

**Darstellung und Charakterisierung neuer  
niedrigkoordinierter, binärer Pniktogen-Stickstoff  
Verbindungen**

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

*doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)*

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von

Alexander Villinger, geb. am 19.08.1978 in München

aus Rostock

Rostock, Oktober 2008

Die vorliegende Arbeit wurde von Dezember 2005 bis September 2006 am Lehrstuhl für Anorganische Molekülchemie der Ludwig-Maximilians-Universität München sowie von Oktober 2006 bis Oktober 2008 am Lehrstuhl für Anorganische und Elementorganische Chemie der Universität Rostock unter der Betreuung von Prof. Dr. Axel Schulz angefertigt.

## **Erklärung**

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

Alexander Villinger

Rostock, den 01.10.2008

Mein besonderer Dank gilt Herrn **Prof. Dr. Axel Schulz** für die Bereitstellung des interessanten Themas, das in mich gesetzte Vertrauen, für die mir eingeräumte wissenschaftliche Freiheit und das große Interesse an meiner Arbeit. All dies, und die wertvollen Anregungen und zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen haben zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn **Prof. Dr. Uwe Rosenthal** und Herrn **Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff** danke ich für die Übernahme der Zweit- und Drittgutachten.

Herrn **Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff**, Herrn **Dr. Dirk Michalik** sowie Herrn **PD Dr. Wolfgang Baumann** möchte ich besonders für die Aufnahme und Interpretation unzähliger NMR-Spektren sowie für die zahlreichen interessanten und fruchtbaren Diskussionen danken.

Herrn **Dr. Burkhard Krumm** möchte ich für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren, die interessanten fachlichen Diskussionen sowie die Bereitstellung zahlreicher Substanzen danken.

Herrn **Dr. Jörn Schmedt auf der Günne** und Herrn **Christian Minke** aus dem Arbeitskreis Prof. Schnick möchte ich für die Aufnahme und Interpretation zahlreicher Festkörper-MAS-NMR-Spektren danken.

Bedanken möchte ich mich bei meinen Laborkollegen Herrn **Dr. Ronald Wustrack**, Herrn **Dr. Dieter Lange**, Herrn **Dr. Sebastian Herler**, Herrn **Dipl.-Chem. Harald Brand**, Herrn **Dipl.-Chem. Christopher Hubrich**, Herrn **Dr. Jörg Harloff**, Herrn **Dr. Markus Schaffrath**, Herrn **Dr. Siegfried Erben**, Herrn **Dr. Constantin Mamat** sowie Frau **Brigitte Goronzi** und Frau **Regina Brosin** für das angenehme Laborklima und die vielen praktischen Hilfen, die mir den experimentellen Laboralltag erleichtert haben.

Des Weiteren danke ich meinen Praktikanten Herrn **Dipl. Chem. Nico Weding** und besonders Herrn **B. Sc. Markus Kowalewski**, Herrn **cand. chem. René Kuzora**, Herrn **cand. chem. Johannes Thomas**, Frau **cand. chem. Andrea Westenkirchner** sowie Herrn **cand. chem. Mathias Lehmann** für ihre hervorragende Arbeit.

Der gesamten Arbeitsgruppe möchte ich besonders danken für die freundliche Aufnahme, die vielen fachlichen Diskussionen und das angenehme Arbeitsklima.

Für die Durchführung zahlreicher Röntgenstrukturanalysen und die vielen Diskussionen und Hilfestellungen zum Lösen der Datensätze möchte ich mich besonders bei Herrn **Dr. Peter Mayer** aus dem Arbeitskreis Prof. Klüfers bedanken.

Herrn **Prof. Dr. Helmut Reinke** und Herrn **Prof. Dr. Martin Köckerling** danke ich ebenfalls für die große Diskussionsbereitschaft und Hilfsbereitschaft bei der Durchführung von Röntgenstrukturanalysen. **Martin** danke ich darüber hinaus für die professionelle „Einführung“ in das Rostocker Nachtleben...

Ein weiterer Dank geht an die technischen Assistenten und Mitarbeiter der Werkstätten und Analyselabors des Instituts für Anorganische- und Organische Chemie der LMU sowie der Universität Rostock und des Leibniz Institut für Katalyse für die gute Zusammenarbeit und die analytischen und spektroskopischen Messungen.

**Axel, Cristina, Jana,** und **Mathias** bin ich besonders Verbunden.

Mein persönlicher Dank geht an meine Familie, für das entgegengebrachte Verständnis und die Unterstützung während dieser Arbeit.

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation werden ausgewählte Ergebnisse aus den Untersuchungen zur Darstellung und Charakterisierung niedrig koordinierter, binärer Phosphor-Stickstoff- und Arsen-Stickstoff-Verbindungen vorgestellt.

Eine Reihe von silylierten Hydrazinophosphanen wurde dargestellt und hinsichtlich Silylchlorid-Eliminierung untersucht. Daraus konnte das Prinzip der  $\text{GaCl}_3$ -assistierten [3+2]-Cycloaddition abgeleitet werden, was die Synthese der ersten binären Azaphosphole und Azarsole ermöglichte. Die kinetische Stabilisierung von cyclischen, viergliedrigen Diphospha- und Diarsadiazanen mit sperrigen Resten machte erstmals die Darstellung der entsprechenden kationischen Verbindungen sowie der Azid-Derivate möglich. Letztere stellen darüber hinaus die ersten kationischen Phosphor(III)- und Arsen(III)azide dar. Eine Lewis-Säure-assistierte Methyl-Austauschreaktion zwischen Arsen und Silizium in silylierten Amino- und Hydrazindichlorarsanen wurde erstmals beobachtet und systematisch untersucht.

## Summary

This thesis summarizes experimental and theoretical results in the field of low-coordinated binary phosphorous-nitrogen- and arsenic-nitrogen compounds. A series of silylated hydrazinophosphanes was synthesized and investigated with respect to silylchloride-elimination, resulting in the development of  $\text{GaCl}_3$ -assisted [3+2]-cycloadditions and finally in the preparation of the first binary azaphospholes and azarsoles. The synthesis of the first cyclic four-membered diphospha- and diarsadiazanium cations as well as their azide-derivatives were achieved by kinetic stabilization utilizing bulky groups. Cationic phosphorous(III)- and arsenic(III)azides have been isolated and fully characterized for the first time. A Lewis acid assisted methyl exchange reaction between arsenic and silicon in silylated amino- and hydrazinodichloroarsanes was observed and systematically investigated for the first time.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. Aufgabenstellung</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Allgemeiner Teil</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1. Abkürzungen</b> .....	<b>3</b>
<b>2.2. Maßeinheiten</b> .....	<b>3</b>
<b>3. Bisheriger Kenntnisstand</b> .....	<b>4</b>
<b>3.1 PN-Chemie mit dreiwertigem Phosphor in niedriger Koordination</b> .....	<b>4</b>
<b>3.2 Neutrale und Anionische Stickstoffreiche bzw. Phosphorreiche <math>N_xP_y</math>-Fragmente</b> <b>(<math>x + y = 3</math>, <math>x, y = 0, 1, 2, 3</math>)</b> .....	<b>6</b>
<b>3.3 Binäre Phosphor(III)-Stickstoff-Ringe</b> .....	<b>8</b>
<b>3.4 Binäre viergliedrige Phosphor(III)-Stickstoff-Ringe</b> .....	<b>9</b>
<b>4. Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>11</b>
<b>4.1 Einfach- zweifach- und dreifach koordinierter Phosphor an einer N-N-Einheit:</b> <b>Eine experimentelle und theoretische Studie</b> .....	<b>11</b>
<b>4.2 Ein Triazadiphosphol</b> .....	<b>14</b>
<b>4.3 <math>GaCl_3</math>-assistierte [2+3]-Cycloaddition: Ein Weg zu Tetrazaphospholen</b> .....	<b>16</b>
<b>4.4 Ein kationisches cyclisches Phosphor(III)-azid</b> .....	<b>18</b>
<b>4.5. Eine ungewöhnliche Reaktion: Ein <math>GaCl_3</math>-assistierter Methyl/Chlor- Austausch in</b> <b>silylierten Hydrazindichlorarsanen</b> .....	<b>21</b>
<b>4.6 Lewis-Säure-assistierte Methyl-Austausch Reaktionen in silylierten</b> <b>Aminodichlorarsanen</b> .....	<b>23</b>
<b>4.7 Tetrazarsole – eine neue Klasse binärer Arsen-Stickstoff-Heterocyclen</b> .....	<b>26</b>
<b>4.8 Kationische cyclische Arsen(III)-azide</b> .....	<b>28</b>
<b>5. Ausgewählte Original-Publikationen</b> .....	<b>31</b>
<b>5.1 Mono-, Di- and Tri-Coordinated Phosphorus Attached to a N-N Unit: An</b> <b>Experimental and Theoretical Study</b> .....	<b>32</b>
<b>5.2 Ein Triazadiphosphol</b> .....	<b>45</b>
<b>5.3 <math>GaCl_3</math>-assisted [2+3] cycloaddition: A route to tetrazaphospholes</b> .....	<b>50</b>
<b>5.4 Ein kationisches cyclisches Phosphor(III)-azid</b> .....	<b>54</b>
<b>5.5. An Unusual Reaction: a <math>GaCl_3</math>-Assisted Methyl/Chlorine Exchange in Silylated</b> <b>Hydrazinodichloroarsane</b> .....	<b>59</b>
<b>5.6 Lewis-Acid-Assisted Methyl Exchange Reactions In Silylated</b> <b>Aminodichloroarsane</b> .....	<b>67</b>

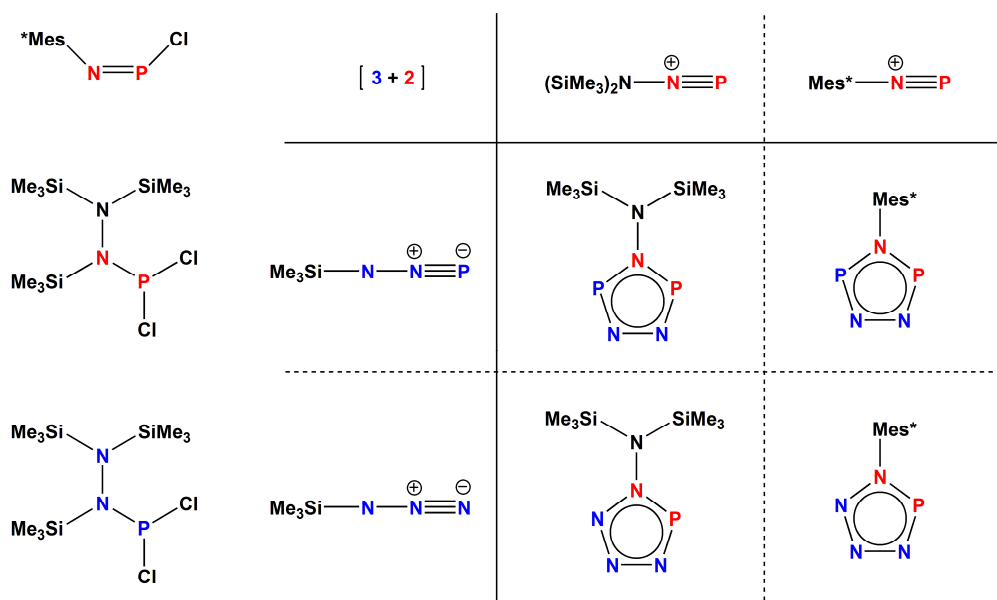
<b>5.7 Tetrazarsole – eine neue Klasse binärer Arsen-Stickstoff-Heterocyclen.....</b>	<b>78</b>
<b>5.8 Cationic Cyclic Arsenic(III)Azides .....</b>	<b>83</b>
<b>6. Literatur .....</b>	<b>87</b>



# 1. Aufgabenstellung

Ausgangspunkt dieser Arbeit war die Fragestellung, wie man Zugang zu Azid-Analoga des Phosphors gelangt, also z.B. R–NNP, R–PNN, R–PNP, R–NPP, R–PPN etc. Hierzu sollte eine geeignete R–NNP bzw R–PNN -Einheit durch LiCl-Eliminierungsreaktion ausgehend von Bis[lithium-tris(trimethylsilyl)-hydrazid] durch Umsetzung mit verschiedenen Chlorphosphanen  $R_n\text{PCl}_{3-n}$  ( $R$  = organischer Rest und  $n = 0, 1, 2$ ) zu entsprechenden Hydrazinphosphanen  $(\text{SiMe}_3)_2\text{N}-(\text{SiMe}_3)\text{N}-\text{P}(\text{Cl}_{2-n})\text{R}_n$  aufgebaut werden. Ein Ziel war es, sowohl experimentell als auch theoretisch zu untersuchen ob die thermische Eliminierung von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  in den dargestellten Hydrazinphosphanen zu den gewünschten Phosphor-Azidanaloga führt.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Synthese neuer fünfgliedriger PN-Heterocyclen basierend auf einer  $\text{GaCl}_3$ -assistierten [3+2]-Cycloadditionsreaktion. Die Synthese von Azaphospholen ( $\text{RP}_x\text{N}_y$ ,  $x + y = 5$ , mit  $x = 1, 2, 3, 4$  und  $y = 1, 2, 3, 4$ ;  $R$  = organischer Rest) lässt sich ausgehend von einfachen R–NP<sup>+</sup> Bausteinen ( $R = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ,  $\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-Tri-tert-butylphenyl}$ ) als Dipolarophil und einem Syntheseäquivalent für NNP<sup>−</sup> oder NNN<sup>−</sup> als 1,3-Dipol in formalen [3+2]-Cycloadditionen formulieren. In Abbildung 1 ist ein theoretischer Synthesebaukasten gezeigt, der mögliche Ziele dieser Arbeit vorweg stellt.



**Abbildung 1.** Baukastenprinzip zur Darstellung von Azaphospholen in [3+2]-Cycloadditionsreaktionen.

Des Weiteren sollte untersucht werden, inwieweit sich *cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazane als Syntheseäquivalente für Dipolarophile in GaCl<sub>3</sub>-assistierten [3+2]-Cycloadditionsreaktion eignen. Dabei stellt die kinetische Stabilisierung der monomeren Iminochlorphosphane RNPCl (R = sperriger organischer Rest) einen wesentlichen Aspekt dar.

Darüber hinaus sollte untersucht werden, inwieweit sich die gewonnenen Erkenntnisse auch auf Arsen, das schwere Homologe des Phosphors, übertragen lassen.

Die Untersuchung der Struktur sowie des chemischen Verhaltens der Verbindungen sollte durch schwingungsspektroskopische Methoden (Raman- und IR-Spektroskopie) und multinukleare Kernresonanzspektroskopie (<sup>31</sup>P-, <sup>29</sup>Si-, <sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N-, <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR) in Lösung und Festkörper zum einen, zum anderen mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie an geeigneten Einkristallen erfolgen. Diese Daten sollten zudem mit den Ergebnissen von *ab-initio*- und DFT-Rechnungen verglichen werden, und die Bindungsverhältnisse innerhalb der synthetisierten Moleküle aufgeklärt und charakterisiert werden. Dadurch sollte sowohl der Zusammenhang zwischen Struktur und chemischer Bindung als auch die Ladungsverteilung und Reaktivität erklärt werden. Berechnungen der chemischen <sup>31</sup>P-Verschiebungen sollten helfen, experimentelle Daten zu interpretieren.

## 2. Allgemeiner Teil

### 2.1. Abkürzungen

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Abkürzungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

**Tabelle 1.** Verwendete Abkürzungen.

Äq	Äquivalent	Me	Methyl-
AO	<i>atomic orbital</i>	MS	Massenspektroskopie
bzw.	beziehungsweise	NBO	<i>natural bond orbital</i>
d	Tag	<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl-
DFT	Dichtefunktional-Theorie	<i>n</i> -Pr	<i>n</i> -Propyl-
DMAP	4- <i>N,N</i> -(Dimethylamino)pyridin	NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
Et	Ethyl-	Ph	Phenyl-
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl-	Raman	Raman-Spektroskopie
IR	IR-Spektroskopie	<i>s</i> -Bu	<i>sec.</i> -Butyl-
h	Stunde	T	Temperatur
LP	<i>lone-pair</i>	<i>t</i> -Bu	<i>tert.</i> -Butyl-
MAS	<i>magic angle spinning</i>	X-ray	Röntgendiffraktometrie

### 2.2. Maßeinheiten

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

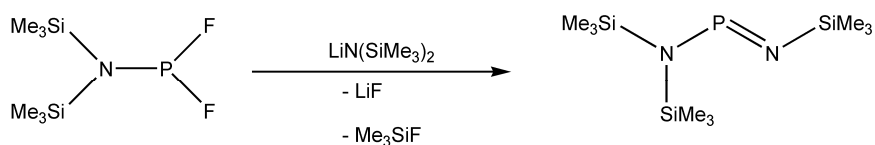
**Tabelle 2.** Vom SI-System abweichende Einheiten.

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

### 3. Bisheriger Kenntnisstand

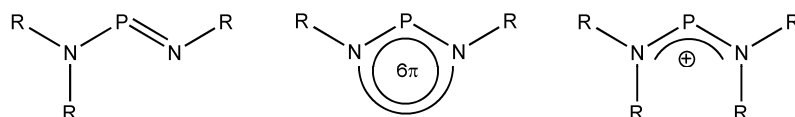
#### 3.1 PN-Chemie mit dreiwertigem Phosphor in niedriger Koordination

Die Phosphorchemie (und insbesondere die Phosphor-Stickstoffchemie) spielt eine wichtige Rolle in der synthetischen Chemie,<sup>[1]</sup> Katalyse,<sup>[2]</sup> Chemie der Polymere,<sup>[3]</sup> Biotechnologie<sup>[4]</sup> sowie in der Chemie des Lebens.<sup>[5]</sup> Allerdings betreffen diese Einsatzgebiete vor allem PN-Systeme mit Phosphor in der Oxidationsstufe +V. Phosphor(III)-Stickstoffverbindungen vor allem mit kleinen Koordinationszahlen am Phosphor ( $Z < 3$ ) sind erst viel später durch den Einsatz von sperrigen Substituenten (kinetische Stabilisierung) eingeführt worden.<sup>[6,7]</sup> So gelang Flick und Niecke im Jahre 1973 der erstmalige Nachweis einer Phosphor(III)-Verbindung, die strukturelle Elemente eines Phosphazens,  $-P=N-$ ,<sup>[8]</sup> aufwies. Dieses erste Iminoaminophosphan, mit Phosphor(III) in einer Zweifachkoordination, wurde durch die Reaktion von Bis(trimethylsilyl)-aminodifluorophosphan mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid erhalten (Gleichung 1).



**Gleichung 1** Darstellung von *N,N*-Bis(trimethylsilyl)amino-*N*<sup>1</sup>-(trimethylsilyl)iminophosphan.

Es dauerte nicht lange, bis weitere Phosphor-Stickstoff-Verbindungen mit zweifach koordiniertem Phosphor(III) synthetisiert wurden.<sup>[9]</sup> Analog zu den bekannten Phosphor-Kohlenstoff-Verbindungen können die P–N-Spezies mit zweifach koordiniertem Phosphor entsprechend ihrer strukturellen Elemente wie folgt eingeteilt werden (Abbildung 2).<sup>[10,11,12]</sup>

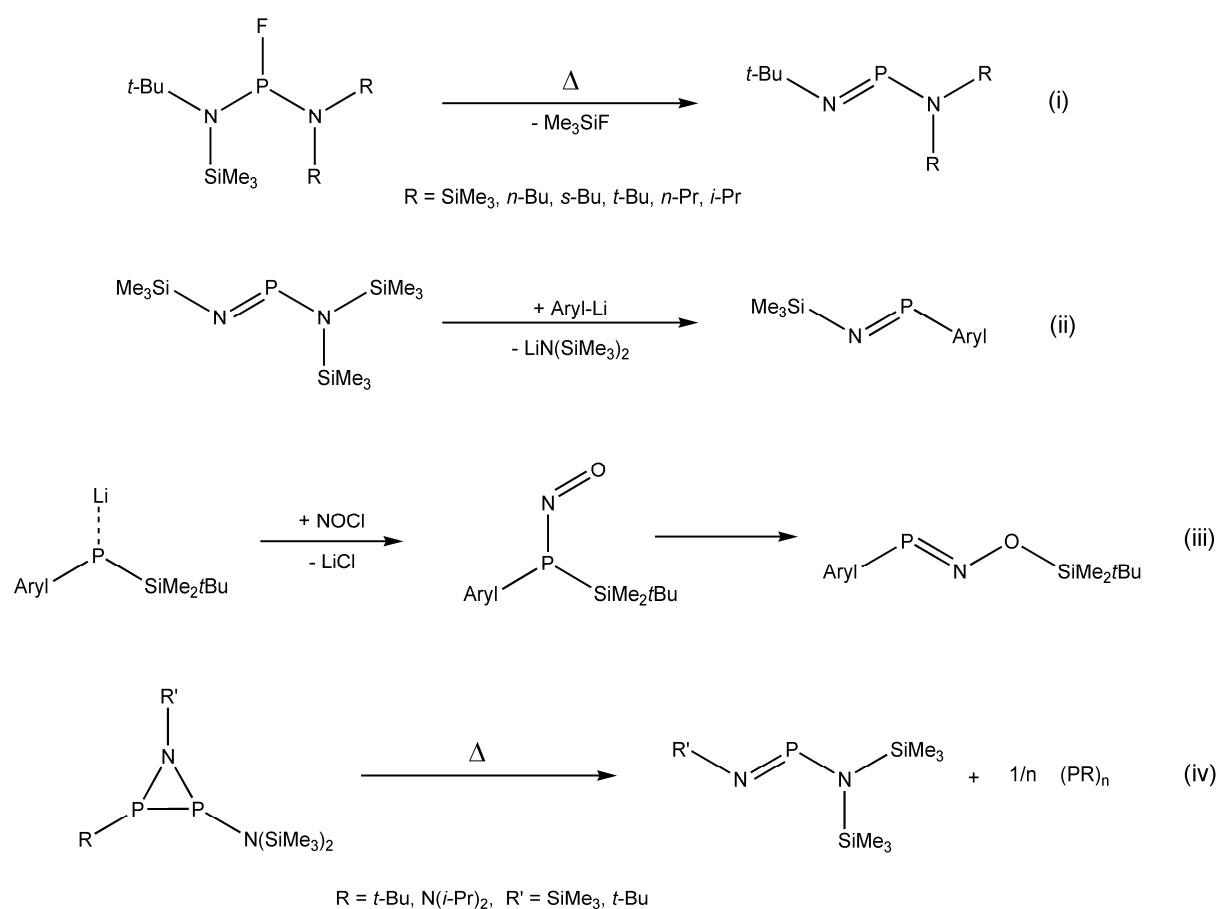


**Abbildung 2.** Unterschiedliche P–N-Spezies mit zweifach-koordiniertem Phosphor(III).

Da mittlerweile eine große Anzahl stabiler niedervalenter Phosphor-Stickstoff-Verbindungen bekannt sind, werden diese Spezies nicht mehr als „Exoten“ in der Hauptgruppenelementchemie betrachtet. Die verschiedenen PN-Fragmente zeichnen sich

durch eine große strukturelle Vielfalt und ungewöhnliches chemisches Verhalten aus; hauptsächlich ist dafür das (3p–2p)- $\pi$ -P–N-Bindungssystem verantwortlich. Zudem besitzen sowohl das P- als auch das N-Atom des P=N-Fragmentes noch ein freies Elektronenpaar, das sterisch aktiv ist.

Iminophosphane können folgendermaßen synthetisiert werden: (i) 1.2 Eliminierung,<sup>[11]</sup> (ii) Substitutionen an bekannten Iminophosphanen,<sup>[13]</sup> (iii) Umlagerungen<sup>[14]</sup> z.B. durch eine 1.3-Wanderung einer Silylgruppe von einem Phosphor zu einem Sauerstoff in  $\alpha$ - Position, das doppelt an ein Stickstoffatom gebunden ist<sup>[15]</sup> sowie (iv) Ringöffnung durch Erhitzen von  $\lambda^3, \lambda^5$  Aza-Diphosphiridinen (siehe Abbildung 3).<sup>[16,17]</sup>

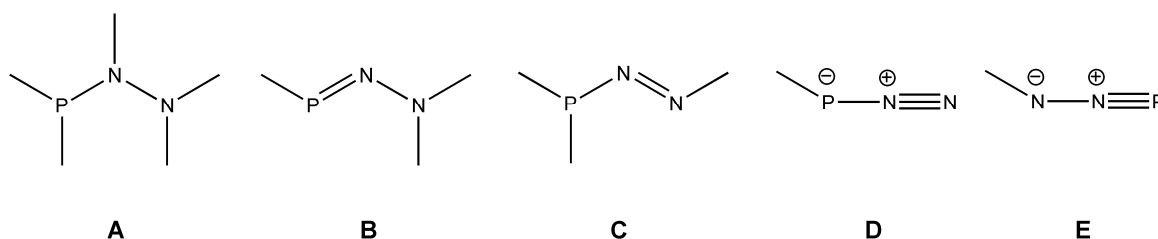


**Abbildung 3.** Unterschiedliche Synthesemöglichkeiten für Iminophosphane.

Die einfachste Methode zur Darstellung von Iminophosphanen stellt die 1.2-Eliminierung von Me<sub>3</sub>SiCl aus Aminophosphanen dar, die aus der Reaktion von PCl<sub>3</sub> mit den entsprechenden Lithiumamiden unter LiCl-Eliminierung leicht zugänglich sind.<sup>[9a,14]</sup>

### 3.2 Neutrale und Anionische Stickstoffreiche bzw. Phosphorreiche $N_xP_y$ -Fragmente ( $x + y = 3$ , $x, y = 0, 1, 2, 3$ )

Über Verbindungen mit einem NNP-Fragment ist sehr wenig bekannt. Unter Berücksichtigung der Koordinationszahl am Phosphor(III)-Atom, können diese Spezies in fünf Klassen neutraler NNP-Gruppen unterteilt werden (Abbildung 4).

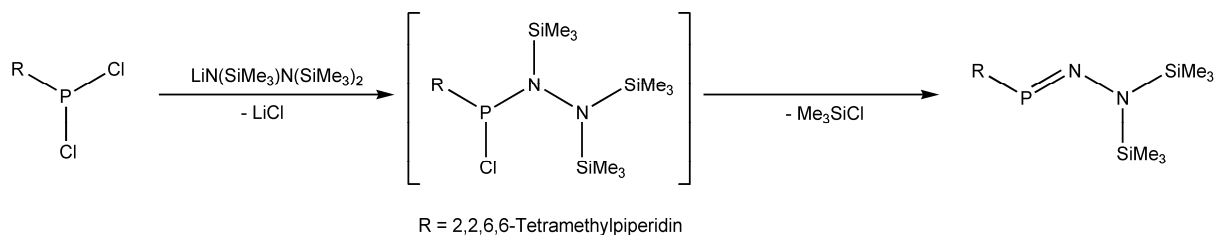


**Abbildung 4.** Unterschiedliche Klassen neutraler PNN-Spezies.

Die Aminophosphane **A** und **C** stellen dreifach koordinierte Phosphorspezies dar, können aber auch als Hydrazin- oder Diazanderivate betrachtet werden. **B** ist ein Phosphinidinhydrason (oder Diazaphosphen)<sup>[18]</sup> und ist, ebenso wie **D**, eine zweifach koordinierte Phosphorspezies. **D** und **E** können auch als Phosphor-substituierte Analoga von kovalenten Aziden betrachtet werden. Die einfach koordinierte Phosphorspezies **E** mit einer formalen Dreifachbindung zwischen Phosphor und Stickstoff kann auch als Phosphinidinium-Derivat aufgefasst werden.

In der Arbeitsgruppe Klingebiel wurde die Reaktion von Bis[lithiumtris(trimethylsilyl)hydrazid] mit  $BF_3$ ,  $SiF_4$  und  $PF_3$  untersucht; es wurden  $BF$ -,  $SiF$ - und  $PF$ -substituierte Hydrazinderivate vom Typ **A** erhalten.<sup>[19]</sup> Lässt man die  $PF_2$ -Hydrazinspezies mit  $LiN(SiMe_3)t-Bu$  reagieren, so erhält man ungesättigte Verbindungen vom Typ **B**. Die Autoren postulierten eine Salzeliminierung ( $LiF$ ) im ersten Schritt, gefolgt von einer Elimination von  $Me_3SiF$ , was zur Verbindung  $(SiMe_3)N-N=P-N(SiMe_3)(t-Bu)$  führte.

Die erste Charakterisierung einer Verbindung vom Typ **B** gelang wiederum Niecke und Mitarbeitern: ein (Tetramethylpiperidino)bis(trimethylsilyl)diazaphosphen. Dieses Aminodiazaphosphen wurde durch die Behandlung von *N*-(Dichlorphosphino)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin mit  $LiN(SiMe_3)-N(SiMe_3)_2$  erhalten (Abbildung 5).<sup>[20]</sup>



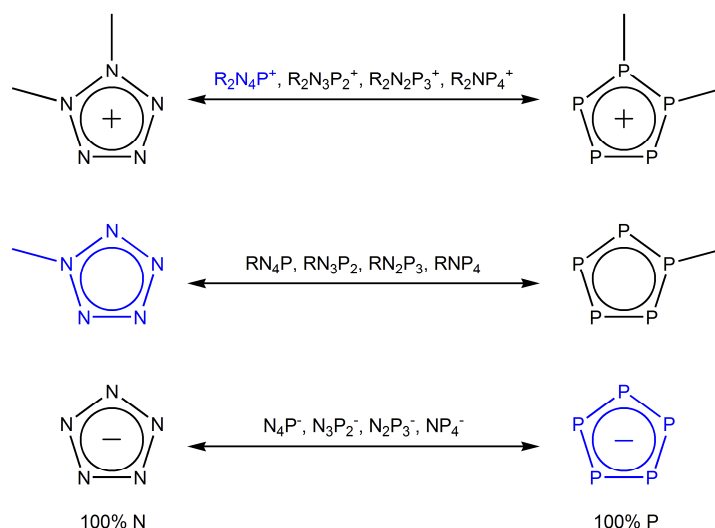
**Abbildung 5.** Synthese *N,N*-Bis(trimethylsilyl)amino-*P*-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)iminophosphen.

Wie bereits zuvor erwähnt, gibt es keine Beispiele von Azid-Analoga entsprechend **D** und **E** (Abbildung 4). Ebenso sind alle dreiatomigen binären Anionen, die sich nur aus Phosphor und Stickstoff zusammensetzen und damit die Phosphoranaloga des Azid-Anions darstellen, unbekannt:  $\text{NNP}^-$ ,  $\text{NPN}^-$ ,  $\text{PNP}^-$ ,  $\text{PPN}^-$ ,  $\text{PPP}^-$ . Die Potentialhyperflächen dieser Anionen wurden unter Verwendung von *ab-initio*-Methoden allerdings bereits berechnet. Diese theoretischen Arbeiten zeigen, dass die  $\text{N}_3^-$  und  $\text{N}_2\text{P}^-$  Ionen lineare Strukturen besitzen sollten, während  $\text{P}_3^-$  und  $\text{P}_2\text{N}^-$  verschiedene, nahezu energiegleiche Isomere (linear, gewinkelt oder zyklisch) aufweisen.<sup>[21]</sup>

P–N- und P–P- Doppel- und Einfachbindungen waren ebenfalls Gegenstand intensiver theoretischer Arbeiten,<sup>[11,22]</sup> da solche Bindungssituationen oft experimentell nur schwer zu fassen sind.<sup>[23]</sup>

### 3.3 Binäre fünfgliedrige Phosphor(III)-Stickstoff-Ringe (Azaphosphole)

In den letzten 50 Jahren sind nur sehr wenige, planare fünfgliedrige Ringmoleküle bzw. -ionen synthetisiert worden, die ausschließlich nur aus Phosphor(III) und/oder Stickstoffatomen bestehen. Bis heute kennt man drei verschiedene Systeme, die vollständig charakterisiert wurden (Abbildung 6):



**Abbildung 6.** Binäre fünfgliedrige PN-Ringsysteme mit P(III)-Atomen. Die blau-markierten Spezies waren bekannt und wurden vollständig charakterisiert.

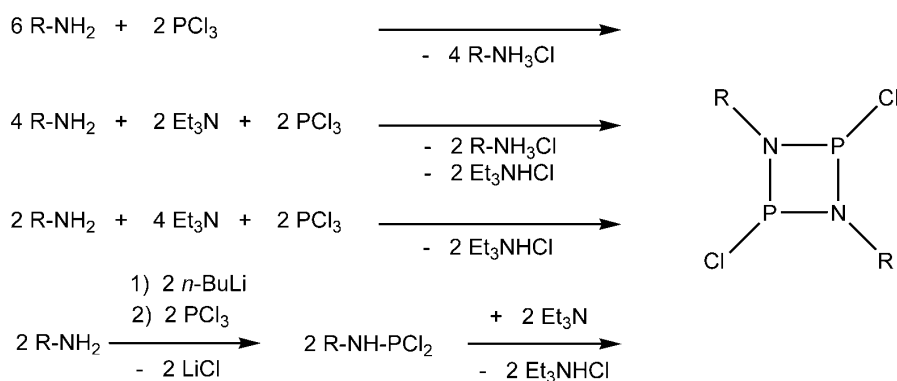
Die neutralen Pentazolderivate,  $RN_5$ ,<sup>[24]</sup> das Phospholid-Anion,  $P_5^-$ <sup>[25]</sup> und die 1-Alkyl-4-aryltetraazaphospholium-Kationen (als Tetrachloroaluminate),  $R_2N_4P^+$ .<sup>[26]</sup> Des Weiteren gibt es einige Arbeiten, die über das Pentazol-Anion (*cyclo-N<sub>5</sub><sup>-</sup>*) (in Lösung NMR-spektroskopisch beobachtet) berichten. Eine vollständige und eindeutige Charakterisierung des *cyclo-N<sub>5</sub><sup>-</sup>* ist jedoch bis dato noch nicht gelungen.<sup>[27]</sup>

Diese drei Verbindungsklassen (Abbildung 6) besitzen elektronische Strukturen, die denen von aromatischen Kohlenwasserstoffe ähneln;<sup>[28]</sup> d. h. sie besitzen formal  $(4n+2)$   $\pi$ -Elektronen und folgen damit der Hückel-Regel. Alle drei Ringsysteme können formal als [3+2] Cycloadditionsprodukt von  $N_xP_y$  und  $N_uP_v$  Fragmenten aufgefasst werden ( $x + y = 3$ ;  $x, y = 0, 1, 2, 3$ ;  $u + v = 2$ ;  $u, v = 0, 1, 2$ ). Die Cycloaddition stellt neben Oligo- und Polymerisationsreaktionen (oft begleitet von Abgabe an molekularem Stickstoff) einen wesentlichen Reaktionstyp zur Stabilisierung von Phosphor-Azid-Analoga dar. Das sich bevorzugt fünfgliedrige Ringsysteme ausbilden, deutet auf eine thermodynamische Begünstigung dieser gegenüber der sechsgliedrigen Alternativen hin.<sup>[25,26]</sup>



### 3.4 Binäre viergliedrige Phosphor(III)-Stickstoff-Ringe

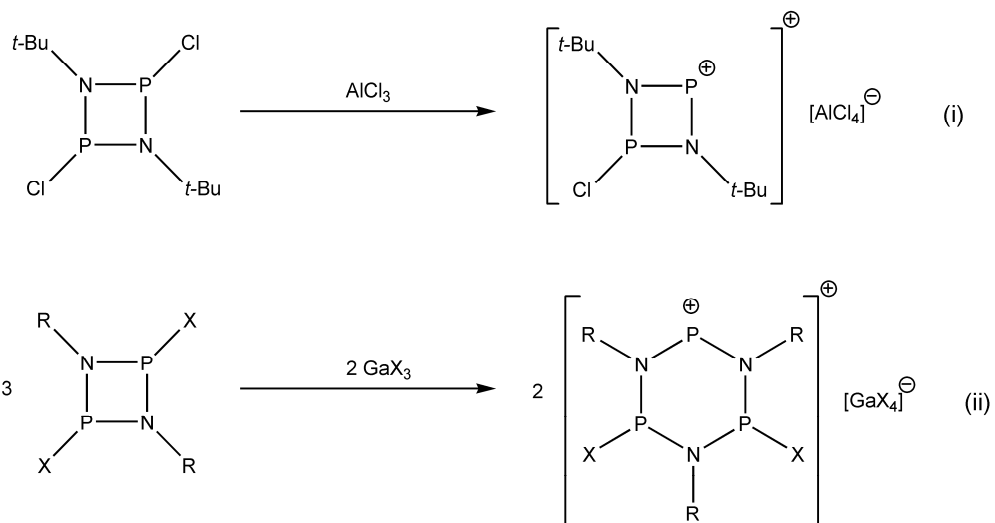
Bereits im Jahre 1894 gelang Michaelis *et al.* durch Umsetzung von Anilin und Phosphortrichlorid die Darstellung eines viergliedrigen Phosphor(III)-Stickstoff-Ringes  $[\text{PhNPCl}]_2$ , dem ersten Vertreter der Verbindungsklasse der sogenannten *cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazane, die auch als Phosphetidine bekannt sind.<sup>[29]</sup> In den folgenden Jahrzehnten wurde eine große Zahl an *cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazanen  $[\text{RNPR}']_2$  (R = Alkyl, Aryl, R' = Halogen, Alkyl, Aryl) dargestellt. Die einfachste Synthesemethode stellt hierbei die Kondensation von Halogenphosphanen mit primären Aminen unter HX-Eliminierung (X = Halogen) durch einen Überschuss an Base oder den Einsatz von starken Hilfsbase wie z.B. Triethylamin oder *n*-BuLi dar (Abbildung 7).<sup>[30]</sup>



**Abbildung 7.** Mögliche Synthesemethoden von *cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazanen.

Burford *et al.* nehmen an, dass bei  $[\text{RPNR}']_2$ -Derivaten in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch der Reste R und R' das Dimer oder das entsprechende Monomer begünstigt sein kann.<sup>[30,22]</sup> So liegt das Iminophosphan  $\text{Mes}^*\text{NPCl}$  sowohl im Festkörper als auch in Lösung monomer vor, und besitzt eine rote Farbe,<sup>[13b]</sup> während Iminophosphane mit nur geringfügig kleineren Substituenten wie 2,6-Diisopropylphenyl als Dimer auftreten und farblos sind.

Die erste Beobachtung eines Diphosphadiazaniumkations ( $\text{R}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{Cl}^+$ , R = *t*-Bu) in einer  $^{31}\text{P}$ -NMR-Studie gelang Cowley *et al.* bei der Reaktion des entsprechenden *cyclo*-Diphosphadiazans mit  $\text{AlCl}_3$  unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie (Abbildung 8, i).<sup>[31]</sup> Etwas später berichteten Burford *et al.* über die Bildung von 1-Halogen-2,4-di(aryl)-*cyclo*-1,3-dipnicta-2,4-diazaniumkationen als Intermediaten bei der Reaktion von  $[\text{RNPX}]_2$  (R = 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl; X = Cl, Br) mit  $\text{GaX}_3$ , die über eine  $\text{GaX}_3$ -induzierte Ringerweiterung zur Bildung der Trimere  $[\text{RNPX}]_3$  führten (Abbildung 8, ii).<sup>[30b,d]</sup>



**Abbildung 8.** Bildung eines Monochlordiphosphadiazoniumkations und GaX<sub>3</sub>-induzierte Ringerweiterung.

Da Diphosphadiazoniumkationen hochreaktive Spezies bzw. Reaktionsintermediate darstellen, ist eine eindeutige Identifizierung bzw. strukturelle Charakterisierung bisher nicht gelungen.

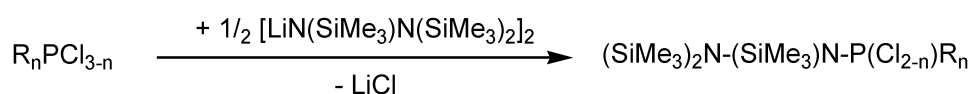
## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Einfach- zweifach- und dreifach koordinierter Phosphor an einer N-N-Einheit: Eine experimentelle und theoretische Studie

Gerd Fischer, Sebastian Herler, Peter Mayer, Axel Schulz, Alexander Villinger, Jan J. Weigand.

*Inorg. Chem.* **2005**, *44*(6), 1740 – 1751.

Der Ausgangspunkt dieser Arbeit war die Fragestellung, wie man Zugang zu kovalenten Azid-Analoga des Phosphors gelangt, also z.B. R–NNP oder R–PNN. Ein geeigneter Precursor, der sich in großen Mengen und guten Ausbeuten darstellen lässt, ist das Bis[lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid],<sup>[32]</sup> welches in einer LiCl-Eliminierungsreaktion mit Chlorphosphanen R<sub>n</sub>PCl<sub>3-n</sub> zu entsprechenden Hydrazinphosphanen reagiert. Auf diese Weise lässt sich denkbar einfach eine NNP-Einheit bilden (Gleichung 2, R = Ph und n = 0, 1, 2).



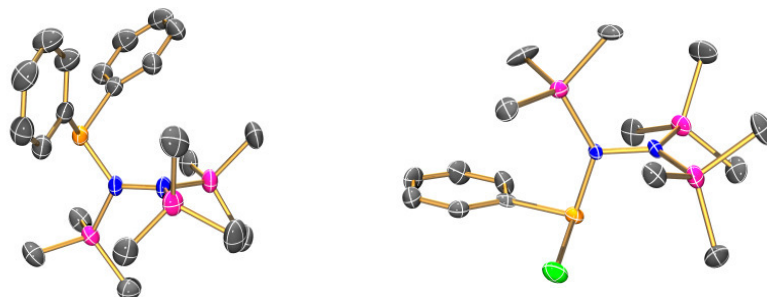
**Gleichung 2.** Darstellung verschiedener Hydrazinphosphate.

Die Reaktion mit PCl<sub>3</sub> wurde bereits von Niecke *et al.* beschrieben und führt zu dem erwarteten Produkt, einem *N,N',N'*-[Tris(trimethyl)silyl]hydrazindichlorphosphan, (SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N–(SiMe<sub>3</sub>)N–PCl<sub>2</sub>.<sup>[14]</sup>

Die Salzeliminierungsreaktionen von Diphenylchlorphosphan sowie Phenyl-dichlorphosphan mit Bis[lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid] in Ether bei Raumtemperatur stellen schnelle und saubere Reaktionen dar (Reaktionszeit eine Stunde) die in hohen Ausbeuten (> 90%) zu *N,N',N'*-[Tris(trimethyl)silyl]hydrazindiphenylphosphan, (SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N–(SiMe<sub>3</sub>)N–P(Ph)<sub>2</sub> und *N,N',N'*-[Tris(trimethyl)silyl]hydrazinphenylchlorphosphan, (SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N–(SiMe<sub>3</sub>)N–P(Ph)Cl führen. Überraschenderweise wird nur die Bildung von (SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N–(SiMe<sub>3</sub>)N–P(Ph)Cl, und (SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N–(SiMe<sub>3</sub>)N–PCl<sub>2</sub>, beobachtet, eine mögliche Me<sub>3</sub>SiCl-Eliminierung findet nicht statt (Abbildung 9).

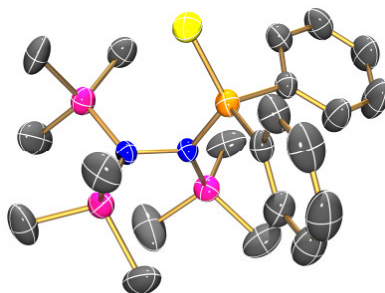
Wird das Hydrazinphenylchlorphosphan erhitzt, so ist erstaunlicherweise ebenfalls keine Bildung von Me<sub>3</sub>SiCl zu beobachten. Das Chloratom am Phosphor, das sich in α-

Position zur *N*-Silylgruppe befindet, ist thermisch bis über 120 °C stabil; bei dieser Temperatur sind sowohl  $(\text{SiMe}_3)_2\text{N}-(\text{SiMe}_3)\text{N}-\text{P}(\text{Ph})\text{Cl}$  als auch  $(\text{SiMe}_3)_2\text{N}-(\text{SiMe}_3)\text{N}-\text{PCl}_2$  im Vakuum flüchtig.



**Abbildung 9.** Molekülstrukturen von  $(\text{SiMe}_3)_2\text{N}-(\text{SiMe}_3)\text{N}-\text{P}(\text{Ph})_2$  und  $(\text{SiMe}_3)_2\text{N}-(\text{SiMe}_3)\text{N}-\text{P}(\text{Ph})\text{Cl}$  (Farbcode: P orange, Si pink, N blau, C grau, Cl grün).

Alle drei Hydrazinphosphane,  $(\text{SiMe}_3)_2\text{N}-(\text{SiMe}_3)\text{N}-\text{P}(\text{Cl}_{2-n})\text{R}_n$  (mit  $\text{R} = \text{Ph}$  und  $n = 0, 1, 2$ ), sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich, allerdings sind sie unter Argon bzw. in gängigen organischen Lösungsmitteln (z.B.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , *n*-Hexan etc.) über längere Zeit haltbar. Die Mono- wie auch die Dichlorspezies sind thermisch bis 110°C bzw. 60 °C stabil; oberhalb dieser Temperaturen geben sie langsam  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  ab, es entstehen gelbe oligomere Gemische, wobei der Phosphor(III) zum Phosphor(V) oxidiert wird. Die Hydrazinphosphane lassen sich leicht mit elementarem Schwefel, Selen oder Sauerstoff oxidieren, was zur Bildung von  $(\text{SiMe}_3)_2\text{N}-(\text{SiMe}_3)\text{N}-\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$  (Abbildung 10),  $(\text{SiMe}_3)_2\text{N}-(\text{SiMe}_3)\text{N}-\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$ ,  $(\text{SiMe}_3)_2\text{N}-(\text{SiMe}_3)\text{N}-\text{P}(\text{S})\text{Ph}(\text{Cl})$  und  $(\text{SiMe}_3)_2\text{N}-(\text{SiMe}_3)\text{N}-\text{P}(\text{Se})\text{Ph}(\text{Cl})$  führt.



**Abbildung 10.** Molekülstruktur von  $(\text{SiMe}_3)_2\text{N}-(\text{SiMe}_3)\text{N}-\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ . (Farbcode: P orange, S gelb, Si pink, N blau, C grau).

Die experimentellen und theoretischen Strukturdaten weisen alle eine große Übereinstimmung auf und es lassen sich für die Hydrazinphosphane drei wesentliche

Strukturmerkmale formulieren: (i) Man findet eine gestaffelte Konformation mit zwei zueinander senkrecht stehenden Ebenen entlang der N–N-Gruppe, (ii) beide Stickstoffatome befinden sich in einer ideal planaren Umgebung und (iii) der P–N Abstand ist deutlich kürzer als die Summe der Kovalenzradien für eine P–N-Einfachbindung, was durch eine starke intramolekulare Donor-Acceptor-Wechselwirkung im Bild lokalisierter Bindungorbitale (NBO) erklärt werden kann.<sup>[33]</sup>

Das *N,N',N'*-[Tris(trimethyl)silyl]hydrazindichlorphosphan,  $(\text{SiMe}_3)_2\text{N}-(\text{SiMe}_3)\text{N}-\text{PCl}_2$  stellt einen idealen Precursor für die Synthese eines Phosphor-Azidanalogons dar, welches entstehen sollte, wenn intramolekular zwei Moleküle  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  eliminiert werden.

Die thermische  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -Eliminierung wurde sowohl theoretisch als auch experimentell eingehend untersucht. Experimentell findet man nach thermischer Behandlung bei 150 °C (48 h) eine polymere Stickstoff-Phosphor(V)-Spezies. Die sukzessive intrinsische  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -Eliminierung ausgehend von *N,N',N'*-[Tris(trimethyl)silyl]hydrazindichlorphosphan, wurde eingehend durch Berechnung der Energiehyperfläche auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau untersucht, hierbei wurde festgestellt, dass die Aktivierungsbarrieren zwischen 160 und 190 kJ/mol liegen. Daher ist es nicht verwunderlich, dass bei Temperaturen oberhalb 65 °C Oligomerisationen bzw. Polymerisationen oft bei gleichzeitiger Oxidation experimentell zu beobachten sind.

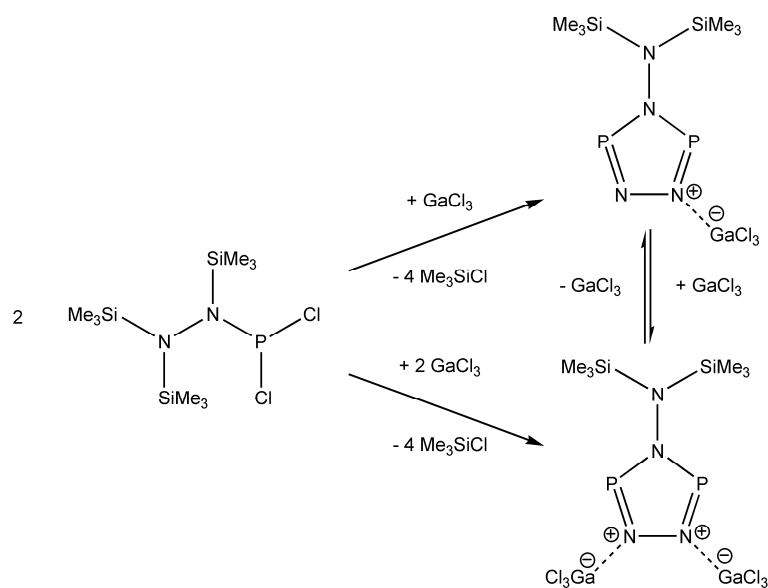
## 4.2 Ein Triazadiphosphol

Sebastian Herler, Peter Mayer, Jörn Schmedt auf der Günne, Axel Schulz, Alexander Villinger, Jan J. Weigand.

*Angew.Chem.* **2005**, *117*(47), 7968 – 7971.

Die vorhergehenden experimentellen und theoretischen Untersuchungen haben gezeigt, dass die Aktivierungsbarrieren für die Eliminierung von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  in  $(\text{SiMe}_3)_2\text{N}-(\text{SiMe}_3)\text{N}-\text{PCl}_2$  relativ groß sind, deshalb wurde im Folgenden eingehend untersucht, welchen Einfluss die Lewis-Säure  $\text{GaCl}_3$  auf die Eliminierung hat.

