

INHALTSVERZEICHNIS

1 AUFGABENSTELLUNG	3
2 ALLGEMEINER TEIL	4
3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	5
3.1 Dithiadiazolyl-Chemie	5
3.1.1 Einführung und Kenntnisstand	5
3.1.2 Darstellung der Silane	10
3.1.3 Charakterisierung der Silane	11
3.1.4 Kristallstrukturen der Silane	12
3.1.5 Synthese der 1,2,3,5-Dithiadiazolium-Chloride $R-CN_2S_2^+Cl^-$	19
3.1.6 Synthese des 1,2,3,5-Dithiadiazolyls $(Me_3Si)OC_6H_4-CN_2S_2$	21
3.1.7 Zusammenfassung und Ausblick	22
3.2 PNN-Chemie	24
3.2.1 Einführung und Kenntnisstand	24
3.2.2 Darstellung von $(Me_2(Cl)Si)N(SiMe_3)-N(SiMe_3)-P(Ph)(Me) \cdot GaCl_3$ (34)	26
3.2.3 Darstellung von $(Me_2(Cl)Si)N(SiMe_3)-N(SiMe_3)-P(Ph)(Me)$ (35)	26
3.2.4 Ergebnisse und Diskussion	27
3.2.5 Diskussion der NMR-, Massen-, und Schwingungsspektren von 34 und 35	29
3.2.6 Kristallstruktur von $(Me_2SiCl)N(SiMe_3)-N(Me_3Si)-P(Ph)Me \cdot GaCl_3$ (34)	33
3.2.7 Zusammenfassung	35
3.3 PSN-Chemie	36
3.3.1 Kenntnisstand und Aufgabenstellung	36
3.3.1.1 Cyclodiphosphazene	36
3.3.1.2 Fragmentierung von Schwefeldiimid	40
3.3.2 Darstellung der Cyclodiphosph(V)azene	43
3.3.3 Diskussion der NMR-, Massen-, und Schwingungsspektren	47
3.3.4 Diskussion der Kristallstrukturen	51
3.4 Mechanistische Untersuchungen zur Bildung der Cyclodiphosph(V)azene	59
3.4.1 Grundsätzliche Überlegungen	59
3.4.2 Untersuchungen zur Bildung von Phosphoniumkationen	60
3.4.3 Untersuchung zur Reaktion von $GaCl_3$ mit Schwefeldiimid	67
3.4.3.1 Einführung und Kenntnisstand	67
3.4.3.2 Umsetzungen von $(Me_3Si)NSN(SiMe_3)$ mit $GaCl_3$ und DMAP	67
3.4.3.3 Kristallstruktur von $(Me_3Si)NSN(SiMe_3) \cdot (GaCl_3)$ (57)	70
3.4.3.4 Kristallstruktur des Oxadisilathiadiazin-Diaddukts (59)	71
3.4.3.5 Quantenchemischen Rechnungen zu 57 und 59	73
3.4.4 Formulierung eines möglichen Reaktionsmechanismus	75
3.4.5 Zusammenfassung	79
4 EXPERIMENTELLER TEIL	81
4.1 Arbeitstechnik	81
4.2 Ausgangsverbindungen und Lösemittel	82
4.3 Analysemethoden	83
4.3.1 Elementaranalyse	83
4.3.2 Schmelzpunktbestimmung	83

4.3.3 Massen-Spektroskopie	83
4.3.4 Infrarot-Spektroskopie	84
4.3.5 Raman-Spektroskopie	84
4.3.6 NMR-Spektroskopie.....	84
4.3.7 ³¹ P-MAS-NMR-Spektroskopie	85
4.3.8 Einkristallröntgenstrukturanalyse.....	85
4.3.9 Berechnungsmethoden	85
5 LITERATURVERZEICHNIS	87

1 Aufgabenstellung

Im ersten Teil dieser Arbeit sollte untersucht werden, ob sogenannte 1,2,3,5-Dithiadiazolyl-Radikale⁷⁻¹¹ an ein Polymer gebunden werden können. Diese radikalischen binären Schwefel-Stickstoff-Verbindungen sind aufgrund ihrer potentiellen Anwendungsmöglichkeiten als molekulare Bausteine für Ionenleiter¹³, neutrale radikalische Leiter¹⁴ und molekulare Magneten¹⁵ interessant. Die Anwendung in diesen Gebieten hängt aber davon ab, dass die 1,2,3,5-Dithiadiazolyl-Radikale nicht untereinander dimerisieren, also die so genannte „*open-shell*-Konfiguration“ erhalten bleibt. Um die Dimerisierung zu verhindern, wurden in der Vergangenheit bereits verschiedenen Strategien untersucht. Eine davon ist die Verknüpfung der 1,2,3,5-Dithiadiazolyl-Radikale mit großen, sterisch anspruchsvollen Substituenten. Daher sollte untersucht werden, ob 1,2,3,5-Dithiadiazolyl-Radikale mit einem Oligomer bzw. später mit einem Polymer als „sterisch anspruchsvoller“ Rest verknüpft werden kann und somit eine große Anzahl dieser radikalischen Systeme unter Erhalt der „*open-shell*-Konfiguration“ in einem Molekül konzentriert werden kann. Neben dem Erhalt der „*open-shell*-Konfiguration“ ist die Konzentration von möglichst vielen 1,2,3,5-Dithiadiazolyl-Radikalen in einem Molekül natürlich für die oben genannten Anwendungsmöglichkeiten von großem Interesse.

Die Untersuchungen im zweiten und dritten Teil dieser Arbeit sollten sich mit dem Gebiet der Phosphor-Stickstoff- bzw. Phosphor-Stickstoff-Schwefelchemie befassen. Unsere Arbeitsgruppe interessiert sich seit einiger Zeit für GaCl₃-assistierte [3+2]-Cycloadditionen. Das Interesse an diesem Reaktionstyp wurde durch die Synthese des neutralen Triazadiphosphols²⁷, RN₃P₂ (R = (Me₃Si)₂N), aus dem Hydrazindichlorphosphan (Me₃Si)₂N–N(SiMe₃)–PCl₂ mit GaCl₃ geweckt. Dieses Triazadiphosphol liegt dabei als GaCl₃-Addukt stabilisiert vor. Im zweiten Teil dieser Arbeit sollte nun die Reaktion des Hydrazinmonochlorphosphans, (Me₃Si)₂N–N(SiMe₃)–P(Cl)Ph, mit GaCl₃ untersucht werden.

Die Verwendung von Lewis-Säuren wie GaCl₃ zur Stabilisierung von Verbindungen durch Adduktbildung wie beim genannten Triazadiphosphol sollte auch im dritten Teil dieser Arbeit untersucht werden: Phosphinosubstituierte Schwefeldiimide, R₂P–NSN–PR₂, gelten mit Ausnahme für R = *t*-Bu als instabile Verbindungen.⁶⁸ Es konnten jedoch einige Derivate mit Metallkomplexen stabilisiert werden.⁶⁹ Es sollte nun untersucht werden, ob das instabile Bis(diphenylphosphino)-schwefeldiimid Ph₂P–NSN–PPh₂ durch eine Lewis-Säure wie GaCl₃ stabilisiert werden kann und wenn ja, an welches Atom GaCl₃ dabei koordiniert.

2 Allgemeiner Teil

δ	Chemische Verschiebung (NMR)	mind.	Mindestens
Abb.	Abbildung	MO	<i>molecular orbital</i>
abs.	Absolute	n.b.	nicht beobachtet
Anz.	Anzahl	NBO	Natürliche Bindungsorbitalanalyse
AO	<i>atomic orbital</i>	NMR	Nuclear magnetic resonance
ber.	Berechnet	o.	Oben
BO	Bindungsordnung	Ph	Phenyl-
bzw.	beziehungsweise	rel.	Relativ
DMAP	<i>N,N</i> -Dimethyl-4-amino-pyridin	RT	Raumtemperatur
DFT	Dichtefunktionaltheorie	S.	Seite
Eq.	Äquivalent	s.	Siehe
exp.	Experimentell	Smp.	Schmelzpunkt
h	Stunde	Tab.	Tabelle
kcal	Kilokalorie	<i>t</i> Bu	<i>tert.</i> Butyl-
LM	Lösungsmittel	ter	<i>m</i> -Terphenyl
LP	<i>lone pair</i>	THF	Tetrahydrofuran
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>	TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> - Tetramethylethylendiamin
m/z	Masse pro Ladung	TMS	Trimethylsilyl-
MAS	<i>magic angle spinning</i>	u.	Unten
max.	Maximal	vgl.	Vergleiche
Me	Methyl-	ZPE	<i>zero point energy</i>
min.	Minimal		

Tab.1 Verwendete Abkürzungen

IR	Infrarot
vs	<i>very strong</i>
s	<i>strong</i>
m	<i>medium</i>
w	<i>weak</i>
br	<i>broad</i>
δ	Deformationsschwingung
λ	Wellenlänge
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl

Tab. 2 Verwendete Abkürzungen in der Schwingungsspektroskopie

s	Singulett	vt	<i>virtual triplett</i>
d	Duplett	J	Kopplungskonstante
T	Triplet	ppm	<i>parts per million</i>
q	Quartett	$\Delta\nu_{1/2}$	Halbwertsbreite
m	Multiplett		

Tab. 3 Verwendete Abkürzungen in der NMR-Spektroskopie

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Dithiadiazolyl-Chemie

3.1.1 Einführung und Kenntnisstand

Einer der bekanntesten cyclischen Vertreter binärer Schwefel-Stickstoff-Verbindungen ist das hochexplosive Tetraschwefeltetranitrid (S_4N_4), über dessen Isolierung erstmals 1835 berichtet wurde.¹ Es gehört zu der bereits seit dem Anfang des 19. Jahrhunderts bekannten Verbindungsklasse der Thiazyle. Bei diesen wird als Grundbaustein das radikalische, paramagnetische ($-S=N-$)-Fragment bzw. die diamagnetische Gruppierung $N\equiv S-R$ ($R = \text{Halogen, organischer Rest}$) beobachtet. In beiden Fällen werden die Verbindungen als Thiazyle (Thiazyl = Schwefel-Stickstoff) bezeichnet. Daneben wurden in dieser Zeit auch schon die ersten radikalischen SN-Heterocyclen synthetisiert. Das erste Beispiel für ein cyclisches Schwefel-Stickstoff-Radikal, war das 1,2,4,3,5-Trithiadiazolyl-Radikalkation $[S_3N_2^+]Cl^-$ (**1**), welches erstmals 1880 synthetisiert wurde (Abbildung 1).²

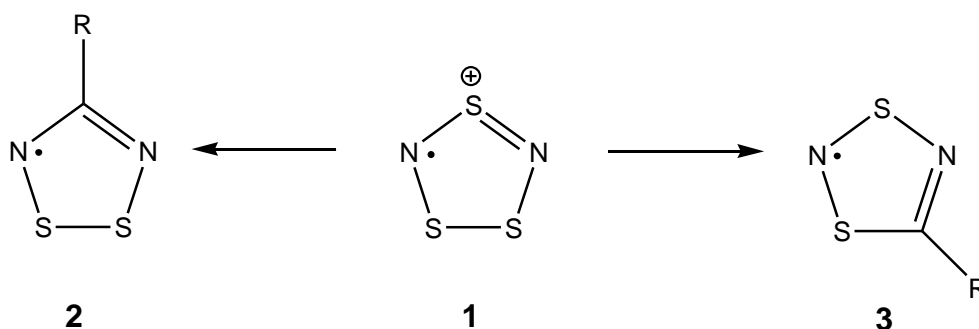


Abb. 1 Das 1,2,4,3,5-Trithiadiazolyl-Radikalkation (**1**) und die davon abgeleiteten Derivate (**2**) und (**3**).

In den siebziger Jahren des 20. Jahrhunderts nahm das Interesse an der Thiazylchemie wieder stark zu, nachdem bei dem bereits bekannten Polyschwefelnitrid $(SN)_x$ dessen metallische³ und supraleitende⁴ Eigenschaften bei tiefen Temperaturen erkannt wurden. 1974 konnte schließlich auch die erste Kristallstruktur eines $[S_3N_2^+]$ -Salzes durch Röntgenbeugung ermittelt werden.⁵ Seitdem wurden die Kristallstrukturen vieler weiterer $[S_3N_2^+]$ -Salze bestimmt.⁶ Derivate von $[S_3N_2^+]Cl^-$ (**1**) sind die 1,2,3,5-Dithiadiazolyl- ($R-CN_2S_2^{\cdot}$) (**2**) bzw. 1,3,2,4-Dithiadiazolyl-Radikale ($R-CNSNS^{\cdot}$) (**3**) (Abbildung 1). Bei diesen ist im $[S_3N_2^+]$ -Ring ein Schwefelkation (S^+) formal durch eine isoelektronische Kohlenstoffgruppe $C-R$ ersetzt, wobei R ein aromatischer Ring, ein gesättigtes Alkyl oder ein anderer Substituent sein kann.

Diese beiden Gruppen wurden in den vergangenen Jahrzehnten bereits intensiv untersucht.^{7,8,9,10,11} Derzeit gilt das Interesse in der Forschung zunehmend Metallkomplexen dieser beiden Verbindungsklassen.¹²

Der Grund für das starke Interesse an Thiazyl-Radikalen ist ihre mögliche Verwendung als molekulare Bausteine für Ionenleiter,¹³ neutrale radikalische Leiter¹⁴ und molekulare Magneten.¹⁵ Diese Anwendungen hängen von der „*open-shell*“-Konfiguration der Thiazyl-Radikale ab. Wie andere Thiazylradikale auch dimerisieren die „freien“ 1,2,3,5-Dithiadiazolyl-Radikale ($R-CN_2S_2^{\cdot}$) unter Spin-Paarung zu diamagnetischen Dimeren („*closed-shell*“-Konfiguration), die dann korrekterweise als Dithiadiazole bzw. Dithiadiazol-Dimere bezeichnet werden. Dabei handelt es sich um eine reversible Dimerisierung durch Überlappung von zwei einfach besetzten π^* -Molekülorbitalen (*single occupied molecular orbitals* = SOMO) in der Art einer σ -Bindung.¹² Diese π - π -Wechselwirkungen werden bezüglich ihrer Stärke, Reversibilität und dem Einfluss auf die Packung im Kristall mit Wasserstoffbrückenbindungen gleichgesetzt.

Bei den 1,2,3,5-Dithiadiazolyl-Radikalen sind vier Arten der Dimerisierung bekannt (Abbildung 2): *trans*-antarafacial **4**, *twisted-cofacial* **5**, *cis*-cofacial **6** und *trans*-cofacial **7**.

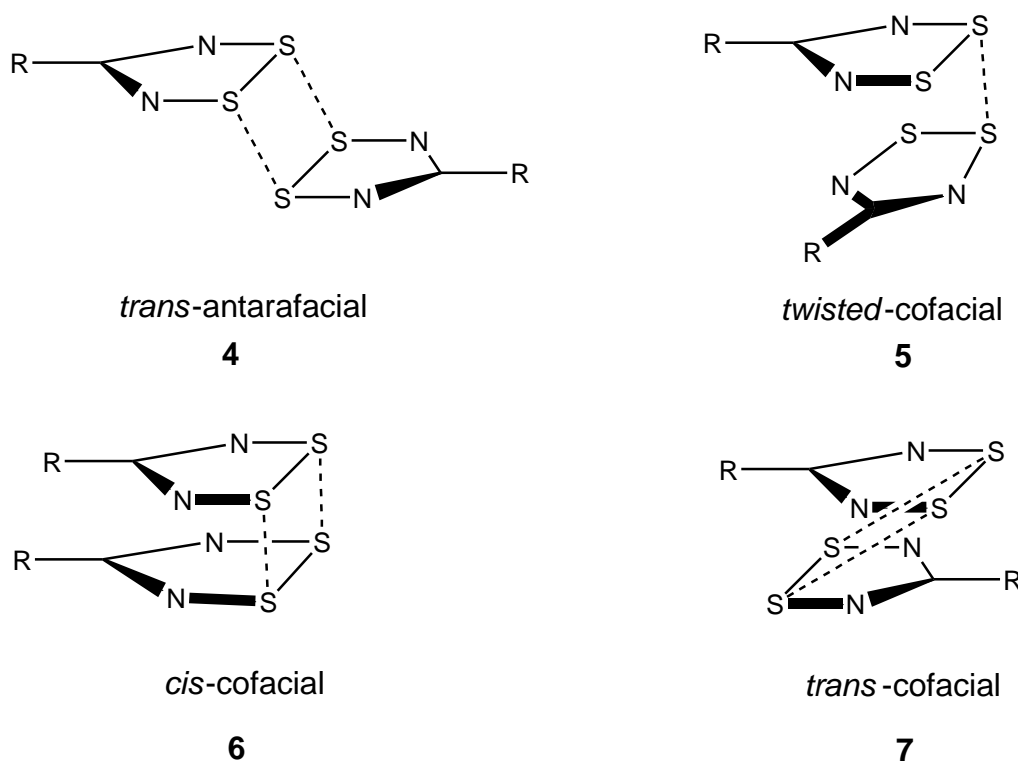


Abb. 2 Arten der Dimerisierung von 1,2,3,5-Dithiadiazolyl-Radikalen.

Dabei wird die *cis*-cofaciale Dimerisierung am häufigsten beobachtet, sofern keine sterische Hinderung vorliegt, z.B. wenn $R = \text{Ph}$ ist.¹⁶ Ist R ein nicht-planarer Substituent (wie z.B. eine Dimethylamino-Gruppe) so wird häufig die *twisted*-cofaciale Dimerisierung gefunden.¹⁷ Neben sterischen können auch elektronische Gründe die bevorzugte Art der Dimerisierung beeinflussen.^{12,18} So gibt es bisher keine allgemeingültige Regel, wann welche Art der Dimerisierung bevorzugt ist.

Drei Methoden wurden bisher erfolgreich eingesetzt, um die Dimerisierung von Thiazyl-Radikalen zu verhindern und die „*open-shell*-Konfiguration“ zu erhalten: a) Verwendung von sterisch anspruchsvollen Substituenten für R am Ring, b) „Einbau“ der Thiazyle in molekulare Strukturen, die eine Delokalisierung der Spindichte über einen größeren Raum ermöglichen und c) Einführen von elektronegativen Gruppen in den Substituenten R (wie $-\text{CN}$, $-\text{Br}$ und $-\text{NO}_2$).¹² Diese Gruppen können durch eine elektrostatische Wechselwirkung mit den elektropositiven Schwefelatomen des Thiazylrings eines weiteren Moleküls ($-\text{CN}^{\delta+} \cdots \text{S}^{\delta-}$) zur Bildung von Kristallstrukturen beitragen, in denen Thiazylradikale als Monomere vorliegen. Die bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiet zeigen, dass die Realisierung dieser eigentlich einfachen Konzepte eine enorme synthetische und theoretische Herausforderung darstellt, da die Möglichkeiten zur Kontrolle der Festkörperstruktur allein durch synthetische Methoden begrenzt sind.

In dieser Arbeit sollte nun ein neuer Ansatz zum Unterbinden der Dimerisierung von 1,2,3,5-Dithiadiazolyl-Radikalen untersucht werden. Dazu sollten die 1,2,3,5-Dithiadiazolyl-Heterocyclen an ein Polymer gebunden werden, so dass die Abstände zwischen den einzelnen Ringsystemen so groß sind, dass eine Dimerisierung der Radikale an einem Polymer untereinander nicht möglich ist. Zudem sollte auf diese Weise durch das Polymer als „voluminöser“, sterisch anspruchsvoller Rest eine Dimerisierung der 1,2,3,5-Dithiadiazolyl-Heterocyclen verschiedener Polymerketten untereinander verhindert werden. Dazu sollte zunächst ein geeignetes Monomer gefunden werden und an diesem der 1,2,3,5-Dithiadiazolyl-Heterocyclus aufgebaut werden. Ausgehend davon sollten dann einfache Oligomere synthetisiert werden, an dessen monomere Einheit ebenfalls das 1,2,3,5-Dithiadiazolyl-Ringsystem aufgebaut werden sollte. Mit der Synthese dieser Verbindungen sollte geprüft werden, ob und inwieweit das Konzept polymergebundener 1,2,3,5-Dithiadiazolyle realisierbar ist.

Aromaten **11** führt zur Bildung des 1,2,3,5-Dithiadiazolyl-Radikals, (R–CN₂S₂[·]) (**12**), einem 7πe⁻-System.

Da sich dieses Verfahren zur Herstellung der 1,2,3,5-Dithiadiazolium-Chloride R–CN₂S₂⁺Cl⁻ bewährt hat, wurde nach einer experimentell gut durchführbaren Methode gesucht, eine Benzonitril-Einheit in *p*-Position zur Nitrilgruppe mit einer weiteren Funktion zu verknüpfen. Dadurch sollte auch eine Verknüpfung zu Oligo- und Polymeren möglich sein. Im Monomer, in Oligo- und Polymeren sollte anschließend an der Nitrilgruppe der Aufbau der 1,2,3,5-Dithiadiazolyl-Einheit nach dem oben geschilderten Weg möglich sein.

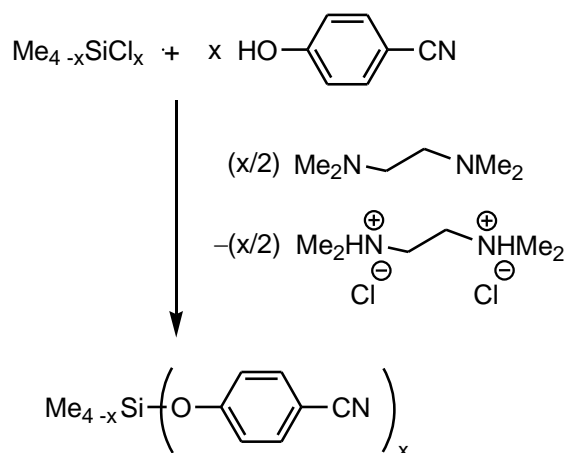
Als Methode zur Verknüpfung wurde ein Silylether des Typs R₃Si–O–C₆H₄CN gewählt. Dieser sollte aus *p*-Cyanophenol, HOC₆H₄CN, als „Monomer“ und einem Silylchlorid, R₃SiCl (R = Cl, organischer Rest), hergestellt werden. Bei einer erfolgreichen Synthese der 1,2,3,5-Dithiadiazolyl-Radikale aus der Nitrilfunktion „einfacher“ Silylether (z.B. bei R = Me) könnte die *p*-Cyanophenol-Einheit auch mit Si–Cl-Funktionen in einem Oligo- bzw. Polymer verknüpft und die 1,2,3,5-Dithiadiazolyl-Radikale an der Nitrilgruppe in den monomeren Einheiten aufgebaut werden.

Die beiden einfachsten Silylether dieses Typs (*p*-Cyanophenoxy)-trimethylsilan, Me₃Si–O–C₆H₄CN²² (**13**), und Di-(*p*-Cyanophenoxy)-dimethylsilan, Me₂Si(–O–C₆H₄CN)₂²³ (**14**), sind bereits bekannt, aber analytisch nur teilweise (¹H-NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse, Schmelzpunkt) charakterisiert. Die Kristallstruktur beider Verbindungen ist zudem bisher nicht bekannt.

Daher sollten zunächst die Silane **13** und **14** hergestellt und vollständig charakterisiert werden. Anschließend sollten die noch unbekanntes Silane in dieser Reihe der Zusammensetzung Me_{4-x}Si(OC₆H₄CN)_x **15** (x = 3), **16** (x = 4) sowie das 1,3-(*p*-Cyanophenoxy)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, O(Si(OC₆H₄CN)(Me)₂)₂ (**17**), und das perfluorierte Analoge von **13** (*p*-Cyano(tetrafluoro)phenoxy)-trimethylsilan, Me₃Si–O–C₆F₄CN (**18**), hergestellt und charakterisiert werden. Aus diesen Verbindungen **13-18** sollen anschließend nach der oben geschilderten Methode die entsprechenden 1,2,3,5-Dithiadiazolium-Salze bzw. 1,2,3,5-Dithiadiazolyl-Radikale synthetisiert werden. Ein aus **18** hergestelltes 1,2,3,5-Dithiadiazolyl-Radikal wäre von besonderem Interesse, da einige solcher Radikale mit einem perfluorierten Phenylrest mit einer elektronegativen Gruppe in *p*-Position existieren, die im Festkörper nicht dimerisieren.

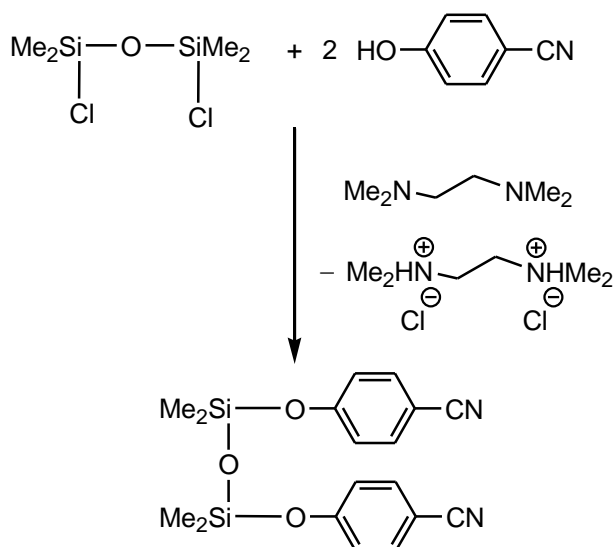
3.1.2 Darstellung der Silane

Alle Silane wurden nach einer modifizierten Vorschrift für die Synthese von **14** hergestellt.²³ Die Silane $\text{Me}_{4-x}\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN})_x$ ($x = 1-4$) (**13**)-(**16**) wurden durch Umsetzung von *p*-Cyanophenol mit den entsprechenden (Methyl)chlorsilanen in Tetrahydrofuran unter Zusatz von *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) hergestellt. Das bei diesen Reaktionen gebildete HCl reagierte mit TMEDA zum Dihydrochlorid ($\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2 \cdot 2 \text{HCl}$), welches aus dem Reaktionsgemisch ausfiel und durch Filtrieren entfernt werden konnte (Gleichung 2).



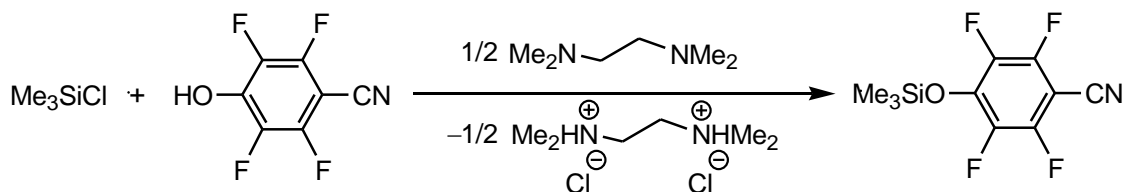
Gleichung 2 $x = 1$ (**13**), 2 (**14**), 3 (**15**), 4 (**16**).

Auf die gleiche Weise wurde $\text{O}(\text{Si}(\text{Me}_2)\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN})_2$ (**17**), 1,3-(*p*-Cyanophenoxy)-1,1,3,3-tetramethylsiloxan, aus $\text{O}(\text{ClSi}(\text{Me}_2))_2$, $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{CN}$ und TMEDA im Verhältnis 1:2:1 synthetisiert (Gleichung 3).



Gleichung 3

Das perfluorierte (*p*-Cyano(tetrafluoro)phenoxy)-trimethylsilan ($\text{Me}_3\text{SiOC}_6\text{F}_4\text{CN}$ (**18**)) wurde analog aus $\text{HOC}_6\text{F}_4\text{CN}$, Me_3SiCl und TMEDA im Verhältnis 1:1:0.5 hergestellt (Gleichung 4).



Gleichung 4

Die Silane $\text{Me}_{4-x}\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN})_x$ ($x = 1-3$) (**13**)-(b15)) und $(\text{Me}_3\text{Si})\text{OC}_6\text{F}_4\text{CN}$ (**18**) wurden nach dem Abdestillieren des Lösemittels im Hochvakuum als (farblose) Öle erhalten. $(\text{Me}_3\text{Si})\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})\text{OC}_6\text{F}_4\text{CN}$ wurden durch Destillation im Hochvakuum weiter gereinigt. Aus den erhaltenen Ölen fielen farblose Kristalle aus, die für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Das bei der Synthese von $\text{MeSi}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN})_3$ **15** erhaltene Öl wurde im Hochvakuum mehrfach mit flüssigem Stickstoff abgekühlt, wodurch **15** als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten wurde. Durch Umkristallisieren aus Toluol wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **15** erhalten. $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN})_2$ **14** konnte als farbloses Öl weder durch Destillation noch durch Kühlen mit flüssigem Stickstoff zur Kristallisation gebracht werden. $\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN})_4$ **16** und $\text{O}(\text{Si}(\text{Me}_2)\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN})_2$ **17** wurden nach dem Abdestillieren des Lösemittels als braune Feststoffe erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Umkristallisieren aus Toluol **16** bzw. zunächst aus Diethylether und anschließend aus Toluol **18** erhalten. Die Silane wurden dadurch in guten (96 – 66 % **13-16**) bis mäßigen Ausbeuten (44 – 23 % **17, 18**) erhalten.

3.1.3 Charakterisierung der Silane

Alle Silane wurden durch Elementaranalyse, IR-, Raman-, Massen- und NMR-Spektroskopie (Kerne: ^1H , ^{13}C , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{29}Si) charakterisiert. Mit Ausnahme von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN})_2$ (Öl bei Raumtemperatur) konnten von allen Silanen die Kristallstrukturen durch Röntgenbeugung bestimmt werden.

Die Resonanzen in den $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CN}$ ($\delta = 22.31$), $\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CN})_2$ ($\delta = -2.39$) und $\text{MeSi}(\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CN})_3$ ($\delta = -52.56$) werden erwartungsgemäß mit zunehmender Substitution der Me- durch $\text{NC}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{O}$ -Gruppen zu höheren Feld

verschoben, da die Abschirmung des ^{29}Si -Kerns zunimmt. Die ^{29}Si -Kerne in $\text{O}(\text{SiMe}_2(\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CN}))_2$ ($\delta = -10.52$) sind demnach noch stärker abgeschirmt als die in $\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CN})_2$. Beim Vergleich der ^{29}Si -NMR-Signale von $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CN}$ ($\delta = 22.31$) und $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{CN}$ ($\delta = 30.29$) wird die elektronenziehende und damit entschirmende Wirkung des Fluors an dem tieffeldverschobenen Signal der perfluorierten Verbindung deutlich. Entsprechend der Tendenz in den ^{29}Si -NMR-Spektren sind die ^{13}C -NMR-Signale der an das Silizium gebundenen Methylgruppen ebenfalls zunehmend hochfeldverschoben ($\text{Me}_3\text{SiO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CN}$ $\delta = -0.18$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CN})_2$ $\delta = -2.64$ und $\text{MeSi}(\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CN})_3$ $\delta = -6.19$).

In den Massenspektren von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CN})_2$, $\text{MeSi}(\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CN})_3$, $\text{Si}(\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CN})_4$ und $\text{O}(\text{SiMe}_2(\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CN}))_2$ wird eine Spaltung der Bindungen des Sauerstoffes im Phenolatsubstituenten beobachtet: Es werden Fragmente von Benzonitril ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$) und den zugehörigen Fragmenten des jeweiligen Moleküls ohne den Sauerstoff der Etherbindung gefunden.

Die Valenzschwingung der Nitrilgruppe wird in den IR- und Raman-Spektren der Verbindungen mit einem Tetrahydro(paracyanophenol)substituenten erwartungsgemäß zwischen 2222 und 2229 cm^{-1} meist als starkes (IR) bzw. intensivstes Signal (Raman) gefunden. In $(\text{Me}_3\text{Si})\text{OC}_6\text{F}_4\text{CN}$ sind die Valenzschwingungen (Raman: $\tilde{\nu} = 2248\text{ cm}^{-1}$; IR: $\tilde{\nu} = 2238\text{ cm}^{-1}$) gegenüber denen in $(\text{Me}_3\text{Si})\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN}$ (Raman: $\tilde{\nu} = 2225\text{ cm}^{-1}$; IR: $\tilde{\nu} = 2225\text{ cm}^{-1}$) zu höheren Wellenzahlen verschoben, da durch den stark elektronenziehenden Charakter der Fluorsubstituenten am Phenylring zur Anregung dieser Schwingungen höhere Energien erforderlich sind.

3.1.4 Kristallstrukturen der Silane

$(\text{Me}_3\text{Si})\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN}$ (**13**) kristallisiert in der rhombischen Raumgruppe $Pnma$ mit je 4 Molekülen pro Elementarzelle (Abbildung 3). Durch das Molekül verläuft eine Spiegelebene, in der bis auf zwei Methylgruppen am Silizium alle Atome liegen ($\angle (\text{C4}-\text{C3}-\text{O1}-\text{Si1}) = 180.00(4)^\circ$). Das Siliziumatom liegt wie bei den anderen Silanen **14-18** in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung ($\angle (\text{O}-\text{Si}-\text{C})$ bzw. $\angle (\text{C}-\text{Si}-\text{C}) = 104-111^\circ$). Die Si-O-Bindungslänge ist mit $1.666(2)\text{ \AA}$ kürzer als eine typische Si-O-Einfachbindung (1.77 \AA).³⁷ CN-Bin-

dungslängen wie die in **13** (1.131(3) Å) werden auch in anderen Nitrilverbindungen **14-18** gefunden. In der Elementarzelle (Abbildung 4) nehmen die Moleküle zueinander eine „*head-to-tail*“-Anordnung an.

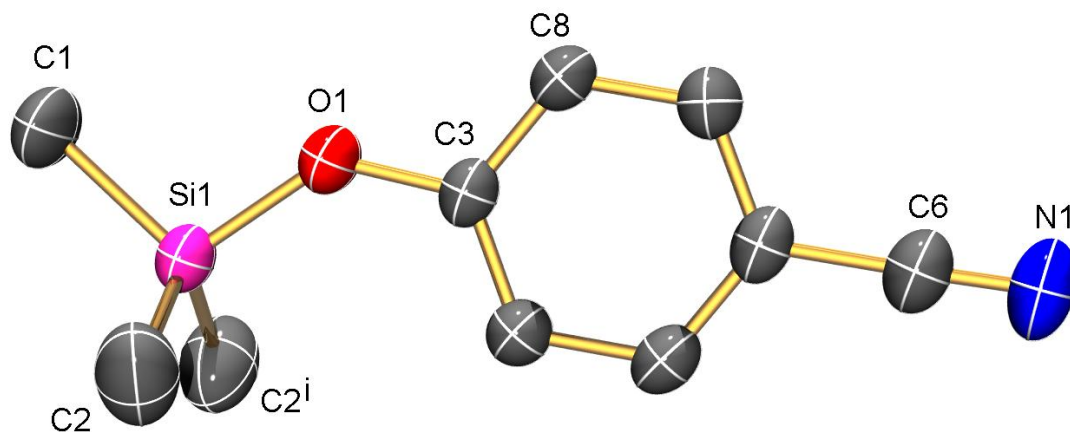


Abb. 3 Molekülstruktur von $(\text{Me}_3\text{Si})\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN}$ (**13**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 50 % bei 295 K. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Symmetrieeoperator: $i = x, -y + 0.5, z$.

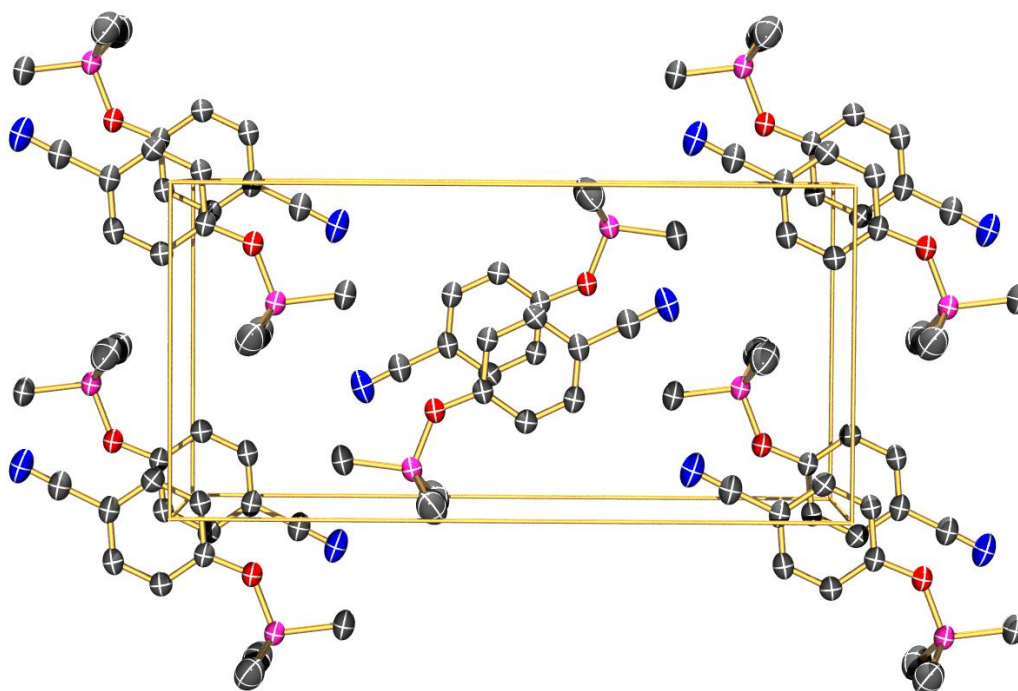


Abb. 4 Darstellung der Elementarzelle von $(\text{Me}_3\text{Si})\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN}$ (**13**). Blickrichtung entlang [010].

