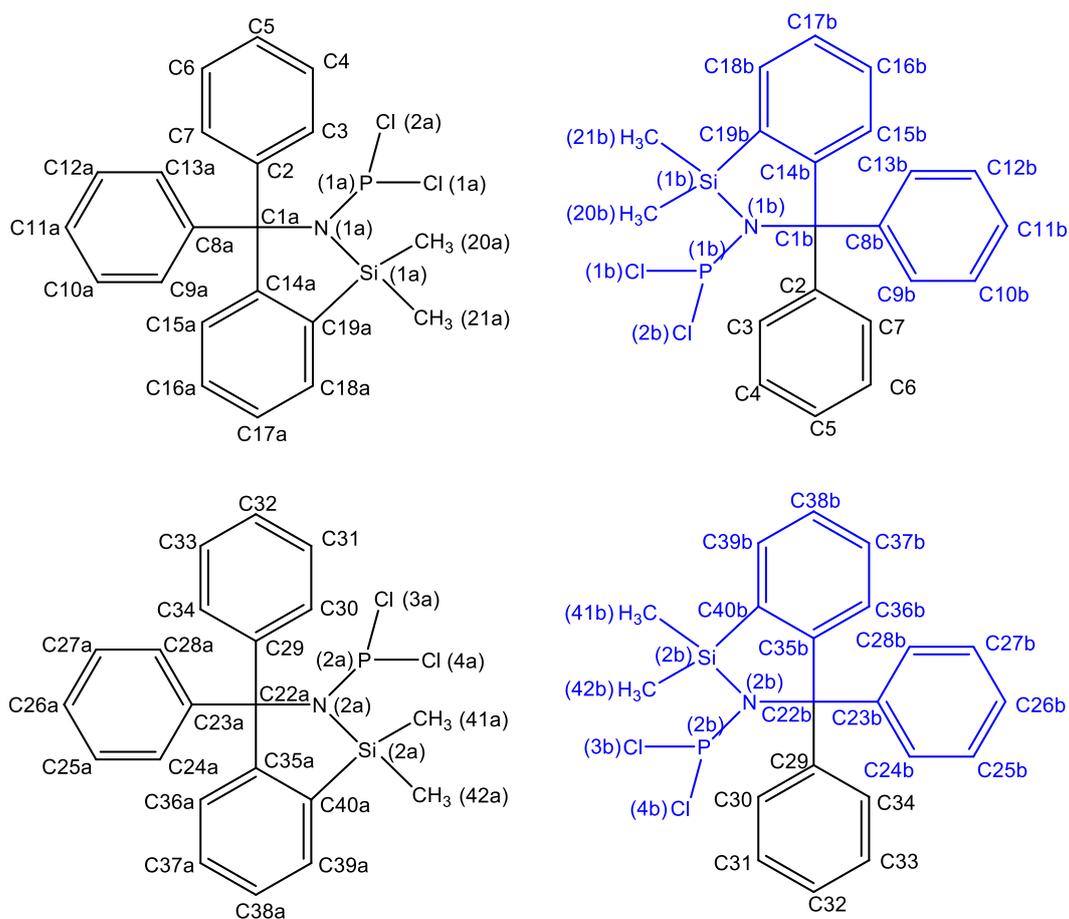


Tabelle 6.7.12: Ausgewählte Atomabstände (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **13**.

N1A–C1A	1.512(2)	C40A–Si2A–C42A	111.4(1)
N1A–P1A	1.656(2)	C41A–Si2A–C42A	109.5(2)
N1A–Si1A	1.769(2)	N2A–C22A–C35A	105.7(2)
P1A–C12A	2.0695(9)	C40A–C35A–C22A	117.5(2)
P1A–C11A	2.090(2)	C35A–C40A–Si2A	110.5(2)
Si1A–C19A	1.849(2)	C22B–N2B–P2B	114.2(2)
Si1A–C20A	1.858(3)	C22B–N2B–Si2B	113.8(1)
Si1A–C21A	1.887(5)	P2B–N2B–Si2B	131.9(1)
C1A–C14A	1.535(3)	N2B–P2B–C13B	100.9(1)
C1A–C2	1.541(3)	N2B–P2B–C14B	103.6(1)
C1A–C8A	1.546(3)	C13B–P2B–C14B	97.3(1)

C14A–C19A	1.395(3)	N2B–Si2B–C40B	91.9(1)
N1B–C1B	1.510(2)	N2B–Si2B–C41B	114.2(2)
N1B–P1B	1.658(2)	C40B–Si2B–C41B	115.1(2)
N1B–Si1B	1.768(2)	N2B–Si2B–C42B	113.8(2)
P1B–C12B	2.069(2)	C40B–Si2B–C42B	111.5(2)
P1B–C11B	2.090(2)	C41B–Si2B–C42B	109.6(2)
Si1B–C19B	1.848(2)	N2B–C22B–C35B	104.9(2)
Si1B–C20B	1.858(3)	C40B–C35B–C22B	117.0(2)
Si1B–C21B	1.887(5)	C35B–C40B–Si2B	110.2(2)
C1B–C14B	1.533(3)	C1A–N1A–P1A–C12A	–148.4(11)
C1B–C8B	1.546(3)	Si1A–N1A–P1A–C12A	35.5(1)
C1B–C2	1.583(8)	C1A–N1A–P1A–C11A	111.6(1)
C14B–C19B	1.394(3)	Si1A–N1A–P1A–C11A	–64.6(1)
N2A–C22A	1.520(2)	C1A–N1A–Si1A–C19A	–12.2(1)
N2A–P2A	1.657(2)	P1A–N1A–Si1A–C19A	164.0(1)
N2A–Si2A	1.770(2)	C1A–N1A–Si1A–C20A	104.5(2)
P2A–C13A	2.076(11)	P1A–N1A–Si1A–C20A	–79.3(2)
P2A–C14A	2.081(2)	C1A–N1A–Si1A–C21A	–134.2(2)
Si2A–C40A	1.839(2)	P1A–N1A–Si1A–C21A	42.0(3)
Si2A–C41A	1.840(4)	P1A–N1A–C1A–C14A	–160.1(1)
Si2A–C42A	1.864(2)	Si1A–N1A–C1A–C14A	16.8(2)
C22A–C35A	1.533(3)	N1A–Si1A–C19A–C14A	3.2(2)
C22A–C23A	1.540(3)	C20A–Si1A–C19A–C14A	–112.9(2)
C22A–C29	1.555(3)	C21A–Si1A–C19A–C14A	118.2(2)
C35A–C40A	1.390(3)	N1A–C1A–C14A–C19A	–14.7(3)
N2B–C22B	1.523(2)	C1A–C14A–C19A–Si1A	6.5(3)
N2B–P2B	1.656(2)	C1B–N1B–P1B–C12B	135.1(5)
N2B–Si2B	1.770(2)	Si1B–N1B–P1B–C12B	–38.9(8)
P2B–C13B	2.076(1)	C1B–N1B–P1B–C11B	–124.7(5)
P2B–C14B	2.081(2)	Si1B–N1B–P1B–C11B	61.3(8)