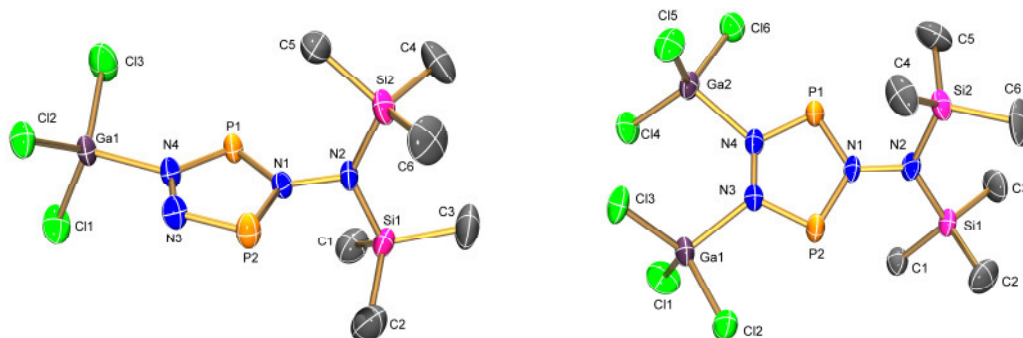
Dabei wurde festgestellt, dass die  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -Eliminierung durch Zugabe von  $\text{GaCl}_3$  bereits bei Raumtemperatur stattfindet und sich das bis dato unbekannte Triazadiphosphol stabilisiert als  $\text{GaCl}_3$ -Addukt in hohen Ausbeuten bildet (Abbildung 11).



**Abbildung 11.** Synthese von Triazadiphospholen stabilisiert als  $\text{GaCl}_3$ -Addukte.

Die Reaktionen von  $(\text{SiMe}_3)_2\text{N}-(\text{SiMe}_3)\text{N}-\text{PCl}_2$  mit  $\text{GaCl}_3$  lassen sich  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch sehr genau verfolgen. Diese Untersuchungen zeigten, dass die Bildung des Mono- wie auch des Diadduktes nach 2 h vollständig abgelaufen sind und ausschließlich zu einem Produkt, dem entsprechenden 4-Bis(trimethylsilyl)amino-1,2,4,3,5-triazadiphosphol Addukt führen (Abbildung 11). Auch durch  $^{31}\text{P}$ -MAS-Untersuchungen konnte das Vorliegen der gleichen Spezies im Festkörper nachgewiesen werden. Beide Addukte wurden vollständig charakterisiert (X-ray, NMR, MS, IR, Raman), und konnten in großen Ausbeuten ( $> 95\%$ )

synthetisiert werden, weshalb sie sehr interessante Ausgangsverbindungen zur Synthese neuer binärer PN-Verbindungen darstellen (Abbildung 12).



**Abbildung 12.** Molekülstruktur des GaCl<sub>3</sub> Mono- und Diadduktes vom 4-Bis(trimethylsilyl)amino-1,2,4,3,5-triazadiphosphol.

Beide Addukte sind sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich, aber in einer Argon-Atmosphäre oder aber in organischen Lösungsmitteln wie z.B. Benzol, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *etc.* stabil. Thermisch ist das Monoaddukt bis *ca.* 130 °C, das Diaddukt bis 96 °C stabil. Bei diesen Temperaturen beginnt langsame Me<sub>3</sub>SiCl-Abspaltung gefolgt von Oligomerisationsreaktionen.

Die Struktur, Bindung, <sup>31</sup>P-NMR-Daten und der Ladungstransfer wurden mittels Dichtefunktionaltheoriemethoden untersucht. Beide Addukte sind typische Charge-Transfer-Komplexe und die Bindung zwischen dem GaCl<sub>3</sub>-Fragment und dem RP<sub>2</sub>N<sub>3</sub>-Fragment (R = N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) kann als Donor-Acceptor-Bindung klassifiziert werden.

Für beide Verbindungen lassen sich ähnliche Strukturmerkmale formulieren: (i) Die P–N-σ- und π-Bindungen sind stark polarisiert, während die benachbarten N1–N2- und N3–N4-Bindungen nahezu ideal kovalent sind, (ii) die Stickstoffatome N1 und N2 befinden sich in einer fast planaren Umgebung, (iii) beide freien Elektronenpaare (p-AOs) sind orthogonal zueinander, was zur Konsequenz hat, dass das p-AO am N2-Atom in der Ringebene liegt und somit nicht zum π-Elektronensystem des P<sub>2</sub>N<sub>3</sub>-Rings beitragen kann. Das freie Elektronenpaar im p-AO am N1-Atom ist dagegen Teil des 6π-Elektronensystems des P<sub>2</sub>N<sub>3</sub>-Rings, wie die Untersuchung der nichtkovalenten Effekte zeigte.<sup>[33]</sup>

Formal kann die Bildung des P<sub>2</sub>N<sub>3</sub>-Rings als eine [3+2]-Cycloaddition von NNP<sup>-</sup>- und (SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N–NP<sup>+</sup>-Ionen angesehen werden oder als Dimerisierung eines Azid-Analogons, (SiMe<sub>3</sub>)NNP, das durch eine Cycloaddition, gefolgt von einer 1.4-Wanderung der SiMe<sub>3</sub>-Gruppe, stabilisiert wird.

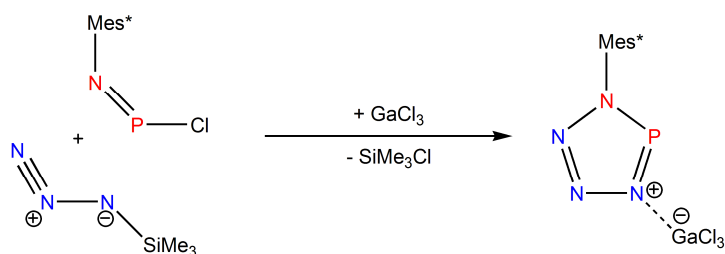
### 4.3. GaCl<sub>3</sub>-assistierte [2+3]-Cycloaddition: Ein Weg zu Tetrazaphospholen

Alexander Villinger, Peter Mayer, Axel Schulz.

*Chem. Commun.* **2006**, 11,1236 – 1238.

Die GaCl<sub>3</sub>-induzierte Me<sub>3</sub>SiCl-Eliminierung in (SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N–(SiMe<sub>3</sub>)N–PCl<sub>2</sub> bei Raumtemperatur, die in hohen Ausbeuten (> 95%) zur Bildung des ersten Triazadiphosphol führte, stellt eine schnelle (Reaktionszeit 1-2 h) und saubere Reaktion dar. Die Bildung des P<sub>2</sub>N<sub>3</sub>-Rings, kann formal als eine [3+2]-Cycloaddition von NNP<sup>-</sup> und (SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N–NP<sup>+</sup>-Ionen aufgefasst werden, wobei sowohl das Dipolarophil als auch der 1,3-Dipol erst *in situ* generiert werden. Dieses Prinzip sollte nun auf die Synthese weiterer binärer Azaphosphole (RP<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, x + y = 5, mit x, y = 1, 2, 3, 4; R = organischer Rest) übertragen werden: Das bekannte Iminophosphonium Kation [Mes\*NP]<sup>+</sup>, welches bereits von Niecke *et al.* in Form seines Tetrachloroaluminates beschrieben wurde,<sup>[13b]</sup> stellt ein ideales Syntheseäquivalent für einen R–NP<sup>+</sup>-Baustein dar. Als 1,3-Dipol wurde diesmal Trimethylsilylazid Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> eingesetzt, was zur Bildung eines Mes\*PN<sub>4</sub>-Ringes führen sollte.

Die Umsetzung von Mes\*NPCL mit Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> und GaCl<sub>3</sub> führte in der Tat zum ersten Tetrazaphosphol Mes\*PN<sub>4</sub> stabilisiert als GaCl<sub>3</sub>-Addukt (Abbildung 13).

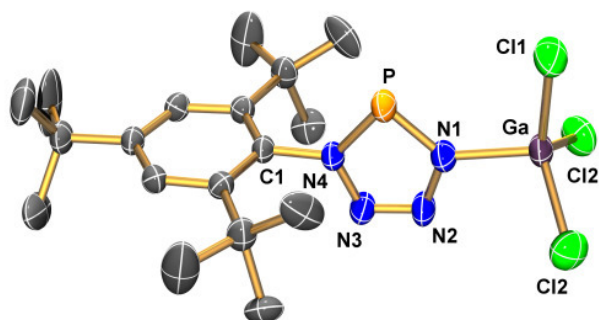


**Abbildung 13.** Synthese von Tetrazaphosphol stabilisiert als GaCl<sub>3</sub>-Addukt.

Die <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte, dass die Reaktion nach einer Stunde vollständig abgelaufen ist und auch hier ausschließlich zu einem Produkt, dem entsprechenden 1-(2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenyl)tetrazaphosphol als GaCl<sub>3</sub>-Addukt führt.

Das Tetrazaphosphol konnte in sehr guten Ausbeuten (> 98%) isoliert und vollständig charakterisiert (X-ray, NMR, MS, IR, Raman) werden. <sup>31</sup>P-MAS-NMR-Experimente bewiesen, dass es sich bei der Festsubstanz um dieselbe handelte, die zuvor in Lösung <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch beobachtet worden war (Abbildung 14).





**Abbildung 14.** Molekülstruktur des 1-(2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenyl)tetrazaphosphol.

Reines, trockenes Tetrazaphosphol ist bei Raumtemperatur instabil, ist wärme- und schlagempfindlich und zersetzt sich langsam im festen und gelösten Zustand unter Freisetzung von Stickstoff (detektiert über  $^{14}\text{N}$ -NMR- und MS-Experimente). Die farblosen Kristalle werden durch Anwesenheit von Spuren an Feuchtigkeit oder Sauerstoff schnell gelblich. Die intrinsische  $\text{N}_2$ -Freisetzung ist unter Stickstoff-Druck und bei tiefen Temperaturen erniedrigt. Deswegen kann 1-(2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenyl)tetrazaphosphol für eine kurze Zeit als Feststoff und gelöst in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (z.B. Benzol,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) unter Kühlung ( $T < -5\text{ °C}$ ) und Lagerung im Dunklen gehandhabt werden.

Die N-N-Abstände im Tetrazaphosphol sind wesentlich kürzer als die Summe der Kovalenz-Radien<sup>[34]</sup> was auf den partiellen Doppelbindungscharakter aller N–N-Bindungen hinweist, wobei die Bindungsordnung innerhalb der N2–N3-Bindung nahe bei zwei liegt. Deswegen scheint die Abgabe von molekularem Stickstoff bereits vorgeformt. Durch die Galliumtrichlorid-Adduktbildung wird der „nackte“  $\text{PN}_4$ -Ring durch den Arylrest und den  $\text{GaCl}_3$ -Rest sterisch abgeschirmt, was zu einer erstaunlichen Stabilität führt.

Die kurzen P–N und N–N Bindungslängen sowie die Planarität des  $\text{PN}_4$ -Rings weisen auf die Anwesenheit eines starken, delokalisierten  $6\pi$ -Elektronen-Systems hin, was durch MO- und NBO-Rechnungen Bestätigung findet.

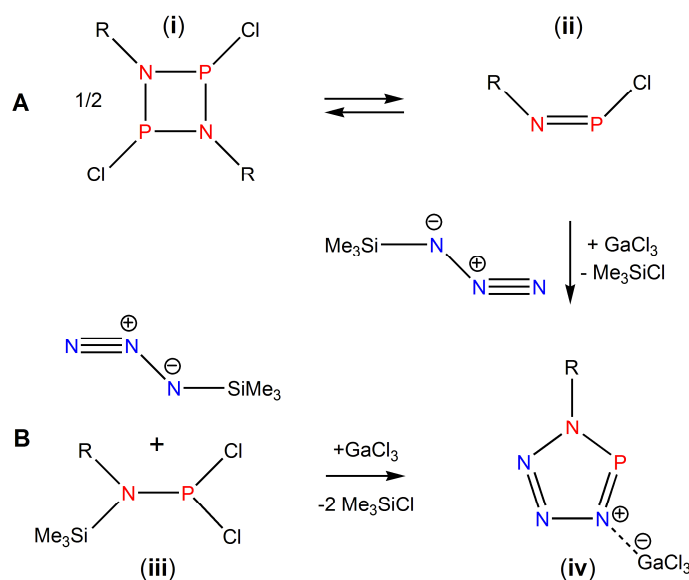
## 4.4 Ein kationisches cyclisches Phosphor(III)-azid

Dirk Michalik, Axel Schulz, Alexander Villinger, Nico Weding.

*Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6565 – 6568.

In der vorangehenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich das Prinzip der  $\text{GaCl}_3$ -assistierten [3+2]-Cycloaddition auf verschiedene 1,3-Dipole und Dipolarophile übertragen lässt. Als  $\text{R-NP}^+$  Syntheseäquivalent wurde unter anderem  $\text{Mes}^*\text{NPCl}$  eingesetzt. Wie bereits erwähnt, ist dieses das einzige bekannte monomere Iminochlorphosphan, was in der Literatur häufig auf den großen sterischen Anspruch des  $\text{Mes}^*$ -Restes zurückgeführt wird. Alle weiteren bekannten *cyclo*-1,3-Dichlor-2,4-di(aryl)-1,3-diphospha-2,4-diazane  $[\text{RNPCl}]_2$  ( $\text{R} = \text{Aryl}$ ) liegen sowohl in Lösung als auch im Festkörper als Dimer vor.

Im Folgenden wurde deshalb untersucht, ob es durch Einsatz eines sehr sperrigen *m*-Terphenyl-Restes (2,6-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl = Ter) möglich ist, das entsprechende Iminochlorphosphan  $\text{TerNPCl}$  bezüglich der Dimerisierung kinetisch zu stabilisieren (Abbildung 15, Reaktion A). Des Weiteren wurde das silylierte Dichlorphosphan  $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{PCl}_2$  dargestellt, das ein interessantes  $\text{R-NP}^+$  Syntheseäquivalent darstellen sollte (Abbildung 15, iii).

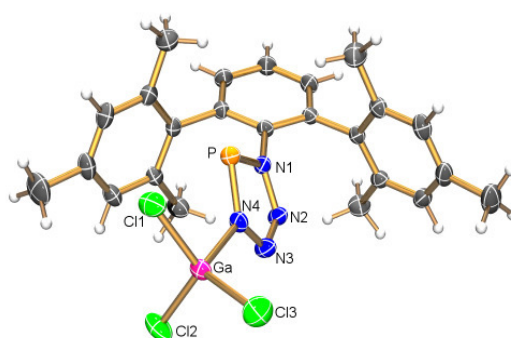


**Abbildung 15.** Mögliche Synthesewege zur Darstellung von Tetrazaphospholen ( $\text{R} = \text{Ter}, \text{Mes}^*$ ).

Ausgehend von  $\text{TerNH}_2$ <sup>[35]</sup> bzw.  $\text{TerNH}(\text{SiMe}_3)$  konnten das Iminochlorphosphan sowie das silylierte Dichlorphosphan (i und iii) in guten Ausbeuten (> 90%) dargestellt

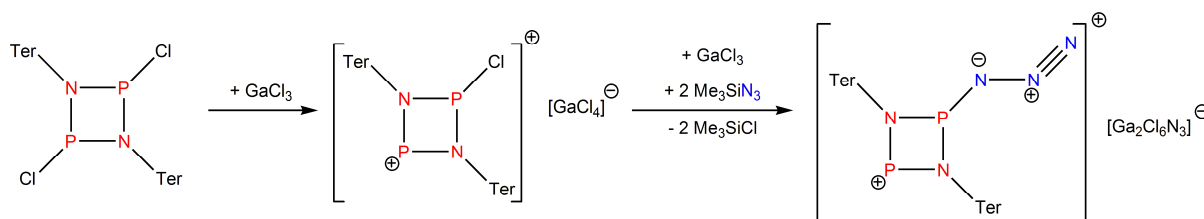
werden, allerdings liegt das Iminochlorphosphan  $\text{TerNPCl}$  überraschender Weise in Lösung und Feststoff als Dimer  $[\text{TerNPCl}]_2$  vor.

Die Umsetzung des silylierten Dichlorphosphan  $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{PCl}_2$  mit  $\text{GaCl}_3$  und  $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$  führte in der Tat zum erwarteten 1-[2,6-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-tetrazaphosphol stabilisiert als  $\text{GaCl}_3$ -Addukt, allerdings ist dieses im Vergleich zum  $\text{Mes}^*$ -Derivat deutlich labiler (Abbildung 16). So zersetzt es sich zügig in polaren Lösemitteln oberhalb  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ , und kann auch in Festsubstanz nur bei tiefen Temperaturen ( $T < -20\text{ }^\circ\text{C}$ ) gelagert werden. Eine vollständige Charakterisierung (X-ray, NMR, MS, IR, Raman) war dennoch möglich.



**Abbildung 16.** Molekülstruktur des  $\text{GaCl}_3$ -Adduktes vom 1-[2,6-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-tetrazaphosphol.

Bei der Umsetzung des  $[\text{TerNPCl}]_2$  mit  $\text{GaCl}_3$  wurde eine tiefrote Lösung erhalten, und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren bestätigten die quantitative Bildung einer neuen Verbindung innerhalb von zehn Minuten nach Zugabe des  $\text{GaCl}_3$  (Abbildung 17).

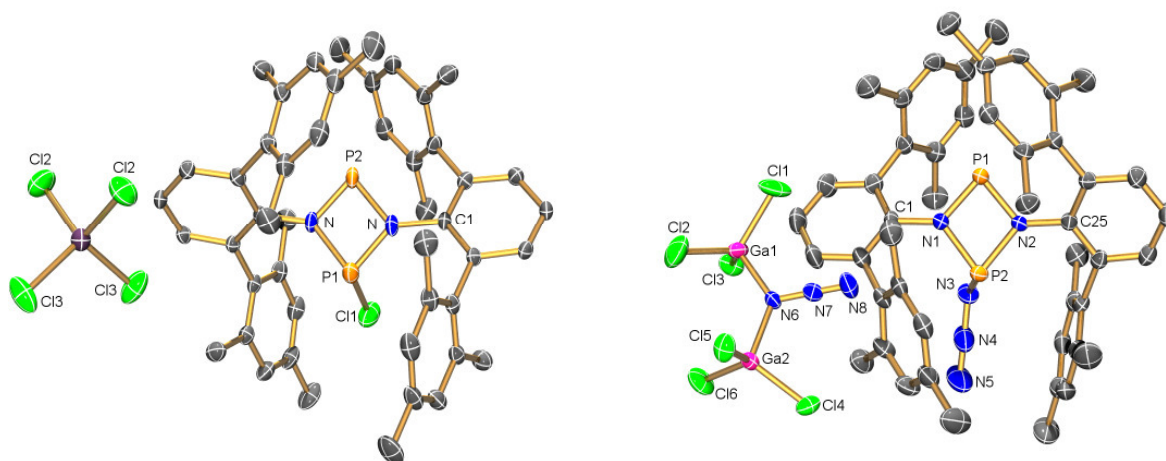


**Abbildung 17.** Synthesewege der beiden *cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazonium Salze.

Die Strukturanalyse der roten Kristalle ergab, dass es sich dabei um ein beeindruckendes 1-Chlor-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazoniumkation als Tetrachlorogallat handelte (Abbildung 18).

Eine  $\text{GaCl}_3$ -assistierte [3+2]-Cycloaddition wurde dennoch durch Umsetzung mit  $\text{GaCl}_3$  und zwei Äquivalenten  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  versucht, wobei in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren ebenfalls die schnelle und quantitative Bildung einer neuen Spezies zu beobachten war (Abbildung 17).

Die Strukturanalyse zeigte wiederum ein beeindruckendes 1-Azido-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazoniumkation als  $\mu$ -Azidohexachloridodigallat. Offenbar führt die Zugabe von  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  in Gegenwart von  $\text{GaCl}_3$ -zu einem ungewöhnlichen Chlor/Azid Austausch im 1-Chlor-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazoniumkation (Abbildung 18).



**Abbildung 18.** Molekülstruktur des 1-Chlor-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazonium Tetrachlorogallat und des 1-Azido-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazonium  $\mu$ -Azidohexachloridodigallat.

Beide Verbindungen sind die ersten strukturell charakterisierten Vertreter der Verbindungsklasse der *cyclo*-Diphosphadiazoniumkationen, darüber hinaus stellt das 1-Azido-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazoniumkation das erste strukturell charakterisierte kationische Phosphor(III)-Azid da. Das  $\mu$ -Azidohexachloridodigallat Anion war ebenso bis dato unbekannt.

Die beiden *cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazonium Salze konnten in hoher Ausbeute (> 93%) in Form roter Kristalle isoliert und vollständig charakterisiert (X-ray, NMR, MS, IR, Raman) werden, sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich, allerdings in einer Argonatmosphäre längere Zeit stabil. Das Azid ist weder hitze- noch schlagempfindlich und zersetzt sich erst ab  $140\text{ }^\circ\text{C}$ , was eine erstaunliche Stabilität für ein Phosphorazid bedeutet. Beide Verbindungen lassen sich leicht in größeren Mengen synthetisieren und können in einer abgeschmolzenen Glasampulle unter Lichtausschluss bei  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  unbegrenzt aufbewahrt werden.

Die  $\text{P}_2\text{N}_2$ -Ringe sind nahezu planar, allerdings leicht verzerrt mit zwei längeren und zwei signifikant kürzeren P–N-Bindungen. Letztere sind deutlich kleiner als die Summe der Kovalenzradien,<sup>[34]</sup> was auf einen signifikanten Doppelbindungscharakter für diese Bindungen schließen lässt.

## 4.5. Eine ungewöhnliche Reaktion: Ein GaCl<sub>3</sub>-assistierter Methyl/Chlor-Austausch in silylierten Hydrazindichlorarsanen

Peter Mayer, Axel Schulz, Alexander Villinger.

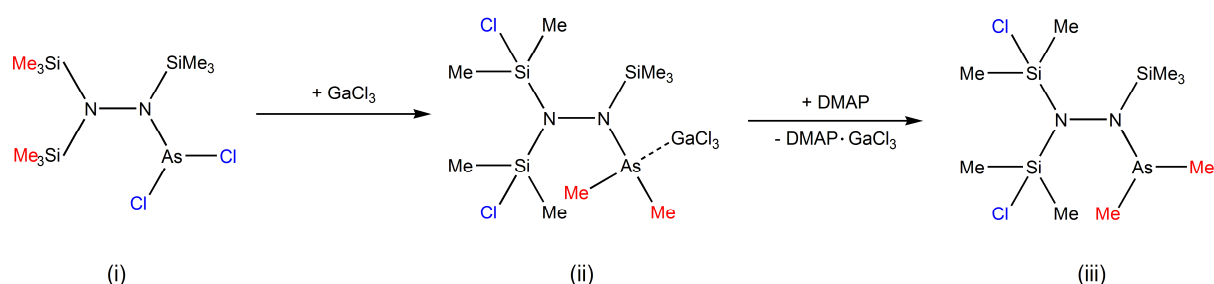
*Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8316 – 8322.

Die vorhergehenden Untersuchungen haben gezeigt, dass die Aktivierungsbarrieren für die Eliminierung von Me<sub>3</sub>SiCl in (SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-(SiMe<sub>3</sub>)N-PCl<sub>2</sub> relativ groß sind, jedoch durch die Zugabe der Lewis-Säure GaCl<sub>3</sub> bereits bei Raumtemperatur stattfindet, und in hohen Ausbeuten zur Bildung des Triazadiphosphol-stabilisiert als GaCl<sub>3</sub>-Addukt führte.

Im Folgenden wurde deshalb untersucht, ob sich das Prinzip der GaCl<sub>3</sub>-assistierten Me<sub>3</sub>SiCl-Eliminierung auch auf das schwere Homologe Arsen übertragen lässt.

Der entsprechende NNAs-Precursor - das *N,N',N'*-[Tris(trimethylsilyl)]hydrazin(dichlor)arsan, (SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-(SiMe<sub>3</sub>)N-AsCl<sub>2</sub> - ist in der Literatur bereits beschrieben worden,<sup>[36]</sup> und konnte in einer abgewandelten Synthese in guten Ausbeuten (> 75%) erhalten werden (Abbildung 19, i).

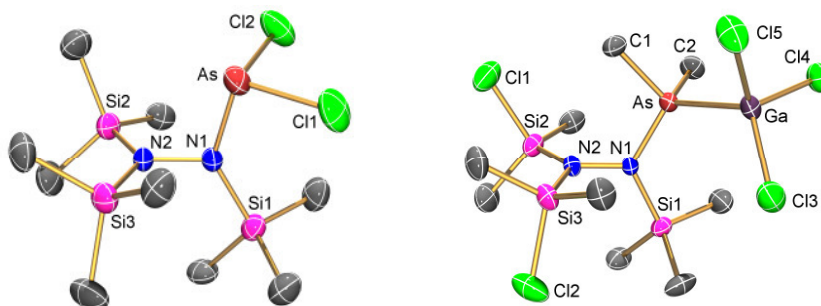
Die analoge Reaktion mit GaCl<sub>3</sub> führte jedoch nicht wie erwartet zu einem Triazadiarsol, sondern zur Bildung eines ungewöhnlichen Hydrazindimethylarsan, *N,N',N'*-[Bis(dimethylchlorsilyl)trimethylsilyl]hydrazin(dimethyl)arsan stabilisiert als GaCl<sub>3</sub>-Addukt (Abbildung 19, ii). Anders als bei der analogen Phosphorspezies beobachtet, ist hier anscheinend der Me/Cl-Austausch zwischen Silizium und Arsen gegenüber der Eliminierung von Me<sub>3</sub>SiCl bevorzugt.



**Abbildung 19.** GaCl<sub>3</sub>-assistierter Methyl/Chlor-Austausch.

Darüber hinaus konnte das freie Hydrazindimethylarsan durch Abtrennen des GaCl<sub>3</sub> mit der starken Base *N,N*-(Dimethylamino)pyridin isoliert werden (Abbildung 19, iii). Beide Reaktionen sind reproduzierbar, und verlaufen in moderaten Ausbeuten (> 53%).

Die drei Verbindungen sind bis zu einer Temperatur von 100 °C stabil, wobei  $N,N',N'$ -[Tris(trimethylsilyl)]hydrazin(dichlor)arsan und  $N,N',N'$ -[Bis(dimethylchlorsilyl)-trimethylsilyl]hydrazin(dimethyl)arsan bei dieser Temperatur im Vakuum flüchtig sind und deshalb leicht durch Sublimation gereinigt werden können. Alle drei Spezies sind sehr sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich, aber in einer Argon-Atmosphäre oder aber in organischen Lösungsmitteln wie z.B. Benzol,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , *etc.* stabil und konnten daher vollständig charakterisiert (X-ray, NMR, MS, IR, Raman) werden (Abbildung 20).



**Abbildung 20.** Molekülstruktur des  $N,N',N'$ -[Tris(trimethylsilyl)]hydrazin(dichlor)arsan und des  $N,N',N'$ -[Bis(dimethylchlorsilyl)trimethylsilyl]hydrazin(dimethyl)arsan  $\text{GaCl}_3$ -Addukt.

Ein  $\text{GaCl}_3$ -assistierter Me/Cl-Austausch zwischen Silizium und Arsen bzw. zwischen anderen Elementen wurde bisher in der Literatur nicht beschrieben. Es ist zwar bekannt, dass in der Reaktion von  $\text{GaCl}_3$  mit  $\text{SiMe}_4$  eine Übertragung der Methylgruppen auf das Gallium stattfindet, was letztlich zur Bildung von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  und  $[\text{MeGaCl}_2]_2$  führt,<sup>[37]</sup> im Gegensatz dazu kann das  $\text{GaCl}_3$  in der gefundenen Me/Cl-Austauschreaktion vollständig zurückgewonnen werden, und wirkt daher nur als Katalysator.

Der Austauschprozess ist mit -142 kJ/mol exergonisch, wie Rechnungen auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau zeigten.

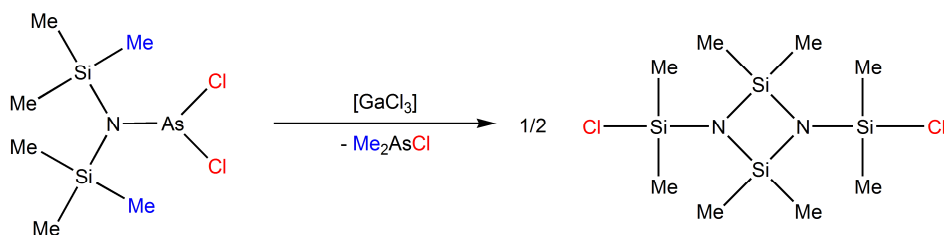
## 4.6. Lewis-Säure-assistierte Methyl-Austausch Reaktionen in silylierten Aminodichlorarsanen

Dirk Michalik, Axel Schulz, Alexander Villinger.

*Inorg. Chem.* **2008**, im Druck.

Wie in der vorangehenden Arbeit gezeigt werden konnte, führte die Umsetzung von  $(\text{SiMe}_3)_2\text{N}-(\text{SiMe}_3)\text{N}-\text{AsCl}_2$  mit  $\text{GaCl}_3$  anders als zuvor bei der analogen Phosphorspezies nicht zu einer  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -Eliminierung mit anschließender  $\text{GaCl}_3$ -assistierten [3+2]-Cycloaddition. Vielmehr wurde die Bildung eines ungewöhnlichen Hydrazindimethylarsan,  $N,N',N'$ -[Bis(dimethylchlorsilyl)trimethylsilyl]hydrazin(dimethyl)arsan in einer  $\text{GaCl}_3$ -assistierten Me/Cl-Austauschreaktion beobachtet. Um diesen neuen Reaktionstyp genauer verstehen zu können, wurden weitere Reaktionen mit verschiedenen silylierten Aminodichlorarsanen durchgeführt und der Einfluss der Lewis-Säure genauer untersucht.

Das einfachste silylierte Aminodichlorarsan,  $(\text{SiMe}_3)_2\text{NAsCl}_2$ , das bereits in der Literatur beschrieben worden war,<sup>[38]</sup> konnte in einer neuen Synthese in guten Ausbeuten (> 70%) dargestellt und erstmals strukturell charakterisiert werden. Die Umsetzung mit  $\text{GaCl}_3$  führte unter Eliminierung von  $\text{Me}_2\text{AsCl}$  zur Bildung des 1,3-Bis(chlordimethylsilyl)-2,2,4,4-tetramethyl-*cyclo*-disilazan, welches ebenfalls bereits in der Literatur beschrieben worden war (Abbildung 21).<sup>[39]</sup>



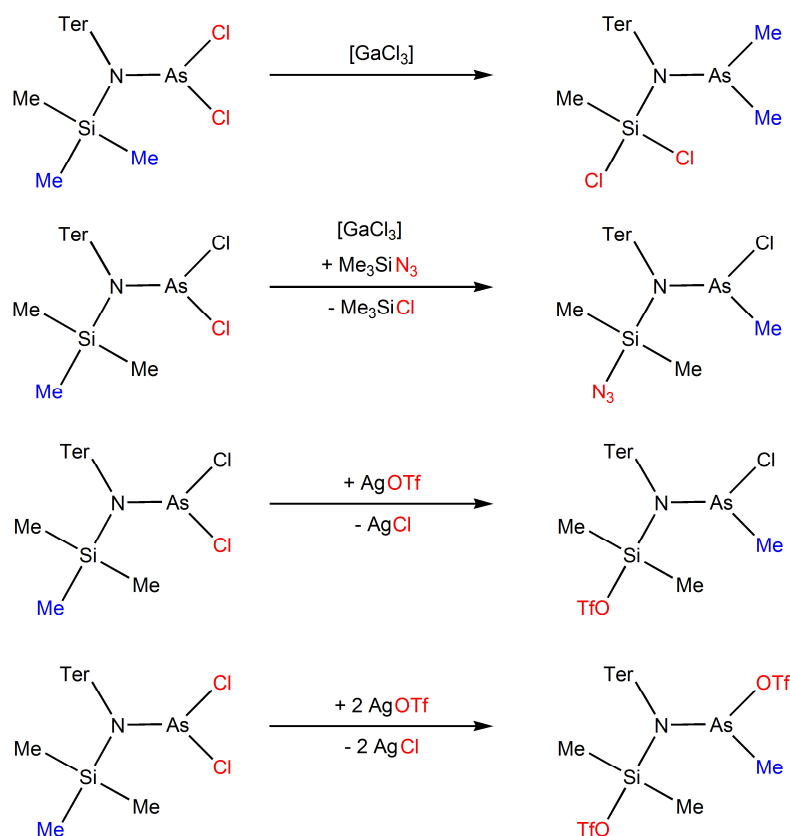
**Abbildung 21.**  $\text{GaCl}_3$ -assistierter Methyl/Chlor-Austausch.

Wieder wurde eine Me/Cl-Austauschreaktion beobachtet, wobei die intermediär entstehende Dimethylarsan-Spezies offensichtlich unter Abspaltung von  $\text{Me}_2\text{AsCl}$  zu einem *cyclo*-Disilazan weiterreagiert.

Des Weiteren wurden verschiedene Umsetzungen mit Trimethylsilyl(*m*-terphenyl)amino(dichlor)arsan  $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{AsCl}_2$  ( $\text{Ter} = 2,6\text{-Bis}(2,4,6\text{-trimethylphenyl})\text{-}$

phenyl), das in moderaten Ausbeuten (> 44%) ausgehend von TerNH(SiMe<sub>3</sub>) erstmals dargestellt werden konnte, durchgeführt.

Hierbei wurde keine Abspaltung von Me<sub>2</sub>AsCl beobachtet: Die Reaktion mit GaCl<sub>3</sub> führte unter vollständigem Me/Cl-Austausch zu Dichlormethylsilyl(m-terphenyl)amino-dimethylarsan, TerN(SiMeCl<sub>2</sub>)AsMe<sub>2</sub>, während bei gleichzeitiger Anwesenheit von Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> das Methyl/Azid-Austauschprodukt Azidodimethylsilyl(m-terphenyl)amino(chlor)methylarsan, TerN(SiMe<sub>2</sub>N<sub>3</sub>)AsMeCl erhalten wurde (Abbildung 22).

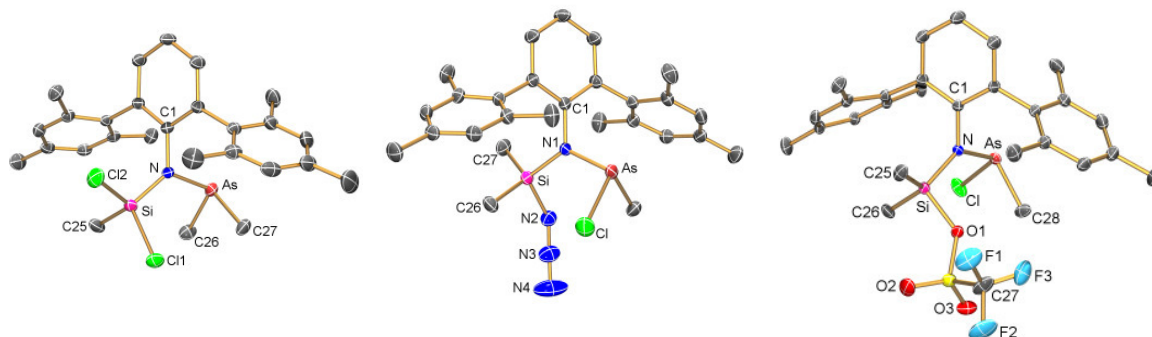


**Abbildung 22.** GaCl<sub>3</sub>-assistierte Methyl/Chlor-, Methyl/Azid- und Methyl/Triflat-Austauschreaktionen.

Um genauer verstehen zu können, welchen Einfluss die Lewis-Säure bei den beobachteten Reaktionen hat, wurden weitere Umsetzungen von TerN(SiMe<sub>3</sub>)AsCl<sub>2</sub> mit Silbertriflat AgOTf (OTf = Triflat) durchgeführt. Hierbei wurde ein Methyl/Triflat-Austausch beobachtet, der zur Bildung von *N*-(Trifluormethylsulfonatodimethylsilyl)-*N*-(m-terphenyl)amino(methyl)chlorarsan, TerN(SiMe<sub>2</sub>OTf)AsMeCl führte. Durch Zugabe eines weiteren Äquivalentes an AgOTf wurde *N*-(Trifluormethylsulfonatodimethylsilyl)-*N*-(m-terphenyl)amino-trifluormethylsulfonatomethylarsan, TerN(SiMe<sub>2</sub>OTf)AsMeOTf, erhalten (Abbildung 22).



Die durchgeführten Austauschreaktionen verlaufen mit guten bis sehr guten Ausbeuten (64 -96%), darüber hinaus konnten alle dargestellten Verbindungen vollständig (X-ray, NMR, MS, IR, Raman) charakterisiert werden (Abbildung 23).



**Abbildung 23.** Molekülstrukturen von  $\text{TerN}(\text{SiMe}_2\text{Cl}_2)\text{AsMe}_2$ ,  $\text{TerN}(\text{SiMe}_2\text{N}_3)\text{AsMeCl}$  und  $\text{TerN}(\text{SiMe}_2\text{OTf})\text{AsMeCl}$ .

Alle dargestellten Methylarsanverbindungen sind sehr sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich, aber in einer Argon-Atmosphäre oder aber in organischen Lösungsmitteln wie z.B. Toluol,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , *etc.* bei Raumtemperatur stabil. Die Azid-Spezies kann für kurze Zeit bei Raumtemperatur gehandhabt werden, sollte jedoch unter  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert werden.

Anhand der durchgeführten Reaktionen konnte gezeigt werden, dass der  $\text{GaCl}_3$ -assistierte Methyl/Chlor-Austausch, der am silylierten Hydrazindichlorarsan  $(\text{SiMe}_3)_2\text{N}-(\text{SiMe}_3)\text{N}-\text{AsCl}_2$  erstmals beschrieben wurde, auch auf andere silylierte Aminodichlorarsane erweitert werden kann. Darüber hinaus konnte auch  $\text{AgOTf}$  (bzw.  $\text{Ag}^+$ ) als Lewis-Säure eingesetzt, und verschiedene Anionen X ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{N}_3, \text{OTf}$ ) übertragen werden. Da silylierte Aminoarsane eine einfach zugängliche Verbindungsklasse darstellen, könnten diese neuen Lewis-Säure-assistierten Austauschreaktionen ein großes synthetisches Potential haben, vor allem hinsichtlich der Möglichkeit, Trimethylsilylgruppen unter Bildung neuer Si-X Bindungen zu modifizieren.

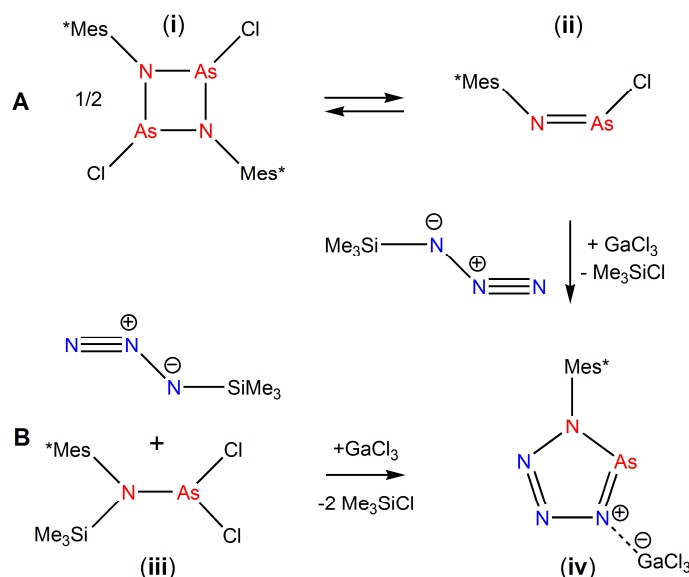
## 4.7 Tetrazarsole – eine neue Klasse binärer Arsen-Stickstoff-Heterocyclen

Axel Schulz, Alexander Villinger.

*Angew. Chem.* **2008**, *120*, 614 – 617.

Durch die GaCl<sub>3</sub>-assistierte [3+2]-Cycloaddition wurde ein einfacher Zugang zu binären Azaphospholen gefunden, wobei die Dipolarophile und 1,3-Dipole erst *in situ* durch Me<sub>3</sub>SiCl-Eliminierung generiert wurden. Während die Reaktion von (SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N–(SiMe<sub>3</sub>)N–PCl<sub>2</sub> mit GaCl<sub>3</sub> zum entsprechenden Triazadiphosphol nahezu quantitativ verlief, führte die analoge Reaktion des Hydrazindichlorarsanes (SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N–(SiMe<sub>3</sub>)N–AsCl<sub>2</sub> jedoch in einer unerwarteten Methyl/Chlor-Austauschreaktion zu einem Hydrazindimethylarsan.

Eine andere Möglichkeit zu einem binären Azarsol zu gelangen, schien deshalb die Umsetzung eines geeigneten Syntheseäquivalentes für R–NAs<sup>+</sup> (R = sperriger organischer Rest) als Dipolarophil mit Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> als 1,3-Dipol, was bereits in der analogen Reaktion von Mes\*NPCl zur Bildung des ersten Tetrazaphosphol führte.



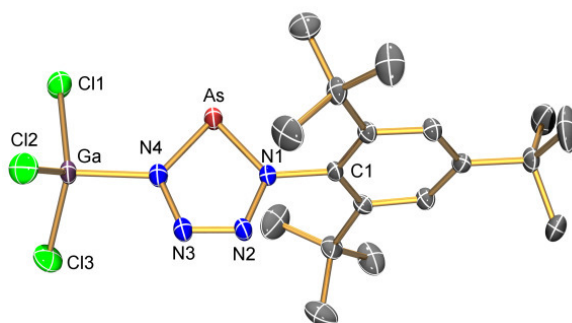
**Abbildung 24.** Mögliche Synthesewege zur Darstellung des 1-(2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenyl)tetrazarsol.

Das homologe Iminochlorarsan Mes\*NAsCl wurde bereits von Burford *et al.* beschrieben<sup>[40]</sup> und liegt im Festkörper als dimeres *cyclo*-Diarsadiazan [Mes\*NAsCl]<sub>2</sub> vor. Lösungen des *cyclo*-Diarsadiazans sind jedoch rot, was auf eine reversible Dissoziation hindeutete (Abbildung 24, Gleichung A).

Um das Dimer/Monomer-Gleichgewicht genauer zu untersuchen, wurden in dieser Arbeit deshalb  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren im Temperaturbereich zwischen  $-70$  und  $25\text{ }^\circ\text{C}$  gemessen, und es konnte ein Wert von  $2.2\text{ kJ/mol}$  für die molare Dissoziationsenthalpie abgeschätzt werden. Bei Raumtemperatur wurde ein Dimer/Monomer-Verhältnis von  $1 : 1.7$  gefunden, weshalb  $[\text{Mes}^*\text{NAsCl}]_2$  eine gute Quelle für monomeres  $\text{Mes}^*\text{NAsCl}$  darstellen sollte.

Das silylierte Aminodichlorarsan  $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{AsCl}_2$  wurde ebenfalls bereits in der Literatur beschrieben,<sup>[40]</sup> und sollte nach  $\text{GaCl}_3$ -assistierter  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -Eliminierung ein weiteres geeignetes Syntheseäquivalent für das Iminoarseniumkation  $\text{Mes}^*\text{NAs}^+$  darstellen (Abbildung 24, Gleichung B).

In der Tat führte sowohl die Umsetzung von  $[\text{Mes}^*\text{NAsCl}]_2$  mit zwei Äquivalenten  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  und  $\text{GaCl}_3$ , als auch die Reaktion von  $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{AsCl}_2$  mit einem Äquivalent  $\text{GaCl}_3$  in Gegenwart von  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  zur Bildung des gewünschten 1-(2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenyl)tetrazarsol  $\text{Mes}^*\text{N}_4\text{As}$  als  $\text{GaCl}_3$ -Addukt (Abbildung 24, iv).



**Abbildung 25.** Molekülstruktur des 1-(2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenyl)tetrazarsol.

Das Tetrazarsol konnte auf beiden Syntheserouten in sehr guten Ausbeuten ( $92 - 98\%$ ) isoliert und vollständig charakterisiert (X-ray, NMR, MS, IR, Raman) werden (Abbildung 25). Reines, trockenes Tetrazarsol ist thermisch stabil bis Temperaturen oberhalb  $190 - 195\text{ }^\circ\text{C}$  (Zersetzung), ist weder hitze- noch schlagempfindlich und zersetzt sich nur sehr langsam unter  $\text{N}_2$ -Abgabe im Feststoff bzw. in Lösung bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Wenn Spuren an Feuchtigkeit und Sauerstoff zugegen sind, dann verfärben sich die farblosen Kristalle sofort gelb.

Wie bei den Pentazolen,<sup>[7]</sup> Triazadiphospholen<sup>[11]</sup> und Tetrazaphospholen<sup>[3]</sup> ist der  $\text{AsN}_4$ -Ring planar gebaut, was zusammen mit den kurzen As–N- und N–N-Abständen, auf das Vorliegen eines stark delokalisierten  $6\pi$ -Elektronensystems hindeutet, was durch MO- und NBO-Rechnungen unterstützt wird.<sup>[6]</sup>

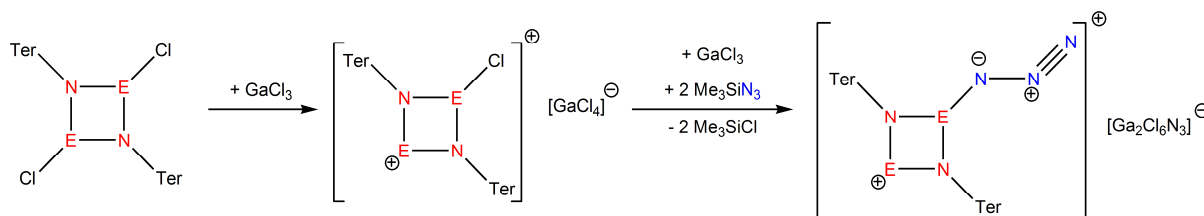
## 4.8 Kationische cyclische Arsen(III)-azide

Christine Fischer, Axel Schulz, Alexander Villinger.

*J. Am. Chem. Soc.* **2008**, eingereicht.

Um den Einfluss sperriger Reste auf das Monomer/Dimer-Gleichgewicht in *cyclo*-1,3-Diphospha-2,4-diazanen zu untersuchen und das monomere Iminochlorphosphan bezüglich der Dimerisierung kinetisch zu stabilisieren, wurde der sterisch anspruchsvolle *m*-Terphenyl-Rest (2,6-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl = Ter) eingesetzt. Überraschender Weise wurde dabei festgestellt, dass das entsprechende Iminochlorphosphan TerNPCl sowohl in Lösung als auch im Feststoff als Dimer [TerNPCl]<sub>2</sub> vorliegt. Allerdings führte die Umsetzung dieses *cyclo*-1,3-Diphospha-2,4-diazans mit GaCl<sub>3</sub> zur quantitativen Bildung eines 1-Chlor-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazaniumkations, das erstmals in Festsubstanz in Form des Tetrachlorogallats isoliert werden konnte. Darüber hinaus führte die Reaktion mit GaCl<sub>3</sub> und Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> zur Isolation des ersten kationischen Phosphor(III)-azides (Abbildung 26, E = Phosphor).

Im Folgenden wurde untersucht ob sich die homologen Arsenkationen ebenfalls auf die gleiche Weise darstellen lassen.



**Abbildung 26.** Synthese von *cyclo*-1,3-dipnicta-2,4-diazenium Kationen (E = P, As).

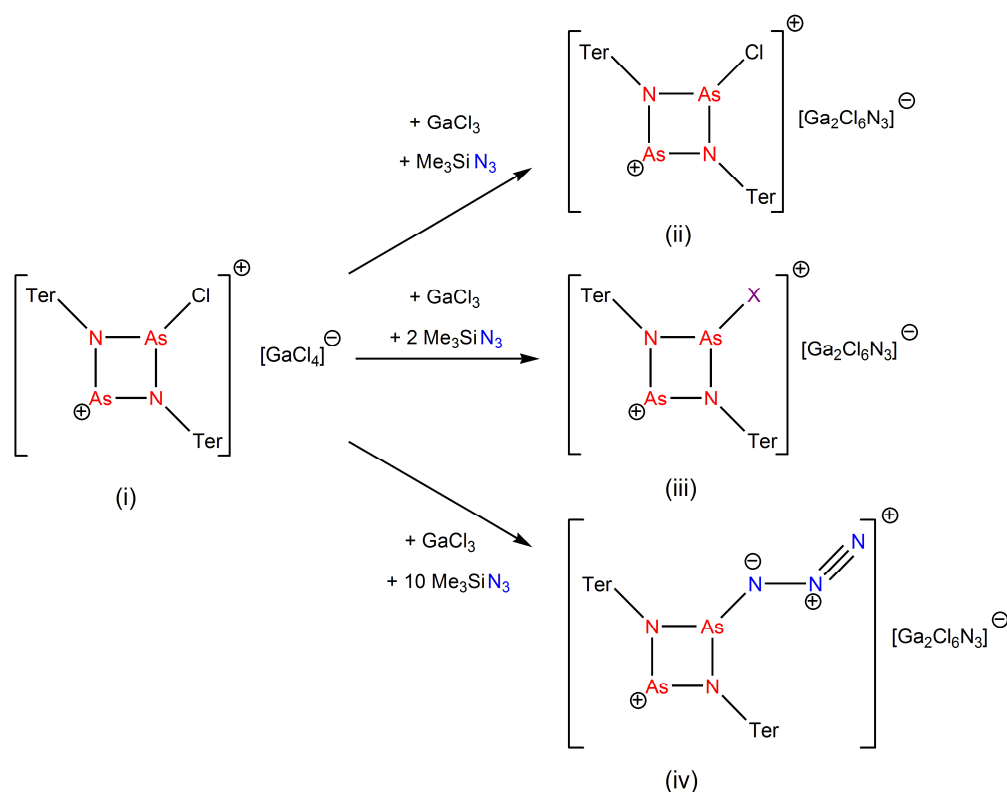
Ausgehend von TerNHAsCl<sub>2</sub> konnte [TerNAsCl]<sub>2</sub> in moderaten Ausbeuten (> 52%) dargestellt werden. Die Umsetzung mit GaCl<sub>3</sub> führte tatsächlich zur Bildung des 1-Chlor-*cyclo*-1,3-diarsa-2,4-diazenium-Tetrachlorogallat, das in hohen Ausbeuten (> 95%) in Form schwarzer Kristalle isoliert und vollständig charakterisiert (X-ray, NMR, MS, IR, Raman) werden konnte (Abbildung 27, i).