Im Gegensatz zu **13** kristallisiert das perfluorierte Analogon $(\text{Me}_3\text{Si})\text{OC}_6\text{F}_4\text{CN}$ (**18**) in der triklinen Raumgruppe $P-1$ mit je 2 Molekülen pro Elementarzelle (Abbildung 5). Im Unterschied zu $(\text{Me}_3\text{Si})\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN}$ ist die Me_3Si -Gruppe aus der durch die $\text{O}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{CN}$ -Einheit aufgespannten Ebene herausgedreht ($\angle (\text{C}3-\text{C}4-\text{O}1-\text{Si}1) = 115.3(4)^\circ$). Dies kann mit der stärkeren Abstoßung der Me_3Si -Gruppe durch die Fluoratome erklärt werden. Aufgrund des

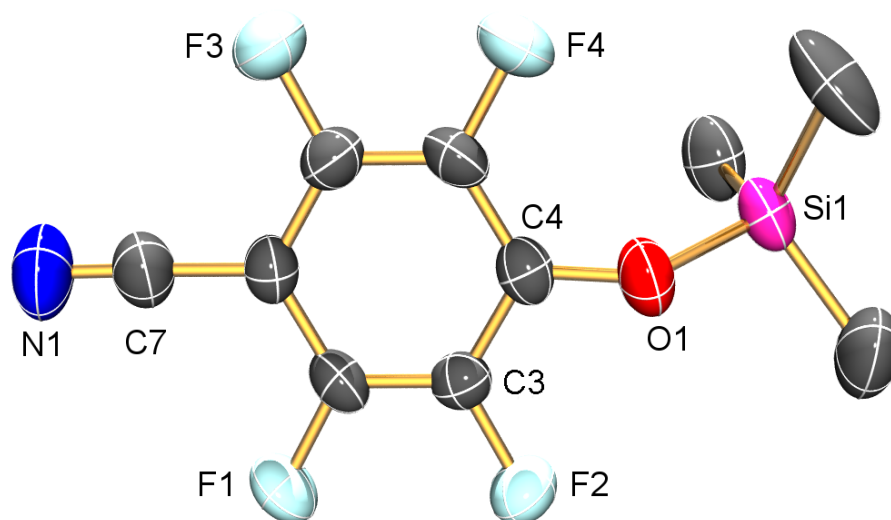


Abb. 5 Molekülstruktur von $(\text{Me}_3\text{Si})\text{OC}_6\text{F}_4\text{CN}$ (**18**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 50 % bei 200 K. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

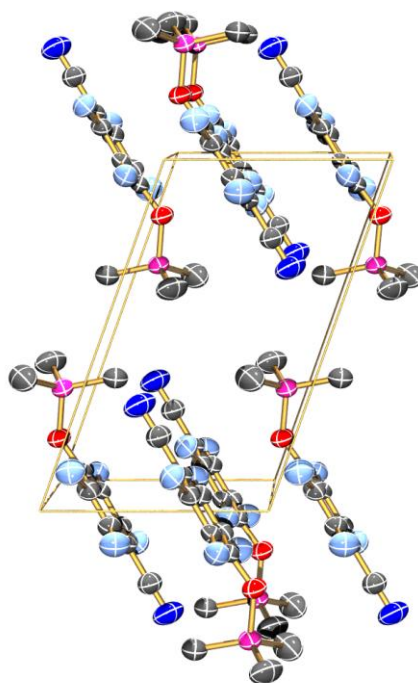


Abb. 6 Darstellung der Elementarzelle von $(\text{Me}_3\text{Si})\text{OC}_6\text{F}_4\text{CN}$ **17**. Blickrichtung entlang $[010]$.

elektronenziehenden Effekts des Fluors ist die C–O Bindung (1.334(4) Å) gegenüber der in (Me₃Si)OC₆H₄CN (**13**) (1.357(2) Å) geringfügig verkürzt, die Si–O-Bindung mit 1.685(3) Å dagegen geringfügig aufgeweitet (**13**: 1.666(2) Å). Die C–CN- (**13**: 1.444(3) Å, **18**: 1.440(6) Å) bzw. CN-Bindungslängen (**13**: 1.131(3) Å, **18**: 1.143(5) Å) sind in beiden Molekülen nahezu gleich, ein Einfluss des Fluors auf die Länge dieser Bindungen ist nicht festzustellen. Die C–O–Si-Winkel in beiden Verbindungen unterscheiden sich ebenfalls nur geringfügig (**13**: ∠ = 133.09(12)°, **18**: ∠ = 134.4(3) °). In der Elementarzelle (Abbildung 6) nehmen die Moleküle zueinander ebenfalls eine „*head-to-tail*“-Anordnung an.

MeSi(OC₆H₄CN)₃ (**15**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *P*2₁2₁2₁ mit je 8 Molekülen pro Elementarzelle (Abbildung 7). Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Molekülen MeSi(OC₆H₄CN)₃, die sich bezüglich der Bindungslängen und -winkel geringfügig voneinander unterscheiden. So betragen die Si–O–C-Winkel am Si1-Atom 125.37(17), 129.40(19) und 127.44(17)°, am Si2-Atom 129.47(18), 124.62(17) und 129.73(18)°. Die Win-

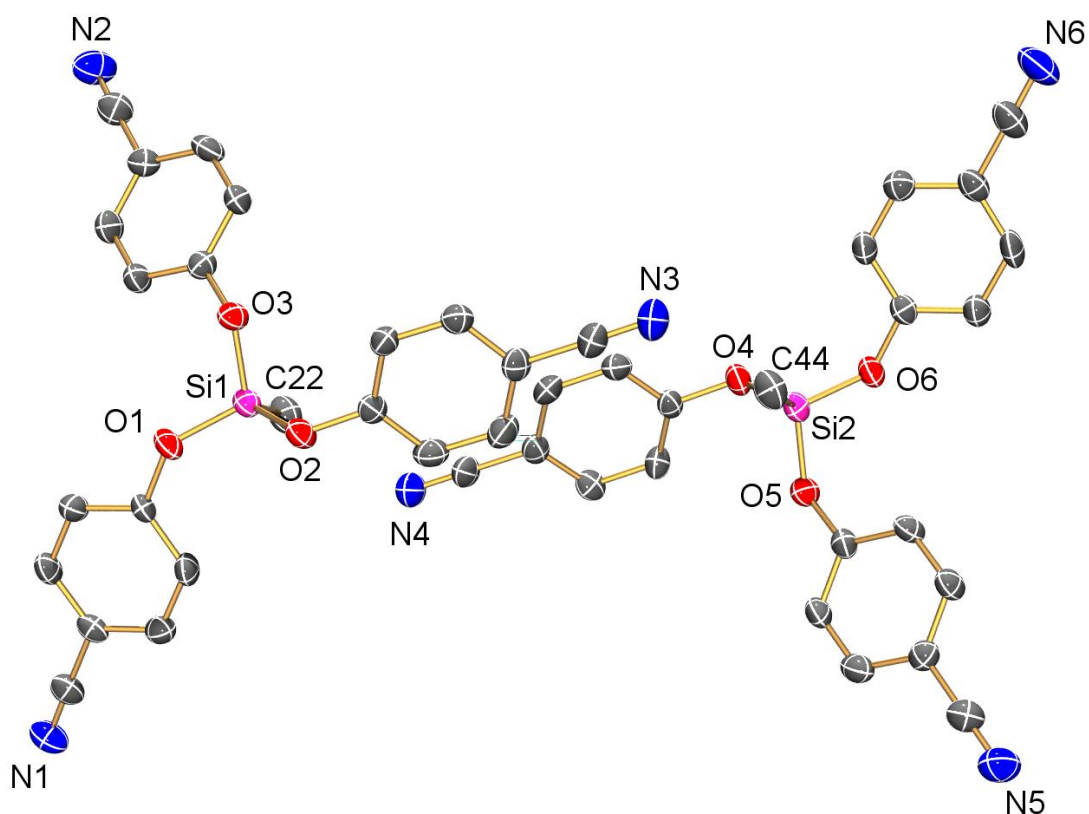


Abb. 7 Molekülstruktur von MeSi(OC₆H₄CN)₃ (**15**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 50% bei 173 K. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

kel sind somit im Vergleich zu denen in $(\text{Me}_3\text{Si})\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN}$ (**13**) und $(\text{Me}_3\text{Si})\text{OC}_6\text{F}_4\text{CN}$ (**18**) gestaucht. Dies kann mit der erhöhten sterischen Abstoßung mit jetzt drei $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN}$ -Einheiten am Si-Atom erklärt werden. Die Si-O-Bindungslängen liegen im Bereich von 1.62– 1.63 Å und sind damit gegenüber denen in $(\text{Me}_3\text{Si})\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN}$ um 0.03 Å verkürzt. Die beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit nehmen zwar eine „Propeller-Konfiguration“ an, lokale C_3 -Symmetrie besitzt das Molekül aufgrund der unterschiedlichen Si–O–C-Winkel aber nicht. In der Elementarzelle (Abbildung 8) sind die Moleküle so orientiert, dass eine Struktur mit Kanälen in Zick-Zack-Form gebildet wird.

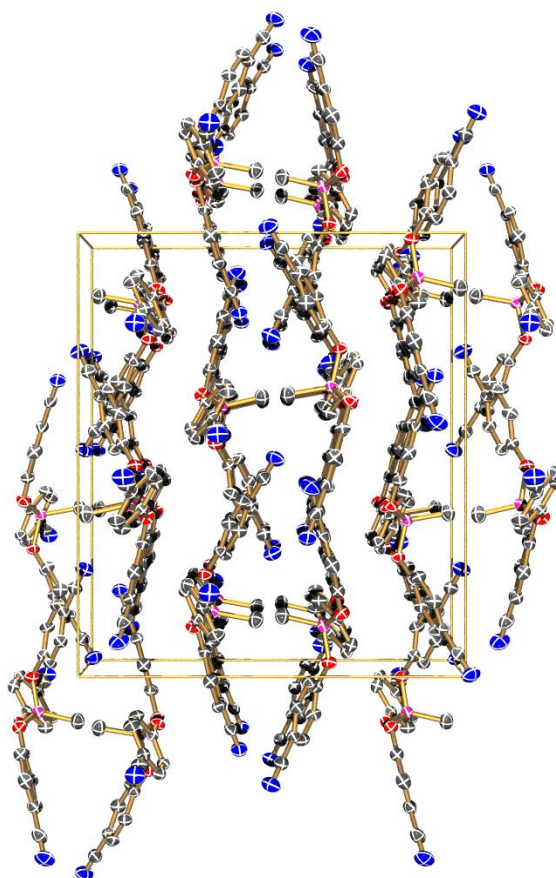


Abb. 8 Darstellung der Elementarzelle von $\text{MeSi}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN})_3$ (**15**). Blickrichtung entlang [100].

$\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN})_4$ (**16**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$ mit je 2 Molekülen pro Elementarzelle (Abbildung 9). Wie in den anderen Verbindungen auch ist das Si-Atom verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Si-O-Bindungslängen sind mit 1.60–1.62 Å gegenüber der in $\text{Me}_3\text{SiOC}_6\text{H}_4\text{CN}$ (1.666(2) Å) und $\text{MeSi}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN})_3$ (1.62–1.63 Å) geringfügig verkürzt. Die Si–O–C-Bindungswinkel (126–136°) variieren stärker als die in $\text{MeSi}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN})_3$ (125–129 °). Je zwei der *p*-Cyanophenoleinheiten sind zueinander nahezu parallel orientiert, wobei die Achsen entlang der C–O-Bindungen nahezu senkrecht aufeinander stehen. Die Ele-

mentarzone von **16** ist hier nicht abgebildet, da diese aus keiner Perspektive übersichtlich dargestellt werden kann.

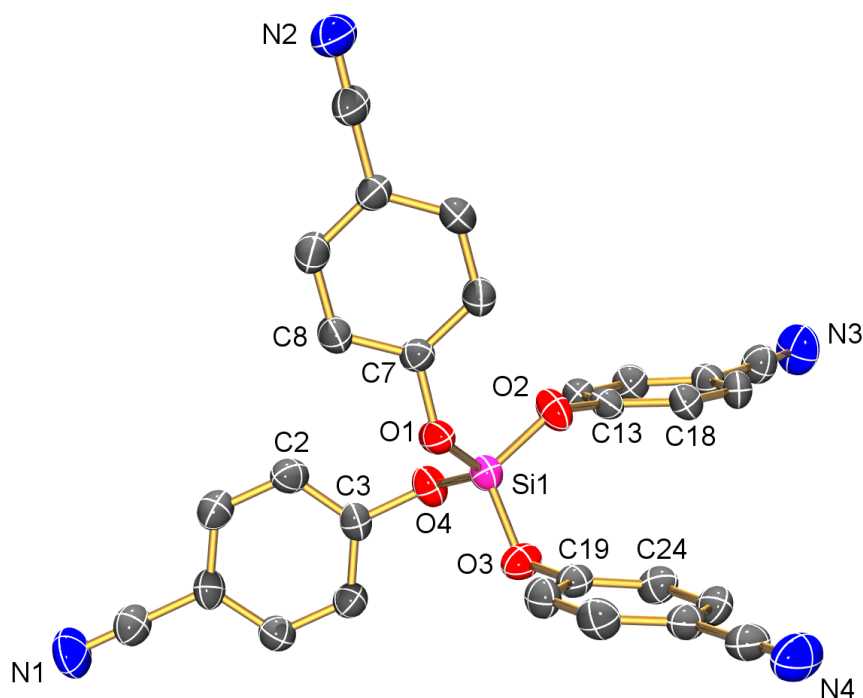


Abb.9 Molekülstruktur von $\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN})_4$ (**15**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 50 % bei 200 K. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

$\text{O}(\text{Si}(\text{Me}_2)\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN})_2$ (**17**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit je 4 Molekülen pro Elementarzelle (Abbildung 10). Das Molekül ist C_2 -symmetrisch, die C_2 -Achse verläuft durch den O2-Sauerstoff zwischen den beiden Si-Atomen. Erwartungsgemäß nimmt das Molekül eine Konformation ein, in der zur Minimierung der sterischen Abstoßung die beiden *p*-Cyanophenolgruppen in Bezug auf die Si–O–Si-Einheit zueinander in *trans*-Konformation stehen. Die Si–O-Bindungen zu den Benzonitrilgruppen liegen fast in einer Ebene ($\angle \text{O3–Si1–Si1}^i\text{–O3}^i = 174.41(8)^\circ$), die beiden *p*-Cyanophenolgruppen sind in Bezug auf diese Ebene *cis*-ständig. Entlang Si–Si-Achse befinden sich die Substituenten am Si mehr in *eclipsed* als in *staggered*-Konformation ($\angle \text{C8–Si1–Si1}^i\text{–C8}^i = 30.8^\circ$). Die Si–O-Bindungen in der Si–O–Si-Einheit ($\text{Si1–O2} = 1.628(1) \text{ \AA}$) sind geringfügig kürzer als die zu den *p*-Cyanophenoleinheiten ($\text{Si1–O3} = 1.658(2) \text{ \AA}$).

In der Elementarzelle (Abbildung 11) liegen alternierend Schichten von Benzonitril-Einheiten und Schichten von $\text{O}(\text{Me}_2)\text{Si–O–Si}(\text{Me}_2)\text{–O}$ -Einheiten vor.

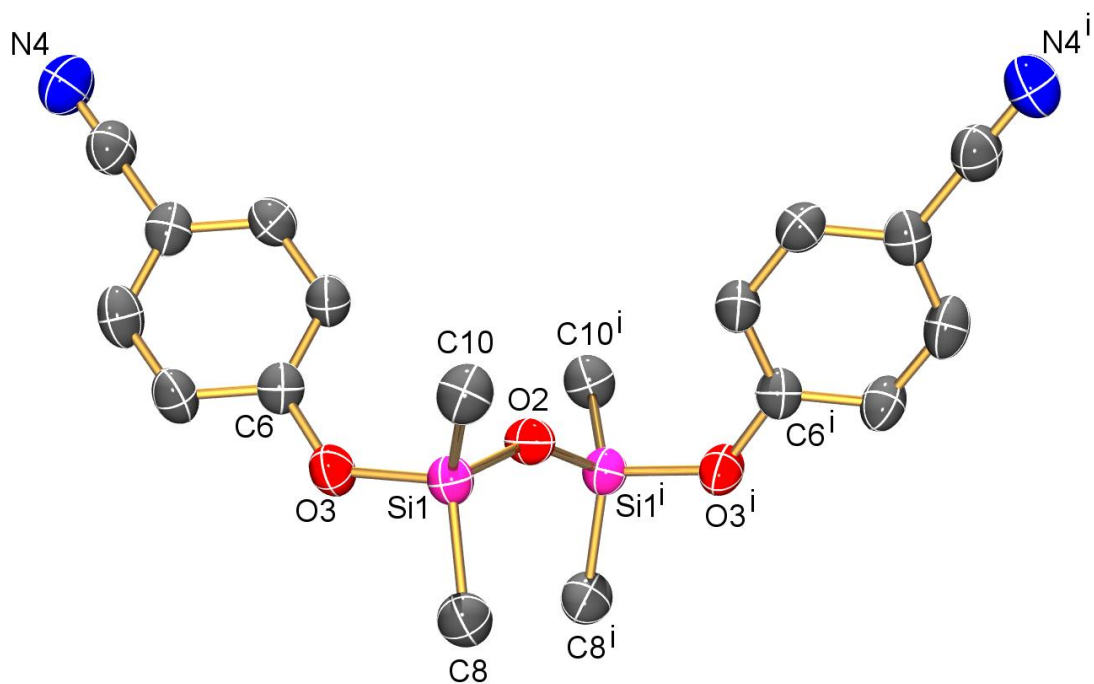


Abb. 10 Molekülstruktur von $\text{O}(\text{Si}(\text{Me}_2)\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN})_2$ (**17**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 50 % bei 200 K. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Symmetrieoperator: $i = -x + 1, y, -z + 1.5$.

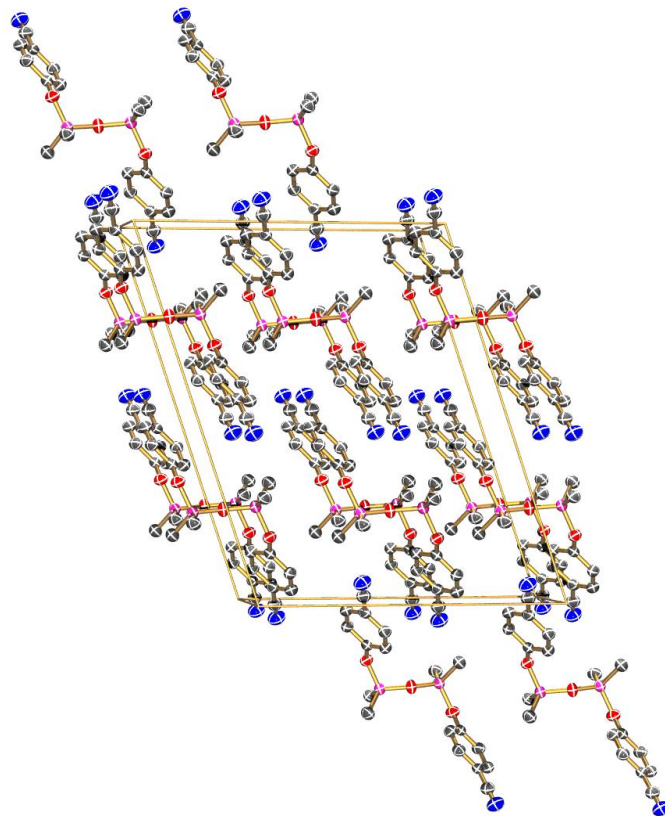


Abb. 11 Darstellung der Elementarzelle von $\text{O}(\text{Si}(\text{Me}_2)\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN})_2$ (**17**). Blickrichtung entlang [010].

3.1.5 Synthese der 1,2,3,5-Dithiadiazolium-Chloride $R-CN_2S_2^+Cl^-$

In Tabelle 3 sind alle synthetisierten Nitril-, Benzamidin-, 1,2,3,5-Dithiadiazolium- und 1,2,3,5-Dithiadiazyl-Verbindungen aufgeführt. Die 1,2,3,5-Dithiadiazolium-Chloride $R-CN_2S_2^+Cl^-$ **24-29** wurden nach dem in der Einführung beschriebenen Verfahren (Gleichung 1) erhalten.^{10a,20,21}

Silan \ R =	CN			
$Me_3Si(O-C_6H_4-R)$	13	19	25	31
$Me_2Si(O-C_6H_4-R)_2$	14	20	26	–
$MeSi(O-C_6H_4-R)_3$	15	21	27	–
$Si(O-C_6H_4-R)_4$	16	22	28	–
$Me_3Si(O-C_6H_2F_4-R)$	17	23	29	–
$O(Me)_2Si(O-C_6H_4-R)_2$	18	24	30	–

Tab. 4 Übersicht über die synthetisierten Nitril-, Benzamidin-, 1,2,3,5-Dithiadiazolium- und 1,2,3,5-Dithiadiazyl-Verbindungen

Die Silane $\text{Me}_{4-x}\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN})_x$ ($x = 1-4$) (**13-16**), $(\text{O}(\text{Si}(\text{Me}_2)\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN})_2)$ (**17**) und $(\text{Me}_3\text{Si})\text{OC}_6\text{F}_4\text{CN}$ (**18**) mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ wurden in Et_2O in die entsprechenden Benzamidin-Derivate überführt.

Durch Reaktion der Benzamidin-Derivate mit Me_3SiCl in Toluol unter Rückfluss wurden daraus die Tris(trimethylsilyl)benzamide **19-24** in moderaten Ausbeuten (**19-23**: 51–67 % **24**: 43 %) erhalten. Diese Ausbeuten liegen damit im Bereich der in der Literatur für diese Synthesemethode berichteten.²⁰

Die Tris(trimethylsilyl)benzamide wurden dann mit Schwefelchlorid, SCl_2 , in Diethylether bei 0 °C zu den 1,2,3,5-Dithiadiazolium-Chloriden $\text{R}-\text{CN}_2\text{S}_2^+\text{Cl}^-$ **25-30** umgesetzt. Die erhaltenen Rohausbeuten waren sehr unterschiedlich: Während für $\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN}_2\text{S}_2^+\text{Cl}^-)_4$ (**27**) eine hohe Rohausbeute (87 %) erzielt wurde, waren die Rohausbeuten von $\text{Me}_{4-x}\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN}_2\text{S}_2^+\text{Cl}^-)_x$ ($x = 1,2$) (**25, 26**) und $(\text{O}(\text{Si}(\text{Me}_2)\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN}_2\text{S}_2^+\text{Cl}^-)_2)$ (**29**) mit 39–48 % nur moderat und bei $\text{MeSi}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN}_2\text{S}_2^+\text{Cl}^-)_3$ (**27**, 7 %) und $(\text{Me}_3\text{Si})\text{OC}_6\text{F}_4\text{CN}_2\text{S}_2^+\text{Cl}^-$ (**30**, 3%) sehr niedrig. Da die Benzamidin-Vorstufen spezielle Reinigung weiterverwendet wurden, könnten diese bereits verunreinigt gewesen sein, zum Beispiel durch eine unvollständige Umsetzung der Nitrile zum Benzamidin. Die Elementaranalysen der Umsetzungen zu **25-30** zeigten, dass die erhaltenen Rohprodukte Verunreinigungen enthalten. Während die unterschiedlichen Ausbeuten von $\text{Me}_3\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN}_2\text{S}_2^+\text{Cl}^-)$ (**25**) und $\text{Me}_3\text{Si}(\text{OC}_6\text{F}_4\text{CN}_2\text{S}_2^+\text{Cl}^-)$ (**30**) durch die Substitution von Wasserstoff durch Fluor erklärt werden können, sind für die Unterschiede bei **25-27** vermutlich sterische Gründe verantwortlich. Dass dies nicht generell gilt, zeigt der Unterschied zwischen $\text{Me}_{4-x}\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN}_2\text{S}_2^+\text{Cl}^-)_x$ ($x = 3$, **27**) und ($x = 4$, **28**) mit 7 % bzw. 96 % Ausbeute.

Für die NMR-Spektroskopie konnten die 1,2,3,5-Dithiadiazolium-Chloride nur in d_6 -Dimethylsulfoxid in Lösung gebracht werden. Dabei zeigte sich, dass sich die Substanzen in diesem Lösemittel bereits langsam zersetzen, offenbar unter Spaltung der Bindung des Silyl-ethers. Daher konnten die 1,2,3,5-Dithiadiazolium-Chloride auch nicht – wie bei anderen 1,2,3,5-Dithiadiazolium-Chloride üblich – aus SO_2 umkristallisiert werden. Versuche diese durch Umkristallisieren aus anderen Lösemitteln (Nitrobenzol, 1,2-Difluorbenzen) zu reinigen und Kristalle zu züchten, schlugen fehl, die 1,2,3,5-Dithiadiazolium-Chloride wurden immer nur in Form amorpher Pulver erhalten.

Üblicherweise wird heute bei den Synthesen von 1,2,3,5-Dithiadiazolium-Chloriden²⁴ nur noch das Benzamidin-Derivat **10** hergestellt und dieses mit Schwefeldichlorid umgesetzt. Das

erhaltene Rohprodukt wird ohne Reinigung für die Herstellung der 1,2,3,5-Dithiadiazolyl-Radikale **12** weiterverwendet. Die Synthese und Isolierung von **12** in kristalliner Form steht dabei im Vordergrund, offenbar weniger dessen Ausbeute. Vergleiche von Rohausbeuten mit den in der Literatur angegebene Rohausbeuten für die 1,2,3,5-Dithiadiazolylium-Salze erscheinen daher nicht sinnvoll.

3.1.6 Synthese des 1,2,3,5-Dithiadiazolyls ($\text{Me}_3\text{SiOC}_6\text{H}_4\text{-CN}_2\text{S}_2$)

Zur Herstellung der 1,2,3,5-Dithiadiazolyl-Radikale aus den 1,2,3,5-Dithiadiazolium-Chloriden $\text{Me}_{4-x}\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN}_2\text{S}_2^+\text{Cl}^-)_x$ ($x = 1, 2, 4$) (**25**, **26**, **28**) wurden diese mit der Zink-Kupfer-Legierung in Tetrahydrofuran umgesetzt (siehe Gleichung 1, Seite 10).^{10a,21} Die Zink-Kupfer-Legierung wurde dazu vorher durch Umsetzung von Zinkpulver mit CuCl in Tetrahydrofuran unter Rückfluss frisch hergestellt.²⁵ Zu dieser Suspension wurde das jeweilige Dithiadiazoliumchlorid zugefügt.

Bei allen Umsetzungen wurde beobachtet, dass bei der Reaktion der in THF nahezu unlöslichen 1,2,3,5-Dithiadiazoliumchloride mit der Zink-Kupfer-Legierung die Reaktionslösung eine schwarz-violette Farbe annahm. Dies kann damit erklärt werden, dass die aus den 1,2,3,5-Dithiadiazoliumchlorid-Salzen ($6\pi e^-$ -Systeme) durch Reduktion gebildeten 1,2,3,5-Dithiadiazolyl-Radikale ($7\pi e^-$ -Systeme) in Lösung gehen. Die schwarz-violette Farbe wurde auch bei den Kristallen der bisher bekannten 1,2,3,5-Dithiadiazolyl-Radikale gefunden.

Nach dem Abdestillieren des Lösemittels wurde bei den einzelnen Reaktionen jeweils ein schwarz-violetter Rückstand erhalten, welcher sich jedoch rasch braun färbte. Diese Farbänderung könnte auf eine Dimerisierung der 1,2,3,5-Dithiadiazolyl-Radikale hindeuten.

Die Rückstände der Umsetzungen von **25**, **26**, **28** wurden im Hochvakuum sublimiert. Auf diese Weise gelang es - im Gegensatz zur Herstellung der bekannten Dithiadiazolylyle - jedoch nicht die Dithiadiazolyl-Radikale in kristalliner Form zu gewinnen. In reiner, amorpher Form konnte allein das Dithiadiazolyl-Radikal $\text{Me}_3\text{SiOC}_6\text{H}_4(\text{CN}_2\text{S}_2)$ (**31**) (siehe Tabelle 4, Seite 22) isoliert werden. Es wurde als eine schwarz-violette, lackartige Substanz erhalten. **31** konnte massenspektroskopisch nachgewiesen werden. Zudem stimmen die berechneten und gefundenen Werte der Elementaranalyse gut überein. Der berechnete und gefundene Schwefelgehalt weichen dabei stärker voneinander ab. Solche Abweichungen werden prinzipiell bei der Elementaranalyse von schwefelhaltigen Salzen gefunden. Es handelt sich daher um einen intrinsischen Fehler.

Bei den Umsetzungen der 1,2,3,5-Dithiadiazolium-Chloride **26** und **28** wurden durch Sublimation der Rückstände nach Abdestillieren des Lösemittels Sublimate mit der charakteristischen schwarz-violetten Färbung erhalten. Diese waren jedoch immer stark verunreinigt, auch durch mehrfache Sublimation konnte keine saubere Trennung erreicht werden. Bei der Sublimation des Rückstandes der Umsetzung von $\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN}_2\text{S}_2^+\text{Cl}^-)_4$ (**28**) wurden Kristalle von Cyclooctaschwefel im Sublimat gefunden (Nachweis durch Röntgenstrukturanalyse). Diese könnten zwar auch aus Schwefelresten der Umsetzung des Amidins $\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN}_2(\text{SiMe}_3)_3)_4$ (**22**) zum Dithiadiazoliumchlorid **28** mit Schwefeldichlorid stammen. Wahrscheinlicher erscheint jedoch, dass die gebildeten Moleküle mit mehreren Dithiadiazolyl-Funktionen instabil sind und zerfallen, sobald das Lösemittel entfernt wird.

In Tetrahydrofuran gelöst dagegen scheinen die Dithiadiazolyl-Radikale stabil zu sein: So weisen die Reaktionslösungen der Umsetzungen der Dithiadiazoliumchloride mit der Zink-Kupfer-Legierung auch noch nach 14 Tagen die charakteristische schwarz-violette Farbe auf. Vermutlich liegen in Lösung Charge-Transfer-Komplexe des Radikals mit Tetrahydrofuran vor.

3.1.7 Zusammenfassung und Ausblick

Die Silane $\text{Me}_{4-x}\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN})_x$ ($x = 1-4$), $(\text{Me}_3\text{Si})\text{OC}_6\text{F}_4\text{CN}$ und $\text{O}(\text{Si}(\text{Me}_2)\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN})_2$ wurden synthetisiert und alle durch Elementaranalyse, IR-, Raman-, Massen- und multinukleare NMR-Spektroskopie vollständig charakterisiert. Die Reihe der Silane der Zusammensetzung $\text{Me}_{4-x}\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN})_x$ ($x = 1-4$) konnte damit vervollständigt werden. Mit Ausnahme von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN})_2$ konnten alle Verbindungen auch durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

Diese Nitrile konnten zu den entsprechenden 1,2,3,5-Dithiadiazolium-Chloriden $\text{Me}_{4-x}\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN}_2\text{S}_2^+\text{Cl}^-)_x$ ($x = 1-4$), $(\text{Me}_3\text{Si})\text{OC}_6\text{F}_4(\text{CN}_2\text{S}_2^+\text{Cl}^-)$, $\text{O}(\text{Si}(\text{Me}_2)\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN}_2\text{S}_2^+\text{Cl}^-)_2$ umgesetzt werden. Nur das 1,2,3,5-Dithiadiazolyl-Radikal $(\text{Me}_3\text{Si})\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN}_2\text{S}_2^\cdot$ konnte aus dem 1,2,3,5-Dithiadiazolium-Chlorid $(\text{Me}_3\text{Si})\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN}_2\text{S}_2^+\text{Cl}^-$ synthetisiert und auch in Substanz isoliert werden.

Ein möglicher Weg zur Erhöhung der Kristallisierfähigkeit wäre der Einsatz von Paracyanophenolderivaten, die in ortho-Position alkylsubstituiert sind. Durch sterisch anspruchsvolle Substituenten wie *iso*-Propyl oder *tert*-Butyl sollten entsprechenden Verbindungen

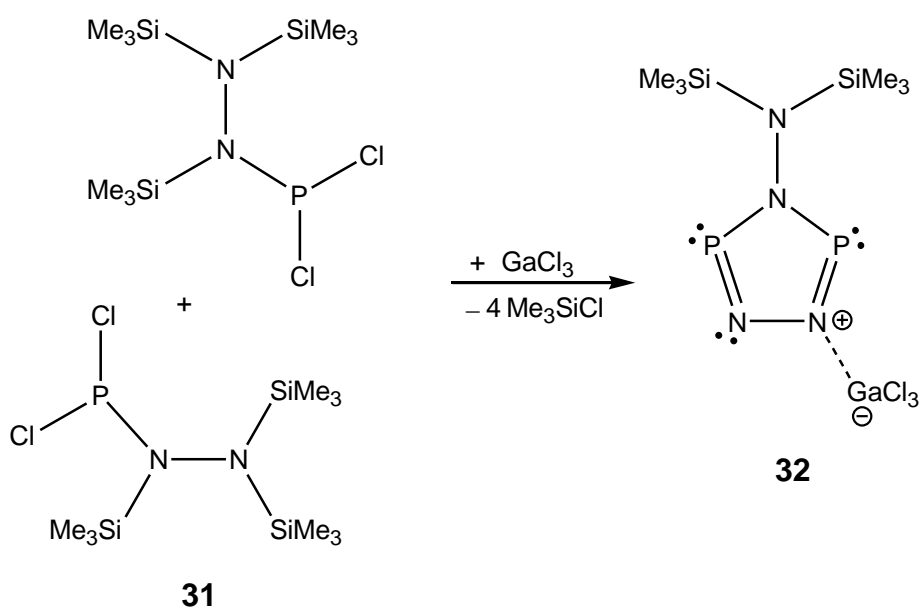
leichter zu kristallisieren sein, da die Dithiadiazolyl-Einheit kinetisch stabilisiert und die Dimerisierung der Dithiadiazolyle verhindert würde. Dieser Ansatz sterisch geschützter Dithiadiazolyle wird bereits von anderen Arbeitsgruppen wie der von Rawson *et al.* verfolgt.²⁴ In einem Beispiel ist der Phenylrest am 1,2,3,5-Dithiadiazolyl in beiden *o*- und in der *p*-Position CF₃-substituiert. Auch eine modifizierte Synthesevorschrift für den Aufbau der Benzamidin-Funktion in solchen sterisch anspruchsvollen Phenylresten wurde von Rawson *et al.* bereits entwickelt.²⁴ Dabei wird ein 1,3,5-Tris(trifluoromethyl)benzen zunächst lithiert und anschließend mit N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbdiimid umgesetzt.

Die Dimerisierung von Dithiadiazolyl-Radikalen zu verhindern ist und bleibt ein anspruchvolles und schwieriges Arbeitsgebiet.

3.2 PNN-Chemie

3.2.1 Einführung und Kenntnisstand

Eine in unserer Arbeitsgruppe untersuchte neue Klasse von Reaktionen zur Synthese binärer Phosphor-Stickstoff-Heterocyclen sind GaCl_3 -assistierte Reaktionen, in denen einer Eliminierungsreaktion eine [3+2]-Cycloaddition²⁶ folgt.^{27,28,29} Dieser neue Reaktionstyp wurde erstmals bei der Umsetzung von silylierten Hydrazin(dichlor)phosphan $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)-\text{PCl}_2$ (**31**) mit GaCl_3 beobachtet (Gleichung 5).²⁷ Dabei wurde das neue neutrale Triazadiphosphol, RN_3P_2 ($\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$) (**32**) als GaCl_3 -Addukt stabilisiert. Diese Reaktion tritt nur auf, wenn GaCl_3 zu einer Lösung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)-\text{PCl}_2$ in organischen Standard-Lösemitteln (wie CH_2Cl_2 , Benzol) hinzugefügt wird. Daher wird dieser Reaktionstyp als eine GaCl_3 -assistierte [3+2]-Cycloaddition bezeichnet. In dieser Reaktion ist $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)-\text{PCl}_2$ eine Spezies mit ambivalenten Charakter: Sie reagiert sowohl als Dipolarophil und/oder als 1,3-Dipol (Gleichung 5). Das GaCl_3 wird in jedem Fall benötigt, um jeweils das „maskierte“ Dipolarophil und den 1,3-Dipol freizusetzen, indem es die Eliminierung von $\text{Me}_3\text{Si}-\text{Cl}$ auslöst. Folglich ist GaCl_3 für zwei wichtige Vorgänge notwendig: (i) Absenken der Aktivierungsbarriere für die $\text{Me}_3\text{Si}-\text{Cl}$ Eliminierung³⁰ und (ii) Stabilisierung des „nackten“ Azaphospholes durch Adduktbildung.²⁷⁻²⁹



Gleichung 5

Inzwischen konnte das Konzept der GaCl₃-assistierten [3+2]-Cycloadditionen in mehreren Synthesen bestätigt werden: So in der Umsetzung des kinetisch stabilisierten Iminophosphans Mes*-N=P-Cl, (Mes* = 2,4,6-tri-tert-butylphenyl), einem gutem Dipolarophil, mit dem „getarnten“ 1,3-Dipol (Me₃Si)₂N-N(SiMe₃)-PCl₂ zu einem weiteren Triazadiphosphol (RN₃P₂, R = Mes*).²⁹ Auf diese Weise wurde auch das erste Tetrazaphosphol,³¹ RN₄P (R = Mes*), durch die Reaktion von Mes*-N=P-Cl mit Me₃Si-N₃ in der Gegenwart von GaCl₃ hergestellt.