Si2B–C40B	1.840(3)	C1B–N1B–Si1B–C19B	6.9(7)
Si2B–C41B	1.840(4)	P1B–N1B–Si1B–C19B	–179.0(8)
Si2B–C42B	1.864(3)	C1B–N1B–Si1B–C20B	–109.9(7)
C22B–C29	1.496(5)	P1B–N1B–Si1B–C20B	64.2(8)
C22B–C35B	1.535(3)	C1B–N1B–Si1B–C21B	128.9(7)
C22B–C23B	1.540(3)	P1B–N1B–Si1B–C21B	–57.0(9)
C35B–C40B	1.392(3)	P1B–N1B–C1B–C14B	175(1)
C1A–N1A–P1A	114.9(1)	Si1B–N1B–C1B–C14B	–9.5(7)
C1A–N1A–Si1A	114.2(1)	N1B–C1B–C14B–C19B	8(2)
P1A–N1A–Si1A	130.8(1)	C1B–C14B–C19B–Si1B	–4(2)
N1A–P1A–C12A	100.30(7)	N1B–Si1B–C19B–C14B	–2(1)
N1A–P1A–C11A	104.28(8)	C20B–Si1B–C19B–C14B	114(1)
C12A–P1A–C11A	97.03(5)	C21B–Si1B–C19B–C14B	–117(1)
N1A–Si1A–C19A	91.26(9)	C22A–N2A–P2A–C13A	145.4(1)
N1A–Si1A–C20A	113.1(1)	Si2A–N2A–P2A–C13A	–40.4(2)
C19A–Si1A–C20A	113.9(1)	C22A–N2A–P2A–C14A	–114.3(1)
N1A–Si1A–C21A	111.0(2)	Si2A–N2A–P2A–C14A	59.8(2)
C19A–Si1A–C21A	119.1(2)	C22A–N2A–Si2A–C40A	0.7(2)
C20A–Si1A–C21A	107.8(2)	P2A–N2A–Si2A–C40A	–173.4(2)
N1A–C1A–C14A	104.9(2)	C22A–N2A–Si2A–C41A	119.5(2)
C14A–C19A–Si1A	110.2(2)	P2A–N2A–Si2A–C41A	–54.6(2)
C19A–C14A–C1A	116.9(2)	C22A–N2A–Si2A–C42A	–113.8(2)
C1B–N1B–P1B	114.7(2)	P2A–N2A–Si2A–C42A	72.1(2)
C1B–N1B–Si1B	114.7(2)	P2A–N2A–C22A–C35A	175.8(1)
P1B–N1B–Si1B	130.41(2)	Si2A–N2A–C22A–C35A	0.7(2)
N1B–P1B–C12B	100.2(1)	N2A–C22A–C35A–C40A	–2.4(2)
N1B–P1B–C11B	104.2(1)	C22A–C35A–C40A–Si2A	3.0(3)
C12B–P1B–C11B	97.2(1)	N2A–Si2A–C40A–C35A	–2.1(2)
N1B–Si1B–C19B	91.5(1)	C41A–Si2A–C40A–C35A	–120.0(2)
N1B–Si1B–C20B	113.1(2)	C42A–Si2A–C40A–C35A	114.5(2)

C19B–Si1B–C20B	113.9(2)	C22B–N2B–P2B–C13B	–144.5(3)
N1B–Si1B–C21B	111.0(2)	Si2B–N2B–P2B–C13B	39.0(4)
C19B–Si1B–C21B	119.0(2)	C22B–N2B–P2B–C14B	115.2(3)
C20B–Si1B–C21B	107.7(2)	Si2B–N2B–P2B–C14B	–61.3(4)
N1B–C1B–C14B	105.5(2)	C22B–N2B–Si2B–C40B	–8.7(4)
C19B–C14B–C1B	117.2(2)	P2B–N2B–Si2B–C40B	167.7(4)
C14B–C19B–Si1B	110.4(2)	C22B–N2B–Si2B–C41B	–127.4(4)
C22A–N2A–P2A	114.1(1)	P2B–N2B–Si2B–C41B	49.1(5)
C22A–N2A–Si2A	114.3(1)	C22B–N2B–Si2B–C42B	105.8(4)
P2A–N2A–Si2A	131.4(1)	P2B–N2B–Si2B–C42B	–77.7(4)
N2A–P2A–C13A	100.83(7)	P2B–N2B–C22B–C35B	–162.5(4)
N2A–P2A–C14A	103.58(8)	Si2B–N2B–C22B–C35B	14.6(4)
C13A–P2A–C14A	97.22(6)	N2B–C22B–C35B–C40B	–15.7(7)
N2A–Si2A–C40A	92.00(9)	C22B–C35B–C40B–Si2B	10.1(8)
N2A–Si2A–C41A	114.13(2)	N2B–Si2B–C40B–C35B	–0.6(6)
C40A–Si2A–C41A	115.1(1)	C41B–Si2B–C40B–C35B	117.2(6)
N2A–Si2A–C42A	113.8(1)	C42B–Si2B–C40B–C35B	–117.2(6)

Schema 6.7.13. Nummerierungsschema von **15Ter**.

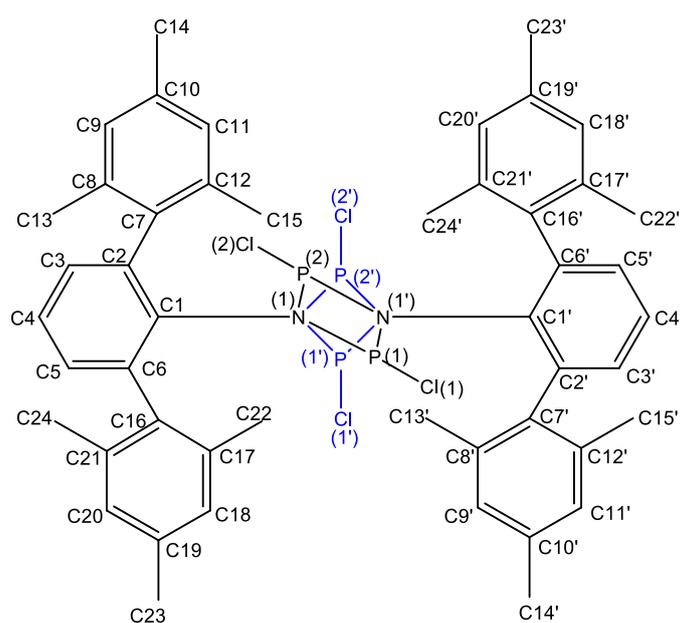


Tabelle 6.7.13: Ausgewählte Atomabstände (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **15Ter**.

Cl1–P1	2.099(2)	C1–N1–P1	132.9(2)
Cl2–P2	2.085(2)	C1–N1–P2	126.2(2)
P1–N1	1.669(2)	P1–N1–P2	100.1(1)
P1–N1ⁱ	1.729(2)	C1–N1–P1ⁱ	137.3(2)
P2–N1	1.728(2)	C1–N1–P2ⁱ	124.9(2)
P2–N1ⁱ	1.740(2)	P1ⁱ–N1–P2ⁱ	97.3(1)
N1–C1	1.421(3)	N1ⁱ–P1–N1–C1	170.2(2)
N1–P1ⁱ	1.729(2)	Cl1–P1–N1–C1	–88.9(2)
N1–P2ⁱ	1.740(2)	N1ⁱ–P1–N1–P2	–0.1(2)
N1–P1–N1ⁱ	82.3(1)	Cl1–P1–N1–P2	100.8(1)
N1–P1–Cl1	99.2(1)	N1ⁱ–P2–N1–C1	–171.1(2)
N1ⁱ–P1–Cl1	102.0(1)	Cl2–P2–N1–C1	–74.2(2)
N1–P2–N1ⁱ	80.3(1)	N1ⁱ–P2–N1–P1	0.1(2)
N1–P2–Cl2	102.6(1)	Cl2–P2–N1–P1	97.0(1)
N1ⁱ–P2–Cl2	98.7(1)		

Symmetriecode: (i) $-x, -y+2, z$.

Schema 6.7.14. Nummerierungsschema von **15Dipp**.

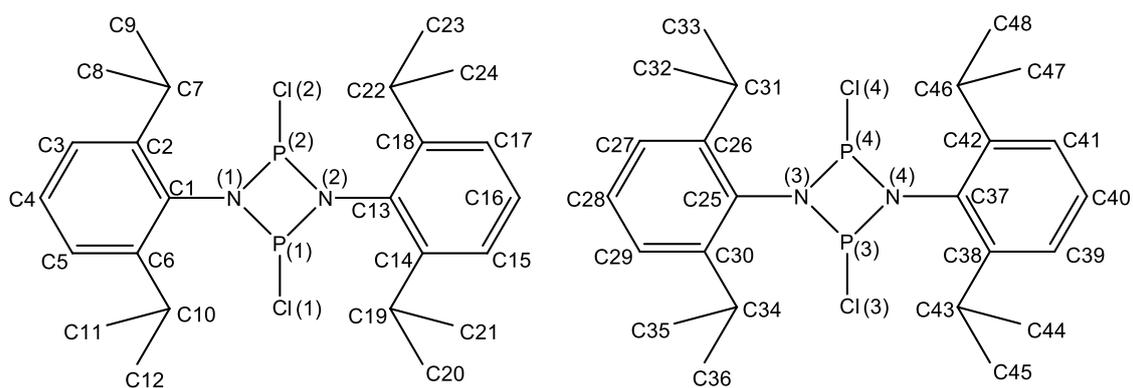


Tabelle 6.7.14: Ausgewählte Atomabstände (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **15Dipp**.