Weiterhin wurden Reaktion des *cyclo*-1,3-Diarsa-2,4-diazenium-Tetrachlorogallats mit einem weiteren Äquivalent GaCl<sub>3</sub> und Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> in verschiedenen Stöchiometrien durchgeführt und eingehend untersucht:

Bei Zugabe von nur einem Äquivalent an  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  wurde kein Chlor/Azid-Austausch am *cyclo*-1,3-Diarsa-2,4-diazeniumkation beobachtet. Stattdessen konnte das 1-Chlor-*cyclo*-1,3-diarsa-2,4-diazenium-Kation als  $\mu$ -Azidohexachloridodigallat isoliert werden (Abbildung 27, ii). Anscheinend ist zunächst die Bildung dieses komplexen Anions, das zuvor bereits bei der Synthese des 1-Azido-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazenium-Kations beobachtet wurde bevorzugt.

Die Zugabe eines weiteren Äquivalents an  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  führte nur langsam zum Chlor/Azid-Austausch am 1-Chlor-*cyclo*-1,3-diarsa-2,4-diazeniumkation, wobei durch Aufarbeitung nach 16 h Reaktionsdauer Mischkristalle isoliert werden konnten. Diese bestanden zu ca. 75% aus einem 1-Chlor-*cyclo*-1,3-diarsa-2,4-diazeniumkation, und zu 25% aus einem 1-Azido-*cyclo*-1,3-diarsa-2,4-diazeniumkation (Abbildung 27, iii).

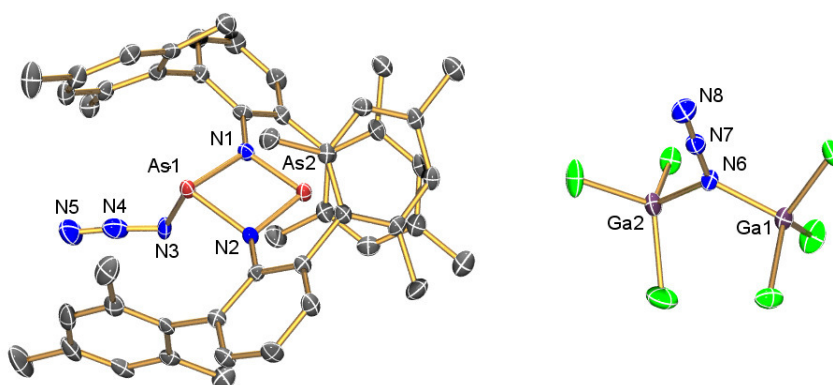
Erst die Zugabe eines großen Überschusses an  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  sowie eine längere Reaktionsdauer (2 Tage) führten zu einem vollständigen Chlor/Azid-Austausch, und reines 1-Azido-*cyclo*-1,3-diarsa-2,4-diazenium- $\mu$ -azidohexachloridodigallat konnte erhalten werden (Abbildung 27, iv).



**Abbildung 27.** Synthese von 1-Azido-*cyclo*-1,3-diarsa-2,4-diazenium Salzen ( $\text{X} = \frac{3}{4} \text{Cl}, \frac{1}{4} \text{N}_3$ ).

Die beiden reinen  $\mu$ -Azidohexachloridodigallat-Salze (ii und iv) konnten in hohen Ausbeuten (>97%) in Form schwarzer Kristalle isoliert werden und wurden vollständig charakterisiert (X-ray, NMR, MS, IR, Raman).

Die drei *cyclo*-1,3-Diarsa-2,4-diazonium-Salze (i, ii und iv) sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich, allerdings in einer Argonatmosphäre und in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  längere Zeit stabil, und sind weder hitze- noch schlagempfindlich. Alle Verbindungen lassen sich leicht in größeren Mengen synthetisieren und können in einer abgeschmolzenen Glasampulle unter Lichtausschluss bei  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  unbegrenzt aufbewahrt werden.



**Abbildung 28.** Molekülstruktur des 1-Azido-*cyclo*-1,3-diarsa-2,4-diazonium-  $\mu$ -azidohexachloridodigallat.

Die  $\text{As}_2\text{N}_2$ -Ringe sind nahezu planar, allerdings leicht verzerrt mit zwei längeren und zwei signifikant kürzeren As-N-Bindungen. Letztere sind deutlich kleiner als die Summe der Kovalenzradien,<sup>[34]</sup> was auf einen signifikanten Doppelbindungscharakter für diese Bindungen schließen lässt, und mit dem Vorliegen einer über die  $\text{NAsN}^+$ -Einheit delokalisierte  $\pi$ -Bindung im Einklang steht.

## **5. Ausgewählte Original-Publikationen**

Die präsentierten Arbeiten stellen eine Zusammenstellung ausgewählter Publikationen dar, eine vollständige Liste aller Veröffentlichungen befindet sich im Anhang.

Dieses Kapitel beinhaltet die Original-Publikationen bzw. Manuskripte zu den im Kapitel 4 vorgestellten Arbeiten. Der eigene Beitrag zu der betreffenden Publikation ist jeweils gesondert hervorgehoben.

## **5.1 Mono-, Di- and Tri-Coordinated Phosphorus Attached to a N-N Unit: An Experimental and Theoretical Study**

Gerd Fischer, Sebastian Herler, Peter Mayer, Axel Schulz, Alexander Villinger, Jan J. Weigand.

*Inorg. Chem.* **2005**, *44*(6), 1740 – 1751.

In dieser Publikation wurde der Großteil der experimentellen Arbeiten von mir durchgeführt.  
Der eigene Beitrag liegt bei ca. 80%.



# Mono-, Di-, and Tricoordinated Phosphorus Attached to a N–N Unit: An Experimental and Theoretical Study†

Gerd Fischer, Sebastian Herler, Peter Mayer,‡ Axel Schulz,\* Alexander Villinger, and Jan J. Weigand

Department of Chemistry and Biochemistry, Ludwig-Maximilians-Universität München  
Butenandtstrasse 5-13 (Haus F), 81377 München, Germany

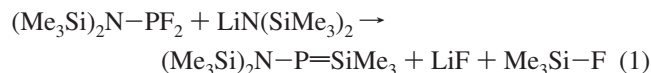
Received December 7, 2004

*N,N,N'*-[Tris(trimethylsilyl)]hydrazino-diphenylphosphane, (TMS)<sub>2</sub>N–(TMS)N–PPh<sub>2</sub> (**1**), and *N,N,N'*-[tris(trimethylsilyl)]hydrazino-phenyl(chloro)phosphane, (TMS)<sub>2</sub>N–(TMS)N–P(Cl)Ph<sub>2</sub> (**2**), were obtained in the reaction of bis-[lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazide] with Ph<sub>*n*</sub>PCl<sub>3–*n*</sub> (*n* = 1, 2). The structure and bonding of both species are discussed on the basis of experimentally observed (X-ray, Raman, NMR, and MS) and theoretically obtained data (B3LYP/6-31G(d,p), NBO analysis). Oxidation with sulfur and selenium results in the formation of (TMS)<sub>2</sub>N–(TMS)N–P(S)Ph<sub>2</sub> (**4**), (TMS)<sub>2</sub>N–(TMS)N–P(Se)Ph<sub>2</sub> (**5**), (TMS)<sub>2</sub>N–(TMS)N–P(S)Ph(Cl) (**6**), and (TMS)<sub>2</sub>N–(TMS)N–P(Se)Ph(Cl) (**7**). Moreover, the thermal decomposition of *N,N,N'*-[tris(trimethylsilyl)]hydrazine-dichlorophosphane, (TMS)<sub>2</sub>N–(TMS)N–PCl<sub>2</sub> (**3**) and the reaction with magnesium have been investigated. The formation and molecular structure of the novel MgCl<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>·2Mg[(TMS)NP(O)<sub>2</sub>N(TMS)<sub>2</sub>](THF) (**8**) salt containing the hitherto unknown (TMS)NP(O)<sub>2</sub>N(TMS)<sub>2</sub><sup>2–</sup> anion are discussed. DFT calculations (B3LYP/6-311+G(3df,2p)//B3LYP/6-31G(d,p)) are used to evaluate the bonding, ground-state structures, and energy landscape for the different isomers of **3**: the thermodynamics and kinetics of the successive elimination of chlorotrimethylsilane (TMS–Cl) resulting in the formation of covalent azide analogues such as TMS–PNN or TMS–NNP.

## Introduction

The low-coordination-number chemistry of the group 15 elements (N, P) has been developed extensively in the past thanks to the use of bulky groups.<sup>1</sup> It has been possible to characterize these reactive species because of their kinetic and thermodynamic stabilization by appropriate substitution.

It was not until 1973 that Flick and Niecke were able to prove the existence of a phosphorus(III) compound with the structural feature of a phosphazene, –P=N–.<sup>2</sup> This first iminophosphane, a phosphazene with phosphorus in coordination number 2, was obtained in the reaction of bis-(trimethylsilyl)amino(difluoro)phosphane with lithium-bis-(trimethylsilyl)amide (eq 1)



\* To whom correspondence should be addressed. E-mail: lex@cup.uni.muenchen.de. Fax: +49-89-218077492. Phone: +49-89-21807772.

† Dedicated to my father Dr. W. Schulz on the occasion of his 70th birthday.

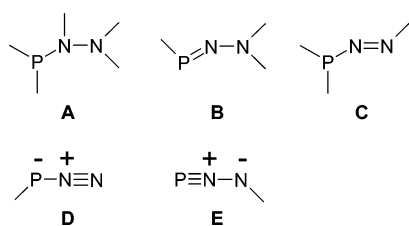
‡ Performed X-ray structure analysis.

- (1) (a) *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*; Regitz, M., Scherer, O. J., Eds.; G. Thieme Verlag: Stuttgart, Germany, 1990. (b) Weber, L. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1839. (c) Weber, L. *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 367.

Shortly thereafter, phosphorus–nitrogen compounds with a two-coordinated phosphorus(III) atom represented a well-established group.<sup>3–5</sup> Because of the large number of stable low-coordinated phosphorus–nitrogen compounds, these species can no longer be regarded as exotic among the main group element compounds. This class of P–N compounds

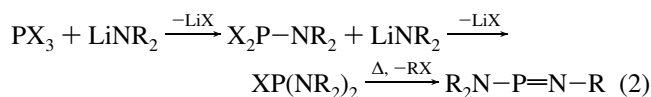
- (2) Niecke, E.; Flick, W. *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 586–587. Niecke, E.; Flick, W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 585–586.  
 (3) (a) Scherer, O. J.; Kuhn, N. *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 899. Scherer, O. J.; Kuhn, N. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 811. (b) Niecke, E.; Scherer, O. J. *Nachr. Chem. Tech.* **1975**, *23*, 395. (c) Scherer, O. J.; Kuhn, N. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *82*, C3. (d) Scherer, O. J.; Kuhn, N. *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 2123–2125. (e) Fleming, S.; Lupton, M. K.; Jekot, K. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2534. (f) Maryanoff, B. E.; Hutchins, R. O. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3475. (g) Thomas, M. G.; Kopp, R. W.; Schultz, C. W.; Parry, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2646. (h) Nöth, H.; Ullmann, R. *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1942. (i) Scherer, O. J.; Schnabl, G. *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 2996. (j) Niecke, E.; Kröher, R. *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 758. Niecke, E.; Kröher, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 692. (k) Thomas, M. G.; Schultz, C. W.; Parry, R. W. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 994. (l) Charbonnel, Y.; Barrans, J. *Tetrahedron* **1976**, *32*, 2039. (m) Schmidpeter, A.; Luber, J.; Tautz, H. *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 554. Schmidpeter, A.; Luber, J.; Tautz, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 546.  
 (4) (a) Pohl, S. *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 3159–3165. (b) Pohl, S. *Angew. Chem.* **1976**, *21*, 723. Pohl, S. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1976**, *11*, 687–688.  
 (5) Niecke, E.; Gudat, D. *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 251–270. Niecke, E.; Gudat, D. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 0, 217–237 and references therein.

Scheme 1



is characterized by large structural diversity and unusual chemical behavior, mainly originating in the  $(3p-2p)\pi$ -P–N bond system representing a highly electronegative fragment including a lone pair.

The synthesis of PN species containing a two-coordinated phosphorus(III) atom such as the iminophosphanes,  $R_2N-P=NR$ , can be achieved by (i) 1.2 elimination,<sup>5</sup> (ii) substitution reaction starting from a known iminophosphane,<sup>6</sup> (iii) conversions<sup>5</sup> for example, by a 1.3 shift of a silyl group,<sup>7</sup> and (iv) ring opening, for example, by thermal treatment of  $\lambda^3$ ,  $\lambda^5$  aza-diphosphiridines.<sup>8</sup> The most convenient synthesis method seems to be the 1.2 elimination of  $Me_3Si-X$  from aminophosphanes, which can be generated easily by reaction of  $PX_3$  with lithium amides (eq 2,  $R = TMS$ ,  $X = F$ ,  $Cl$ , and  $Br$ ).<sup>3a,5</sup>



Much less is known about compounds containing the NNP moiety. With respect to the coordination number at the phosphorus(III) atom, these species can be divided into five classes with a neutral NNP moiety as displayed in Scheme 1. **A** (aminophosphane) and **C** represent tricoordinated phosphorus species or can be regarded as either hydrazine or diazene derivatives. **B** is a phosphinidenehydrazine<sup>9</sup> and represents, in addition to **D**, a dicoordinated phosphorus species. Furthermore, **D** and **E** can be viewed as N- or P-substituted analogues of covalently bound azides. Mono-coordinated phosphorus species **E** with a formal NP triple bond can also be considered to be a phosphinidyne derivative.

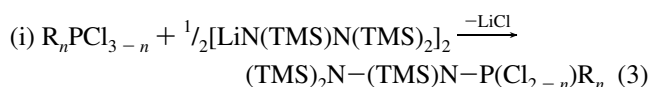
Hydrazine derivatives of type **A** have been synthesized by Klingebiel et al. in the reaction of bis[lithium-tris(trimethylsilyl)-hydrazide] with  $PF_3$ .<sup>10</sup> When  $(TMS)_2N-(TMS)N-PF_2$  was reacted with  $LiN(SiMe_3)(CMe_3)$ , an unsaturated species of type **B** could be observed. The authors concluded that salt elimination of  $LiF$  is followed by the elimination of  $Me_3SiF$ , yielding  $(TMS)_2N-N=P-N(TMS)-(CMe_3)$ .

The first structural characterization of a type **B** species was published by Niecke et al. and displayed a rather long P–N bond of 1.598 Å in (tetramethylpiperidino)bis(trimethylsilyl)diazaphosphene. This amino(diaza)phosphene was prepared by treating *N*-(dichlorophosphino)-(2,2,6,6-tetramethyl)piperidine with  $LiN(SiMe_3)_2$ .<sup>11</sup>

To the best of our knowledge, compounds analogous to covalent azides such as species **D** and **E** (Scheme 1) are not known as well as the all triatomic binary anions composed exclusively of phosphorus and nitrogen atoms and the phosphorus analogue of the azide anion:  $N=N=P^-$ ,  $N=P=N^-$ ,  $P=N=P^-$ ,  $P=P=N^-$ ,  $P=P=P^-$ . The potential energy surfaces of these anions have been calculated using ab initio methods. According to these theoretical results, the  $N_3^-$  and  $N_2P^-$  ions have linear structures;  $P_3^-$  and  $P_2N^-$  possess several isomers (linear, bent, or cyclic) close to each other on the energetic scale.<sup>12</sup>

The nature of PN single and double bonds has been extensively studied,<sup>5,13</sup> P–P and P=P bonds are somewhat more elusive.<sup>14</sup> There are only a few examples of compounds containing the  $N=P-P$  unit, which is isomeric with P–N–P species. Recently, Dyson et al. showed the reversible rearrangement that is triggered by protonation/deprotonation between diphosphinamines (P–N–P) and iminobiphosphines ( $N=P-P$ ).<sup>14a</sup>

As part of our research directed toward the synthesis of R–PNN or PNN–R species, we are interested in reactions of the following type



with  $R = Ph$  and  $n = 0, 1, 2$ ; (ii) reduction of the  $(TMS)_2N-(TMS)N-P(Cl_{2-n})R_n$  ( $n = 0, 1$ ) with magnesium; and (iii) quenching NNP intermediates by the oxidation reaction with oxygen, sulfur, or selenium. In these experiments, we have observed the formation of new compounds such as  $(TMS)_2N-$

- (6) (a) Scherer, O. J.; Kulbach, N.-T.; Glässel, W. *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1978**, *33*, 652. (b) Niecke, E.; Nieger, M.; Reichert, F. *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1781. Niecke, E.; Nieger, M.; Reichert, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1715. (c) Romanenko, V. D.; Ruban, A. V.; Markovskii, L. N. *Zh. Obshch. Khim.* **1983**, *53*, 778. (d) Romanenko, V. D.; Ruban, A. V.; Chernega, A. N.; Markovskii, L. N. *Zh. Obshch. Khim.* **1988**, *58*, 2802. (e) Romanenko, V. D.; Ruban, A. V.; Chernega, A. N.; Povolotskii, M. I.; Antipin, Y. M.; Struchkov, Y. T.; Markovskii, L. N. *Zh. Obshch. Khim.* **1988**, *58*, 948. (f) Niecke, E.; Nieger, M.; Gärtner-Winkhaus, C.; Kramer, B. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 477. (g) Niecke, E.; Altmeyer, O.; Barion, D.; Detsch, R.; Gärtner-Winkhaus, C.; Hein, M.; Nieger, M.; Reichert, F. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1990**, *49/50*, 321. (h) Niecke, E.; Detsch, R.; Nieger, M. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 797.
- (7) Zurmühlen, F.; Regitz, M. *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 65. Zurmühlen, F.; Regitz, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 83.
- (8) (a) Niecke, E.; Lysek, M.; Symalla, M. *Chimia* **1986**, *40*, 202. (b) Niecke, E.; Rüger, R.; Schoeller, W. W. *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1110. Niecke, E.; Rüger, R.; Schoeller, W. W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 1034.
- (9) David, G.; von der Gonna, V.; Niecke, E.; Busch, T.; Schoeller, W. W.; Rademacher, P. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, *90*, 2611–2616.

- (10) Bode, K.; Klingebiel, U.; Noltemeyer, M.; Witte-Abel, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 500–505.
- (11) Dressler, U.; Niecke, E.; Pohl, S.; Saak, W.; Schoeller, W. W.; Schaefer, H. G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, *14*, 1086–1087.
- (12) Chaban, G. M.; Klimenko, N. M.; Charkin, O. P. *Ser. Khim.* **1990**, *7*, 1590–1597. (b) Charkin, O. P.; McKee, M. L.; Schleyer, P. v. R. *Z. Neorgan. Khim.* **1998**, *43*, 280–293.
- (13) (a) Burford, N.; Cameron, T. S.; Conroy, K. D.; Ellis, B.; Lumsden, M.; Macdonald, C. L. B.; McDonald, R.; Phillips, A. D.; Ragogna, P. J.; Schurko, R. W.; Walsh, D.; Wasylishen, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14012. (b) Burford, N.; Cameron, T. S.; LeBlanc, D. J.; Phillips, A. D.; Concolino, T. E.; Lam, K.-C.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5413. (c) Burford, N.; Ragogna, P. J.; McDonald, R.; Ferguson, M. J. *Chem. Commun.* **2003**, 2066. (d) Merceron, N.; Miqueu, K.; Baccaredo, A.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6806.

(TMS)<sub>2</sub>N–P(Cl<sub>2–n</sub>)R<sub>n</sub> (*m* = 1, 2) together with the previously described species (TMS)<sub>2</sub>N–P(Cl)<sub>2</sub> under modified reaction conditions. Bis[lithium-tris(trimethylsilyl)-hydrazide] seems to be a good precursor to introduce the NNP moiety via salt elimination, resulting in the formation of tetra-substituted hydrazines.<sup>10,15</sup> The reaction of PCl<sub>3</sub> with [LiN(TMS)N(TMS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> has already been described by Niecke et al., yielding (TMS)<sub>2</sub>N–(TMS)N–PCl<sub>2</sub> (**3**).<sup>16</sup>

In this paper, we report (i) our experimental results of the above-mentioned reactions of bis[lithium-tris(trimethylsilyl)-hydrazide]<sup>10,15</sup> with R<sub>n</sub>P(Cl)<sub>3–n</sub> and (ii) our theoretical study of the potential energy surface of (TMS)<sub>2</sub>N–(TMS)N–PCl<sub>2</sub> with respect to the loss of chlorosilane, resulting in the formation of TMS–NNP, (TMS)<sub>2</sub>N–N=P–Cl, and (TMS)<sub>2</sub>–NPN(TMS) species.

## Experimental Section

**General Remarks.** Solvents were freshly distilled, dried, and stored under nitrogen. NMR: JEOL Eclipse 400 and 270 (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C chemical shifts refer to δ<sub>TMS</sub> = 0.00; <sup>31</sup>P refers to δ<sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(85%)</sub> = 0.00). IR: Nicolet 520 FT-IR (as KBr pellets or in Nujol mulls between KBr windows). Raman: Perkin-Elmer spectrum 2000R NIR FT equipped with a Nd:YAG laser (1064 nm). CHN analyses: Analysator Elementar Vario EL. MS: JEOL MStation JMS 700. Melting points are uncorrected (Büchi B540). Bis[lithium-tris(trimethylsilyl)-hydrazide] was prepared according to the procedure given in the literature.<sup>10,15</sup>

**Synthesis of *N,N',N'*-[Tris(trimethylsilyl)]hydrazino-(diphenyl)phosphane, (TMS)<sub>2</sub>N–(TMS)N–PPh<sub>2</sub> (**1**).** Into a solution of 1 g (1.95 mmol) of bis[lithium-tris(trimethylsilyl)-hydrazide] in hexane (75 mL), a solution of 0.867 g (3.9 mmol) of freshly distilled ClPPh<sub>2</sub> in hexane (25 mL) was added during a period of 1 h at ambient temperature. The white precipitate that was formed (LiCl) was separated by filtration after 2 h. The hexane was removed in vacuum, and a white waxy solid (**1**) was obtained, which still contained traces of LiCl. **1** was purified by sublimation (110 °C, 10<sup>–3</sup> mbar). (TMS)<sub>2</sub>N–(TMS)N–PPh<sub>2</sub> (432.76) yield: 1.65 g (98%) colorless crystals, mp 108 °C. IR (KBr, cm<sup>–1</sup>):  $\tilde{\nu}$  3075 w, 3047 w, 2974 m, 2952 m, 2896 m, 1585 w, 1520 w, 1436 m, 1430 m, 1404 w, 1310 w, 1264 s, 1248 vs, 1242 s, 1179 m, 1104 m, 1085 w, 1067 w, 1030 m, 1014 s, 910 vs, 879 vs, 854 vs, 835 vs, 817 vs, 774 s, 740 s, 705 m, 695 s, 672 s, 618 m, 607 m, 512 m, 487 m, 465 m, 419 w, 385 s, 372 m. Raman (200mW, 25 °C, cm<sup>–1</sup>):  $\tilde{\nu}$  3172 (0.5), 3138 (0.5), 3055 (9), 2977 (5), 2954 (6), 2899 (10), 1588 (9), 1573 (3), 1410 (2, br), 1180 (2), 1157 (2), 1103 (3), 1089 (3), 1030 (4), 1002 (10), 678 (3), 643 (5), 619 (3), 467 (2), 420

(3), 404 (3), 388 (1), 332 (1), 261 (4), 210 (4). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ 0.08 (s, 18 H, TMS), 0.10 (s, 9 H, TMS), 7.32 (m, 4 H, Ph), 7.61 (m, 6 H, Ph). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ 4.04 (s, N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.07 (s, NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 127.94 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.2 Hz, C<sub>phenyl</sub>), 128.99 (s, br C<sub>phenyl</sub>), 134.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 22.8 Hz, C<sub>phenyl</sub>), 140.08 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 20.8 Hz, C<sub>phenyl</sub>). <sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ 61.4 (s). <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz, 25 °C): δ 8.93 (d, <sup>3</sup>J<sub>SiP</sub> = 1.3 Hz, N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 13.42 (d, <sup>2</sup>J<sub>SiP</sub> = 7.9 Hz, NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). MS (EI, 70 eV, >5%) *m/z* (%): 432 (3) [M<sup>+</sup>], 417 (10) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>], 332 (6), 331 (20), 321 (8) [(TMS)<sub>2</sub>NN(TMS)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 320 (23) [(TMS)<sub>2</sub>NN(TMS)<sub>2</sub> – H]<sup>+</sup>, 305 (7) [(TMS)<sub>2</sub>NN(TMS)<sub>2</sub> – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 273 (8) [(TMS)HN–PPh<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 272 (30) [(TMS)N–PPh<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 248 (5) [(TMS)<sub>2</sub>N–NH(TMS)<sup>+</sup>], 247 (14) [(TMS)<sub>2</sub>N–N(TMS)<sup>+</sup>], 232 (7), 231 (15), 218 (8), 217 (28), 204 (9), 197 (7), 175 (6), 174 (30), 146 (12) [TMS–TMS<sup>+</sup>], 135 (15), 131 (7), 130 (22), 74 (9) [HSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 73 (100) [SiCH<sub>3</sub>]<sub>3</sub><sup>+</sup>, 45 (5). C<sub>21</sub>H<sub>37</sub>N<sub>2</sub>P<sub>1</sub>Si<sub>3</sub> (432.76): calcd C 58.28, H 8.62, N 6.47; found C 58.63, H 8.44, N 6.02. HR-MS: C<sub>21</sub>H<sub>37</sub>N<sub>2</sub>P<sub>1</sub>Si<sub>3</sub> (432.76) requires M<sup>+</sup> = 432.2002; found 432.2002.

**Synthesis of *N,N',N'*-[Tris(trimethylsilyl)]hydrazino-phenyl-(chloro)phosphane, (TMS)<sub>2</sub>N–(TMS)N–P(Cl)Ph (**2**).** Into a solution of 1 g (1.95 mmol) of bis[lithium-tris(trimethylsilyl)-hydrazide] in hexane (75 mL), a solution of 0.703 g (3.9 mmol) of freshly distilled Cl<sub>2</sub>PPh in hexane (25 mL) was added during a period of 1 h at ambient temperature. The white precipitate that was formed (LiCl) was separated by filtration after 2 h. The hexane was removed in vacuum, and a waxy solid (**2**) was obtained, which still contained traces of LiCl. **2** was purified by sublimation (110 °C, 10<sup>–3</sup> mbar). (TMS)<sub>2</sub>N–(TMS)N–P(Cl)Ph (391.11) yield: 1.45 g (95%) colorless crystals, mp 118 °C. IR (KBr, cm<sup>–1</sup>):  $\tilde{\nu}$  3059 m, 3057 m, 2955 s, 2900 m, 1586 w, 1479 m, 1434 s, 1405 m, 1307 w, 1251 vs, 1249 vs, 1182 w, 1156 w, 1089 s, 1013 s, 913 br vs, 881 vs, 836 vs, 769 s, 742 vs, 699 vs, 661 s, 619 m, 607 m, 581 m, 500 br m, 465 m, 438 w, 417 w, 387 m. Raman (300 mW, 25 °C, cm<sup>–1</sup>):  $\tilde{\nu}$  3172 (0.5), 3144 (0.5), 3067 (7), 3048 (3), 2956 (5), 2903 (10), 1587 (4), 1574 (1), 1411 (2), 1183 (1), 1159 (1), 1089 (1), 1029 (3), 1003 (5), 689 (2), 666 (2), 648 (6), 620 (1), 499 (1), 448 (3), 413 (1), 372 (4), 346 (1), 272 (5), 197 (3, br). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ 0.01 (s, 9 H, TMS), 0.27 (s, 18 H, TMS), 7.42 (m, 2 H, Ph), 7.95 (m, 3 H, Ph). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ 3.05 (s, NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 3.09 (s, NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 128.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.1 Hz, C<sub>phenyl</sub>), 130.6 (s, C<sub>phenyl</sub>), 132.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 26.1 Hz, C<sub>phenyl</sub>), 138.20 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 38.4 Hz, C<sub>phenyl</sub>). <sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ 145.2 (s). <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ 11.3 (s, N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>SiP</sub> = 2.0 Hz, NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). MS (EI, 70 eV, >5%) *m/z* (%): 390 (3) [M<sup>+</sup>], 375 (6) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>], 289 (5), 248 (8) [(TMS)<sub>2</sub>N–NH(TMS)<sup>+</sup>], 247 (32) [(TMS)<sub>2</sub>N–N(TMS)<sup>+</sup>], 174 (25), 146 (12) [TMS–TMS<sup>+</sup>], 135 (9), 131 (7), 130 (12), 74 (9) [HSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 73 (100) [SiCH<sub>3</sub>]<sub>3</sub><sup>+</sup>, 45 (6), 36 (7). C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>1</sub>N<sub>2</sub>P<sub>1</sub>Si<sub>3</sub> (391.11): calcd C 46.07, H 8.25, N 7.16; found C 46.47, H 8.66, N 7.36.

**Synthesis of *N,N',N'*-[Tris(trimethylsilyl)]hydrazino-(dichloro)phosphane, (TMS)<sub>2</sub>N–(TMS)N–PCl<sub>2</sub> (**3**).** **3** was prepared according to the procedure given in the literature.<sup>16</sup> **3** can be purified further by sublimation (65 °C, 10<sup>–3</sup> mbar). (TMS)<sub>2</sub>N–(TMS)N–PCl<sub>2</sub> (349.46) yield: 90% colorless ceraceous crystals, mp 114 °C (slow dec). Raman (200mW, 25 °C, cm<sup>–1</sup>):  $\tilde{\nu}$  2960 (5), 2904 (10), 1411 (2), 687 (2), 658 (2), 645 (7), 585 (1.5), 466 (4), 448 (4), 438 (4), 364 (4), 351 (4), 232 (4, br), 188 (4, br), 144 (2, br). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ 0.19 (s, 18 H, TMS), 0.38 (s, 9 H, TMS). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ 2.46 (s, NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2.51 (s, NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ 166.6 (s). <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25

- (14) (a) Fei, Z.; Biricik, N.; Zhao, D.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2228–2230. (b) Yoshifuji, M.; Shima, I.; Inamoto, N.; Hirotsu, K.; Higuchi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587. (c) Yoshifuji, M.; Shibayama, K.; Inamoto, N.; Matsushita, T.; Nishimoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2495. (d) Kaukorat, T.; Neda, L.; Schmutzler, R. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 53. (e) Burford, N.; Cameron, T. S.; LeBlanc, D. J.; Losier, P.; Sereda, S.; Wu, G. *Organometallics* **1997**, *16*, 4712. (f) Kato, T.; Gornitzka, H.; Baceiredo, A.; Schoeller, W. W.; Bertrand, G. *Science* **2000**, *289*, 754. (g) Kato, T.; Gornitzka, H.; Baceiredo, A.; Schoeller, W. W.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2506.
- (15) (a) K. Seppelt, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1247–1252. (b) Metzler, N.; Nöth, H.; Sachdev, H. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1837–1839. Metzler, N.; Nöth, H.; Sachdev, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *17*, 1746–1748.
- (16) Niecke, E.; Altmeyer, O.; Nieger, M.; Knoll, F. *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1299–1300. Niecke, E.; Altmeyer, O.; Nieger, M.; Knoll, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1257.

Table 1. Crystallographic Data

	1	2	4	8
formula	C <sub>21</sub> H <sub>37</sub> N <sub>2</sub> PSi <sub>3</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> ClN <sub>2</sub> PSi <sub>3</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>37</sub> N <sub>2</sub> PSSi <sub>3</sub>	C <sub>34</sub> Cl <sub>2</sub> H <sub>86</sub> Mg <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>6</sub>
fw	432.77	391.11	464.83	1053.35
cryst syst	triclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
space group	P1	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n
a, Å	9.0109(7)	15.581(1)	8.8653(1)	13.669(3)
b, Å	9.3520(8)	9.2489(8)	37.6480(4)	27.625(6)
c, Å	15.344(1)	16.215(1)	16.0046(2)	15.347(3)
α, deg	84.454(1)	90	90	90
β, deg	85.441(2)	110.908(8)	93.2525(4)	98.47(3)
γ, deg	81.534(2)	90	90	90
V, Å <sup>3</sup>	1270.2(2)	2182.8(3)	5333.1(1)	5732(2)
Z	2	4	8	4
ρ <sub>calcd</sub> , g/cm <sup>-3</sup>	1.132	1.190	1.158	1.221
μ, mm <sup>-1</sup>	0.259	0.412	0.326	0.371
λ <sub>Mo Kα</sub> , Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T, K	193	200	200	200
reflns collected	5442	10197	43715	83838
independent reflns	2807	2838	7350	13116
R <sub>int</sub>	0.019	0.094	0.081	0.097
obsd reflns	2451	1573	4734	9196
F(000)	468	840	2000	2264
R <sub>1</sub> <sup>a</sup>	0.0375	0.0394	0.0476	0.0509
wR <sub>2</sub> <sup>b</sup>	0.1024	0.0802	0.1198	0.1408
GOF	1.044	0.78	1.04	1.04
No. parameters	253	199	505	532
CCDC no.	242754	242755	242756	242757

<sup>a</sup> Final R [ $F > 2\sigma(F)$ ]. <sup>b</sup> R indices (all data).

°C): δ 13.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>SiP</sub> = 2.0 Hz, N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>SiP</sub> = 6.9 Hz, NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). For MS and CHN analytical data, see ref 16.

**Synthesis of MgCl<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>·2 Mg[N(TMS)P(O)<sub>2</sub>N(TMS)<sub>2</sub>](THF) (8).** Into a solution of 1.747 g (5.00 mmol) of **3** in 100 mL THF, 0.486 g (20.0 mmol) of magnesium splinters was added at 0 °C. The reaction mixture was allowed to warm to ambient temperature after 3 h at 0 °C and was stirred for 70 h. The solution was filtered, and the solvent was removed in vacuum. The remaining orange oil was recrystallized from anhydrous hexane over a period of 14 days. We assume that oxygen was introduced by either THF or during the recrystallization procedure.<sup>17</sup> When we attempted to isolate a sample for elemental analysis, the crystals released solvent molecules, hence the reported data are fairly inaccurate.

MgCl<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>·2Mg[N(TMS)P(O)<sub>2</sub>N(TMS)<sub>2</sub>](THF) (1053.38) yield: ca. 8% colorless blocks, mp none (upon heating, THF liberation). Raman (200 mW, 25 °C, cm<sup>-1</sup>): ν̄ 2960 (8), 2900 (10), 1451 (2, br), 1409 (2, br), 1250(2, br), 1038 (2), 923 (2), 892 (1), 880 (1), 670 (3), 629 (4), 437 (3), 242 (3), 224 (3.5). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ 0.48 (s, 3 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.34 (s, 1 H, THF<sub>coord.</sub>), 3.91 (s, 1H, THF<sub>coord.</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ 6.1 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 24.9 (THF<sub>coord.</sub>), 69.7 (THF<sub>coord.</sub>). <sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ 9.5 (s, br, (TMS)<sub>2</sub>NP(O)<sub>2</sub>N(TMS)<sub>2</sub><sup>2-</sup>). <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ -7.1 (s). MS (FAB<sup>-</sup>, xenon, 6keV, m-NBA matrix): 311 [M<sub>anion</sub> + H<sup>+</sup>]<sup>-</sup>, 239 [M<sub>anion</sub> + 2H<sup>+</sup> - TMS<sup>+</sup>]<sup>-</sup>. C<sub>34</sub>Cl<sub>2</sub>H<sub>86</sub>Mg<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>6</sub> (1053.38): calcd C 38.77, H 8.23, N 5.32; found C 25.51, H 6.25, N 6.32.

**X-ray Analyses.** X-ray quality crystals of **1**, **2**, and **4** were obtained by sublimation (see Experimental Section). X-ray quality crystals of **8** were obtained from a yellow hexane/THF solution of **8** after the stepwise removal of solvent. Data for compound **1** were collected on a Siemens CCD area detector using Mo Kα radiation (CCDC 242754), data for **2** were collected on a STOE IPDS (CCDC 242755), and the data for **4** (CCDC 242756) and **8** (CCDC 242757)

were collected on a Nonius Kappa CCD, Mo Kα. Crystallographic data are summarized in Table 1. Selected bond lengths and angles are available in Tables S1–S4 (Supporting Information). All of the structures were solved by direct methods (the structure solution program for **1** was SHELXS-97, and SIR97<sup>18</sup> was used for **2–4**) and refined by full-matrix least-squares methods with SHELXL-97.<sup>19</sup> Hydrogen atoms were included at geometrically idealized positions and were not refined; the non-hydrogen atoms were refined anisotropically.

**Computational Details.** Our goal was to compare the structures and energetics of different NNP species attached to 3–1 trimethylsilyl groups. Therefore, it was important to carry out the calculations in such a way that the results could be compared reliably with each other. The structural and vibrational data of all of the considered species were calculated by using hybrid density functional theory (B3LYP) with the program package Gaussian 98.<sup>20</sup> We ran two sets of computations: (i) for all elements, a standard 6-31G(d,p) basis set was used, and (ii) a 6-311+G(3df,2p) standard basis set was applied only for those species with only one TMS group.

Comparison of these data sets shows differences in bond lengths no larger than 0.01–0.02 Å. The bond angles in all of these

(17) Kessenich, E.; Polborn, K.; Schulz, A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2506–2510.

(18) Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Casciaro, G. L.; Giacorazzo, C. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115–119.  
 (19) Sheldrick, G. M. *SHELXL-97: Program for Solution of Crystal Structures*; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.  
 (20) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A., Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, revisions A7 and A11; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.

molecules are rather constant and relatively independent of the basis sets. Finally, to save CPU time and to obtain a consistent set of data, we decided to use a 6-31G(d,p) basis for all of the molecules.<sup>21</sup>

All of the stationary points were characterized by frequency analysis at the B3LYP level. To obtain more reliable energies and to check the quality of the smaller 6-31G(d,p) basis set, we calculated single points for all of the species by using the optimized B3LYP/6-31G(d,p) structure and the larger 6-311+G(3df,2p) basis set, notation B3LYP/6-311+G(3df,2p)//B3LYP/6-31G(d). The mean deviation for the energies utilizing both basis sets is reasonably small at 2.7 kcal/mol.

NBO analyses<sup>22</sup> were carried out to investigate the bonding in all of the molecules at the SCF level by utilizing the optimized B3LYP/6-31G(d,p) geometry. Furthermore, NBO population analysis for **1** and **2** was carried out with the structure fixed at that determined by X-ray analysis of **1** and **2** to investigate the bonding and hybridization in this experimentally observed species (single point at the HF level).

The search for transition states was usually started with scans along an estimated reaction coordinate. Once a transition state was located, we carried out intrinsic reaction coordinate (IRC) calculations to check whether the located transition states belong to either of the two minima under consideration. Two hundred points in both directions were calculated. In cases in which 200 steps did not lead to a minimum, an optimization followed that utilized the last geometry of the IRC.

Because of the existence of several methyl groups in all of the species, we also had to study the conformational space. In case we were able to find rotamers that are very close in energy, we have calculated the weight factors according to the Boltzmann approach.

The computed geometrical parameters for all of the molecules are given as Supporting Information in Tables S5 and S6, and the relative energies are given in Table 2. Details of the NBO analyses are summarized in Table 3. The computed frequencies and absolute energies are given in the Supporting Information; the IRCs can be obtained from the authors. Molecular models and the numbering of atoms are shown in Figures 1, 6, and 9–12. In our discussion, unless otherwise noted, B3LYP/6-31G(d,p) geometries and energies will be quoted.

It should be emphasized that the computation was carried out for a single, isolated (gas-phase) molecule. There may be significant differences among gas-phase, solution, and solid-state data.

## Results and Discussion

**Reaction of Ph<sub>2</sub>PCl, PhPCl<sub>2</sub>, and PCl<sub>3</sub> with [LiN(TMS)N(TMS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.** The salt-elimination reaction of di-(chloro)phenylphosphane chloride with bis[lithium-tris(trimethylsilyl)-hydrazide] in hexane at ambient temperature represents a fast and clean reaction (reaction time 1 h, yield > 90%), resulting in the formation of hydrazino(diphenyl)-phosphane **1**, (TMS)<sub>2</sub>N–(TMS)N–PPh<sub>2</sub>, (eq 3, *n* = 2, TMS

**Table 2.** Relative Energies (kcal/mol) of All Considered Species Fully Optimized at B3LYP/6-31G(d)<sup>a</sup>

species	$\Delta E$	$\Delta E(\text{LB})^b$	$\Delta H_{298}$	$\Delta G_{298}$
<b>3a</b>	0.0	0.0	0.0	0.0
<b>3b</b>	2.3	2.33	2.5	4.0
<b>3_1r</b>	34.6	35.68	34.3	33.5
<b>3_2a</b> + TMS–Cl	–5.3	–3.01	–6.5	–20.6
<b>3_2b</b> + TMS–Cl	16.9	19.84	15.4	0.7
<b>3_2c</b> + TMS–Cl	20.3	23.72	18.8	3.7
<b>3_2d</b> + TMS–Cl <sup>c</sup>	–16.8	–27.2	–17.8	–34.4
<b>3_2e</b> + TMS–Cl <sup>c</sup>	–16.4	–27.3	–17.5	–34.6
<b>3_2r</b> + TMS–Cl	7.4	5.13	5.5	–8.7
<b>3_2r2</b> + TMS–Cl	14.7	11.7	12.9	–1.7
<b>3_3a</b> + 2TMS–Cl	–1.9	1.75	–4.2	–31.4
<b>3_3b</b> + 2TMS–Cl	27.1	20.13	24.3	–3.8
<b>3_3c</b> + 2TMS–Cl	–3.6	1.47	–6.2	–33.5
<b>3_3r</b> + 2TMS–Cl	41.1	43.70	37.4	10.2
TS1	10.0	9.94	9.4	12.1
TS2a	47.0	47.46	39.4	45.4
TS2b	42.4	44.67	41.6	42.8
TS3 + TMS–Cl	27.9	30.50	25.4	10.6
TS4 + TMS–Cl	33.3	34.47	30.6	16.4
TS5 + TMS–Cl	22.7	24.92	20.3	6.8
TS6 + TMS–Cl	42.2	48.26	40.0	25.7
TS7 + TMS–Cl	49.0	53.02	46.4	32.4
TS8 + TMS–Cl	35.0	38.89	33.0	19.8
TS9	34.6	35.76	33.7	35.5
TS10	47.9	48.68	47.1	48.4
TS11 + TMS–Cl	57.0	54.71	53.9	40.1
TS12 + 2TMS–Cl	63.0	66.66	58.6	31.5
TS13 + 2TMS–Cl	63.2	59.46	58.5	31.4
TS14 + 2TMS–Cl	50.3	53.84	46.8	21.2
TS15 + TMS–Cl	42.1	37.9	39.1	23.3
TS16 + TMS–Cl	42.8	34.3	40.5	24.9
<b>1_an</b>	0.0	0.0	0.0	0.0
<b>2_an</b>	–56.7	–63.8	–56.1	–57.3
<b>TS_an</b>	2.6	1.3	1.5	1.9

<sup>a</sup>  $\Delta E$  relative (to **3a** or **1\_an**) energy at 0 K without zpe correction. <sup>b</sup> LB = large basis set: B3LYP/6-311+G(3df,2p)//B3LYP/6-31G(d,p). <sup>c</sup> Conformational averaging gives  $\Delta E = -16.5$ ,  $\Delta E(\text{LB}) = -27.3$ , and  $\Delta G_{298} = -34.4$  kcal/mol.

**Table 3.** Summary of the NBO Analysis of **1**, **2**, and **3** (Net Charges in *e*, LP(X) →  $\sigma^*(\text{YZ})$  Donor–Acceptor Interactions in kcal/mol)<sup>a–c</sup>

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3a</b>	<b>3b</b>
$Q_{\text{P}}$	+1.093	+1.221	1.208	1.175
$Q_{\text{N1}}$	–1.043	–1.119	–1.157	–1.137
$Q_{\text{N2}}$	–1.179	–1.204	–1.244	–1.234
$Q_{\text{L1}}^a$	–0.372	–0.458	–0.397	–0.400
$Q_{\text{L2}}^a$	–0.388	–0.412	–0.368	–0.335
$\text{sp}^{\lambda}$ LP(P), $\lambda =$	1.19	0.73	0.45	0.51
$\sigma(\text{PN}): c(\text{P})^2/c(\text{N})^2$ in %	25.7/74.3	22.7/77.3	23.5/76.5	24.1/75.9
LP(N1) → $\sigma^*(\text{PL1})$	7	2	23	27
LP(N1) → $\sigma^*(\text{PL2})$	6	24	7	6
LP(P1) → $\sigma^*(\text{N1N2})$	10	<0.5	<0.5	8
LP(P1) → $\sigma^*(\text{N1Si})$	<0.5	9	7	6

<sup>a</sup> For **1**, L1 = L2 = C; for **2**, L1 = C, L2 = Cl; and for **3**, L1 = L2 = Cl. <sup>b</sup> For **1** and **2**, the experimental data have been used in the NBO algorithm, and for **3**, the calculated structural data have been used in the NBO algorithm. <sup>c</sup> LP = lone pair.

= trimethylsilane). The same holds true for the reaction of phenyl(dichloro)phosphane and phosphorus trichloride with lithium hydrazide in ether. However, only the formation of (hydrazino)phenyl(chloro)phosphane **2**, (TMS)<sub>2</sub>N–(TMS)N–P(Cl)Ph (eq 3, *n* = 1), and hydrazino(dichloro)phosphane **3**, (TMS)<sub>2</sub>N–(TMS)N–PCl<sub>2</sub>, could be observed. Even upon heating, no further elimination of chlorotrimethylsilane was detected for **2**. Compound **2** is thermally stable up to over 100 °C. **2** and **1** are volatile at this temperature in vacuum.

- (21) Klapötke, T. M.; Schulz, A. *Ab Initio Methods in Main Group Chemistry* (with an invited chapter by R. D. Harcourt about VB Theory); John Wiley & Sons: New York, 1998.
- (22) (a) Glendening, E. D.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Weinhold, F. *NBO*, version 3.1; (b) Carpenter, J. E.; Weinhold, F. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1988**, *169*, 41. (c) Foster, J. P.; Weinhold, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211. (d) Reed, A. E.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 4066. (e) Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735. (f) Reed, A. E.; Schleyer, P. v. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7362. (g) Reed, A. E.; Schleyer, P. v. R. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3969. (h) Weinhold, F.; Carpenter, J. E. *The Structure of Small Molecules and Ions*; Plenum Press: New York, 1988; p 227.

**Table 4.** Selected  $^{31}\text{P}$ ,  $^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$ , and  $^{13}\text{C}$  NMR Shifts of **1–8** and Related Compounds

species	$^{31}\text{P}$	$^{29}\text{Si}$	$^{13}\text{C}$	reference
<b>1</b>	61.4	8.9 ( $\text{SiMe}_3$ ) <sub>2</sub> 13.4 $\text{SiMe}_3$	4.04 4.07	this paper
<b>2</b>	145.2	11.3 ( $\text{SiMe}_3$ ) <sub>2</sub> 19.2 $\text{SiMe}_3$	3.05 3.09	this paper
<b>3</b>	166.6	13.7 $\text{SiMe}_3$ 19.8 ( $\text{SiMe}_3$ ) <sub>2</sub>	2.46 2.51	this paper
(TMS) <sub>2</sub> N–(TMS)N–PF <sub>2</sub>	154.8	12.5 ( $\text{SiMe}_3$ ) <sub>2</sub> 15.1 $\text{SiMe}_3$	1.66 2.33	ref 10
[(TMS) <sub>2</sub> N] <sub>2</sub> PCl	186.0		5.23	ref 31
[(TMS) <sub>2</sub> N] <sub>2</sub> P <sup>+</sup> AlCl <sub>4</sub> <sup>–</sup>	450.3		3.54	ref 31
(TMS) <sub>2</sub> NP(N–TMS) <sub>2</sub>	55.5	–8.0 =N– $\text{SiMe}_3$ 9.4–N( $\text{SiMe}_3$ ) <sub>2</sub>	3.0 3.5	ref 39
<b>4</b>	66.7	11.6 ( $\text{SiMe}_3$ ) <sub>2</sub> 15.8 $\text{SiMe}_3$	4.31 4.98	this paper
<b>5</b>	66.3	11.7 ( $\text{SiMe}_3$ ) <sub>2</sub> 16.2 $\text{SiMe}_3$	4.62 5.29	this paper
<b>6</b>	91.3	12.4 ( $\text{SiMe}_3$ ) <sub>2</sub> 19.5 $\text{SiMe}_3$	3.89 3.91	this paper
<b>7</b>	84.7	12.6 ( $\text{SiMe}_3$ ) <sub>2</sub> 20.0 $\text{SiMe}_3$	3.48 3.53	this paper
<b>8</b>	9.5	9.5 ( $\text{SiMe}_3$ ) <sub>2</sub> <sup>a</sup> 9.5 $\text{SiMe}_3$	6.10 <sup>a</sup> 6.10	this paper

<sup>a</sup> Only one resonance was observed because of fast TMS exchange on the NMR time scale<sup>2a</sup>.

Hence, both crude products of **1** and **2** are purified easily by sublimation from 100–120 °C and 10<sup>–3</sup> mbar (separation from traces of LiCl) or by recrystallization from pentane. Both species are air and moisture-sensitive, but under argon they are stable over a long period in both solid and common organic solvents (e.g., THF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, hexane, ether, etc.). The very good solubility in almost all common organic solvents makes both compounds good precursors for further synthesis. Also, **3** can be sublimed easily (65 °C, 10<sup>–3</sup> mbar), resulting in white ceraceous needles; however, these needles are thermally unstable with respect to TMS–Cl release.