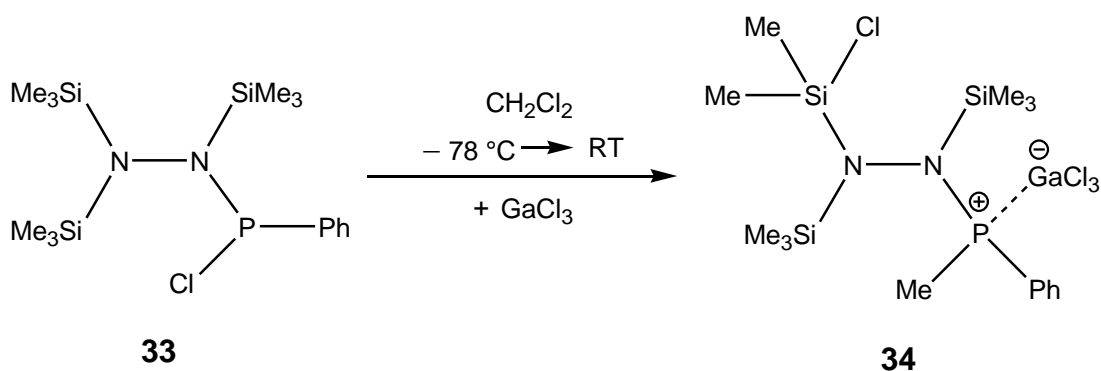
Alle untersuchten GaCl₃-assistierten [3+2]-Cycloadditionen sind schnelle und saubere Reaktionen, die die Produkte in hohen Ausbeuten (>95 %) ergeben. Sie können sogar bei niedrigen Temperaturen durchgeführt (-30 – 25°C) durchgeführt werden, wohingegen zum Beispiel für die Bildung von Triazolen durch Cycloaddition höhere Temperaturen erforderlich sind.²⁶

Im Gegensatz zu (Me₃Si)₂N-N(SiMe₃)-PCl₂ (**31**) wurde das analoge *N,N',N''*-[Tris(trimethylsilyl)]hydrazin(chlorphenyl)phosphan, (Me₃Si)₂N-N(SiMe₃)-P(Ph)Cl (**33**),³⁰ in dem eines der zwei Chloratome am Phosphor durch eine Phenylgruppe substituiert ist, bisher noch nicht mit GaCl₃ umgesetzt. In unserer Arbeitsgruppe wurden allerdings bereits Umsetzungen von (Me₃Si)₂N-N(SiMe₃)-P(Ph)Cl mit NaBPh₄, Quecksilber, aktiviertem Magnesium, Magnesium-Anthracit, Silbertriflat und AgAl(OCH(CF₃)₂) durchgeführt.³² Mit NaBPh₄ und Quecksilber fand keine Umsetzung statt. In den ³¹P-NMR-Spektren der Umsetzungen mit aktivierten Magnesium, Magnesium-Anthracit, Silbertriflat und AgAl(OCH(CF₃)₂) wurden zwar die Signale mehrerer Reaktionsprodukte gefunden. Bei keiner dieser Reaktionen gelang es aber, Produkte zu isolieren und eindeutig zu charakterisieren.

Da die Synthese, Isolierung und Charakterisierung des Produktes bei der Umsetzung von (Me₃Si)₂N-N(SiMe₃)-PCl₂ mit GaCl₃ erfolgreich durchgeführt werden konnten, sollte nun die bislang nicht durchgeführte Umsetzung von (Me₃Si)₂N-N(SiMe₃)-P(Ph)Cl (**33**) mit GaCl₃ untersucht werden. Insbesondere sollte geprüft werden, ob wie bei der Reaktion von (Me₃Si)₂N-N(SiMe₃)-PCl₂ (**32**) auch ein binärer P,N-Heterocyclus gebildet wird.

3.2.2 Darstellung von $(\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Si})\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{--N}(\text{SiMe}_3)\text{--P}(\text{Ph})(\text{Me}) \cdot \text{GaCl}_3$ (**34**)

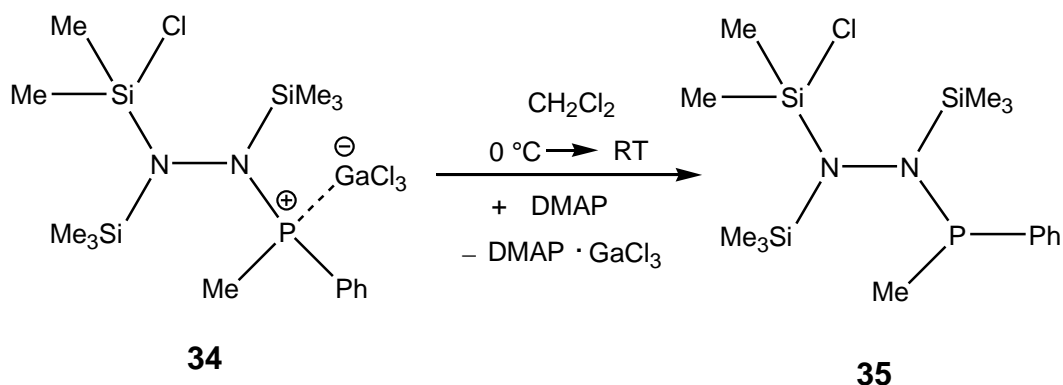
Die Umsetzung von N,N',N' -[tris(trimethylsilyl)]hydrazin(chlorphenyl)phosphan, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N--N}(\text{SiMe}_3)\text{--P}(\text{Ph})\text{Cl}$ (**33**), mit GaCl_3 in CH_2Cl_2 bei -78°C ergab das N,N',N' -[(dimethylchlorosilyl)-bis(trimethylsilyl)]hydrazin(methylphenyl)phosphan als GaCl_3 -Monoaddukt $(\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Si})\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{--N}(\text{SiMe}_3)\text{--P}(\text{Ph})(\text{Me}) \cdot \text{GaCl}_3$ (**34**) (Gleichung 6). **34** wurde in mäßigen Ausbeuten bis zu 54 % als farbloser, wachsartiger Feststoff gebildet.



Gleichung 6

Im Gegensatz zu $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N--N}(\text{SiMe}_3)\text{--PCl}_2$ (**31**) reagiert **33** mit GaCl_3 nicht unter Bildung eines binären Phosphor-Stickstoff-Heterocyclus. Stattdessen wird aus einer der Trimethylsilylgruppen am terminalen Stickstoffatom in **33** eine Methylgruppe gegen das Chloratom am Phosphor ausgetauscht. In $(\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Si})\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{--N}(\text{SiMe}_3)\text{--P}(\text{Ph})(\text{Me})$, dem Produkt dieser Chlor/Methyl-Austauschreaktion, ist das GaCl_3 an das Phosphoratom koordiniert.

3.2.3 Darstellung von $(\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Si})\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{--N}(\text{SiMe}_3)\text{--P}(\text{Ph})(\text{Me})$ (**35**)



Gleichung 7

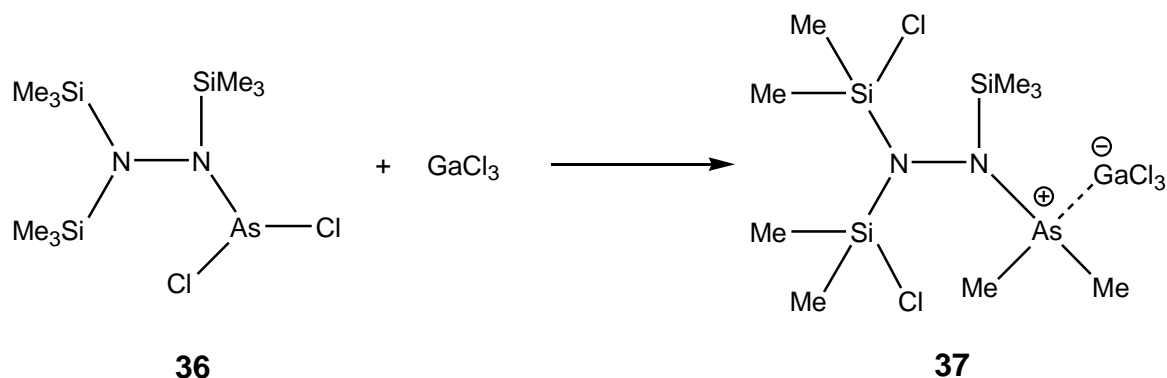
Um den Methyl/Chloraustausch zusätzlich zu bestätigen wurde die Lewis-Säure Galliumtrichlorid in **34** durch Umsetzung mit der stärkeren Base 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) abgetrennt (Gleichung 7). Dadurch wurde das freie *N,N',N'*-[(dimethylchlorsilyl)bis(trimethylsilyl)]hydrazin(methylphenyl)phosphan (**35**) als farbloses, hochviskoses Öl in 89% Ausbeute erhalten.

Die Verbindungen **34** und **35** wurden beide durch Elementaranalyse, Schwingungs-, Massen- und NMR-Spektroskopie (Kerne: ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{31}P) charakterisiert.

3.2.4 Ergebnisse und Diskussion

Die Umsetzung von *N,N',N'*-[Tris(trimethylsilyl)]hydrazin(chlorophenyl)phosphan, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)-\text{P}(\text{Ph})\text{Cl}$ (**33**) mit Galliumtrichlorid führte im Gegensatz zu der mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)-\text{PCl}_2$ (**31**) zu keinem binären Phosphor-Stickstoff-Heterocyclus. Stattdessen wurde das GaCl_3 -Monoaddukt von $(\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Si})\text{N}(\text{SiMe}_3)-\text{N}(\text{SiMe}_3)-\text{P}(\text{Ph})(\text{Me})$ erhalten. Bei dessen Bildung wurde eine Methylgruppe von einer der beiden Trimethylsilylgruppen am terminalen Stickstoff gegen das Chloratom am Phosphor ausgetauscht. An dieser Stelle sei darauf noch hingewiesen, dass sich in den Verbindungen **33-35** am Phosphoratom ein asymmetrisches Zentrum befindet.

Ein solcher GaCl_3 -assistierter Methyl/Chloraustausch wurde bereits bei der in unserer Arbeitsgruppe durchgeführten Umsetzung von *N,N',N'*-[tris(trimethylsilyl)]hydrazin(dichlor)arsan, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)-\text{AsCl}_2$ (**36**), mit GaCl_3 beobachtet.³³ Dabei wurden beide Chloratome am Arsen gegen je eine Methylgruppe aus einer der Trimethylsilylgruppen am terminalen Stickstoff ausgetauscht (Gleichung 8).



Gleichung 8

Dies ist das einzige bekannte weitere Beispiel für einen GaCl₃-assistierten Methyl/Chloraustausch zwischen Silizium und einem weiteren Element. Die Spaltung von Si–C-Bindungen in Reaktionen mit GaCl₃ ist bekannt³⁴ (siehe auch Kapitel 3.4.3), z.B. wurde eine Methylübertragung von Silizium auf Gallium zuvor bei der Reaktion von GaCl₃ und SiMe₄ gefunden, für die eine Verbrückung von Cl und Me zwischen Si und Ga angenommen wird, wodurch letztendlich Me₃SiCl und (MeGaCl₂)₂ gebildet werden. Auch die Bildung des GaCl₃-Diadduktes des Oxadisilathiadiazine-Heterocyclus **59** (siehe Kapitel 3.4.3) setzt einen solchen Methyl/Chloraustausch voraus. Im Gegensatz zu diesen Reaktionen wirkt GaCl₃ in den *intramolekularen* Cl/Me-Austauschreaktionen von **33** und **36** nur als Katalysator.

Über eine andere ähnliche Reaktion berichteten Carmalt et al. bei der Umsetzung von GaCl₃ mit (Me₃Si)₃N.³⁵ Dabei wurde neben weiteren Produkten auch das dimere (MeGaCl₂)₂ gebildet. In diesem Fall ist das Produkt (MeGaCl₂)₂ das Ergebnis einer Monochlorsubstitution und der Übertragung eines Methylgruppen von der Silylgruppe des Amins zum Ga-Zentrum. Folglich ist GaCl₃ auch hier ein Teil der Austauschreaktion, wohingegen in den Reaktionen zwischen **33** bzw. **36** und GaCl₃ nur katalytische Funktion hat.

In (Me₂(Cl)Si)N(SiMe₃)–N(SiMe₃)–P(Ph)(Me) · GaCl₃ (**34**) koordiniert GaCl₃ an das Phosphoratom und nicht an eines der beiden Stickstoffatome der Hydrazin-Einheit. Für Verbindungen wie (Me₃Si)₂N–N(SiMe₃)–PPh₂³⁰ (**38**) wurden die *natural atomic population* (NAO)⁹⁴ Nettoladungen $Q_{P1} = +1.09e$ am Phosphor, $Q_{N1} = -1.04e$ am benachbarten Stickstoffatom und $Q_{N2} = -1.18e$ am zweiten Stickstoff ((Me₃Si)₂N–N(SiMe₃)–P(Cl)Ph (**33**): $Q_{P1} = +1.22e$, $Q_{N1} = -1.12e$, $Q_{N2} = -1.20e$) berechnet. Die Ladungen in **34** sollten diesen ähnlich sein. Aufgrund dieser Ladungen wäre daher eigentlich eine Koordination an eines der Stickstoffatome zu erwarten gewesen. Diese sind aber durch die Me₃Si-Gruppen bzw. die Me₂(Cl)Si-Gruppe sterisch so stark abgeschirmt, dass das GaCl₃ an das freie Elektronenpaar des Phosphoratoms koordiniert. Auch in (Me₂(Cl)Si)₂N–N(SiMe₃)–AsCl₂ · GaCl₃ (**37**) bildet GaCl₃ einen Charge-Transfer-Komplex durch Koordination an das Arsenatom, welches auch eine positive Partialladung trägt, sterisch aber weniger abgeschirmt ist als die Stickstoffatome der Hydrazineinheit (NAO-Nettoatomladungen in **37**: $Q_{As} = +1.27e$, $Q_{N1} = -1.03e$, $Q_{N2} = +1.17e$)³³.

3.2.5 Diskussion der NMR-, Massen-, und Schwingungsspektren von 34 und 35

Für die Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)-\text{PR}_n\text{Cl}_{2-n}$ mit $\text{R}=\text{Ph}$ und $n = 0$ (**31**), 1 (**33**), 2 (**38**) bzw. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)-\text{AsCl}_2$ (**36**), $(\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)-\text{AsCl}_2 \cdot \text{GaCl}_3$ (**37**) und $(\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)-\text{AsCl}_2$ (**39**) sind nach quantenchemischen Rechnungen jeweils zwei verschiedene Isomere, ein *cis*- (**A**) und ein *trans*-Isomer (**B**) möglich.^{30,33} Der Energieunterschied zwischen den beiden Isomeren ist recht gering, bei den Hydrazinphosphanen ist er kleiner als 3 kcal/mol,³⁰ bei den freien Hydrazinarsanen beträgt er 4.4 kcal/mol.³³ Für $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)-\text{PPh}_2$ wurde eine Energiebarriere für die Rotation um die P–N Bindung von ca. 10 kcal/mol berechnet.³⁰ Bei keiner dieser Verbindungen gelang es, beide Isomere im NMR-Experiment nebeneinander zu beobachten. Grund dafür dürfte sein, dass sich in Lösung die beiden Isomere so rasch ineinander umwandeln, dass bei NMR-spektroskopischen Experimenten nur ein „gemittelter“ Wert für die Verschiebungen der Kerne gefunden wird.

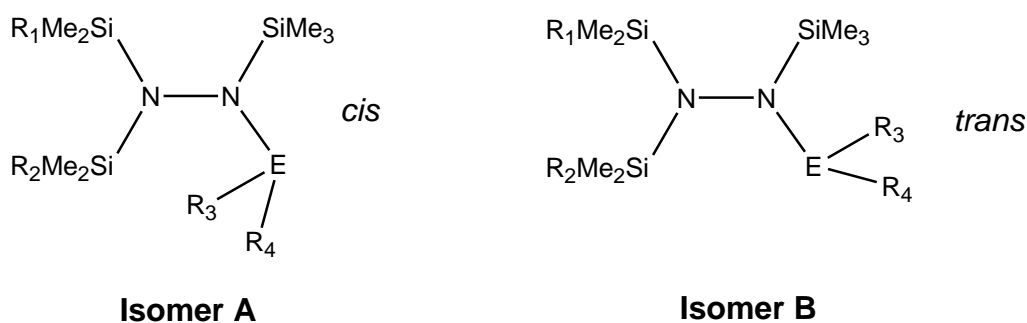


Abb. 12 Isomere der Hydrazinphosphane ($\text{E} = \text{P}$; $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{Me}$; $\text{R}_3, \text{R}_4 = \text{Cl}$ (**31**); $\text{R}_3 = \text{Cl}$, $\text{R}_4 = \text{Ph}$ (**33**); $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{Ph}$ (**38**)) und –arsane ($\text{E} = \text{As}$; $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{Me}$, $\text{R}_3, \text{R}_4 = \text{Cl}$ (**36**); $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{Cl}$, $\text{R}_3, \text{R}_4 = \text{Me}$ (**39**)).

Für $(\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Si})(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)-\text{P}(\text{Ph})(\text{Me})$ (**35**) dagegen scheint der Energieunterschied zwischen beiden Isomeren bzw. die Energiebarriere für die Umwandlung ineinander größer zu sein: Obwohl die anderen analytischen Methoden (Elementaranalyse, Massenspektroskopie) zeigten, dass reines $(\text{ClMe}_2\text{Si})(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)-\text{P}(\text{Ph})\text{Cl}$ synthetisiert und isoliert werden konnte, zeigte das ^{31}P -NMR-Spektrum von **35** zwei intensive Singulett-Signale bei $\delta = 40.6$ und 41.4 im Verhältnis 3:1 zueinander (siehe Abbildung 13a). In Lösung liegen demnach zwei verschiedene Isomere mit geringfügig unterschiedlichen chemischen Verschiebungen vor. Gegenüber $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)-\text{P}(\text{Ph})\text{Cl}$ ($\delta = 144.5$) sind die hier gefundenen ^{31}P -NMR-Signale sind erwartungsgemäß hochfeldverschoben. Die Lage der Verschiebung der zwei Isomere von **35** ist in guter Übereinstimmung mit der für Verbindungen wie (*t*-

BuMe₂Si)(Me₃Si)NP(Ph)Me³⁶ (**40**) ($\delta = 39.9$) oder (Et₃Si)₂NP(Ph)Me³⁶ (**41**) ($\delta = 36.2$) gemessenen.

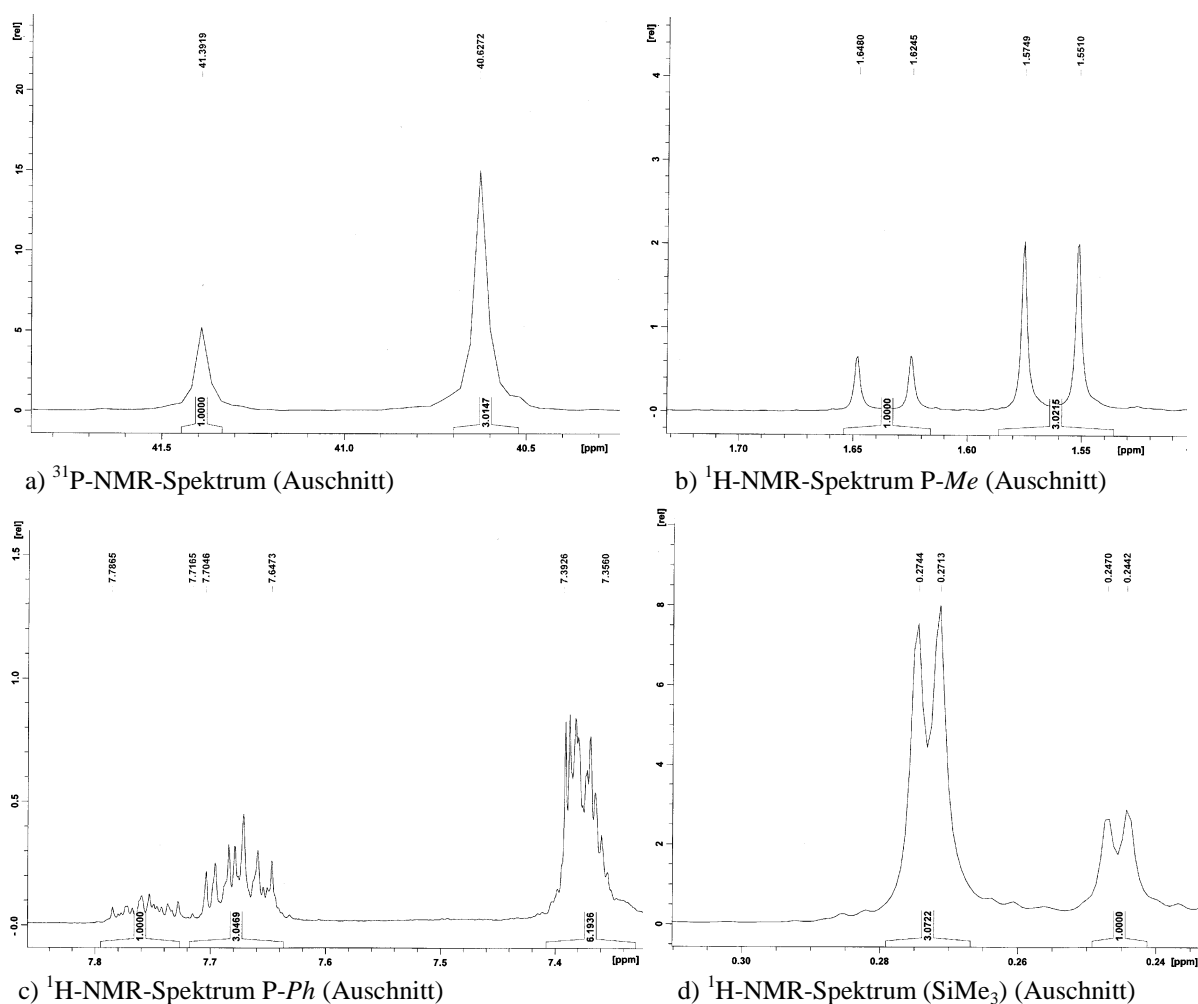


Abb. 13 Die Signale der zwei Konformationsisomere (Verhältnis 3:1) im ³¹P-NMR-Spektrum (a) und der an das asymmetrische P-Atom angrenzenden Gruppen im ¹H-Spektrum (b-d) von **35**.

Im ¹H-NMR-Spektrum von (Me₂(Cl)Si)N(SiMe₃)–N(SiMe₃)–P(Ph)(Me) (**35**) wird das Vorliegen zweier Isomere bezüglich der Konformation am asymmetrischen P-Atom an den Signalen mehrerer Gruppen deutlich: Für die Methylgruppe am Phosphor in (Me₂(Cl)Si)N(SiMe₃)–N(SiMe₃)–P(Ph)(Me) wird aufgrund der ²J_{PH}-Kopplung ein Dublett erwartet. Im ¹H-Spektrum werden zwei Dublett-Signale bei $\delta = 1.56$ und 1.64 mit denselben Kopplungskonstanten (²J_{PH} = 7.4 Hz) gefunden, deren Signalintensitäten zueinander im Verhältnis 3:1 stehen (Abbildung 13b), also im gleichen Verhältnis wie die Singulett-Signale im ³¹P-NMR-Spektrum.

Für die Me₃Si-Gruppe am an den Phosphor benachbarten Stickstoffatom werden zwei Dublett-Signale bei $\delta = 0.27$ (⁴J_{PH} = 1.0) und 0.25 (⁴J_{PH} = 1.2) ebenfalls im Verhältnis 3:1

beobachtet (Abbildung 13). Durch die Aufspaltung und das Intensitätsverhältnis untereinander können diese auch eindeutig der Me_3Si -Gruppe am N1-Atom zugeordnet werden. Die Kopplungskonstanten sind mit denen vergleichbar, die für die Me_2Si -Gruppen in **40** ($J_{\text{PH}} = 1.8$ Hz) gefunden werden.

Für die Wasserstoffatome in der *ortho*-Position der Phenylgruppe werden zwei Multipllett-Signale bei $\delta = 7.70\text{--}7.64$ und $\delta = 7.79\text{--}7.70$ im Verhältnis 3:1 und für die Wasserstoffe in der *meta*- und der *para*-Position ein Multipllettsignal bei $\delta = 7.39\text{--}7.35$ gefunden (Abbildung 13c).

Für die Me_2SiCl -Gruppe werden zwei Signale bei $\delta = -0.06$ und -0.10 gefunden. Es ist bekannt, dass in einem Molekül die Me_3Si -Gruppen in verschiedenen Konformeren vorliegen können, für die auch verschiedene NMR-Signale gemessen werden. Für die Me_3Si -Gruppe am zweiten Stickstoff-Atom wird ein bei $\delta = 0.36$ Singulett-Signal beobachtet.

Daneben wird im ^1H -NMR-Spektrum - wie auch im ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektrum - noch das Signal einer unbekanntes Spezies ($\delta = 0.56$) gefunden. Dabei handelt es sich vermutlich um das Produkt einer Zersetzungsreaktion wie sie bei **34** in CH_2Cl_2 bzw. CDCl_3 beobachtet wurde (siehe unten).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von $(\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Si})\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{--N}(\text{SiMe}_3)\text{--P}(\text{Ph})\text{Me}$ (**35**) werden für die Phenylgruppe erwartungsgemäß die Signale von vier Kohlenstoffkernen gefunden und zwar für jedes der zwei Isomere eines. Für zwei Kerne wird je ein Singulett-Signal und für die anderen zwei Kerne je ein Dublett-Signal beobachtet.

Für die Methylgruppe am Phosphoratom werden zwei Dublett-Signale bei $\delta = 14.8$ ($^2J_{\text{CP}} = 17.73$ Hz) und 14.4 ($^2J_{\text{CP}} = 17.6$ Hz) gefunden. Für die Me_2SiCl -Gruppe wird ein Singulett-Signal bei $\delta = 0.99$ gefunden. Für die beiden Me_3Si -Gruppen werden die Signale zweier Isomere gefunden, wobei die Signale ($\delta = 3.27; 3.23; 3.18; 3.14$) überlappen. Eine genaue Zuordnung der Signale zu einer Me_3Si -Gruppe an bestimmten Stickstoff ist nicht möglich.

Die Zuordnung der Resonanzen im ^{29}Si -NMR-Spektrum von $(\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Si})\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{--N}(\text{SiMe}_3)\text{--P}(\text{Ph})\text{Me}$ (**35**) ist aufgrund des gleichzeitigen Vorliegens mehrerer Isomere und der daraus resultierenden Überlagerung der Signale schwierig.

Der SiMe_3 -Gruppe am dem Phosphor benachbarten Hydrazin-Stickstoffatom können die Signale im Bereich $\delta = 18.7\text{--}19.6$ zugeordnet werden. Dieser Wert liegt nahe dem, welcher in $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N--N}(\text{SiMe}_3)\text{--P}(\text{Ph})\text{Cl}$ **33** ($\delta = 18.8$) für diese SiMe_3 -Gruppe gemessen wird. Die

Signale der Me_3Si - und der $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Si}$ -Gruppe am terminalen Stickstoffatom überlagern sich ebenfalls, sie liegen zwischen $\delta = 11.30\text{--}14.53$ (zum Vergleich **33**: $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ $\delta = 10.6$; **36**: $(\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Si})_2\text{N}$ $\delta = 14.3$).

Das GaCl_3 -Addukt $(\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Si})\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{--N}(\text{SiMe}_3)\text{--P}(\text{Ph})\text{Me} \cdot \text{GaCl}_3$ (**34**) liegt in Lösung offenbar in freier Form vor. Das GaCl_3 -Addukt bildet sich erst beim Auskristallisieren. NMR-Studien zeigten, dass es in CH_2Cl_2 bzw. CDCl_3 in geringen Mengen zu einer katalytischen Zersetzung von **34** kommt.

In IR- und Ramanspektren der Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N--N}(\text{SiMe}_3)\text{--PR}_n\text{Cl}_{2-n}$ mit $\text{R}=\text{Ph}$ und $n = 0$ (**31**), 1 (**33**), 2 (**38**) wurden die zahlreichen Normalschwingungen der $\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Einheit über den gesamten Messbereich zwischen 3000 und 200 cm^{-1} verteilt gefunden. Zudem sind die Positionen der Normalschwingungen von $\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ nicht sonderlich empfindlich gegenüber Substitutionen.

Da in $(\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Si})\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{--N}(\text{SiMe}_3)\text{--P}(\text{Ph})\text{Me}$ (**35**) bzw. dem Monoaddukt **34** nur eine Methylgruppe gegen eine Chloratom substituiert wurde sind die IR- und Raman-Spektren dieser Verbindungen ebenfalls nicht sonderlich aussagekräftig, zumal keine DFT-Frequenzanalyse für diese Verbindungen durchgeführt wurde. Erwartungsgemäß unterscheiden sich die IR-Spektren bezüglich Lage und Intensität der Banden von der GaCl_3 -addierten-Form und der freien Form nur wenig voneinander, da die $(\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Si})\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{--N}(\text{SiMe}_3)$ -Einheit selber nicht verändert wurde.

In den Massenspektren konnte ein Molekülfragment mit der Masse des Adduktes **34** nicht gefunden werden. Stattdessen wurde ein Fragment mit der Masse der freien Verbindung nach Abspaltung einer Methylgruppe gefunden. Das Massenspektrum von **35** zeigte diesen Peak ebenfalls, sowie den Molekülpeak von **35** mit einer Intensität $< 4\%$. In den Massenspektren von **34** und **35** wurden zudem erwartungsgemäß die Signale von Me_3Si und Me_2SiCl gefunden.

Dieselben Molekülfragmente wurden auch in den Massenspektren von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N--N}(\text{SiMe}_3)\text{--PRCl}_{2-n}$ mit $\text{R}=\text{Ph}$ und $n = 0$ (**31**), 1 (**33**), 2 (**38**) identifiziert. Das Molekülfragment $\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ konnte im Gegensatz zu den Spektren dieser Verbindungen in den Spektren von **34** und **35** nicht eindeutig nachgewiesen werden.

3.2.6 Kristallstruktur von $(\text{Me}_2\text{SiCl})\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{-N}(\text{Me}_3\text{Si})\text{-P}(\text{Ph})\text{Me} \cdot \text{GaCl}_3$ (**34**)

$(\text{Me}_2\text{SiCl})\text{N}(\text{Me}_3\text{Si})\text{-N}(\text{Me}_3\text{Si})\text{-P}(\text{Ph})\text{Me} \cdot \text{GaCl}_3$ (**34**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 21/c$ mit 4 Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 14).

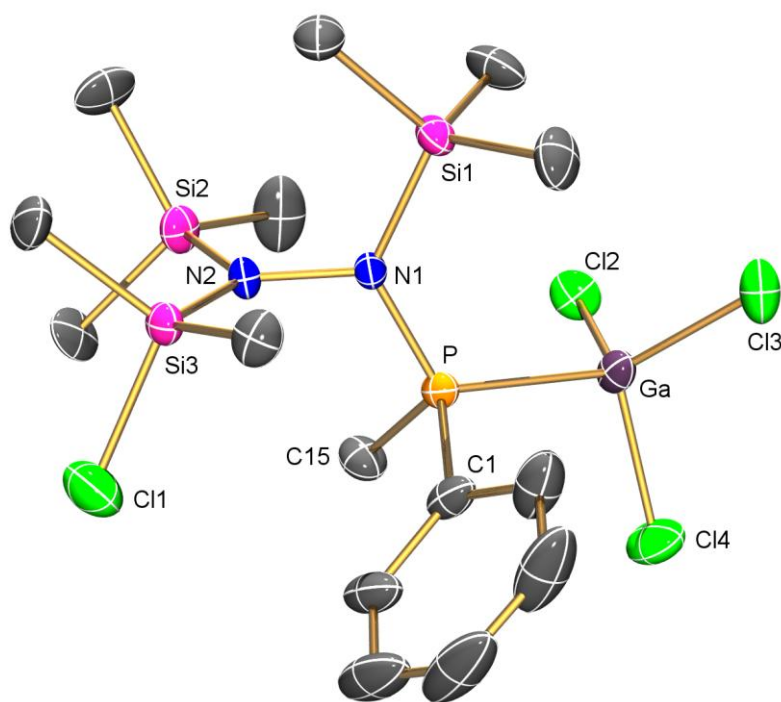


Abb. 14 ORTEP-Bild der Molekülstruktur von **34**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 50 % bei 173 K. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

In den Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N}(\text{SiMe}_3)\text{-PR}_n\text{Cl}_{2-n}$ mit $\text{R}=\text{Ph}$ und $n = 0$ (**31**), 1 (**33**), 2 (**38**) bzw. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N}(\text{SiMe}_3)\text{-AsCl}_2$ (**36**) und $(\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Si})_2\text{N-N}(\text{SiMe}_3)\text{-AsCl}_2$ (**39**) sind bezüglich der Orientierung der Substituenten am Phosphor zum N2-Atom zwei Isomere möglich, ein *cis*- und ein *trans*-Isomer (Abbildung 12). Das GaCl_3 -Addukt **34** nimmt hier die *cis*-Konfiguration ein. Beim Monoaddukt $(\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Si})_2\text{N-N}(\text{Me}_3\text{Si})\text{-AsMe}_2 \cdot \text{GaCl}_3$ (**37**) wird die gleiche Beobachtung gemacht: Auch dort wird durch die Adduktbildung aufgrund der sterischen Abstoßung die *cis*-Konfiguration eingenommen, während in der unkoordinierten Verbindung **39** die nach quantenchemischen Berechnungen energetisch günstigere *trans*-Konfiguration vorliegt.

In **34** ist aufgrund der sterischen Abstoßung der N–N–P-Winkel ($116.0(1)^\circ$) gegenüber dem im Edukt $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N}(\text{Me}_3\text{Si})\text{-P}(\text{Ph})\text{Cl}$ (**33**) (*trans*-Isomer) ($110.5(2)^\circ$)

aufgeweitet.³⁰ Er ist damit gut vergleichbar mit dem in $(\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{Me}_3\text{Si})-\text{AsMe}_2 \cdot \text{GaCl}_3$ (**37**) gefundenen N–N–As-Winkel ($115.6(2)^\circ$).³³

Wie in den zuvor beschriebenen silylierten Hydrazin-Verbindungen **31**, **33** und **38**³⁰ bzw. **36** und **39**³³ nimmt auch **34** eine „*staggered*“-Konfiguration ein, in der die zwei Ebenen (P–N1–N2–Si3 und N1–N2–Si2–Si3) nahezu senkrecht ($\angle(\text{P}-\text{N1}-\text{N2}-\text{Si3}) = 88.0(1)^\circ$) aufeinander stehen. Die Stickstoffatome befinden sich beide in einer nahezu trigonal-planaren Umgebung ($\Sigma \angle(\text{N1}) = 359.87^\circ$, $\Sigma \angle(\text{N2}) = 359.68^\circ$).

Das Phosphoratom befindet sich in einer pyramidalen Umgebung mit Bindungswinkeln zwischen 101 und 118° . Im Gegensatz zu den P–C-Bindungslängen ($1.809(2)$ (P–C_{Ph}) und $1.805(2)$ (P–C_{Me}) Å) ist der experimentell bestimmte P–N-Abstand mit $1.679(2)$ Å und ist somit geringfügig kürzer als erwartet für eine typische P–N-Einfachbindung (1.76 Å).^{37,38} Der P–N-Abstand in **34** stimmt somit gut mit denen in $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{Me}_3\text{Si})-\text{P}(\text{Ph})\text{Cl}$ (**33**) ($1.683(3)$ Å) bzw. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{Me}_3\text{Si})-\text{PPh}_2$ (**38**) ($1.704(2)$ Å) überein.

Den quantenchemischen Rechnungen nach sind die Ursachen für den kurzen P–N-Abstand in $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{Me}_3\text{Si})-\text{P}(\text{Ph})\text{Cl}$ bzw. für den ebenfalls recht kurzen As–N-Abstand in $(\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{Me}_3\text{Si})-\text{AsMe}_2 \cdot \text{GaCl}_3$ intramolekulare Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen, durch die ein geringer Betrag einer π -Wechselwirkung eingeführt wird. Ein solcher Beitrag kann daher auch für **34** angenommen werden. Solche kurzen P–N-Abstände (1.67 Å) wurden zuvor in einer Reihe von Aminoiminophosphanen ($\text{R}_2\text{N}-\text{P}=\text{N}-\text{R}'$) als auch in den Cyclodiphosphazenen (P–N: 1.66 - 1.68 Å) in dieser Arbeit (siehe Kapitel 3.3) gefunden.

Der N–N-Abstand mit $1.466(2)$ Å liegt im Bereich einer N–N-Einfachbindung³⁷ und ist ebenfalls vergleichbar mit dem in $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{Me}_3\text{Si})-\text{P}(\text{Ph})\text{Cl}$ ($1.473(4)$ Å), $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{Me}_3\text{Si})-\text{P}(\text{Ph})_2$ ($1.476(3)$ Å)³⁰ und $(\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{Me}_3\text{Si})-\text{AsMe}_2 \cdot \text{GaCl}_3$ ($1.463(3)$ Å).³³ Diese Übereinstimmung zeigt, dass die durch quantenchemischen Rechnungen für $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{Me}_3\text{Si})-\text{P}(\text{Ph})\text{Cl}$ bzw. $(\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{Me}_3\text{Si})-\text{AsMe}_2 \cdot \text{GaCl}_3$ ermittelten Beschreibungen dieser Moleküle offenbar auch auf **34** übertragen werden können: Eine nahezu ideale kovalente σ -N–N-Bindung und eine hochpolarisierte σ -P–N-Bindung mit einem geringen Betrag an π -Wechselwirkungen.

Genau wie $(\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{Me}_3\text{Si})-\text{AsMe}_2 \cdot \text{GaCl}_3$ ist auch **34** als ein typischer Charge-Transfer-Komplex. Die Bindung zwischen GaCl_3 und dem Phosphor des Hydrazinphosphans kann als Donor-Akzeptor-Bindung betrachtet werden. Der Ga–P-Abstand beträgt $2.3892(7)$ Å und ist damit gut vergleichbar mit dem in $(\text{tBu})_2(\text{Cl})\text{P} \cdot \text{GaCl}_3$ ($2.40(1)$ Å).³⁹ Es

sollte erwähnt werden, dass nach unserem Wissen **34** erst die zweite Verbindung mit einer solchen Ga–P-Bindung deren Kristallstruktur bekannt ist. Entlang der Die Konfiguration entlang der Ga···P-Achse ist erwartungsgemäß *staggered* und nicht *eclipsed* wie in $(\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{Me}_3\text{Si})-\text{AsMe}_2 \cdot \text{GaCl}_3$ (**37**), wo für die ungewöhnliche Konfiguration nur geringe Packungseffekte notwendig sind.³³

Die $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Si}$ - und die Me_3Si -Gruppe der Aminofunktion nehmen zueinander eine Position ein, die etwas von der idealen *eclipsed*-Konfiguration ($\text{C12}-\text{Si2}-\text{Si3}-\text{C12} = 20.09^\circ$) abweicht. Dies steht im Gegensatz zu den Hydrazinarsanen $(\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{Me}_3\text{Si})-\text{AsMe}_2$ und $(\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{Me}_3\text{Si})-\text{AsMe}_2 \cdot \text{GaCl}_3$ und wo die beiden $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Si}$ -Gruppen zueinander eine *staggered* Konfiguration einnehmen. Da für **34** keine quantenchemischen Rechnungen durchgeführt wurden, lässt sich keine Aussage darüber machen, ob für die gefundene Konfiguration elektronische Gründe oder Packungseffekte im Kristall verantwortlich sind. Interessanterweise können für **34** $\text{Cl}(\text{Me}_2\text{SiCl})\cdots\text{H}((\text{H}_3\text{C})\text{Si})$ - und $\text{H}(\text{PCH}_3)\cdots\text{Cl}(\text{GaCl}_3)$ -Kontakte in der Elementzelle festgestellt werden.