P1–N2	1.707(2)	C37–N4–P3	129.8(2)
P1–N1	1.707(2)	C37–N4–P4	127.8(2)
P1–Cl1	2.0939(9)	P3–N4–P4	98.1(1)
P2–N2	1.705(2)	N2–P1–N1–C1	165.0(2)
P2–N1	1.709(2)	Cl1–P1–N1–C1	–90.4(2)
P2–Cl2	2.0983(8)	N2–P1–N1–P2	9.61(9)
N1–C1	1.435(3)	Cl1–P1–N1–P2	114.20(8)
N2–C13	1.439(3)	N2–P2–N1–C1	–164.9(2)
P3–N4	1.701(2)	Cl2–P2–N1–C1	93.2(2)
P3–N3	1.704(2)	N2–P2–N1–P1	–9.62(9)
P3–Cl3	2.0987(8)	Cl2–P2–N1–P1	–111.50(7)
P4–N4	1.705(2)	N1–P2–N2–C13	166.1(2)
P4–N3	1.709(2)	Cl2–P2–N2–C13	–89.8(2)
P4–Cl4	2.097(1)	P1–P2–N2–C13	156.5(3)
N3–C25	1.443(3)	N1–P2–N2–P1	9.63(9)
N4–C37	1.436(3)	Cl2–P2–N2–P1	113.73(8)
N2–P1–N1	81.4(1)	N1–P1–N2–C13	–165.7(2)
N2–P1–Cl1	106.06(8)	Cl1–P1–N2–C13	92.9(2)
N1–P1–Cl1	103.29(7)	N1–P1–N2–P2	–9.64(9)
N2–P2–N1	81.4(1)	Cl1–P1–N2–P2	–111.08(8)
N2–P2–Cl2	103.67(7)	N4–P3–N3–C25	–170.0(2)
N1–P2–Cl2	105.63(7)	Cl3–P3–N3–C25	85.7(2)
C1–N1–P1	128.4(2)	N4–P3–N3–P4	–8.69(9)
C1–N1–P2	128.5(2)	Cl3–P3–N3–P4	–113.01(8)
P1–N1–P2	97.7(1)	N4–P4–N3–C25	168.6(2)
C13–N2–P2	127.9(2)	Cl4–P4–N3–C25	–90.7(2)
C13–N2–P1	129.3(2)	N4–P4–N3–P3	8.7(1)
P2–N2–P1	97.9(1)	Cl4–P4–N3–P3	109.39(8)
N4–P3–N3	81.5(1)	N3–P3–N4–C37	166.3(2)

N4–P3–Cl3	105.81(7)	Cl3–P3–N4–C37	–91.9(2)
N3–P3–Cl3	103.60(7)	N3–P3–N4–P4	8.72(9)
N4–P4–N3	81.3(1)	Cl3–P3–N4–P4	110.54(7)
N4–P4–Cl4	102.68(8)	N3–P4–N4–C37	–166.9(2)
N3–P4–Cl4	106.63(8)	Cl4–P4–N4–C37	87.9(2)
C25–N3–P3	127.1(2)	N3–P4–N4–P3	–8.7(1)
C25–N3–P4	131.8(2)	Cl4–P4–N4–P3	–113.90(8)
P3–N3–P4	97.8(1)		

Schema 6.7.15. Nummerierungsschema von **15Ad**.

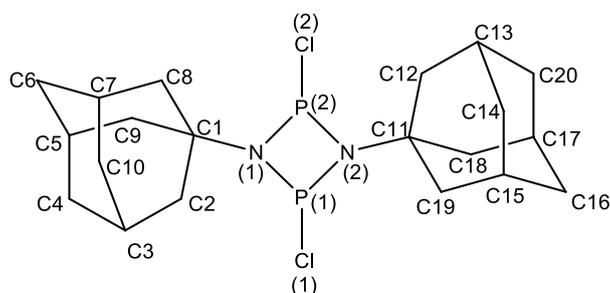


Tabelle 6.7.15: Ausgewählte Atomabstände (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **15Ad**.

P1–N2	1.697(2)	C11–N2–P1	131.1(2)
P1–N1	1.701(2)	P2–N2–P1	98.2(1)
P1–Cl1	2.129(1)	N2–P2–N1–C1	–161.9(2)
P2–N2	1.694(2)	Cl2–P2–N1–C1	94.7(2)
P2–N1	1.701(2)	N2–P2–N1–P1	–5.3(1)
P2–Cl2	2.129(1)	Cl2–P2–N1–P1	–108.70(9)
N1–C1	1.477(3)	N2–P1–N1–C1	161.2(2)
N2–C11	1.476(3)	Cl1–P1–N1–C1	–96.0(2)
N2–P1–N1	81.8(1)	N2–P1–N1–P2	5.3(1)
N2–P1–Cl1	104.30(8)	Cl1–P1–N1–P2	108.11(9)
N1–P1–Cl1	103.39(8)	N1–P2–N2–C11	–176.7(2)
N2–P2–N1	81.9(1)	Cl2–P2–N2–C11	–75.4(2)

N2–P2–Cl2	104.80(8)	N1–P2–N2–P1	5.3(1)
N1–P2–Cl2	102.93(8)	Cl2–P2–N2–P1	106.61(9)
C1–N1–P2	127.6(2)	N1–P1–N2–C11	176.7(2)
C1–N1–P1	129.7(2)	Cl1–P1–N2–C11	74.9(2)
P2–N1–P1	97.7(1)	N1–P1–N2–P2	–5.3(1)
C11–N2–P2	130.8(2)	Cl1–P1–N2–P2	–107.10(9)

Schema 6.7.16. Nummerierungsschema von **15Ad**.

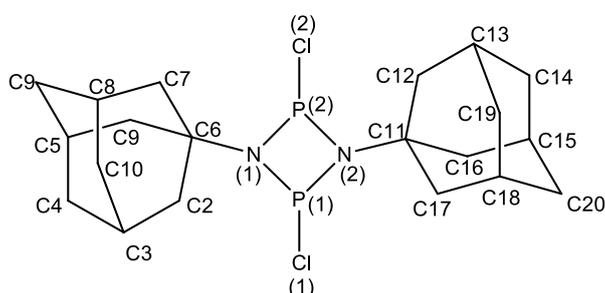


Tabelle 6.7.16: Ausgewählte Atomabstände (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **15Ad**.

P1–N2	1.698(1)	C11–N2–P1	129.7(1)
P1–N1	1.696(2)	P2–N2–P1	98.00(7)
P1–Cl1	2.1266(7)	N2–P2–N1–C1	176.9(2)
P2–N2	1.696(1)	Cl2–P2–N1–C1	75.5(2)
P2–N1	1.695(1)	N2–P2–N1–P1	–5.25(8)
P2–Cl2	2.1255(7)	Cl2–P2–N1–P1	–106.59(6)
N1–C1	1.472(2)	N2–P1–N1–C1	–176.9(2)
N2–C11	1.473(2)	Cl1–P1–N1–C1	–74.9(2)
N2–P1–N1	81.65(7)	N2–P1–N1–P2	5.25(8)
N2–P1–Cl1	103.55(6)	Cl1–P1–N1–P2	107.20(6)
N1–P1–Cl1	104.23(6)	N1–P2–N2–C11	162.3(2)
N2–P2–N1	81.72(7)	Cl2–P2–N2–C11	–94.4(1)
N2–P2–Cl2	102.99(6)	N1–P2–N2–P1	5.24(8)
N1–P2–Cl2	104.77(6)	Cl2–P2–N2–P1	108.59(6)

C1–N1–P2	130.7(1)	N1–P1–N2–C11	–161.6(2)
C1–N1–P1	131.1(1)	C11–P1–N2–C11	95.7(2)
P2–N1–P1	98.15(7)	N1–P1–N2–P2	–5.24(8)
C11–N2–P2	127.5(1)	C11–P1–N2–P2	–107.96(6)

Schema 6.7.17. Nummerierungsschema von **15Trit**.

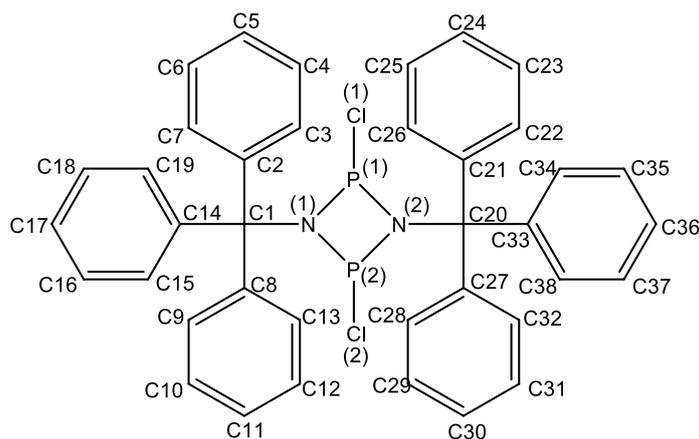


Tabelle 6.7.17: Ausgewählte Atomabstände (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **15Trit**.