**Spectroscopic Characterization of 1–3.** The formation of both **1** and **2** was unequivocally confirmed by C, H, N analysis, Raman, IR, and NMR spectroscopy, and X-ray diffraction experiments (see Experimental Section). The  $^{31}\text{P}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , and  $^{13}\text{C}$  NMR data of both compounds together with data of related species and **3** are summarized in Table 4. The  $\delta^{31}\text{P}$  values of NNP species **1–3** are in the range that was expected on the basis of numerous data from the literature.<sup>5,23</sup> Successive replacement of chlorine at phosphorus by a phenyl group leads to increased  $^{31}\text{P}$  nuclear shielding (**3** → **2**  $\Delta\delta^{31}\text{P} = -21$ , **2** → **1**  $\Delta\delta^{31}\text{P} = -84$ ).<sup>24</sup> As expected, two resonances were observed in the  $^{29}\text{Si}$  NMR experiments of **1–3**. The two different Si resonances [ $\text{Si}_1$ : N(TMS),  $\text{Si}_{2,3}$ : N(TMS)<sub>2</sub>] of the hydrazine unit are assigned easily with the help of the  $^2J(^{29}\text{Si}^{31}\text{P})$  and  $^3J(^{29}\text{Si}^{31}\text{P})$  coupling constants. The resonance signal of the TMS group ( $\text{Si}_i$ ) adjacent to the P atom is always observed at larger  $\delta^{29}\text{Si}$  values compared to the resonance signal of  $\text{Si}_{2,3}$ , displaying stronger deshielded  $^{29}\text{Si}$  nuclei (**1**:  $\Delta(\text{Si}_1 - \text{Si}_{2,3})\delta^{29}\text{Si} = 4.5$ ; **2**:  $\Delta(\text{Si}_1 - \text{Si}_{2,3})\delta^{29}\text{Si} = 7.8$ ; **3**:  $\Delta(\text{Si}_1 - \text{Si}_{2,3})\delta^{29}\text{Si} = 6.1$ ). The  $^2J(^{29}\text{Si}^{31}\text{P})$  coupling constant is in the range of 2–8 Hz and

is always larger than the  $^3J(^{29}\text{Si}^{31}\text{P})$  coupling constants (<2 Hz, often not observed).<sup>10,16</sup>

The Raman and IR data are not very significant because of the large number of normal modes of the N(TMS)N–(TMS)<sub>2</sub> moiety along the whole measurement range between 3000 and 200 cm<sup>–1</sup> ( $\nu_{\text{NN}}$  ca. 1050 cm<sup>–1</sup>).<sup>15a,25</sup> Moreover, the positions of the N(TMS)N(TMS)<sub>2</sub> normal modes are not very sensitive upon substitution. The P–N stretching mode is observed at roughly 850 cm<sup>–1</sup> (**1**: 850, **2**: 845, and **3**: 853 cm<sup>–1</sup>), which was confirmed by DFT frequency data. The P–Cl stretching mode of **2** was found at 372 cm<sup>–1</sup>, and for **3** it was found at 448 (in-phase) and 364 cm<sup>–1</sup> (out-of-phase mode).

**Structure and Bonding of 1, 2, and 3.** Inspection of the conformational space showed two isomers for all three species at the B3LYP/6-31G(d,p) level of theory (Figure 1). The main difference between the two isomers is the position of the two (Cl or phenyl) groups attached to the phosphorus atom, which is either trans (isomer **A**) or cis (isomer **B**) with respect to the N<sub>2</sub> atom. Because of steric repulsion in the cis arrangement, a larger N–N–P angle (ca. 127°) is found for isomer **B** compared to that of isomer **A** (107–112°). Both isomers are close in energy ( $\Delta E < 3$  kcal/mol, Table S5) and hence can be expected to be experimentally observed because only small lattice effects are necessary to favor the higher-lying isomer. In all three cases, the most stable isomer in the gas phase is species **A**. So far, we have been able to obtain only structural data (X-ray) for **1** (isomer **B**) and **2** (isomer **A**).

**1** crystallizes in triclinic space group  $P\bar{1}$  with two molecules in the unit cell corresponding to isomer type **B** (Figure 1). The perspective view of **1** is depicted in Figure 2. In agreement with our computation, the molecule adopts a staggered configuration with the two planes (P1–N1–Si1–N2 and N1–N2–Si2–Si3) perpendicular to each other ( $\angle\text{P1–N1–N2–Si2} = 89.35^\circ$ ). According to our calculations, the rotation about the P–N1 axis is sterically hindered by ca. 10 kcal/mol. We were not able to freeze out the different isomers on the NMR time scale.

The phosphorus atom sits in a pyramidal environment with bond angles between 103 and 109°. In contrast to the P–C bond lengths (1.822(3), 1.838(3) Å), the experimentally determined P–N bond length of 1.704(2) Å is slightly shorter than expected for a typical P–N single bond (cf.  $\Sigma r_{\text{cov}}$  1.80 (1.76) Å).<sup>26,27</sup> The  $\sigma$ -bond system along the P1–N1–N2 unit is highly polarized between P1 and N2 and almost ideally covalent between the adjacent N1–N2 single bond with a bond length of 1.476(3) Å. The calculated natural atomic population (NAO)<sup>22</sup> net charges are  $Q_{\text{P1}} = +1.09e$  on phosphorus,  $Q_{\text{N1}} = -1.04e$  on the adjacent nitrogen, and  $Q_{\text{N2}} = -1.18e$  on the second nitrogen atom (Table 3).

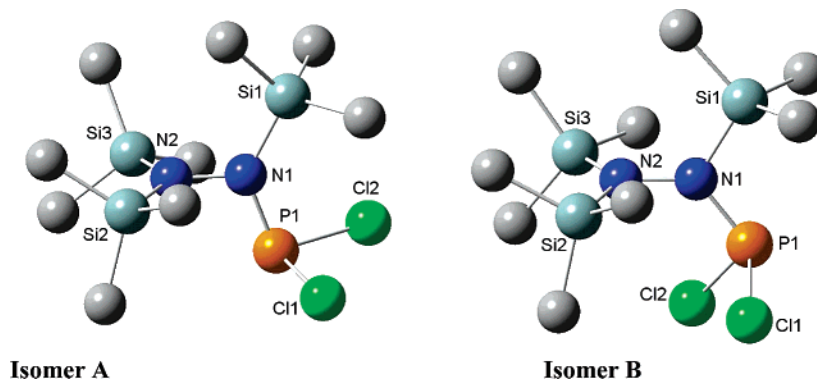
(25) Seppelt, K.; Eysel, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *384*, 147–154.

(26) The first value corresponds to the sum of covalent radii,  $r(\text{P}) = 1.1$  and  $r(\text{N}) = 0.7$ ; however, bond lengths between two elements with large differences in electronegativity are often corrected according to  $d_{\text{AB}} = r_{\text{A}} + r_{\text{B}} - c|\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}}|$  (Schomaker–Stevenson equation), Holleman, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, 1995, Anhang V.

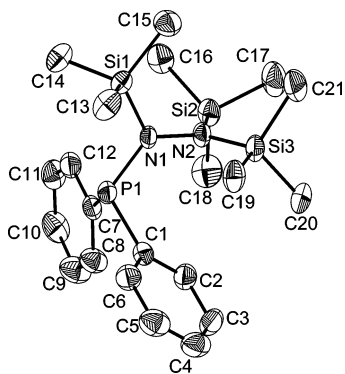
(27) Niecke, E.; Altmeyer, O.; Nieger, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 945–946.

(23) Wrackmeyer, B.; Schiller, J. *Z. Naturforsch.* **1992**, *47B*, 662–667.

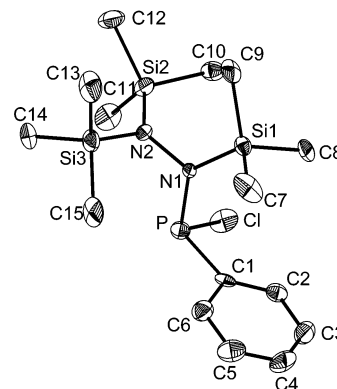
(24) Berger, S.; Bock, W.; Frenking, G.; Jonas, V.; Müller, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3820–3829.



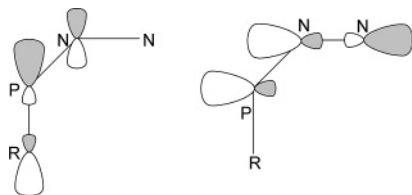
**Figure 1.** Calculated molecular structure (B3LYP/6-31G(d,p)) of both isomers of **3** (H atoms omitted).



**Figure 2.** ORTEP drawing of **1**. Thermal ellipsoids with 50% probability at 193 K (hydrogen atoms omitted). Bond lengths [Å] and angles [deg]: P1–N1 1.704(2), P1–C7 1.838(3), P1–C1 1.822(3), N1–N2 1.476(3), Si1–N1 1.768(2), Si2–N2 1.760(2), Si3–N2 1.762(2); N2–N1–P1 126.4(2), N1–P1–C1 107.6(1), N1–P1–C7 109.2(1), C1–P1–C7 102.9(1), N2–N1–Si1 122.0(2), P1–N1–Si1 111.4(1), N1–N2–Si2 117.1(2), N1–N2–Si3 119.8(2).



**Figure 4.** ORTEP drawing of **2**. Thermal ellipsoids with 50% probability at 200 K (hydrogen atoms omitted). Bond lengths [Å] and angles [deg]: P–N1 1.683(3), P–Cl1 2.134(2), P–C1 1.840(4), N1–N2 1.473(4), Si1–N1 1.781(3), Si2–N2 1.753(3), Si3–N2 1.767(3); Cl–P–N1 106.4(1), Cl–P–C1 97.5(1), N1–P–C1 103.0(2), P–N1–Si1 132.0(2), P–N1–N2 110.5(2), Si1–N1–N2 117.5(2), Si2–N2–Si3 125.2(2), Si2–N2–N1 118.0(2), Si3–N2–N1 116.6(2).



**Figure 3.** Intramolecular donor–acceptor interactions in **1–7**: LP(N)  $\rightarrow$   $\sigma^*(\text{PR})$  and LP(P)  $\rightarrow$   $\sigma^*(\text{NN})$ .

Both nitrogen atoms sit in an almost planar environment ( $\angle\text{Si2–N2–N1–Si3} = 174.9^\circ$ ,  $\angle\text{Si1–N1–P1–N2} = 174.7^\circ$ ; all N–N–X angles are between 117 and 126°, X = P, Si). Hence, as displayed by NBO analysis, the one lone pair on both nitrogen atoms is localized in a pure p-type atomic orbital. Both lone pairs are also perpendicular to each other. As a consequence, the p-type lone pair at the N1 atom (notation: p-LP) is slightly further delocalized, resulting in intramolecular interactions (noncovalent effects). As indicated by an investigation of the noncovalent effects,<sup>22</sup> there are two significant interactions of the N1 lone pair (p-LP) with the two unoccupied, localized antibonding  $\sigma^*(\text{P–C})$  orbitals (P1–C7 and P1–C18, Figures 2 and 3). Moreover, the lone pair that is localized at the P atom interacts with the unoccupied  $\sigma^*(\text{N–N})$  bond orbital. These intramolecular LP(N)  $\rightarrow$   $\sigma^*(\text{P–R})$  and LP(P)  $\rightarrow$   $\sigma^*(\text{N–N})$  donor–acceptor interactions (R = C<sub>phenyl</sub> atom, hyperconjugation ca. 8–13 kcal/mol, Table 3) account for the rather short P–N distance

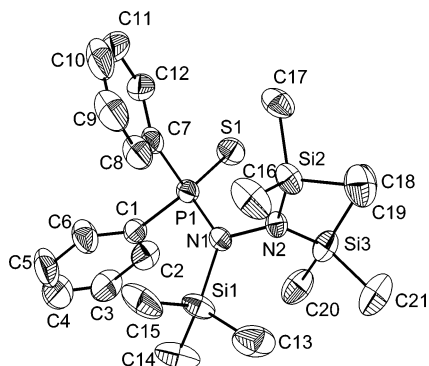
by introducing a small amount of  $\pi$  interaction (Figure 3). Similar structural features with short P–N distances ( $1.67 \pm 3$  Å) have been observed previously in a series of aminoiminophosphanes ( $\text{R}_2\text{N–P=N–R}'$ ).<sup>5</sup>

Compound **2** crystallizes in monoclinic space group  $P2_1/n$  with four molecules in the unit cell (Figure 4). In contrast to that of **1**, the molecular structure of **2** corresponds to isomer type A (Figure 1). Nevertheless, the molecular structure of **2** strongly resembles the molecular structure of **1**: (i) a staggered conformation with two perpendicular planes was found (dihedral angle:  $\angle\text{P–N1–N2–Si3} = 88.4^\circ$ ), (ii) both nitrogen atoms are in an ideal planar environment ( $\Sigma\angle(\text{N1}) = 359.95^\circ$ ,  $\Sigma\angle(\text{N2}) = 359.8^\circ$ ), and (iii) a short P–N distance with 1.683(3) Å was found, which is 0.021 Å shorter than the P–N distance in **1**.

Compared to that of **1**, the p-type lone pair of N1 can interact better with the unoccupied  $\sigma^*(\text{P–Cl})$  orbital (energy gain of 24 vs 6 kcal/mol, Table 3), resulting in a weakening of the P–Cl bond and a strengthening of the P–N bond. In agreement with this large donor–acceptor interaction, the P–Cl distance is rather long, 2.134(2) Å compared to 2.043(3) Å in  $\text{PCl}_3$ , indicating charge transfer into the  $\sigma^*(\text{P–Cl})$  bond orbital.<sup>28,29</sup>

(28) Aubauer, C.; Schulz, A.; Klapötke, T. M. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* 2001, 543, 285–297.

(29) Kisliuk, P.; Townes, C. H. *J. Chem. Phys.* 1950, 18, 1109.



**Figure 5.** ORTEP drawing of **4**. Thermal ellipsoids with 50% probability at 200 K (hydrogen atoms omitted). Bond lengths [Å] and angles [deg]: S1–P1 1.937(1), P1–N1 1.697(3), P1–C1 1.814(3), P1–C7, N1–N2 1.483(3), Si1–N1 1.790(3), Si2–N2 1.755(3), Si3–N2 1.766(3); S1–P1–N1 115.5(1), S1–P1–C1 111.4(1), N1–P1–C1 105.2(1), P1–N1–N2 114.9(2), P1–N1–Si1 129.2(2), Si1–N1–N2 115.7(2).

To summarize the structure and bonding of compounds **1–3**, we can establish the following structural trends: (i) the P–N and N–N distances decrease from **1** to **3** and from isomer **A** to **B** and (ii) the angles do not change much for species **1–3**, although the N–N–P angle in all **B** isomers is roughly 17° larger than in isomer **A** (Tables S1–S3, S5). The decreasing P–N and N–N bond lengths can be explained by increasing intramolecular donor–acceptor interaction along the **1–3** series, resulting in some  $\pi$  character along the N–P unit. The two different P–Cl bond lengths in **3** nicely correspond to the different magnitude of the p-LP(N)  $\rightarrow$   $\sigma^*(\text{P–Cl})$  donor–acceptor interaction. That is, the larger this type of intramolecular interaction, the larger the P–Cl distance (Tables 3, S6).

**Oxidation with Sulfur, Selenium, and Oxygen.** **1** can be oxidized easily at ambient temperature with elemental selenium or sulfur, leading to phosphorus(V) species **4**,  $(\text{TMS})_2\text{N}-(\text{TMS})\text{N}-\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ , and **5**,  $(\text{TMS})_2\text{N}-(\text{TMS})\text{N}-\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$ , respectively.<sup>3a</sup> In both cases, the white crude products (yield >95%) can be purified by sublimation.

Compound **4** crystallizes in monoclinic space group  $P2_1/n$  with eight molecules in the unit cell. The perspective view of the two independent molecules of **4** is shown in Figure 5. The X-ray study of **4** revealed structural features similar to those that were found for **1** and **2**. The compound has distorted trigonal-planar geometry around the central N, and the N–Si and P=S bonds are in trans positions with respect to the N–P bond, which is in agreement with the structural data that was found for dimethyl(thio)[(trimethylsilyl)amino]-phosphorane.<sup>30</sup>

The P–N, N–N, and Si–N bond lengths do not change much upon oxidation (cf.  $d(\text{P–N}) = 1.704(2)$  (**1**) vs 1.697–(3) Å (**4**), and the P–S distance of 1.937(1)–1.940(1) Å is slightly elongated (cf.  $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{P}=\text{S}) = 1.91$  Å)<sup>26</sup> because of the intramolecular interaction of the p-LP of the N atom with the  $\sigma^*(\text{P–S})$  bond (see discussion above, Figure 3).

The analogous oxidation reactions of **2** and **3** with sulfur and selenium are not as straightforward as those of **1**. After

36 h of reflux in THF, <sup>31</sup>P NMR and mass spectrometry experiments revealed only small amounts of the oxidized phosphorus(V) species (**6**:  $(\text{TMS})_2\text{N}-(\text{TMS})\text{N}-\text{P}(\text{S})\text{Ph}(\text{Cl})$ , **7**:  $(\text{TMS})_2\text{N}-(\text{TMS})\text{N}-\text{P}(\text{Se})\text{Ph}(\text{Cl})$ ), but large amounts of the starting materials were revealed (**6**: 5%, **7**: 20% yield). However, addition of  $\text{AlCl}_3$  enhances the yield (10–30%, reaction time 3 days) by accelerating the reaction. Cowley et al. have shown that it is not possible to generate cations from  $\text{R}_2\text{NPNCl}$  by adding  $\text{AlCl}_3$  when  $\text{R} = t\text{BuMe}_3\text{Si}$ .<sup>31</sup> No chloride ion abstraction occurred, but the formation of a P-bonded Lewis acid–base complex was observed. However, chloride abstraction was observed for  $\text{R} = \text{Me}_2\text{N}$  or TMS. We were not able to establish the formation of phosphonium cations in the reaction of **2** with  $\text{AlCl}_3$  at ambient temperature in <sup>31</sup>P NMR experiments.

Upon oxidation, no strong effect on the resonance signal could be observed in the <sup>31</sup>P experiments of the oxidized species of **1** (**4** and **5**, Table 4; **1**  $\rightarrow$  **4**  $\Delta\delta^{31\text{P}} = 5.3$ , **1**  $\rightarrow$  **5**  $\Delta\delta^{31\text{P}} = 4.9$ ), whereas large  $\Delta\delta^{31\text{P}}$  values of –53.9 and –60.5 were observed for the oxidation products of **2** (**6** and **7**). Moreover, replacing chlorine with a phenyl group yields a shielding effect.

The oxidation of **3** did not succeed. Because **3** is thermally labile with respect to slow liberation of TMS–Cl, several products were observed in the <sup>31</sup>P NMR thermolysis experiments that had a longer reaction time. When the reaction is carried out without oxidizer (THF reflux, argon), a decrease of the intensity of the resonance signal of the starting material is observed, whereas only one new resonance signal is observed after 3 h at 485 ppm. At the same time, a white residue has been formed. This reaction can be accelerated by adding small amounts of  $\text{AlCl}_3$ ; however, after 6 h of reflux, the resonance signal at 485 ppm vanishes, and no further resonance signal could be observed in the <sup>31</sup>P experiment.

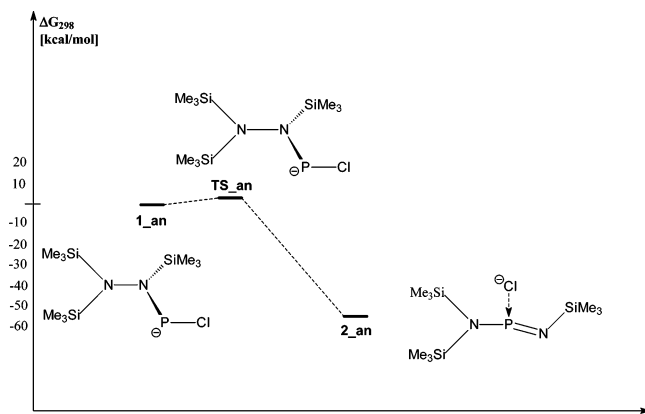
Finally, we have tried to react **3** with elemental magnesium in THF under reflux conditions. <sup>31</sup>P NMR studies revealed a resonance signal at 130 ppm and a series of resonance signals in the range from 300–370 ppm, of which the resonance with the largest intensity at 326 ppm could be assigned to  $(\text{TMS})\text{NPN}(\text{TMS})$ .<sup>2,3b,32</sup> With increasing reaction time, resonance signals of oxidation products in the range from 0 to –10 ppm were observed, of which the resonance at –9 ppm could be assigned to the  $[(\text{TMS})\text{NP}(\text{O})_2\text{N}-(\text{TMS})]^{2-}$  anion later. Removal of THF after 24 h and recrystallization from a THF/hexane mixture led to a white crystalline species. Single-crystal X-ray studies in combination with <sup>31</sup>P NMR, Raman, and mass spectrometry experiments revealed the formation of a  $\text{MgCl}_2(\text{THF})_2 \cdot 2\text{Mg}[(\text{TMS})\text{NP}(\text{O})_2\text{N}(\text{TMS})_2](\text{THF})$  double salt (**8**). Presumably, oxygen has been introduced during the reflux process. It is interesting that we were able to detect the  $[(\text{TMS})\text{P}(\text{O})_2\text{N}(\text{TMS})_2]^{2-} + \text{H}^+$  anion in a  $\text{FAB}^-$  mass spectrometry experiment that was carried out with crystals of **8**.

(30) Hosmane, N. S.; Arif, A. M.; Cowley, A. H. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1987**, *43* (10), 2013–15.

(31) Cowley, A. H.; Lattman, M.; Wilburn, J. C. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2916–2919.

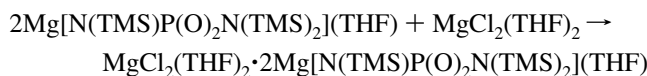
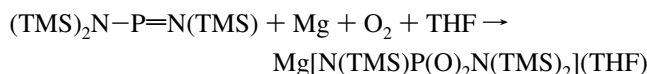
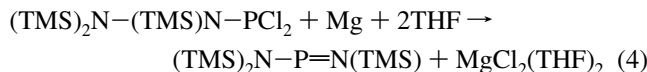
(32) Scherer, O. J.; Gläsel, W. *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3874–3888.





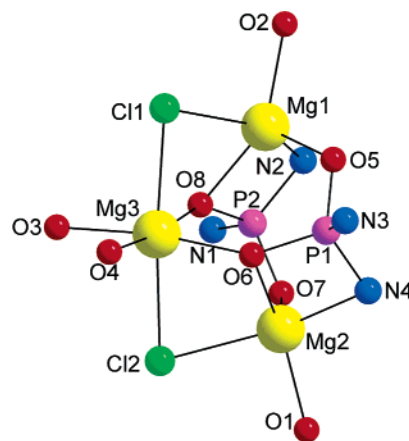
**Figure 6.** PES for the rearrangement of the NNP to a NPN moiety (B3LYP/6-31G(d,p)).

Because the formation of (TMS)NPN(TMS) could be established by  $^{31}\text{P}$  NMR studies, we assume that the following reaction sequence may have occurred, resulting in the formation of **8** (eq 4):

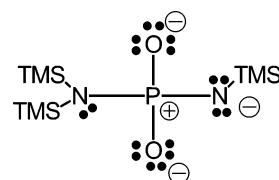


Presumably, the first reaction step occurs via chloride abstraction and electron transfer initiated by the magnesium. The rearrangement of the formed intermediate  $(\text{TMS})_2\text{N}-\text{N}(\text{TMS})-\text{PCl}_2^-$  ion (**1\_an**) to  $(\text{TMS})_2\text{N}-\text{P}=\text{N}(\text{TMS}) + \text{Cl}^-$  (**2\_an**) is an exergonic process ( $-57.3$  kcal/mol) with an estimated activation barrier of ca. 1–2 kcal/mol (**TS\_an**, Table 2, Figure 6). Because of this very small barrier, a PNP species such as **2\_an** can be formed easily under the described reaction conditions.

$\text{MgCl}_2(\text{THF})_2 \cdot 2\text{Mg}[\text{N}(\text{TMS})\text{P}(\text{O})_2\text{N}(\text{TMS})_2](\text{THF})$  crystallizes in monoclinic space group  $P2_1/n$  with four molecules in the unit cell (Figure 7, Table S4). Formally, **8** is composed of  $2\text{Mg}[\text{N}(\text{TMS})\text{P}(\text{O})_2\text{N}(\text{TMS})_2](\text{THF})$  that is bridged by one  $\text{MgCl}_2(\text{THF})$  moiety via the two  $\text{Cl}^-$  anions. Additionally, one O atom of each  $[(\text{TMS})\text{NP}(\text{O})_2\text{N}(\text{TMS})]^{2-}$  dianion coordinates to the  $\text{MgCl}_2(\text{THF})$  moiety, resulting in an octahedral coordination sphere for this Mg atom (Mg3, Figure 7, Table S4). In contrast, the other two Mg atoms sit in a strongly distorted trigonal bipyramidal environment that is built from one Cl, one N (imido N), and three O ligand atoms (one O from THF and one O from both  $[(\text{TMS})\text{NP}(\text{O})_2\text{N}(\text{TMS})]^{2-}$  anions). The almost trigonal-planar-coordinated amino N atom (N1, N3) is not involved in the complexation at all. The amino(imido)phosphonate dianion in **8** represents a hitherto unknown dianion with phosphorus in a tetragonal environment and two significantly different P–N bond distances ( $d(\text{P}_1-\text{N}_4(\text{TMS})) = 1.594(2)$ ,  $d(\text{P}_1-$



**Figure 7.** Cluster framework of **8**. All Si, C, and H atoms are omitted for clarity. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [deg]: P1–N3 1.681(2), P1–O5 1.526(2), P1–N4 1.594(2), P1–O6 1.550(2), P2–N1 1.686(2), P2–O7 1.521(2), P2–N2 1.589(2), P2–O8 1.553(2), N3–Si4 1.767(2), N4–Si6 1.693(2), N3–Si5 1.762(2), N4–Mg2 2.106(2), O6–Mg2 2.137(2), O6–Mg3 2.041(2), O5–Mg1 1.960(2), O7–Mg2 1.964(2), Mg2–Cl2 2.460(1), Mg3–Cl2 2.552(1), Mg1–Cl1 2.473(1), Mg3–Cl1 2.524(1), N1–P2–N2 112.1(1), O5–P1–O6 108.49(9), N3–P1–N4 113.0(1), O5–Mg1–O8 114.26(8), Cl1–Mg1–N2 147.29(7), O5–Mg1–O2 103.00(8), Cl1–Mg3–Cl2 175.01(4), O8–Mg1–N2 70.18(7), Cl2–Mg2–N4 146.78(7), O2–Mg1–O8 142.75(8).



**Figure 8.** Best Lewis representation (according to NBO analysis) of the  $[(\text{TMS})\text{NP}(\text{O})_2\text{N}(\text{TMS})]^{2-}$  dianion.

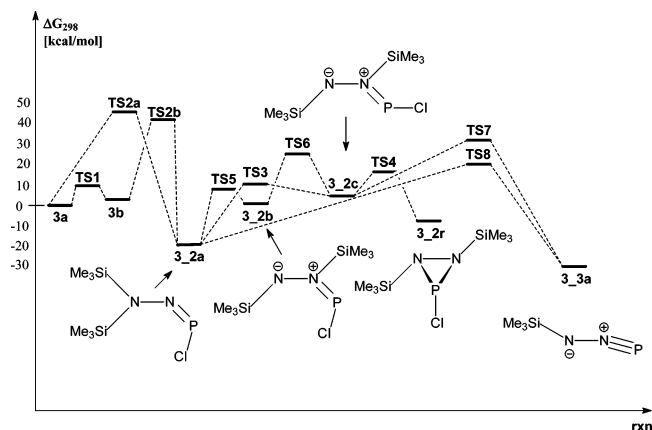
$\text{N}_3(\text{TMS})_2 = 1.681(2)$ , Table S4, Figure 7). The best Lewis representation (according to NBO analysis) is displayed in Figure 8.

In recent years, a great deal of research has been carried out involving the preparation and characterization of imido  $[\text{NR}]^{2-}$  ( $\text{R} = \text{H}$ , alkyl, aryl) analogues of common oxo anions such as  $[\text{PO}_4]^{3-}$ .<sup>33</sup> The imido group is isoelectronic with the oxo  $[\text{O}]^{2-}$  substituent. Replacement of one or more oxo ligands by an imido group often generates polyanions (e.g., tetra- $([\text{P}(\text{NR})_4])^{3-}$ )<sup>34</sup> or diimidophosphate ions ( $[\text{R}_2\text{P}(\text{NR})_2]^{2-}$ ).<sup>35</sup> Recently, Chivers et al. reported on the formation of tetraimidophosphate, which complexes  $\text{M}_2\text{O}_3$  rings ( $\text{M} = \text{Li}, \text{K}$ ).<sup>36</sup>

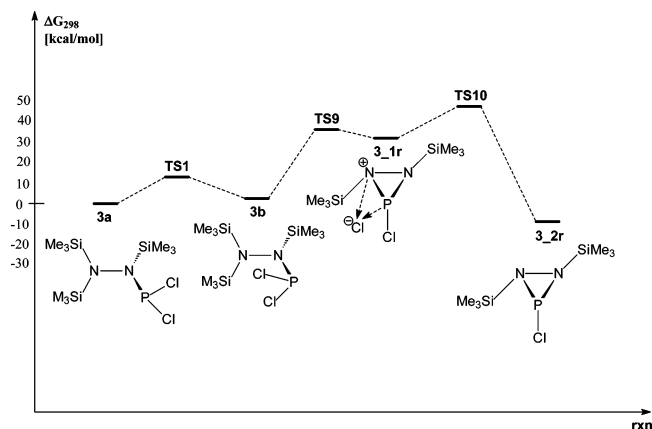
## Computations

On the basis of the fact that **3** represents a thermally stable species at ambient temperature but slowly releases  $\text{TMS}-\text{Cl}$  at temperatures above  $65^\circ\text{C}$  (in solution as well as in substances), we have carried out DFT calculation to estimate

- (33) (a) Brask, J. K.; Chivers, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3960. (b) Aspinall, G. M.; Copsey, M. C.; Leedham, A. P.; Russell, C. A. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *227*, 217.
- (34) Raithby, P. R.; Russell, C. A.; Steiner, A.; Wright, D. S. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 649.
- (35) Steiner, A.; Zacchini, S.; Richards, P. I. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *227*, 193.
- (36) Armstrong, A.; Chivers, T.; Parvez, M.; Schatte, G.; Boere, R. T. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3453–3460.



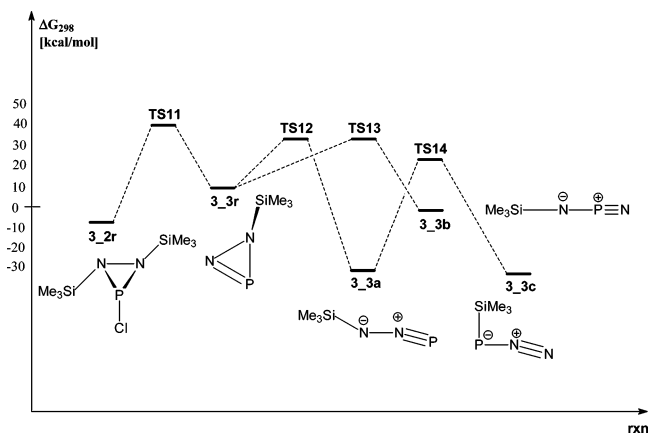
**Figure 9.** PES of the intrinsic TMS–Cl elimination of **3** (B3LYP/6-31G(d,p), part I).



**Figure 10.** PES of the intrinsic TMS–Cl elimination of **3** (B3LYP/6-31G(d,p), part II).

the gas-phase activation barriers and to investigate the intrinsic reaction path resulting in the formation of (TMS)<sub>2</sub>NNP species.

Three isomers were found for **3**, of which two (**3a** and **3b**, Figure 1) are close in energy ( $\Delta G_{298}(\mathbf{3b} - \mathbf{3a}) = 4$  kcal/mol), whereas as ring isomer **3\_1r** is about 33.5 kcal/mol less favorable (Figure 10). The energy barriers for the **3a** → **3b** and **3b** → **3\_1r** isomerization reactions are about 12 kcal/mol (TS1, Table 2, Figures 9 and 10) and 31.5 kcal/mol (TS9), respectively. Formally, all three isomers of **3** are able to eliminate TMS–Cl in a unimolecular intrinsic reaction process, and *all* of these reactions represent exergonic reactions when the formation of the most stable isomer is considered (Table 2, **3a** → **3\_2a**: –20.6, **3a** → **3\_3a**: –33.5, **3\_2a** → **3\_3a**: –12.9 kcal/mol). In a <sup>31</sup>P NMR experiment, we were able to observe the TMS–Cl elimination, resulting in the formation of (TMS)<sub>2</sub>NNP, **3\_2a** (138 ppm). It is known that compounds similar to **3a**, such as [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>PCl, tend to liberate TMS–Cl and have to be stored at –78 °C.<sup>3d,31</sup> Recently, Pfister-Guillouzo et al. reported on an experimental and theoretical study of chlorosilane elimination in a photoelectron spectroscopy–flash vacuum thermolysis experiment that allowed them to synthesize the cis form of the weakly hindered chloro(imino)phosphane Cl–P=N–SiMe<sub>2</sub>–Bu starting from (SiMe<sub>2</sub>–Bu)<sub>2</sub>N–PCl<sub>2</sub>.<sup>37</sup> Usually, phosphamides are not easy to study experimentally because of their kinetic instability due to the



**Figure 11.** PES of the intrinsic TMS–Cl elimination of **3\_2r** (B3LYP/6-31G(d,p), part I).

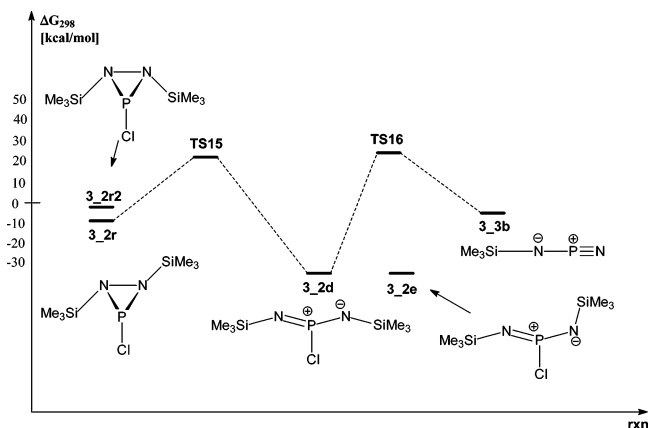
high reactivity of the  $\pi_{PN}$  bond ([2 + 2] and [2 + 1] dimerization).

The smallest activation energy for the exothermic TMS–Cl elimination is found for **3\_1r** with ca. 15 kcal/mol (TS10), resulting in stable NNP ring isomer **3\_2r** (Figure 10). The energy barriers to TMS–Cl elimination for **3a** and **3b** of 45.4 and 38.8 kcal/mol are too high to be overcome by heating (TS2a, TS2b). Thermal activation may be achieved for energy barriers up to 30 kcal/mol. However, as experimentally shown, the TMS–Cl elimination is accelerated by Lewis acids such as AlCl<sub>3</sub>. We assume that Lewis acids (e.g., also traces of Li<sup>+</sup> cations or SiO<sub>2</sub> surface) decrease the energy barriers for **3a** and **3b** dramatically.

The most stable (TMS)<sub>2</sub>NNP–Cl isomer with an NNP moiety is bent form **3\_2a** (with two TMS groups at the terminal N atom and a P=N double bond) followed by ring-shaped isomer **3\_2r** with one TMS group at each N atom ( $\Delta G_{298}(\mathbf{3_2r} - \mathbf{3_2a}) = 11.9$  kcal/mol). Bent isomers **3\_2b** and **3\_2c**, also with one TMS group at each N atom, are less stable at 21.3 and 24.3 kcal/mol. All of the (TMS)<sub>2</sub>NNPCl isomers are separated by activation barriers between 12 and 31 kcal/mol ( $\Delta G_{298}(\text{TS5}) = 27.3$ ,  $\Delta G_{298}(\text{TS3}) = 31.2$ ,  $\Delta G_{298}(\text{TS6}) = 25.0$ ,  $\Delta G_{298}(\text{TS4}) = 12.7$  kcal/mol; Figure 9). TS5 describes the transition state of a 1.2 silyl shift. Experimentally, an activation barrier of 18.3 kcal/mol was estimated in a <sup>1</sup>H NMR experiment for a 1.3 silyl shift in (TMS)NPN–(TMS)<sub>2</sub>.<sup>2a</sup>

Ring-shaped isomer **3\_2r** can be regarded to be a diazaphosphoridin. There are two possible isomers that differ in the position of the TMS<sub>2</sub> group, as displayed in Figure 12 ( $\Delta G_{298}(\mathbf{3_2r2} - \mathbf{3_2r}) = 7$  kcal/mol). Niecke et al. were able to generate a diazaphosphoridin in a three step synthesis: (i) metalation of Me<sub>3</sub>CNHNHCMe<sub>3</sub> with BuLi in hexane, (ii) adding R<sub>2</sub>NPF<sub>2</sub> (R = Me<sub>2</sub>CH, Me<sub>3</sub>Si) to give Me<sub>3</sub>CNHN(CMe<sub>3</sub>)PFNR<sub>2</sub>, which cyclized with (iii) MeLi to a diazaphosphoridin. The diazaphosphoridin was shown to isomerize slowly at 50 °C to diiminophosphorane (valence isomer, a phosphorus–nitrogen ylide), which reacted further to give cis and trans cycloadducts (dimerization).<sup>38</sup> N<sub>2</sub>

(37) Miqueu, K.; Sotiropoulos, J.-M.; Pfister-Guillouzo, G.; Romaneko, V. D. *New. J. Chem.* **2001**, *25*, 930–938.



**Figure 12.** PES of the intrinsic TMS–Cl elimination of **3\_2r** (B3LYP/6-31G(d,p), part II).

cycloelimination of  $\lambda^3$ -tetrazaphospholes represents another way to produce diazaphosphoridins, which was discussed by the same group.<sup>39</sup> In both cases, the authors describe the ring opening of the investigated  $\lambda^3$ -diazaphosphiridines, resulting in the formation of phosphorus–nitrogen ylide species  $R-N=P(R)^+-N(R)^-$ . Indeed, our theoretical study has been displayed in agreement with the experimental observation;<sup>39</sup> the ring opening of **3\_2r** is an exergonic process with an estimated activation barrier of 32.0 kcal/mol (Figure 12, TS15) and an energy gain of 25.7 kcal/mol. Moreover, the formed phosphorus–nitrogen ylide **3\_2d** is more thermodynamically stable than **3\_2a** by 13.8 kcal/mol. In addition to **3\_2d** with two TMS groups in cis position with respect to the P–Cl bond, we were able to locate another isomer **3\_2e** with one TMS group in the cis and the second in the trans position (Figure 12). Additionally, several rotamers were found to be close in energy ( $\Delta G_{298} < 0.4$  kcal/mol). Interestingly, both isomers represent planar species along the Si–N–P–N–Si moiety including the Cl atom and are very close in energy ( $\Delta G < 1$  kcal/mol).

The intrinsic elimination steps of another TMS–Cl molecule starting from **3\_2a**, **3\_2c** or **3\_2r**, and **3\_2d** are calculated to possess large activation barriers to the formation of TMS–NNP isomers of 28.7 (TS7), 40.4 (TS8), 48.8 (TS11), and 59.3 kcal/mol (TS16). The  $\beta$  elimination of TMS–Cl from the two open-chain bent isomers (**3\_2a** and **3\_2c**) results in the formation of the trans bent TMS–N–N–P azide analogue (**3\_3a**) with energy gains of 10.6 and 35.1 kcal/mol, respectively (Figure 9). In contrast to **3\_2a** and **3\_2c**, a ring-shaped isomer (**3\_3r**) is obtained upon TMS–Cl elimination in **3\_2r** in an endergonic reaction. The ring opening of the ring-shaped isomer (**3\_3r**) represents an exergonic reaction yielding either trans bent isomer **3\_3a** or linear **3\_3b** with N–P–N–TMS connectivity. The activation barriers to overcome are 21.3 (TS12) and 21.2 (TS13) kcal/mol. It is interesting that the isomer that is the most stable thermodynamically has the TMS group attached to

the phosphorus atom in TMS–NNP (**3\_3c**) (relative energy values **3\_3c**: 0.0, **3\_3a**: 2.1, **3\_3b**: 29.7 kcal/mol). Formally, **3\_3c** can be obtained in a rather unlikely process of a 1.3 sigmatropic TMS shift in **3\_3a** with a very large activation barrier of 52.6 kcal/mol (TS14).

Experimentally, it should be very difficult to isolate species of the **3\_3a**–**3\_3c** type because they are expected to undergo cyclization reactions ([2 + 2], [2 + 3], etc.) to form PN oligomers. Additionally, cyclization reactions and oligomer formation are already expected from the starting materials leading to **3\_3a**–**3\_3c**. Only the use of very large bulky groups may stabilize the low-coordination number kinetically at the phosphorus atom in the phosphorus analogues of the covalent azide.

**Structure and Bonding of the (TMS)NNP Species.** Both the **3\_3a** and **3\_3c** species show a trans bent structure similar to the structure of covalent azides, whereas isomer **3\_3b** possesses a linear arrangement of the Si–N–P–N moiety (Figure 11).<sup>40</sup> According to NBO analysis, the phosphorus atom in **3\_3b** is almost  $sp$  hybridized with no lone pair; in isomers **3\_3a** and **3\_3c**, a lone pair with more than 80%  $s$  character is localized. This may explain why isomer **3\_3b** is less favored energetically by ca. 30 kcal/mol. The  $s$ -type lone pair in the **3\_3c** species and the  $p$ -type atomic orbital building the NBO of the Si–P bond are mainly responsible for the small  $93^\circ$  N–P–Si angle, whereas the  $sp^2$ -hybridized N atom in **3\_3a** accounts for the  $129^\circ$  N–N–Si angle. The Si–N and N–P bonds are strongly polarized (see partial net charges in Table S6). According to the partial charges, the P–N bond in **3\_3c** seems to be less polarized because of the charge transfer from the TMS group attached to the P atom;<sup>41</sup> however, an inspection of the NBO describing the  $\sigma$  PN bond displays the typical degree of polarization of ca. 80% (N) to 20% (P), as found for all investigated PN species. Interestingly, NBO analysis displays a different degree of polarization for the  $\sigma$  (e.g., in **3\_3a** N: 76% vs P: 24%) compared to the  $\pi$  PN bonds (N: 66 and 56% vs P: 34 and 44%). The Si–N bonds also represent highly ionic bonds with ca. 84% localization at the N atom (for **3\_3a**, **3\_3b**, and **3\_3r**), whereas the almost covalent Si–P bond in **3\_3c** is localized at only 38% at the P atom. (A pure covalent bond corresponds to 50% localization at each center of a two-center bond.)

As expected, the N–N distances decrease upon TMS–Cl elimination as long as a chainlike structure is formed (**3a**: 1.466, **3\_2a**: 1.333, **3\_3a**: 1.218, **3\_3c**: 1.137, and cf. **3\_3r**: 1.385 Å). In the ring-shaped isomers (**3\_1r**, **3\_2r**, and **3\_3r**), rather long N–N and P–N distances are found because of ring strain. The shortest N–N bond length is found in TMS–PNN (**3\_2c**), with 1.137 Å (cf.  $d_{\text{calcd}}(\text{NN}, \text{N}_2) = 1.105 \text{ \AA}^{42}$ ). Interestingly, the shortest P–N distances are found in TMS–N=P=N (**3\_3b**) with 1.502 and 1.505 Å. In contrast, the P–N bond lengths of **3\_2a** (with a formal

(38) Niecke, E.; Schwichtenhoevel, K.; Schaefer, H. G.; Krebs, B. *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1033–1034. Niecke, E.; Schwichtenhoevel, K.; Schaefer, H. G.; Krebs, B. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1981**, *11*, 963–964.

(39) Niecke, E.; Schäfer, H.-G. *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 185–200.

(40) Schulz, A.; Tornieporth-Oetting, I. C.; Klapötke, T. M. *Inorg. Chem.* **1994**, *34*, 4343.

(41) Barlos, K.; Hübler, G.; Nöth, H.; Wanninger, P.; Wiber, N.; Wrackmeyer, B. *J. Magn. Reson.* **1978**, *31*, 363–376.

(42) Calculated at B3LYP/6-31G(d,p); cf.  $d_{\text{exp}} = 1.0976 \text{ \AA}$ .

PN double bond) and **3\_3a** (with a formal PN bond order > 2) are fairly similar with 1.543 and 1.544 Å but elongated by 0.04 Å compared to that of **3\_3b**. In **3\_2a**, the fairly short P–N bond can be explained by the intramolecular donor–acceptor interaction of the p-LP at the adjacent N atom with the  $\sigma^*(\text{P–Cl})$  orbital similar to that in **3a** or **3b**, which is not possible in **3\_3a** (Figures 9, 11).

### Conclusions

The reactions of diphenyl(chloro)phosphane and phenyl-(dichloro)phosphane with bis[lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazide] represent a fast and clean reaction resulting in the formation of hydrazinophosphanes **1** and **2** in high yields. Both species possess fairly small P–N bond lengths due to intramolecular donor–acceptor interactions and represent thermally stable (with respect to TMS–Cl elimination) compounds. Hence, **1** and **2** represent ideal precursors for further synthesis of compounds containing a NNP unit. Reaction with sulfur or selenium results in the formation of the oxidation products **4–7**. Thermodynamic stabilization of the chlorine-containing systems appears in the important interaction between the nitrogen lone pair and the antibonding P–Cl  $\sigma^*$  orbital.<sup>37</sup>

All three steps of the reaction of bis[lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazide] with phosphorus trichloride represent

exothermic reactions. Large activation barriers are responsible for the thermal stability of **3a** ((TMS)<sub>2</sub>N(TMS)PCl<sub>2</sub>), linear **3\_2a** ((TMS)<sub>2</sub>NNP–Cl), and cyclic **3\_2r** with respect to intramolecular TMS–Cl elimination. Investigation of the potential energy surface of (TMS)NNP revealed that **3\_3c** (TMS–PNN) represents the global minimum. The analysis of the chemical bonds using the NBO partitioning scheme shows a strong polarization of the N–P and N–Si bonds.

**Acknowledgment.** A.S. thanks Professor Dr. T. M. Klapötke (LMU München) for his generous support and advice. We also thank the Leibniz Rechenzentrum for a generous allocation of CPU time. We are indebted to Dr. K. Karaghiosoff and Professor Dr. A. Schmidpeter for helpful advice and Dr. M. Suter for measuring an X-ray data set.

**Supporting Information Available:** Experimental details for the synthesis of the oxidized compounds ((TMS)<sub>2</sub>N–(TMS)N–P(S)Ph<sub>2</sub> (**4**), (TMS)<sub>2</sub>N–(TMS)N–P(Se)Ph<sub>2</sub> (**5**), (TMS)<sub>2</sub>N–(TMS)N–P(S)Ph(Cl) (**6**), (TMS)<sub>2</sub>N–(TMS)N–P(Se)Ph(Cl) (**7**)). X-ray crystallographic files in CIF format for the structure determinations of **1**, **2**, **4**, and **8** and the calculated structural data, energies, IRCs, and frequency data of all of the investigated species (archive entries). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org> or from the author.

IC048286M

## 5.2 Ein Triazadiphosphol

Sebastian Herler, Peter Mayer, Jörn Schmedt auf der Günne, Axel Schulz, Alexander Villinger, Jan J. Weigand.

*Angew.Chem.* **2005**, *117*(47), 7968 – 7971.

In dieser Publikation wurde der Großteil der experimentellen Arbeiten von mir durchgeführt. Der eigene Beitrag liegt bei ca. 90%.