Die Elementarzelle von **34** ist hier nicht abgebildet, da diese aus keiner Perspektive übersichtlich dargestellt werden kann.

3.2.7 Zusammenfassung

Mit der Synthese von $(\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Si})\text{N}(\text{SiMe}_3)-\text{N}(\text{SiMe}_3)-\text{P}(\text{Ph})(\text{Me}) \cdot \text{GaCl}_3$ (**34**) wurde ein weiteres Beispiel für eine GaCl_3 -katalysierte Methyl/Chloraustauschreaktion gefunden. Im Kristall nimmt **34** die *cis*-Konformation ein. Aus **34** konnte durch Abtrennung des GaCl_3 mit DMAP die freie Base $(\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Si})\text{N}(\text{SiMe}_3)-\text{N}(\text{SiMe}_3)-\text{P}(\text{Ph})(\text{Me})$ (**35**) hergestellt werden. In Lösung liegen von **35** bezüglich der Konformation am asymmetrischen Phosphoratom zwei Isomere im Verhältnis 3:1 vor.

Zukünftige Arbeiten könnten sich damit befassen, den Mechanismus des Methyl/Chlor-Austausches genauer zu untersuchen. Ein Ansatz für solchen Studien wäre, Derivate von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)-\text{P}(\text{Ph})\text{Cl}$ (**33**) zu synthetisieren, in denen eine der Me_3Si -Gruppen am terminalen N-Atom durch sterisch anspruchsvolle Gruppen (Phenyl, t-Butyl) substituiert sind. Diese Derivate könnten dann mit GaCl_3 umgesetzt werden, um zu prüfen, mit welchen Substituenten es noch zum Methyl/Chloraustausch an der an der zweiten Me_3Si -Gruppe kommt. Gegebenenfalls könnte durch einen geeigneten sterisch anspruchsvollen Substituenten auch ein Übergangszustand kinetisch stabilisiert werden.

3.3 PSN-Chemie

3.3.1 Kenntnisstand und Aufgabenstellung

3.3.1.1 Cyclodiphosphazene

Eines der am intensivsten untersuchten Gebiete der Phosphorchemie ist die Polyphosphazenenchemie. Das Interesse an Polyphosphazenen in der Chemie und den Materialwissenschaften ist vor allem durch die breite industrielle Anwendung dieser anorganischen Polymere bedingt. Für die Entwicklung neuer Phosphazene-Hochpolymere wiederum sind niedermolekulare Phosphazene-Ringsysteme bedeutsam.⁴⁰

So sind bis heute mehrere hundert Cyclotri-, Cyclotetra- und Cyclopolyphosph(V)azene bekannt,⁴¹ dagegen nur sehr wenige Cyclodiphosph(V)azene. Nach unserem Kenntnisstand gibt es nur drei Cyclodiphosph(V)azene deren Kristallstruktur bestimmt wurde (Abbildung 15): $[(i\text{-Pr})_2\text{N})_2\text{PN}]_2$ (**41**),⁴² $[(\text{C}_5\text{Me}_5)((t\text{-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NH})\text{PN}]_2$ (**42**)⁴³ und $[\text{ter}(\text{N}_3)\text{PN}]_2$ (**43**)⁴⁴ (ter = *m*-terphenyl).

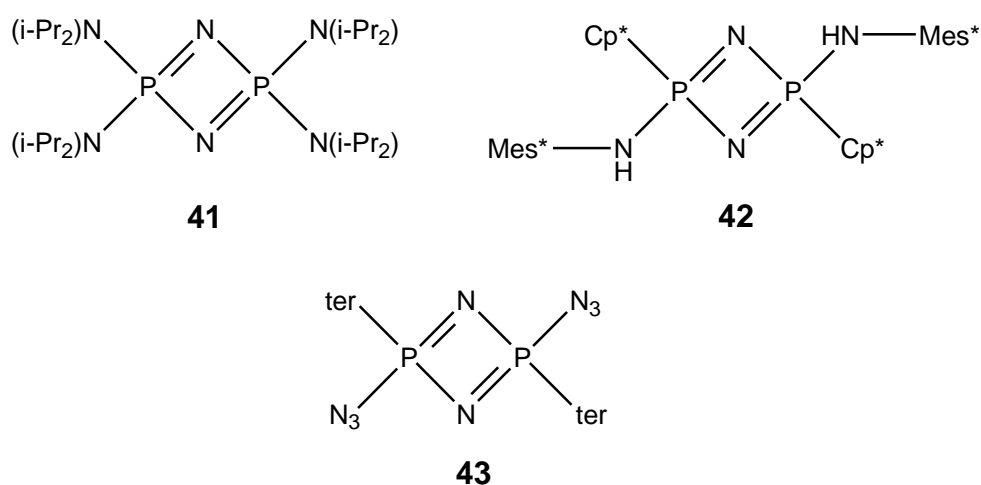


Abb. 15 Strukturell charakterisierte Cyclodiphosph(V)azene: **41**⁴², **42**⁴³ (Mes* = 2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl), **43**⁴⁴ (ter = *m*-terphenyl).

Das erste Cyclodiphosph(V)azen $[(i\text{-Pr})_2\text{N})_2\text{PN}]_2$ wurde 1984 von Bertrand *et al.* hergestellt.⁴² $[(i\text{-Pr})_2\text{N})_2\text{PN}]_2$ kann auch als das erste stabile „Heterocyclobutadien“ betrachtet werden.

In Abbildung 16a sind die Synthesen der bisher bekannten Cyclodiphosph(V)azene schematisch dargestellt. Sie wurden alle erstmalig entweder durch gezielte Photolyse⁴² (**41**, Methode **A**, *ca.* 42% Ausbeute) oder gezielte trockene Thermolyse eines Azidophosphanes im Vakuum⁴³ (**42**, Methode **B**) bzw. als Nebenprodukt bei der Synthese des entsprechenden Bis-

azidophosphanes durch allmähliche teilweise Zersetzung bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss erhalten (**43**, Methode C).⁴⁴ Als Intermediat soll dabei das Molekül R_2PN auftreten. Dieses kann durch drei Lewisformeln beschrieben werden (Abbildung 16b). In den Lewisformeln **A** und **B** ist R_2PN als Phosphinonitren, in der Lewisformel **C** als Phosphornitril dargestellt (siehe dazu auch die Zusammenfassung zu den theoretischen Studien unten).

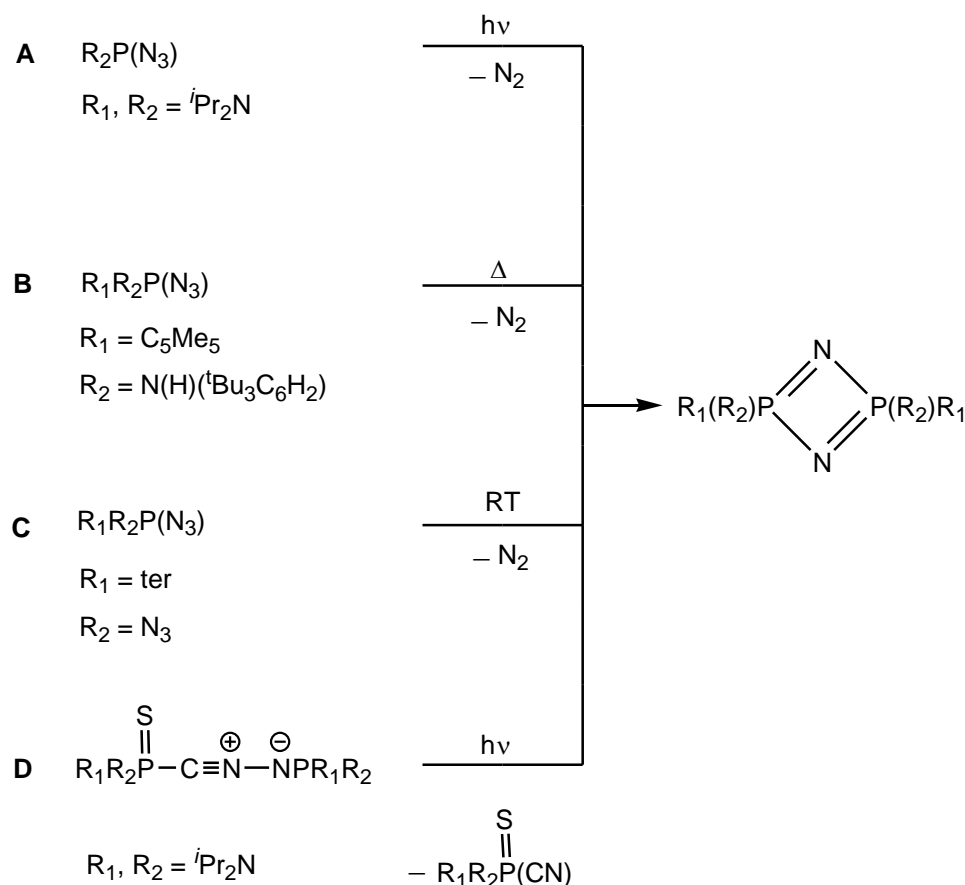


Abb. 16a Synthesen der bekannten Cyclodiphosphazene

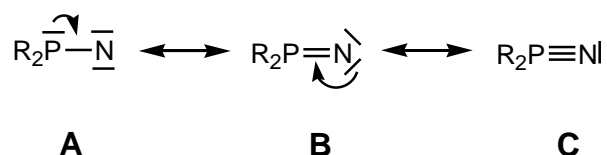


Abb. 16b Mögliche Lewis-Darstellung der R_2PN -Spezies

Das Bisazidophosphan und das Azidophosphane für die Synthese von $[((iPr)_2N)_2PN]_2$ wurden zuvor aus den entsprechenden Chlorphosphanen durch Umsetzung mit Natriumazid⁴⁴ bzw. Trimethylsilylazid erhalten.^{45,46} Die Reaktion des Iminophosphanes $(C_5Me_5)P=N(C_6H_2 tBu_3)$

In den hier aufgeführten Reaktionen werden also Cyclodiphosph(V)azene bevorzugt gebildet und nicht die entsprechende Trimere. Mit der Synthese des ersten Cyclodiphosph(V)azens $[(i\text{Pr})_2\text{N})_2\text{PN}]_2$ (**41**) wurde das bis dahin geltende Postulat widerlegt, dass im Gegensatz zu den Cyclotriphosphazenen die Cyclodiphosphazene nicht existieren könnten. Als Grund für die Nicht-Existenz wurde die hohe Ringspannung angeführt.^{41a} Zudem sollte die Kontraktion der N–P–N-Winkel unter $115\text{--}120^\circ$ zu einer starken Durchdringung der van-der-Waals-Radien der Stickstoffatome führen. Daher wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt, um die Gründe für die bevorzugte Bildung der Dimere gegenüber Trimeren bzw. den Oligo- und Polymeren zu untersuchen. Cyclophosph(V)azene wurden bereits früh mehrfach in quantenchemischen Rechnungen untersucht.⁴⁹ Untersuchungen speziell zu Cyclodiphosph(V)azenen und den entsprechenden Monomeren R_2PN wurden von Ahlrichs *et al.*⁵⁰ und Trinquier^{51,52} durchgeführt. Dazu wurden Struktur und Bindung in H_2PN , $(\text{H}_2\text{PN})_2$ und $(\text{H}_2\text{PN})_3$ (Trinquier), bzw. in $(\text{H}_2\text{N})_2\text{PN}$ und $[(\text{H}_2\text{N})_2\text{PN}]_2$ (Ahlrichs *et al.*) untersucht. Die Ergebnisse dieser Studien können wie folgt zusammengefasst werden:

Nach Trinquier kann die Phosphor-Stickstoff-Bindung in Singulett- H_2PN am besten als $\text{H}_2\text{P}=\text{N}$, weniger als $\text{H}_2\text{P}\equiv\text{N}$ beschrieben werden – aufgrund einer Delokalisierung der freien Elektronenpaare $n_\pi(\text{P}) \rightarrow p_\pi(\text{N})$ und $n_\pi(\text{N}) \rightarrow d_\pi(\text{P})$. Die PN-Bindung in H_2PN hat demnach nur „etwas Dreifachbindungscharakter“.⁵⁰

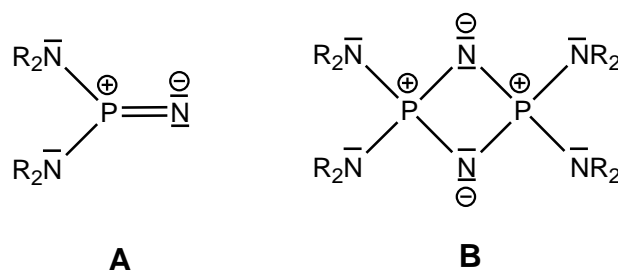


Abb. 18 Berechnete elektronische Strukturen von $(\text{R}_2\text{N})_2\text{PN}$ (**A**) und $[(\text{R}_2\text{N})_2\text{PN}]_2$ (**B**) ($\text{R} = \text{H}$) nach Ahlrichs *et al.*

Dieses Phosphinonitren $\text{R}_2\text{P}-\text{N}$ kann nach Trinquier daher als Phosphornitril $\text{R}_2\text{P}\equiv\text{N}$ formuliert werden.⁵¹ Dieser Charakter der PN-Bindung konnte sowohl durch die Dimerisierung des *in situ* generierten $(i\text{Pr})_2\text{N})_2\text{PN}$ zu $[(i\text{Pr})_2\text{N})_2\text{PN}]_2$ (**41**), als auch durch dessen Umsetzung mit Abfangreagenzien⁵³ experimentell bestätigt werden. In $(\text{H}_2\text{N})_2\text{PN}$ (Abbildung 18) liegt nach Ahlrichs⁵⁰ eine starke PN-Doppelbindung vor. Auch für diese konnte etwas Dreifachbindungscharakter gefunden werden. Die große negative Ladung am

ungeschützten Nitren-Stickstoff macht dies zu einem hochreaktiven und hochenergetischen Molekül.

Die überraschende Stabilität der Cyclodiphosph(V)azene könnte dann damit erklärt werden, dass durch die hohe thermodynamische Energie des korrespondierenden Monomers eine Dissoziation verhindert wird.^{51,42} Es wurde vorgeschlagen, dass die Bildung von Cyclo- gegenüber Cyclotriphosphazenen sowie höheren Oligomeren durch sterisch anspruchsvolle Substituenten begünstigt wird.^{52,54}

Das (PN)₂-Ringsystem in [(H₂N)₂PN]₂ besitzt einen stark „zwitterionischen“ Charakter und wird am besten als (P⁺N⁻)₂ beschrieben (Abbildung 18).⁵⁰ In dieser „zwitterionischen“ Struktur ist der Phosphor ein tetravalentes P⁺, ein echtes pentakovalentes P(V) wurde dagegen nicht gefunden. Die PN-Ringbindung ist eine sehr starke Einfachbindung. Die freien Elektronenpaare des N⁻ werden durch Rückbindung in die 3d-Atomorbitale geringfügig zusätzlich stabilisiert. Die P–N-Ringbindung ist eine sehr starke Einfachbindung. Die postulierte Abstoßung zwischen den Stickstoffatomen des Ringes existiert, aber nur schwach. Zudem existiert zwischen den Phosphoratomen eine schwache bindende Wechselwirkung.

Die gute Übereinstimmung zwischen diesen Ergebnissen der theoretischen Studien und den experimentellen Daten aus der Röntgenstrukturanalyse von [(ⁱPr)₂N]₂PN]₂ (**41**)⁴² zeigt, dass diese Studien zur Erklärung der Existenz der Cyclodiphosph(V)azene herangezogen werden können.

3.3.1.2 Fragmentierung von Schwefeldiimid

Im Hinblick auf eine mögliche Bedeutung für die Katalyse wurden Aktivierung und Spaltung von kovalenten Bindungen an Übergangsmetallclustern bereits intensiv untersucht. So ist der Bruch von P–O-, S–S-, N–N- und N–O-Bindungen an Clustern der Eisentriade durch Beispiele belegt.⁵⁵

So wurden auch Reaktionen von Übergangsmetallkomplexen mit Schwefeldiimiden (RN)₂S^{56,57} untersucht. Da die N–S-Bindung kann generell leicht gespalten werden,⁶⁴ überrascht es nicht, dass bei diesen Reaktionen Fragmentierungen der Schwefeldiimid-Funktion beobachtet wurden. Dabei können Bruchstücke wie „RN“, „RNS“ und „S“ an das Metallgerüst koordiniert werden. So wurden Komplexe beschrieben, die Nitrenliganden,^{58,59,60,61} Thio-

nitrosoliganden,^{62,63,64} Schwefelliganden,^{59,62,63} Nitren- und Thionitrosoliganden,⁶¹ Nitren- und Schwefelliganden^{62,63,65} oder Thionitroso- und Schwefelliganden^{62,63} enthalten.

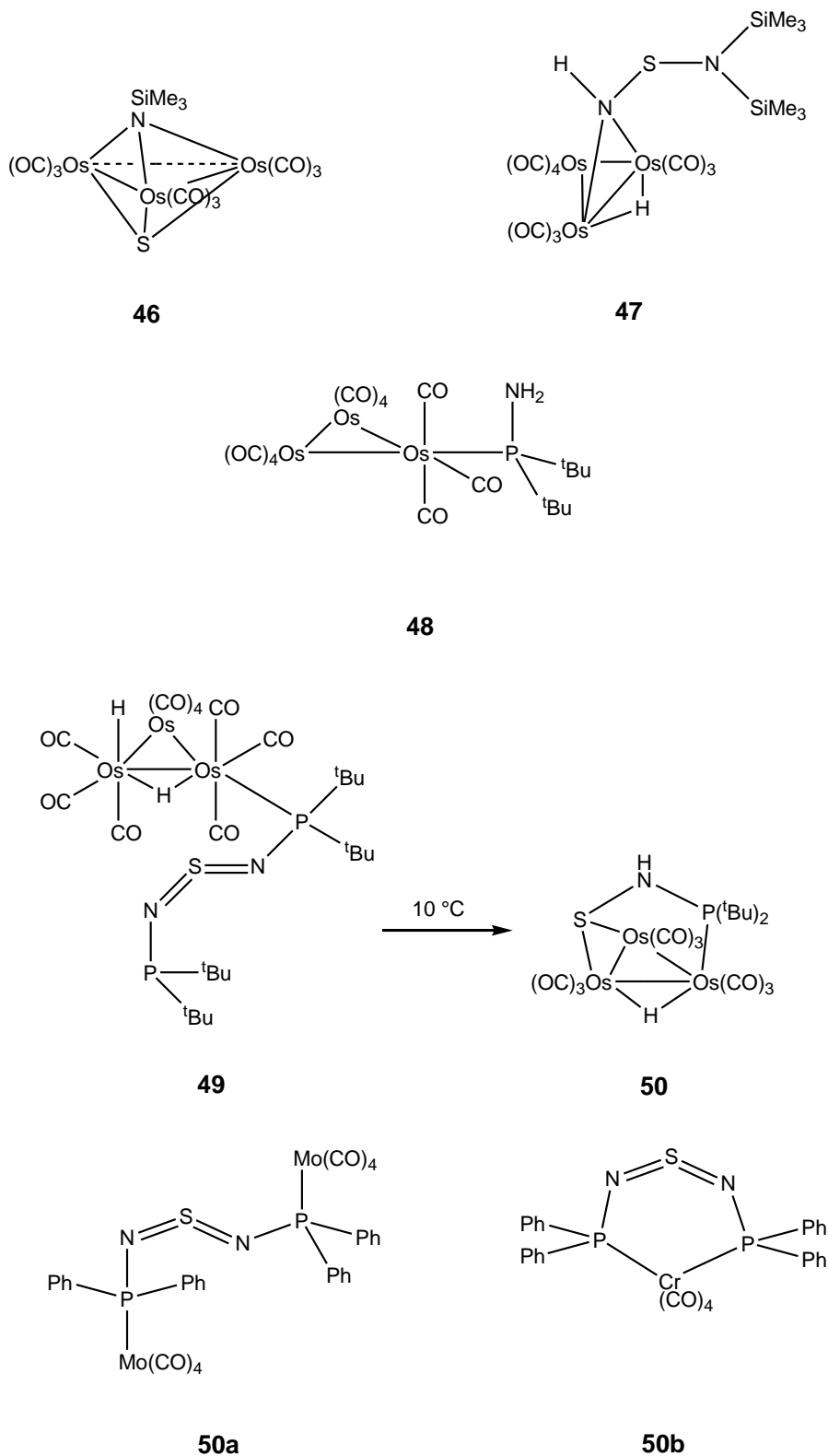


Abb. 19 Produkte der Umsetzungen von Schwefeldiimiden mit Osmium-, Molybdän- und Chromcarbonylkomplexen

Sowohl einen Nitren- und einen Schwefelliganden enthält beispielsweise die Clusterverbindung $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-NSiMe}_3)^{65\text{d}}$ (**46**) (Abbildung 19), welche durch die thermische Reaktion von $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ mit Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid, $(\text{RN})_2\text{S}$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3$), entsteht. Wurde $(\text{RN})_2\text{S}$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3$) dagegen mit $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ thermisch umgesetzt,⁶⁶ so wurde das formale Additionsprodukt $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}[\mu\text{-N}(\text{H})\text{SN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**47**) erhalten, in dem die NSN-Substruktur nicht fragmentiert ist (Abbildung 19).

Untersucht wurden auch Umsetzungen von anderen dreikernigen Osmium-Clustern mit phosphino-substituierten Schwefeldiimid $(\text{R}_2\text{PN})_2\text{S}$ ($\text{R} = \textit{t}\text{Bu}$).⁶⁷ Dieses ist das einzige stabile Mitglied dieser Verbindungsklasse, die Derivate mit $\text{R} = \text{Et}$, Cy , Ph dagegen sind instabil.⁶⁸

Das Derivat mit $\text{R} = \text{Ph}$ konnte aber mit Molybdän- und Chrom-Metallkomplexen ohne Auftreten von Fragmentierung stabilisiert und kristallisiert werden (Abbildung 19).⁶⁹ So ist in $(\text{CO})_5\text{Mo} \cdot \text{P}(\text{Ph}_2)\text{NSN}(\text{Ph}_2)\text{P} \cdot \text{Mo}(\text{CO})_5$ (**50a**)^{69\text{d}} an beide Phosphoratome je eine $\text{Mo}(\text{CO})_5$ -Einheit koordiniert, in $(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{P}(\text{Ph}_2)\text{NSN}(\text{Ph}_2)\text{P}$ (**50b**)^{69\text{a}} eine $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Einheit an beide Phosphoratome, so dass ein Metallacyclus gebildet wird.}}

Anhand dieser Metallkomplexen, denen von $(\text{R}_2\text{PN})_2\text{S}$ ($\text{R} = \textit{t}\text{Bu}$) und dessen Derivaten wurde vor allem die Konfiguration (*cis/trans*-Isomerie) der Schwefeldiimid-Einheit untersucht.^{70,71}

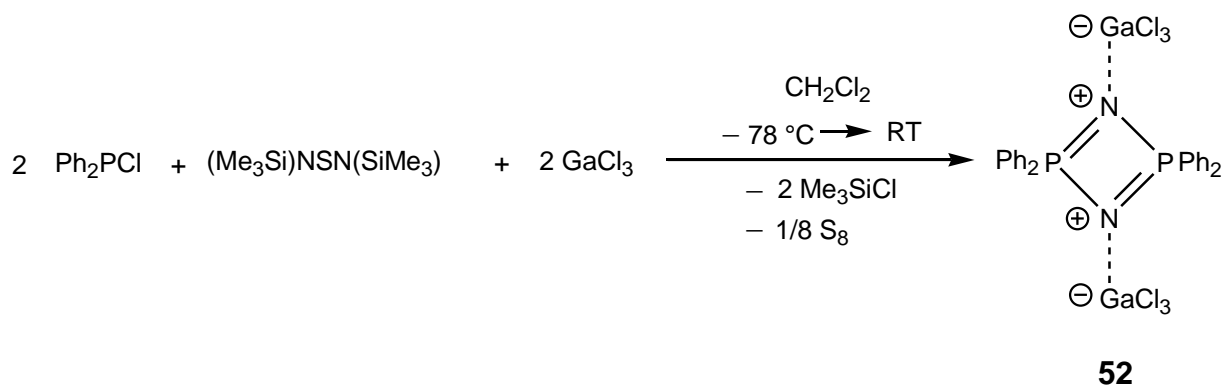
Bei der Umsetzung von $(\text{R}_2\text{PN})_2\text{S}$ ($\text{R} = \textit{t}\text{Bu}$) mit den Osmiumclusterverbindungen $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})$ bzw. $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ wird bereits bei Raumtemperatur das Schwefeldiimid-system an einer der beiden SN-Bindungen gespalten.⁷² Dabei werden die Clusterverbindungen $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{P}(\textit{t}\text{Bu})_2\text{NH}_2)$ (**48**) (Abbildung 19) bzw. $\text{HOs}_3(\text{CO})_9[\text{P}(\textit{t}\text{Bu})_2\text{N}(\text{H})\text{S}]$ (**50**) erhalten. Die Wasserstoffatome des $[\text{P}(\textit{t}\text{Bu})_2\text{NH}_2]$ -Liganden in **48** stammen aus dem Lösemittel CH_2Cl_2 . Dies konnte durch Wiederholung des Experimentes in einem $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ -Gemisch nachgewiesen werden, dabei wurde der deuterierte Komplex $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{P}(\textit{t}\text{Bu})_2\text{NH}_2)$ erhalten. Intermediär muss daher ein Phosphonitren $(\textit{t}\text{Bu})_2\text{P}=\text{N}$ vorgelegen haben.

Im Gegensatz dazu wurde bei der Bildung $\text{HOs}_3(\text{CO})_9[\text{P}(\textit{t}\text{Bu})_2\text{N}(\text{H})\text{S}]$ (**50**) offenbar eins der zwei H-Atome von $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ auf das „ $(\textit{t}\text{Bu})_2\text{PN}=\text{S}$ “-Fragment übertragen. Weitere Untersuchungen ergaben,⁷³ dass bei Umsetzung von $(\text{R}_2\text{PN})_2\text{S}$ ($\text{R} = \textit{t}\text{Bu}$) mit $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ zunächst das Additionsprodukt $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\textit{t}\text{Bu}_2\text{PNSNP}\textit{t}\text{Bu}_2)$ (**49**) (Abbildung 19) gebildet wird, welches oberhalb von $0\text{ }^\circ\text{C}$ unter Fragmentierung und Hydridtransfer in $\text{HOs}_3(\text{CO})_9[\text{P}(\textit{t}\text{Bu})_2\text{N}(\text{H})\text{S}]$ (**50**) übergeht. Dabei werden die dabei abgespaltenen Fragmente „CO“ und „ $\textit{t}\text{Bu}_2\text{PN}$ “ vermutlich als Di-*t*-butylphosphinoisocyanat $\textit{t}\text{Bu}_2\text{PNCO}$ freigesetzt.

In unserer Arbeitsgruppe wurden nun bereits mehrfach GaCl₃-assistierte [3+2]-Cycloadditionen zur Synthese binärer P–N-Heterocyclen untersucht (siehe das Kapitel 3.2.1).²⁷⁻³⁰ In diesen Heterocyclen sind ein oder mehrere GaCl₃-Moleküle an die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome koordiniert. Dadurch werden die Ringsysteme stabilisiert, zudem konnten alle diese Addukte kristallisiert werden. Des Weiteren wurden in unserer Arbeitsgruppe Struktur und Bindung in Lewis-Säure-Base-Komplexen untersucht.⁷⁴

Daher sollte untersucht werden, ob das instabile Ph₂P(NSN)PPh₂ auch als nicht-kinetisch stabilisiertes GaCl₃-Addukt hergestellt werden kann und wenn ja, an welches Atom (P oder N) das GaCl₃ koordiniert. Zudem sollte damit geprüft werden, ob Ph₂P(NSN)PPh₂ (**51**) auch aus Ph₂PCl und (Me₃Si)NSN(SiMe₃) unter GaCl₃ assistierter Me₃SiCl-Eliminierung statt aus Ph₂PCl und dem explosiven Dikaliumschwefeldiimid K₂N⁷⁵ synthetisiert werden kann.⁶⁷

3.3.2 Darstellung der Cyclodiphosph(V)azene



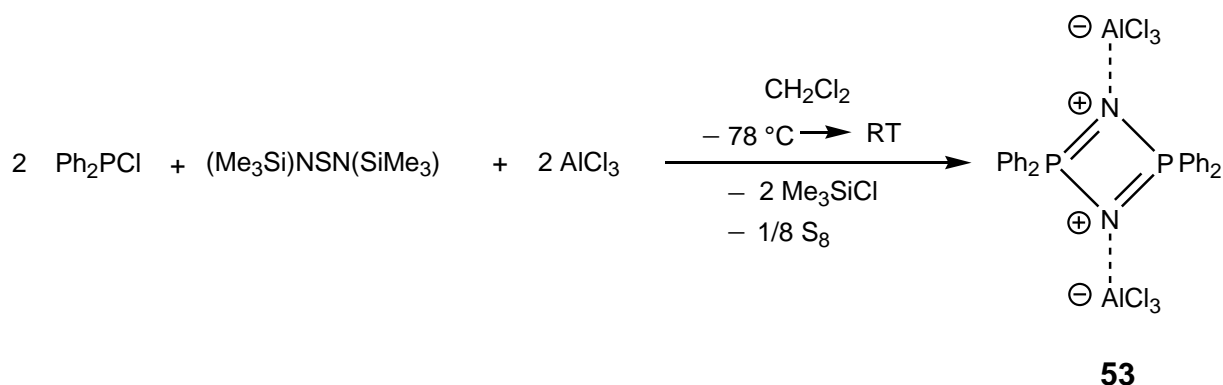
Gleichung 9

Bei der Umsetzung von Ph₂PCl mit Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid und GaCl₃ im Verhältnis 2:1:2 (Gleichung 9) wurde das Cyclodiphosph(V)azene **52** gebildet. Interessanterweise wurden stark unterschiedliche Ausbeuten von **52** erhalten, je nachdem, in welcher Abfolge die drei Edukte miteinander umgesetzt werden:

Wurde zunächst Ph₂PCl mit GaCl₃ umgesetzt und innerhalb von 5 min zu dem Reaktionsgemisch Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid zugefügt, so betrug die maximale isolierte Ausbeute von **52** nur 13 %. Im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung wurden größere Mengen an Nebenprodukten sowie nicht umgesetztes Ph₂PCl gefunden (siehe auch Kapitel 3.4.2).

Wurde dagegen zunächst aus Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid und GaCl₃ im Verhältnis 1:2 das GaCl₃-Diaddukt des Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimides *in situ* hergestellt (siehe dazu auch Kapitel 3.4.3) und dieses anschließend mit zwei Äquivalenten Ph₂PCl umgesetzt, so zeigte das ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung **52** als das Hauptprodukt. Die Umsetzung zu **52** betrug nach den Integralen der Signalintensitäten im ³¹P-NMR-Spektrum in diesem Fall bis zu 72 %. Daneben wurden noch kleinere Mengen an Nebenprodukten (vermutlich Oligomere) und nicht umgesetztes PhPCl₂ gefunden. Die anschließende Isolierung ergab **52** in bis 39 % Ausbeute.

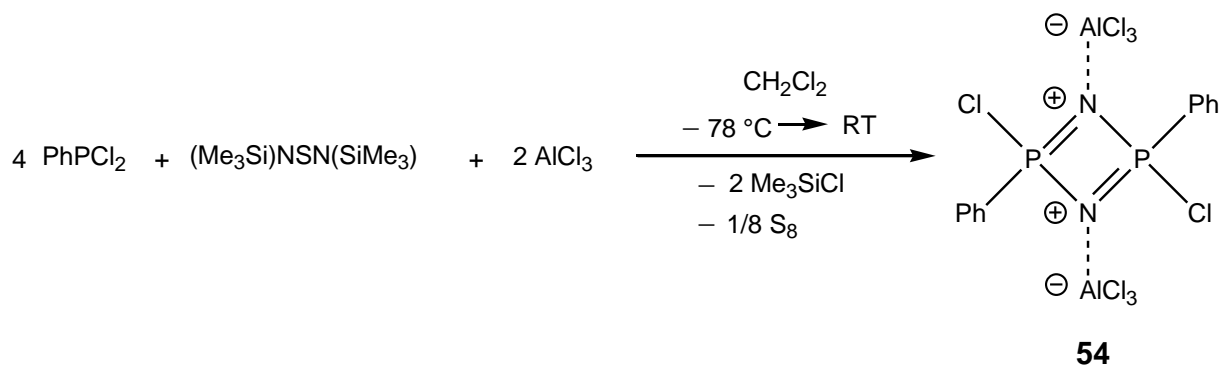
Diese zuletzt geschilderte Synthesemethode stellt somit eine schnelle und saubere Reaktion zum Cyclodiphosph(V)azen dar. Interessanterweise findet die Reaktion zu **52** nur in Dichlormethan, nicht aber in n-Hexan und Diethylether als Lösemittel statt. In Hexan kam es zu überhaupt keiner Reaktion, es wurde im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung nur das Signal von PhPCl₂ gefunden. In Diethylether wurde Ph₂PCl langsam zu einem Gemisch von Produkten ohne **52** umgesetzt. Vermutlich kommt es hier zunächst zu einer durch die Lewis-Säure katalysierten Etherspaltung, deren Produkte dann mit dem Ph₂PCl weiter reagieren.



Gleichung 10

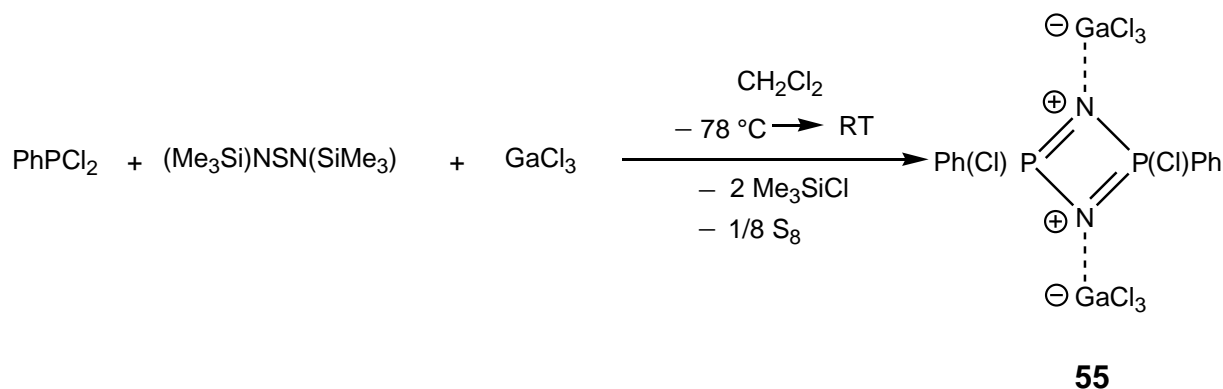
Wird AlCl₃ anstelle von GaCl₃ mit Me₃Si–NSN–SiMe₃ und anschließend mit Ph₂PCl im Verhältnis 2:1:2 umgesetzt (Gleichung 10), so wird das dem Cyclodiphosph(V)azen **52** analoge AlCl₃-Diaddukt [Ph₂PN(AlCl₃)]₂ (**53**) gebildet. Das Addukt **53** wurde in 25 % Ausbeute isoliert, die durch Integration der Signalintensitäten im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung ermittelte Umsetzung betrug bis zu 77 %.

Die beiden feuchtigkeitsempfindlichen Lewis-Säurenaddukte **52** und **54** sind stabil bis über 320 °C (Zersetzung). Bei Raumtemperatur sind beide sowohl im festen Zustand als auch in Lösemittel stabil.



Gleichung 11

Im Gegensatz zu diesen gradlinig verlaufenden Reaktionen (Gleichungen 9 und 10) ergab die Umsetzung von PhPCl_2 mit Bis(trimethylsilylschwefeldiimid) und AlCl_3 bzw. GaCl_3 als Lewis-Säure vornehmlich polymere Verbindungen die nicht isoliert werden konnten. Bei der Umsetzung von PhPCl_2 mit Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid und AlCl_3 im Verhältnis 4:1:2 konnten aber Kristalle von $[\text{Ph}(\text{Cl})\text{PN}(\text{AlCl}_3)]_2$ (**54**) (Gleichung 14) in geringen Mengen isoliert werden. Diese Verbindung ist das erste Cyclodiphosph(V)azen mit nur einer sterisch anspruchsvollen Gruppe am Phosphoratom, dessen Existenz durch eine Röntgenstrukturanalyse eindeutig nachgewiesen werden konnte.



Gleichung 12

Bei der Umsetzung von GaCl_3 mit $\text{Me}_3\text{Si}-\text{NSN}-\text{SiMe}_3$ und PhPCl_2 im Verhältnis 1:1:1 (Gleichung 12) wurde im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung unter anderem ein Signal bei $\delta = 76.5$ gefunden. Da die Lage des Signals nahezu identisch mit der von **54** ($\delta = 76.1$) kann geschlossen werden, dass es sich um die Resonanz von $[\text{Ph}(\text{Cl})\text{PN}(\text{GaCl}_3)]_2$ **55** handelt. Die Umsetzung zu **55** betrug nach den Integralen der Signalintensitäten im ^{31}P -NMR-Spektrum bis zu 48 %, daneben wurden noch die Signale zahlreicher Nebenprodukte gefunden.