P1–N2	1.716(2)	C20–N2–P1	125.3(1)
P1–N1	1.718(2)	P2–N2–P1	97.66(9)
P1–Cl1	2.1172(8)	N2–P2–N1–C1	161.3(2)
P2–N1	1.694(2)	Cl2–P2–N1–C1	–97.7(2)
P2–N2	1.701(2)	N2–P2–N1–P1	8.88(9)
P2–Cl2	2.1529(8)	Cl2–P2–N1–P1	109.94(7)
N1–C1	1.504(3)	N2–P1–N1–C1	–163.3(2)
N2–C20	1.499(2)	C11–P1–N1–C1	93.9(2)
N2–P1–N1	81.02(8)	N2–P1–N1–P2	–8.83(9)
N2–P1–Cl1	104.65(7)	C11–P1–N1–P2	–111.64(7)
N1–P1–Cl1	105.60(7)	N1–P2–N2–C20	–168.2(2)
N1–P2–N2	82.14(8)	Cl2–P2–N2–C20	88.7(2)
N1–P2–Cl2	104.36(7)	N1–P2–N2–P1	–8.89(9)
N2–P2–Cl2	102.59(7)	Cl2–P2–N2–P1	–111.93(7)

C1–N1–P2	130.6(1)	N1–P1–N2–C20	170.6(2)
C1–N1–P1	125.3(1)	Cl1–P1–N2–C20	–85.5(2)
P2–N1–P1	97.82(9)	N1–P1–N2–P2	8.79(9)
C20–N2–P2	133.8(1)	Cl1–P1–N2–P2	112.69(7)

Schema 6.7.18. Nummerierungsschema von **15**Trit·CH₂Cl₂.

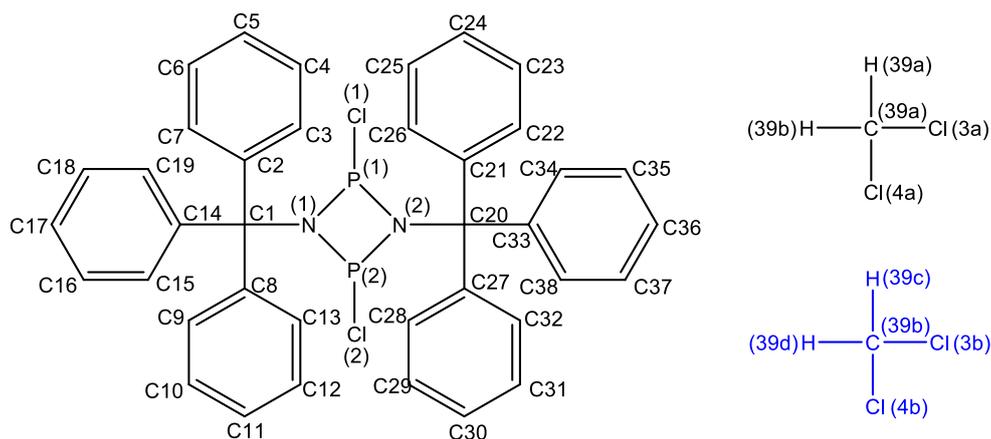


Tabelle 6.7.18: Ausgewählte Atomabstände (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **15**Trit·CH₂Cl₂.

P1–N1	1.719(2)	C20–N2–P1	125.3(1)
P1–N2	1.721(2)	P2–N2–P1	97.48(7)
P1–Cl1	2.1219(7)	N2–P2–N1–C1	–177.1(2)
P2–N1	1.710(2)	Cl2–P2–N1–C1	79.1(2)
P2–N2	1.711(2)	N2–P2–N1–P1	–9.28(8)
P2–Cl2	2.1515(7)	Cl2–P2–N1–P1	–113.06(6)
N1–C1	1.503(2)	N2–P1–N1–C1	177.5(2)
N2–C20	1.502(2)	Cl1–P1–N1–C1	–80.5(2)
N1–P1–N2	81.43(7)	N2–P1–N1–P2	9.24(8)
N1–P1–Cl1	106.56(6)	Cl1–P1–N1–P2	111.29(6)
N2–P1–Cl1	103.91(6)	N1–P2–N2–C20	162.5(2)
N1–P2–N2	81.99(7)	Cl2–P2–N2–C20	–96.2(2)
N1–P2–Cl2	102.93(6)	N1–P2–N2–P1	9.27(8)

N2–P2–Cl2	105.14(6)	Cl2–P2–N2–P1	110.57(6)
C1–N1–P2	131.7(1)	N1–P1–N2–C20	–164.8(2)
C1–N1–P1	129.4(1)	Cl1–P1–N2–C20	90.2(1)
P2–N1–P1	97.61(7)	N1–P1–N2–P2	–9.23(8)
C20–N2–P2	131.4(1)	Cl1–P1–N2–P2	–114.28(6)

Schema 6.7.19. Nummerierungsschema von $15\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$.

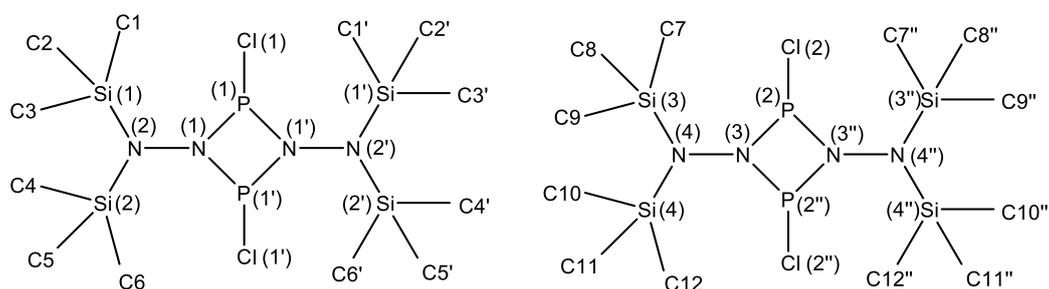


Tabelle 6.7.19: Ausgewählte Atomabstände (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von $15\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$.

P1–N1	1.704(2)	N2–Si2–C6	110.7(2)
P1–Cl1	2.092(1)	C4–Si2–C6	110.1(2)
P1–N1ⁱ	1.710(2)	N2–Si2–C5	110.1(1)
N1–N2	1.427(3)	C4–Si2–C5	108.0(2)
N1–P1ⁱ	1.710(2)	C6–Si2–C5	107.7(2)
N2–Si1	1.755(2)	N3–P2–N3ⁱⁱ	79.0(1)
N2–Si2	1.762(2)	N3–P2–Cl2	105.20(8)
Si1–C2	1.851(3)	N4–N3–P2	127.1(2)
Si1–C3	1.853(4)	P2–N3–P2ⁱⁱ	99.2(1)
Si1–C1	1.857(4)	N3–N4–Si4	115.8(2)
Si2–C4	1.839(4)	N3–N4–Si3	115.3(2)
Si2–C6	1.841(4)	Si4–N4–Si3	128.9(1)
Si2–C5	1.852(3)	N4–Si3–C9	109.1(2)
P2–N3	1.700(2)	N4–Si3–C8	110.8(2)
P2–Cl2	2.099(1)	C9–Si3–C8	107.6(2)