DOI: 10.1002/ange.200502475

**Ein Triazadiphosphol\*\***

Sebastian Herler, Peter Mayer,  
Jörn Schmedt auf der Günne, Axel Schulz,\*  
Alexander Villingen und Jan J. Weigand


*Im Gedenken an Erhard Kurras*

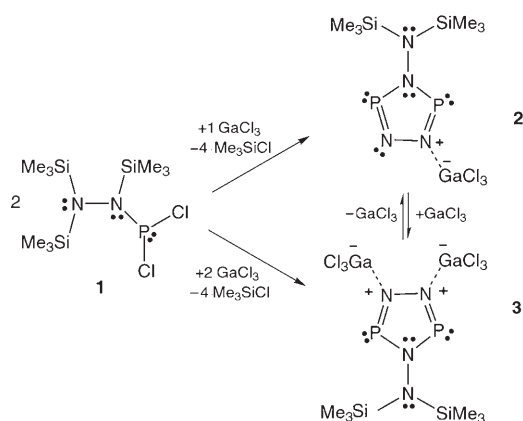
Phosphor-Stickstoff-Verbindungen mit niedrig koordinierten Phosphor(III)-Atomen sind eine gut untersuchte Substanzklasse.<sup>[1–3]</sup> Jedoch sind kovalente Azid-Analoga wie R-PNN oder R-NNP noch unbekannt (R = organische Gruppe). Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Synthese von (TMS)PNN und (TMS)NNP haben wir die Eliminierung von Trimethylsilylchlorid (TMSCl) durch Thermolyse von *N,N,N'*-[Tris(trimethylsilyl)hydrazino]dichlorphosphan (**1**) eingehend betrachtet.<sup>[4]</sup> Diese experimentelle und theoretische Studie offenbarte relativ große Aktivierungsbarrieren (38–45 kcal mol<sup>-1</sup>) für die sukzessive Abspaltung von TMSCl in **1** und deutete darauf hin, dass Lewis-Säuren verwendet werden sollten, um TMSCl bei Raumtemperatur zu eliminieren. Daher haben wir nun die Reaktion von **1** mit der Lewis-Säure Galliumtrichlorid untersucht.<sup>[5]</sup>

Durch <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass **1** in Dichlormethan-Lösung mehrere Tage stabil ist ( $\delta(^{31}\text{P}) = 166.6$  ppm).<sup>[4]</sup> Dagegen beobachtet man in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren einer Mischung von **1** (2 Äquiv.) mit GaCl<sub>3</sub> (1 Äquiv.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemperatur innerhalb von 2 h die quantitative Bildung einer neuen Phosphorspezies **2** (Schema 1)<sup>[6]</sup> mit Signalen im Bereich von zweifach koordinierten Phosphor(III)-Verbindungen (Dubletts bei  $\delta(^{31}\text{P}) = 317.2$  (P1) und 292.1 ppm (P2),<sup>[7a]</sup> <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 22.1 Hz; vgl. ein 1,2,3,5-Diazadiphosphol (RN<sub>2</sub>P<sub>2</sub>C, R = Me):<sup>[8]</sup> 265.1 ppm, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 22.7 Hz). Nach Entfernen des Dichlormethans verblieb ein gelbes polykristallines Pulver, das <sup>31</sup>P-MAS-NMR-Experimenten zufolge aus der zuvor in Lösung <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch beobachteten Substanz bestand. Allerdings findet man im <sup>31</sup>P-MAS-NMR-Spektrum (Abbildung 1) aufgrund des Vorliegens zweier unabhängiger Moleküle in der Elementarzelle vier Resonanzen bei  $\delta(^{31}\text{P}) = 318/312$  (P1 oder P3) und 296/285 ppm (P2 oder P4, Abbildung 2). Interessan-

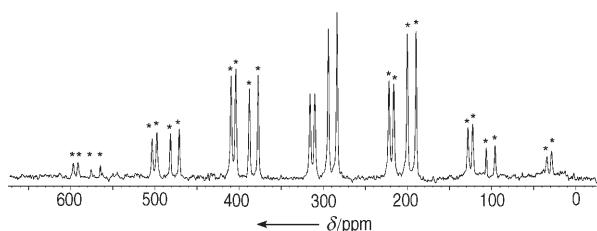
[\*] S. Herler, Dr. P. Mayer, Dr. J. Schmedt auf der Günne, Dr. A. Schulz, A. Villingen, Dr. J. J. Weigand  
Department Chemie und Pharmazie  
Ludwig-Maximilians-Universität München  
Butenandtstraße 5–13 (Haus D), 81377 München (Deutschland)  
Fax: (+49) 89-2180-77492  
E-mail: axel.schulz@cup.uni-muenchen.de

[\*\*] A.S. dankt Prof. Dr. T. M. Klapötke (LMU München) für seine großzügige Unterstützung sowie Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dr. K. Karaghiosoff und Dr. B. Krumm für deren Interesse, Hilfe und Rat.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



**Schema 1.** Synthese der  $\text{GaCl}_3$ -Addukte **2** und **3** von 4-Bis(trimethylsilyl)amino-1,2,4,3,5-triazadiphosphol.



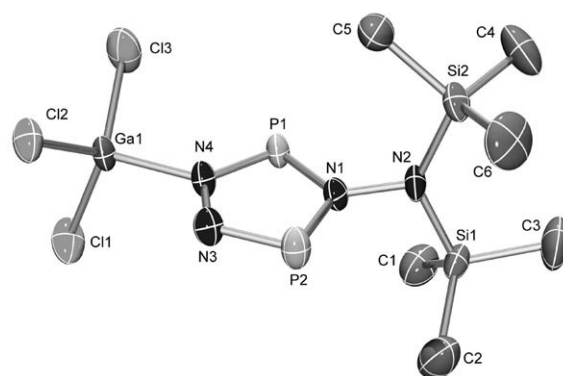
**Abbildung 1.**  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum von **3**. Die vier beobachteten Resonanzen entstehen durch zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle (Rotationsseitenbanden sind durch Sterne gekennzeichnet).

terweise konnten beide Signalgruppen auf der Basis einer sehr guten Übereinstimmung des  $^{31}\text{P}$ -Verschiebungstensors zwischen Theorie und Experiment zugeordnet werden ( $\delta_{\text{iso}}$ ,  $\delta_{\text{anisot}}$  siehe Hintergrundinformation).<sup>[7a–b,9]</sup>

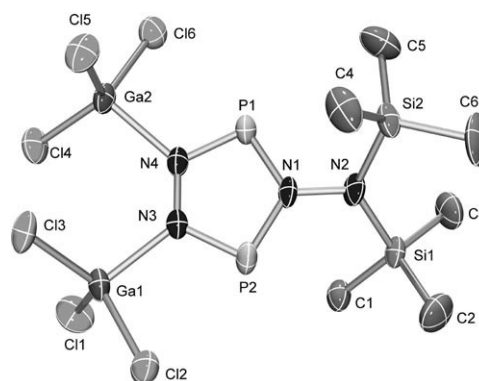
Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **2** erhielt man aus einer gelben Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung durch schrittweises Entfernen des Lösungsmittels bei  $-10^\circ\text{C}$ . Die Strukturanalyse identifizierte **2** als das  $\text{GaCl}_3$ -Addukt von bis dato unbekanntem 4-Bis(trimethylsilyl)amino-1,2,4,3,5-triazadiphosphol (Abbildung 2).<sup>[7b]</sup>

Die  $\text{GaCl}_3$ -induzierte Eliminierung von  $\text{TMSCl}$  aus **1** bei Raumtemperatur führt schnell und in hohen Ausbeuten zu **2** ( $>95\%$ , 2 h Reaktionszeit; Schema 1).  $^{31}\text{P}$ -NMR-Experimente zeigten, dass eine Lösung von **2** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mindestens vier Wochen stabil ist. Bei Zugabe eines weiteren Äquivalents an  $\text{GaCl}_3$  zu einer solchen Lösung von **2** entsteht sofort eine neue Spezies, das  $\text{GaCl}_3$ -Diaddukt **3** von 4-Bis(trimethylsilyl)amino-1,2,4,3,5-triazadiphosphol (Schema 1;  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 304.6 ppm,  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR: 298 ppm). Die Umsetzung von **1** mit  $\text{GaCl}_3$  im Verhältnis 1:1 führt zum gleichen Produkt. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt wiederum ein gelbes polykristallines Pulver (**3**, Ausbeute  $>95\%$ ). Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **3** wurden aus einer gesättigten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung erhalten (Abbildung 3).<sup>[7b]</sup>

Die Verbindungen **2** und **3** sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich, allerdings in einer Argon-Atmosphäre und in organischen Lösungsmitteln wie Benzol,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder Ether



**Abbildung 2.** ORTEP-Darstellung der Struktur eines unabhängigen Moleküls von **2** im Kristall mit Atomnummerierung.<sup>[9]</sup> Verschiebungsellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet (bei 200 K), H-Atome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [ $^\circ$ ]: Ga1–N4 1.978(3), P1–N1 1.670(4), P1–N4 1.633(4), P2–N1 1.694(4), P2–N3 1.603(4), N1–N2 1.451(5), N3–N4 1.380(5); N1–P1–N4 93.2(2), N1–P2–N3 96.1(2), P1–N1–P2 116.4(2), P1–N4–N3 119.6(3), P2–N3–N4 114.8(3), P1–N1–N2 120.5(3), P2–N1–N2 122.9(3).<sup>[7b]</sup>



**Abbildung 3.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **3** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet (bei 200 K), H-Atome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [ $^\circ$ ]: Ga1–N3 2.036(4), Ga2–N4 2.035(4), P1–N1 1.682(3), P1–N4 1.630(4), P2–N1 1.675(3), P2–N3 1.637(4), N1–N2 1.414(5), N3–N4 1.379(5); N1–P1–N4 94.4(2), N1–P2–N3 94.4(2), P1–N1–P2 117.1(2), P1–N4–N3 117.1(3), P2–N3–N4 116.9(3), P1–N1–N2 121.5(3), P2–N1–N2 121.4(3).<sup>[7b]</sup>

längere Zeit stabil. Die gelbe Farbe der beiden Addukte verschwindet, sobald Spuren von  $\text{H}_2\text{O}$  zugegen sind. **2** und **3** lassen sich leicht in großen Mengen synthetisieren, und in einer abgeschmolzenen Glasampulle sind sie unter Lichtausschluss bei  $4^\circ\text{C}$  unbegrenzt lagerfähig.<sup>[7a–d]</sup> Zusammen mit der sehr guten Löslichkeit in nahezu allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln macht dies die beiden Verbindungen zu guten Ausgangssubstanzen für neue Synthesziele. **2** ist thermisch stabil bis  $130^\circ\text{C}$ , während **3** nur bis  $96^\circ\text{C}$  erhitzt werden kann; bei diesen Temperaturen beginnt die Zersetzung unter  $\text{TMSCl}$ -Eliminierung (MS-Experimente).

**2** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle, was im Einklang mit den  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Daten ist (Abbildung 1).<sup>[7b,9]</sup> Übereinstimmend mit unseren DFT-Rechnun-

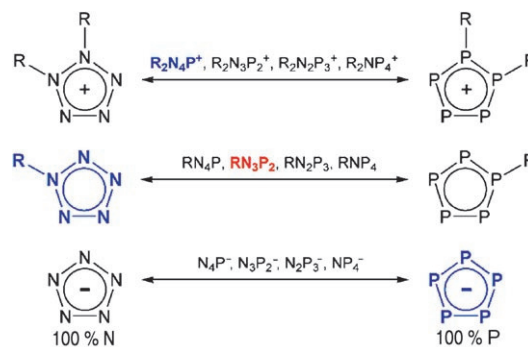
gen liegt **2** in einer gestaffelten Anordnung vor, wobei der planare  $P_2N_3$ -Fünfring nahezu senkrecht zur Si1-N2-Si2-Ebene steht (P1-N1-N2-Si2 92.3(3), P2-N1-N2-Si1 84.7(3)°). Durch die Bildung des  $GaCl_3$ -Addukts wird die lokale  $C_{2v}$ -Symmetrie des  $P_2N_3$ -Rings, der zwei kleinere (P1-N4 1.633(4), P2-N3 1.603(4) Å) und zwei größere P-N-Abstände (P1-N1 1.670(4), P2-N1 1.694(4) Å) enthält, leicht gestört. Diese P-N-Abstände zwischen 1.63 und 1.70 Å sind deutlich kleiner als die Summe der Kovalenzradien ( $d_{kov}$ : N-P 1.8, N=P 1.6 Å),<sup>[10,11]</sup> was auf einen partiellen Doppelbindungscharakter hinweist. Eine ähnliche Situation findet man für die N3-N4-Bindung (1.380(5) Å) des  $P_2N_3$ -Rings, die ebenfalls im Bereich zwischen einer Einfach- und Doppelbindung liegt ( $d_{kov}$ : N-N 1.4, N=N 1.2 Å); mit 1.451(5) Å ist die N1-N2-Bindung eine typische Einfachbindung. Die Ga1-N4-Bindung (1.978(3) Å) ist etwas kürzer als vergleichbare Bindungen in Addukten wie  $Cl_3Ga-NMe_2SiMe_2NMe_2$  (2.003(5) Å)<sup>[12]</sup> und  $MeCl_2Ga-H_2N-NHtBu$  (2.023(7) Å)<sup>[13]</sup> oder dem dimeren Galliumamid  $[(Me_2Ga-N(Ph)SiMe_3)_2]$  (2.071(2) Å).<sup>[14]</sup> Die P-N-N-Winkel (114–123°) sind deutlich größer als die N-P-N-Winkel (93–96°), und die Cl-Ga-Cl-Winkel werden bei der Adduktbildung kleiner (110–115°).

Ähnliche Strukturmerkmale werden auch für **3** beobachtet (Abbildung 3).<sup>[7b]</sup> Die P-N-, N-N- und Si-N-Bindungslängen und alle Winkel innerhalb des  $\{P_2N_3-N(TMS)_2\}$ -Fragments ändern sich nur geringfügig, wenn das zweite  $GaCl_3$ -Molekül addiert wird. Jedoch vergrößern sich in **3** die beiden Ga-N-Abstände erwartungsgemäß aufgrund von sterischer Abstoßung und einer schwächeren Donor-Acceptor-Bindung (kleinere Ladungsübertragung, **3**: Ga1-N3 2.036(3) und Ga2-N4 2.034(4) Å; vgl. **2**: Ga1-N4 1.978(3), Ga2-N8 1.968(3) Å).<sup>[7b,9]</sup> Interessanterweise findet man sowohl für **2** als auch für **3**  $H_{TMS} \cdots Cl_{GaCl_3}$ -Kontakte (**2**: 2.855(1); **3**: 2.840(1) Å) mit kleineren Abständen als die Summe der Van-der-Waals-Radien ( $d_{vdw}$ :  $H \cdots Cl$  2.95 Å).<sup>[7b,15]</sup> Diese intermolekularen Wechselwirkungen verknüpfen die einzelnen Moleküle im Festkörper zu einer Kettenstruktur.

Addukte wie **2** und **3** sind Charge-Transfer-Komplexe, und die Bindung zwischen dem  $GaCl_3$ - und dem  $\{RP_2N_3\}$ -Fragment kann als eine typische Donor-Acceptor-Bindung klassifiziert werden.<sup>[16]</sup> Die berechnete molare freie Enthalpie<sup>[7c]</sup> der Monoadduktbildung  $P_2N_3-N(TMS)_2 + GaCl_3 \rightarrow 2$  in der Gasphase ( $\Delta G_{298} = -7.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) ist im Einklang mit <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen Experimenten, in denen kein Gleichgewicht zwischen **2** und den dissoziierten Fragmenten beobachtet wurde. Die Bildung des Diaddukts gemäß  $2 + GaCl_3 \rightarrow 3$  stellt dagegen entsprechend der Rechnung auf B3LYP-Niveau<sup>[7c]</sup> eine typische Gleichgewichtsreaktion dar ( $\Delta G_{298} = 0.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ , Schema 1); <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch konnte dies jedoch nicht verifiziert werden, da ausschließlich **3** detektiert wurde.<sup>[16]</sup> Entsprechend der NBO-Analyse<sup>[17]</sup> (NBO = natural bond orbital) beträgt die Ladungsübertragung ca. 0.16e in **2** und 0.11e pro  $GaCl_3$ -Fragment in **3**.<sup>[7c]</sup> Die P-N- $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen sind stark polarisiert, während die benachbarten N1-N2- und N3-N4-Bindungen in **2** und **3** nahezu ideal kovalent sind (Abbildungen 2 und 3).<sup>[7c]</sup> Die Stickstoffatome N1 und N2 befinden sich in einer fast planaren Umgebung (z. B. **2**: Si2-N2-N1-Si3 174.9, Si1-N1-P1-N2 174.7°; alle N-N-X-Winkel (X = P, Si) liegen

zwischen 113 und 123°). Daher ist das freie Elektronenpaar an diesen beiden Stickstoffatomen in **2** und **3** entsprechend der NBO-Analyse in einem reinen p-Atomorbital (p-AO) lokalisiert. Zudem sind beide freien Elektronenpaare (p-AOs) orthogonal zueinander, was zur Konsequenz hat, dass das p-AO am N2-Atom in der Ringebene liegt und somit nicht zum  $\pi$ -Elektronensystem des  $P_2N_3$ -Rings beitragen kann. Das freie Elektronenpaar im p-AO am N1-Atom ist dagegen Teil des  $6\pi$ -Elektronensystems des  $P_2N_3$ -Rings, wie die Untersuchung der nichtkovalenten Effekte zeigte.<sup>[17]</sup> Außerdem wurden keine signifikanten intramolekularen Wechselwirkungen zwischen der Bis(trimethylsilyl)amino-Gruppe und dem  $P_2N_3$ -Ring festgestellt. Folglich stabilisieren weder das freie Elektronenpaar der Aminogruppe noch die TMS-Gruppen den  $P_2N_3$ -Ring.

In den vergangenen 50 Jahren sind nur sehr wenige Verbindungen isoliert und vollständig charakterisiert worden, die ausschließlich aus Phosphor in der Oxidationsstufe +III und/oder Stickstoff aufgebaute planare Fünfringe enthalten (Schema 2). Nur drei Verbindungsklassen sind bekannt: die



**Schema 2.** Binäre fünfgliedrige P-N-Ringe mit Phosphor(III)-Atomen. Blau markierte Spezies sind bekannt und vollständig charakterisiert, das Triazadiphosphol ist rot gekennzeichnet (R = organische oder anorganische Gruppe).

neutralen Pentazole,  $RN_5$ ,<sup>[18]</sup> das Pentaphosphacyclopentadienid-Anion,  $P_5^-$ ,<sup>[19]</sup> und die 1-Alkyl-4-aryltetraazaphospholium-Kationen,  $R_2N_4P^+$  (als Tetrachloroaluminate).<sup>[20]</sup> Darüber hinaus ist kürzlich das Pentazol-Anion,  $cyclo-N_5^-$ , detektiert worden.<sup>[21]</sup> Diese drei Klassen planarer Ringsysteme, und auch das neue Triazadiphosphol, haben elektronische Strukturen, die formal der Hückel-Regel entsprechen ( $(4n + 2)\pi$ -Elektronen), und sind daher mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen verwandt.<sup>[22]</sup>

Formal kann die Bildung des  $P_2N_3$ -Rings in **2** bzw. **3** als eine [3+2]-Cycloaddition von  $NNP^-$ - und  $(TMS)_2NNP^+$ -Ionen angesehen werden oder als Dimerisierung eines Azid-Analogons,  $(TMS)NNP$ , das durch eine Cycloaddition, gefolgt von einer 1,4-Wanderung der TMS-Gruppe, stabilisiert wird. Wir nehmen an, dass im ersten Schritt eine  $GaCl_3$ -unterstützte 1,2-Eliminierung von  $TMSCl$  aus **1** stattfindet. Insgesamt werden aus **1** aber zwei Moleküle  $TMSCl$  eliminiert, und es bedarf noch zweier Kondensationschritte, gefolgt von einer Adduktbildung, um **2** oder **3** aufzubauen.



Die ausschließliche Bildung von **2** und **3** verdeutlicht, dass der fünfgliedrige Ring gegenüber den sechsgliedrigen Alternativen thermodynamisch bevorzugt ist. Dieses Strukturmotiv findet sich auch in den bekannten fünfgliedrigen PN-Ringkationen sowie in Polyphosphor-Anionen.<sup>[19,20]</sup>

Wir haben ein einfaches Syntheseverfahren für das erste Triazadiphosphol vorgestellt, das in Form stabilisierter Mono- oder Diaddukte in hohen Ausbeuten (> 95 %) erhalten wird. Die Produkte wurden erstmals vollständig charakterisiert (siehe Hintergrundinformationen).<sup>[7a-e]</sup> Sowohl **2** als auch **3** stellen seltene Beispiele von strukturell charakterisierten Lewis-Säure-Base-Addukten dar, bei denen ein Atom des PN-Rings involviert ist.<sup>[23]</sup> Aufgrund der beachtlichen Stabilität von **2** und **3** in Lösung und im Festkörper könnten beide Verbindungen ein großes Synthesepotenzial haben, z. B. als Quelle für binäre PN- oder ternäre PNGa-Spezies.

Eingegangen am 15. Juli 2005,

veränderte Fassung am 17. August 2005

Online veröffentlicht am 31. Oktober 2005

**Stichwörter:** Bindungstheorie · Lewis-Säure-Base-Addukte · P,N-Heterocyclen · Strukturaufklärung · Triazadiphosphol

- [1] a) E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 586–587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 585–586; b) E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 128–129; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 134–135; c) O. J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 2123–2125; d) O. J. Scherer, N. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *82*, C3–C6; e) O. J. Scherer, N. Kuhn, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 899–900; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 811–812; f) E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 355–356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 363–364; g) R. Appel, M. Halstenberg, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 768; h) E. Niecke, R. Kröher, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 758–759; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 692–693; i) S. Pohl, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 723–724; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 687–688; j) A. Schmidpeter, J. Lubert, H. Tautz, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 554–555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 546–547; k) R. O. Day, A. Schmidpeter, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3696–3699; l) N. Burford, J. A. C. Clyburne, P. K. Bakshi, T. S. Cameron, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8829–8830; m) N. Burford, T. S. Cameron, J. A. C. Clyburne, K. Eichele, K. N. Robertson, S. Sereda, R. E. Wasylischen, W. A. Whitla, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5460–5467; n) A. Schmidpeter, *Heteroat. Chem.* **1999**, *10*, 529–537; o) N. Burford, A. D. Phillips, H. A. Spinney, M. Lumsden, U. Werner-Zwanziger, M. J. Ferguson, R. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3921–3927.
- [2] a) E. Niecke, D. Gudat, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 251–270; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 217–237; b) A. Schmidpeter, *Phosphorus Sulfur* **1986**, *28*, 71–89, zit. Lit.
- [3] *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, zit. Lit.
- [4] G. Fischer, S. Herler, P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, J. J. Weigand, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1740–1751.
- [5] N. Burford, K. D. Conroy, J. C. Landry, P. J. Ragoon, M. J. Ferguson, R. McDonald, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8245–8251.
- [6] Falls weniger als 1 Äquiv. an GaCl<sub>3</sub> eingesetzt wird, beobachtet man eine unvollständige Reaktion, d.h., neben **2** liegt auch **1** vor.
- [7] Siehe Hintergrundinformationen: a) chemische Verschiebungen (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-, <sup>31</sup>P-, <sup>31</sup>P-MAS-NMR), Kopplungskonstan-
- ten; die Zuordnung erfolgte aufgrund der sehr guten Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ( $\delta(^{31}\text{P})$ ); b) Kristalldaten; c) Details zu den Rechnungen, berechnete Struktur- und Schwingungsdaten aller beschriebenen Spezies (B3LYP), Zuordnung und Trends; d) Synthesevorschriften und experimentelle Daten; e) Zusammenfassung der NBO-Analysen für **2** und **3**: 1) Partialladungen, 2) Hybridisierungseffekte, 3) Polarisierung und 4) Wiberg-Bindungsindices.
- [8] a) A. Schmidpeter, C. Leyh, K. Karaghiosoff, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 127–128; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 124–125; b) J. C. Tebby, *Handbook of Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Data*, CRC, Boston, **1991**.
- [9] Die Strukturparameter des zweiten unabhängigen Moleküls sind nahezu identisch mit den Werten des ersten; daher verzichten wir auf eine weitere Diskussion.
- [10] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1995**, Anhang V.
- [11] E. Niecke, O. Altmeyer, M. Nieger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 945–946.
- [12] W. R. Nutt, J. S. Blanton, A. M. Boccanfusco, L. A. Silks III, A. R. Garber, J. D. Odom, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4136–4140.
- [13] H. Nöth, T. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 602–612.
- [14] S. D. Waezsada, C. Rennekamp, H. W. Roesky, C. Röpken, E. Parisini, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 987–990.
- [15] a) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451; b) siehe Abbildung S1 und S4 in den Hintergrundinformationen.
- [16] Es ist bekannt, dass gerade bei Addukten die Strukturdaten und die Donor-Acceptor-Energien in der Gasphase und im Festkörper große Unterschiede aufweisen können. Leopold et al. haben gezeigt, dass die Donor-Acceptor-Bindung in Addukten aufgrund des erheblichen Dipolmoments im Festkörper deutlich kürzer ist als in der Gasphase. D. L. Fiacco, Y. Mo, S. W. Hunt, M. E. Ott, A. Roberts, K. R. Leopold, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 484–493, zit. Lit.
- [17] a) E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, *NBO Version 3.1*; b) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
- [18] a) R. Huisgen, I. Ugi, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 2914–2927; b) I. Ugi, H. Perlinger, L. Behringer, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2324–2330; c) I. Ugi, R. Huisgen, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 531–537; J. D. Wallis, J. D. Dunitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 910.
- [19] a) M. Baudler, D. Düster, D. Z. Ouzounis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *544*, 87–94; b) O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 59; c) M. Baudler, D. Z. Ouzounis, *Naturforsch. B* **1989**, *44*, 381–382; d) M. Baudler, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 429–451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 419–441.
- [20] G. David, E. Niecke, M. Nieger, V. van der Goenna, W. W. Schöllner, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1513–1517.
- [21] a) A. Hahma, E. Holmberg, N. Hore, R. Tryman, S. Wallin, H. Östmark, *33rd International Annual Conference of ICT, Karlsruhe*, **2002**, 62/1; b) A. Vij, J. G. Pavlovich, W. W. Wilson, V. Vij, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3177–3180; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3051–3054; c) H. Östmark, S. Wallin, T. Brinck, P. Carlqvist, R. Claidge, E. Hedlund, L. Yudina, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *379*, 539–546; d) C. John, L. A. Burke, *Chem. Commun.* **2003**, 8, 1016–1017; e) L. Belau, Y. Haas, S. Zilberg, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 11715–11720; f) P. Carlqvist, H. Östmark, T. Brinck, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3222–3225.
- [22] a) A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, *Heterophospholes in Multiple Bonding and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 258–286; b) J. D. Woolins, *Non-Metal Rings, Cages, and Clusters*, Wiley, Chichester, **1988**.
- [23] E. Rivard, A. Lough, T. Chivers, I. Manners, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 802–811.

### 5.3. GaCl<sub>3</sub>-assisted [2+3] cycloaddition: A route to tetrazaphospholes

Alexander Villinger, Peter Mayer, Axel Schulz.

*Chem. Commun.* **2006**, 11,1236 – 1238.

In dieser Publikation wurden sämtliche experimentellen Arbeiten von mir durchgeführt. Der eigene Beitrag liegt bei ca. 90%.

# GaCl<sub>3</sub>-assisted [2 + 3] cycloaddition: A route to tetrazaphospholes†

Alexander Villinger, Peter Mayer and Axel Schulz\*

Received (in Cambridge, UK) 9th December 2005, Accepted 18th January 2006

First published as an Advance Article on the web 9th February 2006

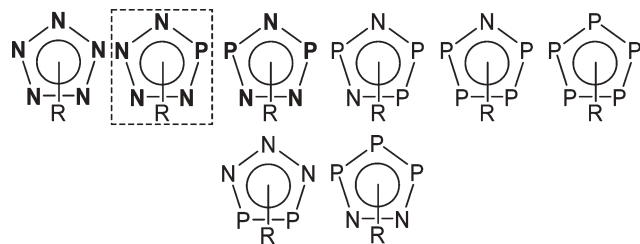
DOI: 10.1039/b517459g

The GaCl<sub>3</sub>-assisted [2 + 3] cycloaddition of Mes\*–N=P–Cl (Mes\* = 2,4,6-*t*-Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) with trimethylsilylazide (TMS–N<sub>3</sub>) results in the formation of the first tetrazaphosphole, stabilized as a GaCl<sub>3</sub> adduct in high yields (>96%).

Pentazole and pentaphosphole rings are the full iso(valence)electronic nitrogen and phosphorus analogues of the cyclopentadienylidene anion and the final members of the azaphosphole series (Fig. 1). While pentaphosphole derivatives are unknown, aryl derivatives of pentazoles have been known since 1957.<sup>1</sup> Pentazoles were prepared at low temperatures by coupling diazonium salts with azide ions following the procedure of Huisgen and Ugi.<sup>2</sup>

Recently, we reported on the successful preparation of the first binary member of the azaphosphole series, the 4-bis(trimethylsilyl)amino-1,2,4,3,5-triazadiphosphole (**1**), which was synthesized in a GaCl<sub>3</sub>-induced trimethylsilylchloride (TMS–Cl) elimination in *N,N',N''*-tris(trimethylsilyl)hydrazino(dichloro)phosphane ((TMS)<sub>2</sub>N(TMS)N–PCl<sub>2</sub>) followed by a [2 + 3] cycloaddition reaction.<sup>3</sup>

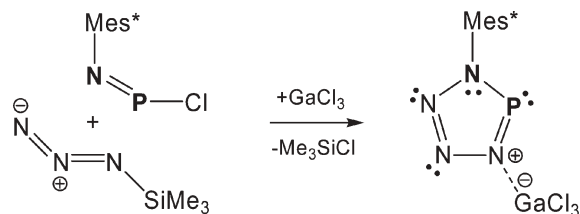
To prepare a tetrazaphosphole (aryl–N<sub>4</sub>P), another member of the azaphosphole series (Fig. 1), it seemed quite promising to apply the GaCl<sub>3</sub>-assisted elimination of TMS–Cl to the reaction of aryl–N=P–Cl (aryl = Mes\* = 2,4,6-*t*-Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) with trimethylsilylazide (TMS–N<sub>3</sub>) in an 1,3-dipolar cycloaddition reaction (Scheme 1). Reacting an alkyl-substituted azide (R–N<sub>3</sub> (R = *t*-Bu, CEt<sub>3</sub>)) with [Mes\*–N=P<sup>+</sup>][AlCl<sub>4</sub><sup>–</sup>] results in the formation of tetrazaphospholium salts, first described by Niecke *et al.*<sup>4</sup> However, the idea of a GaCl<sub>3</sub>-assisted [2 + 3] cycloaddition to synthesize new azaphospholes can only work when suitably substituted 1,3-dipoles



**Fig. 1** P(III)–N five-membered rings. **Bold** marked species are known and fully characterized, the novel tetrazaphosphole is marked by a dashed rectangle (R = organic or inorganic group).

Department Chemie und Pharmazie, Ludwig-Maximilians-Universität München, Butenandtstraße 5–13 (Haus F), 81377 München, Germany. E-mail: Axel.Schulz@cup.uni-muenchen.de; Fax: (+49) 89 2180 77492; Tel: (+49) 89 2180 77772

† Electronic Supplementary Information (ESI) available: Crystallographic data for **3** (Tables S1–S3), experimental and computational details (calculated structural and vibrational data of all described species (B3LYP)) (Tables S4–S6). See DOI: 10.1039/b517459g.



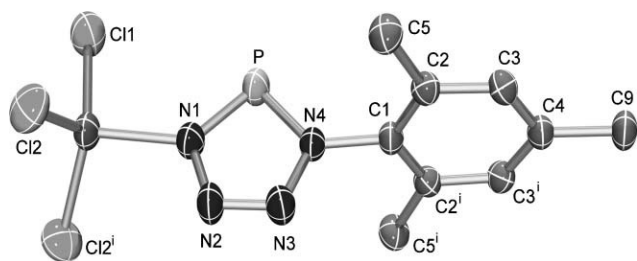
**Scheme 1** Synthesis of **3**.

(e.g. TMS–N<sub>3</sub>) are used, so that in the [2 + 3] cycloaddition, small molecules such as TMS–Cl can be eliminated (Scheme 1). Otherwise, only the formation of a tetrazaphospholium tetrachlorogallate would be observed.<sup>4,5a</sup>

Herein, we wish to report (i) a new high-yielding synthetic procedure and (ii) a full experimental (Raman, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P (MAS) NMR, MS, X-ray) characterization of the first aryl-tetrazaphosphole (**2**), stabilized as GaCl<sub>3</sub> adduct (**3**), combined with DFT calculations.

Adding TMS–N<sub>3</sub> to the red solution of Mes\*–N=P–Cl<sup>5b</sup> in benzene results in a slight brightening of the red colouration. <sup>31</sup>P NMR experiments displayed a new phosphorus resonance (singlet at δ[<sup>31</sup>P] = 245.1 ppm) after one hour reaction time at ambient temperature, besides the resonance of the starting material Mes\*–N=P–Cl (singlet at δ[<sup>31</sup>P] = 135.1 ppm; cf. **1**: 317.2 and 292.1 ppm, trizaphosphole (R<sub>2</sub>N<sub>3</sub>PC, R = Ph).<sup>6</sup> 245 ppm). The best yield of Mes\*–N<sub>4</sub>P is obtained after one hour reaction time (intensity ratio of 1.00 (Mes\*–N=P–Cl) : 0.17 (Mes\*–N<sub>4</sub>P)). Noticeable decomposition is observed with longer reaction times. Based on the excellent agreement between experiment and theory (δ<sub>calc</sub>[<sup>31</sup>P] = 243.5 ppm), this new resonance, which lies within the typical range of dicoordinated phosphorus(III) compounds, could be assigned to 1-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)tetrazaphosphole (**2**). Upon adding one equiv. of GaCl<sub>3</sub> to this reaction mixture, the red colour immediately vanishes and both <sup>31</sup>P NMR resonances disappear, while only one new singlet resonance at δ[<sup>31</sup>P] = 228.8 ppm is observed, which could be assigned to the GaCl<sub>3</sub> adduct of **2** (cf. theory: δ<sub>calc</sub>[<sup>31</sup>P] = 229.5 ppm). <sup>31</sup>P MAS NMR experiments (which revealed only a single resonance at δ<sub>iso</sub>[<sup>31</sup>P] = 223(15) ppm) proved the existence of the same molecule in the solid state as that observed in the solvent NMR study.

Removal of the solvent results in a colourless polycrystalline powder.‡ Pure, dry **3** is unstable at ambient temperature, is heat and shock sensitive and decomposes slowly in the solid state and in solvents, releasing N<sub>2</sub> gas (detected by <sup>14</sup>N NMR and MS experiments). Colourless crystals of **3** rapidly become yellow when traces of water or oxygen are present. The intrinsic N<sub>2</sub> release is reduced under pressure and at low temperatures. Hence, **3** can be handled for a short period in the solid state and in common

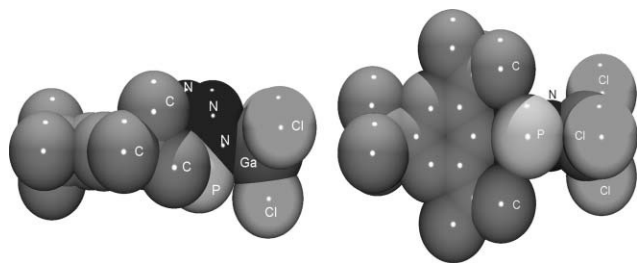


**Fig. 2** ORTEP drawing of the molecular structure of **3** in the crystal. Thermal ellipsoids with 50% probability at 200 K (hydrogen atoms and the disordered *t*Bu groups omitted for clarity). Selected bond lengths (Å) and angles (°): Ga–Cl1 2.146(1), Ga–Cl2 2.136(1), Ga–N1 1.990(4), P–N1 1.631(4), P–N4 1.664(3), N1–N2 1.374(5), N2–N3 1.286(5), N3–N4 1.355(5) and N4–C1 1.460(5); Cl1–Ga–Cl2 114.28(3), Cl1–Ga–N1 101.9(1), Cl1–Ga–Cl2<sup>i</sup> 114.28(3), Cl2–Ga–N1 105.00(6), Cl2–Ga–Cl2<sup>i</sup> 114.56(6), N1–P–N4 88.2(2), Ga–N1–P 129.7(2), Ga–N1–N2 116.1(3), P–N1–N2 114.3(3), N1–N2–N3 111.8(4), N2–N3–N4 111.5(3), P–N4–N3 114.2(3), P–N4–C1 128.0(3) and N3–N4–C1 117.8(3). Symmetry code: *i* = *x*, ½ – *y*, *z*.

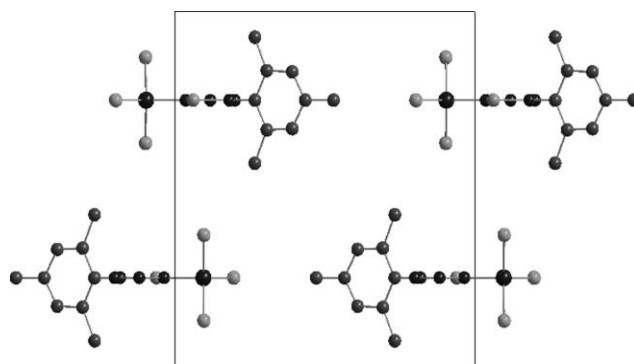
organic solvents (*e.g.* benzene, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ether, *etc.*) when cooled (*T* < –5 °C) and stored in the dark. **3** is easily prepared in bulk and in high yields (>96%).

X-Ray quality crystals were obtained from a saturated CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution of **3** at –5 °C, and the single crystal X-ray study revealed an intriguing GaCl<sub>3</sub>-stabilized 1-(2,4,6-*tert*-butylphenyl)tetrazaphosphole. **3** crystallizes in colourless needles in the monoclinic space group *P*2<sub>1</sub>/*m* with two units per cell. § As depicted in Fig. 2, the PN<sub>4</sub> ring is planar, like in the pentazoles and the triazadiphosphols.<sup>3,7</sup> The PN<sub>4</sub> ring is however slightly distorted, with two larger N–N bond lengths (*d*(N1–N2) = 1.374(5) and *d*(N3–N4) = 1.355(5) Å) and one very short N–N distance (*d*(N2–N3) = 1.286(5) Å; *cf.* N–N distances between 1.307–1.338 Å in phenylpentazole and 1.380(5) Å in **1**). These N–N distances between 1.28–1.38 Å are substantially shorter than the sum of the covalent radii (*d*<sub>cov</sub>(N–N) = 1.48 and *d*<sub>cov</sub>(N=N) = 1.20 Å),<sup>8</sup> which indicates partial double bond character for all the N–N bonds, with the N2–N3 bond being close to having a bond order of two. Hence, the release of molecular nitrogen seems to be predisposed. However, upon GaCl<sub>3</sub> adduct formation, the “naked” PN<sub>4</sub> ring becomes sandwiched between the large aryl and large GaCl<sub>3</sub> moieties, leading to an astonishing kinetic stability for **3** (Fig. 3).

A similar bond situation is found for the two P–N bonds (1.631(4) and 1.664(3) Å) of the PN<sub>4</sub> ring, which also lie in the range between a single and double bond (*d*<sub>cov</sub>(N–P) = 1.8 and *d*<sub>cov</sub>(N=P) = 1.6 Å). The Ga–N bond length of 1.990(4) Å is in the



**Fig. 3** Space-filling models of **3** (left: N<sub>4</sub>P ring in plane, right: 90° out of plane).



**Fig. 4** View along the *a*-axis in the crystal of **3**.

typical range found for other GaCl<sub>3</sub> adducts, *cf.* 1.978(3) in **1** and 2.003(5) Å in Cl<sub>3</sub>Ga·NMe<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>.<sup>3,9</sup> The N–P–N angle of 88.2(2)° is rather small compared to the P–N–N (114–115°) and N–N–N angles (111–112°). In the crystal, all molecules are parallel to each other and the aryl groups are superimposed (Fig. 4). The short P–N and N–N bond distances, together with the planarity, indicate the presence of a strongly delocalized 6π-electron system, which is supported by MO and NBO calculations (NBO = natural bond orbital analysis).<sup>10</sup>

Adducts such as **3** are typical charge transfer complexes, and the bond between the GaCl<sub>3</sub> and the azaphosphole can be regarded as a donor–acceptor bond.<sup>3</sup> The calculated adduct formation ((gas phase): Mes\*–N<sub>4</sub>P + GaCl<sub>3</sub> → **3**) is exergonic ( $\Delta G_{298} = -2.1$  and  $\Delta H_{298} = -12.7$  kcal mol<sup>-1</sup>). † According to NBO analysis, the charge transfer is about 0.15e in **3** (*cf.* 0.16e in **1**). The P–N σ- and π-bonds are highly polarized and almost ideally covalent between the adjacent nitrogen atoms of the ring in **2** and **3**.

In summary, **3** represents a GaCl<sub>3</sub>-stabilized tetrazaphosphole, with an electronic structure that is related to those of aromatic hydrocarbons that have (4*n* + 2) π-electrons and therefore formally obey the Hückel rule. **3** can formally be regarded as the [2 + 3] cycloaddition product of Mes\*–P=N<sup>+</sup> and N<sub>3</sub><sup>-</sup> ions.

Caution: Like pentazoles, tetrazaphospholes and their adducts are explosives and thermally unstable species; appropriate safety precautions should be taken.

A. S. thanks Prof. Dr. T. M. Klapötke (LMU München) for his generous support. We also wish to thank the Leibniz Rechenzentrum for a generous allocation of CPU time. This research was supported by the DFG SCHU 1170/4-1.

## Notes and references

‡ A solution of TMS–N<sub>3</sub> (0.115 g, 1.0 mmol) in benzene (10 mL) was added dropwise to a stirred solution of Mes\*NPCL (0.326 g, 1.0 mmol) in benzene (10 mL) at 5 °C. To the red solution, GaCl<sub>3</sub> (0.194 g, 1.1 mmol) in benzene (20 mL) was quickly added *via* syringe, resulting in a colourless solution. Removal of the solvent *in vacuo* yielded **3** as fine, colourless, needle-like crystals, yield 0.498 g, 0.98 mmol, 98%; mp 145–150 °C (dec.). Anal. calc. % (found): C, 42.52 (42.06); H, 5.75 (5.35); N, 11.02 (10.61). NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): <sup>1</sup>H 1.05 (s, 18 H), 1.37 (s, 9 H) and 7.66 (s, 2 H); <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} 30.9 (s, C9 (CH<sub>3</sub>)), 32.9 (d, <sup>5</sup>J<sub>PC</sub> = 3.8 Hz, C5 (CH<sub>3</sub>)), 35.4 (s, C9), 37.0 (s, C5), 124.8 (s, C3), 127.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 6.9 Hz, C2), 147.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 3.1 Hz, C1) and 154.6 (s, C4) (Fig. 2). <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} 226.7 (s) (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: 228.8). <sup>31</sup>P MAS NMR (25 °C, ω<sub>rot</sub> = 15 kHz): δ<sub>iso</sub> 223 (s). *m/z* (%): 332 (0.3) [2]<sup>+</sup>, 287 (0.8) [2 – NP]<sup>+</sup>, 261 (4.0) [Mes\*–NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 259 (4.6) [Mes\* + Me]<sup>+</sup>, 258 (7.9) [2 – N<sub>3</sub>P]<sup>+</sup>, 246 (11.9) [Mes\*]<sup>+</sup>, 245 (7.3) [Mes\* – H]<sup>+</sup>, 244 (37.8) [Mes\* – 2 H]<sup>+</sup>, 228 (1.8), 202 (2.1) [Mes\* – C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 188 (4.4) [Mes\* – *t*Bu]<sup>+</sup>, 132 (6.4)

[Mes\* - 2'Bu - 2H]<sup>+</sup>, 56 (16.4) [t'Bu]<sup>+</sup>, 41 (30.8) [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 39 (10.4) [C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 36 (4.9) [HCl]<sup>+</sup> and 28 (100) [N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

§ A suitable single crystal of [Mes\*N<sub>4</sub>P](GaCl<sub>3</sub>) (**3**) was mounted in Kel-F oil on the end of a glass fiber and transferred to the N<sub>2</sub> cold stream of a Nonius Kappa CCD diffractometer (graphite-monochromated MoK $\alpha$  radiation with  $\lambda = 0.71073$  Å). *Crystal data*: N<sub>4</sub>P<sub>1</sub>Ga<sub>1</sub>Cl<sub>3</sub>C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>, FW = 508.5, monoclinic,  $V = 1200.47(6)$  Å<sup>3</sup>,  $a = 6.0103(2)$  Å,  $b = 14.8760(4)$  Å,  $c = 13.4368(4)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 92.2260(13)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $T = 200$  K, space group  $P21/m$  (No. 11),  $Z = 2$ ,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 1.557$  mm<sup>-1</sup>, 22291 reflections measured, 2857 unique ( $R_{\text{int}} = 0.119$ ). The final  $R_1$  was 0.048 and  $wR_2 = 0.124$ . CCDC 292916. For crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/b517459g

1 R. Huisgen and I. Ugi, *Chem. Ber.*, 1957, **90**, 2914–2927.

2 (a) I. Ugi, H. Perlinger and L. Behringer, *Chem. Ber.*, 1958, **91**, 2324–2330; (b) I. Ugi and R. Huisgen, *Chem. Ber.*, 1958, **91**, 531–537.

3 S. Herler, P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger and J. J. Weigand, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 7790–7793.

4 (a) G. David, E. Niecke, M. Nieger, V. van der Goenna and W. W. Schöller, *Chem. Ber.*, 1993, **126**, 7, 1513–1517; (b) E. Niecke,

M. Nieger and F. Reichert, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1988, **27**, 12, 1715–1716.

5 (a) N. Burford, J. A. C. Clyburne, P. K. Bakshi and T. S. Cameron, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 8829–8830; (b) N. Burford, J. A. C. Clyburne, P. Losier and T. M. Parks, in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, ed. H. Karsch, Thieme-Verlag, Stuttgart, 4th edn (Engl.), 1996, vol. 3, pp. 21–28.

6 Y. Charbonnel and J. Barrans, *Tetrahedron*, 1976, **32**, 2039–2043.

7 F. Biesemeier, U. Müller and W. Massa, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2002, **628**, 1933–1934.

8 Sum of covalent radii:  $r(\text{P}) = 1.1$  and  $r(\text{N}) = 0.7$  Å; A. F. Holleman and E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, 1995, pp. 101.

9 W. R. Nutt, J. S. Blanton, A. M. Boccanfusco, L. A. Silks, III, A. R. Garber and J. D. Odom, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 4136–4140.

10 (a) E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter and F. Weinhold, *NBO Version 3.1 manual*; (b) J. E. Carpenter and F. Weinhold, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 1988, **169**, 41–62; (c) F. Weinhold and J. E. Carpenter, *The Structure of Small Molecules and Ions*, Plenum Press, New York, 1988, pp. 227.

# Chemical Science

An exciting news supplement providing a snapshot of the latest developments across the chemical sciences



Free online and in print issues of selected RSC journals!\*

**Research Highlights** – newsworthy articles and significant scientific advances

**Essential Elements** – latest developments from RSC publications

**Free access** to the original research paper from every online article

\*A separately issued print subscription is also available

RSC Publishing

[www.rsc.org/chemicalscience](http://www.rsc.org/chemicalscience)

## 5.4 Ein kationisches cyclisches Phosphor(III)-azid

Dirk Michalik, Axel Schulz, Alexander Villinger, Nico Weding.

*Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6565 – 6568.

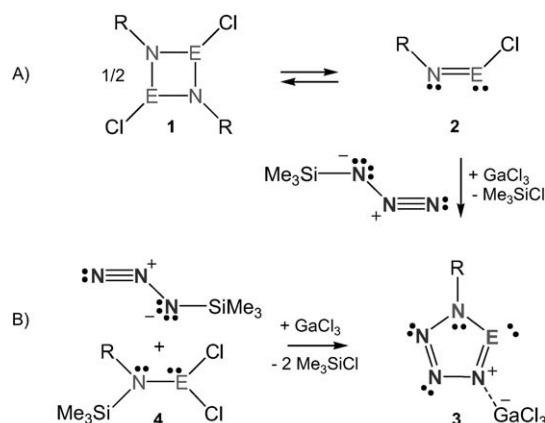
In dieser Publikation wurde der Großteil der experimentellen Arbeiten von mir durchgeführt.

Der eigene Beitrag liegt bei ca. 90%.

## Ein kationisches cyclisches Phosphor(III)-azid\*\*

Dirk Michalik, Axel Schulz,\* Alexander Villinger und Nico Weding

Seit einiger Zeit werden  $\text{GaCl}_3$ -assistierte [3+2]-Cycloadditionen<sup>[1]</sup> eingehend untersucht, was unter anderem zur Synthese der ersten binären, fünfgliedrigen Phosphor/Stickstoff- (z. B. Tetrazaphosphole<sup>[2]</sup> und Triazadiphosphole<sup>[3]</sup>) und Arsen/Stickstoff-Heterocyclen (z. B. Tetrazarsol<sup>[4]</sup>) führte. Der Zugang zu den Tetrazaphospholen und -arsolen erfolgte über zwei verschiedene Synthesewege; in beiden Fällen war die Einwirkung der Lewis-Säure  $\text{GaCl}_3$  notwendig (Schema 1): A) Die Reaktion von *cyclo*-1,3-Dipnicta-2,4-



**Schema 1.** Synthesewege für binäre Heterocyclen der 15. Gruppe (E = As, P; R = sperriger Rest, z. B. Terphenyl = 2,6-Mes<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> oder Mes\* = 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>).

diazan **1** mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  in Gegenwart von  $\text{GaCl}_3$  (Pnictogen E = As, P und R = Mes\* = 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) führte zur Bildung der Tetrazaphosphole und -arsole **3** über monomeres Iminopnictogen **2**. B) Denselben Pnictogen-Heterocyclen **3** erhält man bei der Reaktion von  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  mit Mes\* $\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{ECl}_2$ ,<sup>[5]</sup> wenn  $\text{GaCl}_3$  hinzugefügt wird. In diesem Fall wird die reaktive

Spezies **2** erst in situ durch eine  $\text{GaCl}_3$ -katalysierte Eliminierung von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  generiert.<sup>[4]</sup>

Um den Einfluss des sperrigen Restes auf beide Synthesewege (Schema 1) eingehend zu untersuchen, wurde anstelle des Supermesitylrestes (Mes\*) der Terphenylrest<sup>[6]</sup> (Terphenyl = Ter = 2,6-Mes<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; Mes = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) zur kinetischen Stabilisierung der Iminophosphane (RN=P(Cl)) getestet. Dies führte im Fall A erstaunlicherweise zu einem anderen Reaktionsverlauf, nicht dagegen im Fall B. Auf diese Weise gelang uns die erste Strukturcharakterisierung eines 1-Chlor-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazaniumkations **5** sowie die Synthese eines 1-Azido-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazanium- $\mu$ -azidohexachloridodigallats **6** (Schema 2). Zum anderen beobachteten wir die Bildung des Tetrazaphosphols **3** (Weg B; Schema 1).