Im Gegensatz zu **54** wurden bisher von **55** keine Kristalle erhalten. Überraschenderweise wird **55** bei der Umsetzung von PhPCl_2 mit $\text{Me}_3\text{Si-NSN-SiMe}_3$ und GaCl_3 im Verhältnis 1:1:1 gebildet, während die Bildung von **54** nur bei Umsetzung von PhPCl_2 mit $\text{Me}_3\text{Si-NSN-SiMe}_3$ und AlCl_3 im Verhältnis 4:1:2 beobachtet wird. Bei der Umsetzung im Verhältnis 2:1:2 fehlt das Signal von **54** im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung. Mögliche Gründe für diese Unterschiede werden in Kapitel 3.4.2 diskutiert.

Da sich an den Phosphoratomen in **54** und **55** ein zusätzliches Chloratom (statt einer Phenylgruppe wie in **52** und **53**) befindet, kann die Lewis-Säure ein cyclisches P_2N_2 -Kation durch Chloridabstraktion bilden. Von solchen cyclischen P_2N_2 -Kationen ist bekannt, dass sie leicht oligomerisieren (Abbildung 20).⁷⁶

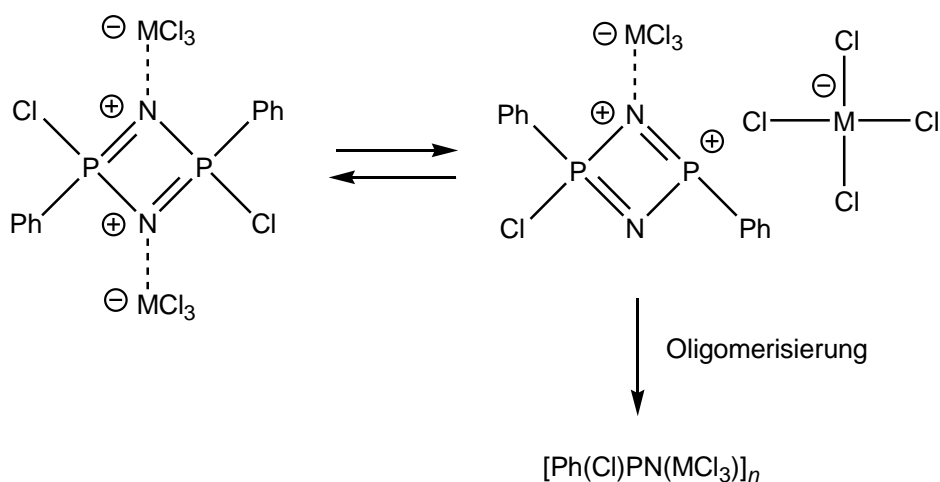
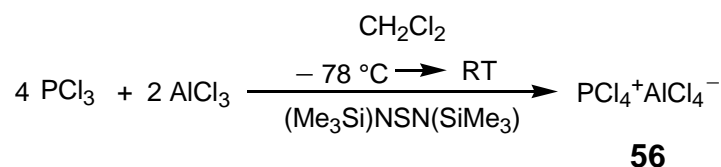


Abb. 20 Zersetzungspfad von $(\text{Ph}(\text{Cl})\text{PN}(\text{MCl}_3))$ ($\text{M} = \text{Al}$ (**54**), Ga (**55**))

Nach der Bildung der Cyclodiphosphazene **52-54** in den Reaktionen von Ph_2PCl bzw. PhPCl_2 mit $\text{Me}_3\text{Si-NSN-SiMe}_3$ und den Lewisäuren GaCl_3 bzw. AlCl_3 wurden auch entsprechende Umsetzungen mit PCl_3 untersucht. Die Bildung von Cyclodiphosphazenen des Typs $[\text{Cl}_2\text{PN}(\text{MCl}_3)]_2$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Al}$) bei Verwendung dieser Synthesemethode konnte aber bisher nicht nachgewiesen werden.

Bei den Umsetzungen von PCl_3 mit $\text{Me}_3\text{Si-NSN-SiMe}_3$ und GaCl_3 wurden Oligomere gebildet. Aus dem Reaktionsgemisch der Umsetzung von PCl_3 , $\text{Me}_3\text{Si-NSN-SiMe}_3$, AlCl_3 im



Gleichung 13

Verhältnis 4:1:2 (Gleichung 13) kristallisierte $\text{PCl}_4^+\text{AlCl}_4^-$ aus, welches röntgenographisch nachgewiesen werden konnte. Der Phosphor(III) in PCl_3 wurde demnach zu Phosphor(V) oxidiert. Unklar ist bisher, welche Komponente in der Umsetzung dabei das Oxidationsmittel ist. Die Ergebnisse dieser Umsetzungen überraschen nicht: Sollten die Cyclodiphosph(V)azene des Typs $[\text{Cl}_2\text{PN}(\text{MCl}_3)]_2$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Al}$) überhaupt gebildet werden, so dürfte es sich um instabile Moleküle handeln, da im Gegensatz zu den Cyclodiphosph(V)azenen **52-55** die Phenylgruppen zum Schutz der PN-Bindungen völlig fehlen. Außerdem besteht wie bei **54** und **55** die Möglichkeit, dass Lewis-Säuren mit den Chloratomen am Phosphor unter Cl^- -Abstraktion reagieren. Die entsprechenden kationischen Verbindungen sollten noch leichter oligomerisieren als die aus **54** und **55** gebildeten P_2N_2 -Kationen.

3.3.3 Diskussion der NMR-, Massen-, und Schwingungsspektren

Verbindung	$^{31}\text{P-NMR } \delta^a =$	Literatur
$[\text{((}^i\text{Pr)}_2\text{N)}_2\text{PN}]_2$ (41)	40 (C_6D_6)	42
$[(\text{C}_5\text{Me}_5)((t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NH})\text{PN}]_2$ (42)	keine Angabe	43
$[\text{ter}(\text{N}_3)\text{PN}]_2$ (43)	56.5 (C_6D_6)	44
$[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{GaCl}_3)]_2$ (52)	72.64 (CD_2Cl_2)	diese Arbeit
$[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{AlCl}_3)]_2$ (53)	69.86 (CD_2Cl_2)	diese Arbeit
$[\text{PhP}(\text{Cl})\text{N}(\text{AlCl}_3)]_2$ (54)	76.07 (CD_2Cl_2)	diese Arbeit

^aIn Klammern: Lösemittel

Tab. 5 Resonanzen der Cyclodiphosph(V)azene im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum

In Tabelle 5 sind die $^{31}\text{P-NMR}$ -Signale der bisher publizierten und der neu synthetisierten Cyclodiphosph(V)azene zusammengefasst. Im Vergleich zu $[\text{((}^i\text{Pr)}_2\text{N)}_2\text{PN}]_2$ und $[\text{ter}(\text{N}_3)\text{PN}]_2$ sind die gemessenen Signale stärker zu tieferen Feld verschoben, die Phosphoratome sind demnach stärker entschirmt. Dies kann folgendermaßen erklärt werden: Nach dem Modell eines Zwitterions für die elektronische Struktur von $[(\text{H}_2\text{N})_2\text{PN}]_2$ befindet sich an den Stickstoffatomen des P_2N_2 -Ringes eine hohe negative Ladung.⁵⁰⁻⁵² Da die Lewis-Säuren partiell Elektronendichte von den Stickstoffatomen abziehen (Charge-Transfer), werden die Stickstoffatome elektronegativer und die Phosphoratome in Folge stärker entschirmt.

Ein weiterer Faktor ist die Art der Substituenten am Phosphoratom. In $[(^i\text{Pr})_2\text{N}]_2\text{PN}]_2$ sind die endo- und exocyclischen PN-Bindungen alle gleich, da die Elektronen auch über die exocyclischen PN-Bindungen delokalisiert sind. Die Phosphoratome sind dementsprechend stärker abgeschirmt, als in **43** und **52–54**, wo die exocyclischen Aminogruppen durch Phenyl- bzw. *m*-Terphenylgruppen substituiert sind. Zwar kommt es auch über diese Bindungen zu einer Delokalisierung der Elektronen, wie die verkürzten P–C-Bindungsabstände in den Kristallstrukturen zeigen (siehe Kapitel 3.3.4), allerdings dürfte sie weniger gut sein als bei einer Delokalisierung über die vier P–N-Bindungen wie in $[(^i\text{Pr})_2\text{N}]_2\text{PN}]_2$. Eine genaue Quantifizierung des Einflusses der Substituenten auf die chemische Verschiebung ist allerdings nicht möglich. Das Signal des Phosphoratoms in $[\text{PhP}(\text{Cl})\text{N}(\text{AlCl}_3)]_2$ ist gegenüber dem in $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{AlCl}_3)]_2$ noch weiter tieffeldverschoben ($\Delta\delta = +6$ ppm), allerdings ist das Ausmaß wesentlich geringer als etwa bei den Edukten (Ph_2PCl zu PhPCl_2 : $\Delta\delta = +79$ ppm).

Im ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{GaCl}_3)]_2$ (Abbildung 21) findet man nur ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 71$ ppm. Die gute Übereinstimmung mit der Verschiebung die beim ^{31}P -NMR-Experiment in Lösung ($\delta = 72.64$) gefunden wurde zeigt, dass in Lösung und im Festkörper dieselbe Spezies vorliegt.

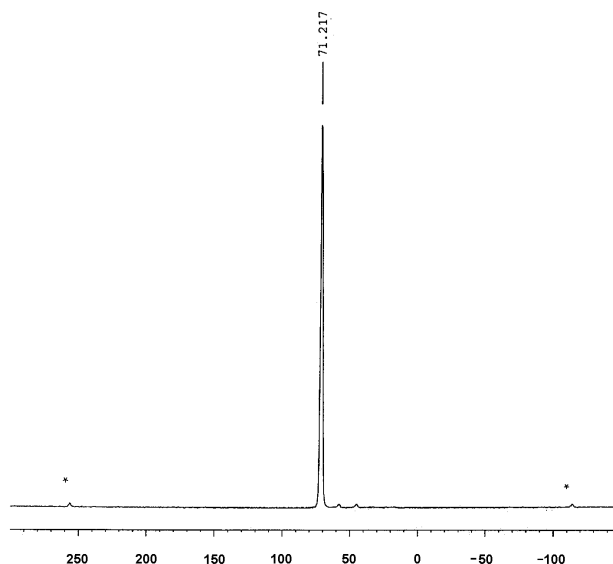


Abb. 21 ^{31}P -NMR-MAS-Spektren von $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{GaCl}_3)]_2$. Die Rotationsseitenbanden sind mit Sternen gekennzeichnet.

Die ^{13}C -NMR-Spektren von $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{GaCl}_3)]_2$ und $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{AlCl}_3)]_2$ zeigen, dass alle Kohlenstoff-Kerne sowohl mit dem Kern des Phosphoratoms, an dem sich die Phenylgruppe befindet, koppeln, als auch gleichzeitig mit dem Kern des zweiten Phosphoratoms im P_2N_2 -Ring. In Abbildung 22 ist aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{AlCl}_3)]_2$ der Bereich mit den

Signalen der Kohlenstoffkerne im Phenyling dargestellt, erwartungsgemäß werden vier Signale gefunden.

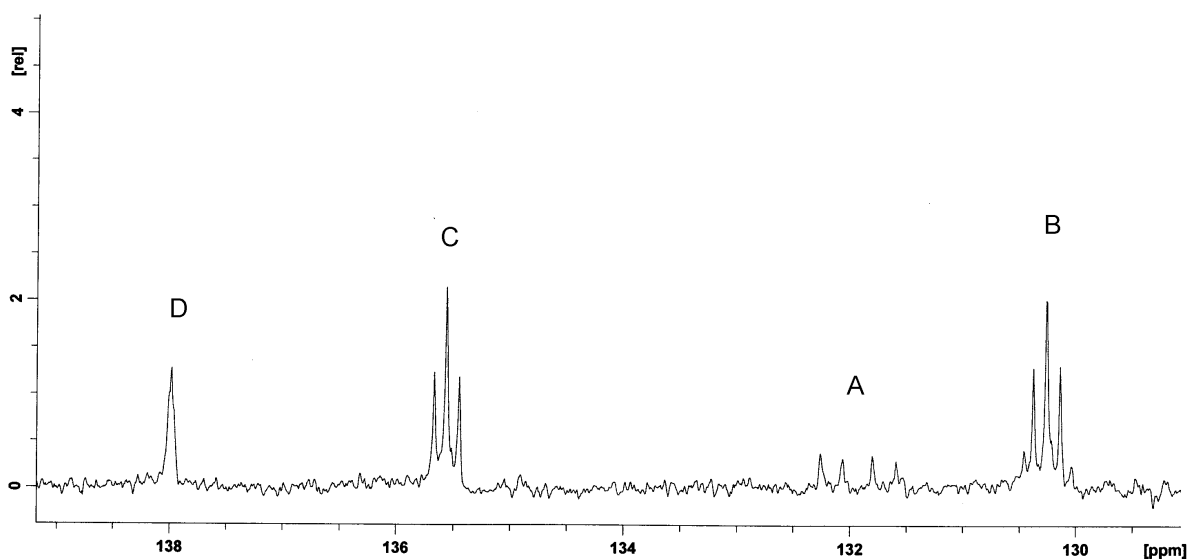


Abb. 22 Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{AlCl}_3)]_2$.

Bei $\delta = 131.95$ (A) wird ein Dublett vom Dublett gefunden. Eine sichere Zuordnung der Signale zu den einzelnen Kohlenstoffatomen ist zwar nicht möglich, es ist aber anzunehmen, dass dieses Signal dem *ipso*-Kohlenstoffatom zuzuordnen ist. Darauf deutet die Größe der Kopplungskonstanten ($J = 29.7$ Hz, $J = 13.3$) für diesen Fall hin. Die Signale bei $\delta = 130.29$ (B) und 135.59 (C) könnten den *ortho*- oder *meta*-Kohlenstoffatomen zugeordnet werden – hier überlagern sich die bei (A) noch getrennten Dublettstrukturen aufgrund kleinerer Kopplungskonstanten ((B): $J = 7.5$ Hz, (C): $J = 6.6$ Hz), es entstehen virtuelle Triplets. Beim Signal bei 135.59 (C) ist die Struktur eines solchen virtuellen Triplets besonders deutlich zu erkennen. Sehr kleine Kopplungskonstanten ($J = 1.3$ Hz) führen dazu, dass beim Signal bei $\delta = 138.02$ (D) die Struktur des virtuellen Triplets nur noch schwach zu erkennen ist. Dieses Signal könnte daher dem *para*-Kohlenstoffatom zuzuordnen sein.

In den ^1H -Spektren von $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{GaCl}_3)]_2$ und $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{AlCl}_3)]_2$ werden für die Wasserstoffatome in der *meta*- und der *ortho*-Position Multipllett-Signale und für den *para*-Wasserstoff ein breites Triplett-Signal gefunden.

Die IR-Absorptionsbanden von P=N-Bindungen in Arylphosphazenen werden im Bereich $1160\text{-}1325$ cm^{-1} gefunden.^{41a} Sowohl in den IR- als auch in den Ramanspektren der Cyclodiphosph(V)azene $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{GaCl}_3)]_2$ und $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{AlCl}_3)]_2$ werden in diesem Bereich die

Banden von Schwingungen gefunden ($[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{GaCl}_3)]_2$: Raman: $\tilde{\nu} = 1190, 1168 \text{ cm}^{-1}$; IR: $\tilde{\nu} = 1264 \text{ cm}^{-1}$; $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{AlCl}_3)]_2$: Raman: $\tilde{\nu} = 1190, 1170 \text{ cm}^{-1}$; IR: $\tilde{\nu} = 1229, 1207 \text{ cm}^{-1}$). Die meisten dieser Banden sind in den IR-Spektren von mittlerer bis hoher Intensität, in den Raman-Spektren dagegen von geringer Intensität. Dies erklärt, warum in den IR-Spektren gefundene Banden in den Ramanspektren nicht beobachtet werden können, beziehungsweise dort Banden bei anderen Wellenzahlen gefunden werden.

In den Massenspektren wurde der Peak des Monomers der Cyclodiphosph(V)azene, also das Molekül (Ph_2PN) gefunden. Dieses thermodynamisch hochenergetische Molekül dürfte sich aufgrund der Energiezufuhr in Form von Wärme aus den Cyclodiphosphazenen bilden. Der Peak eines Fragmentes des unkoordinierten Cyclodiphosphazens ($[\text{Ph}_2\text{PN}]_2 - 2\text{H}^+$) konnte allerdings nur im Spektrum von $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{GaCl}_3)]_2$ eindeutig identifiziert werden. Im Spektrum von $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{AlCl}_3)]_2$ wurde zudem der Peak des Fragmentes $[\text{PhPN}]$ identifiziert. Die Peaks von Fragmenten mit höheren Massen als die der Cyclodiphosph(V)azene konnten bisher nicht eindeutig identifiziert werden. Fragmente mit einem Vielfachen den Monomers (Ph_2PN) wurden nicht gefunden.

3.3.4 Diskussion der Kristallstrukturen

An Kristallen von $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{GaCl}_3)]_2$ (**52**), $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{AlCl}_3)]_2$ (**53**) und $[\text{PhP}(\text{Cl})\text{N}(\text{AlCl}_3)]_2$ (**54**) wurden Einkristall-Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.

$[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{GaCl}_3)]_2$ (**52**) und $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{AlCl}_3)]_2$ (**53**) kristallisieren mit zwei Lösemittelmolekülen (CH_2Cl_2) isotyp in der triklinischen Raumgruppe $P-1$ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. (**52**) kristallisiert in den Dimensionen $a = 9.679(2)$ Å, $b = 9.863(2)$ Å und $c = 11.366(2)$ Å, (**53**) in den Dimensionen $a = 9.6390(19)$ Å, $b = 9.804(2)$ Å und $c = 11.321(2)$ Å. Beide Moleküle sind inversionssymmetrisch.

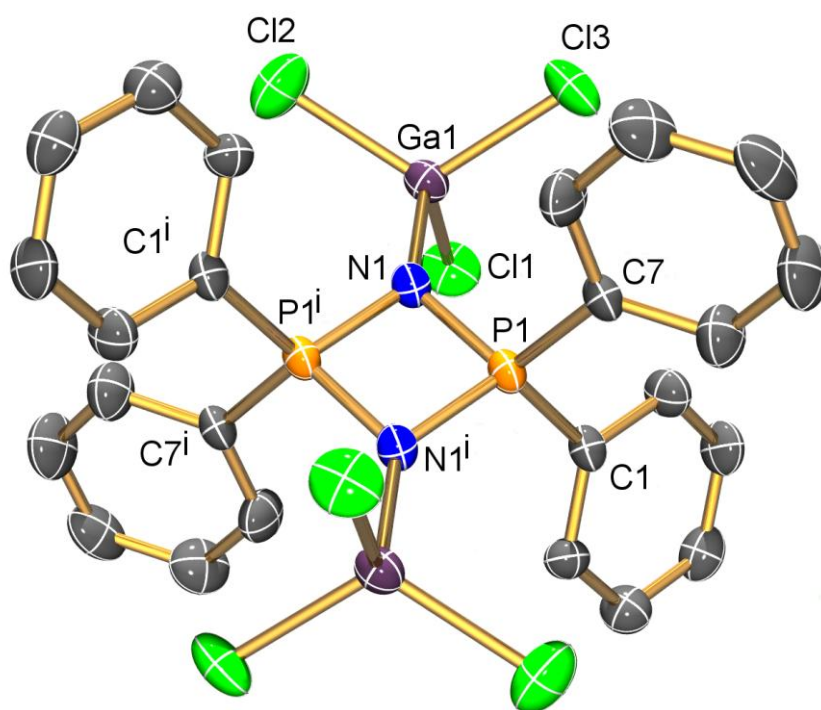


Abb. 23 ORTEP-Bild der Molekülstruktur von $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{GaCl}_3)]_2$. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 50 % bei 200 K. Die Wasserstoffatome und CH_2Cl_2 -Moleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Symmetrieeoperator: $i = -x+1, -y+1, -z+1$

Der quadratisch-planare P_2N_2 -Ring ist rhomboedrisch verzerrt. In Tabelle 6 sind die N–P–N und die P–N–P-Bindungswinkel in allen strukturell charakterisierten Cyclodiphosph(V)azenen aufgeführt.

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Cyclodiphosph(V)azenen⁴²⁻⁴³ **41-43** sind in **52-54** die N–P–N-Bindungswinkel gestaucht und die P–N–P-Bindungswinkel aufgeweitet.

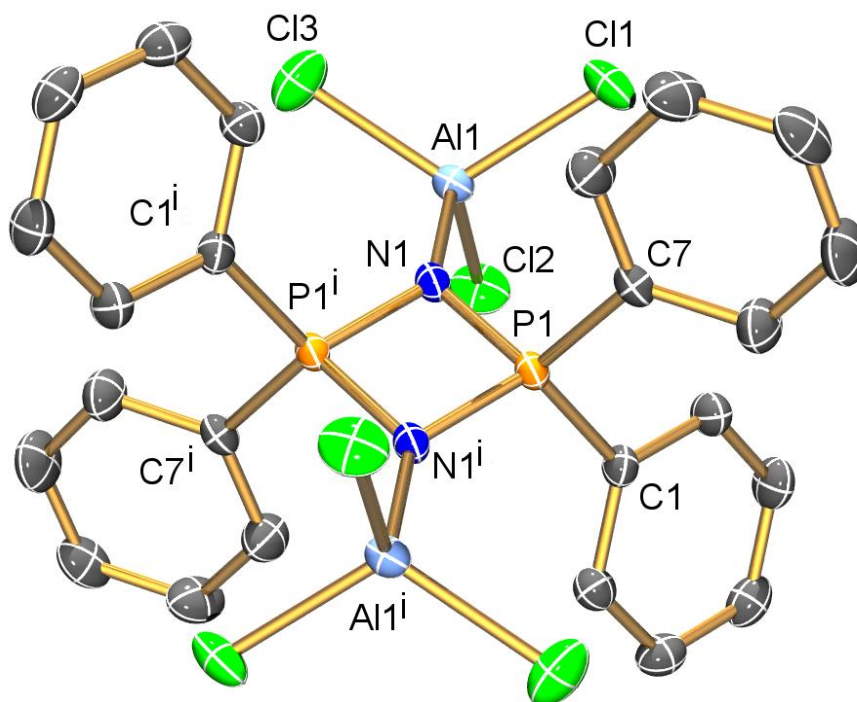


Abb. 24 ORTEP-Bild der Molekülstruktur von $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{AlCl}_3)_2]_2$. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 50 % bei 173 K. Die Wasserstoffatome und CH_2Cl_2 -Moleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Symmetrieoperator: $i = -x+1, -y+1, -z+1$

Dieser Unterschied kann mit dem VSEPR-Modell folgendermaßen erklärt werden: An den Stickstoffatomen des P_2N_2 -Ringes befindet sich je ein einsames Elektronenpaar. Dieses liegt außerhalb des P_2N_2 -Ringes in den Ringebene und somit ist kein Bestandteil des mesomeren Systems. Nach dem VSEPR-Modell stoßen sich das einsame Elektronenpaar und die Elektronen der σ - und π -Bindungen des P_2N_2 -Ringes gegenseitig ab. Um diese Abstoßung zu verringern, wird in **41-43** der P–N–P-Winkel verringert (also gestaucht) und der Abstand zwischen dem einsamen Elektronenpaar und den σ - und π -Elektronen nimmt zu. Koordiniert nun wie in **52-54** eine Lewis-Säure wie GaCl_3 und AlCl_3 an das einsame Elektronenpaar am Stickstoff, so wird partiell Elektronendichte vom Elektronenpaar auf die Lewis-Säure übertragen. In Folge davon verringert sich die Abstoßung zwischen dem einsamen Elektronenpaar und den σ - und π -Elektronen und der P–N–P-Winkel wird aufgeweitet statt gestaucht.

Die P–N-Bindungslängen (Tabelle 6) sind nahezu identisch, sie betragen in **52** 1.671(3) und 1.680(4) Å bzw. in **53** 1.670(1) und 1.679(1) Å und liegen somit zwischen den Werten für eine P–N-Einfachbindung (1.76 Å)³⁷ und eine P–N-Doppelbindung (1.52 Å).³⁷ Die Angleichung der Bindungslängen aufgrund der Delokalisierung der π -Elektronen wird in allen bisher beschriebenen Cylodiphosph(V)azenen ebenfalls gefunden.⁴²⁻⁴⁴

Verbindung	P1–N1 [Å] P1–N1 ⁱ [Å]	N1–P1–N1 ⁱ [°]	P1–N1–P1 ⁱ [°]	Lit.
$[(iPr)_2N)_2PN]_2$ (41)	1.651(8) 1.648(8)	95.0(6)	85.0(5)	42
$[(tBu_3C_6H_2)NH)(C_5Me_5)PN]_2$ (42)	1.659(2) 1.659(2)	91.52(8)	88.48(8)	43
$[ter(N_3)PN]_2$ (43)	1.639(3) 1.631(3)	95.5(1)	84.5(1)	44
$[Ph_2PN(GaCl_3)]_2 \cdot (CH_2Cl_2)_2$ (52 · (CH ₂ Cl ₂) ₂)	1.671(3) 1.680(4)	88.7(2)	91.3(2)	diese Arbeit
$[Ph_2PN(AlCl_3)]_2 \cdot (CH_2Cl_2)_2$ (53 · (CH ₂ Cl ₂) ₂)	1.670(1) 1.679(1)	89.21(7)	90.79(7)	diese Arbeit
$[PhP(Cl)N(AlCl_3)]_2$ (54)	1.6592(15) 1.6648(15)	89.76(7)	90.24(7)	diese Arbeit

Tab. 6 Ausgewählte Bindungslängen in [Å] und –winkel in [°] in Cyclodiphosph(V)azenen

Daher sind die gefundenen Bindungslängen in guter Übereinstimmung mit denen in den bereits bekannten Cyclodiphosph(V)azenen **41-43**. Gegenüber den P–N-Bindungen in den analogen Trimeren $[Ph_2PN]_3$ (1.597 Å, gemittelter Wert),⁷⁷ $[Ph_2PN]_3 \cdot THF$ (1.601 Å, gemittelter Wert)⁷⁸ sind die P–N-Bindungen in **52** und **53** geringfügig um *ca.* 0.07 Å aufgeweitet, was mit der erhöhten Ringspannung in den Cyclodiphosph(V)azenen erklärt werden kann.

Die bisher beschriebenen Cyclodiphosph(V)azene **41-43** enthalten mindestens eine exocyclische Amino- bzw. Azidgruppe die als Teil des mesomeren Systems Elektronendichte aufnimmt und somit für eine zusätzliche Stabilisierung sorgt. Dies zeigt sich daran, dass auch die exocyclischen P–N-Bindungen nahezu gleich lang sind wie die endocyclischen. **52** und **53** weisen nun keine solchen Gruppen auf. Die gefundenen P–C-Abstände in **52** betragen 1.771(4) und 1.779(4) Å bzw. in **53** 1.772(1) und 1.779(1) Å. Sie liegen somit zwischen den Werten für eine P–C-Einfachbindung (1.87 Å) und einer P–C-Doppelbindung (1.68 Å).³⁷ Demnach haben die P–C-Bindungen partiellen Doppelbindungscharakter. Die in **52** und **53** gefundenen P–C-Bindungslängen sind gut vergleichbar mit der in $[ter(N_3)PN]_2$ (1.798(3) Å)⁴⁴. Gegenüber den gemittelten P–C-Abständen in den analogen Trimeren $[Ph_2PN]_3$ (1.804 Å)⁷⁷, $[Ph_2PN]_3 \cdot THF$ (1.808 Å)⁷⁸ sind sie nur geringfügig verkürzt.

Die Stickstoffatome in **52** und **53** sind nicht trigonal-planar sondern verzerrt trigonal-pyramidal koordiniert, da die Gallium- bzw. Aluminiumatome nicht exakt in der Ebene des P₂N₂-Ringes liegen (**52**: $\angle(\text{N-N-Ga}) = 168.8(3)^\circ$, **53**: $\angle(\text{N-N-Al}) = 169.65(8)^\circ$). Die MCl₃-Moleküle befinden sich zueinander in einer *staggered*-Konformation, wobei ein Chloratom fast senkrecht zu Ebene des P₂N₂-Ringes steht (**52**: $\angle(\text{Cl}_2\text{-Ga}_2\text{-N}_2\text{-P}^\dagger) = -87.6(3)^\circ$, **53**: $\angle(\text{Cl}_2\text{-Al-N-P}) = 88.39(9)^\circ$). Diese Konformationseinstellung und die trigonal-verzerrte Umgebung des Stickstoffes sind beide wohl Folge der Minimierung der gegenseitigen sterischen Abstoßung der Substituenten am P₂N₂-Ring.

Die Umgebung des Phosphoratoms ist tetraedrisch verzerrt, die N-P-C-Winkel liegen in **52** und **53** zwischen 113° und 116° und die C-P-C-Winkel betragen 109.5(2)° (**52**) bzw. 109.48(6)° (**53**). In (**52**) und (**53**) liegt an jedem Phosphoratom eine der beiden Phenylgruppen nahezu in einer Ebene mit einer der P-N-Bindungen des P₂N₂-Ringes. Die zweite Phenylgruppe wiederum ist nur leicht aus der Ebene herausgedreht, in der die beiden Phosphoratom des P₂N₂-Ringes und die P-C-Bindung des Phenylringes liegen. Die Phenylgruppen am Phosphor schirmen so zusammen dem Metall(III)chloriden an den Stickstoffatomen den P₂N₂-Kern des Moleküls sterisch nach außen ab und tragen damit zu einer kinetischen Stabilisierung des Moleküls bei.

Die Ga-N-Bindung in **52** ist mit 1.937(4) Å geringfügig kürzer als die welche in Addukten wie Cl₃Ga · NMe₂SiMe₂NMe₂ (2.003(5))⁸⁷, MeCl₂Ga · H₂N-NH*t*Bu 2.023(7)⁸⁸ oder dem dimeren Galliumamid [Me₂Ga-N(Ph)SiMe₃]₂ (2.071(2) Å)⁸⁹. Die Bindungslänge unterscheidet sich somit auch nur geringfügig von denen in den GaCl₃-Addukten des Triazadiphosphols RN₃P₂ (R = (Me₃Si)₂N)²⁷ (Monoaddukt: 1.978(3), Diaddukt: 2.036(4) bzw. 2.035(4) Å, siehe auch Kapitel 3.2.1). Die Cl-Ga-Cl-Winkel in **52** nehmen durch die Addukt-Bildung ab (alle 111–114°).

Ebenso ist die Al-N-Bindungslänge in [Ph₂PN(AlCl₃)₂] · (CH₂Cl₂)₂ (1.8833(17) Å) nur geringfügig kürzer als in die anderen AlCl₃-Addukten wie Cl₃Al · HN(Si(CH₃)₃)₂ (1.939(3) Å)⁷⁹ oder Cl₃Al · N(CH₃)₃ (1.96(1) Å)⁸⁰.

[PhP(Cl)N(AlCl₃)₂] (**54**) (Abbildung 25) kristallisiert in der rhombischen Raumgruppe *Pbca* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle in den Dimensionen a = 14.853(3) Å, b = 9.2610(19) Å und c = 16.631(3) Å. Im Gegensatz zu **52** und **53** befinden sich keine Lösemittelmoleküle in der Elementarzelle. Das Molekül ist ebenfalls inversionssymmetrisch.

In **54** sind bezüglich der Phenylgruppen an den Phosphoratomen im P_2N_2 -Ring zwei Isomere möglich: Beide Phenylgruppen stehen entweder in einer *cis*-Position oder einer *trans*-Position zueinander. Erwartungsgemäß befinden sich die Phenylgruppen (bzw. damit auch die Chloratome) in *trans*-Stellung ($\angle (C-P-P-C) = 180^\circ$), da so die sterische Abstoßung geringer ist als bei *cis*-Stellung der Phenylgruppen.

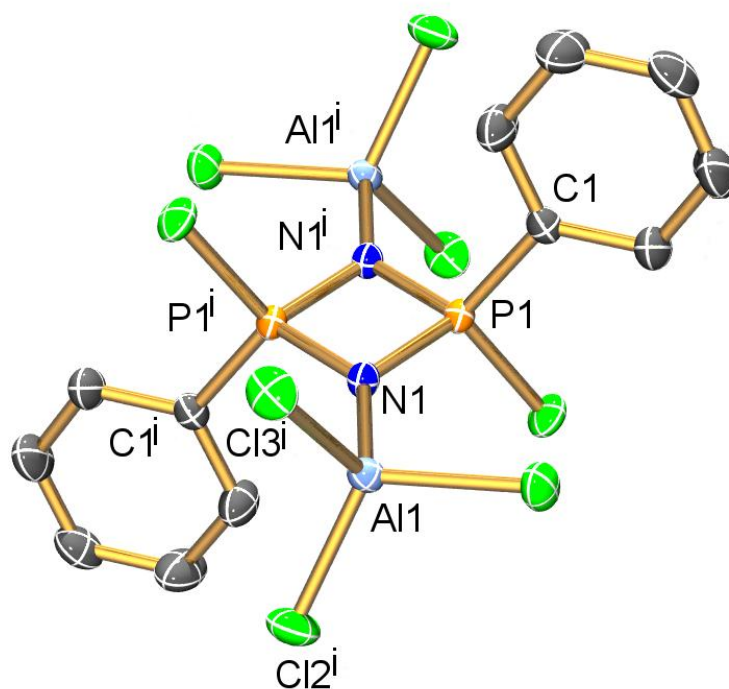


Abb. 25 ORTEP-Bild der Molekülstruktur von $[PhP(Cl)N(AlCl_3)]_2$. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 50 % bei 173 K. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Symmetrieoperatoren: (i) = $-x, -y+1, -z+1$; (ii) = $-x+1/2, y-1/2, z$; (iii) = $-x+1/2, y+1/2, z$.

Wie in **52** und **53** ist der P_2N_2 -Ring quadratisch-planar. Der N–P–N-Winkel beträgt $89.76(7)^\circ$, der P–N–P-Winkel $90.24(7)^\circ$. Die Bindungswinkel sind damit noch 0.5° größer bzw. kleiner als die in **53**, womit die rhomboedrische Verzerrung des P_2N_2 -Ringes im Vergleich zu allen anderen Cyclodiphosph(V)azenen **41–43**, **52** und **53** ein Minimum erreicht hat. Auch hier sind im Gegensatz zu den bisher in der Literatur bekannten Cyclodiphosph(V)azenen **41–43** deren Stickstoffatome nicht von einer Lewis-Säure koordiniert sind die N–P–N-Bindungs-winkel gestaucht und die P–N–P-Bindungswinkel aufgeweitet. Die Umgebung des Phosphoratoms ist tetraedrisch verzerrt ($\angle (C-P-Cl) = 108.95(7)^\circ$, $\angle (N-P-C) = 118.16(8)$, $\angle (N^i-P-C) = 114.99(8)^\circ$, $\angle (N-P-Cl1) = 111.31(6)^\circ$, $\angle (N^i-P-Cl1) = 112.68(6)^\circ$).

Wie in **52** und **53** werden auch in **54** zwei nahezu gleich lange P–N-Abstände (1.659(2) Å und 1.665(2) Å) gefunden. Im Vergleich zu $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{AlCl}_3)]_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2$ (**53**) sind die P–N-Abstände damit geringfügig um *ca.* 0.02 Å verkürzt. Ursache dafür könnte die Substitution der Phenylgruppe in **53** durch das elektronegative Chloratom sein.

Die P–C-Bindungslänge in **54** beträgt 1.760(2) Å ist damit gut vergleichbar mit denen in **52** und **53** gefundenen Werten. Demnach könnte auch über diese P–C-Bindung π -Elektronendichte aus dem P_2N_2 -Ring delokalisiert sein. Die P–Cl-Bindungslänge mit 1.9623(7) Å liegt zwischen den Werten einer P–Cl-Einfachbindung (2.04 Å) und einer P–Cl-Doppelbindung (1.84 Å).³⁷ Demnach könnte die P–Cl-Bindung ebenfalls partiellen Doppelbindungscharakter haben.

Der P–P-Abstand in $[\text{PhP}(\text{Cl})\text{N}(\text{AlCl}_3)]_2$ (**54**) (2.3554(9) Å) ist wie auch der in $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{GaCl}_3)]_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2$ (**52**) (2.397(2) Å) beziehungsweise $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{AlCl}_3)]_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2$ (**53**) (2.3844(9) Å) deutlicher kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien ($\Sigma r_{\text{cov}}(\text{P}–\text{P}) = 3.80 \text{ Å}$)⁸¹, ein Hinweis auf die in den quantenchemischen Rechnungen⁵⁰ gefundene schwache bindende Phosphor-Phosphor-Wechselwirkung. Die Abnahme des P-P-Abstandes von 0.04 Å in $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{GaCl}_3)]_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2$ im Vergleich zu $[\text{PhP}(\text{Cl})\text{N}(\text{AlCl}_3)]_2$ ist die Folge der zunehmenden Angleichung der Struktur des P_2N_2 -Ringes an ein ideales Quadrat. Die P–P-Abstände sind daher hier auch größer als in $[\text{Pr}_2\text{N}]_2\text{PN}]_2$ (2.22 Å)⁴², da dort der N–P–N- größer als der P–N–P-Winkel ist und nicht umgekehrt wie bei **52-54**.

Im Gegensatz zu $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{AlCl}_3)]_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2$ (**53**) liegen die Aluminiumatome in **54** mehr in der Ebene des P_2N_2 -Ringes ($\angle(\text{N}–\text{N}–\text{Al}) = 176.1(1)^\circ$). Grund dafür dürfte sein, dass durch die Substitution einer Phenylgruppe durch ein Chloratom die sterische Abstoßung der Substituenten untereinander geringer ist.