N3–N4	1.431(2)	N4–Si3–C7	110.7(2)
N3–P2ⁱⁱ	1.709(2)	C9–Si3–C7	111.7(2)
P2–N3ⁱⁱ	1.709(2)	C8–Si3–C7	106.9(2)
N4–Si4	1.755(2)	N4–Si4–C11	109.8(1)
N4–Si3	1.755(2)	N4–Si4–C10	110.2(1)
Si3–C9	1.844(3)	C11–Si4–C10	111.5(2)
Si3–C8	1.848(4)	N4–Si4–C12	107.9(2)
Si3–C7	1.855(4)	C11–Si4–C12	107.7(2)
Si4–C11	1.849(4)	C10–Si4–C12	109.6(2)
Si4–C10	1.858(4)	N1ⁱ–P1–N1–N2	–169.3(2)
Si4–C12	1.865(4)	C11–P1–N1–N2	88.1(2)
N1–P1–N1ⁱ	79.3(1)	N1ⁱ–P1–N1–P1ⁱ	–13.9(2)
N1–P1–C11	107.16(8)	C11–P1–N1–P1ⁱ	–116.59(9)
N2–N1–P1	128.0(2)	P1–N1–N2–Si1	–112.8(2)
P1–N1–P1ⁱ	99.0(1)	P1ⁱ–N1–N2–Si1	98.5(2)
N1–N2–Si1	116.5(2)	P1–N1–N2–Si2	68.9(2)
N1–N2–Si2	115.6(2)	P1ⁱ–N1–N2–Si2	–79.8(2)
Si1–N2–Si2	127.9(1)	N3ⁱⁱ–P2–N3–N4	169.5(2)
N2–Si1–C2	110.5(1)	C12–P2–N3–N4	–85.2(2)
N2–Si1–C3	110.6(1)	N3ⁱⁱ–P2–N3–P2ⁱⁱ	14.4(1)
C2–Si1–C3	110.0(2)	C12–P2–N3–P2ⁱⁱ	119.75(9)
N2–Si1–C1	107.8(2)	P2–N3–N4–Si4	98.9(2)
C2–Si1–C1	108.2(2)	P2ⁱⁱ–N3–N4–Si4	–113.1(2)
C3–Si1–C1	109.7(2)	P2–N3–N4–Si3	–81.8(2)
N2–Si2–C4	110.1(2)	P2ⁱⁱ–N3–N4–Si3	66.2(2)

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

Schema 6.7.20. Nummerierungsschema von **16**.

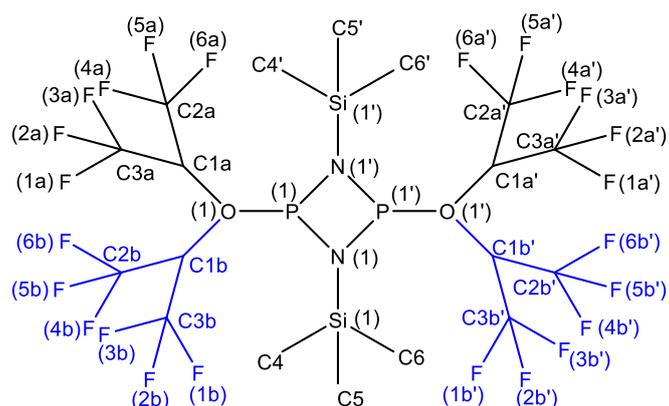


Tabelle 6.7.20: Ausgewählte Atomabstände (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **16**.

P1–O1	1.684(1)	P1–N1–P1ⁱ	95.70(6)
P1–N1	1.702(1)	P1–N1–Si1	131.63(7)
P1–N1ⁱ	1.705(1)	P1ⁱ–N1–Si1	132.45(7)
N1–P1ⁱ	1.705(1)	N1–Si1–C5	106.73(7)
N1–Si1	1.763(1)	N1–Si1–C6	110.57(7)
Si1–C5	1.842(2)	N1–Si1–C4	106.49(6)
Si1–C6	1.848(2)	C1B–O1–P1	119.6(9)
Si1–C4	1.859(2)	C1A–O1–P1	116.8(4)
O1–C1B	1.39(2)	O1–P1–N1–P1ⁱ	96.46(6)
O1–C1A	1.41(1)	N1ⁱ–P1–N1–P1ⁱ	0.0
O1–P1–N1	103.68(5)	O1–P1–N1–Si1	–88.48(9)
O1–P1–N1ⁱ	97.60(5)	N1ⁱ–P1–N1–Si1	175.1(1)
N1–P1–N1ⁱ	84.30(6)		

Symmetriecode: (i) $-x+1/2, -y+1/2, -z$.

Schema 6.7.21. Nummerierungsschema von **17**.

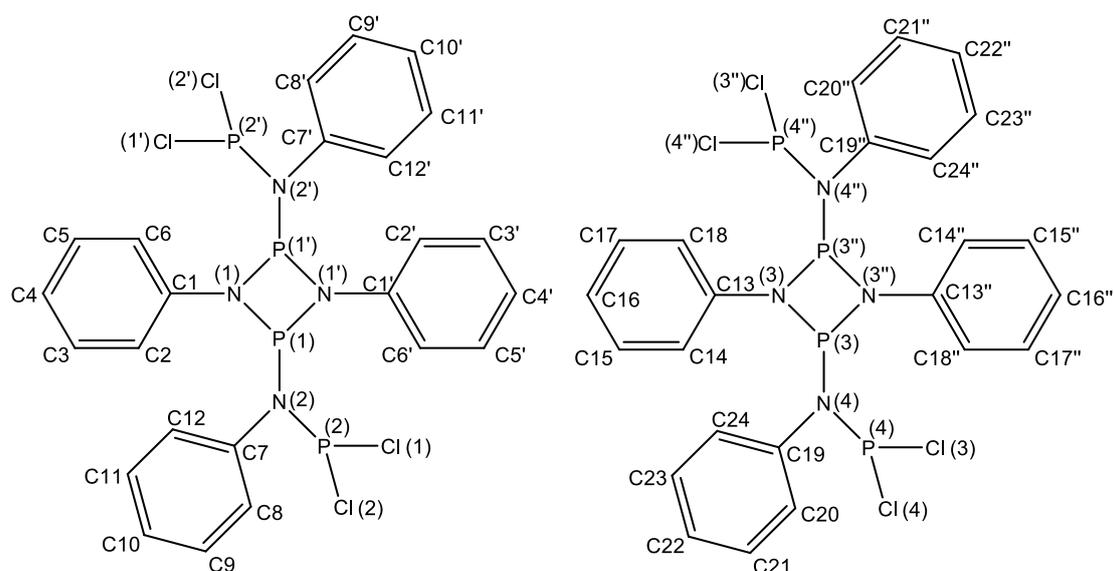


Tabelle 6.7.21: Ausgewählte Atomabstände (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **17**.

P1–N1ⁱ	1.710(2)	N4–P4–Cl4	102.03(9)
P1–N1	1.711(2)	N4–P4–Cl3	102.37(9)
P1–N2	1.734(2)	Cl4–P4–Cl3	97.26(5)
P2–N2	1.680(2)	C13–N3–P3	129.7(2)
P2–Cl2	2.058(1)	C13–N3–P3ⁱⁱ	130.0(2)
P2–Cl1	2.063(1)	P3–N3–P3ⁱⁱ	100.0(1)
N1–C1	1.409(3)	C19–N4–P4	125.6(2)
N1–P1ⁱ	1.710(2)	C19–N4–P3	120.9(2)
N2–C7	1.450(3)	P4–N4–P3	113.3(1)
P3–N3	1.712(2)	N1ⁱ–P1–N1–C1	–178.7(3)
P3–N3ⁱⁱ	1.716(2)	N2–P1–N1–C1	–77.1(2)
P3–N4	1.733(2)	N1ⁱ–P1–N1–P1ⁱ	0.0
P4–N4	1.672(2)	N2–P1–N1–P1ⁱ	101.5(1)
P4–Cl4	2.058(1)	Cl2–P2–N2–C7	46.7(2)
P4–Cl3	2.060(1)	Cl1–P2–N2–C7	–53.8(2)
N3–C13	1.408(3)	Cl2–P2–N2–P1	–137.6(1)
N3–P3ⁱⁱ	1.716(2)	Cl1–P2–N2–P1	121.9(1)

N4–C19	1.453(3)	N1 ⁱ –P1–N2–C7	45.5(2)
N1 ⁱ –P1–N1	79.8(1)	N1–P1–N2–C7	–36.4(2)
N1 ⁱ –P1–N2	103.1(1)	N1 ⁱ –P1–N2–P2	–130.4(1)
N1–P1–N2	101.1(1)	N1–P1–N2–P2	147.7(1)
N2–P2–Cl2	101.76(9)	N3 ⁱⁱ –P3–N3–C13	174.6(3)
N2–P2–Cl1	102.27(9)	N4–P3–N3–C13	–85.8(3)
Cl2–P2–Cl1	97.53(5)	N3 ⁱⁱ –P3–N3–P3 ⁱⁱ	0.0
C1–N1–P1 ⁱ	130.0(2)	N4–P3–N3–P3 ⁱⁱ	99.5(1)
C1–N1–P1	129.7(2)	Cl4–P4–N4–C19	48.3(2)
P1 ⁱ –N1–P1	100.3(1)	Cl3–P4–N4–C19	–52.0(2)
C7–N2–P2	125.5(2)	Cl4–P4–N4–P3	–126.6(1)
C7–N2–P1	121.4(2)	Cl3–P4–N4–P3	133.1(1)
P2–N2–P1	112.9(1)	N3–P3–N4–C19	–46.1(2)
N3–P3–N3 ⁱⁱ	80.0(1)	N3 ⁱⁱ –P3–N4–C19	36.1(2)
N3–P3–N4	102.8(1)	N3–P3–N4–P4	129.1(1)
N3 ⁱⁱ –P3–N4	101.4(1)	N3 ⁱⁱ –P3–N4–P4	–148.8(1)

Symmetriecode: (i) $-x, -y+2, -z+1$; (ii) $-x+1, -y+1, -z$.