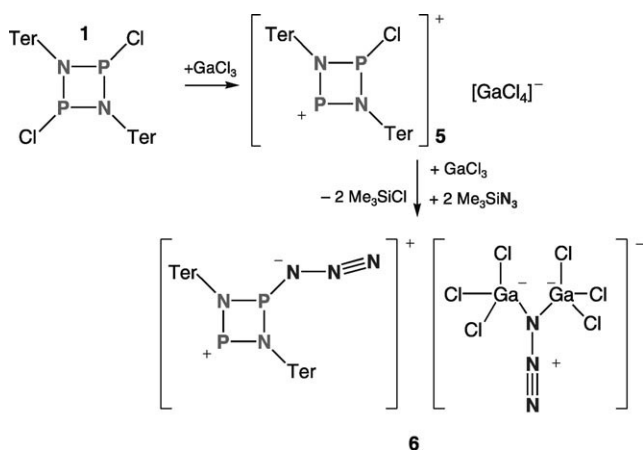
Burford et al. nehmen an, dass bei  $[\text{RPNR}']_2$ -Derivaten in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch der Reste R und R' das Dimer oder das entsprechende Monomer begünstigt sein kann.<sup>[7]</sup> So liegt beispielsweise das Iminophosphan Mes\* $\text{NP}(\text{Cl})$  im Festkörper monomer vor,<sup>[8]</sup> während Iminophosphane mit nur geringfügig kleineren Substituenten wie 2,6-Diisopropylphenyl als Dimer auftreten. Im Fall des monomeren Mes\* $\text{NP}(\text{Cl})$  führt die Zugabe von  $\text{GaCl}_3$  zur Bildung von  $[\text{Mes}^*\text{NP}]^+[\text{GaCl}_4]^-$ ,<sup>[7b]</sup> im Fall der Dimere  $[\text{RNPCl}]_2$  (R = kleiner als Mes\*) zur Bildung von Trimeren und Oligomeren.<sup>[7c]</sup> Dieser Sachverhalt regte den Einsatz weiterer sehr sperriger Reste an, z. B. der Terphenylreste, die bereits vielzählige Verbindungen mit niedrig koordinierten Hauptgruppenelementen stabilisieren konnten.<sup>[6]</sup>

Durch eine <sup>31</sup>P-NMR-Studie konnte gezeigt werden, dass **1** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [ $\delta(^{31}\text{P}) = 226.8$  (*cis*-Isomer), 263.5 ppm (*trans*-Isomer)] über einen Zeitraum von mehreren Tagen stabil ist und als Dimer vorliegt.<sup>[9]</sup> Dagegen beobachtet man in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren innerhalb von zehn Minuten nach Zugabe von  $\text{GaCl}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  die quantitative Bildung einer neuen Spezies **5** bei  $-40^\circ\text{C}$  (Schema 2);<sup>[10]</sup> hierbei färbt sich die anfänglich farblose Lösung tiefrot. Zwei neue Phosphorsignale im typischen Bereich von drei- und zweifach koordinierten P<sup>III</sup>-Atomen, die nur einer Spezies zugeordnet werden konnten, wurden beobachtet (Dubletts bei  $\delta = 203.6$  (P1) und 366.6 ppm (P2),  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 53.0$  Hz; vgl.  $\delta = 176.6$  und 365.7 ppm,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 73.2$  Hz in 1-Chlor-2,4-bis-*tert*-butyl-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazaniumtetrachloridoaluminat<sup>[11]</sup>). Engt man die Lösung bis zur beginnenden Kristallisation ein, so erhält man bei  $-25^\circ\text{C}$  innerhalb von zehn Stunden rote Kristalle von **5** (Ausbeute 96%). Röntgenstrukturanalysen an einkristallinem **5** offenbarten die Bildung eines 1-Chlor-2,4-bis(terphenyl)-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazaniumtetrachloridogallat-Salzes (Abbildung 1), das erstmals vollständig charakterisiert werden konnte. Es enthält ein Diphosphadiazoniumkation, das nicht durch eine Lewis-Base stabilisiert ist.<sup>[9,12]</sup> Interessanterweise wurde nach der Zugabe von  $\text{GaCl}_3$

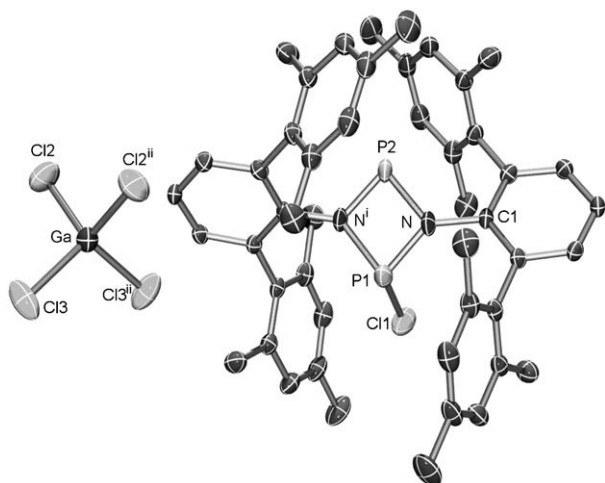
[\*] Dr. D. Michalik, Prof. Dr. A. Schulz, A. Villinger, N. Weding  
Universität Rostock  
Institut für Chemie  
Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock (Deutschland)  
und  
Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock  
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)  
Fax: (+49) 381-49-86382  
E-Mail: axel.schulz@uni-rostock.de  
Homepage: <http://www.chemie.uni-rostock.de/ac/schulz>

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SCHU 1170/4-1) für finanzielle Unterstützung. Des Weiteren danken wir LANXESS Deutschland GmbH (Leverkusen) für großzügige Chemikalienspenden.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200801674> zu finden.



**Schema 2.** Synthese von **5** und **6**.



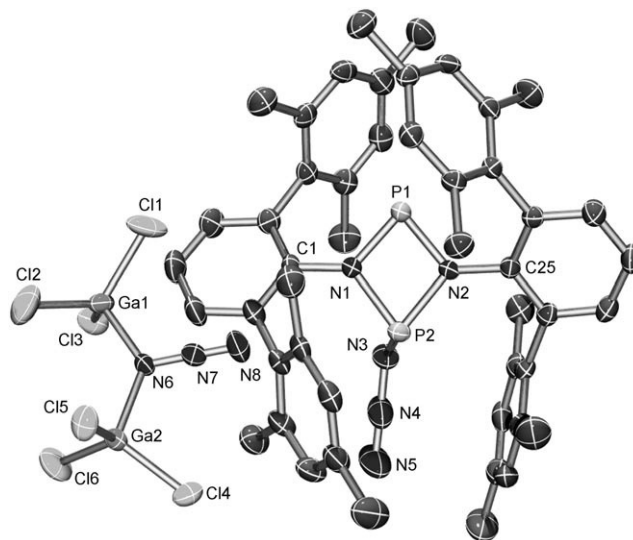
**Abbildung 1.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **5** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet (bei 173 K), H-Atome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–N 1.664 (2), P1–N<sup>i</sup> 1.813 (2), P2–N<sup>i</sup> 1.614 (2), P2–N 1.736 (2), P1–Cl1 1.986 (2), N–Cl 1.435 (2), Ga–Cl3 2.1507 (8), Ga–Cl2 2.1834 (9), P1–P2 2.555 (2); C1–N–P1 136.9 (2), C1–N–P2 124.7 (2), P1–N–P2 97.4 (1), N–P1–Cl1 101.2 (1). Symmetriecodes: (i)  $-x, y, -z + 1/2$ ; (ii)  $-x, y, -z + 3/2$ .<sup>[10]</sup>

zu dimerem **5** weder eine Monomerisierung noch eine Oligomerisierung beobachtet.

Die erste Beobachtung eines Monochlordiphosphadiazoniumkations ( $R_2N_2P_2Cl^+$ ,  $R = tBu$ ) in einer  $^{31}P$ -NMR-Studie gelang Cowley et al. bei der Reaktion des entsprechenden *cyclo*-Diphosphadiazans mit  $AlCl_3$  unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie.<sup>[11]</sup> Etwas später berichteten Burford et al. über die Bildung von 1-Halogen-2,4-di(aryl)-*cyclo*-1,3-dipnicta-2,4-diazoniumkationen als Intermediaten bei der Reaktion von  $[RNPX]_2$  ( $R = 2,6$ -Dimethylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl;  $X = Cl, Br$ ) mit  $GaX_3$ , die über eine  $GaX_3$ -induzierte Ringerweiterung zur Bildung der Trimere  $[RNPX]_3$  führten.<sup>[7a,b]</sup>

Trotz der überraschenden Bildung von **5** wurde eine  $GaCl_3$ -assistierte [3+2]-Cycloaddition versucht, indem eine Lösung von **5** in  $CH_2Cl_2$  mit zwei Äquivalenten  $Me_3SiN_3$  und

einem Äquivalent  $GaCl_3$  versetzt wurde (Schema 2). Wiederum wurde eine eindeutige Reaktion beobachtet, die zu einem einzigen Produkt, **6**, führte [ $\delta(^{31}P) = 197.0, 349.3$  ppm]. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und des gebildeten  $Me_3SiCl$  verblieb ein roter kristalliner Rückstand (Ausbeute 93%), der aus  $CH_2Cl_2$  umkristallisiert wurde. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse identifizierte **6** als 1-Azido-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazonium- $\mu$ -azidohexachloridogallat (Abbildung 2) – ein Salz mit dem ersten vollständig charakterisierten cyclischen Phosphor(III)-azidkation<sup>[13]</sup> und einem ebenfalls bis dato unbekanntem  $\mu$ -Azidohexachloridogallat(-1)-Anion.



**Abbildung 2.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **6** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet (bei 173 K), H-Atome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–N1 1.664 (3), P1–N2 1.681 (3), P1–P2 2.608 (1), P2–N1 1.773 (3), P2–N2 1.784 (2), P2–N3 1.706 (3), N1–C1 1.433 (4), N2–C25 1.439 (4), N3–N4 1.258 (4), N4–N5 1.142 (4), Ga1–N6 1.987 (3), Ga1–Cl1 2.144 (1), Ga1–Cl3 2.156 (1), Ga1–Cl2 2.160 (1), Ga2–N6 1.974 (3), Ga2–Cl6 2.145 (1), Ga2–Cl4 2.148 (2), Ga2–Cl5 2.154 (1), N6–N7 1.259 (4), N7–N8 1.123 (4); Ga2–N6–Ga1 125.5 (1), N8–N7–N6 179.3 (4), N1–P1–N2 84.6 (1), N1–P2–N2 78.6 (1), Cl1–N1–P1 131.0 (2), P1–N1–P2 98.7 (1), C25–N2–P1 127.4 (2), P1–N2–P2 97.6 (1), N5–N4–N3 174.0 (5).<sup>[10]</sup>

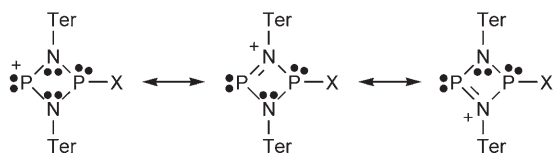
**5** und **6** sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich, allerdings in einer Argonatmosphäre und in  $CH_2Cl_2$  längere Zeit stabil. Das Azid **6** ist weder hitze- noch schlagempfindlich. Die rote Farbe von **5** und **6** verschwindet, sobald Spuren an Wasser zugegen sind. **5** und **6** lassen sich leicht in größeren Mengen synthetisieren und können in einer abgeschmolzenen Glasampulle unter Lichtausschluss bei  $-25^\circ C$  unbegrenzt aufbewahrt werden.<sup>[10e]</sup> **5** zersetzt sich erst bei Temperaturen über  $210^\circ C$ , **6** hingegen bereits ab  $140^\circ C$ , was aber immer noch eine erstaunliche Stabilität für ein Phosphorazid bedeutet.

Die Einkristallröntgenstrukturanalysen der Salze **5** und **6** (synthetisiert entsprechend Schema 2) zeigen, dass das *cyclo*-1,3-Diphospha-2,4-diazoniumkation in einer vom Terphenylrest gebildeten Tasche kinetisch geschützt vorliegt (Abbildungen 1 und 2). **5** kristallisiert in der monoklinen Raum-



gruppe  $C2/c$  mit vier Einheiten in der Elementarzelle, während **6** ebenfalls mit vier Einheiten pro Zelle, aber in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  kristallisiert.<sup>[10]</sup>

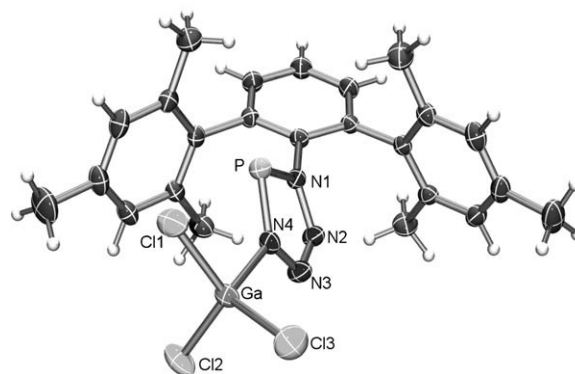
Wie in den Abbildungen 1 und 2 gezeigt, sind die  $P_2N_2$ -Ringe nahezu planar (Abweichung von der Planarität:  $\angle(N-P1-N-P2) = 2.29(7)^\circ$  in **5**,  $\angle(N-P1-N-P2) = -5.5(1)^\circ$  in **6**), allerdings leicht verzerrt mit zwei längeren P-N-Bindungen (**5**:  $d(P1-N^i) = 1.813(2)$  und  $d(P2-N) = 1.736(2)$ ; **6**:  $d(P2-N1) = 1.773(3)$  und  $d(P2-N2) = 1.784(2)$  Å) und zwei signifikant kürzeren (**5**:  $d(P1-N) = 1.664(2)$  und  $d(P2-N^i) = 1.614(2)$ ; **6**:  $d(P1-N1) = 1.664(3)$  und  $d(P1-N2) = 1.681(3)$  Å; vgl.  $1.656(2)$  Å in trimerem  $[R_3N_3P_3Cl_2]^+[GaCl_4]^-$ ).<sup>[7c]</sup> Die Längen der kurzen P-N-Bindungen zwischen  $1.61$  und  $1.68$  Å sind deutlich kleiner als die Summe der Kovalenzradien ( $d_{kov}(N-P) = 1.8$ ,  $d_{kov}(N=P) = 1.6$  Å),<sup>[14]</sup> was auf einen signifikanten Doppelbindungscharakter für diese P-N-Bindungen schließen lässt (Schema 3). Der P-NNN-Abstand mit  $1.706(3)$  Å ist hingegen im Bereich einer typischen Einfachbindung.<sup>[15]</sup> An vielen Beispielen ist bereits gezeigt worden, dass kovalent gebundene Azide z. B. mit einer P-NNN-Einheit eine gewinkelte *trans*-Konfiguration (bezüglich des P-Atoms) einnehmen, in **6** mit einem  $N5-N4-N3$ -Winkel von  $174.0(5)^\circ$ , während das die beiden  $GaCl_3$ -Einheiten verbrückende Azid nahezu linear ist ( $\angle(N6-N7-N8) = 179.3(4)^\circ$ ).<sup>[15, 16]</sup>



**Schema 3.** Lewis-Darstellung der *cyclo*-1,3-Diphospha-2,4-diazaniumkationen **5** ( $X = Cl$ ) und **6** ( $X = N_3$ ).

Zum Schluss wollen wir die Frage klären, was passiert, wenn nur  $GaCl_3$  mit **4** umgesetzt wird oder wenn zusätzlich noch das 1,3-Dipolmolekül  $Me_3SiN_3$  zugegen ist (Schema 1, Syntheseweg B). Im ersten Fall kann angenommen werden, dass bei Zugabe von  $GaCl_3$   $Me_3SiCl$  eliminiert wird. Die Bildung einer neuen Spezies, die jedoch nur bei tiefen Temperaturen stabil ist, konnte  $^{31}P$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden [ $\delta(^{31}P) = 147.5$  ppm ( $\Delta\nu_{1/2} \approx 400$  Hz)]. Es ist anzunehmen, dass sich nach der  $Me_3SiCl$ -Eliminierung  $TerN=P$  bildet, das anschließend mit  $GaCl_3$  unter Chloridabstraktion zum labilen  $[TerN=P]^+[GaCl_4]^-$  weiterreagiert. Der Nachweis für das Auftreten von  $[TerN=P]^+[GaCl_4]^-$  in situ erfolgte durch Zugabe von  $Me_3SiN_3$ , wobei eine Cyclisierung unter Bildung des Tetrazaphosphols **3** stattfand.

Wird andererseits  $Me_3SiN_3$  zu einer Lösung von **4** in  $CH_2Cl_2$  bei  $-40^\circ C$  gegeben, ist keine Reaktion zu beobachten. Erst wenn  $GaCl_3$  hinzugefügt wird, findet eine spontane  $[3+2]$ -Cycloaddition unter Bildung des Tetrazaphosphols **3** statt, wie  $^{31}P$ -NMR-spektroskopisch gezeigt werden konnte. Die Bildung von **3** konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen werden (Abbildung 3). Erst kürzlich wurde über die Synthese eines Tetrazaphosphols berichtet, wengleich stabilisiert durch den Supermesitylrest.<sup>[3, 10]</sup> Interessanterweise haben **3** und **6** dieselbe Formeleinheit und sind daher Konstitutionsisomere.



**Abbildung 3.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **3** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide sind bei 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet (bei 173 K), H-Atome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel  $[\circ]$ : P–N4 1.641(1), P–N1 1.665(1), N1–N2 1.371(2), N1–Cl 1.447(2), N2–N3 1.273(2), N3–N4 1.370(2), N4–Ga 1.988(1); N4–P–N1 87.76(6), N2–N1–P 114.28(9), N3–N2–N1 111.0(1), N2–N3–N4 112.7(1), N3–N4–P 114.27(9), N3–N4–Ga 117.85(9), P–N4–Ga 126.37(7).

**5** und **6** sind Salze mit neuen  $P^{III}/N$ -Kationen, deren Grundgerüst aus einem binären viergliedrigen Heterocyclus besteht; sie weisen sowohl zwei- als auch dreifachkoordinierte P-Atome auf und verfügen über eine entlang der  $NP^{(+)N}$ -Einheit delokalisierte  $\pi$ -Bindung (Schema 3). Offensichtlich beginnt die Reaktion ausgehend von der cyclischen Vorstufe mit einer durch  $GaCl_3$  ausgelösten Chloridabstraktion, die zum Salz **5** oder (wenn  $Me_3SiN_3$  zugegen ist) **6** führt. Setzt man dagegen nichtcyclische, „versteckte“ Dipolarophile wie  $TerN(SiMe_3)PCL_2$  ein, so findet bei Zugabe von  $GaCl_3$ , in Gegenwart des 1,3-Dipolmoleküls  $Me_3SiN_3$ , eine formale  $[3+2]$ -Cycloaddition unter Bildung des Tetrazaphosphols **3** statt (Schema 1). Im Unterschied zu  $Mes^*N=PCL$  bildet  $TerN=PCL$  ein stabiles Dimer. Da beide sperrigen Reste ( $Mes^*$  und  $Ter$ ) einen ähnlichen sterischen Einfluss haben, ist zu vermuten, dass eine bessere elektronische Stabilisierung im monomeren  $Mes^*N=PCL$  erfolgt.<sup>[10d]</sup> Allerdings könnte auch der sterische Einfluss die entscheidende Rolle spielen, da die Terphenylreste in Bezug auf ihre Sperrigkeit anisotrop und, wie in den Abbildungen 1 und 2 gezeigt, ineinander verschachtelt sind, was zu einer Verringerung des sterischen Anspruches führen sollte. **6**, das durch einen formalen  $GaCl_3$ -assistierten  $Cl/N_3$ -Austausch in **5** generiert wird, ist ein Salz, das sowohl im Kation als auch im Anion eine Azidgruppe enthält.

Eingegangen am 9. April 2008

Online veröffentlicht am 11. Juli 2008

**Stichwörter:** Azide · Diphosphadiazan · Heterocyclus · P/N-Kationen · Röntgenbeugung

[1] a) P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 2839–2842; b) H. Brand, A. Schulz, A. Villinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 22–35.

- [2] S. Herler, A. Villinger, J. Weigand, P. Mayer, A. Schulz, J. Schmedt auf der Günne, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7968–7971; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7790–7793.
- [3] P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Commun.* **2006**, 1236–1238.
- [4] A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 614–617; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 603–606.
- [5] Mes\*N(SiMe<sub>3</sub>)PCl<sub>2</sub> eliminiert bereits von allein Me<sub>3</sub>SiCl bei Raumtemperatur, was zur Bildung von Mes\*N=PCl führt.
- [6] a) B. Twamley, S. T. Haubrich, P. P. Power, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, *44*, 1–65; b) J. A. C. Clyburne, N. McMullen, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 73–99; c) R. J. Wright, J. Steiner, S. Beaini, P. P. Power, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1939–1946.
- [7] a) N. Burford, J. C. Landry, M. J. Ferguson, R. McDonald, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5897–5902; b) N. Burford, K. D. Conroy, J. C. Landry, P. J. Ragogna, M. J. Ferguson, R. McDonald, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8245–8251; c) N. Burford, T. S. Cameron, K. D. Conroy, B. Ellis, M. D. Lumsden, C. L. B. McDonald, R. McDonald, A. D. Phillips, P. J. Ragogna, R. W. Schurko, D. Walsh, R. E. Wasylishen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14012–14013; N. Burford, J. A. C. Clyburne, M. S. W. Chan, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3204–3206.
- [8] E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1781–1782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1715–1716.
- [9] R. J. Davidson, J. J. Weigand, N. Burford, T. S. Cameron, A. Decken, U. Werner-Zwanziger, *Chem. Commun.* **2007**, 4671–4673.
- [10] Siehe Hintergrundinformationen: a) chemische Verschiebungen (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}); b) Kristalldaten; c) experimentelle Details; d) NBO-Ladungen berechnet für eine Reihe verschiedener R–N=P<sup>+</sup>-Spezies. e) Obwohl **5** und **6** bis 210 bzw. 140 °C stabil sind, zersetzen sie sich langsam bei Raumtemperatur.
- [11] A. H. Cowley, M. Lattman, J. C. Wilburn, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2916–2919.
- [12] a) R. Keat, D. G. Thompson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 634–638; b) O. J. Scherer, G. Schnabl, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 2996–3004; c) G. David, E. Niecke, M. Nieger, V. von der Gönna, W. W. Schoeller, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1513–1517.
- [13] Über die Existenz von Azidophosphenium-Kationen mit einer Azidogruppe direkt am zweifach koordinierten P-Atom wurde bereits früher berichtet, jedoch ohne eindeutigen experimentellen Beweis: M. R. Mazieres, M. Sanchez, J. Bellan, R. Wolf, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1986**, *26*, 97–99.
- [14] a) Summe der Kovalenzradien:  $r(\text{P}) = 1.1$  und  $r(\text{N}) = 0.7 \text{ \AA}$ ; N. Wiberg, E. Wiberg, A. F. Holleman, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, Anhang IV.
- [15] a) N. Götz, S. Herler, P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, J. J. Weigand, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2051–2057; b) T. M. Klapötke, A. Schulz, *Ab initio Methods in Main Group Chemistry*, Wiley, New York, **1998**, mit einem Kapitel von R. D. Harcourt über VB-Theorie; c) A. Schulz, I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4343–4346, zit. Lit.
- [16] a) U. Müller, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 788–791; b) H. W. Roesky, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 803–807; c) D. Schomburg, U. Wermuth, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1713–1718; d) A. H. Cowley, F. Gabbai, R. Schluter, D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3142–3144; e) U. Englert, P. Paetzold, E. Eversheim, *Z. Kristallogr.* **1993**, *208*, 307–309; f) A. H. Cowley, F. P. Gabbai, G. Bertrand, C. J. Carrano, M. R. Bond, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, 95–99; g) M. Larbig, M. Nieger, V. von der Gönna, A. V. Ruban, E. Niecke, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 505–507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 460–462; h) I. Schranz, L. P. Grocholl, L. Stahl, R. J. Staples, A. Johnson, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3037–3041.

## **5.5. An Unusual Reaction: a GaCl<sub>3</sub>-Assisted Methyl/Chlorine Exchange in Silylated Hydrazinodichloroarsane**

Peter Mayer, Axel Schulz, Alexander Villinger.

*Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8316 – 8322.

In dieser Publikation wurden sämtliche experimentellen Arbeiten von mir durchgeführt. Der eigene Beitrag liegt bei ca. 90%.

## An Unusual Reaction: a GaCl<sub>3</sub>-Assisted Methyl/Chlorine Exchange in Silylated Hydrazinodichloroarsane

Axel Schulz,<sup>\*†‡</sup> Peter Mayer,<sup>§</sup> and Alexander Villinger<sup>†</sup>

Universität Rostock, Institut für Chemie, Abteilung Anorganische Chemie, Albert-Einstein-Strasse 3a, 18059 Rostock, Germany, Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock, Albert-Einstein-Strasse 29a, 18059 Rostock, Germany, and LMU Munich, Butenandt-Strasse 5-13, 81377 München, Germany

Received June 1, 2007

*N,N,N'*-[Tris(trimethylsilyl)]hydrazino(dichloro)arsane, (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N–N(SiMe<sub>3</sub>)–AsCl<sub>2</sub> (**1**), has been transformed into the corresponding *N*-trimethylsilyl-*N',N'*-bis-(dimethylchlorosilyl)hydrazinodimethylarsane in a two-step synthesis: (i) Addition of GaCl<sub>3</sub> to **1** results in the formation of the corresponding hydrazinodimethylarsane GaCl<sub>3</sub> adduct (**2**). (ii) Reaction of **2** with 4-(dimethylamino)pyridine (DMAP) yielded the adduct-free hydrazinodimethylarsane (**3**). The intriguing methyl/chlorine exchange with GaCl<sub>3</sub> as transfer/exchange reagent represents a new synthetic route to the hitherto unknown *N*-trimethylsilyl-*N',N'*-bis-(dimethylchlorosilyl)hydrazinodimethylarsane in contrast to the same reaction of the phosphorus analogue that results in the formation of triazadiphospholes. The new exchange reaction was unambiguously proven by NMR and X-ray studies (**1**: monoclinic, *P*<sub>2</sub>/c, *a* = 9.5002(19) Å, *b* = 13.840(3) Å, *c* = 17.226(5) Å, β = 120.12(2)°; *V* = 1959.1(8) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4; **2**: orthorhombic, *P*bca; *a* = 11.7766(2) Å, *b* = 13.9927(2) Å, *c* = 28.3298(4) Å; *V* = 4668.37(12) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4; **3**: monoclinic, *P*<sub>2</sub>/c, *a* = 12.015(2) Å, *b* = 12.466(3) Å, *c* = 13.031(3) Å, β = 98.20(3)°; *V* = 1931.8(7) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4). Structural comparisons of the hydrazinoarsanes with their GaCl<sub>3</sub> adducts provide interesting similarities and differences. Computations at the B3LYP level reveal that the exchange process is –34 kcal/mol exergonic.

### Introduction

GaCl<sub>3</sub>-assisted elimination reactions followed by [3+2] cycloadditions<sup>1</sup> have been established in chemistry only recently.<sup>2–4</sup> This new reaction type was first applied in phosphorus/nitrogen chemistry to the reaction of silylated

hydrazino(dichloro)phosphane, (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N–N(SiMe<sub>3</sub>)–PCl<sub>2</sub>, with GaCl<sub>3</sub> resulting in the formation of the novel neutral triazadiphosphole, RN<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (R = (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N) stabilized as GaCl<sub>3</sub> adduct (Scheme 1).<sup>2</sup> Since this reaction only occurs when GaCl<sub>3</sub> is added to a solution of (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N–N(SiMe<sub>3</sub>)–PCl<sub>2</sub> in common organic solvents (e.g., CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, benzene, etc.), this new reaction type was coined a GaCl<sub>3</sub>-assisted [3+2] cycloaddition. Interestingly, (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N–N(SiMe<sub>3</sub>)–PCl<sub>2</sub> represents an ambivalent species which can react as dipolarophile and/or 1,3-dipole as displayed in Scheme 1. In any case, GaCl<sub>3</sub> is needed to release the “disguised” dipolarophile and 1,3-dipole, respectively, by triggering the Me<sub>3</sub>Si–Cl elimination. Hence, GaCl<sub>3</sub> is responsible for two important things: (i) decreasing of the activation barrier to Me<sub>3</sub>Si–Cl elimination<sup>5</sup> and (ii) stabilization of the “naked” azaphosphole by adduct formation.<sup>2–4</sup>

Shortly thereafter, the concept of a GaCl<sub>3</sub>-assisted [3+2] cycloaddition was proven first in the reaction of kinetically stabilized iminophosphane, Mes\*–N=P–Cl, (Mes\* = 2,4,6-

\* To whom correspondence should be addressed. E-mail: axel.schulz@uni-rostock.de. Fax: +49-381-4986382. Phone: +49-381-4986400.

† Universität Rostock.

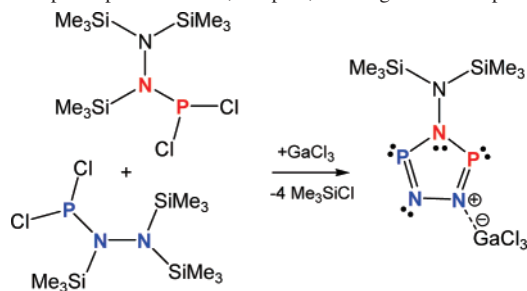
‡ Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock.

§ LMU Munich.

- (1) (a) Huisgen, R. In *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*; Padwa, A., Ed.; Wiley, New York, 1984; pp 1–176. (b) Padwa, A. In *Comprehensive Organic Synthesis*; Trost, B. M., Ed.; Pergamon, Oxford, 1991; Vol. 4, pp 1069–1109. (c) For a review of asymmetric 1,3-dipolar cycloaddition reactions, see Gothelf, K. V.; Jorgensen, K. A. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 863–909. (d) For a review of synthetic applications, see J. Mulzer, *Org. Synth. Highlights* **1991**, 77–95.
- (2) Herler, S.; Villinger, A.; Weigand, J.; Mayer, P.; Schulz, A. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7968–7971; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7790–7793.
- (3) Mayer, P.; Schulz, A.; Villinger, A. *Chem. Commun.* **2006**, 1236–1238.
- (4) (a) Brand, H.; Schulz, A.; Villinger, A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 22–35. (b) Schulz, A.; Villinger, A. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2839–2842.

(5) Fischer G., Herler, S.; Mayer, P.; Schulz, A.; Villinger, A.; Weigand, J. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1740–1751.

**Scheme 1.** GaCl<sub>3</sub>-Assisted [3+2] Cycloaddition with the Ambivalent Hydrazino(dichloro)phosphane, (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N–N(SiMe<sub>3</sub>)–PCl<sub>2</sub>, Which Can React as Dipolarophile and/or 1,3-Dipole, Leading to Triazadiphospholes

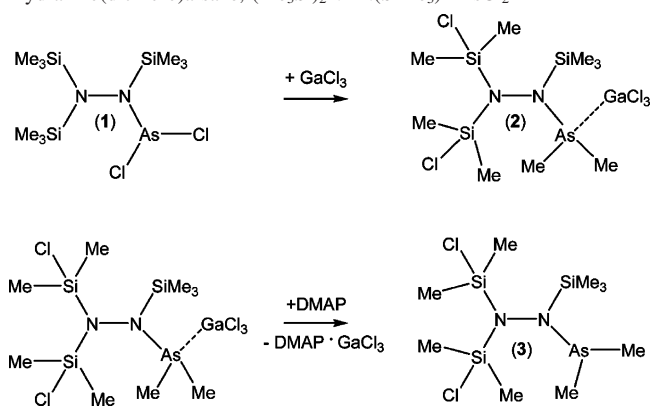


tri-*tert*-butylphenyl), a good dipolarophile, with the “disguised” 1,3-dipole (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N–N(SiMe<sub>3</sub>)–PCl<sub>2</sub> leading to the formation of another triazadiphosphole<sup>4</sup> (RN<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, R = Mes\*), and second the first tetrazaphosphole,<sup>6</sup> R'N<sub>4</sub>P (R = Mes\*) was obtained when Mes\*–N=P–Cl is reacted with Me<sub>3</sub>–Si–N<sub>3</sub> in the presence of GaCl<sub>3</sub>.

All studied GaCl<sub>3</sub>-assisted [3+2] cycloadditions represent fast, high-yielding (>95%), and clean reactions and can be carried out even at low temperatures (–30–25 °C) whereas, for example, triazole-forming cycloaddition may require elevated temperatures.<sup>1</sup>

In contrast to the well-established PN chemistry with low-coordinated phosphorus(III),<sup>7–9</sup> the chemistry of compounds containing low-coordinated arsenic(III) has been studied less widely.<sup>10</sup> Hence, it seemed promising to apply the GaCl<sub>3</sub>-assisted [3+2] cycloaddition to arsenic, especially since binary azarsoles of the type RN<sub>x</sub>As<sub>y</sub> (R = bulky group, x, y = 1–4 with x + y = 5) are completely unknown. Herein we report on the synthesis and reaction of (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N–N(SiMe<sub>3</sub>)–AsCl<sub>2</sub> (**1**) with GaCl<sub>3</sub> resulting in an intriguing methyl/chlorine exchange. Moreover, the structure, bonding,

**Scheme 2.** GaCl<sub>3</sub>-Assisted Methyl/Chlorine Exchange in Hydrazino(dichloro)arsane, (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N–N(SiMe<sub>3</sub>)–AsCl<sub>2</sub>



and charge transfer of hydrazinoarsane adducts and the free arsanes are discussed on the basis of experimental (X-ray elucidation) and theoretical data (DFT calculations).

## Results and Discussion

Treatment of *N,N,N'*-[tris(trimethylsilyl)]hydrazino(dichloro)phosphane, (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N–N(SiMe<sub>3</sub>)–PCl<sub>2</sub>, with gallium trichloride, yielded the kinetically stabilized 4-bis-(trimethylsilyl)amino-1,2,4,3,5-triazadiphosphole (Scheme 1). Therefore, we adopted this method to synthesize the analogous arsenic compound. However, the reaction of **1** with GaCl<sub>3</sub> resulted in the unexpected formation of a silylated hydrazino(dimethyl)arsane gallium trichloride adduct (**2**), as shown in Scheme 2.

The formation of the intriguing hydrazino(dimethyl)arsane GaCl<sub>3</sub> adduct was unequivocally proven by 2D NMR (<sup>1</sup>H vs <sup>13</sup>C), X-ray, and MS studies. Furthermore, the methyl/chlorine exchange was confirmed by the removal of the Lewis acid (Scheme 2) with the help of a stronger base such as DMAP, 4-(dimethylamino)pyridine, yielding the free hydrazino(dimethyl)arsane (**3**) which also has been fully characterized (NMR, X-ray, MS). Both reactions (Scheme 2) can be reproduced with moderate yields (ca. 53–54%).

To the best of our knowledge, GaCl<sub>3</sub>-assisted methyl/chlorine exchange reactions between silicon and arsenic or even other elements have not been reported yet. Si–C cleavage in reactions with GaCl<sub>3</sub> is known,<sup>11</sup> e.g., a methyl migration from silicon to gallium was previously found in the reaction of GaCl<sub>3</sub> and SiMe<sub>4</sub> for which an intermediate with bridging Cl and Me between Si and Ga was assumed, finally leading to Me<sub>3</sub>SiCl and (MeGaCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. In contrast to this reaction, GaCl<sub>3</sub> works only as a catalyst in the intramolecular Cl/Me exchange reaction of **1**.

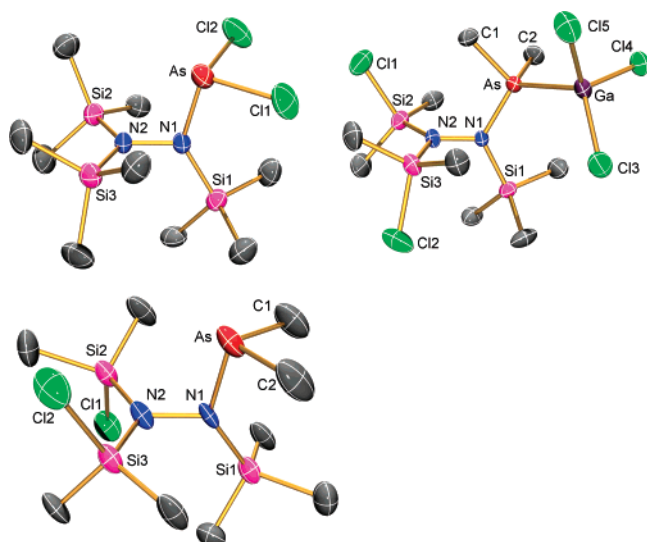
(6) Mayer, P.; Schulz, A.; Villinger, A. *Chem. Commun.* **2006**, 1236–1238.

(7) (a) Niecke, E.; Flick, W. *Angew. Chem.* **1973**, *85* (13), 586–587; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1973**, *12* (7), 585–586. (b) Niecke, E.; Flick, W. *Angew. Chem.* **1974**, *86* (3), 128–129; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1974**, *13* (2), 134–135. (c) Scherer, O. J.; Kuhn, N. *Chem. Ber.* **1974**, *107* (6), 2123–2125. (d) Scherer, O. J.; Kuhn, N. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *82*, C3–C6. (e) Scherer, O. J.; Kuhn, N. *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 899–900; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1974**, *13* (12), 811–812. (f) Niecke, E.; Flick, W. *Angew. Chem.* **1975**, *87* (9), 355–356; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1975**, *14* (5), 363–364. (g) Appel, R.; Halstenberg, M. *Angew. Chem.* **1975**, *87* (22), 810; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1975**, *14* (11), 768. (h) Niecke, E.; Kröher, R. *Angew. Chem.* **1976**, *88* (22), 758–759; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1976**, *15* (11), 692–693. (i) Pohl, S. *Angew. Chem.* **1976**, *88* (21), 723–724; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1976**, *15* (11), 687–688. (j) Schmidpeter, A.; Luber, J.; Tautz, H. *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 554–555; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1977**, *16* (8), 546–547. (k) Day, R. O.; Schmidpeter, A.; Holmes, R. R. **1983**, *22*, 3696–3699. (l) Burford, N.; Clyburne, J. A. C.; Bakshi, P. K.; Cameron, T. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8829–8830. (m) Burford, N.; Cameron, T. S.; Clyburne, J. A. C.; Eichele, K.; Robertson, K. N.; Sereda, S.; Wasylshen, R. E.; Whitla, W. A. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5460–5467. (n) Schmidpeter, A. *Heteroatom Chem.* **1999**, *10*, 529–537. (o) Burford, N.; Phillips, A. D.; Spinney, H. A.; Lumsden, M.; Werner-Zwanziger, U.; Ferguson, M. J.; McDonald, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3921–3927.

(8) (a) Niecke, E.; Gudat, D. *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 251–270; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30* (3), 217–237. (b) A. Schmidpeter *Phosphorus and Sulfur* **1986**, *28*, 71–89 and references therein.

(9) *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*; Regitz, M., Scherer, O. J., Eds.; Thieme: Stuttgart, 1990 and references therein.

(10) (a) Power, P. P. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463–3503. (b) Burford, N.; Cameron, T. S.; Macdonald, L. B.; Robertson, K. N.; Schurko, R.; Walsh, D. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8058–8064. (c) Warringa, Roesky, H. W.; Noltemeyer, Schmidt, H.-G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1628–30. (d) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Rai, A. K.; Williams, H. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1633–1634; 1634–1636. (e) Ahlemann, J.-T.; Künzel, A.; Roesky, H. W.; Noltemeyer, M.; Markovskii, L.; Schmidt, H.-G. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6644–6645. (f) Kruppa, Ch.; Nieger, M.; Ross, B.; Vöth, I. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 165–168. (g) Burford, N.; Ragona, P. J.; Sharp, K. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9453–9460.

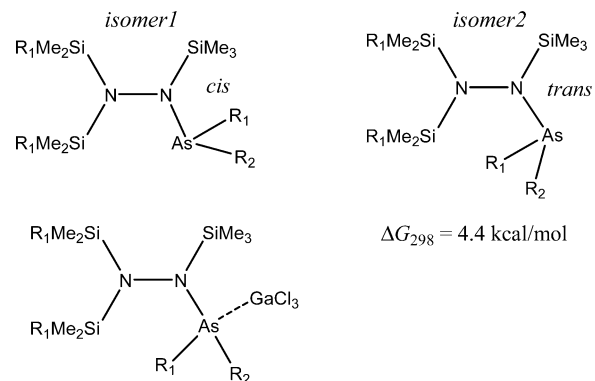


**Figure 1.** ORTEP drawing of the molecular structure of one independent molecule of **1**, **2**, and **3** in the crystal. Thermal ellipsoids with 50% probability at 200 K (hydrogen atoms omitted for clarity).

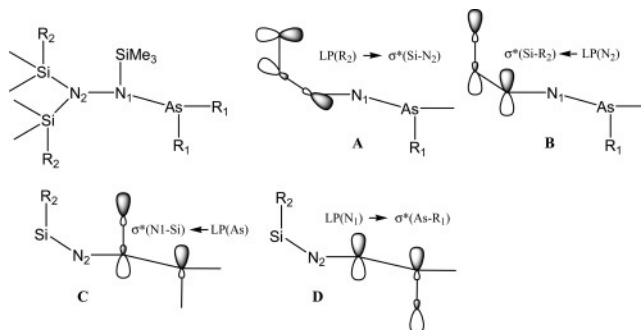
Another similar reaction was published by Carmalt et al. in the reaction of  $\text{GaCl}_3$  with  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ , yielding, among other things, dimeric  $(\text{MeGaCl}_2)_2$ .<sup>12</sup> In that case, the product  $(\text{MeGaCl}_2)_2$  is the result of monochloride substitution and transfer of a methyl ligand from the silyl group of the amine to the Ga center. Hence,  $\text{GaCl}_3$  is again part of the exchange reaction, whereas in the reaction between **1** and  $\text{GaCl}_3$  (Scheme 2), the  $\text{GaCl}_3$  works only as transfer reagent.

**Synthesis.** **1** was isolated in a high-yield two-step synthetic procedure:<sup>13</sup> (i) lithiation of tris(trimethylsilyl)hydrazine with  $n\text{-BuLi}$  at 20 °C and (ii) addition of  $\text{AsCl}_3$  at low temperature (−40 °C). The facile synthesis of **2** from **1** simply by adding 1 equiv of  $\text{GaCl}_3$  was carried out in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at −15 °C, yielding an orange solution. Within 3 h this reaction mixture was slowly warmed up to ambient temperature, and after removal of the solvent, a red oil was isolated. After extraction and recrystallization from  $n$ -pentane at 5 °C, pure colorless crystals of **2** suitable for X-ray studies were isolated. With a view to preparing the free hydrazino(dimethyl)arsane, the acid/base reaction of **2** was carried out with DMAP as base. Accordingly, a solution of **2** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  was reacted with 1 equiv of DMAP at 0 °C. A colorless precipitate of  $\text{DMAP}\cdot\text{GaCl}_3$  was observed immediately. After removal of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , the residue was extracted with  $n$ -pentane. Recrystallization at −35 °C from  $\text{CF}_3\text{Cl}$  yielded colorless crystals of **3**. Analytical and spectroscopic data for **3** were consistent with the formation of the Lewis acid free hydrazino(dimethyl)arsane.

Compound **1**, **2**, and **3** are thermally stable up to over 100 °C. **1** and **3** are volatile at this temperature in a vacuum. Hence, both crude products (of **1** and **3**) are easily purified



**Figure 2.** Isomers of hydrazinoarsanes ( $\text{R}_{1,2} = \text{Me}, \text{Cl}$ ).



**Figure 3.** Intramolecular donor–acceptor interaction (hyperconjugation) according to NBO analysis displaying the delocalization of lone pairs in hydrazinoarsanes ( $\text{R}_{1,2} = \text{C}, \text{Cl}$ ;  $\text{R}_2 = \text{Cl}$  in A).

by sublimation (**1**, 60 °C; **3**, 20 °C; 10–3 mbar). Since recrystallization of **1** and **3** from organic solvents leads only to colorless, very ceraceous solids (often amorphous), it is extremely difficult to obtain crystals suitable for X-ray studies. We finally succeeded after slow evaporation of  $\text{CF}_3\text{-Cl}$  from a saturated solution of **1** and **3**, respectively.

All three species are extremely air and moisture sensitive, but under argon, they are stable over a long period in both solid and common organic solvents (e.g., benzene,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ether, etc.). The very good solubility in almost all common organic solvents makes all three arsanes good precursors for further synthesis. It should be noted that both **1** and **2** are odorless while **3** is a very malodorous substance.

**Structure and Bonding.** Crystallographic data of **1**, **2**, and **3** have been summarized in Table 1. The perspective view of **1**, **2**, and **3** is depicted in Figure 1, selected structural data are given in Table 2. According to our computations two different isomers that are close in energy ( $\Delta G_{298} = 4.4$  kcal/mol) are possible, a cis and a trans isomer (Figure 2). Interestingly, while the adduct **2** adopts the trans configuration, the  $\text{GaCl}_3$ -free compounds **1** and **3** display the energetically favored cis configuration (Figures 1 and 2, see also next section). Obviously, upon adduct formation, steric repulsion forces the hydrazinoarsane into cis configuration. Furthermore, the X-ray experiment of **2** revealed an unusual eclipsed configuration along the  $\text{As}\cdots\text{Ga}$  donor–acceptor bond. This eclipsed configuration represents a transition state at the level of theory applied with a small activation barrier to rotation of  $\Delta G_{298} = 2.6$  kcal/mol, as shown by DFT computations (see next section). Thus, a very flat potential energy surface for the intramolecular rotation about the

- (11) (a) Schmidbauer, H.; Findeiss, W. *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 752–753. (b) Luo, B.; Young, V. G.; Gladfelter, W. L. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 268–275.  
 (12) Carmalt, C. J.; Mileham, J. D.; White, A. J. P.; Williams, D. J. Steed, J. W. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6035–6038.  
 (13) a) Kruppa, Ch.; Nieger, M.; Ross, M.; Váth, I. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 165–68. (b) Vasisht, S. K.; Kaur, T. P.; Usha, K.; Kaushal, J.; Bandhu, K. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **1995**, *107*, 189–195.

**Table 1.** Crystallographic Data for **1**, **2**, and **3**

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
formula	C <sub>9</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> AsSi <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>3</sub> GaN <sub>2</sub> AsSi <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>27</sub> AsCl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>
fw	393.42	569.49	393.42
color	colorless	colorless	colorless
cryst syst	monoclinic	orthorhombic	monoclinic
space group	<i>P2<sub>1</sub>/c</i> (No. 14)	<i>Pbca</i> (No. 61)	<i>P2<sub>1</sub>/c</i> (No. 14)
<i>a</i> , Å	9.5002(19)	11.7766(2)	12.015(2)
<i>b</i> , Å	13.840(3)	13.9927(2)	12.466(3)
<i>c</i> , Å	17.226(5)	28.3298(4)	13.031(3)
α, deg	90.00	90.00	90.00
β, deg	120.12(2)	90.00	98.20(3)
γ, deg	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1959.1(8)	4668.4(1)	1931.8(7)
<i>Z</i>	4	8	4
ρ <sub>calcd.</sub> , g cm <sup>-3</sup>	1.334	1.620	1.353
μ, mm <sup>-1</sup>	2.178	3.307	2.208
λ <sub>Mo Kα</sub> [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> , K	200(2)	200(2)	200(2)
reflns collected <sup>a</sup>	21 967	28 431	11 456
independent reflns	4489	5341	2050
obsd. reflns	3541	4064	1935
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0622	0.074	0.0644
<i>F</i> (000)	816	2288	816
<i>R</i> <sup>1</sup> <sup>b</sup>	0.0457	0.0365	0.0744
w <i>R</i> <sup>2</sup> <sup>c</sup>	0.0948	0.0948	0.1907
GOF	1.102	1.03	1.163
no. params/ restraints	163	190	163
CCDC No.	642027	642028	642029

<sup>a</sup> *I* > 2σ(*I*). <sup>b</sup> Final *R* [*I* > 2σ(*I*)]. <sup>c</sup> *R* indices (all data).

As⋯Ga bond can be assumed and only small lattice effects are necessary to favor the observed eclipsed arrangement.

As expected for silylated hydrazine compounds,<sup>5</sup> all three species revealed similar structural features with respect to the hydrazine moiety: (i) all species have a distorted trigonal-planar geometry (sum of angles ca. 360°) around the two nitrogen atoms and both trigonal planes are almost perpendicular to each other (Table 2, ∠Si3–N2–N1–As = 85–97°) and (ii) all silyl groups adopt a staggered configuration.

Hence, as displayed by NBO analysis,<sup>14</sup> the one lone pair on both nitrogen atoms is localized in a pure p-type atomic orbital. Both lone pairs are also perpendicular to each other.<sup>15</sup> As a consequence, the p-type lone pair at the N1 atom (notation: p-LP) is slightly further delocalized resulting in intramolecular interactions (noncovalent effects). As indicated by an investigation of the noncovalent effects,<sup>14</sup> there are two significant interactions of the N1 lone pair (p-LP) with the two unoccupied, localized antibonding σ\*(As–R<sub>1</sub>) orbitals (Figure 3D, Table 3). The fairly diffuse lone pair localized at the As atom possesses a large amount of s character (**1**, 82%; **3**, 67%)<sup>16,17</sup> and interacts only weakly with the unoccupied σ\*(N–Si) bond orbital (Figure 3C). Both intramolecular donor–acceptor interactions (R<sub>1</sub> = Cl in **1** and R<sub>1</sub> = C in **2**, **3**; Figure 3C and D; Table 3) account

for the rather short As–N1 distance (with the strongest interaction in **1**) by introducing a small amount of π interaction (Figure 3C and D). In agreement with the order of the donor–acceptor interactions (**1** > **2** ≈ **3**), the smallest As–N bond length is found in **1** with 1.804(2) Å followed by 1.851(2) Å in **2** and 1.856(6) Å in **3** (cf. Σ*r*<sub>cov</sub> = 1.91 Å).<sup>18</sup> Similar structural features with short As–N distances (1.82–1.88 Å)<sup>19</sup> have already been observed in a series of amino/iminoarsanes<sup>13a,20,21</sup> and cyclo-triarsa-1,3,5-triazanes (cf. 1.707(2) Å in the iminoarsane RAs=NR, R = 2,4,6-tris(trifluoromethyl)phenyl).<sup>22</sup>

The arsenic atom of the hydrazinoarsanes sits in a pyramidal environment with bond angles between 93° and 104°. As expected upon adduct formation, the N–N–As angle increases from 104.9(2)° (in **1** and **3**) to 115.6(2)° (in **2**) due to an enlarged steric repulsion introduced by the bulky GaCl<sub>3</sub> fragment. Besides, the As⋯N2 distance increases from 2.606(2) Å in **1** and 2.667(6) Å in **3** to 2.811(2) Å in **2** when the adduct is formed. Actually, these As⋯N2 distances are fairly short (Σ*r*<sub>vdW</sub> = 3.54 Å), indicating strong intramolecular van der Waals interactions.