Wie in **53** befinden sich die beiden AlCl_3 -Einheiten zueinander in einer *staggered*-Konformation. Im Unterschied zu **53** steht dabei ein Chloratom nicht nahezu senkrecht zur Ebene des P_2N_2 -Ringes sondern liegt in dieser Ebene ($\angle(\text{P}–\text{N}–\text{Al}–\text{Cl}_4) = -2.7(1)^\circ$). Die Al–N-Bindungslänge in **54** (1.900(15) Å) ist vergleichbar mit der in **53** (1.883(2) Å).

Interessanterweise wird in **54** ein schwacher Kontakt zwischen dem Chloratom am Phosphor und dem Wasserstoffatom in der *ortho*-Position auf der dem Chloratom zugewandten Seite

des Phenylringes gefunden. Es ist allerdings nicht klar, ob dieser nur aufgrund von Packungseffekten im Kristall zustande kommt.

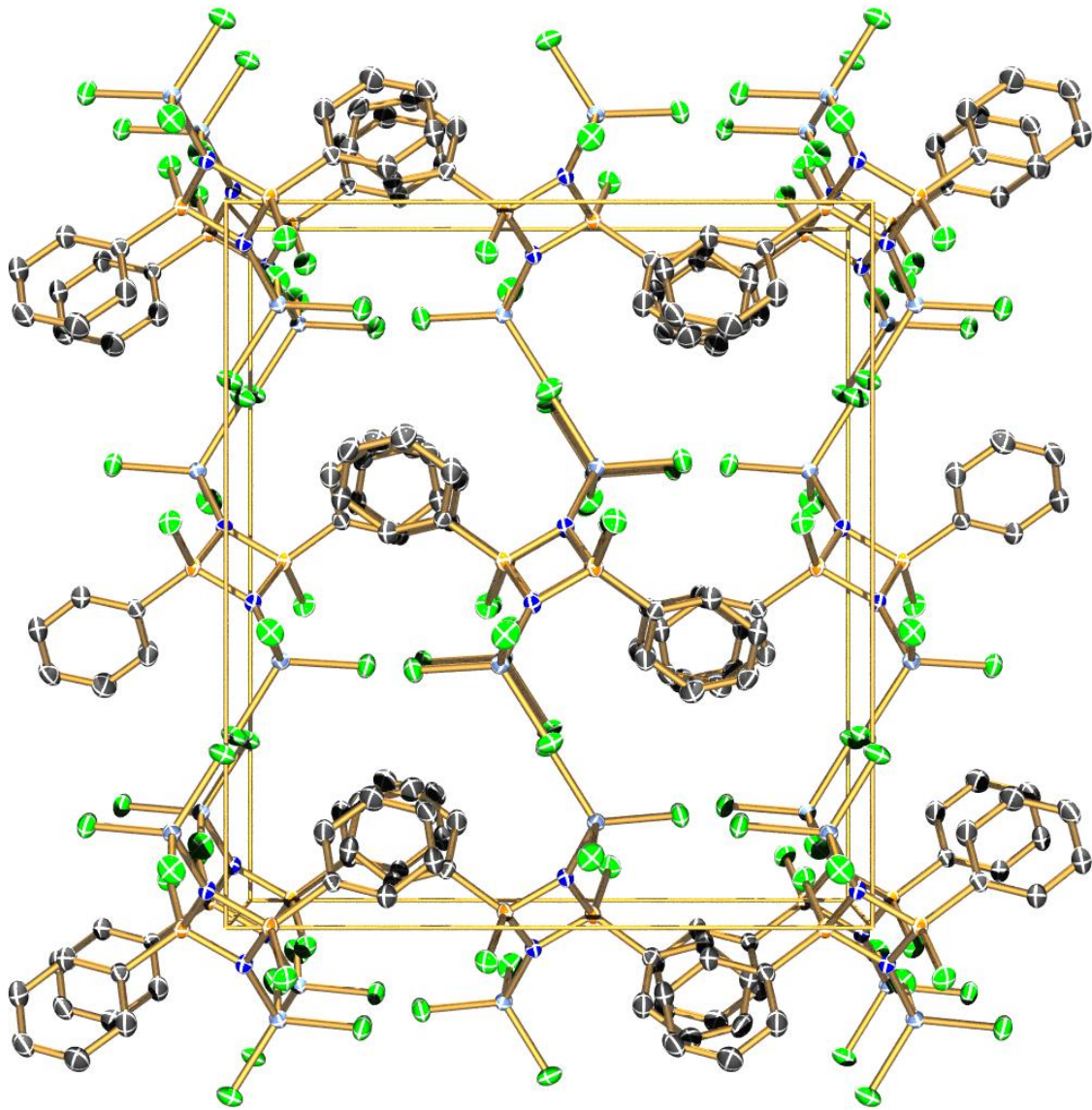


Abb. 25 ORTEP-Bild der Elementarzelle von $[\text{PhP}(\text{Cl})\text{N}(\text{AlCl}_3)]_2$.^a Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 50 % bei 173 K. Blickrichtung entlang [010]. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Solche schwachen Kontakten zwischen den Molekülen in der Elementarzelle von $[\text{PhP}(\text{Cl})\text{N}(\text{AlCl}_3)]_2$ (Abbildung 26) wie etwa zwischen Al und Chlor am Phosphoratom oder zwischen den Chloratomen in den AlCl_3 -Einheiten und den Wasserstoffatomen der Phenylringe dürften zur Ausbildung der hier gefundenen Raumnetzstruktur beitragen.

Diese Raumnetzstruktur besteht aus hexagonalen Einheiten. Vier von den Kanten dieses Hexagons bestehen aus je zwei Al–Cl-Bindungen. Zwei weitere Kanten bestehen aus

Al-P₂N₂-Al-Einheiten. In der Mitte der hexagonalen Einheiten liegen die Phenylgruppen. Die Phenylgruppen zweier [Ph(Cl)PN(AlCl₃)₂]-Moleküle, die übereinander auf einer Kante des Hexagons liegen, sind zueinander nahezu planar, die Phenylgruppe des [Ph(Cl)PN(AlCl₃)₂]-Moleküls auf der gegenüberliegenden Kante des Hexagons liegt schräg zwischen diesen zwei anderen Phenylgruppen. In dieser Stapelung liegen die Phenylgruppen liegen also nicht parallel zueinander wie etwa in einem „Sandwich“- oder einem „Doppel-decker“-Komplex.

3.4 Mechanistische Untersuchungen zur Bildung der Cyclodiphosph(V)azene

3.4.1 Grundsätzliche Überlegungen

Die Bildung der Cyclodiphosph(V)azene $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{GaCl}_3)]_2$ (**52**), $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{AlCl}_3)]_2$ (**53**) und $[\text{PhP}(\text{Cl})\text{N}(\text{AlCl}_3)]_2$ (**54**) durch die beschriebene Reaktion von Phosphinchloriden, Bis(trimethylsilylschwefeldiimid) und MCl_3 ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Al}$) als Lewis-Säuren stellt einen bisher unbekanntem Zugang zu dieser Verbindungsklasse dar. In diesen Reaktionen wird formal ein Chlorsubstituent der Phosphorchloride durch ein Nitren („-N“) ersetzt, es entsteht ein Phosphinonitren welches als $\text{R}_2\text{P}=\text{N}$ formuliert werden.⁵⁰⁻⁵² Die Phosphor-Stickstoffbindung darin besitzt nach quantenchemischen Rechnungen etwas Dreifachbindungscharakter.

Geht man davon aus, dass wie bei den bisher bekannten Synthesen auch bei der Bildung der in dieser Arbeit vorgestellten Cyclodiphosph(V)azene intermediär ein solches Phosphinonitren bzw. Phosphornitril auftritt, welches anschließend zum Cyclodiphosph(V)azen dimerisiert, so sind zu dessen Bildung aus Chlorphosphinen und Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid zwei Prozesse notwendig:

- (i) Bildung der PN-Bindung
- (ii) Bruch der NS-Bindung

Das einzige stabile Bisphosphinoschwefeldiimide $(\text{R}_2\text{PN})_2\text{S}$ ($\text{R} = {}^t\text{Bu}$) wurde aus K_2N und Bis(*tert*-butylphosphinchlorid) hergestellt.⁶⁷ Daher erschien untersuchenswert, die katalytische Funktion der Lewis-Säuren bei der Bildung der PN-Bindung mit dieser Syntheseroute durch Umsetzungen von Phenylphosphinchloriden mit GaCl_3 und AlCl_3 zu studieren.

Über die Bildung von Nitren-, Schwefel- und Thionitroso-Clustern⁵⁸⁻⁶⁶ bei der Umsetzung von Schwefeldiimiden mit Metallkomplexen wurde bereits in der Einleitung (siehe Kapitel 3.2.1.2) berichtet. Die Synthese der Clusterverbindung $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{P}({}^t\text{Bu})_2\text{NH}_2)^{72}$ (**48**) aus $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})$ und $(\text{R}_2\text{PN})_2\text{S}$ ($\text{R} = {}^t\text{Bu}$) setzt die Bildung eines intermediären Phosphinonitrens $({}^t\text{Bu})_2\text{PN}$ voraus. Bei der Bildung der Cyclodiphosph(V)azene fragmentieren die Metallchloride GaCl_3 und AlCl_3 offensichtlich wie die Metallkomplexe die Schwefeldiimideinheit derartig, dass ein Phosphinonitren R_2PN entsteht. Um die Rolle der Lewis-Säuren bei dieser Reaktion zu verstehen, erschien es untersuchenswert, zu prüfen, ob das Cyclodiphosph(V)azen $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{GaCl}_3)]_2$ unabhängig von der Stöchiometrie der eingesetzten Edukte gebildet wird und ob bei dessen Synthese beide NS-Bindungen in der Schwefeldiimideinheit frag-

mentiert werden, so dass pro Schwefeldiimideinheit zwei Äquivalente Phosphinonitren und ein Äquivalent Schwefel entstehen. Um die Selektivität der Lewis-Säuren bei dieser Reaktion zu prüfen, wurde am Beispiel von GaCl_3 untersucht, ob dieses bereits das Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid fragmentiert, wie es aus der Reaktion von $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ mit Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid zu $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-NSiMe}_3)^{65\text{d}}$ bekannt ist oder ob die katalytische Wirkung auf die Umsetzung mit Bis(diphenylphosphino)schwefeldiimiden begrenzt ist.

3.4.2 Untersuchungen zur Bildung von Phosphoniumkationen:

Die Bildung der P–N- bzw. P=N-Bindung in den Cyclodiphosph(V)azenen **52-54** aus Phenylphosphinchloriden und Bis(trimethylsilylschwefel)diimid setzt die Abspaltung von Trimethylsilylchlorid (TMS-Cl) voraus. Es kann angenommen werden, dass die Lewis-Säuren GaCl_3 und AlCl_3 die Abspaltung von TMS-Cl dadurch katalysieren, dass sie mit den Phenylphosphinchloriden $\text{Ph}_n(\text{Cl}_{3-n})\text{P}$ ($n = 2, 1$) ein Phosphoniumkation $\text{Ph}_n(\text{Cl}_{2-n})\text{P}^+$ ($n = 2, 1$) als Tetrachlorometallat bilden. Dieses Phosphoniumkation könnte nun ein Stickstoffatom im Bis(trimethylsilylschwefel)diimid angreifen, wodurch die P–N-Bindung gebildet würde. Dabei könnte vom Tetrachlorometallat formal ein Chlorid auf ein Me_3Si^+ übertragen werden, so dass Me_3SiCl gebildet wird und das Metallchlorid als Katalysator wieder für die nächste Reaktion zur Verfügung steht.

Eine derartige katalytische Funktion von GaCl_3 bei der Eliminierung von TMS–Cl ist ebenfalls bei denen in unserer Arbeitsgruppe untersuchten GaCl_3 -assistierten [3+2]-Cycloaditionen (siehe Kapitel 3.2.1) erforderlich.²⁷⁻²⁹

Untersuchungen zur Reaktion von Ph_2PCL mit GaCl_3 wurden bereits von Burford *et al.* durchgeführt.⁸² In Lösung konnten in Abhängigkeit von der Stöchiometrie dabei zwei verschiedene Spezies beobachtet werden: Wurde ein Überschuss an GaCl_3 verwendet, so wurde ausschließlich das Addukt $\text{Ph}_2(\text{Cl})\text{P} \cdot \text{GaCl}_3$ beobachtet. Bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 oder einem Überschuss an Ph_2Cl wurde dagegen neben dem Addukt überwiegend das Kation $[\text{Ph}_2(\text{Cl})\text{P}-\text{PPh}_2]^+$ gebildet. In diesem liegt formal eine koordinative P–P-Bindung zwischen dem Kation Ph_2P^+ und einem Molekül Ph_2PCL ($\text{Ph}_2(\text{Cl})\text{P}:\rightarrow\text{P}^+\text{Ph}_2$) vor. Dieser Komplex bildet sich aufgrund der Ladung, der koordinativen Ungesättigkeit und des Elektronenmangels am Phosphor. Daraus kann geschlossen werden, dass verschiedene Gleichgewichte, wie Abbildung 26 gezeigt, vorliegen.

Nach Moskva *et al.* sollte bei Umsetzung von PhPCl_2 mit AlCl_3 im Verhältnis 2:1 das Kation $[\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{P}-\text{P}(\text{Cl})\text{Ph}]^+[\text{AlCl}_4]^-$ in Ausbeuten von 85-93 % gebildet werden.⁸³ Dieses Ergebnis konnte im Gegensatz zu den Umsetzungen mit Ph_2PCl durch die hier durchgeführten NMR-Studie nicht bestätigt werden: Im ^{31}P -NMR-Spektrum wurden nur Singulett-Signale gefunden, die zu erwartenden zwei Dublettsignale für $[\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{P}-\text{P}(\text{Cl})\text{Ph}]^+$ dagegen fehlten. Die Singulett-Signale konnten bisher nicht zugeordnet werden. Es kann aber vermutet werden, dass es sich dabei um das AlCl_3 -Monoaddukt von PhPCl_2 bzw. um die Produkte von Lewis-Säure katalysierten Phenyl/Chloraustauschreaktionen handeln könnte. So wird in den Umsetzungen ein Signal bei $\delta = 84$ gefunden. Nach den Integralen der Signalintensitäten beträgt der Anteil dieser Spezies im Gemisch 36-40%. Aufgrund der Verschiebung dieses Signals könnte es sich vermutlich um Ph_2PCl ($\delta = 82$ in CD_2Cl_2) handeln, welches aus PhPCl_2 in einer solchen Austauschreaktion entstehen könnte.

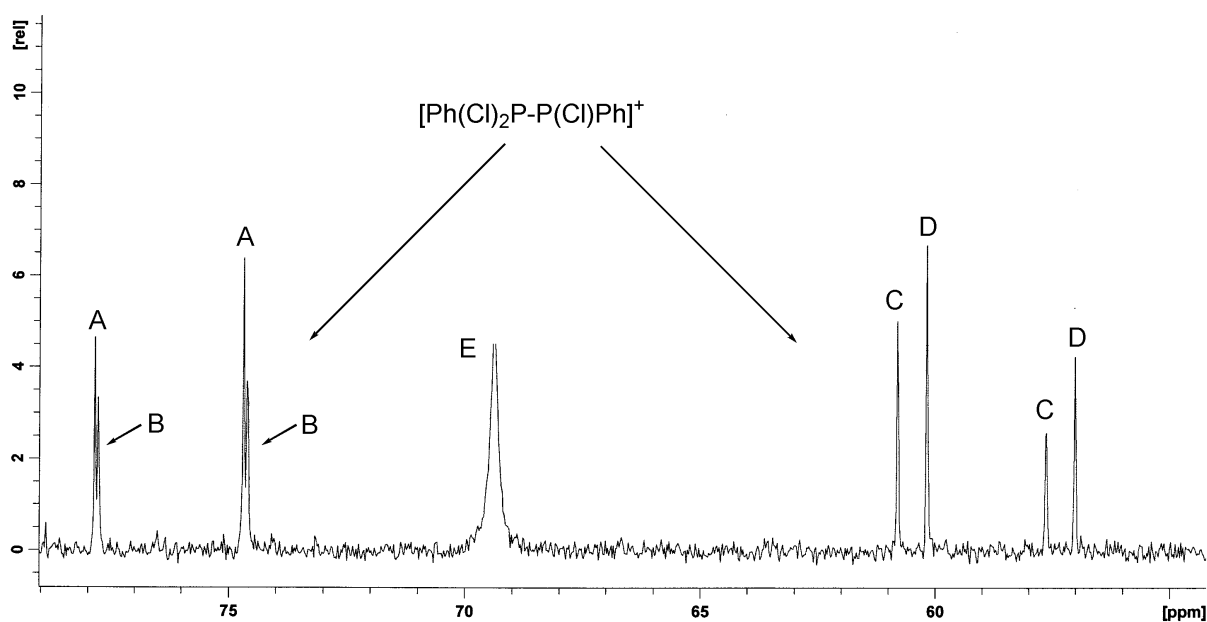


Abb. 28 Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei der Umsetzung von PhPCl_2 und GaCl_3 im Verhältnis 1:1 bei Raumtemperatur.

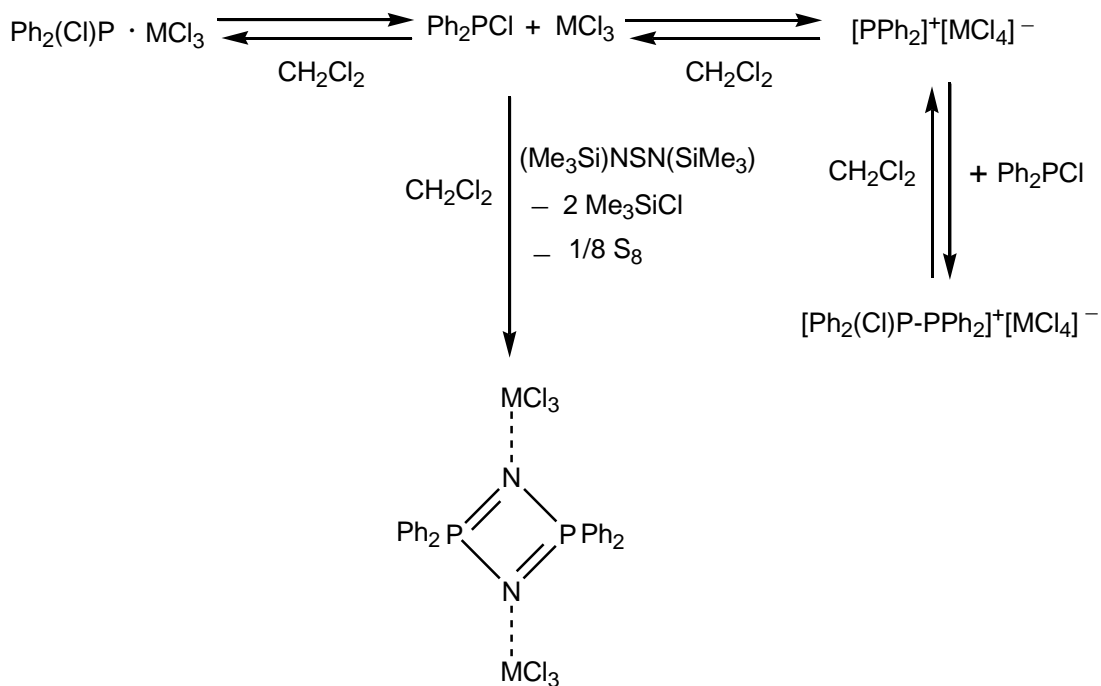
Bei bislang nicht untersuchten Umsetzungen von PhPCl_2 mit GaCl_3 im Verhältnis 1:1 und 2:1 dagegen konnte die Bildung von $[\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{P}-\text{P}(\text{Cl})\text{Ph}]^+$ in geringen Mengen nachgewiesen werden. In Abbildung 28 ist ein Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum der Umsetzung von PhPCl_2 mit GaCl_3 im Verhältnis 1:1 dargestellt. Bei $\delta = 76$ ($J_{\text{PP}} = 385$ Hz) werden zwei Dublettsignale (als **A** und **B** bezeichnet) mit nahezu der gleichen chemischen Verschiebung gefunden. Zudem werden Dublettsignale bei $\delta = 59$ ($J_{\text{PP}} = 386$ Hz, als **C** bezeichnet) und 58 ($J_{\text{PP}} = 384$ Hz, als **D** bezeichnet) gefunden. Die Dublett-Signale **A-D** weisen einen Dacheffekt auf,

wie er auch bei den Dublett-Signalen von $[\text{Ph}_2(\text{Cl})\text{P}-\text{PPh}_2]^+$ auftritt. Der Lage der Signale und den Kopplungskonstanten nach können diese Signale dem Kation $[\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{P}-\text{P}(\text{Cl})\text{Ph}]^+$ zugeordnet werden, wobei offenbar zwei Isomere nebeneinander vorliegen: Zu je einem Isomer gehören die Dublett-Signale **A** und **C** bzw. **B** und **C**.

Das Singulett-Signal **E** kann bisher nicht zugeordnet werden. Es kann aber vermutet werden, dass es sich dabei ebenfalls um das Produkt eines Lewis-Säure-katalysierten Phenyl/Chloraustausches handeln könnte. Zu derartigen Produkten gehören vermutlich Singulett-Signale außerhalb des gezeigten Ausschnittes, deren Verschiebung teils mit den Singulett-Signalen der entsprechenden Umsetzungen mit AlCl_3 identisch ist, die sich aber bezüglich der relativen Intensitäten zueinander unterscheiden. Wie bei den Umsetzungen mit AlCl_3 wird auch hier eine Spezies bei $\delta = 84$ gefunden, bei der es sich vermutlich um Ph_2PCl ($\delta = 82$ in CD_2Cl_2) handeln könnte. Wurde PhPCl_2 mit GaCl_3 im Verhältnis 1:2 umgesetzt, so betrug der Anteil dieser Spezies im Gemisch den Integralen der Signalintensitäten nach 40%, bei einer Umsetzung im Verhältnis 2:1 nur 13%. Bei einer 1:1 Umsetzung wurde die Spezies nicht beobachtet, dafür wurde ein breites Singulett bei $\delta = 125$ (Anteil an der Gesamtmenge 58%) gefunden. Nach Burford *et al.* verschiebt sich das ^{31}P -NMR-Signal eines Phosphinchlorides R_2PCl ($\text{R} = \text{Ph}$, Alkyl) um schätzungsweise 40 ppm zu höheren Feld, wenn dieses von GaCl_3 koordiniert wird.^{82a} Daher könnte es bei der Spezies bei $\delta = 125$ vermutlich um das Addukt $\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{P} \cdot \text{GaCl}_3$ handeln (PhPCl_2 : $\delta = 161$).

Die Reaktionen von PCl_3 und AlCl_3 bzw. GaCl_3 wurden ebenfalls in einer NMR-Studie untersucht. Bei der Umsetzung von PCl_3 mit AlCl_3 wurde im Spektrum nur das Signal von unkoordiniertem Phosphortrichlorid gefunden. Bei der Umsetzung mit GaCl_3 wurden neben dem Signal von PCl_3 nur weitere Singulett-Signale, aber keine Dublettsignale gefunden. Ein Kation $[\text{Cl}_3\text{P}-\text{PCl}_2]^+[\text{MCl}_4]^-$ kann diesen Befunden nach nicht nachgewiesen werden.

Die oben aufgeführten Ergebnisse der NMR-Studien zeigten, dass bei Umsetzung von Ph_2PCl und MCl_3 ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Al}$) ein Gemisch von $[\text{Ph}_2(\text{Cl})\text{P}-\text{Ph}_2\text{P}]^+[\text{MCl}_4]^-$ und $\text{Ph}_2(\text{Cl})\text{P} \cdot \text{MCl}_3$ entsteht. Es kann vermutet werden, dass bei der Bildung der Cyclodiphosph(V)azene Phosphoniumkationen wie $[\text{Ph}_2(\text{Cl})\text{P}-\text{Ph}_2\text{P}]^+[\text{MCl}_4]^-$ ein Stickstoffatom in Bis(trimethylsilyl)schwefeldimid angreift, wodurch die P-N-Bindung gebildet und die koordinative P-P-Bindung gespalten würde. Falls dies zutrifft, so sollten bei Umsetzung der Gemische von $[\text{Ph}_2(\text{Cl})\text{P}-\text{Ph}_2\text{P}]^+[\text{MCl}_4]^-$ und $\text{Ph}_2(\text{Cl})\text{P} \cdot \text{MCl}_3$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Al}$) mit Bis(trimethylsilyl)schwefeldimid ebenfalls die Cyclodiphosph(V)azene $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{MCl}_3)]_2$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Al}$) gebildet werden.



Gleichung 14 M = Ga, Al

Wurde das Gemisch von $[\text{Ph}_2(\text{Cl})\text{P}-\text{PPh}_2]^+[\text{AlCl}_4]^-$ und $\text{Ph}_2(\text{Cl})\text{P} \cdot \text{AlCl}_3$, das bei der Umsetzung von Ph_2PCl mit AlCl_3 im Verhältnis 1:1 erhalten wurde, mit 0.5 Äquivalenten Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid umgesetzt (Gleichung 14), so wurde $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{AlCl}_3)]_2$ ($\delta = 69.3$) gebildet. Bei der entsprechenden Umsetzung mit GaCl_3 wurde $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{GaCl}_3)]_2$ ($\delta = 71.9$) gebildet. Die Abbildungen 28 und 29 zeigen die ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösungen dieser Umsetzungen.

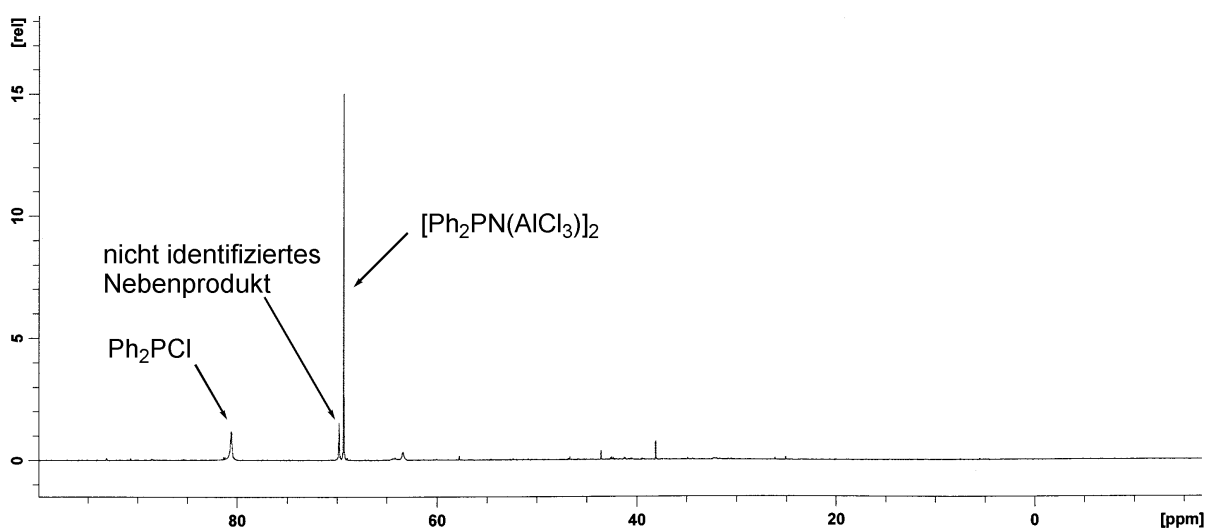


Abb. 28 ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei der Umsetzung des 1:1 Gemisches von Ph_2PCl und AlCl_3 mit 0.5 Äquivalenten $(\text{Me}_3\text{Si})\text{NSN}(\text{SiMe}_3)$.

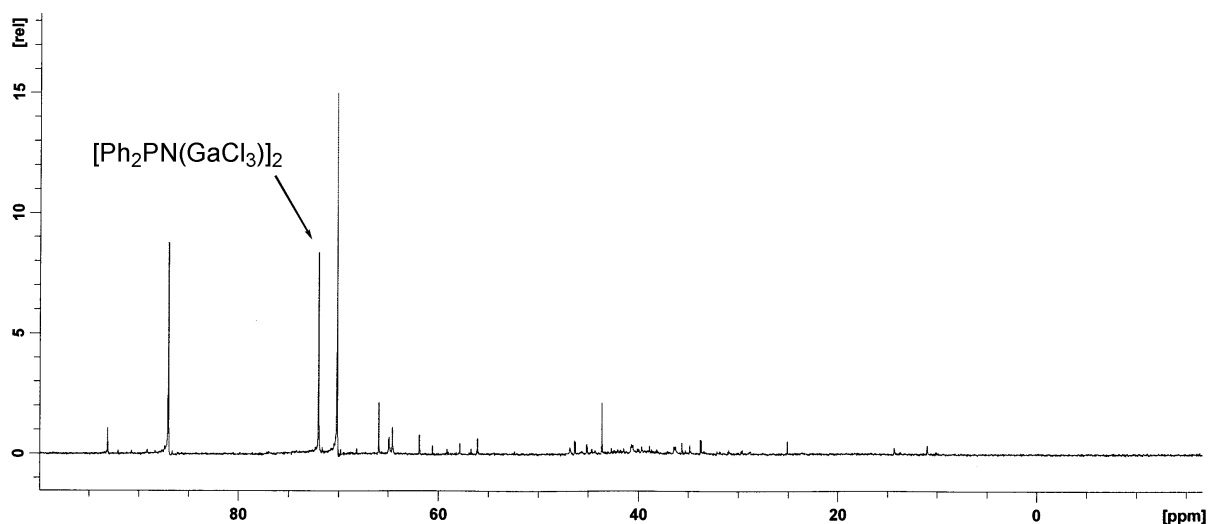


Abb. 29 ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei der Umsetzung des Gemisches des 1:1 Gemisches von Ph_2PCL und GaCl_3 mit 0.5 Äquivalenten $(\text{Me}_3\text{Si})\text{NSN}(\text{SiMe}_3)$.

Aufgrund der Ergebnisse dieser NMR-Studien kann angenommen werden, dass die beiden Cyclodiphosph(V)azene aus den Kationen $[\text{Ph}_2(\text{Cl})\text{P}-\text{PPh}_2]^+[\text{MCl}_4]^-$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Al}$) gebildet werden: Die Signale der Kationen fehlen in den Spektren eindeutig. Neben den Cyclodiphosph(V)azenen entstehen allerdings noch unbekannte Nebenprodukte und zwar bei der Bildung von $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{GaCl}_3)]_2$ deutlich mehr als bei der von $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{AlCl}_3)]_2$. Daneben wurde bei der Reaktion mit AlCl_3 noch nicht umgesetztes Ph_2PCL ($\delta = 80.57$) identifiziert (Abbildung 28).

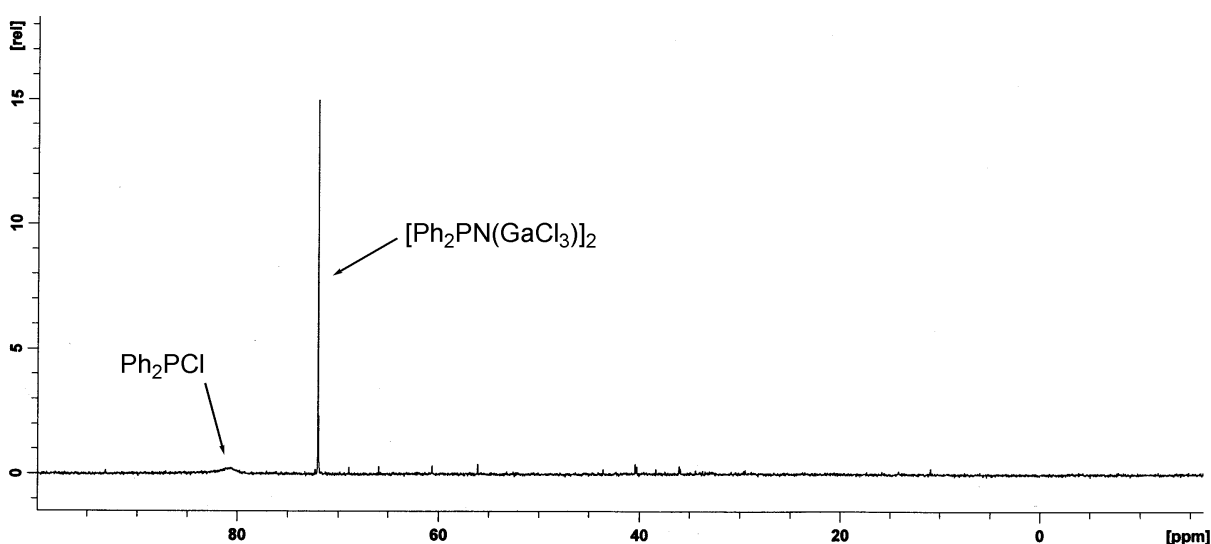


Abb. 30 ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei der Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})\text{NSN}(\text{SiMe}_3) \cdot 2 \text{GaCl}_3$ mit zwei Äquivalenten Ph_2PCL

Die Synthese von $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{GaCl}_3)]_2$ mit einem Minimum an Nebenprodukten gelingt nur, wenn zunächst das GaCl_3 -Diaddukt von $\text{Me}_3\text{Si-NSN-SiMe}_3$ bei -78°C *in situ* gebildet wurde (siehe auch Kapitel 3.3.3) und anschließend mit Ph_2PCl umgesetzt wird. Abbildung 30 zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei der Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})\text{NSN}(\text{SiMe}_3) \cdot 2 \text{GaCl}_3$ mit zwei Äquivalenten Ph_2PCl . Diese Variante der Durchführung ergibt daher auch die höheren Ausbeuten, die bei den Cyclodiphosph(V)azen-Synthesen in Kapitel 3.3.3 angegebenen Ausbeuten wurden mit dieser Variante erzielt. Wurde dagegen GaCl_3 zuerst mit Ph_2PCl und dann mit $\text{Me}_3\text{Si-NSN-SiMe}_3$ umgesetzt (Gleichung 12), so war der Anteil der Nebenprodukte immer wesentlich höher. Bei den Reaktionen mit AlCl_3 wird die gleiche Beobachtung gemacht, allerdings sind hier die Unterschiede zwischen den beiden Varianten der Durchführung weniger stark ausgeprägt.

Mit diesen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass bei der Umsetzung der Gemische von $[\text{Ph}_2(\text{Cl})\text{P-Ph}_2\text{P}]^+[\text{MCl}_4]^-$ und $\text{Ph}_2(\text{Cl})\text{P} \cdot \text{MCl}_3$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Al}$) mit Bis(trimethylsilyl)schwefeldimid die Cyclodiphosph(V)azene $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{MCl}_3)]_2$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Al}$) gebildet werden. Entsprechende Umsetzungen von Gemischen aus PhPCl_2 und MCl_3 mit Bis(trimethylsilyl)schwefeldimid wurden hier nicht durchgeführt. Bei der Reaktion der Metallchlorid-Diaddukte von Bis(trimethylsilyl)schwefeldimid mit Ph_2PCl wurden die Cyclodiphosph(V)azene $[\text{PhP}(\text{Cl})\text{N}(\text{MCl}_3)]_2$ gebildet, obwohl in den NMR-Studien bei den Umsetzungen von Ph_2PCl mit MCl_3 nur mit GaCl_3 die Bildung des Kations $[\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{P-P}(\text{Cl})\text{Ph}]^+$ nachgewiesen werden konnte. Es wäre allerdings denkbar, dass die Bildung der Cyclodiphosph(V)azene durch ein Phosponium-Kation erfolgt, welches nicht von einem zweiten Molekül Phosphinchlorid koordiniert ist. Die Bildung von solchen nicht-koordinierten Phosponiumkationen des Typs $[\text{R}_2\text{P}]^+$ mit $[\text{EX}_4]^-$ als Gegenanion wird bisher nur beobachtet wenn der Phosphor an ein Stickstoff- (Amino-) Zentrum oder ein zweifach koordiniertes Schwefelzentrum gebunden ist.⁸⁴ Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass bei der Umsetzung zu den Cyclophosphazenen im Reaktionsgemisch aller drei Edukte solche Phosponiumkationen in einer Gleichgewichtsreaktion doch gebildet werden.

3.4.3 Untersuchung zur Reaktion von GaCl₃ mit Schwefeldiimid

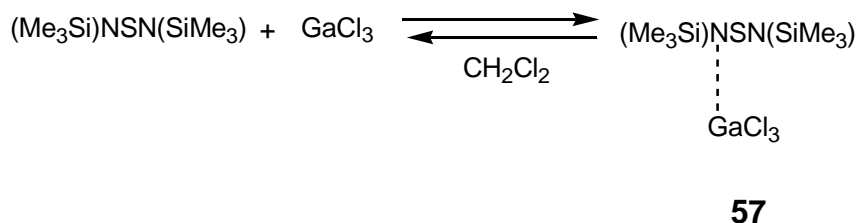
3.4.3.1 Einführung und Kenntnisstand

Die zweite Komponente in der Reaktion, die zur Bildung der Cyclodiphosph(V)azene [Ph₂PN(GaCl₃)₂] **52**, [Ph₂PN(AlCl₃)₂] **53** und [PhP(Cl)N(AlCl₃)₂] **54** führt, mit den Lewis-Säuren reagieren kann, ist das Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid.

Schwefeldiimide und besonders Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid sind nützliche Reagenzien in verschiedenen Gebieten der Chemie.⁸⁵ Die Reaktionen von Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid mit Lewis-Säuren wie TiCl₄ oder SnCl₄ sind bereits bekannt. Sie führen zu Addukten, in denen die Lewis-Säure meist an beide Stickstoffatome der N–S–N-Einheit koordiniert ist.⁸⁶ Dagegen sind bisher keine Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von GaCl₃ mit Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid publiziert. Zudem interessiert sich unsere Arbeitsgruppe für Struktur und Bindung in Lewis-Säure-Base-Komplexen⁷⁴ sowie für GaCl₃ assistierte Reaktionen.²⁷⁻³⁰ Daher wurde, um den Beitrag des GaCl₃ zur Bildung der Cyclodiphosph(V)azene hier genau zu untersuchen, die Reaktionen von Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid mit GaCl₃ im Verhältnis 1:1 bzw. 2:1 untersucht.