Schema 6.7.22. Nummerierungsschema von **20**.

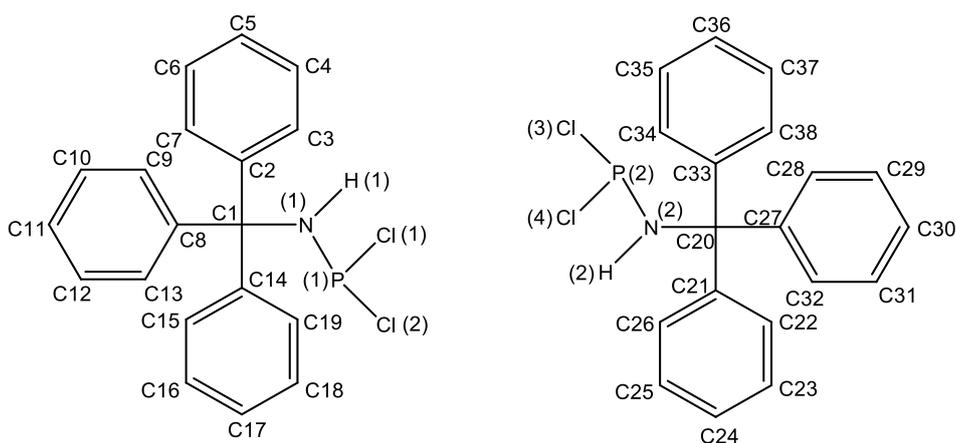


Tabelle 6.7.22: Ausgewählte Atomabstände (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **20**.

P1–N1	1.646(2)	C1–N1–P1	124.7(1)
P1–Cl2	2.0818(7)	C1–N1–H1	117(2)
P1–Cl1	2.0897(7)	P1–N1–H1	115(2)
C1–N1	1.499(2)	N2–P2–Cl4	98.38(6)
N1–H1	0.80(2)	N2–P2–Cl3	103.91(6)
P2–N2	1.646(2)	Cl4–P2–Cl3	94.79(3)
P2–Cl4	2.0880(7)	C20–N2–P2	126.1(1)
P2–Cl3	2.0926(6)	C20–N2–H2	115(2)
N2–C20	1.503(2)	P2–N2–H2	118(2)
N2–H2	0.83(2)	Cl2–P1–N1–C1	147.2(1)
N1–P1–Cl2	99.20(6)	Cl1–P1–N1–C1	–114.9(1)
N1–P1–Cl1	103.32(6)	Cl4–P2–N2–C20	150.3(1)
Cl2–P1–Cl1	95.42(3)	Cl3–P2–N2–C20	–112.7(1)

Schema 6.7.23. Nummerierungsschema von β -**24N**(SiMe₃)₂.

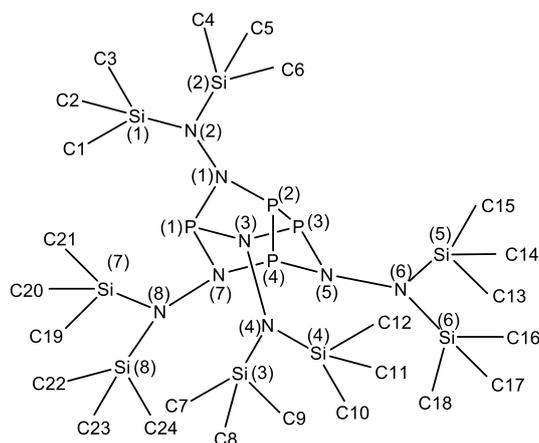


Tabelle 6.7.23: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von β -**24N**(SiMe₃)₂.

P1–N7	1.745(1)	C15–Si5–C13	111.1(1)
P1–N1	1.746(1)	N6–Si6–C18	110.02(8)
P1–N3	1.752(1)	N6–Si6–C17	110.18(8)

P2–N1	1.710(1)	C18–Si6–C17	109.6(1)
P2–P3	2.2224(5)	N6–Si6–C16	111.80(8)
P2–P4	2.2823(5)	C18–Si6–C16	106.9(1)
P3–N5	1.703(1)	C17–Si6–C16	108.3(1)
P3–N3	1.735(1)	N8–Si7–C19	112.07(7)
P4–N7	1.708(1)	N8–Si7–C20	108.70(8)
P4–N5	1.741(1)	C19–Si7–C20	105.47(9)
N1–N2	1.471(2)	N8–Si7–C21	110.16(8)
N2–Si1	1.762(1)	C19–Si7–C21	111.67(9)
N2–Si2	1.771(1)	C20–Si7–C21	108.6(1)
N3–N4	1.475(2)	N8–Si8–C24	109.40(7)
N4–Si4	1.761(1)	N8–Si8–C22	109.78(8)
N4–Si3	1.766(1)	C24–Si8–C22	112.01(9)
N5–N6	1.457(2)	N8–Si8–C23	111.72(9)
N6–Si5	1.758(1)	C24–Si8–C23	105.9(1)
N6–Si6	1.765(1)	C22–Si8–C23	108.0(1)
N7–N8	1.463(2)	N1–P2–P3–N5	–122.41(6)
N8–Si7	1.757(1)	P4–P2–P3–N5	–23.85(4)
N8–Si8	1.761(1)	N1–P2–P3–N3	–16.10(6)
Si1–C3	1.862(2)	P4–P2–P3–N3	82.45(4)
Si1–C1	1.867(2)	N1–P2–P4–N7	8.51(6)
Si1–C2	1.872(2)	P3–P2–P4–N7	–85.57(4)
Si2–C6	1.854(2)	N1–P2–P4–N5	117.57(6)
Si2–C4	1.866(2)	P3–P2–P4–N5	23.50(4)
Si2–C5	1.868(2)	P3–P2–N1–N2	–164.44(9)
Si3–C7	1.853(2)	P4–P2–N1–N2	117.83(9)
Si3–C9	1.862(2)	P3–P2–N1–P1	43.90(6)
Si3–C8	1.867(2)	P4–P2–N1–P1	–33.84(6)
Si4–C10	1.866(2)	N7–P1–N1–N2	–106.6(1)
Si4–C12	1.872(2)	N3–P1–N1–N2	154.7(1)

Si4-C11	1.873(2)	N7-P1-N1-P2	45.38(7)
Si5-C14	1.860(2)	N3-P1-N1-P2	-53.34(7)
Si5-C15	1.862(2)	P2-N1-N2-Si1	-12.2(1)
Si5-C13	1.866(2)	P1-N1-N2-Si1	136.61(8)
Si6-C18	1.859(2)	P2-N1-N2-Si2	140.46(8)
Si6-C17	1.862(2)	P1-N1-N2-Si2	-70.8(1)
Si6-C16	1.867(2)	N5-P3-N3-N4	-150.12(9)
Si7-C19	1.854(2)	P2-P3-N3-N4	127.66(9)
Si7-C20	1.868(2)	N5-P3-N3-P1	66.77(8)
Si7-C21	1.868(2)	P2-P3-N3-P1	-15.45(7)
Si8-C24	1.849(2)	N7-P1-N3-N4	158.21(9)
Si8-C22	1.866(2)	N1-P1-N3-N4	-102.96(9)
Si8-C23	1.870(2)	N7-P1-N3-P3	-58.45(8)
N7-P1-N1	98.00(6)	N1-P1-N3-P3	40.38(8)
N7-P1-N3	97.89(5)	P3-N3-N4-Si4	-28.9(1)
N1-P1-N3	95.12(6)	P1-N3-N4-Si4	114.98(9)
N1-P2-P3	96.10(4)	P3-N3-N4-Si3	139.86(7)
N1-P2-P4	99.68(4)	P1-N3-N4-Si3	-76.3(1)
P3-P2-P4	76.94(2)	N3-P3-N5-N6	118.7(1)
N5-P3-N3	106.75(6)	P2-P3-N5-N6	-149.3(1)
N5-P3-P2	81.30(4)	N3-P3-N5-P4	-58.9(8)
N3-P3-P2	94.37(4)	P2-P3-N5-P4	33.10(6)
N7-P4-N5	109.04(6)	N7-P4-N5-N6	-122.0(1)
N7-P4-P2	91.76(4)	P2-P4-N5-N6	150.0(1)
N5-P4-P2	78.80(4)	N7-P4-N5-P3	55.58(8)
N2-N1-P2	121.82(9)	P2-P4-N5-P3	-32.40(6)
N2-N1-P1	121.02(9)	P3-N5-N6-Si5	-31.3(2)
P2-N1-P1	110.55(6)	P4-N5-N6-Si5	145.94(9)
N1-N2-Si1	117.19(9)	P3-N5-N6-Si6	129.46(9)
N1-N2-Si2	116.45(9)	P4-N5-N6-Si6	-53.3(1)