As expected, the two Me<sub>2</sub>(Cl)Si groups of the amino moiety in **2** and **3** adopt a staggered position with the Cl atoms in a trans configuration and parallel to the lone pair localized at the amino nitrogen atom. Hence, delocalization of lone pair electron density along the Cl–Si–N unit according to Figure 2A and B is observed. Upon adduct formation, a significant decrease of the Si–Cl bond distance is found (**2**, 2.072(1) and 2.069(1) Å; **3**, 2.122(3) and 2.205(3) Å).

Adducts such as **2** are typical charge-transfer complexes, and the bond between the GaCl<sub>3</sub> and the hydrazinoarsane can be regarded as a donor–acceptor bond<sup>2</sup> (*d*(Ga–As) = 2.4897(5) Å; cf. 2.470–2.581 Å in {(Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>As<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>}).<sup>23</sup> According to NBO analysis, the charge transfer is about 0.37*e* in **2** (cf. 0.17*e* in the (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)–NAsCl<sub>2</sub>·GaCl<sub>3</sub> adduct). The σ-bond system in all considered hydrazinoarsanes along the As–N1–N2 unit is highly polarized between As and N1 and is almost ideally covalent between the adjacent N1–N2 single bonds with bond distances of 1.463–(3)–1.493(8) Å (Table 2). The calculated natural atomic population (NAO)<sup>14</sup> net charges in the adduct **2** are *Q*<sub>As</sub> = +1.27*e* on arsenic, *Q*<sub>N1</sub> = –1.03*e* on the adjacent nitrogen and *Q*<sub>N2</sub> = –1.17*e* on the second nitrogen atom (a summary of all partial charges can be found in Table S1 of the Supporting Information).

**Chlorine/Methyl Exchange.** To gain further insight into the intriguing GaCl<sub>3</sub>-assisted chlorine/methyl exchange, DFT

- (14) (a) Glendening, E. D.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Weinhold, F. *NBO Version 3.1*. (b) Carpenter, J. E.; Weinhold, F. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1988**, *169*, 41–62. (c) Weinhold, F.; Carpenter, J. E. *The Structure of Small Molecules and Ions*; Plenum Press: New York, 1988; p 227. (d) Weinhold, F.; Landis, C. *Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*; Cambridge University Press: New York, 2005; and references therein.
- (15) See Supporting Information.
- (16) Interestingly, the s character strongly decreases when both Cl atoms in **1** are substituted by methyl groups.
- (17) Miqueu, K.; Sotiropoulos, J.-M.; Pfister-Guillouzo, G.; Romanenko, V. D. *New. J. Chem.* **2001**, *25*, 930–938.

- (18) (a) Holleman Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter 1995, Anhang V. (b) Pauling's calculations predict distances of 1.73 Å for an arsenic–nitrogen bond and 1.95 Å for the corresponding single bond. (c) Pauling, L. *Die Natur der chemischen Bindung*, 3rd ed.; Verlag Chemie: Weinheim, Germany, 1973, p. 217.
- (19) Burford, N.; Landry, J. C.; Ferguson, M. J.; McDonald, R. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (16), 5897–5902.
- (20) (a) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Rai, A. K.; Williams, H. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1633. (b) Flynn, K. M.; Murray, B. D.; Olmstead, M. M.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7460–7461.
- (21) Garbe, R.; Wocadlo, S.; Kang, H.-C.; Massa, W.; Harms, K.; Dehnicke, K. *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 109–113.

**Table 2.** Comparison of Selected Bond Distances (Å), Selected Bond Angles (deg), and Sums of Angles at Selected Centers

	1	2	3
N1–N2	1.473(3)	1.463(3)	1.493(8)
N1–As	1.804(2)	1.851(2)	1.856(6)
N2...As	2.606(2)	2.811(2)	2.667(6)
As–R <sub>1,2</sub> <sup>a</sup>	2.2033(10)/2.2333(12)	1.924(3)/1.936(3)	1.874(9)/2.014(10)
As–Ga	–	2.4897(5)	–
Si–Cl	–	2.072(1), 2.069(1)	2.122(3), 2.205(3)
N2–N1–As	104.93(16)	115.6(2)	105.0(4)
As–N1–Si1	132.51(13)	122.5(1)	133.4(3)
N2–N1–Si1	122.26(17)	121.0(2)	120.8(4)
R1–As–R2	94.74(4)	103.0(2)	93.2(5)
Cl–Ga–Cl	–	110.4–112.5	–
∑N1	359.7	359.1	359.2
∑N2	360.0	359.5	359.9
Si2–N2–N1–As	91.14(18)	90.9(4)	91.8(4)

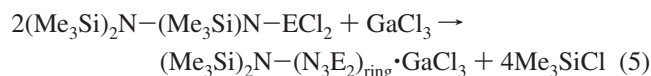
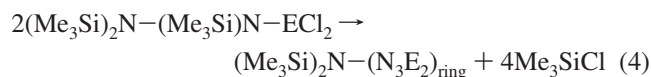
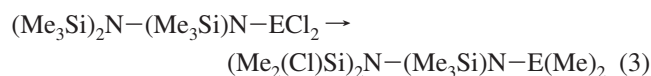
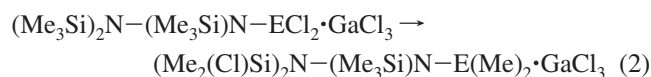
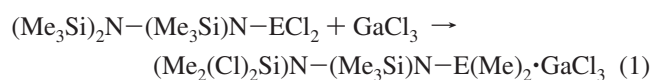
<sup>a</sup> R = Cl in **1** and C in **2** and **3**.

**Table 3.** Intramolecular Donor–Acceptor Interactions<sup>a</sup>

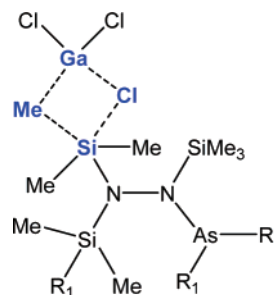
	Figure 3A	Figure 3B	Figure 3C	Figure 3D
<b>1</b> (cis)	–	5.6/2.4	4.4	14.4/4.2
<b>2</b> (trans)	8.8/7.8	10.4/8.6	–	6.2/1.0
<b>3</b> (cis)	8.5/8.0	10.2/10.2	2.9	4.9/1.9

<sup>a</sup> The second-order perturbation energies are given in kcal/mol.<sup>34</sup>

computations have been carried out. Experimentally, we know that the reaction of the phosphorus analogue results in the formation of triazadiphosphole adducts with almost 100% yield (Scheme 1),<sup>2–4</sup> while the heavier arsenic species prefers the formation of a GaCl<sub>3</sub> adduct which is accompanied by a Cl/CH<sub>3</sub> exchange (Scheme 2, yield 53%). Interestingly, the Cl/CH<sub>3</sub> exchange represents an exergonic process for both hydrazinodichlorophosphogens according to eq 1 (E = P, As). However, the exchange reaction of the phosphorus analogue is energetically preferred by 11.4 kcal/mol ( $\Delta_{\text{eq}1}G_{298} = -45.4$  (P),  $-34.0$  kcal/mol (As)). Also, comparison of both formal adducts reveals an exergonic process according to eq 2 ( $\Delta_{\text{eq}2}G_{298} = -25.8$  (P);  $-15.2$  kcal/mol (As)). Without GaCl<sub>3</sub>, neither the cyclization nor the Cl/Me exchange reaction can be observed, although at least the latter one is still exergonic for both species ( $\Delta_{\text{eq}3}G_{298} = -22.4$  (P);  $-20.3$  kcal/mol (As)):



In the case of the hydrazinodichlorophosphane, a 1,2-elimination of Me<sub>3</sub>Si–Cl is assumed as an initial step finally leading to the triazadiphosphole in an exergonic reaction

**Scheme 3.** Suggested Transition State for the Me/Cl Exchange

(Scheme 1). The formation of the analogue triazadiarsole was not observed although also exergonic ( $\Delta_{\text{eq}4}G_{298} = -71.6$  (P);  $-64.8$  kcal/mol (As);  $\Delta_{\text{eq}5}G_{298} = -79.7$  (P);  $-86.8$  kcal/mol (As)).

Because of the electronegativity difference between Si and C, the Me groups in SiMe<sub>3</sub> are partially negatively charged. The delocalization of the p-type lone pair of the adjacent N into the  $\sigma^*(\text{Si}-\text{C})$  bonds (Figure 3B) enhances the negative charge, especially on the C atoms perpendicular to the lone pair. This interaction weakens the Si–C bond. The Si–C bond cleavage/Si–Cl bond formation possibly occurs via an intermediate with bridging Me and Cl between Si and Ga as shown in Scheme 3. Such a direct concerted Me/Cl exchange via a four-membered transition state has already been assumed by Schmidbauer and Findeiss<sup>11a</sup> in the reaction of GaCl<sub>3</sub> with SiMe<sub>4</sub> yielding Me<sub>3</sub>SiCl and MeGaCl<sub>2</sub>. A similar situation can be discussed for the second exchange process between MeGaCl<sub>2</sub> and the RAsCl<sub>2</sub> moiety (R = hydrazine group).<sup>24</sup> Nevertheless, GaCl<sub>3</sub> is always involved in four Me/Cl exchange reactions. In the exchange GaCl<sub>3</sub> acts *only* as Cl/Me transfer reagent until the exchange reactions are finished and the GaCl<sub>3</sub> adduct **2** is formed. (It should be

- (22) (a) Ahlemann, J.-T.; Künzel, A.; Roesky, H. W.; Noltemeyer, M.; Markovskii, L.; Schmidt, H.-G. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6644–6645. (b) Ahlemann, J.-T.; Roesky, H. W.; Murugavel, R.; Parisini, E.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H.-G.; Müller, O.; Herbst-Imer, R.; Markovskii, L.; Shermolovich, J. *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1113–1121. (23) Wells, R.; Purdy, A. P.; Higa, K. T.; McPhail, A. T.; Pitt, C. G. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *325*, C7–C10. (24) So far we can not rule out the following other mechanisms: (i) intermolecular steps (two molecules of **1** can be involved) along the reaction path and (ii) ionic species may be involved in the reaction, e.g., a chlorine abstraction induced by the Lewis acid GaCl<sub>3</sub> resulting in a GaCl<sub>4</sub> salt seem to be possible.



noted that reaction mixture of GaCl<sub>3</sub> and GaMe<sub>3</sub> display rapid Me/Cl exchange, as shown by <sup>71</sup>Ga NMR studies.)<sup>25</sup>

Of course, the phosphorus analogue of **1** shows similar structural and electronic features, so that GaCl<sub>3</sub> should also be capable of attacking the SiMe<sub>3</sub> groups in (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N–N(SiMe<sub>3</sub>)–PCl<sub>2</sub>, which, however, was not experimentally observed. So far we have no explanation for the different reaction pathways (Schemes 1 and 2), but we do stress that both reactions can easily be reproduced in high yields. The potential energy surfaces of (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N–N(SiMe<sub>3</sub>)–ECl<sub>2</sub> + GaCl<sub>3</sub> (E = P, As) are currently under investigation.

## Conclusion

In contrast to the GaCl<sub>3</sub>-assisted formal [3+2] cycloaddition of hydrazino(dichloro)phosphane, for the arsenic analogue, a new reaction pathway was observed resulting in an intriguing methyl/chlorine exchange with GaCl<sub>3</sub> as the transfer reagent. This new exchange reaction was unambiguously proven by NMR and X-ray studies. Computations at the B3LYP level of theory indicate an exergonic exchange reaction for both the phosphorus and arsenic analogues which, however, was only observed in the latter case. The thermodynamic stabilization of these chlorinated systems appears in the important antiperiplanar interactions between nitrogen/chlorine lone pairs and adjacent σ\* acceptor orbitals. In future studies, we will investigate if this methyl/chlorine exchange reaction triggered by addition of GaCl<sub>3</sub> can be generalized and applied to similar element organic species.

## Experimental Section

**Caution:** Due the high toxicity of organoarsenic compounds, proper safety precautions are necessary.

**General Information.** All manipulations were carried out under oxygen- and moisture-free conditions using standard Schlenk or drybox techniques. Diethyl ether and *n*-pentane were distilled under argon from sodium benzophenone immediately before use. Dichloromethane was dried over P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> and freshly distilled prior to use. Bis[lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazide] was prepared according to the procedure given in the literature.<sup>26,27</sup> Arsenic trichloride was purchased from Merck; DMAP and gallium trichloride from Aldrich Chemical Co, and CF<sub>3</sub>Cl from Dupont. All chemical were dried and purified prior to use.

<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, and <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} NMR spectra were obtained on a JEOL EX 400 NMR spectrometer (400.2, 100.6, and 79.5 MHz respectively) or on a BRUKER ARX 300 NMR spectrometer (75.5 MHz <sup>13</sup>C) and were referenced either to protic impurities in the deuterated solvent (<sup>1</sup>H) or externally to SiMe<sub>4</sub> (<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}). A Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR spectrometer with a DuraSamp/IRII Diamond ATR sensor from SensIR Technologies was used to obtain the IR spectra. A Perkin-Elmer Spectrum 2000 NIR FT equipped with a Nd:YAG laser (1064 nm) was used to obtain Raman spectra. An Analysator Elementar Vario EL was used for

elemental analysis (CHN). A Jeol MStation JMS 700 was used for mass spectra. Melting points are uncorrected (Büchi B540).

**X-ray Structure Determination.** X-ray quality crystals of **1** and **2** were selected at –50 °C in Galden HT230 oil and mounted on a glass fiber in a low-temperature N<sub>2</sub> stream. A suitable crystal of compound **2** was selected in silicon oil at room temperature. All samples were cooled to 200(2) K during measurement. Data for compounds **1** and **3** were collected on a Oxford Xcalibur3 CCD diffractometer; data for compound **2** was collected on a Nonius Kappa CCD diffractometer using graphite-monochromated Mo Kα radiation (λ = 0.71073 nm). The structures were solved by direct methods (SHELXS-97 (**1** and **3**); SIR-97 (**2**))<sup>28,29</sup> and refined by full-matrix least-squares procedures (SHELXL-97). Semiempirical absorption corrections were applied for **1** and **3** using the AB-SPACK<sup>30</sup> program, and a numerical absorption correction for **2** using XRed.<sup>31</sup> All non-hydrogen atoms were refined anisotropically; hydrogen atoms were included in the refinement at calculated positions using a riding model.

**N,N',N'-[Tris(trimethylsilyl)]hydrazino(dichloro)arsane (**1**),<sup>13</sup>** Two methods have been applied. (i) To a solution of AsCl<sub>3</sub> (3.988 g, 22.0 mmol) in diethyl ether (25 mL) at –40 °C was added a solution of lithium-*N,N',N'*-[tris(trimethylsilyl)]hydrazide, LiN(SiMe<sub>3</sub>)N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (5.090 g, 20.0 mmol) in diethyl ether (100 mL) slowly over 20 min. The slurry was stirred at 20 °C for 12 h, and precipitation of LiCl was observed. The solvent was removed at 20 °C, and the residue was extracted over a frit (F4) with *n*-pentane (20 mL). The solvent was removed under vacuum, yielding a white ceraceous solid of **1**. Yield: 5.90 g (86%). (ii) To a solution of *N,N',N'* tris(trimethylsilyl) hydrazine, (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N–N(SiMe<sub>3</sub>)H (2.466 g, 10.0 mmol) in diethyl ether (40 mL) at 20 °C was added a solution of *n*-BuLi (6.25 mL, 1.6 M solution, 10 mmol) in diethyl ether over a period of 10 min. After being stirred for 1 h at 20 °C, the volume of the reaction mixture was increased to 60 mL and slowly added to a solution of AsCl<sub>3</sub> (1.994 g, 11.0 mmol) in diethyl ether (25 mL) at –40 °C. The slurry was stirred at 20 °C for 12 h. The solvent was removed, and the residue was extracted over a frit (F4) with *n*-pentane (40 mL). The solvent was removed under vacuum, yielding a white ceraceous solid of **1**. Yield: 3.28 g (83%). **1** was sealed in glass tubes and stored at –20 °C. **1** was purified by sublimation (10<sup>–3</sup> mbar, 60 °C) prior to use. mp: 92 °C (sublimation). FT-IR (cm<sup>–1</sup>): 2955 vs, 2901 m, 1442 w, 1405 w, 1250 vs, 1025 m, 911 s, 867 s, 828 vs, 814 vs, 766 m, 753 m, 681 w, 651 m, 634 w, 619 w. Raman (200 mW, 25 °C, cm<sup>–1</sup>): 2960 (44), 2903 (100), 1411 (15), 1269 (3), 1253 (4), 1027 (4), 878 (9), 837 (7), 752 (8), 685 (20), 654 (43), 637 (44), 563 (6), 396 (28), 382 (35), 357 (94), 322 (58), 230 (27), 185 (32), 135 (9). <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): δ 0.24 (s, 18 H, ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N), 0.39 (s, 9 H, ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N). <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): δ 2.31 (s, ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N), 2.39 (s, ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N). <sup>29</sup>Si NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): δ 14.1 (s, (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N), 21.1 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). C<sub>9</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>AsCl<sub>32</sub> (393.41): calcd N 7.12, C 27.48, H 6.92, Cl 18.02; found N 6.99, C 27.49, H 7.06, Cl 17.84. Crystals suitable for single-crystal X-ray studies were obtained by cooling a saturated solution of **1** in CF<sub>3</sub>Cl slowly to –35 °C.

**N-Trimethylsilyl-N',N'-bis-(dimethylchlorosilyl)hydrazinodimethylarsane GaCl<sub>3</sub> adduct (**2**).** A solution of GaCl<sub>3</sub> (0.194

(25) Cerny Z.; Machacek, J.; Fusek, J.; Kriz, O.; Casensky, B. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *456*, 25–30.

(26) Bode, K.; Klingebiel, U.; Noltemeyer, M.; Witte-Abel, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 500–505.

(27) a) Seppelt, K.; Sundermeyer, W. *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1247–1252. (b) Metzler, N.; Nöth, H.; Sachdev, H. *Angew. Chem.* **1994**, *106* (17), 1837–1839; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *17*, 1746–1748.

(28) Sheldrick, G. M. *SHELXL-97, Program for Solution of Crystal Structures*; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.

(29) Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Polidori, G.; Spagna R. *SIR97: a new tool for crystal structure determination and refinement*; *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115–119.

(30) ABSPACK; Oxford Diffraction 2005.

(31) XRed, rev 1.09, STOE (Darmstadt, Germany).

g, 1.1 mmol) in dichloromethane (20 mL) was added slowly to a solution of **1** (0.393 g, 1.0 mmol) in dichloromethane (20 mL) at  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Within 3 h the orange solution was warmed up to ambient temperature, with constant stirring. Removal of the solvent in vacuo deposited a red oil, which was extracted with *n*-pentane (10 mL). After separation of the two phases, the *n*-pentane was removed in vacuo, yielding colorless crystals. Yield: 0.30 g (53%); mp:  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  (dec). FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2961 s, 2930 m, 2906 m, 1583 w, 1505 w, 1405 m, 1256 vs, 1042 m, 922 s, 886 m, 826 vs, 802 vs, 759 m, 685 w, 667 m, 640 w. Raman (200 mW,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3025 (12), 3001 (25), 2971 (40), 2932 (74), 2908 (91), 1411 (16), 1265 (5), 1043 (20), 889 (7), 812 (13), 760 (10), 689 (25), 642 (36), 623 (49), 592 (76), 501 (8), 479 (22), 399 (40), 383 (100), 351 (80), 287 (23), 234 (46), 192 (49), 140 (23).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  0.42 (s, 9 H,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ), 0.71 (s, 6 H,  $(\text{CH}_3)_2\text{ClSi}$ ), 0.72 (s, 6 H,  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ ), 1.94 (s, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{As}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  2.34 (s, Si( $\text{CH}_3$ )), 4.52 (s,  $(\text{CH}_3)_2\text{ClSi}$ ), 4.61 (s,  $(\text{CH}_3)_2\text{ClSi}$ ), 12.8 (s,  $(\text{CH}_3)_2\text{As}$ ).  $^{29}\text{Si}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  14.8 (s, SiCl( $\text{CH}_3$ )), 23.5 (s, Si( $\text{CH}_3$ )). MS (EI, 70 eV,  $>5\%$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); *m/z* (%): 392 (60)  $[\text{M}]^+$ , 377 (89)  $[\text{M} - \text{Me}]^+$ , 357 (65)  $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ , 287 (59)  $[\text{M} - \text{AsMe}_2]^+$ .  $\text{C}_9\text{H}_{27}\text{N}_2\text{Cl}_5\text{AsGaSi}_3$  (569.49): calcd C 18.98, H 4.78, N 4.92, Cl 31.24; found C 18.51, H 4.79, N 4.92, Cl 31.09. Crystals suitable for single-crystal X-ray studies were obtained by cooling a saturated solution of **2** in *n*-pentane slowly to  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

***N*-Trimethylsilyl-*N',N'*-bis-(dimethylchlorosilyl)hydrazinodimethylarsane (**3**)**. A solution of DMAP (0.134 g, 1.1 mmol) in dichloromethane (5 mL) was added to a solution of **2** (0.569 g, 1.0 mmol) in dichloromethane (30 mL) at  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  over 10 min. After being stirred for 10 min at ambient temperature, the solvent was removed in vacuo. The residue was extracted with *n*-pentane (20 mL) over a frit (F4). Removal of the *n*-pentane yielded a white, very ceraceous solid of **3**. Yield: 0.21 g (54%); mp:  $142\text{ }^{\circ}$  (dec). FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2961 vs, 2911 s, 2722 m, 2603 w, 1565 w, 1503 w, 1410 m, 1252 vs, 1123 w, 1098 w, 1033 m, 951 s, 871 s, 825 s, 801 vs, 747 m, 665 m, 632 w. Raman (200 mW,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2966 (39), 2911 (100), 2800 (5), 1416 (17), 1248 (6), 1033 (3), 804 (5), 776 (6), 751 (5), 684 (20), 633 (30), 564 (60), 478 (10), 402 (15), 386 (47), 314 (8), 239 (38), 191 (36).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  0.22 (s, 9 H,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ), 0.63 (s, 12 H,  $((\text{CH}_3)_2\text{ClSi})_2\text{N}$ ), 1.29 (s, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{As}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  3.19 (s, Si( $\text{CH}_3$ )), 4.31 (s,  $(\text{CH}_3)_2\text{ClSi}$ ), 4.74 (s,  $(\text{CH}_3)_2\text{ClSi}$ ), 15.4 (s,  $(\text{CH}_3)_2\text{As}$ ).  $^{29}\text{Si}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  14.3 (s, SiCl( $\text{CH}_3$ )), 20.4 (s, Si( $\text{CH}_3$ )); *m/z* (%): 392 (49)  $[\text{M}]^+$ , 377 (100)  $[\text{M} - \text{Me}]^+$ , 357 (49)  $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ , 287 (60)  $[\text{M} - \text{AsMe}_2]^+$ , 93.1 (10)  $[\text{ClMe}_2\text{Si}]^+$ , 73.1 (26)  $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ .  $\text{C}_9\text{H}_{27}\text{N}_2\text{Cl}_5\text{AsGaSi}_3$  (393.41): calcd C 27.48, H 6.92, N 7.12, Cl 18.02; found C 27.71, H 6.94, N 6.93, Cl 17.62. Crystals suitable for single-crystal X-ray studies were obtained by cooling a saturated solution of **3** in  $\text{CF}_3\text{Cl}$  slowly to  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Computational Details.** Our goal was to compare the structures and energetics of different  $\text{GaCl}_3$  adducts and isomers of hydrazinophosphanes and arsanes. Therefore, it was important to carry out the calculations in such a way that the results could be compared reliably with each other. The structural and vibrational data of all

considered species and adducts were calculated by using the hybrid density functional theory (B3LYP) with the program package Gaussian 98.<sup>32</sup> A 6-31G(d,p) standard basis set was applied for all atoms, except for gallium and arsenic, for which multielectron adjusted quasirelativistic effective core potentials (ECP28MWB) of the Stuttgart group with the following electronic configuration:  $[\text{Ar}]\text{d}^{10}$  were used.<sup>33</sup> For Ga and As, a  $(5s5p1d)/[3s3p1d]$  valence basis set (311,311,1) was utilized (d-functions with the coefficient = 0.207000 (Ga); 0.401524 (As)). All stationary points were characterized as minima by a frequency analysis. Frequency data can be obtained from the authors.

NBO<sup>14</sup> and MO analyses were carried out to investigate the bonding in all molecules at the B3LYP level utilizing the optimized B3LYP geometry.

The computed geometrical parameters and selected results of the NBO analyses for all investigated species are collected in the Supporting Information. Relative and absolute energies are listed in Table S2, NPA charges in Table S1.

It should be emphasized that the computation was carried out for a single, isolated (gas-phase) molecule. There may well be significant differences among gas-phase, solution, and solid-state data.

**Acknowledgment.** We are indebted to Prof. T. M. Klapötke for access to his X-ray diffractometer, Prof. A. Kornath for the use of a low-temperature mounting device, and Prof. K. Karagiosoff for helpful discussions of NMR data. This work has been supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (SCHU 1170/4-1).

**Supporting Information Available:** Relative and absolute energies, NBO data, and theoretically optimized structural data. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

IC701081S

- (32) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A., Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, revisions A.7 and A.11; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.
- (33) (a) Bergner, A.; Dolg, M.; Kuechle, W.; Stoll, H.; Preuss, H. *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431–1441. (b) Leininger, T.; Berning, A.; Nicklass, A.; Stoll, H.; Werner, H.-J.; Flad, H.-J. *Chem. Phys.* **1997**, *217*, 19–27.
- (34) Perturbative donor–acceptor interaction, involving a filled orbital  $\varphi$  and an unfilled orbital  $\varphi^*$ , leading to an energy reduction in the resulting occupied orbital. NBO analysis: The second-order perturbation energy was computed according to  $\Delta_{\varphi\varphi^*E^{(2)}} = -2(\langle\varphi|h^F\varphi^*\rangle)^2/\epsilon_{\varphi^*} - \epsilon_{\varphi}$  with  $h^F$  being the Fock operator.

## **5.6. Lewis-Acid-Assisted Methyl Exchange Reactions In Silylated Aminodichloroarsane**

Dirk Michalik, Axel Schulz, Alexander Villinger.

*Inorg. Chem.* **2008**, im Druck.

In dieser Publikation wurden sämtliche experimentellen Arbeiten von mir durchgeführt. Der eigene Beitrag liegt bei ca. 90%.

# Lewis-Acid-Assisted Methyl-Chlorine Exchange Reactions In Silylated Aminodichloroarsanes

Dirk Michalik,<sup>a,b</sup> Axel Schulz,<sup>a,b\*</sup> and Alexander Villinger<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock, Albert-Einstein-Str. 29a, 18059 Rostock, Germany; <sup>b</sup> Universität Rostock, Institut für Chemie, Abteilung Anorganische Chemie, Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock, Germany.

RECEIVED DATE (automatically inserted by publisher); Axel.Schulz@uni-rostock.de

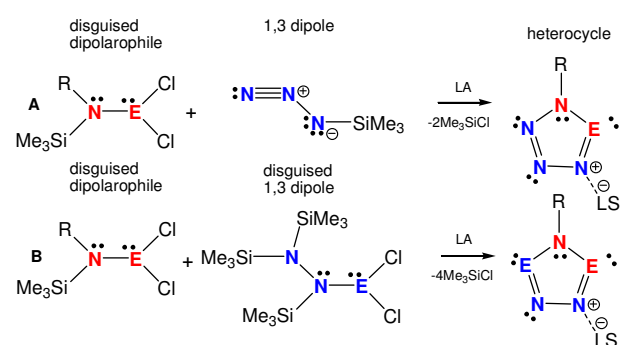
Lewis-acid-assisted methyl/chlorine, methyl/azide and methyl/triflate exchange reactions between silicon and arsenic centers have been studied and applied to different silylated aminoarsane species leading to a number of new methylarsane compounds: Bis(trimethylsilyl)amino(dichloro)arsane (**3**) was reacted with GaCl<sub>3</sub> yielding a bis-(chlorodimethylsilyl)-tetramethyl-*cyclo*-disilazane (**4**) accompanied by the release of Me<sub>2</sub>AsCl, while trimethylsilyl(*m*-terphenyl)amino(dichloro)arsane (**5**) (*m*-terphenyl = 2,6-Mes<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, Mes = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) reacted with GaCl<sub>3</sub> to give dichloromethylsilyl(*m*-terphenyl)aminodimethylarsane (**6**). In the presence of trimethylsilylazide, trimethylsilyl(*m*-terphenyl)amino(dichloro)arsane displays a methyl/azide exchange triggered by the action of GaCl<sub>3</sub> yielding azidodimethylsilyl(*m*-terphenyl)amino(chloro)methylarsane (**7**). Moreover, methyl/triflate exchange reactions have been observed in the reaction of trimethylsilyl(*m*-terphenyl)amino(dichloro)arsane (i) with one eq. AgOTf (OTf = triflate) yielding *N*-(trifluoromethylsulfonatodimethylsilyl)-*N*-(*m*-terphenyl)amino(methyl)chloroarsane (**8**), and (ii) with two eq. AgOTf yielding *N*-(trifluoromethylsulfonatodimethylsilyl)-*N*-(*m*-terphenyl)amino-trifluoromethylsulfonatomethylarsane (**9**). All new compounds (**3–9**) have been fully characterized by means of vibrational spectroscopy, X-ray, CHN analysis, MS and NMR-studies. A possible reaction mechanism is discussed starting from an initial chloride abstraction and the intermediate formation of a cationic iminoarsane species. In a second step an methyl shift from the silicon to the arsenic center occurs.

## Introduction

In a series of papers Lewis-acid-assisted Me<sub>3</sub>Si–Cl elimination reactions followed by [3+2] cycloadditions<sup>1</sup> have been established in phosphorous/nitrogen chemistry only recently.<sup>2</sup> This reaction type was also successfully applied in arsenic/nitrogen chemistry to the reaction of silylated supermesityl(dichloro)arsane, Mes\*–N(Me<sub>3</sub>Si)AsCl<sub>2</sub>, (Mes\* = 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) and Me<sub>3</sub>Si–N<sub>3</sub> in the presence of GaCl<sub>3</sub> resulting in the formation of neutral tetrazarsole, Mes\*–N<sub>4</sub>As, stabilized as a GaCl<sub>3</sub> adduct (Scheme 1).<sup>3</sup> Lewis acids such as AlCl<sub>3</sub>, GaCl<sub>3</sub> or B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>4</sup> are needed to release the “disguised” dipolarophile and 1,3-dipole, respectively, by catalyzing the Me<sub>3</sub>Si–Cl elimination.

Astonishingly, in contrast to the analogous phosphorus species, *N,N',N'*-[tris(trimethylsilyl)]hydrazine(dichloro)-arsane, (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N–N(SiMe<sub>3</sub>)–AsCl<sub>2</sub>, (**1**), did not react to the triazadiarsole according to Scheme 1 (reaction B) but instead **1** was transformed into the corresponding *N*-trimethylsilyl-*N',N'*-

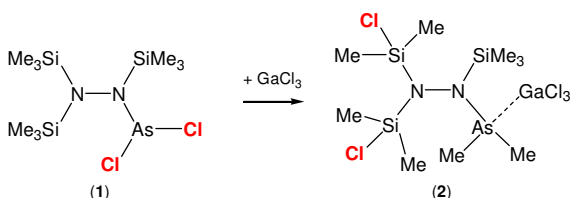
bis-(dimethylchlorosilyl)hydrazine-dimethylarsane (**2**) (Scheme 2).<sup>5</sup>



**Scheme 1.** Lewis-acid-assisted [3+2] cycloaddition utilizing disguised dipolarophiles and 1,3 dipoles (LA = Lewis acid = AlCl<sub>3</sub>, GaCl<sub>3</sub> or B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, E = P, As; R = N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, *m*-terphenyl<sup>6</sup> = Ar<sup>#</sup> = 2,6-Mes<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, supermesityl<sup>7</sup>).

Obviously, in case of the arsenic compound (**1**) there is a second reaction channel which is faster and results in a methyl/chlorine exchange at the silicon and the arsenic centers induced by the action of the Lewis acid. The thermodynamic stabilization of this chlorinated system in **2** appears in the important antiperiplanar interactions between nitrogen/chlorine lone pairs and adjacent  $\sigma^*$  acceptor orbitals.

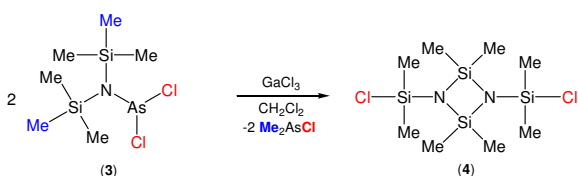
In this study we report that this methyl/chlorine exchange reaction triggered by the action of  $\text{GaCl}_3$  can be generalized and applied to different silylated amino(dichloro)arsane species.



**Scheme 2.**  $\text{GaCl}_3$ -assisted methyl/chlorine exchange in hydrazino(dichloro)arsane,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)-\text{AsCl}_2$

## Results and Discussion

Reactions with Si–C bond cleavage catalyzed by the action of  $\text{GaCl}_3$  are known.<sup>8</sup> For instance a methyl migration from silicon to gallium was found in the reaction of  $\text{GaCl}_3$  and  $\text{SiMe}_4$  for which an intermediate with bridging Cl and Me between Si and Ga was suggested, finally resulting in the formation of  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  and  $(\text{MeGaCl}_2)_2$ . In the intramolecular Me/Cl exchange reaction of **1** (Scheme 2),  $\text{GaCl}_3$  mediates the substitution and forms an adduct (**2**) at the end of the exchange reaction. Reaction of **2** with a Lewis base *e.g.* 4-(dimethylamino)pyridine (DMAP) yields the adduct free hydrazinodimethylarsane<sup>5</sup>, so that  $\text{GaCl}_3$  can be considered a catalyst in contrast to the Si–C bond cleavage reaction described above where methylgalliumchlorides are formed. Carmalt *et al.* have observed a similar Si–C bond cleavage in the reaction of  $\text{GaCl}_3$  with  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$  yielding among other things dimeric  $(\text{MeGaCl}_2)_2$ .<sup>9</sup>

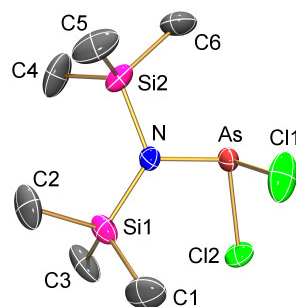


**Scheme 3.**  $\text{GaCl}_3$ -assisted methyl/chlorine exchange in bis(trimethylsilyl)amino(dichloro)arsane (**3**), yielding *cyclo*-disilazane (**4**) via release of  $\text{Me}_2\text{AsCl}$ .

### Methyl-exchange reactions in bis(trimethylsilyl)amino(dichloro)arsane (**3**).

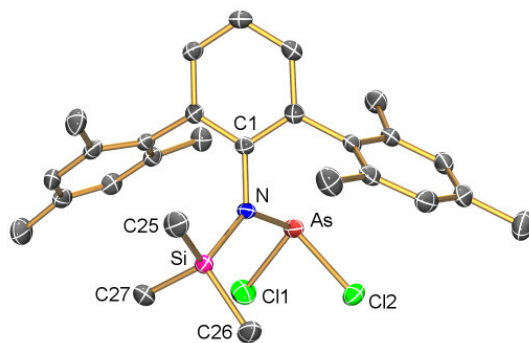
To gain further insight into  $\text{GaCl}_3$  assisted methyl/chlorine exchange reactions we applied this reaction type to **3** and other arsenic species. In a modified synthetic procedure,<sup>10</sup> bis(trimethylsilyl)amino(dichloro)arsane (Figure 1) is easily prepared from *N*-lithio-*N,N*-bis-(trimethylsilyl)amide and  $\text{AsCl}_3$  in *n*-hexane at  $-40^\circ\text{C}$ . Filtration and removal of the solvent and the excess of  $\text{AsCl}_3$  gave a viscous liquid of **3** (yield = 70%, Mp =  $-11^\circ\text{C}$ , Bp =  $53^\circ\text{C}$  ( $10^{-3}\text{mbar}$ )).

According to scheme 3, amino(dichloro)arsane **3** dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  was added dropwise to a solution of  $\text{GaCl}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at  $-20^\circ\text{C}$  resulting in a yellowish solution. Removal of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  yielded a residue which was extracted with *n*-hexane. Subsequent sublimation gave the unexpected 1,3-bis(chlorodimethylsilyl)-2,2,4,4-tetramethyl-*cyclo*-disilazane (**4**) (Scheme 3) in good yields (75 %). The formation of **4** was unequivocally proven by NMR and X-ray studies, and fully characterized. Furthermore, the methyl/chlorine exchange was confirmed by the identification of  $\text{Me}_2\text{AsCl}$  ( $^1\text{H}$  NMR). *Cyclo*-disilazane **4** has been reported before and was prepared *e.g.* in the condensation reaction of dichlorodimethylsilane,  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ , with either 2,2,4,4,6,6-hexamethylcyclotrisilazane,  $[\text{Me}_2\text{SiNH}]_3$ , or 2,2,4,4,6,6,8,8-octamethylcyclotetrasilazane,  $[\text{Me}_2\text{SiNH}]_4$ .<sup>11</sup>



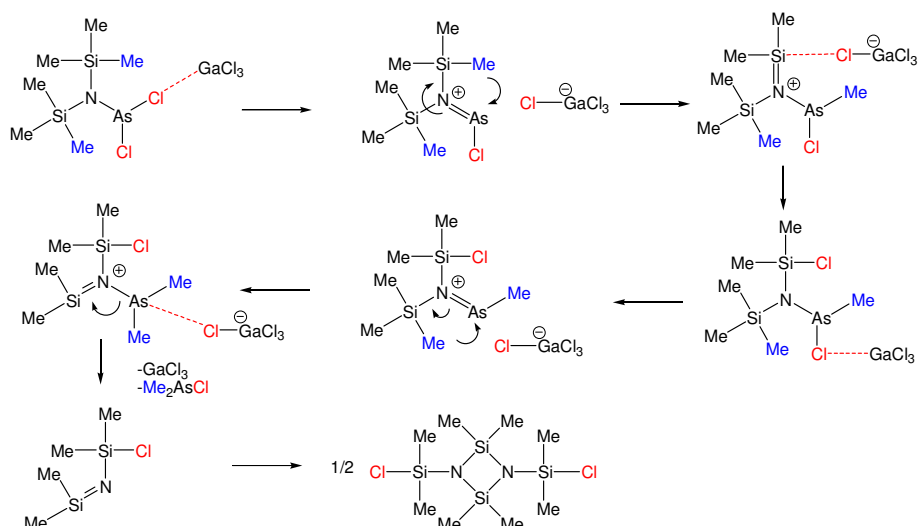
**Figure 1.** ORTEP drawing of the molecular structure of **3** in the crystal. Thermal ellipsoids with 50% probability at 173 K (hydrogen atoms omitted for clarity).

Presumably, the unexpected formation of **4** in the reaction of **3** with  $\text{GaCl}_3$  is triggered by a chloride abstraction (formation of  $\text{GaCl}_4^-$ ) in the first reaction step as illustrated in Scheme 4. The formed cationic As–N species undergoes a shift of one methyl group from the  $\text{Me}_3\text{Si}$  unit to the cationic arsenic centre. Now  $\text{GaCl}_4^-$  transfers the chloride to the  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}$  moiety. The same process can be discussed for the second methyl/chlorine exchange which is followed by a release of  $\text{Me}_2\text{AsCl}$  and the dimerization of the *in situ* generated  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiMe}_2\text{Cl}$ .



**Figure 2.** ORTEP drawing of the molecular structure of **5** in the crystal. Thermal ellipsoids with 50% probability at 173 K (hydrogen atoms omitted for clarity).

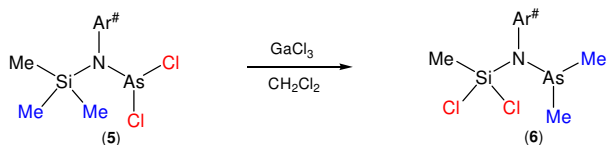
**Methyl/chlorine-exchange reactions in trimethylsilyl(m-terphenyl)aminodichloroarsane (**5**).** Compound **5** (Figure 2) may be regarded a “disguised” dipolarophile, since an intrinsic elimination of  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{Cl}$  should give an imino(chloro)arsane,  $\text{Ar}^\#-\text{N}=\text{As}-\text{Cl}$ , which can react with a 1,3 dipole molecule such as



**Scheme 4.** Suggested reaction mechanism of the  $\text{GaCl}_3$ -assisted methyl/chlorine exchange in bis(trimethylsilyl)amino(dichloro)arsane (**3**), yielding *cyclo*-disilazane (**4**) via release of  $\text{Me}_2\text{AsCl}$ .

$\text{Me}_3\text{Si-N}_3$  to give a tetrazasole (m-terphenyl<sup>6d</sup> =  $\text{Ar}^\# = 2,6\text{-Mes}_2\text{-C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ).<sup>3</sup> This at least was the idea which worked well for the analog phosphorus compound but not for **5**.<sup>2f</sup>

Upon adding a solution of  $\text{GaCl}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  to a solution of **5** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  the formation of an iminoarsane was not observed but again a chlorine/methyl exchange reaction occurred as displayed by  $^{29}\text{Si}$ ,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR studies. Recrystallization from toluene gave crystals suitable for an X-ray structure determination revealing again a methyl/chlorine exchange product, now with two chlorine atoms attached to the silicon and a dimethylarsane unit according to Scheme 5 (Figure 3).



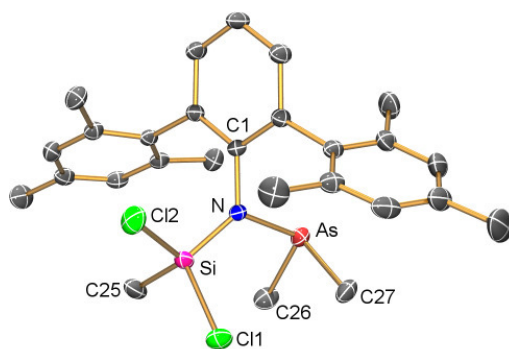
**Scheme 5.**  $\text{GaCl}_3$ -assisted methyl/chlorine exchange in trimethylsilyl(m-terphenyl)amino(dichloro)arsane (**5**), yielding dichloromethylsilyl(m-terphenyl)aminodimethylarsane (**6**).

Obviously, when only one  $\text{Me}_3\text{Si}$  unit is present in the molecule, a double methyl/chlorine exchange at this Si center (Scheme 5) occurs while a single methyl/chlorine exchange at two different Si centers is observed when two  $\text{Me}_3\text{Si}$  groups are present (Schemes 2 and 3).

The novel dichloromethylsilyl(m-terphenyl)aminodimethylarsane (**6**) is soluble in toluene,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and ether and is thermally stable up to  $156^\circ\text{C}$ . Aminodimethylarsane **6** is air and moisture sensitive, but under argon it is stable over a long period in both solid and common organic solvents. Interestingly, in contrast to **1** which forms a

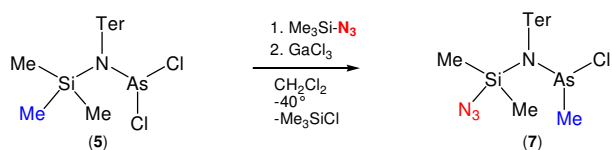
$\text{GaCl}_3$  adduct **2**, compound **6** does not form an adduct presumably due to steric reasons.

**Methyl/azide-exchange reactions in trimethylsilyl(m-terphenyl)aminodichloroarsane.** Although we noticed that  $\text{GaCl}_3$  already reacts with **5** in a methyl/chlorine exchange reaction, we changed the synthetic approach with respect to the



**Figure 3.** ORTEP drawing of the molecular structure of **6** in the crystal. Thermal ellipsoids with 50% probability at  $173\text{ K}$  (hydrogen atoms omitted for clarity).

order of adding the Lewis acid to determine if a formal [3+2] cyclization<sup>2,3</sup> is faster than the methyl/chlorine or methyl/azide exchange reaction. Hence, in a further experiment a solution of  $\text{GaCl}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  was added to a solution of **5** and  $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at  $-70^\circ\text{C}$  resulting in an orange solution. After stirring at  $-30^\circ\text{C}$  for 30 minutes, the solution was concentrated and recrystallized at  $-80^\circ\text{C}$  yielding a colorless, crystalline solid (yield = 95%). A Raman experiment immediately revealed the existence of a covalent bound azide ( $\nu_{\text{as}} = 2141\text{ cm}^{-1}$ ) and by means of X-ray structure determination the formation of azidodimethylsilyl(m-terphenyl)amino(chloro)methylarsane (**7**) was unequivocally proven (Figure 4).<sup>12</sup>

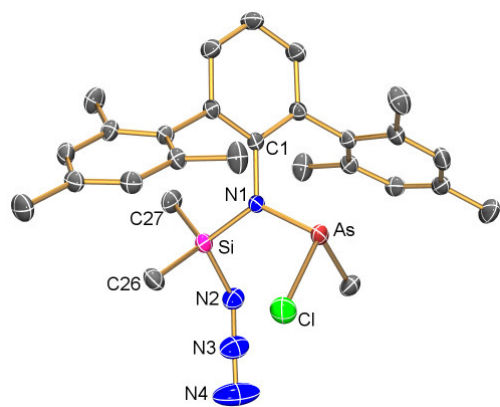


**Scheme 6.**  $\text{GaCl}_3$ -assisted methyl/azide exchange in trimethylsilyl(m-terphenyl)amino(dichloro)arsane (**5**), yielding azidomethylsilyl(m-terphenyl)amino(chloro)methylarsane (**7**).

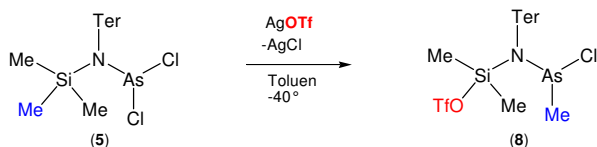
It is interesting to note that in the presence of  $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$  the Lewis acid  $\text{GaCl}_3$  facilitates a methyl/azide exchange even at low temperatures ( $T$  always below  $-30^\circ\text{C}$ ). Without  $\text{GaCl}_3$  no reaction was observed between **5** and  $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$ .

Interestingly, the novel azidodimethylsilyl(m-terphenyl)amino(chloro)methylarsane (**7**) represents one of the rare examples of structurally characterized neutral azidosilanes.<sup>13</sup> Compound **7** is thermally stable up to over  $149^\circ\text{C}$ , is neither heat nor shock sensitive. Moreover, **7** is extremely air and moisture sensitive, but under argon it is stable over a long period in solid at ambient temperatures and in common organic solvents (e.g. toluene,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ether *etc.*) at low temperatures ( $T < -40^\circ\text{C}$ ). It is interesting to mention, that, when an excess of  $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$  was used, a  $\text{Me}_3\text{Si-N}_3\cdot\text{GaCl}_3$  adduct crystallizes together with **7**. This adduct was first described by Kouvetakis *et al.*<sup>14</sup>

Azidosilanes are frequently used for the introduction of azide groups, for the generation of silylenes and the synthesis of silyl-iminophosphoranes via Staudinger reaction.<sup>12b,15,16,17,18,19,20</sup>



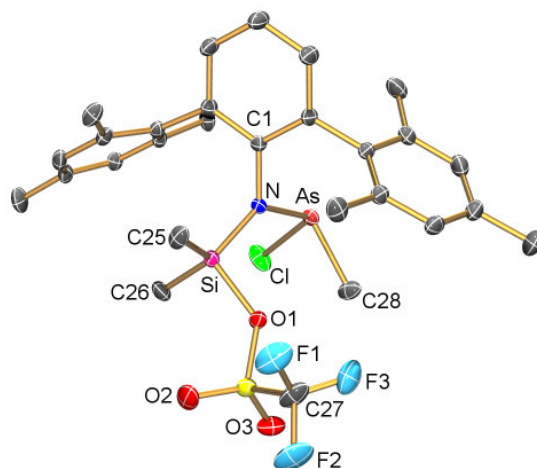
**Figure 4.** ORTEP drawing of the molecular structure of **7** in the crystal. Thermal ellipsoids with 50% probability at 173 K (hydrogen atoms omitted for clarity).



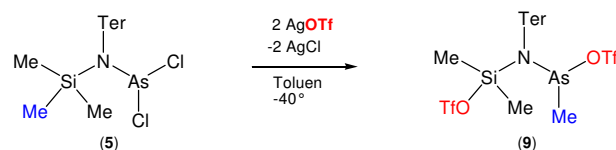
**Scheme 6.** Methyl/triflate exchange in trimethylsilyl(m-terphenyl)amino(dichloro)arsane (**5**), yielding *N*-(trifluoromethylsulfonatodimethylsilyl)-*N*-(m-terphenyl)amino(methyl)chloroarsane (**8**) (utilization of 1 eq  $\text{AgOTf}$ ).