3.4.3.2 Umsetzungen von (Me₃Si)NSN(SiMe₃) mit GaCl₃ und DMAP

Die Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid mit GaCl₃ in Dichlormethan bei – 78 °C im Verhältnis 1:1 ergab das GaCl₃-Monoaddukt des Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimides **57** (Gleichung 15).

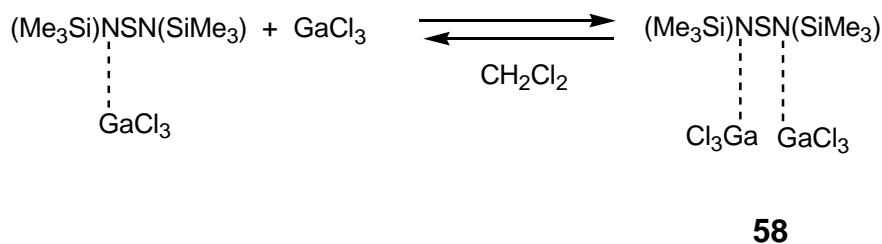


Gleichung 15

²⁹Si-NMR-Messungen ($\delta[^{29}\text{Si}] = 7.3$ (SiMe₃), 31.4 (Me₃Si–N · GaCl₃); zum Vergleich: 30.9 in Me₃Si–Cl und 2.3 in Me₃Si–NSN–SiMe₃ siehe auch unten) zeigten, dass **57** in Lösungen von Dichlormethan bei Raumtemperatur mehrere Tage stabil ist. Nach Entfernen des Löse-

mittels blieb ein gelbliches, mikrokristallines Pulver zurück. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden erhalten, indem von einer gelben Lösung von **57** bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ das Lösemittel schrittweise abgezogen wurde.

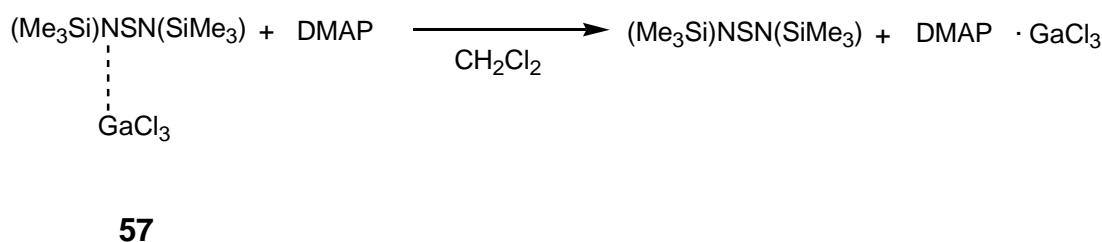
Wurde zur Lösung von **57** in Dichlormethan bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein weiteres Äquivalent GaCl_3 zugegeben so wurde das GaCl_3 -Diaddukt des Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimides **58** erhalten (Gleichung 16).



Gleichung 16

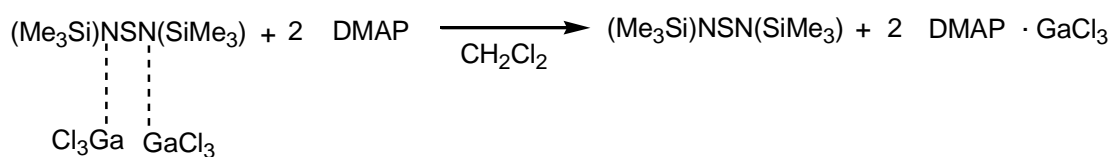
Die Bildung von **58** wurde durch ^{29}Si -NMR-Experimente bestätigt: In der CH_2Cl_2 -Lösung wurde nur noch eine Resonanz bei $\delta[^{29}\text{Si}] = 31.5$ gefunden. Es gelang leider nicht, von **58** für die Röntgenstruktur geeignete Kristalle zu züchten.

Um die Bildung von **57** und **58** zweifelsfrei zu bestätigen, wurden zwei Kontrollexperimente durchgeführt: Die Reaktionen von **57** und **58** wurden durchgeführt und anschließend 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) zugefügt, um das GaCl_3 durch Addukt-Bildung mit der stärkeren Base DMAP abzutrennen (Gleichung 17 und 18). Diese Experimente wurden durch ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie untersucht.



Gleichung 17

Im Fall der Reaktion von **57** mit DMAP wurden nur die Signale der Ausgangsverbindung $\text{Me}_3\text{Si}-\text{NSN}-\text{SiMe}_3$ gefunden, während für die Umsetzung von **58** neben $\text{Me}_3\text{Si}-\text{NSN}-\text{SiMe}_3$ als Hauptprodukt noch geringe Mengen einer neuen Verbindung gefunden wurden. Diese Ex-



58

Gleichung 18

perimente belegen eindeutig die Bildung des Mono- bzw. des Diadduktes. Mit **58** scheint langsam eine weitere Reaktion stattzufinden.

Eine schnelle Fragmentierung der Schwefeldiimideinheit wie sie etwa bei der Reaktion von $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ mit Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid zu $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-NSiMe}_3)^{65d}$ auftritt, kann jedenfalls nicht beobachtet werden. Diese Fragmentierung mit GaCl_3 ist demnach auf Bis(diphenylphosphin)- und Bis(chlorphenylphosphin)schwefeldiimide beschränkt.

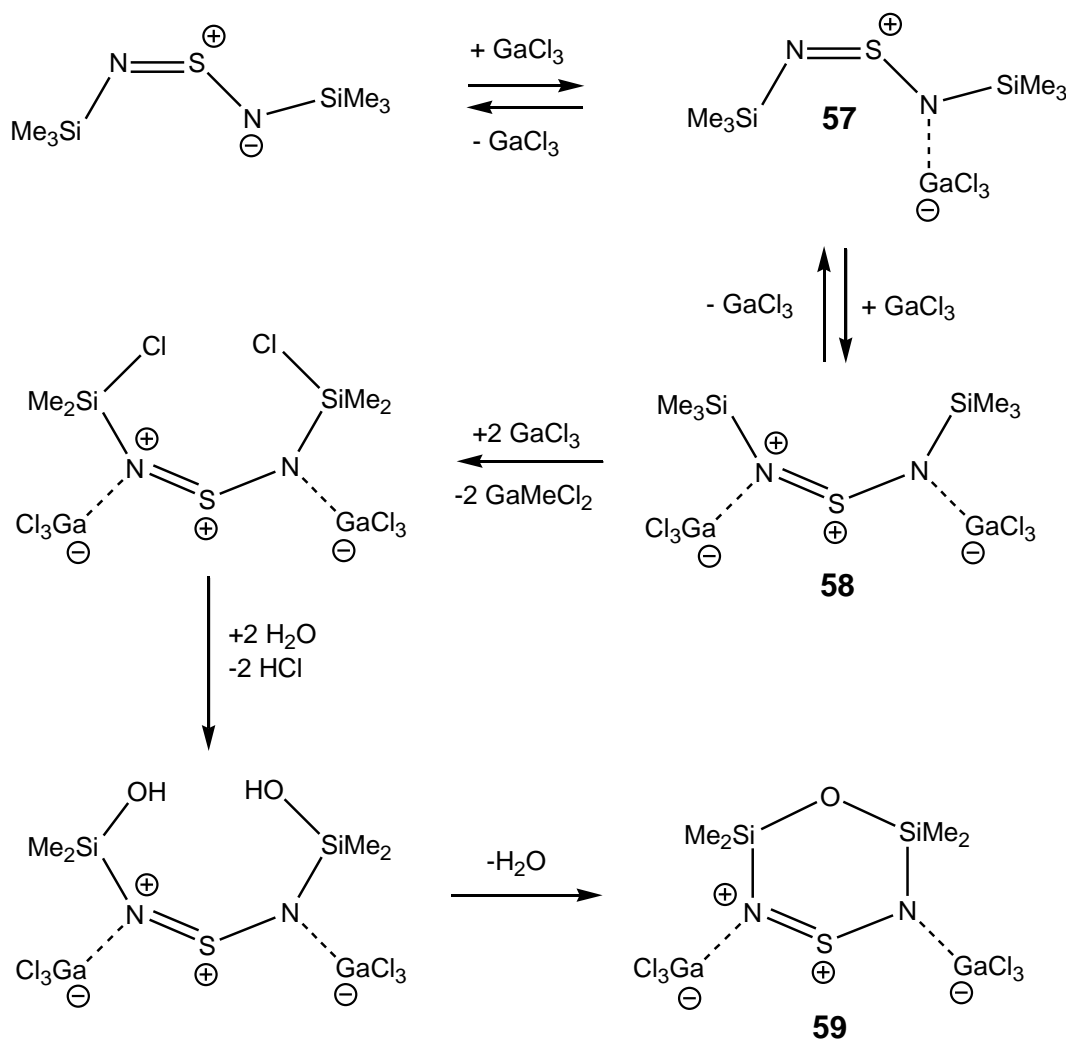


Abb. 31 Möglicher Reaktionsweg für die Bildung des sechsgliedrigen Heterocyclus **59**

Bei den Versuchen durch Umkristallisieren von **58** über 4 Wochen Einkristalle zu züchten, wurde eine kleine Menge großer, gelblicher Kristalle erhalten (etwa 6 % Ausbeute). Die Röntgenstrukturanalyse dieser Kristalle zeigte, dass es sich nicht um **58** handelte: Stattdessen wurde überraschenderweise das GaCl₃-Diaddukt eines sechsgliedrigen Heterocyclus - wie in Abbildung 31 gezeigt - gebildet. Es ist anzunehmen, dass dieses Oxadisilathiadiazin-Diaddukt **59** ausgehend von **58** in einer Drei-Schritt-Reaktion gebildet wird.

Wie in Abbildung 31 gezeigt, beinhaltet der erste Schritt einen Chlor/Methyl-Austausch, der durch einen Überschuss an GaCl₃ ausgelöst wird und zu zwei Chlordimethylsilyl-Gruppen führt. Die Spaltung einer Si–C-Bindung in Reaktionen mit GaCl₃ ist bereits bekannt.³⁴ So wurde bereits bei der Reaktion von GaCl₃ und SiMe₄ über die Übertragung einer Methylgruppe von einem Silizium- auf ein Galliumatom berichtet. Es wird angenommen, dass dabei eine Zwischenstufe auftritt, in der Chlor und Methyl zwischen Silizium und Gallium verbrückt sind, wodurch letztendlich Me₃SiCl und (MeGaCl₂)₂ gebildet werden.

Der zweite Schritt beinhaltet die langsame Hydrolyse zweier Si–Cl Bindungen, gefolgt von einer intramolekularen Kondensationsreaktion, wodurch letztendlich **59** erhalten wird. Dessen Bildung konnte durch CHN-Analyse, IR-, NMR-Spektroskopie und Röntgenbeugungsexperimente belegt.

3.4.3.3 Kristallstruktur von (Me₃Si)NSN(SiMe₃) · (GaCl₃) (**57**)

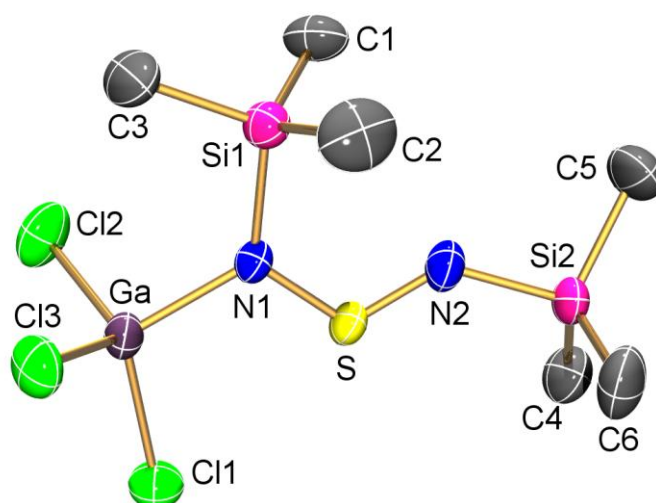


Abb. 32 Molekülstruktur von **57**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 50 % bei 200 K. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

57 kristallisiert in der monoklinischen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **57** ist in Abbildung 32 dargestellt.

Das Molekül nimmt eine *cis/trans*-Konfiguration (Si1 *cis* zu N2, Si2 *trans* zu N1) mit der N–S–N-Einheit an. Alle verknüpften schwereren Atome liegen in einer Ebene (Abweichung von der Planarität weniger als 4°). Durch die GaCl_3 -Adduktbildung wird die formale C_{2v} -Symmetrie der N–S–N-Funktion leicht verzerrt mit einer kürzeren S–N-Bindungslänge (1.489(3) Å) und einem längeren S–N-Abstand (1.571(2) Å). Diese S–N Abstände zwischen 1.48–1.57 Å sind deutlich kürzer als die Summe der Kovalenzradien ($d_{\text{kov}}(\text{N–S}) = 1.74$ Å, $d_{\text{kov}}(\text{N=S}) = 1.54$ Å,³⁷ zum Vergleich: 1.537(4) in $\text{Me}_3\text{Si–NSN–SiMe}_3 \cdot \text{SnCl}_4$, auch wenn es sich bei SnCl_4 um einen zweizähligen Liganden handelt^{86c}), was den starken Doppelbindungscharakter der gesamten N–S–N-Einheit zeigt. Der Ga–N Bindungsabstand ist mit 1.954(2) Å geringfügig kürzer als derjenige in den Addukten $\text{Cl}_3\text{Ga} \cdot \text{NMe}_2\text{SiMe}_2\text{NMe}_2$ (2.003(5) Å)⁸⁷, $\text{Cl}_3\text{Ga} \cdot \text{H}_2\text{N–NH}^t\text{Bu}$ (2.023(7) Å)⁸⁸ beziehungsweise im dimeren Galliumamid $[\text{Me}_2\text{Ga–N(Ph)SiMe}_3]_2$ (2.071(2) Å).⁸⁹ Der N–S–N-Winkel ($112.0(1)^\circ$) ist vergleichsweise klein verglichen mit den S–N–Si-Winkeln (121 und 131°), aber deutlich größer als die in $\text{Me}_3\text{Si–NSN–SiMe}_3 \cdot \text{SnCl}_4$ ^{86c} und die Cl–Ga–Cl-Winkel nehmen mit der Addukt-Bildung ab (109 - 112°).

3.4.3.4 Kristallstruktur des Oxadisilathiadiazin-Diaddukts (**59**)

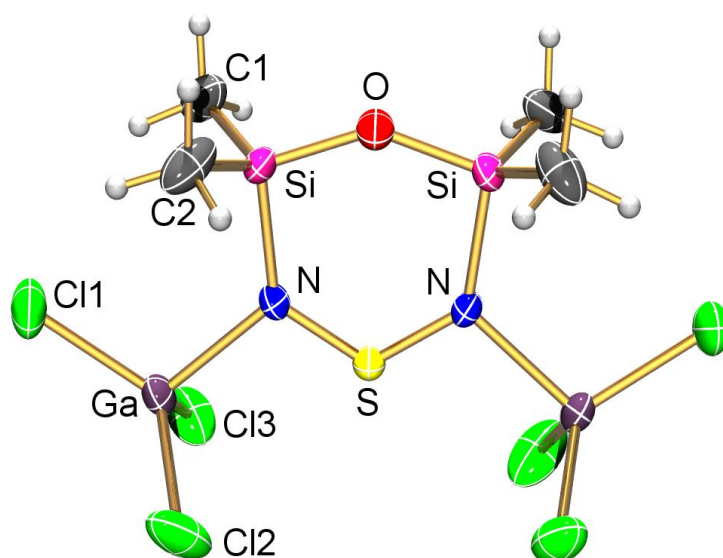


Abb. 61 Molekülstruktur von **59**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 50 % bei 200 K.

59 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Struktur von **59** ist in Abbildung 61 dargestellt.

Der nahezu planare, sechsgliedrige Ring nimmt erzwungener Maßen eine *cis/cis*-Konfiguration an (Si1 *cis* zu N2, Si2 *cis* zu N1 gegenüber *cis/trans* in **57**) mit einer Abweichung von der Planarität von weniger als 3° . Entlang der O–S-Achse liegt eine C_2 -Achse. Die S–N-, Si–N- und Ga–N-Bindungslängen und alle Winkel verändern sich nicht wesentlich durch den Ring-schluß und die Addition eines zweiten GaCl_3 -Moleküls. Wie erwartet sind die Ga–N-Abstände mit 2.073 \AA im Diaddukt **59** im Vergleich zu denen, die im Monoaddukt **57** ($\text{Ga–N} = 1.965(2) \text{ \AA}$) gefunden werden, geringfügig aufgeweitet. Ursache ist die sterische Abstoßung und eine schwächere Donor-Akzeptor-Bindung (geringerer Ladungstransfer). Der N–S–N-Winkel hat auf 117.9° (zum Vergleich in **57**: $\angle(\text{N–S–N}) = 112.0^\circ$) zugenommen und ein

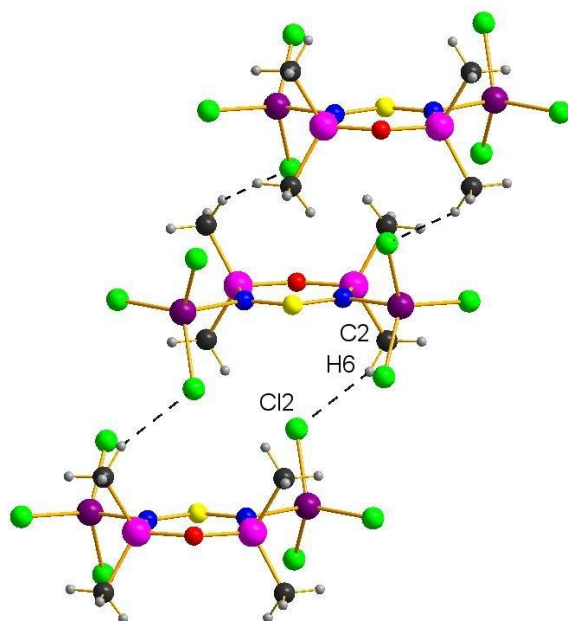


Abb. 34 Wasserstoffbindungen (Symmetriecode $x, 1-y, -0.5+z$) zwischen den sechsgliedrigen Heterocyclen von **59** die leiterartige Stränge bilden. Blickrichtung entlang $[010]$. Abstände in \AA , Winkel in $^\circ$: $\text{Cl2}\cdots\text{C2}$ 3.7594 , $\text{Cl2}\cdots\text{H6}$ 2.8474 , C2–H6 0.980 ; Cl2–H6–C2 155.04 .

ziemlich großer Si–O–Si-Winkel mit 142.9° wurde beobachtet. Der Si–O-Abstand ist mit $1.622(2) \text{ \AA}$ ziemlich kurz verglichen mit den dazu relativ langen Si–N-Bindungen ($1.839(3) \text{ \AA}$, zum Vergleich: $\text{Si–O} = 1.626(3) \text{ \AA}$ und $\angle(\text{Si–O–Si}) = 148^\circ$ in $\text{Me}_3\text{Si–O–SiMe}_3$, Elektronenbeugungsdaten, siehe auch Kapitel „Struktur und Bindung“ 3.4.4.4).⁹⁰

Für **59** werden zudem vier auffällige H(Si–Me₂)⋯Cl(GaCl₂)-Kontakte festgestellt ($d(\text{Cl2}\cdots\text{C2})$ 3.759, $\text{Cl2}\cdots\text{H6}$ 2.847, C2-H6 0.980 Å; Cl2-H6-C2 155.04°; Abbildung 34), welche kürzer sind als die Summe der van der Waals-Radien ($d_{\text{vdW}}(\text{H}\cdots\text{Cl}) = 2.95\text{Å}$).⁹¹ Diese intermolekulare Wechselwirkung verbindet die sechsgliedrige Heterocyclen im Festkörper zu einer kettenartigen Struktur im Festkörper (Abbildung 34). Als Folge dieser H(SiMe₂)⋯Cl(GaCl₂)-Kontakte sind alle sechsgliedrigen Ringe parallel zueinander orientiert, zusammen mit den H-Bindungen bilden sie einen leiterartigen Strang. Innerhalb dieses leiterartigen Strukturmotivs alterniert die Orientierung der sechsgliedrigen Ringe von Sprosse zu Sprosse entlang der *b*-Achse (⋯S⋯O⋯S⋯O⋯ *etc.*, siehe Abbildung 34).

3.4.3.5 Quantenchemischen Rechnungen zu **57** und **59**

Um Einblick in die Struktur und Bindung von **57** und **59** zu erhalten, wurden DFT-Berechnungen auf B3LYP/SDD-Niveau und Populationsanalysen (NBO = Natural Orbital Analysis)⁹² durchgeführt. NPA-Partialladungen sind in Tabelle 7 zusammengestellt.⁹³

Tab. 7 NPA-Ladungen [e] auf B3LYP/SDD-Niveau berechnet.

Atome	57	59
N1	-1.422	-1.338
S	1.383	1.527
N2	-1.119	-1.338
Si1	1.845	2.132
Si2	1.822	2.132
Ga	1.477	1.438
Cl1	-0.563	-0.531
Cl2	-0.559	-0.530
Cl3	-0.558	-0.523
O	-	-1.370

Addukte wie **57** und **59** sind typische Charge-Transfer-Komplexe und die Bindung zwischen dem GaCl₃ und den N–S–N Fragmenten kann als Donor-Akzeptor-Bindung bezeichnet werden.⁹⁴ Die NBO-Analyse ergab einen Ladungstransfer von 0.20*e* in **57** und von 0.15*e* per GaCl₃-Fragment in **59**. Die S–N σ- und π-Bindungen sind stark polarisiert (**57**: σ_{SN}-Bindung 38/62%, π_{SN}-Bindung 43/57%; **59**: σ_{SN}-Bindung 38/62%, π_{SN}-Bindung 29/71%), das Gleiche

gilt für die angrenzenden Si–N-Bindungen (und die Si–O-Bindungen in **59**). Nach den Ergebnissen der NBO-Analyse liegt eine delokalisierte π -Bindung entlang der N–S–N-Bindungen in **57** und **59** vor.

In dem planaren sechsgliedrigen Heterocyclus **59** liegt entlang der N–S–N Einheit ebenfalls eine delokalisierte π -Bindung vor. Am Sauerstoffatom sind zwei einsame Elektronenpaare (LP) lokalisiert: ein sp^λ -Hybrid-artiges einsames Elektronenpaar und eines von der Art eines reinen p-Atomorbitals. Während das p-artige LP senkrecht zur Ringebene steht, liegt das sp^λ -artige LP in der Ringebene. Als Folge davon wird eine Wechselwirkung in der Art einer π -Bindung zwischen dem p-artigen LP von Sauerstoff und den vier σ^* -Orbitalen der Si–C Bindungen gefunden (Abbildung 35b, 4×8 kcal/mol).

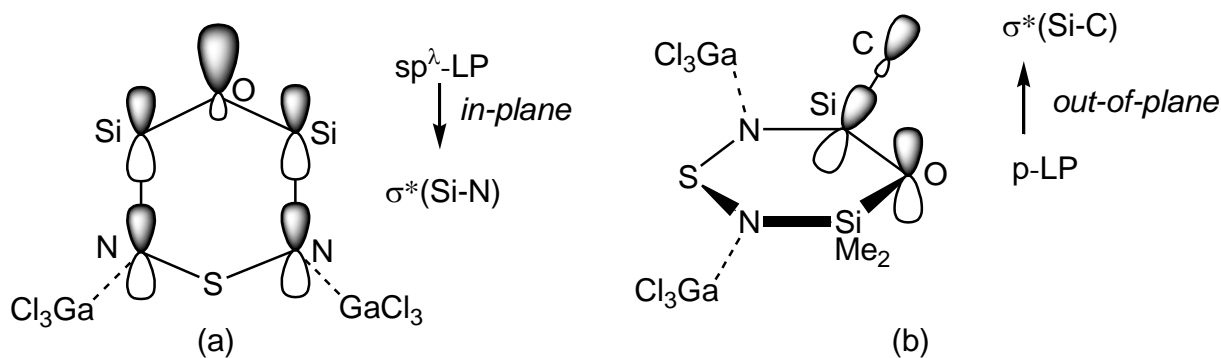


Abb. 35 Intramolekulare Donor-Acceptor Wechselwirkungen in **59**: a) $2 \times sp^\lambda\text{-LP(O)} \rightarrow \sigma^*(\text{Si-N})$ und b) $4 \times p\text{-LP(O)} \rightarrow \sigma^*(\text{Si-C})$ (Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur eine Wechselwirkung gezeigt).

Weiterhin wurde eine π -artige-Wechselwirkung in der Ringebene zwischen dem sp^λ -artigen LP am Sauerstoff und den zwei σ^* -Orbitalen der Si–N-Bindungen festgestellt (Abbildung 35a, 2×13 kcal/mol). Diese intramolekularen Wechselwirkungen (nicht-kovalenter Effekt) führen zu einem beträchtlichen π -Bindungscharakter entlang der Si–O–Si- und N–S–N-Bindung (kurze Bindungslängen innerhalb dieser Einheiten) und schwächen die Bindung zwischen diesen zwei Einheiten (zwei lange Si–N Abstände, zum Vergleich Si–N = 1.839(3) gegenüber Si–O = 1.622(2) Å).

und den Lewis-Säuren GaCl_3 und AlCl_3 . An diese Kationen ist ein weiteres Molekül Phosphinchlorid koordiniert. Die Bildung des Kations $[\text{Ph}(\text{Cl})\text{P}]^+[\text{AlCl}_4]^-$ wird vermutlich durch Koordination an ein Stickstoffatom von Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid ermöglicht. Diese Phosphoniumkationen reagieren dann mit Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid unter Eliminierung von $\text{TMS}-\text{Cl}$. Dabei kann angenommen werden, dass die PhRP^+ -Kationen ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Cl}$) ein Stickstoffatom des Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimides angreifen.

Die Lewis-Säuren wirken bei diesem Teil der Reaktion das erste Mal als Katalysator, indem sie zuerst von den Phosphinchloriden ein Chlorid abstrahieren und dieses im zweiten Schritt formal auf ein Me_3Si^+ übertragen. Dadurch können das als instabil beschriebene Bis(diphenylphosphino)schwefeldiimid $\text{Ph}_2\text{P}-\text{NSN}-\text{PPh}_2$ ⁶⁷ bzw. das Bis(chlorophenylphosphino)schwefeldiimid $\text{Ph}(\text{Cl})\text{P}-\text{NSN}-\text{P}(\text{Cl})\text{Ph}$ gebildet werden.

Im nächsten Schritt wirken die Lewis-Säuren offenbar das zweite Mal als Katalysator, nämlich bei der Fragmentierung der Schwefeldiimideinheit. In Kapitel 3.4.2 konnte gezeigt werden, dass die Fragmentierung der Schwefeldiimideinheit mit GaCl_3 auf Bis(diphenylphosphino)- und Bis(chlorophenylphosphino)schwefeldiimide beschränkt ist – im Gegensatz zu denen in der Einleitung geschilderten Reaktionen mit Metallkomplexen⁵⁸⁻⁶⁶, wo durch Osmiumcarbonylkomplexe das Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid^{65d} oder etwa durch Eisencarbonylkomplexe alkyl- oder arylsubstituierte Schwefeldiimide fragmentiert werden.⁶²

Bei den Reaktionen von Schwefeldiimiden mit Metallkomplexen wurden sowohl Komplexe mit Nitren- und Thionitrosoliganden⁶¹ als solche mit Nitren- und Schwefelliganden^{62,63,65} gefunden. Bei den ersteren wird demnach nur eine S–N-Bindung gebrochen, bei denen mit Nitren und Schwefelliganden dagegen beide. Von daher stellt sich die Frage, ob in Bis(diphenylphosphino)-schwefeldiimid $\text{Ph}_2\text{P}-\text{NSN}-\text{PPh}_2$ bzw. Bis(chlorophenylphosphino)-schwefeldiimid $\text{Ph}(\text{Cl})\text{P}-\text{NSN}-\text{P}(\text{Cl})\text{Ph}$ eine oder beide S–N-Bindungen gespalten werden. Zumindest für Bis(diphenylphosphino)-schwefeldiimid $\text{Ph}_2\text{P}-\text{NSN}-\text{PPh}_2$ kann aufgrund der NMR-Studien belegt werden, dass beide S–N-Bindungen gespalten werden.

Nach den ³¹P-NMR-Studien der Reaktionslösung der Umsetzung von GaCl_3 , Bistrimethylsilylschwefeldiimid und PhPCl_2 im Verhältnis 2:1:2 (Gleichung 9, Spektrum siehe Abbildung 30) beträgt der Anteil von $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{GaCl}_3)]_2$ bis zu 72 %. Daneben werden noch Reste an Edukt sowie geringe Mengen weiterer nicht identifizierter Nebenprodukte gefunden (insgesamt 28%). Bei der entsprechenden Umsetzung mit AlCl_3 (Gleichung 10) betrug der Anteil an $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{GaCl}_3)]_2$ bis zu 77%.

Würde im GaCl_3 -Diaddukt $\text{Ph}_2\text{P}-\text{NSN}-\text{PPh}_2$ insgesamt nur eine SN-Bindung gespalten, so müssten im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ein oder mehrere Signale für ein „SN-PPh₂“-Fragment bzw. seine Folgeprodukte zu finden sein. Die Intensität dieses oder der Signale müsste dann gleich der von $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{GaCl}_3)]_2$ als Dimer des gebildeten Phosphonitrens Ph_2PN sein.

Aufgrund des stöchiometrischen Verhältnisses von 2:1:2 kann der Anteil des Cyclodiphosph(V)azens $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{GaCl}_3)]_2$ nur >50% sein, wenn beide S-N-Bindungen im Schwefeldiimid gebrochen werden und somit zwei Äquivalente Phosphonitren Ph_2PN gebildet werden.

Da im Schwefeldiimid beide S-N-Bindungen gebrochen werden, muss bei der Bildung von einem Molekül Cyclodiphosph(V)azene auch ein Äquivalent Schwefel freigesetzt werden. Bei den Umsetzungen mit Metallcarbonylkomplexen wurde mehrfach (atomarer) Schwefel als Ligand gefunden.^{59,62,63,65} Mit einer Komplexierung des Schwefels oder dessen Weiterreaktion mit dem Lösemittel könnte erklärt werden, dass die Rückstände der Reaktionslösungen nach dem Abdestillieren des Lösemittels dem Ergebnis der Elementaranalyse nach zwar Schwefel enthielten, aber Cyclooctaschwefel weder durch massenspektroskopische noch durch Raman-spektroskopische Untersuchungen nachgewiesen werden konnte.

Wie im vorherigen Absatz dargelegt, werden bei der Bildung der Cyclodiphosph(V)azen offenbar beide SN-Bindungen in der Schwefeldiimideinheit gespalten. Bezüglich des Ablaufs sind zwei Varianten denkbar: Zum einen könnten beide Bindungen gleichzeitig gebrochen werden und die beiden gebildeten Phosphonitren-Lewis-Säurenaddukte zum Cyclodiphosph(V)azen-Lewis-Säurendiaddukt dimerisieren. Zum anderen könnten die Bindungen auch nacheinander gebrochen werden (sukzessive Bindungsspaltung).

Bei einer sukzessiven Bindungsspaltung kann der Bruch der ersten S-N-Bindung plausibel anhand der Lewis-Formel der Resonanzstrukturen der Schwefeldiimidfunktion und den Ergebnissen aus der Röntgenstrukturanalyse des GaCl_3 -Monoadduktes **57** erklärt werden.

Nach Untersuchungen von Stalke *et al.* wird Schwefeldiimid durch zwei Lewis-Formeln korrekt beschrieben.⁹⁵ Diese Schreibweise wurde bereits in Abbildung 31 bei der Beschreibung des möglichen Reaktionsweges für die Bildung des Oxadisilathiadiazin-Diaddukt **59** verwendet. Abbildung 37 zeigt die beiden Resonanzformeln anhand des GaCl_3 -Monoadduktes **57**. Die SN-Doppelbindung ist demnach eine S^+-N^- -Einfachbindung.

Werden in **57** die Me₃Si-Gruppen durch Ph₂P- bzw Ph(Cl)P-Gruppen substituiert, so wäre nur noch ein heterolytische Spaltung dieser S⁺-N⁻-Bindung notwendig, um ein Phosphinonitren Ph(R)PN (R = Ph, Cl), das Monomer der Cyclodiphosph(V)azene, (siehe auch Abbildung 16b) zu bilden.

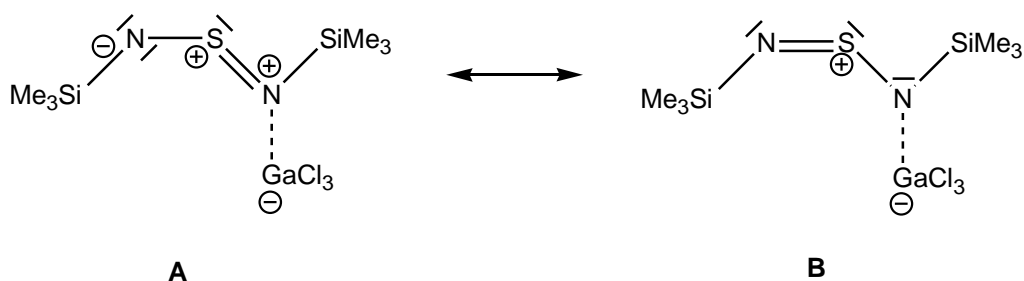


Abb. 37 Lewis-Resonanzformeln des GaCl₃-Monoadduktes **57**

Die oben aufgeführten Berechnungen zu Struktur und Bindung im GaCl₃-Monoaddukt des Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimides zeigen zudem, dass durch die Koordination des GaCl₃ und den damit verbundenen Ladungstransfer auf in die GaCl₃-Moleküle die S-N σ - und π -Bindungen stark polarisiert werden. Somit könnten durch die Bildung eines Ph₂P-NSN-PPh₂ GaCl₃-Diadduktes die S-N-Bindungen ebenfalls stark polarisiert werden, wodurch der zur Abspaltung des Phosphinonitren-Lewis-Säureadduktes Ph(R)PN · MCl₃ (R = Ph, Cl; M = Ga, Al) notwendige heterolytische Bindungsbruch initiiert werden könnte.

Im nächsten Schritt könnte dann der Stickstoff des Phosphinonitrens-Lewis-Säure Adduktes an das Phosphoratom des Diphenyl- bzw. Chlorphenyl-phosphinothionitroso-Fragmentes Ph(R)PNS (R = Ph, Cl) addieren (Abbildung 36) welches vermutlich ebenfalls als Lewis-Säureaddukt vorliegt, worauf der Schwefel abgespalten und anschließend der Ringschluss zum Cyclodiphosph(V)azen-Lewis-Säurediaddukt erfolgen würde.

Insgesamt sprechen folgende Gründe dafür, dass die Bildung der Cyclodiphosphazene nach dem hier vorgeschlagenen Mechanismus in einer Lewis-Säure assistierten Reaktion verlaufen könnte: (i) Die Fragmentierung der Schwefeldiimid-Einheit durch Metallkomplexe ist in der Literatur bereits bekannt (siehe Kapitel 3.3.1.2). (ii) Die theoretischen Untersuchungen zur Koordination von GaCl₃ am Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid zeigen die starke Polarisierung der SN-Bindungen. Die Röntgenstrukturanalyse des GaCl₃-Adduktes von Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid zeigt, dass die von dem Stickstoff, an dem das GaCl₃ koordiniert ist, ausgehende SN-Bindung im Vergleich zur anderen SN-Bindung aufgeweitet ist. Eine heterolytische Spaltung einer solchen aufgeweiteten, stark polarisierten S⁺-N⁻-Bindung erscheint daher

gut vorstellbar. (iii) Aus den Studien in unserer Arbeitsgruppe ist die Bedeutung von GaCl₃ als Katalysator in Cyclisierungsreaktionen bereits gut bekannt.

Der hier vorgeschlagene Mechanismus wurde in seiner Gesamtheit bisher nicht durch theoretische Studien untersucht. In zukünftigen theoretischen Arbeiten dazu könnte untersucht werden, durch Koordination an welches Atom in Ph₂PNSNPPh₂ die Lewis-Säure die Spaltung der S⁺-N⁻-Bindung energetisch besonders begünstigt ist. Zwar erscheint eine Koordination der Lewis-Säure am Stickstoff auch während der Reaktion am plausibelsten. Allerdings wäre es möglich, dass die Lewis-Säure in einem Bis(diphenylphosphino)-schwefeldiimid zunächst an die Phosphoratome koordiniert und so die Spaltung der SN-Bindung ermöglicht. Dies erscheint vorstellbar, da bei der Fragmentierung von (R₂PN)₂S (R = ^tBu) die Clusterverbindung Os₃(CO)₁₁(P(^tBu)₂NH₂) **48** gefunden. Der (^tBu)₂PNH₂-Ligand, welcher aus einem Phosphonitren (^tBu)₂PN entsteht, ist über das Phosphor- und nicht über das Stickstoffatom an das Osmium koordiniert. Möglicherweise wurde hier die Fragmentierung durch Koordination der Metallkomplexe an die Phosphoratome in (R₂PN)₂S initiiert.

3.4.5 Zusammenfassung

Mit der Synthese von [Ph₂PN(GaCl₃)₂], [Ph₂PN(AlCl₃)₂] und [PhP(Cl)N(AlCl₃)₂] wurde ein neuer Zugang zu Cyclodiphosph(V)azenen gefunden. Im Gegensatz zu den bisher bekannten Syntheserouten wird das Phosphonitren Ph(R)PN (R = Ph, Cl) als Monomer der Cyclodiphosph(V)azene nicht durch Zersetzung von Phosphinaziden oder eines Nitrilimins erzeugt, sondern in einer Eintopf-Reaktion aus Phosphinchloriden Ph(R)PCl (R = Ph, Cl), einer Lewis-Säure wie GaCl₃ oder AlCl₃ und Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid.