Si1–N2–Si2	120.24(6)	N5–P4–N7–N8	124.2(1)
N4–N3–P3	116.17(8)	P2–P4–N7–N8	–157.06(9)
N4–N3–P1	115.56(8)	N5–P4–N7–P1	–58.29(9)
P3–N3–P1	117.63(6)	P2–P4–N7–P1	20.46(7)
N3–N4–Si4	120.58(9)	N1–P1–N7–N8	135.93(9)
N3–N4–Si3	116.18(9)	N3–P1–N7–N8	–127.73(9)
Si4–N4–Si3	122.23(7)	N1–P1–N7–P4	–41.68(8)
N6–N5–P3	125.44(9)	N3–P1–N7–P4	54.66(8)
N6–N5–P4	125.58(9)	P4–N7–N8–Si7	88.7(1)
P3–N5–P4	108.93(6)	P1–N7–N8–Si7	–88.9(1)
N5–N6–Si5	120.21(9)	P4–N7–N8–Si8	–71.1(1)
N5–N6–Si6	111.58(9)	P1–N7–N8–Si8	111.3(1)
Si5–N6–Si6	124.99(7)	N1–N2–Si1–C3	–169.1(1)
N8–N7–P4	121.68(9)	Si2–N2–Si1–C3	39.4(1)
N8–N7–P1	118.18(9)	N1–N2–Si1–C1	–52.5(1)
P4–N7–P1	120.10(6)	Si2–N2–Si1–C1	156.03(8)
N7–N8–Si7	114.75(9)	N1–N2–Si1–C2	71.5(1)
N7–N8–Si8	119.30(9)	Si2–N2–Si1–C2	–80.0(1)
Si7–N8–Si8	122.57(7)	N1–N2–Si2–C6	15.9(1)
N2–Si1–C3	108.42(8)	Si1–N2–Si2–C6	167.62(8)
N2–Si1–C1	112.30(7)	N1–N2–Si2–C4	–104.8(1)
C3–Si1–C1	105.91(8)	Si1–N2–Si2–C4	46.9(1)
N2–Si1–C2	112.19(7)	N1–N2–Si2–C5	133.4(1)
C3–Si1–C2	108.14(9)	Si1–N2–Si2–C5	–74.9(1)
C1–Si1–C2	109.60(9)	N3–N4–Si3–C7	–4.3(1)
N2–Si2–C6	112.63(7)	Si4–N4–Si3–C7	164.26(9)
N2–Si2–C4	110.85(9)	N3–N4–Si3–C9	115.3(1)
C6–Si2–C4	107.69(9)	Si4–N4–Si3–C9	–76.1(1)
N2–Si2–C5	109.46(8)	N3–N4–Si3–C8	–124.0(1)
C6–Si2–C5	105.9(1)	Si4–N4–Si3–C8	44.6(1)

C4-Si2-C5	110.2(1)	N3-N4-Si4-C10	87.0(1)
N4-Si3-C7	110.91(7)	Si3-N4-Si4-C10	-81.1(1)
N4-Si3-C9	110.50(7)	N3-N4-Si4-C12	-37.1(1)
C7-Si3-C9	107.92(9)	Si3-N4-Si4-C12	154.88(9)
N4-Si3-C8	111.46(8)	N3-N4-Si4-C11	-155.5(1)
C7-Si3-C8	107.46(9)	Si3-N4-Si4-C11	36.4(1)
C9-Si3-C8	108.46(9)	N5-N6-Si5-C14	-29.7(1)
N4-Si4-C10	113.55(8)	Si6-N6-Si5-C14	172.34(9)
N4-Si4-C12	112.05(7)	N5-N6-Si5-C15	-147.4(1)
C10-Si4-C12	109.01(9)	Si6-N6-Si5-C15	54.6(1)
N4-Si4-C11	107.47(7)	N5-N6-Si5-C13	90.65 (13)
C10-Si4-C11	106.48(9)	Si6-N6-Si5-C13	-67.3(1)
C12-Si4-C11	107.99(9)	N5-N6-Si6-C18	-31.3(1)
N6-Si5-C14	114.30(7)	Si5-N6-Si6-C18	128.4(1)
N6-Si5-C15	108.03(8)	N5-N6-Si6-C17	89.7(1)
C14-Si5-C15	106.05(9)	Si5-N6-Si6-C17	-110.7(1)
N6-Si5-C13	110.82(8)	N5-N6-Si6-C16	-149.9(1)
C14-Si5-C13	106.48(9)	Si5-N6-Si6-C16	9.7(1)

7 Literatur

- [1] H. Gilman, C. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1454.
- [2] A. Lesbani, H. Kondo, J. Sato, Y. Yamanoi, H. Nishihara, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7784.
- [3] V. Cappello, J. Baumgartner, A. Dransfeld, M. Flock, K. Hassler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2393.
- [4] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1053.
- [5] R. Kuzora, A. Schulz, A. Villinger, R. Wustrack, *Dalton Trans.* **2009**, 3904.
- [6] A. Villinger, A. Westenkirchner, R. Wustrack, A. Schulz, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9140.
- [7] M. S. Balakrishna, D. J. Eisler, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 650.
- [8] T. G. Hill, R. C. Haltiwanger, M. L. Thompson, S. A. Katz, A. D. Norman, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1770.
- [9] a) E. L. Doyle, L. Riera, D. S. Wright, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3279; b) M. A. Beswick, D. S. Wright, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 373.
- [10] L. P. Grocholl, L. Stahl, R. J. Staples, *Chem. Commun.* **1997**, 1465.
- [11] D. F. Moser, C. J. Carrow, L. Stahl, R. J. Staples, *Dalton Trans.* **2001**, 1246.
- [12] D. F. Moser, L. Grocholl, L. Stahl, R. J. Staples, *Dalton Trans.* **2003**, 1402.
- [13] T. Beweries, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9136; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 8974.
- [14] A. Michaelis, G. Schroeter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 490.
- [15] L. Stahl, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 203.
- [16] a) E. Niecke, R. Rüger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1110; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1981**, *20*, 1034. b) E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, M. Dartmann, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 570; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 552. c) E. Niecke, M. Lysek, E. Symalla, *Chimia* **1986**, *40*, 202. d) E. Niecke, R. Detsch, M. Nieger, F. Reichert, W. W. Schoeller, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, *130*, 25. e) U. Wirringa, H. Voelker, H. W. Roesky, Y. Schermolovich, L. Markovski, I. Usón, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, *Dalton Trans.* **1995**, *12*, 1951.
- [17] a) N. Burford, J. C. Landry, M. J. Ferguson, R. McDonald, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5897. b) N. Burford, K. D. Conroy, J. C. Landry, P. J. Ragona, M. J. Ferguson, R. McDonald, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8245. 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. Ragona, R. W. Schurko, D. Walsh, R. E. Wasylishen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14012. d) N. Burford, J. A. C. Clyburne, M. S. W. Chan, *Inorg Chem* **1997**, *36*, 3204. e) N. Burford, J. A. C. Clyburne, D. Silvert, S. Warner, W. A. Whitla, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 482.
- [18] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Struct. Chem.* **2011**, *22*, 35.
- [19] E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1781; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1715.
- [20] W. W. Schoeller, T. Busch, J. Niemann, T. Dabisch, *Heteroatom Chem.* **1991**, *2*, 213.
- [21] W. W. Schoeller, E. Niecke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, *11*, 569.
- [22] H.-J. Chen, R. C. Haltiwanger, T. G. Hill, M. L. Thompson, D. E. Coons, A. D. Norman, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4725.
- [23] N. Burford, T. S. Cameron, K. D. Conroy, B. Ellies, C. L. B. Macdonald, R. Ovans, A. D. Phillips, P. J. Ragona, D. Walsh, *Can. J. Chem.* **2002**, *80*, 1404:
- [24] A. R. Davies, A. T. Dronsfield, R. N. Haszeldine, D. R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1973**, 379.
- [25] O. J. Scherer, P. Klusmann, *Angew. Chem.* **1969**, *19*, 743; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1969**, *10*, 752.
- [26] V. D. Romanenko, A. B. Drapailo, A. N. Chernega, L. N. Markovskii, *Zhurnal Obshchei Khimii* **1991**, *61*, 2434.
- [27] W. A. Herrmann, H. H. Karsch, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1996, Volume 3, Seite 29.
- [28] V. D. Romanenko, A. V. Ruban, G. V. Reitel, M. I. Povolotskii, L. N. Markovskii, *Zhurnal Obshchei Khimii* **1989**, *59*, 2129.
- [29] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770.
- [30] G. Fischer, S. Herler, P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, J. J. Weigand, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1740.
- [31] A. F. Holleman and E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, W. de Gryter, Berlin, New York, 1995, 102. Aufl., Anhang V.
- [32] F. Reiß, A. Villinger, A. Schulz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 261.
- [33] D. An, K. Toyota, M. Yasunami, M. Yoshifuji, *Heteroatom Chem.* **1995**, *1*, 33.
- [34] E. Niecke, R. Rüger, M. Lysek, S. Pohl, W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 495; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 486.

-
- [35] E. Niecke, R. Rüger, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 154; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 155.
- [36] A. F. Holleman and E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, W. de Gryter, Berlin, New York, 1995, 102. Aufl., Anhang IV.
- [37] M. Schaffrath, A. Villinger, D. Michalik, U. Rosenthal, A. Schulz, *Organometallics* **2008**, *27*, 1393.
- [38] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587.
- [39] S. Herler, P. Mayer, J. Schmedt auf der Günne, A. Schulz, A. Villinger, J. J. Weigand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7968; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7790.
- [40] C.-J. Antti, B. K. S. Lundberg, *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25*, 1758.
- [41] D. Britton, J. D. Dunitz, *Acta Cryst.* **1965**, *18*, 424.
- [42] M. Kuprat, M. Lehmann, A. Villinger, A. Schulz, *Organometallics* **2010**, *29*, 1421.
- [43] D. Gudat, A. Haghverdi, H. Hupfer, M. Nieger, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3414.
- [44] A. Eichhöfer, J. Eisenmann, D. Fenske, F. Simon, *Z. anorg. allg. Chem.* **1993**, *619*, 1360.
- [45] S. Gomez-Ruiz, R. Wolf, S. Bauer, H. Bittig, A. Schisler, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4511.
- [46] P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2839.
- [47] M. Weidenbruch, P. Will, *Z. anorg. allg. Chemie* **1996**, *622*, 1811.
- [48] R. Huisgen, R. Grashey, J. Sauer, *Chemistry of Alkenes*, Interscience, New York, 1964.
- [49] A. Schulz, A. Villinger, *Struct. Chem.* **2009**, *20*, 59.
- [50] M. Schaffrath, A. Schulz, A. Villinger, *Acta Crystallogr. E* **2007**, *63*, m2764.
- [51] W. R. Nutt, J. S. Blanton, A. M. Boccanfuso, L. A. Silks III, A. R. Garber, J. D. Odom, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4136.
- [52] A. Villinger, P. Mayer, A. Schulz, *Chem. Commun.* **2006**, 1236.
- [53] C. Ganesamoorthy, M. S. Balakrishna, J. T. Mague, H. M. Tuononen, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7035.
- [54] D. A. Harvey, R. Keat, A. N. Keith, K. W. Muir, D. S. Rycroft, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *34*, L201.
- [55] F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9962.
- [56] O. J. Scherer, G. Schnabl, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 845; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 772.

-
- [57] W. Zeiß, J. Weis, *Z. Naturforsch. B* **1977**, *32*, 485.
- [58] G. Bulloch, R. Keat, D. G. Thompson, *Dalton Trans.* **1977**, 99.
- [59] R. B. King, N. D. Sadanani, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1985**, *15*, 149.
- [60] B. Wrackmeyer, C. Köhler, W. Milius, J. M. Grevy, Z. Garcia-Hernandez, R. Contreras, *Heteroatom Chem.* **2002**, *13*, 667.
- [61] A. Villinger, A. Schulz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4199.
- [62] W. A. Kamil, M. R. Bond, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2015.
- [63] S. S. Kumaravel, S. S. Krishnamurthy, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 1067.
- [64] W. Zeiss, J. Weis, *Z. Naturforsch. B* **1977**, *32*, 485.
- [65] I. Silaghi-Dumitrescu, I. Haiduc, *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements* **1994**, *91*, 21.
- [66] W. Schwarz, H. Hess, W. Zeiss, *Z. Naturforsch. B* **1978**, *33*, 723.
- [67] S. S. Kumaravel, S. S. Krishnamurthy, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 1067.
- [68] W. A. Kamil, M. R. Bond, R. D. Willett, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2829.
- [69] R. Keat, D. S. Rycroft, D. G. Thompson, *Dalton Trans.* **1980**, 321.
- [70] M. L. Thompson, A. Tarassoli, R. C. Haltiwanger, A. D. Norman, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6770.
- [71] A. Tarassoli, M. L. Thompson, R. C. Haltiwanger, T. G. Hill, A. D. Norman, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3382.
- [72] U. Warringa, H. Voelker, H. W. Roesky, Y. Shermolovich, L. Markovski, I. Usón, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Dalton Trans.* **1995**, 1951.
- [73] K. V. Axenov, V. V. Kotov, M. Klinga, M. Leskelä, T. Repo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 695.
- [74] R. Keat, A. N. Keith, A. Macphee, K. Muir, D. G. Thompson, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1978**, 372.
- [75] O. J. Scherer, W. Gläbl, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3874.
- [76] E. Niecke, W. Flick, S. Pohl, *Angew. Chem.* **1976**, *9*, 305; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1976**, *5*, 309.
- [77] R. Keat, *Top. Curr. Chem.* **1982**, *102*, 89.
- [78] D. DuBois, E. N. Duesler, R. T. Paine, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 488.
- [79] H. Bladt, S. Gonzales Calera, J. M. Goodman, R. J. Less, V. Naseri, A. Steiner, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2009**, 6637.
- [80] E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter Berlin New York, 1999.

-
- [81] B. M. Gimarc, P. J. Joseph, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 518. B. M. Gimarc, P. J. Joseph, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 506.
- [82] R. Kuzora, A. Villinger, A. Schulz, unveröffentlicht.
- [83] G. M. Whitesides, F. D. Gutowski, *J. Org. Chem.* **1976**, *17*, 2882.
- [84] E. Niecke, O. Altmeyer, M. Nieger, F. Knoll, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1299; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1257.
- [85] E. Niecke, J. Hombeul, M. Blättner, V. von der Gönna, A. Ruban, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry* **1996**, Thieme, Stuttgart, New York.
- [86] V. Theodorou, V. Ragoussis, A. Strongilos, E. Zelepos, A. Eleftheriou, M. Dimitriou, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 1357.
- [87] R. J. Wright, J. Steiner, S. Beaini, P. P. Power, *Inorganica Chimica Acta* **2006**, *359*, 1939.
- [88] C. B. Fischer, S. Xu, H. Zipse, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5779.
- [89] NBO 3.1, E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, and F. Weinhold; NBO 5.9. E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2009); <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5>
- [90] a) F. Weinhold, C. Landis, *Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, 2005; b) E. D. Glendening, F. Weinhold, *J. Comp. Chem.* **1998**, *19*, 593.
- [91] Gaussian 09, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich,

A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

[92] C. J. Jameson, A. De Dois, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *167*, 575.

[93] Sheldrick, G. M.: SHELXS-97: Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany **1997**.

[94] Sheldrick, G. M.: SHELXL-97: Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany **1997**.

[95] Sheldrick, G. M.: SADABS. Version 2. University of Göttingen, Germany **2004**.