Es konnte gezeigt werden, dass am Anfang der Reaktion aus dem Phosphinchloriden und Lewis-Säure ein Phosphoniumkation R₂P⁺ (R = Ph, Cl) mit einem Tetrachlorometallat als Gegenanion gebildet wird. Die R₂P⁺-Kationen reagieren dann offenbar mit dem Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid unter Eliminierung von Me₃SiCl weiter. Anschließend kommt es bei einem stöchiometrischen Verhältnis der Lewis-Säure und des Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid von 2:1 zur Spaltung beider S-N-Bindungen. Dabei entstehen offenbar Phosphonitren-Lewis-Säureaddukte Ph(R)PN · MCl₃ (R = Ph, Cl; M = Ga, Al), die zu den entsprechenden Cyclodiphosph(V)azenen [Ph(R)PN(MCl₃)₂] (R = Ph, Cl; M = Ga, Al) dimerisieren.

Mit den Kristallstrukturen von $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{GaCl}_3)]_2$, $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{AlCl}_3)]_2$ und $[\text{PhP}(\text{Cl})\text{N}(\text{AlCl}_3)]_2$ konnte daher die Zahl strukturell charakterisierter Cyclodiphosph(V)azene von drei auf sechs erhöht werden.

4 Experimenteller Teil

In diesem Kapitel sind verwendeten Arbeitstechniken und Chemikalien sowie die Analysemethoden aufgeführt. Versuchsvorschriften und die Daten zu den Röntgenstrukturanalysen sind auf der beiliegenden CD gespeichert.

4.1 Arbeitstechnik

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Experimente unter Argon-Atmosphäre mit Hilfe der Schlenktechnik durchgeführt. Glasgeräte wurden in einem Trockenschrank bei 120 °C gelagert und vor Verwendung mindestens dreimal mit einem Heißluftgebläse im Hochvakuum ausgeheizt. Das Abkühlen nach jedem Ausheizen erfolgte unter Argon-Atmosphäre. Das Ab- und Umfüllen stark hydrolyseempfindlicher fester Substanzen (z.B. alle festen Phosphorverbindungen und Silane, GaCl₃, AlCl₃) wurde in einer Drybox unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff oder Argon) durchgeführt. Lösemittel und flüssige Edukte wurden unter Argon-Atmosphäre destilliert und für die Versuche mit Einwegspritzen umgefüllt. Die Einwegspritzen wurden zuvor dreimal mit Argon gespült.

Allgemeiner Sicherheitshinweis: Bei Arbeiten auf dem Gebiet der Schwefel-Stickstoffchemie muss immer mit der Bildung explosiver (Neben-) Produkten (S₄N₄, SN-Neutralverbindungen) gerechnet werden. Je nach Reinheit und Kristallgröße steigt der explosive Charakter der Produkte. Obwohl bei den Arbeiten bisher keine Explosionen aufgetreten sind, sollten Reaktionsansätze entsprechend klein gewählt und vorsichtig gehandhabt werden. Das Tragen von Schutzbekleidung wie Lederhandschuhe, -jacke, Hör- und Gesichtsschutz sollte selbstverständlich sein.

Alle Chemikalien sind mit der üblichen Vor- und Umsicht zu handhaben. Alle Arbeiten sind unter dem Abzug mit Schutzhandschuhen und Schutzkittel durchzuführen. Insbesondere bei Phosphorverbindungen ist zu beachten, dass diese eine starke Toxizität aufweisen können. *Besondere Vorsicht* ist bei Arbeiten mit den Hydrazinphosphanen geboten: Es handelt sich um *übel riechende* und vermutlich auch *stark reizende* Substanzen.

4.2 Ausgangsverbindungen und Lösemittel

Tab. 8 Verwendete Chemikalien (LMU = Chemikalienausgabe des Departments Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München; UR = Chemikalienausgabe des Instituts für Chemie der Universität Rostock)

Substanz	Herkunft	Reinigung
n-Pentan	UR	
Et ₂ O	LMU, UR	
t-Butanol	LMU	
CH ₂ Cl ₂	LMU, UR	Vorschrift ⁹⁶ , Destillation, P ₂ O ₅
Diethylether	LMU, UR	Destillation, Na
THF	LMU	Destillation, Na
Toluol	LMU	Destillation, Na
Hexan	UR	Destillation, Na
[D2]Dichlormethan (99.96%)	Merck	Destillation, P ₂ O ₅
[D1]Chloroform (99.8%)	Deutero GmbH	Destillation, P ₂ O ₅
[D1]Chloroform (99.6+%)	Aldrich	Destillation, P ₂ O ₅
[D6]Benzen (99.8%)	Deutero GmbH	Destillation, P ₂ O ₅
4-Hydroxybenzonnitril >97%	Fluka	
Pentafluorobenzonnitril 97%	Acros	
Me ₂ NCH ₂ CH ₂ NMe ₂	Merck	Destillation
Me ₃ SiCl	Merck	Destillation
Me ₂ SiCl ₂	Acros	Destillation
MeSiCl ₃	Acros	Destillation
SiCl ₄	Acros	Destillation
(Me ₂ (Cl)Si) ₂ O	Acros	Destillation
NaN(Si(CH ₃) ₃) ₂	Fluka	
LiN(Si(CH ₃) ₃) ₂ 97%	Aldrich	
SCl ₂	Aldrich	Destillation
CuCl	LMU	
Zink-Staub 97%	LMU	
KOH	LMU	
MgSO ₄	LMU	
LiN(Si(CH ₃) ₃)N(Si(CH ₃) ₃) ₂	⁹⁷	
(Me ₃ Si) ₂ NN(SiMe ₃)P(Cl)Ph	³⁰	
Ph ₂ PCl	Aldrich	Destillation
PhPCl ₂	Acros	Destillation
PCl ₃	Acros	Destillation
SOCl ₂	Merck	Destillation
(Me ₃ Si)NSN(SiMe ₃)	⁹⁸	
GaCl ₃ (99.999+%)	Aldrich	
AlCl ₃ (99.999%)	Acros	
4-Dimethylaminopyridin	Fluka	
Tetrafluoro-p-Cyanophenol	⁹⁹	

Die Lösungsmittel wurden über die Chemikalienausgaben des Departments Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München bzw. des Instituts für Chemie der Universität Rostock bezogen und gemäß Literatur¹⁰⁰ gereinigt und getrocknet. Ausgangsverbindungen konnten über den Handel bzw. die jeweilige Chemikalienausgabe bezogen oder nach Literaturvorschrift hergestellt werden (siehe Tabelle 8).

4.3 Analysemethoden

Die Substanzen $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{GaCl}_3)]_2$ (**52**), $(\text{Me}_3\text{Si})\text{NSN}(\text{SiMe}_3) \cdot \text{GaCl}_3$ (**57**), Oxadisilathiadiazin GaCl_3 -Diaddukt (**59**) sowie alle im Kapitel 3.1 wurden im Departments Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München (LMU) analysiert. Die Analysen der übrigen Substanzen wurden am Institut für Chemie der Universität Rostock (UR) durchgeführt.

4.3.1 Elementaranalyse

Zur Mikroanalyse diente der C, H, N-Analysator Elementar Vario EL (LMU) bzw. der Thermo Quest Analysator Flash EA 1112 (RU). Nur reproduzierbare Elementaranalysen sind aufgeführt.

4.3.2 Schmelzpunktbestimmung

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte an einem Büchi B540 Schmelzpunktgerät (LMU) bzw. Stanford Research Systems EZ-Melt (UR). Die ermittelten Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

4.3.3 Massen-Spektroskopie

Das MS-System bestand aus einem hoch auflösenden doppelt fokussierenden Sektorfeldgerät, MStation JMS 700 der Firma JEOL (LMU) bzw. einem Finnigan MAT 95-XP der Firma Thermo Electron (Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock).

4.3.4 Infrarot-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer One FT-IR Spektrometer mit einem DuraSampIIRII Diamond ATR Sensor von SensIR Technologies (LMU) bzw. Nicolet 6700 FT-IR Spektrometer mit einer Smart Endurance ATR Einheit aufgenommen. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.

4.3.5 Raman-Spektroskopie

An der Ludwig-Maximilians-Universität München wurde für die Aufnahme der Raman-Spektren ein Spectrum 2000R NIR FT-Raman der Firma Perkin Elmer verwendet. Zur Anregung wurde ein Nd:YAG-Laser (1064 nm) verwendet.

An der Universität Rostock wurde ein Bruker VERTEX 70 FT-IR mit RAM II FT-Raman Modul ebenfalls mit einem Nd:YAG Laser (1064nm) zur Anregung verwendet.

Luftempfindliche Proben wurden direkt im Reaktionsgefäß gemessen (LMU) oder in der Dry-Box in Probenröhrchen mit 4 mm Durchmesser abgefüllt und abgeschmolzen (UR). Die Intensitäten der Raman-Daten wurden auf den Wert 100 für den intensivsten *peak* normiert.

4.3.6 NMR-Spektroskopie

Die Kernresonanzspektren wurden an 400 und 270 MHz Geräten der Firma Jeol (EX400 Delta, EX 400 Eclipse und GSX270 Delta/Eclipse) (alle LMU) bzw. an einem Bruker ARX 300 oder einem AC 250 F Spektrometer (UR) gemessen.

Chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben und tragen ein positives Vorzeichen entsprechend einer Tieffeldverschiebung relativ zum Standard. Kopplungskonstanten sind in Absolutwerten in Hz angegeben, das Vorzeichen wurde nicht bestimmt. Heterokern-NMR Spektren wurden, sofern nicht anders vermerkt, ^1H entkoppelt gemessen. Soweit nicht anders angegeben wurden alle Spektren bei Raumtemperatur gemessen. Die Spektren wurden intern auf das deuterierte Lösemittel (^{13}C : CD_2Cl_2 : $\delta_{\text{reference}} = 54$ ppm; CDCl_3 : $\delta_{\text{reference}} = 77$ ppm; C_6D_6 : $\delta_{\text{reference}} = 128$ ppm) oder protische Verunreinigungen im deuterierten Lösemittel (^1H : CD_2Cl_2 : $\delta_{\text{reference}} = 5.31$ ppm, CDCl_3 : $\delta_{\text{reference}} = 7.26$ ppm, C_6D_6 : $\delta_{\text{reference}} = 7.16$ ppm) be-

zogen. Als externer Standard für die ^{31}P -NMR-Messungen wurde Phosphorsäure (85 %, $\delta = 0.00$) verwendet.

4.3.7 ^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie

Die ^{31}P -MAS-NMR Experimente wurden auf einem BRUKER Advance DSX Spektrometer, das mit einer kommerziellen 2.5 mm MAS NMR Doppelresonanz Probe ausgerüstet ist, durchgeführt. Die ^{31}P Resonanz-Frequenz betrug von 81.0 MHz. Als externer Standard diente 85 % Phosphorsäure.

4.3.8 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden in Kel-F-oil (Riedel deHaen) bei Raumtemperatur ausgewählt und auf die jeweils angegebene Temperatur während der Messung abgekühlt.

Zur Messung wurde ein Oxford Xcalibur3 CCD-Diffraktometer (LMU) bzw. ein Bruker-Nonius Apex X8 CCD-Diffraktometer (UR) mit Graphit-monochromierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$) verwendet.

Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (*SHELXS-97*) gelöst und durch Voll-Matrix Näherungsmethoden (*SHELXL-97*) verfeinert.¹⁰¹ Detaillierte kristallographische Daten befinden sich im jeweiligen Kapitel oder im Anhang.

4.3.9 Berechnungsmethoden

Die *ab-initio*-, DFT(B3LYP)- und semi-empirischen Rechnungen wurden mit dem Programm-Paket Gaussian 98 durchgeführt.^{102,103}

Die Rechnungen wurden mit dem dreifach parametrisierten Dichtefunktional B3LYP durchgeführt. B3LYP ist wie folgt definiert:

$$\mathbf{E}_{\text{xc}, \text{B3LYP}} = (1 - \mathbf{a}_0 - \mathbf{a}_x) \mathbf{E}_{\text{x}, \text{LSDA}} + \mathbf{a}_0 \mathbf{E}_{\text{x}, \text{exact}} + \mathbf{a}_x \mathbf{E}_{\text{x}, \text{B88}} + (1 - \mathbf{a}_c) \mathbf{E}_{\text{c}, \text{VWN}} + \mathbf{a}_c \mathbf{E}_{\text{c}, \text{LYP}}$$

Die Korrelations-Energie \mathbf{E}_x im Hybrid-Funktional $\mathbf{E}_{\text{xc}, \text{B3LYP}}$ enthält einen Anteil an exakter, sowie gradienten korrigierter Korrelations-Energie. $\mathbf{E}_{\text{x}, \text{exact}}$ ($\mathbf{E}_{\text{x}, \text{HF}}$) wird analog zur Hartree-

Fock Austausch-Energie berechnet, $\mathbf{E}_x, \text{LSDA}$ liefert die Austausch-Energie der lokalen Spindichte (Local Spin Density Approximation), $\mathbf{E}_x, \text{B88}$ (Becke) ist ein gradientenkorrigiertes Austausch-Funktional.

Die Korrelations-Energie \mathbf{E}_c wird mit dem gradientenkorrigierten LYP Korrelations Funktional \mathbf{E}_c, LYP (Lee, Yang, Parr) und dem gradientenkorrigierten Korrelations-Funktional \mathbf{E}_c, vWN (Vosko, Wilk, Nusair-Funktional für $\mathbf{E}_c, \text{LSDA}$) berechnet. Die drei Parameter $\mathbf{a}_0 = \mathbf{0.20}$, $\mathbf{a}_x = \mathbf{0.72}$ und $\mathbf{a}_c = \mathbf{0.81}$ sind so gewählt, daß experimentelle, molekulare Atomisierungsenergien gut reproduziert werden.

Strukturoptimierungen sowie thermodynamische Berechnungen wurden mit einem 6-31G(d)-Basissatz, Notation B3LYP/6-31G(d,p) durchgeführt.

5 Literaturverzeichnis

- ¹ a) W. J. Gregory *J. Pharm.* **1835**, *21*, 315; b) W. J. Gregory *J. Pharm.* **1835**, *22*, 301.
- ² E. Demarcay *Compt. Rend.* **1880**, *91*, 854.
- ³ C. Hsu, M. M. Labes *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 4640.
- ⁴ R. L. Greene, G. B. Street, L. J. Suter *Phys. Rev. Lett.* **1975**, *34*, 577.
- ⁵ A. J. Banister, H. G. Clarke, I. Rayment, H. M. M. Shearer *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1974**, *10*, 647.
- ⁶ a) R. J. Gillespie, P. R. Ireland, J. E. Vekris *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 3147; b) B. Krebs, G. Henkel, S. Pohl, H. W. Roesky *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 226; c) R. Gleiter, R. Bartetzko, P. Hoffmann *Z. Naturforsch. B.* **1980**, *35B*, 1166.; d) R. J. Gillespie, J. P. Kent, J. F. Sawyer *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3784; e) U. Thewalt, M. Burger *Z. Naturforsch. B.* **1981**, *36B*, 293; f) R. W. H. Small, A. J. Banister, Z. V. Hauptman *J.C.S. Dalton* **1984**, 1377; g) B. Ayres, A. J. Banister, P. D. Coates, M. I. Hansford, J. M. Rawson, C. E. F. Rickard, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, M. Motevalli *J.C.S. Dalton* **1992**, 3097.
- ⁷ T. Chivers *A Guide to Chalcogen-Nitrogen Chemistry* **2005**, World Scientific, Hackensack.
- ⁸ R. T. Oakley *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 299.
- ⁹ H. G. Heal, *The Inorganic Heterocyclic Chemistry of Sulfur, Nitrogen, and Phosphorus* **1980**, Academic Press.
- ¹⁰ a) J. M. Rawson, A. J. Banister, I. Lavender *Adv. Heterocycl. Chem.* **1995**, *62*, 137; b) J. M. Rawson, J. Luzon, F. Palacio *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2631.
- ¹¹ a) J. M. Rawson, F. Palacio *Struct. Bonding* **2001**, *100*, 93; b) J. M. Rawson, A. Alberola, A. Whalley *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2560.
- ¹² K. E. Preuss *Dalton Trans.* **2007**, 2357.
- ¹³ a) T. M. Barclay, A. W. Cordes, J. D. Goddard, R. C. Mawhinney, R. T. Oakley, K. E. Preuss, R. W. Reed *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12136; b) T. M. Barclay, A. W. Cordes, R. T. Oakley, K. E. Preuss, R. W. Reed *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 164; c) T. M. Barclay, A. W. Cordes, R. T. Oakley, K. E. Preuss, R. W. Reed *Chem. Commun.* **1998**, 1039; d) T. M. Barclay, L. Beer, A. W. Cordes, R. C. Haddon, M. E. Itkis, R. T. Oakley, K. E. Preuss, R. W. Reed *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6657; e) T. M. Barclay, I. J. Burgess, A. W. Cordes, R. T. Oakley, R. W. Reed *Chem. Commun.*, **1998**, 1939; f) K. Okamoto, T. Tanaka, W. Fujita, K. Awaga, T. Inabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4516.
- ¹⁴ a) T. M. Barclay, A. W. Cordes, R. C. Haddon, M. E. Itkis, R. T. Oakley, R. W. Reed, H. Z. Zhang *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 969; b) L. Beer, J. L. Brusso, A. W. Cordes, R. C. Haddon, M. E. Itkis, K. Kirschbaum, D. S. MacGregor, R. T. Oakley, A. A. Pinkerton, R. W. Reed *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9498; c) L. Beer, J. L. Brusso, A. W. Cordes, R. C. Haddon, E. Godde, M. E. Itkis, R. T. Oakley, R. W. Reed *Chem. Commun.* **2002**, 2562; d) L. Beer, J. F. Britten, J. L. Brusso, A. W. Cordes, R. C. Haddon, M. E. Itkis, D. S. MacGregor, R. T. Oakley, R. W. Reed, C. M. Robertson *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14394; e) L. Beer, J. F. Britten, O. P. Clement, R. C. Haddon, M. E. Itkis, K. M. Matkovich, R. T. Oakley, R. W. Reed *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1564.
- ¹⁵ a) A. J. Banister, N. Bricklebank, I. Lavender, J. M. Rawson, C. I. Gregory, B. K. Tanner, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, F. Palacio *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2533; b) F. Palacio, G. Antorrena, M. Castro, R. Burriel, J. M. Rawson, J. N. B. Smith, N. Bricklebank, J. Novoa, C. Ritter *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 2336; c) F. L. Pratt, A. E. Goeta, F. Palacio, J. M. Rawson, J. N. B. Smith *Physica B* **2000**, *289*, 119; d) A. Alberola, C. M. Pask, J. M. Rawson, E. J. L. McInnes, J. Wolowska, H. El-Mkami, G. M. Smith *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 14158; e) M. Mito, T. Kawae, K. Takeda, S. Takagi, Y. Matsushita, H. Deguchi, J. M. Rawson, F. Palacio

- Polyhedron* **2001**, *20*, 1509; f) A. Alberola, R. J. Less, C. M. Pask, J. M. Rawson, F. Palacio, P. Oliete, C. Paulsen, A. Yamaguchi, D. M. Murphy, R. D. Farley *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 4782; g) W. Fujita, K. Agawa *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *357*, 385; h) W. Fujita, K. Agawa, M. Takahashi, M. Takeda, T. Yamazaki *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 97; i) W. Fujita, K. Agawa *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *388*, 186; j) Y. Umezono, W. Fujita, K. Agawa *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *409*, 139.
- ¹⁶ A. Vegas, A. Pérez-Salzar, A. J. Banister, H. G. Hey *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1812.
- ¹⁷ A. W. Cordes, J. D. Goddard, R. T. Oakley, N. P. C. Westwood *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6147.
- ¹⁸ a) A. W. Cordes, C. D. Bryan, W. M. Davis, R. H. de Laat, S. H. Glarum, J. D. Goddard, R. C. Haddon, R. G. Hicks, D. K. Kennepohl, R. T. Oakley, S. R. Scott, N. P. C. Westwood *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7232.
- ¹⁹ a) A. J. Banister, N. R. M. Smith, R. G. Hey *J.C.S. Perkin I* **1983**, 1181; b) A. J. Banister, M. I. Hansford, Z. V. Hauptman, S. T. Wait, W. Clegg *J.C.S. Dalton* **1989**, 1705; c) A. W. Cordes, C. M. Chamchoumis, R. G. Hicks, R. T. Oakley, K. M. Young, R. C. Haddon *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 919.
- ²⁰ R. T. Boéré, R. T. Oakley, R. W. Reed *J. Organomet. Chem.* **1987**, *331*, 161.
- ²¹ P. Del Bel Belluz, A. W. Cordes, E. M. Kristof, P. V. Kristof, S. W. Liblong, R. T. Oakley *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9276.
- ²² a) J. C. Ellington Jr., E. M. Arnett *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110(23)*, 7778; b) J. M. Renga, P. C. Wang *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26(9)*, 1175; c) P. C. Wang, J. M. Renga, *U.S. Patent 4360686*, **1982**.
- ²³ a) M. R. Ismail *Ger. Patent 1244183* **1967**; b) M. R. Ismail, *Helv. Chim. Acta*, **1964**, *8*, 2405.
- ²⁴ a) A. Alberola, C. S. Clarke, D. A. Haynes, S. I. Pascu, J. M. Rawson *Chem. Commun.* **2005**, 4726; b) A. Alberola, R. J. Less, F. Palacio, C. M. Pask, J. M. Rawson *Molecules* **2004**, 771; c) C. S. Clarke, D. A. Haynes, J. M. Rawson, A. D. Bond *Chem. Commun.* **2003**, 2774.
- ²⁵ R. J. Rawson, I. T. Harrison *Org. React.* **1973**, *20*, 83.
- ²⁶ a) R. Huisgen in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*; A. Padwa, Ed.; Wiley, New York, **1984**, 1; b) A. Padwa in *Comprehensive Organic Synthesis*; B. M. Trost, Ed; Pergamon, Oxford, **1991**; Vol. 4, 1069; c) K. V. Gothelf, K. A. Jorgensen *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 863-909; d) J. Mulzer *Org. Synth. Highlights* **1991**, 77.
- ²⁷ S. Herler, P. Mayer, J. Schmedt auf der Günne, A. Schulz, A. Villinger, J. J. Weigand *Angew. Chem.* **2005**, *44*, 7968; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7790.
- ²⁸ P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger *Chem. Commun.* **2006**, 1236.
- ²⁹ a) H. Brand, A. Schulz, A. Villinger *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 22; b) A. Schulz, A. Villinger, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2839.
- ³⁰ G. Fischer, S. Herler, P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, J. J. Weigand *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1740.
- ³¹ P. Mayer, A. Schulz, Villinger, A. *Chem. Commun.* **2006**, 1236.
- ³² Diplomarbeit C. Hubrich, LMU München, **2004**.
- ³³ A. Schulz, P. Mayer, A. Villinger *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8316.
- ³⁴ a) H. Schmidbauer, W. Findeiss *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 752-753; b) B. Luo, V. G. Young, W. L. J. Gladfelter *Organomet. Chem.* **2002**, 268.
- ³⁵ C. J. Carmalt, J. D. Mileham, A. J. P. White, D. J. Williams, J. W. Steed *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6035.
- ³⁶ R. C. Samuel, R. P. Kashyap, M. Krawiec, W. H. Watson, R. H. Neilson *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 7113.
- ³⁷ A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, W. de Gryter, Berlin, New York, **1995**, Anhang V.

-
- ³⁸ E. Niecke, O. Altmeyer, M. Nieger *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1988**, 945.
- ³⁹ N. Burford, T. S. Cameron, D. J. LeBlanc, P. Losier, S. Sereda, G. Wu *Organometallics* **1997**, *16*, 4712.
- ⁴⁰ H. R. Allcock, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, **2004**, *179(4-5)*, 661.
- ⁴¹ a) H. R. Allcock *Phosphorus-Nitrogen Compounds* Academic Press, New York, **1972**, 1; b) H. R. Allcock, F. W. Lampe *Contemporary Polymer Chemistry* Prentice-Hall, Englewood Cliffs, **1980**, 1; c) H. R. Allcock *Chemistry and Applications of Polyphosphazenes* Wiley, Hoboken, **2003**; d) H. R. Allcock, K. D. Lavin, G. H. Riding, P. R. Suszko, R. R. Whittle *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2337; e) P. J. Harris, K. B. Williams, B. L. Fisher *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 406; f) R. J. Ritchie, P. J. Harris, H. R. Allcock *Inorg. Chem.* **1983**, *19*, 2483; g) H. R. Allcock *Phosphazenes* **2004**, 1.
- ⁴² A. Baceiredo, G. Bertrand, J. P. Majoral, G. Sicard, J. Jaud, J. Galy *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106(20)*, 6088.
- ⁴³ J. Tirree, D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40(16)*, 3025.
- ⁴⁴ R. J. Wehmschulte, M. A. Khan, S. I. Hossain *Inorg. Chem.* **2001**, *40(12)*, 2756.
- ⁴⁵ O. J. Scherer, W. Glaessel *Chem.-Ztg.* **1975**, *99(5)*, 246.
- ⁴⁶ A. Baceiredo, G. Bertrand, J. P. Majoral, F. El Anba, G. Manuel *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107(13)*, 3945.
- ⁴⁷ M. Granier, A. Baceiredo, Y. Dartiguenave, M. Dartiguenave, M. J. Menu, G. Bertrand *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6277.
- ⁴⁸ H. Rolland, E. Ocando-Mavarez, P. Potin, J. P. Majoral, G. Bertrand *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 4095.
- ⁴⁹ Für Beispiele siehe: a) D. R. Armstrong, M. C. Easdale, P. G. Perkins *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **1974**, *3(5-6)*, 251; b) D. R. Armstrong, M. C. Easdale, P. G. Perkins *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1974**, *3(5-6)*, 259; c) R. D. Davy, Y. Xie, H. F. Schaefer III. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113(11)*, 4136; d) A. M. Pendas, A. Costales, V. J. Luaña *Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 6937; e) M. Breza *Polyhedron* **2000**, *19(4)*, 389; f) C. H. Suresh, N. Koga *Inorg. Chem.* **2000**, *39(16)*, 3718; g) V. Mora, N. Rendtorff, E. A. Castro *Khim. Fiz.* **2001**, *20(3)*, 37; h) V. Luaña, A. M. Pendas, A. Costales, *J. Phys. Chem.* **2001**, *105*, 5280; i) V. Mora, E. A. Castro *Chem. Pap.* **2002**, *56(4)*, 250; j) H. S. Rzepa, K. R. Taylor *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, *9*, 1499; k) M. Enlow *Polyhedron* **2003**, *22(3)*, 473; l) H. Sabzyan, Z. Kalantar *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2003**, 663, 149. m) M. Breza *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2004**, 679 (1-2), 131; n) M. F. Bobrov, G. V. Popova, V. G. Tsirelson *Russ. J. Phys. Chem.* **2006**, *80(4)*, 584; o) A. Rehaman, A. Datta, S. S. Mallajosyula, S. K. Pati *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2(1)*, 30.
- ⁵⁰ R. Ahlrichs, H. Schiffer *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6494.
- ⁵¹ G. Trinquier *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6969.
- ⁵² G. Trinquier *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 568.
- ⁵³ G. Sicard, A. Barceiredo, G. Bertrand, J. P. Majoral *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 459.
- ⁵⁴ G. Bertrand, J. P. Majoral, A. Barceiredo *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 17.
- ⁵⁵ A. J. Deeming in B. F. G. Johnson (Ed.), *Some Reactions of Metal Clusters, Transition Metal Clusters*, Wiley, Chichester, **1980**, 423.
- ⁵⁶ R. Appel, J. Kohnke in *Methodicum Chemicum* **1976** Thieme, Stuttgart, Bd. 7, 765.
- ⁵⁷ G. Kresze, W. Wucherpfennig *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 109; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, *6*, 149.
- ⁵⁸ Y. Matsu-ura, N. Yasuoka, T. Ueki, N. Kasai, M. Kakudo, T. Yoshida, S. Otsuka *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1967**, 1122.
- ⁵⁹ S. Otsuka, A. Nakamura, T. Yoshida *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *719*, 54.

-
- ⁶⁰ S. Otsuka, A. Nakamura, T. Yoshida *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 261.
- ⁶¹ R. S. Gall, N. G. Conelly, L. F. Dahl *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 4017.
- ⁶² R. Meij, J. van der Helm, D. J. Stufkens, K. Vrieze *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 506.
- ⁶³ R. Meij, D. J. Stufkens, K. Vrieze, A. M. F. Browsers, J. D. Schagen, J. J. Zwinselman, A. R. Overbeek, C. H. Stam *J. Organometal. Chem.* **1979**, 170, 337.
- ⁶⁴ S. Otsuka, T. Yoshida, A. Nakamura *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 1833.
- ⁶⁵ a) R. S. Gall, C. T.-W. Chu, L. F. Dahl *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 4019; b) L. F. Dahl, P. Douglas-Frisch, G. R. Gust *J. Less Common. Metals* **1974**, 26, 255; c) C. T.-W. Chu, R. S. Gall, L. F. Dahl *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 737; d) G. Süß-Fink, U. Thewalt, H.-P. Klein *J. Organometal. Chem.* **1982**, 224, 59.
- ⁶⁶ G. Süß-Fink, W. Bühlmeier, M. Herberhold, A. Gieren, T. Hübner *J. Organometal. Chem.* **1985**, 280, 129.
- ⁶⁷ M. Herberhold, W. Ehrenreich, K. Guldner *Chem. Ber.* **1984**, 117(6), 1999.
- ⁶⁸ W.P. Ehrenreich, Diss., Universität Bayreuth, **1983**.
- ⁶⁹ a) T. Chivers, C. Lensink, J. F. Richardson *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1987**, 30(1-2), 189; b) T. Chivers, C. Lensink, J. F. Richardson *J. Organometal. Chem.* **1987**, 325(1-2), 169; c) T. Chivers, C. Lensink, J. F. Richardson *Organometallics* **1987**, 6(9), 1904; d) T. Chivers, C. Lensink, J. F. Richardson *Organometallics* **1986**, 5(4), 819.
- ⁷⁰ a) M. Herberhold, W. Buehlmeier, A. Gieren,; T. Huebner *J. Organometal. Chem.* **1987**, 321(1), 37; b) M. Herberhold, W. Buehlmeier, A. Gieren,; T. Huebner, J. Wu *J. Organometal. Chem.* **1987**, 321(1), 51; c) M. Herberhold, S. M. Frank, B. Wrackmeyer *J. Organometal. Chem.* **1991**, 410(2), 159; d) B. Wrackmeyer, E. Kupce, S. M. Frank, S. Gerstmann, M. Herberhold *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1992**, 69(1-2), 179.
- ⁷¹ a) B. Wrackmeyer, S. Gerstmann, M. Herberhold *Magn. Reson. Chem.* **1993**, 31(5), 499; b) M. Herberhold, W. Ehrenreich, W. Buehlmeier, K. Guldner *Chem. Ber.* **1986**, 119(4), 1424; c) M. Herberhold, W. Ehrenreich, A. Gieren, H. Betz, T. Huebner *Chem. Ber.* **1985**, 118(4), 1476.
- ⁷² W. Ehrenreich, M. Herberhold, G. Suess-Fink, H. P. Klein, U. Thewalt *J. Organometal. Chem.* **1983**, 248(2), 171.
- ⁷³ W. Ehrenreich, M. Herberhold, G. Herrmann, G. Suess-Fink, A. Gieren, T. Huebner *J. Organometal. Chem.*, **1985**, 294(2), 183.
- ⁷⁴ a) R. Kempe, E. Keßenich, A. Schulz *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5182; b) C. Aubauer, E. Irran, T. M. Klapötke, W. Schnick, A. Schulz, J. Senker *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4956; c) C. Aubauer, T. M. Klapötke, A. Schulz *J. Mol. Struc. (Theochem)* **2001**, 543, 285; d) C. Aubauer, E. I. Irran, C. Keck, T. M. Klapötke, W. Schnick, A. Schulz, J. Senker *Phosphorus, Sulfur and Silicon & related Elements* **2001**, 513, 168; e) C. Aubauer, G. Engelhardt, T. M. Klapötke, H. Nöth, A. Schulz, M. Warchhold *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2245; e) C. Aubauer, T. M. Klapötke, A. Schulz *J. Mol. Model.* **2000**, 6, 76.
- ⁷⁵ M. Herberhold, W. Ehrenreich *Angew. Chem.* **1982**, 94, 637; *Angew. Chem.Int. Ed.*, **1982**, 21, 633; *Angew. Chem. Suppl.*, **1982**, 1346.
- ⁷⁶ K. Huynh, E. Rivard, A. J. Lough, I. Manners *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 9979.
- ⁷⁷ F. R. Ahmed, P. Singh, W. H. Barnes *Acta Cryst.* **1969**, B 25, 316.
- ⁷⁸ A. Dietrich, B. Neumuller, K. Dehnicke *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2035.
- ⁷⁹ M. Jansen, T. Jaschke *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2000**, 55(8), 763.
- ⁸⁰ D. F. Grant, R. C. G. Killean, J. L. Lawrence *Acta Cryst.* **1969**, B25, 377.

-
- ⁸¹ A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, W. de Gryter, Berlin, New York, **1995**, Anhang V.
- ⁸² a) N. Burford, T. S. Cameron, D. J. LeBlanc, P. Losier, S. Sereda, G. Wu *Organomet.* **1997**, *16*, 4712; b) N. Burford, P. J. Ragoonna *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4307; c) N. Burford, P. J. Ragoonna, R. McDonald, M. J. Ferguson *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14404; d) N. Burford, D. E. Herbert, P. J. Ragoonna, R. McDonald, M. J. Ferguson *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 17067.
- ⁸³ a) R. I. Tarasova, T. V. Zykova, F. S. Shagvaleev, T. S. Sitdikova, V. V. Moskva *Zh. Obshch. Khim.* **1989**, *59(5)*, 1199. b) F. S. Shagvaleev, T. V. Zykova, R. I. Tarasova, T. S. Sitdikova, V. V. Moskva *Zh. Obshch. Khim.* **1990**, *60(8)*, 1775.
- ⁸⁴ Für Beispiele siehe: a) D. Gudat *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 71; b) M. Sanchez, M. R. Mazieres, L. Lamande, R. Wolf *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*; M. Regitz, O.J. Scherer, Eds.; G. Thieme, Stuttgart, **1990**, 129; c) R. W. Reed, Z. Xie, C. A. Reed *Organometallics* **1995**, *14*, 5002.
- ⁸⁵ a) A. Ruzicka, P. Seidl, J. Siprova *Zeitschrift für Chemie* **1990**, *30(6)*, 218; b) L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, B. Honold, U. Thewalt *J. Organomet. Chem.* **1987**, *320(1)*, 37; c) R. Fleischer, D. Stalke *J. Organomet. Chem.* **1998**, *550(1-2)*, 173; d) F. Pauer, D. Stalke *J. Organomet. Chem.* **1991**, *418(2)*, 127.
- ⁸⁶ a) A. Haas, N. Wingender *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *576*, 151; b) H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 14111; c) D. Kottmair-Maieron, R. Lechler, J. Weidlein *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *593*, 111. d) R. Hasselbring, I. Leichtweis, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, H. G. Schmidt, A. Herzog *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619(9)*, 1543.
- ⁸⁷ W. R. Nutt, J. S. Blanton, A. M. Boccanfusco, L. A. Silks III, A. R. Garber, J. D. Odom *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4136.
- ⁸⁸ H. Nöth, T. Seifert *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 602.
- ⁸⁹ S. D. Waezsada, C. Rennekamp, H. W. Roesky, C. Röpken, E. Parisini *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624(6)*, 987.
- ⁹⁰ B. Csakvari, Z. Wagner, P. Gömöry, F. C. Mijlhoff, B. Rozsondai, I. Hargittai *J. Organomet. Chem.* **1976**, *107*, 287.
- ⁹¹ A. Bondi *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- ⁹² a) E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, F. *NBO Version 3.1*; (b) J. E. Carpenter, F. Weinhold *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1988**, *169*, 41; c) F. Weinhold, J. E. Carpenter *The Structure of Small Molecules and Ions* Plenum Press, **1988**, 227; (d) F. Weinhold, C. Landis *Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective* Cambridge University Press, **2005** und Referenzen darin; e) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- ⁹³ Um die Bindungen und die Hybridisierung in **57** und **59** zu untersuchen, wurde die NBO-Populationsanalyse jeweils mit der Molekülstruktur durchgeführt, welche aus der Röntgenstrukturanalyse von **57** bzw. **59** erhalten wurde (Einzelpunkt auf B3LYP-Niveau).
- ⁹⁴ a) Es ist bekannt, dass für Addukte im Festkörper und in der Gasphase die Strukturdaten und die Donor-Akzeptor-Energien deutlich verschieden sein können. Leopold *et. al.* haben gezeigt, dass die Donor-Akzeptor-Bindung im Festkörper sehr viel kürzer ist als in der Gasphase. Dieser Wechsel wurde mit dem starken Dipolmoment des Adduktes in Verbindung gebracht; d) D. L. Fiacco, Y. Mo, S. W. Hunt, M. E. Ott, A. Roberts, K. R. Leopold *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 484 und Referenzen darin.

-
- ⁹⁵ D. Leusser, J. Henn, N. Kocher, B. Engels, D. Stalke *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1781.
- ⁹⁶ C. B. Fischer, S. Xu, H. Zipse *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5779.
- ⁹⁷ K. Bode, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, H. Witte-Abel *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621(3)*, 500.
- ⁹⁸ Modifizierte Vorschrift nach: C. P. Warrens, D. J. Woolins *Inorg. Synth.* **1989**, *25*, 43.
- ⁹⁹ J. M. Birchall, R. N. Haszeldine, M. E. Jones *J. Chem. Soc. (C)* **1971**, 1343.
- ¹⁰⁰ K. Schwetlick, H. G. O. Becker, G. Domschke, E. Fanghänel, M. Fischer, K. Gewalt, R. Mayer, D. Pavel, H. Schmidt *Organikum-Organisch-chemisches Grundpraktikum* 20. bearbeitete und erweiterte Auflage, Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg, Leipzig, **1996**.
- ¹⁰¹ a) G. M. Sheldrick, SHELXS-97: Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, **1997**; b) G. M. Sheldrick, SHELXL-97: Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- ¹⁰² M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople, Gaussian 98, **Revision A.7**, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- ¹⁰³ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, N. Rega, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople, Gaussian 98, **Revision A.11.3**, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **2002**.