**Methyl/triflate-exchange reactions in trimethylsilyl(m-terphenyl)aminodichloroarsane.** In a second series of experiments we studied the reaction of silver triflate,  $\text{AgOTf}$  ( $\text{OTf} = \text{SO}_3\text{CF}_3 = \text{trifluoromethylsulfonate} = \text{triflate}$ ), with **5**, again observing interesting methyl exchange reactions, this time triggered by the action of the Lewis acid  $\text{Ag}^+$  (Scheme 6 and 7). First, one eq. of  $\text{AgOTf}$  was added to a solution of **5** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at  $-30^\circ\text{C}$  under exclusion of light, resulting in the formation of *N*-(trifluoromethylsulfonatodimethylsilyl)-*N*-(m-terphenyl)amino(methyl)chloroarsane (**9**) ( $\text{Mp} = 163^\circ\text{C}$ ) in high yields (98 %) (Scheme 6, Figure 5). Usage of 2 eq. of  $\text{AgOTf}$  led to the formation of *N*-(trifluoromethylsulfonatodimethylsilyl)-*N*-(m-

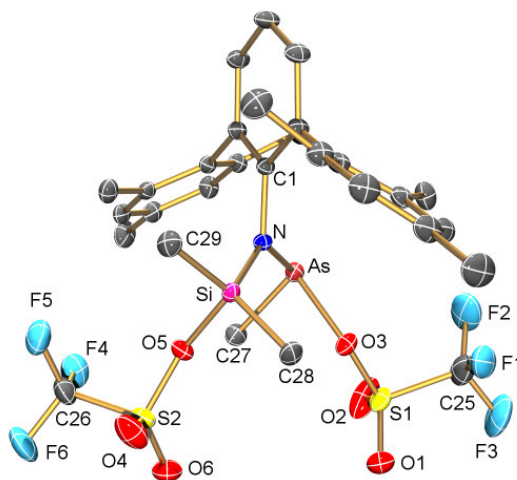
terphenyl)amino-trifluoromethylsulfonatomethylarsane (**10**) (yield = 96%,  $\text{Mp} = 186^\circ\text{C}$ ). Both compounds (**9** and **10**) have been fully characterized. As expected, when one eq.  $\text{AgOTf}$  was added a methyl/triflate exchange occurs at the silicon center (Scheme 6). However, when 2 eq. of  $\text{AgOTf}$  are used, again only one methyl/triflate exchange was observed. The second eq. of  $\text{AgOTf}$  attacks the arsenic center finally forming an  $\text{As-OTf}$  bond (Scheme 7).



**Figure 5.** ORTEP drawing of the molecular structure of **8** in the crystal. Thermal ellipsoids with 50% probability at 173 K (hydrogen atoms omitted for clarity).

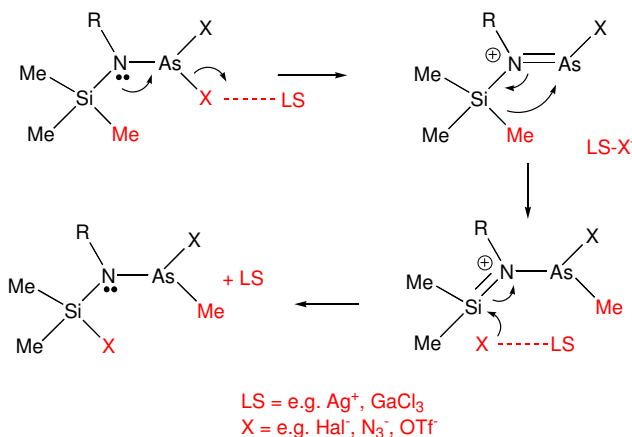


**Scheme 7.** Methyl/triflate exchange in trimethylsilyl(m-terphenyl)amino(dichloro)arsane (**5**), yielding *N*-(trifluoromethylsulfonatodimethylsilyl)-*N*-(m-terphenyl)amino-trifluoromethylsulfonatomethylarsane (**9**) (utilization of 2 eq  $\text{AgOTf}$ ).



**Figure 6.** ORTEP drawing of the molecular structure of **9** in the crystal. Thermal ellipsoids with 50% probability at 173 K (hydrogen atoms omitted for clarity).

Both novel amino(methyl)chloroarsanes (**8** and **9**) are thermally stable up to over 160 °C. Both crude products (of **8** and **9**) are easily purified by recrystallization, are extremely air and moisture sensitive, but under argon they are stable over a long period.



**Scheme 8.** Generalized reaction mechanism of methyl exchange reactions in amino substituted dichloroarsanes.

**Generalized reaction mechanism of methyl exchange reactions in amino substituted dichloroarsanes.** Independently of the Lewis acid, the first reaction step is characterized by a chloride abstraction and the intermediate formation of a cationic species with the formal positive charge localized at the nitrogen atom as displayed in Scheme 8. According to NBO analysis for the cationic model compound Me<sub>3</sub>Si–N(R)–AsCl<sup>+</sup> (R = H), the As–N bonds and the Si–N bonds are highly polarized and the calculated partial charges are +1.93 for Si, +1.30 for As and –1.28 *e* for N.<sup>21</sup> As further indicated by NBO analysis,<sup>22</sup> there are significant interactions of the π(N=As) bond with two unoccupied, antibonding σ\* orbitals of the Si–C bond system.<sup>5</sup> This intramolecular donor-acceptor interaction (hyperconjugation)<sup>23</sup> accounts for the rather long Si–C bond and describes the delocalization of the π(N=As). This rather long Si–C bond presumably facilitates the methyl group shift from the Si to the As center, while the basic anion X<sup>-</sup> (X = Cl, N<sub>3</sub>, OTf) attacks the positively charged Si atom, finally forming a As–C and a Si–X bond.

**X-ray structure determination.** The solid-state structures of the aminoarsane derivatives **3**, **5–9** are shown in Figures 1–6. Selected bond lengths and angles are listed in Table 1; crystallographic details are given in Table 2.<sup>24</sup> X-ray quality crystals of **4–9** were selected in Kel-F-oil (Riedel deHaen) at ambient temperatures while a X-ray quality crystal of **3** had to be selected in Galden-HT230 oil (Solvay Solexis) at 173 K due to the low melting point of **3** (Mp = –11 °C). All samples were cooled to 173(2) K during the measurement. To the best of our knowledge only a few silyltriflates<sup>25</sup> and dichloromethylsilanes have been structurally characterized.<sup>26</sup>

In all aminoarsane derivatives, as expected, the central nitrogen atom is almost trigonal planar, the arsenic atom trigonal pyramidal and the silicon atom tetrahedral coordinated. The sum of the bond angles at the amino nitrogen atom N is always very close to 360° indicating a planar environment and hence a formal sp<sup>2</sup>-hybridisation (Table 1). The sum of the bond angles at the arsenic atom ranges between 300–302° for compounds **3–8**,

while in the triflate substituted aminoarsane **9** a sum of 292° is found. The R1–As–N and R2–As–N angles are all between 91–108° with the smallest angle (<O–As–N = 91.42(6)) and the largest (<C–As–N = 107.96(8)) in case of triflate substitution in compound **9**. Obviously, a more electronegative substituent allows a smaller bond angle.<sup>27</sup>

As depicted in Figures 2–6, in all *m*-terphenyl substituted aminoarsanes, the N–AsR<sub>2</sub>–Si moiety sits almost central inside the pocket formed by the *m*-terphenyl group but always twisted (the torsion angle between the N–Si–As plane and the central phenyl ring of the *m*-terphenyl group is always between 45–65°).

It should be mentioned that the AsCl<sub>2</sub> unit in **3** is twisted towards Si1 (<Si1–N–As–Cl2 = 23.03(8)°) resulting in a C<sub>1</sub> symmetric molecule (Figure 1). Hence the Si1–N–As angle is considerably larger (creates more space for the AsCl<sub>2</sub> moiety) than the Si2–N–As angle (125.37(7) vs. 112.03(6)°). Both Me<sub>3</sub>Si groups adopt a staggered conformation.

The As–N distances are all between 1.802(1) (compound **3**) and 1.920(1) Å (compound **6**), with smaller As–N distances always found the more electronegative R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> (Table 1). For comparison, partial double bond character was discussed in tetraarsols<sup>3</sup> with As–N distance between 1.784(2) and 1.805(2) Å or between 1.82–1.84 Å in cations of 1,3,2-diazaarsolenes<sup>28</sup> (*cf.* sum of the covalent radii *d*<sub>cov</sub>(N–As) = 1.91 and *d*<sub>cov</sub>(N=As) = 1.71 Å).<sup>29</sup> Hence, it can be assumed that in case of compounds **3** and **5** (R<sup>1,2</sup> = Cl) also partial double bond character can be discussed which is introduced by hyperconjugation.<sup>2b</sup> Since the nitrogen atom sits in a planar environment, the lone pair is localized in a pure p-type atomic orbital. As a consequence this p-type lone pair at the N<sub>amino</sub> atom (notation: p-LP) is slightly further delocalized resulting in intramolecular interactions (non-covalent effects). As indicated by an investigation of the noncovalent effects,<sup>22</sup> there are two significant interaction of the nitrogen lone pair (p-LP) with the two unoccupied, localized antibonding σ\*(As–Cl) orbitals. These intramolecular LP(N) → σ\*(As–Cl) donor-acceptor interactions (hyperconjugation, 15.2 and 2.5 kcal/mol in case of species **3**) account for the rather short As–N distance by introducing a small amount of π interaction (Figure S1, see supporting information).<sup>21</sup> Similar structural features with short As–N distances have already been observed in a series of amino-arsanes (R<sub>2</sub>N–AsR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>; with R<sup>1</sup>,R<sup>2</sup> = Cl or Me).<sup>7,5,30</sup>

Aminoarsane **7** can also be regarded as an azidosilane of which only a few have been structurally characterized. Azidotriphenylsilane is the first structurally characterized azidosilane which was published in 1973.<sup>31</sup> Furthermore, the structures of trimesitylazidosilane, 1,1-dimesityl-2,2-diphenyl-2-*tert*-butylazidodisilane,<sup>32</sup> a 2,4-diazido-*cyclo*-disiladiazane,<sup>33</sup> and Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub>·GaCl<sub>3</sub><sup>14</sup> have been reported. As shown on numerous occasions,<sup>34</sup> covalently bound azide groups such as Si–NNN display a *trans*-bent configuration (regarding the Si atom) with a N–N–N bond angle of 175.4(2)° and a Si–N distance of 1.780(1) Å (*cf.* 175.3(2)° and 1.866–1.881 Å in Si(N<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>-</sup>).<sup>35</sup> The N–N distances *d*(N3–N4) = 1.130(2) and *d*(N2–N3) = 1.215(2) Å are substantially shorter than the sum of the covalent radii (*d*<sub>cov</sub>(N–N) = 1.48 and *d*<sub>cov</sub>(N=N) = 1.20),<sup>[8]</sup> which indicates partial triple and double bond character for both N–N bonds.



**Table 1.** Selected bond lengths (in Å) and angles (in °) in (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N–AsCl<sub>2</sub> (**3**) and m-terphenylaminoarsanes of the type ter–N(silyl)–As(R<sup>1</sup>)R<sup>2</sup> (**5** – **9**)

	<b>3</b> R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =Cl	<b>5</b> R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =Cl	<b>6</b> R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub>	<b>7</b> R <sup>1</sup> =Cl, R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub>	<b>8</b> R <sup>1</sup> =Cl, R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub>	<b>9</b> R <sup>1</sup> =CH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> =OTf
As–N	1.802(1)	1.828(2)	1.920(1)	1.878(1)	1.877(1)	1.849(2)
As–R <sup>1</sup>	2.2265(8)	2.2116(7)	1.959(2)	2.2340(7)	2.2221(6)	1.946(2)
As–R <sup>2</sup>	2.211(1)	2.2260(7)	1.965(2)	1.961(2)	1.950(2)	1.987(2)
N–Si	1.778(1) <sup>a</sup> 1.781(1)	1.796(2)	1.703(1)	1.745(1) <sup>b</sup> 1.780(1)	1.732(2)	1.747(2)
R <sup>1</sup> –As–N	103.27(4)	106.66(6)	105.96(7)	100.47(3)	101.83(5)	107.96 (8)
R <sup>2</sup> –As–N	102.15(4)	99.53(6)	100.73(7)	105.86(6)	104.47(7)	91.42(6)
R <sup>1</sup> –As–R <sup>2</sup>	96.38(4)	94.27(3)	95.53(8)	93.67(5)	94.46(8)	93.11(8)
As–N–Si	125.37(7) <sup>a</sup> 112.03(6)	126.6(1)	123.82(7)	125.99(6)	127.48(8)	128.10(8)
Σ<N	360.0	360.0	359.5	360.0	359.9	360.0
Σ<As	301.8	300.5	302.2	300.0	300.8	292.5

**Table 2.** Crystallographic Details of compounds **3** – **9**.

	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b> (toluene)	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b> (toluene)
Form. Wght. [g mol <sup>-1</sup> ]	306.21	331.55	546.46	638.60	553.04	660.08	865.84
Colour	Colourless	Colourless	Colourless	Colourless	Colourless	Colourless	Colourless
Cryst. system	Triclinic	Monoclinic	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> bca	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	8.0250(16)	16.096(3)	16.150(3)	12.813(3)	10.681(2)	8.5100(17)	12.241(2)
<i>b</i> [Å]	8.7700(18)	15.286(3)	17.950(4)	12.597(3)	15.587(3)	12.946(3)	20.940(4)
<i>c</i> [Å]	11.352(2)	22.432(5)	18.470(4)	20.432(4)	16.446(3)	28.447(6)	15.639(3)
<i>α</i> [°]	90.53(3)	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00
<i>β</i> [°]	93.99(3)	112.20(2)	90.00	98.80(3)	94.55(3)	95.70(3)	99.51(3)
<i>γ</i> [°]	117.10(3)	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	708.7(2)	907.5(4)	5354.3(2)	3259.0(11)	2729.4(9)	3118.5(11)	3953.6(14)
<i>Z</i>	2	2	8	4	4	4	4
<i>ρ</i> <sub>calc.</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.435	1.213	1.356	1.302	1.346	1.406	1.455
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]	2.905	0.604	1.530	1.267	1.410	1.328	1.068
<i>λ</i> <sub>MoKα</sub> [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173 (2)	173 (2)	173 (2)	173 (2)	173 (2)	173 (2)	173 (2)
Measured reflections	20165	23812	97966	46291	50108	41346	54566
Independent refl.	5038	2062	6244	9460	12009	9052	11496
Refl. <sup>a</sup> with <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	4454	1652	4578	7386	8870	7156	9046
<i>R</i> <sub>int.</sub>	0.0194	0.0510	0.0735	0.0362	0.0226	0.0282	0.0251
<i>F</i> (000)	312	352	2272	1336	1152	1360	1784
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )])	0.0242	0.0389	0.0312	0.0330	0.0355	0.0363	0.0405
w <i>R</i> <sub>2</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.0637	0.1141	0.0767	0.0841	0.1026	0.0919	0.1189
GooF	1.046	1.035	1.048	1.032	1.069	1.031	1.065
Parameters	115	77	298	420	316	361	523
CCDC #	693309	693310	693311	693312	693313	693314	693315

## Conclusion

Lewis-acid-assisted methyl exchange reactions have been established as an interesting new route to substituted silylamino(methyl)arsane compounds bearing either one or two electronegative groups R (R = Cl, N<sub>3</sub> and OTf) at the silicon atom. These novel exchange reactions were unambiguously proven by IR, Raman, NMR and X-ray studies. A generalized reaction mechanism is proposed with an initial formation of an iminochloroarsenium cation followed by a shift of one methyl group from the silicon to the arsenic. In case of bis(trimethylsilyl)amino(dichloro)arsane (**3**), Me<sub>2</sub>AsCl was eliminated finally yielding a cyclic silazane (**4**) after dimerization of the intermediate silazene Me<sub>2</sub>Si=N–SiMe<sub>2</sub>Cl.

As expected for silylated aminoarsanes all considered species revealed similar structural features with respect to the N–AsR<sub>2</sub> moiety: (i) The geometries at nitrogen and arsenic are distinguished by the sums of the three angles at each site, defining an almost planar geometry at each nitrogen center (almost 360°; Table 1) and a distinctly pyramidal geometry at each arsenic center (substantially less than 360°). Hence, as displayed by NBO analysis, the one lone pair at the amino nitrogen atom is localized in a pure p-type atomic orbital. Investigation of intramolecular donor-acceptor interaction displayed significant interactions of this lone pair into  $\sigma^*(\text{As}-\text{R}_1)$  orbitals and into  $\sigma^*(\text{Si}-\text{C})$  orbitals.

Moreover, only a few neutral azidosilanes and aminoarsanes are known which have been structurally characterized. Hence, the X-ray data of compound **3**, and **5–9**, respectively, may fill this gap.

**Acknowledgement.** This work has been supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (SCHU 1170/4-1).

**Caution.** Due the high toxicity of organoarsenic compounds proper safety precautions are necessary. It should be noted that only the dimethylarsane compounds (**6**) is a very malodorous substance.

## Experimental

**General Information.** All manipulations were carried out under oxygen- and moisture-free conditions under Argon using standard Schlenk or drybox techniques. Dichloromethane was purified according to a literature procedure,<sup>36</sup> dried over P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> and freshly distilled prior to use. Diethylether and toluene were dried over Na/Benzophenone and freshly distilled prior to use. *N*-hexane was dried over Na/Benzophenone/Tetraglyme and freshly distilled prior to use.

Dichloromethane was purified according to a literature procedure, dried over P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> and freshly distilled prior to use. Diethylether and toluene were dried over Na/Benzophenone and freshly distilled prior to use. *N*-hexane was dried over Na/Benzophenone/Tetraglyme and freshly distilled prior to use. *N,N*-bis-(trimethylsilyl)amino-dichloroarsane (**3**) and *N*-Trimethylsilyl-2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)aniline (**10**) were previously reported and were prepared according to modified literature procedures.<sup>37,38</sup> 2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)aniline

was prepared according to a literature procedure.<sup>38</sup> Chlorotrimethylsilane (99%, Merck), Trimethylsilylazide (99%, Fluka) and AsCl<sub>3</sub> (99.99%, Merck) were freshly distilled prior to use. GaCl<sub>3</sub> (99.999%, Sigma-Aldrich), AgSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> (99%, Fluka), *N*-lithio-*N,N*-bis-trimethylsilylamide (98%, Fluka) and *n*-BuLi (2.5M, Acros) were used as received. NMR: <sup>14</sup>N{<sup>1</sup>H}, <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}, <sup>29</sup>Si INEPT, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectra were recorded on Bruker spectrometers AVANCE 250, 300 or 500. The <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR chemical shifts were referenced to the solvent signals (<sup>13</sup>C,  $\delta_{\text{CD}_2\text{Cl}_2} = 54.0$ ; <sup>1</sup>H,  $\delta_{\text{CD}_2\text{Cl}_2} = 5.31$ ). The <sup>14</sup>N, <sup>19</sup>F and <sup>29</sup>Si chemical shifts are referred ( $\delta = 0$ ) to MeNO<sub>2</sub>, CFCl<sub>3</sub> and Me<sub>4</sub>Si, respectively. IR: Nicolet 6700 FT-IR spectrometer with a Smart Endurance ATR device or Nicolet 380 FT-IR with Smart Orbit ATR module. Raman: Bruker VERTEX 70 FT-IR with RAM II FT-Raman module, equipped with a Nd:YAG laser (1064nm). MS: Finnigan MAT 95-XP from Thermo Electron. CHN analyses: Analysator Flash EA 1112 from Thermo Quest. Melting points are uncorrected (EZ-Melt, Stanford Research Systems). Heating-rate 20 °C/min (clearing-points are reported). DSC: DSC 823e from Mettler-Toledo, Heating-rate 5 °C/min

**Synthesis of 3.** *N*-lithio-*N,N*-bis-(trimethylsilyl)amide (6.693g, 40.0 mmol) is dissolved in *n*-hexane (60mL) and is filtered (F4). The colourless solution is then added dropwise to a solution of AsCl<sub>3</sub> (14.50 g, 80.0 mmol) in *n*-hexane (30mL) at –40 °C over a period of 30 minutes. The resulting colourless suspension was stirred for one hour at ambient temperature and was then filtered (F4), resulting in a colourless solution. Removal of solvent and excess AsCl<sub>3</sub> *in vacuo* results in a colourless, viscous liquid. Fractionated distillation *in vacuo* yields 8.590g (28.1 mmol, 70%) of pure **3**. Mp –11 °C, Bp 53 °C (10<sup>-3</sup>mbar). Anal. calc. % (found): C, 23.53 (23.53); H, 5.92 (6.02); N, 4.57 (4.74). <sup>14</sup>N NMR (36.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C):  $\delta = 278.4$  ( $\nu_{1/2} \approx 280$  Hz). <sup>29</sup>Si NMR (99.4 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C):  $\delta = 11.4$ . <sup>1</sup>H NMR (500.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C):  $\delta = 0.40$ . <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.8 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C):  $\delta = 4.8$ . IR (KBr-plates): = 2957 (s), 2901 (m), 1408 (s), 1257 (s), 867 (s, broad), 767 (m), 733 (m), 680 (m), 623 (w). IR (ATR): = 2955 (w), 2899 (w), 1405 (s), 1269 (m), 1253 (s), 830 (s, broad), 764 (s), 731 (s), 677 (s), 622 (m). Raman (100 mW, 25 °C, 2 scans, cm<sup>-1</sup>): = 2959 (4), 2901 (10), 1409 (1), 646 (6), 400 (2), 366 (5), 333 (3), 184 (2), 151 (2). MS (CI, Positive, 70 eV (Isobutane), m/z, >10 %): 71, 91 [NAsH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. Crystals suitable for X-ray crystallographic analysis were obtained, by cooling a neat sample of **3** slowly to –25 °C.

**Synthesis 4.** To a stirred solution of *N,N*-bis-(trimethylsilyl)amino-dichloroarsane (**3**) (0.612g, 2.0 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10mL), GaCl<sub>3</sub> (0.387g, 2.2mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10mL) was added dropwise at –20 °C over a period of 15 minutes. The resulting yellowish solution was stirred for one hour at ambient temperature resulting in a colourless solution. The solvent is removed *in vacuo*, resulting in a colourless crystalline solid. *n*-hexane (10 mL) is added which gives a brownish oil (which is discarded) and a colourless supernatant which is separated. The solvent is removed *in vacuo* resulting in a colourless crystalline solid. Sublimation at 40°C (10<sup>-3</sup> mbar) for one hour yields 0.631 g (1.904 mmol, 75%) of **4** as colourless crystals. Mp 67 °C. Anal. calc. % (found): C, 28.98 (29.35); H, 7.30 (7.26); N, 8.45

(8.35).  $^{29}\text{Si}$  NMR (59.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta = 6.4, 7.2$ .  $^1\text{H}$  NMR (500.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta = 0.37$  (s, 12H), 0.40 (s, 12H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta = 5.0, 5.1$ . IR (ATR): = 2966 (m), 2954 (m), 2902 (w), 1407 (m), 1256 (s), 1029 (s), 848 (s), 822 (s), 784 (s), 741 (s), 718 (m), 678 (s), 666 (s), 546(s). Raman (200 mW, 25 °C, 361 scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): = 2973 (6), 2903 (10), 1401 (2), 826 (1), 776 (1), 685 (3), 496 (1), 440 (5), 406 (4), 348 (2), 228 (4), 187 (4), 142 (4). Crystals suitable for X-ray crystallographic analysis were obtained, by sublimation of **4** at 40°C ( $10^{-3}$  mbar).

**Synthesis 5.** To a stirred solution of *N*-trimethylsilyl-2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)aniline (**10**) (2.008g, 5.0 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (50mL), *n*-BuLi (2.5M, 5.05 mmol) was added dropwise at -10 °C. The resulting golden solution was stirred for one hour and was then added dropwise to a stirred solution of  $\text{AsCl}_3$  (0.733g, 6.5 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (10mL) at -50 °C over a period of 30 minutes, resulting in a pale yellowish suspension, which is stirred for two hours at ambient temperature. The solvent is removed *in vacuo*, and the orange residue is extracted with benzene (15mL) and filtered (F4). Slow removal of solvent over a period of one hour gives a yellowish crystalline solid which is surrounded by a orange viscous oil. Ice-cold diethylether (10mL) is then added, and the resulting suspension is filtered (F4) rapidly. The pale yellowish residue is then washed by repeated back distillations of solvent. Drying *in vacuo* yields 1.211g (2.21 mmol, 44%) of **5** as a colourless, crystalline solid. Mp 216 °C. Anal. calc. % (found): C, 59.34 (59.49); H, 6.27 (6.46); N, 2.56 (2.35).  $^{29}\text{Si}$  NMR (59.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta = 18.4$ .  $^1\text{H}$  NMR (250.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta = -0.09$  (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.02 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.22 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.31 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 6.93 (m, broad, 2H, CH-Mes), 6.98 (m, broad, 2H, CH-Mes), 7.07 (d, 1H,  $^3J(\text{H}^1\text{H}) = 8.0$  Hz, *m*-Ph), 7.07 (d, 1H,  $^3J(\text{H}^1\text{H}) = 7.0$  Hz, *m*-Ph), 7.26 (dd, 1H,  $^3J(\text{H}^1\text{H}) = 8.0$  Hz,  $^3J(\text{H}^1\text{H}) = 7.0$  Hz, *p*-Ph).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta = 4.7$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 21.3 ( $\text{CH}_3$ ), 22.1 ( $\text{CH}_3$ ), 22.2 ( $\text{CH}_3$ ), 126.0 (CH), 129.5 (CH), 129.8 (CH), 132.9 (CH), 136.7, 137.6, 138.3, 138.9, 140.4, 144.5. Raman (200 mW, 25 °C, 501 scans,  $\text{cm}^{-1}$ ) = 3134 (1), 3048 (4), 3012 (4), 2917 (10), 2862 (3), 2788 (2), 2755 (3), 1612 (3), 1575 (2), 1482 (2), 1446 (2), 1379 (2), 1340 (1), 1303 (4), 1234 (1), 1179 (2), 1086 (2), 1008 (1), 947 (1), 888 (1), 808 (2), 740 (1), 634 (2), 578 (2), 554 (3), 452 (broad, 4), 423 (4), 361 (6), 333 (5), 238 (3). IR (ATR, 25 °C, 32 scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2999 (w), 2981 (w), 2948 (w), 2916 (m), 2855 (w), 2729 (w), 1610 (m), 1450 (m), 1396 (s), 1376 (m), 1251 (s), 1176 (s), 1163 (m), 1118 (w), 1181 (m), 1063 (w), 1027 (m), 982 (m), 919 (w), 885 (w), 862 (s), 848 (s), 838 (s), 804 (s), 772 (m), 751 (m), 735 (m), 699 (m), 689 (w), 666 (m) 655 (m), 634 (m), 594 (s), 569 (m), 551 (m), 531 (m). MS (CI, Positive, 70 eV (Isobutane), *m/z*, >10 %): 330 [ $\text{TerNH}_3$ ] $^+$ , 402 [ $\text{M-SiMe}_3\text{Cl}-\text{Cl}$ ] $^+$ , 476 [ $\text{M}-2\text{Cl}$ ] $^+$ , 510 [ $\text{M}-\text{Cl}$ ] $^+$ , 545 [ $\text{M}$ ] $^+$ . Crystals suitable for X-ray crystallographic analysis were obtained, by cooling a saturated dichloromethane solution of **5** to -25 °C.

**Synthesis of 6.** To a stirred solution of *N*-trimethylsilyl-*N*-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]amino-dichloroarsane (**5**) (0.546g, 1.0 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20mL),  $\text{GaCl}_3$  (0.194g, 1.1 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10mL), was added dropwise at -40 °C. The resulting clear red solution was stirred at ambient temperatures

for one hour. The solvent is removed *in vacuo*, resulting in a red crystalline residue which is dissolved in toluene (2mL). Crystallisation at -80 °C over a period of one week gives a colourless crystalline solid. Removal of supernatant by syringe and drying *in vacuo* yields 0.351g (0.64 mmol, 64%) of **4** as a colourless, crystalline solid. Mp 156 °C (dec.). Anal. calc. % (found): C, 59.34 (59.14); H, 6.27 (6.26); N, 2.56 (2.22).  $^{29}\text{Si}$  NMR (59.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta = -4.9$ .  $^1\text{H}$  NMR (300.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta = 0.06$  (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.83 (s, 6H,  $\text{As}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.08 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.23 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.29 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 6.91 (m, broad, 2H, CH-Mes), 6.94 (m, broad, 2H, CH-Mes), 6.99 (d, 1H,  $^3J(\text{H}^1\text{H}) = 8.0$  Hz, *m*-Ph), 6.99 (d, 1H,  $^3J(\text{H}^1\text{H}) = 7.0$  Hz, *m*-Ph), 7.18 (dd, 1H,  $^3J(\text{H}^1\text{H}) = 8.0$  Hz,  $^3J(\text{H}^1\text{H}) = 7.0$  Hz, *p*-Ph).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta = 11.0$  ( $\text{SiCH}_3$ ), 17.2 ( $\text{As}(\text{CH}_3)_2$ ), 21.2 ( $\text{CH}_3$ ), 22.3 ( $\text{CH}_3$ ), 22.7 ( $\text{CH}_3$ ), 125.0 (CH), 129.0 (CH), 129.2 (CH), 132.1 (CH), 137.0, 137.8, 138.1, 138.2, 140.7, 147.2. Raman (20 mW, 25 °C, 802 scans,  $\text{cm}^{-1}$ ) = 3046 (3), 3000 (4), 2962 (4), 2913 (10), 2859 (3), 1612 (5), 1579 (3), 1481 (2), 1439 (2), 1383 (3), 1302 (6), 1284 (3), 1199 (3), 1188 (2), 1161 (2), 1094 (2), 1006 (1), 942 (1), 788 (1), 743 (2), 719 (2), 584 (4), 574 (4), 557 (4), 529 (3), 510 (2), 480 (2), 418 (3), 394 (3), 351 (3), 339 (3), 272 (2), 237 (2), 203 (2), 150 (3). IR (ATR, 25 °C, 32 scans,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2995 (w), 2970 (w), 2913 (w), 2855 (m), 2731 (w), 1610 (m), 1567 (w), 1480 (w), 1448 (m), 1402 (s), 1375 (m), 1263 (m), 1197 (s), 1165 (w), 1088 (m), 1027 (w), 954 (s), 883 (m), 850 (s), 825 (s), 797 (s) 758 (s) 741 (m) 718 (s) 661 (s). MS (CI, Positive, 70 eV (Isobutane), *m/z*, >10 %): 330 [ $\text{TerNH}_3$ ] $^+$ , 406, 448, 510 [ $\text{M}-\text{Cl}$ ] $^+$ , 530 [ $\text{M}-\text{CH}_3$ ] $^+$ , 545 [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$ . Crystals suitable for X-ray crystallographic analysis were obtained, by cooling a saturated toluene solution of **6** to -80 °C.

**Synthesis of 7.** To a stirred solution of *N*-trimethylsilyl-*N*-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]amino-dichloroarsane (**5**) (0.546g, 1.0 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30mL),  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  (0.461g, 4.0 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10mL), was added dropwise at -75 °C resulting in a colourless solution  $\text{GaCl}_3$  (0.194g, 1.1 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10mL), was added dropwise at -70 °C over a period of 10 minutes. The resulting orange suspension was stirred at -70 °C for 10 minutes, and was then warmed to -50 °C. The solvent is removed *in vacuo* at this temperature, resulting in an orange crystalline residue which is redissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10mL) at -30 °C, resulting in an orange solution. After stirring at -30 °C for 30 minutes, the solution is concentrated *in vacuo* to a volume of 3mL. Crystallisation at -80 °C over a period of ten hours gives an orange, crystalline solid. Removal of supernatant by syringe and drying *in vacuo* yields 0.526g (0.95 mmol, 95%) of **7** as a colourless, crystalline solid. Mp 149 °C (dec.). Anal. calc. % (found): C, 58.64 (58.44); H, 6.20 (6.07); N, 10.13 (10.00).  $^1\text{H}$  NMR (500.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , -40 °C):  $\delta = -0.29$  (s, broad, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ), -0.18 (s, broad, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.85 (s, 3H,  $\text{AsCH}_3$ ), 2.02 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.04 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.24 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.26 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.27 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.88 (s, broad, 1H, CH-Mes), 6.90 (s, broad, 1H, CH-Mes), 6.95 (s, broad, 1H, CH-Mes), 6.96 (s, broad, 1H, CH-Mes), 6.96 (dd, 1H,  $^3J(\text{H}^1\text{H}) = 7.6$  Hz,  $^4J(\text{H}^1\text{H}) = 1.9$  Hz, *m*-Ph), 7.03 (dd, 1H,  $^3J(\text{H}^1\text{H}) = 7.6$  Hz,  $^4J(\text{H}^1\text{H}) = 1.9$  Hz, *m*-Ph), 7.19 (t, 1H,  $^3J(\text{H}^1\text{H}) = 7.6$  Hz, *p*-Ph).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , -40 °C):  $\delta = 1.6$  ( $\text{SiCH}_3$ ), 2.9 (broad,  $\text{SiCH}_3$ ), 20.9 ( $\text{CH}_3$ ), 21.0 ( $\text{CH}_3$ ), 21.1 ( $\text{CH}_3$ ), 21.1

(CH<sub>3</sub>), 21.5 (CH<sub>3</sub>), 22.3 (CH<sub>3</sub>), 24.9 (AsCH<sub>3</sub>), 124.8 (*p*-Ph), 128.3 (CH-Mes), 128.5 (CH-Mes), 128.7 (CH-Mes), 129.0 (CH-Mes), 130.8 (*m*-Ph), 131.9 (*m*-Ph), 136.2, 136.2, 137.1, 137.4, 137.6, 138.1 (*o*-Ph), 138.8, 138.8, 139.5, 139.5 (*o*-Ph), 145.3 (*i*-Ph). Raman (50 mW, 25 °C, 306 scans, cm<sup>-1</sup>) = 3140 (1), 3041 (3), 3010 (4), 2918 (10), 2859 (3), 2755 (2), 2736 (1), 2141 (1), 1609 (2), 1575 (2), 1508 (1), 1475(1), 1438 (1), 1404 (1), 1376 (1), 1322 (1), 1300 (2), 1274 (1), 1233 (1), 1190 (1), 1085 (1), 1007 (1), 916 (1), 847 (1), 740 (1), 659 (1), 561 (1, broad), 421 (3), 339 (2), 275 (1), 237 (1). IR (ATR, 25 °C, 32 scans, cm<sup>-1</sup>): 2995 (w), 2952 (w), 2916 (m), 2853 (w), 2729 (w), 2137 (s), 1609 (m), 1567 (w, broad), 1471 (m), 1448 (m), 1399 (m), 1372 (m), 1319 (m), 1263 (m), 1252 (m), 1192 (s), 1187 (s), 1166 (m), 1084 (m), 1032 (m), 970 (w), 916 (s), 846 (s), 794 (s), 750 (s), 740 (s), 694 (s), 667 (m), 653 (m), 595 (m), 582 (m), 573 (m), 564 (s), 550 (m), 540 (s), 530 (s). MS (EI, *m/z*, >10 %): 43 (35) [HN<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 299 (16) [Ter-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 314 (45) [Ter-H]<sup>+</sup>, 329 (100) [TerNH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 370 (48) [M-N<sub>3</sub>-AsClCH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 385 (92), [M-N<sub>3</sub>-AsClMe]<sup>+</sup>, 552 (2) [M]<sup>+</sup>. Crystals suitable for X-ray crystallographic analysis were obtained, by cooling a saturated CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution of **7** to -80 °C.

**Synthesis of 8.** To a stirred solution of *N*-trimethylsilyl-*N*-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]amino-dichloroarsane (**5**) (0.546g, 1.0 mmol) in toluene (10mL), AgSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> (0.283g, 1.1 mmol) in toluene (10mL), was added dropwise at -30 °C under exclusion of light. The resulting colourless suspension was stirred at ambient temperatures for 3 hours, and was then filtered (F4), resulting in a colourless solution. The solvent is concentrated to a volume of 1 mL resulting in a pale brownish solution, which is stored at -25 °C, resulting in the deposition of colourless crystals. Removal of supernatant by syringe and drying *in vacuo* yields 0.648g (0.98 mmol, 98%) of **8** as colourless, crystalline solid. Mp 163 °C. Anal. calc. % (found): C, 50.95 (50.63); H, 5.19 (5.37); N, 2.12 (2.03). <sup>29</sup>Si NMR (59.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): δ = 18.3. <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR (282.4 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): δ = -77.3. <sup>1</sup>H NMR (500.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): δ = -0.15 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>), 0.33 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>), 0.98 (s, 3H, AsCH<sub>3</sub>), 2.03 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.07 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.11 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.24 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.31 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.94 (s, broad, 1H, CH-Mes), 6.96 (s, broad, 1H, CH-Mes), 6.97 (s, broad, 1H, CH-Mes), 6.98 (s, broad, 1H, CH-Mes), 7.06 (dd, 1H, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.6 Hz, <sup>4</sup>*J*(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 1.9 Hz, *m*-Ph), 7.14 (dd, 1H, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.6 Hz, <sup>4</sup>*J*(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 1.9 Hz, *m*-Ph), 7.28 (‘t’, 1H, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.6 Hz, *p*-Ph). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.8 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): δ = 3.0 (SiCH<sub>3</sub>), 3.6 (SiCH<sub>3</sub>), 21.2 (CH<sub>3</sub>), 21.3 (CH<sub>3</sub>), 21.5 (CH<sub>3</sub>), 22.4 (CH<sub>3</sub>), 22.5 (CH<sub>3</sub>), 22.7 (CH<sub>3</sub>), 25.8 (AsCH<sub>3</sub>), 118.8 (q, <sup>1</sup>*J*(<sup>13</sup>C-<sup>19</sup>F) = 318 Hz, CF<sub>3</sub>), 126.0 (*p*-Ph), 129.1 (CH-Mes), 129.3 (CH-Mes), 129.5 (CH-Mes), 129.6 (CH-Mes), 131.9 (*m*-Ph), 132.5 (*m*-Ph), 136.0, 136.5, 137.1, 138.4, 138.6, 138.8, 139.6, 139.6, 140.0, 140.8, 145.2. IR (ATR, 25 °C, 32 scans, cm<sup>-1</sup>): 2992 (w), 2948 (w), 2917 (w), 2857 (w), 2732 (w), 1608 (w) 1454 (w), 1398 (w), 1385 (m), 1264 (m), 1245 (m), 1218 (s), 1192 (s), 1155 (s), 1097 (w), 1084 (m), 1070 (w), 1028 (m), 962 (m), 926 (s), 888 (w), 852 (s), 837 (s), 819 (s), 808 (s), 799 (s), 771 (m), 755 (m), 735 (m), 687 (m), 662 (m), 637 (m), 624 (s), 596 (m), 581 (m), 571 (m), 545 (m), 536 (m). MS (CI, Positive, 70 eV (Isobutane), *m/z*, >10 %): 329 [TerNH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 370 [M-OTf-

AsClCH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 385, [M-OTf-AsClCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 402, 415, 458, 520 [M-AsClCH<sub>3</sub>+H]<sup>+</sup>, 540, 624 [M-Cl]<sup>+</sup>, 654 [M-Cl+2CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 669 [M-Cl+3CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. Crystals suitable for X-ray crystallographic analysis were obtained, by cooling a saturated toluene solution of **8** to -25 °C.

**Synthesis of 9.** To a stirred solution of AgSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> (0.565g, 2.2 mmol) in toluene (20mL), *N*-trimethylsilyl-*N*-[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]amino-dichloroarsane (**5**) (0.546g, 1.0 mmol) in toluene (20mL), was added dropwise at ambient temperatures under exclusion of light. The resulting pale brownish suspension was stirred at ambient temperatures for 2 hours, and was then filtered (F4), resulting in a colourless solution. The solvent is concentrated to a volume of 1 mL resulting in a pale brownish solution, which is stored at -25 °C, resulting in the deposition of colourless crystals. Removal of supernatant by syringe and drying *in vacuo* yields 0.745g (0.96 mmol, 96%) of **9** as colourless, crystalline solid. Mp 186 °C (dec.). Anal. calc. % (found): C, 45.02 (44.94); H, 4.43 (4.64); N, 1.81 (1.73). <sup>29</sup>Si NMR (59.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): δ = 19.4. <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR (235.4 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): δ = -77.8, -77.3. <sup>1</sup>H NMR (500.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): δ = -0.26 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>), 0.40 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>), 1.05 (s, 3H, AsCH<sub>3</sub>), 2.02 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.06 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.09 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.27 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.31 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.34 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.97 (s, broad, 1H, CH-Mes), 6.98 (s, broad, 1H, CH-Mes), 7.00 (s, broad, 1H, CH-Mes), 7.06 (s, broad, 1H, CH-Mes), 7.13 (dd, 1H, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.6 Hz, <sup>4</sup>*J*(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 1.9 Hz, *m*-Ph), 7.22 (dd, 1H, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.6 Hz, <sup>4</sup>*J*(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 1.9 Hz, *m*-Ph), 7.36 (‘t’, 1H, <sup>3</sup>*J*(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.6 Hz, *p*-Ph). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.8 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): δ = 2.1 (SiCH<sub>3</sub>), 2.2 (SiCH<sub>3</sub>), 21.2 (CH<sub>3</sub>), 21.3 (CH<sub>3</sub>), 21.6 (CH<sub>3</sub>), 22.3 (CH<sub>3</sub>), 22.4 (CH<sub>3</sub>), 22.5 (CH<sub>3</sub>), 25.8 (AsCH<sub>3</sub>), 118.8 (q, <sup>1</sup>*J*(<sup>13</sup>C-<sup>19</sup>F) = 318 Hz, CF<sub>3</sub>), 118.8 (q, <sup>1</sup>*J*(<sup>13</sup>C-<sup>19</sup>F) = 318 Hz, CF<sub>3</sub>), 126.9 (*p*-Ph), 129.6 (CH-Mes), 129.7 (CH-Mes), 129.8 (CH-Mes), 130.1 (CH-Mes), 131.5 (*m*-Ph), 133.1 (*m*-Ph), 134.9, 135.0, 137.1, 138.6, 139.0, 139.2, 139.8, 139.8, 141.4, 141.8, 143.9 (*i*-Ph). Raman (50 mW, 25 °C, 5 scans, cm<sup>-1</sup>) = 3163 (1), 3058 (4), 3028 (3), 2986 (3), 2919 (8), 2859 (3), 2738 (3), 2144 (2), 1610 (3), 1582 (5), 1478 (3), 1418 (7), 1380 (3), 1342 (2), 1307 (6), 1273 (10), 1209 (2), 1165 (2), 1087 (3), 993 (2), 941 (2), 879 (3), 730 (1), 687 (2), 574 (3), 518 (3), 414 (2), 368 (3), 330 (2), 275 (2), 230 (3), 199 (2), 138 (4). IR (ATR, 25 °C, 32 scans, cm<sup>-1</sup>): 2961 (w), 2922 (w), 2860 (w), 1608 (w), 1404 (w), 1454 (w), 1385 (m), 1264 (m), 1370 (m), 1267 (m), 1246 (m), 1236 (s), 1188 (s), 1151 (w), 1096 (m), 1085 (w), 1024 (s), 969 (s), 920 (s), 888 (w), 843 (s), 814 (s), 796 (s), 766 (m), 752 (m), 690 (m), 666 (m), 624 (m), 595 (m), 579 (m), 549 (s), 532 (m). MS (CI, Positive, 70 eV (Isobutane), *m/z*, >10 %): 314, 329 [TerNH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 372 [M-OTf-AsClCH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 385 (92), [M-OTf-AsClMe]<sup>+</sup>, 402, 520 [M-AsClCH<sub>3</sub>+H]<sup>+</sup>, 550 [M-AsOTf]<sup>+</sup>, 624 [M-Cl]<sup>+</sup>, 654 [M-OTf+2CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 669 [M-OTf+3CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 728 [M-CH<sub>3</sub>-F]<sup>+</sup>. Crystals suitable for X-ray crystallographic analysis were obtained, by cooling a saturated toluene solution of **9** to -25 °C.

**Supporting Information Available.** CIF files for all crystal structures, relative and absolute energies, NBO data and theoretically optimized structural data. This material is available free of charge via the internet at <http://pubs.acs.org>.

- (1) a) Huisgen, R. in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry* (Ed.: A. Padwa), Wiley, New York, **1984**, pp. 1–176; b) Padwa, A. in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Ed.: Trost, B. M.), Pergamon, Oxford, **1991**, pp. 1069–1109; c) for a review of asymmetric 1,3-dipolar cycloaddition reactions, see Gothelf, K. V.; Jorgensen, K. A. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 863–909; d) for a review of synthetic applications, see J. Mulzer, *Org. Synth. Highlights* **1991**, 77–95.
- (2) a) Herler, S.; Villinger, A.; Weigand, J.; Mayer, P.; Schulz, A. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7968–7971; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7790–7793; b) Fischer G., Herler, S.; Mayer, P.; Schulz, A.; Villinger, A.; Weigand, J. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1740–1751.; c) Mayer, P.; Schulz, A.; Villinger, A. *Chem. Commun.* **2006**, 1236–1238; d) Brand, H.; Schulz, A.; Villinger, A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 22–35, e) Schulz, A. Villinger, A. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2839–2842.; f) Michalik, D.; Schulz, A.; Villinger, A. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6565–6568; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6465–6468.
- (3) Schulz, A.; Villinger, A. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 614–617; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 603–606.
- (4) Kowalewski, M.; Krumm, B.; Mayer, P.; Schulz, A.; Villinger, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5319–5322.
- (5) Schulz, A.; Mayer, P.; Villinger, A. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8316–8322.
- (6) a) Twamley, B.; Haubrich, S. T.; Power, P. P. *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, *44*, 1; b) Clyburne, J. A. C.; McMullen, N. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 73–99; c) Wright, R. J.; Steiner, J.; Beaini, S.; Power, P. P. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1939–1946; d) Rivard, E.; Powers, P. P. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10047–10064.
- (7) Burford, N.; Cameron, T. S.; Macdonald, Ch. L. B.; Robertson, K. N.; Schurko, R.; Walsh, D. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8058–8064.
- (8) a) Schmidbauer, H.; Findeiss, W. *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 752–753; b) Luo, B.; Young, V. G.; Gladfelter, W. L. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 268–275.
- (9) Carmalt, C. J.; Mileham, J. D.; White, A. J. P.; Williams, D. J. Steed, J. W. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6035–6038.
- (10) a) Gynane, M. J. S.; Hudson, A.; Lappert, M. F.; Power, P. P. *J. Chem. Soc. Dalton* **1980**, 2428–2433; b) Flynn, K. M.; Murray, B. D.; Olmstead, M. M.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7460–7461; c) Vasisht, S. K.; Sood, M.; Verma, P. K.; Kaur, T.; Usha, K. *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements* **1990**, *47*, 349–55; d) Miqueu, K.; Sotiropoulos, J.-M.; Pfister-Guillouzo; G. P.; Romanenko, V. D. *New J. Chem.* **2001**, *25*, 930–938.
- (11) a) Geymayer, P.; Rochow, E. G. *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 618; b) Breed, L. W.; Elliot, R. L.; Wiley, J. C. *J. Organomet.* **1970**, *24*, 315–325.
- (12) a) Brand, H.; Schulz, A.; Villinger, A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 22–35; b) Götz, N.; Herler, S.; Mayer, P.; Schulz, A.; Villinger, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2051–2057; c) Keßenich, E.; Polborn, K.; Schulz, A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2506–2510; d) Aubauer, Ch.; Karaghiosoff, K.; Klapötke, T. M.; Kramer, G.; Schulz, A.; Weigand, J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2547–2552.
- (13) Ohtaki, T.; Kabe, Y.; Ando, W. *Heteroatom Chem.* **1994**, *5*, 313–320.
- (14) Kouvetakis, J.; McMurrin, J.; Matsunaga, P.; O’Keeffe, M.; Hubbard, J. L. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1792–1797.
- (15) Staudinger, H.; Hauser, E. *Helv. Chim. Acta* **1919**, *2*, 635–646.
- (16) a) Sasse, K. in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 12, Teil 1, (Organische-Phosphor-Verbindungen), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1963**, 73; b) Hudson, R. F. *Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry*, Academic Press, London and New York, **1965**, 198; c) Johnson, A. W. *Ylid Chemistry*, Academic Press, London and New York, **1966**, 219; d) Bestmann, H. J.; Zimmermann J.; in *Organic Phosphorus Compounds*, Bd. 3, Wiley-Interscience, New York, London, Sydney und Toronto, **1972**, 11; Kosalappoff, G. M. and Maier, L. (Eds.); e) Regnitz, M. (Ed.) in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. E II (Phosphorverbindungen) Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1982**, 96.
- (17) Johnson, A. W. *Ylides and Imines of Phosphorus*, Wiley, New York **1993**.
- (18) Dehnicke, K.; Weller, F. *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *158*, 103–169.
- (19) Dehnicke, K.; Krieger, M.; Massa, W. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 19–65.
- (20) Köhn, M.; Breinbauer, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2004**, *43*, 3106–3116.
- (21) Computational details and a summary of the NBO output are given in the supporting information file. As model compound Me<sub>3</sub>SiN(H)–AsCl<sub>4</sub> has been used.
- (22) a) Glendening, E. D.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Weinhold, F. *NBO Version 3.1*; b) Carpenter, J. E.; Weinhold, F. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1988**, *169*, 41–62; c) Weinhold, F.; Carpenter, J. E. *The Structure of Small Molecules and Ions*, Plenum Press, **1988**, 227; d) Weinhold, F.; Landis, C. *Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, **2005** and references therein.
- (23) *Quantum Chemical Methods in Main Group Chemistry*, T. M. Klapötke and A. Schulz, with an invited Chapter of R. D. Harcourt about VB Theory, John Wiley & Sons, New York, **1998**.
- (24) The X-ray structure determination of *cyclo*-disilazane (**4**) has been reported before. Gurkova, S. N.; Gusev, A. I.; Alekseev, N. V.; Varezhkin, Yu. M.; Morgunova, M. M.; Zhinkin; Ya, D. Zhur. Strukt. Khim. **1981**, *22*, 173–175. Improved data can be found in the supporting information of this manuscript.
- (25) a) Krempner, C.; Jaeger-Fiedler, U.; Mamat, C.; Spannenberg, A.; Weichert, K. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 1581–1584; b) Asadi, A.; Avent, A. G.; Eaborn, C.; Hill, M. S.; Hitchcock, P. B.; Meehan, M. M.; Smith J. D. *Organometallics* **2002**, *21*, 2183–2188; c) Lerner, H.-W.; Wiberg, N.; Bolte, M.; Nöth, H.; Knizek, J. *Z. Naturforsch.* **2002**, *57b*, 177–182.
- (26) a) Herzog, U.; Roewer, G.; Ziemer, B.; Herrschaft, B. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *533*, 73–77; b) Chandrasekhar, V.; Nagendran, S.; Boomishankar, R.; Butcher, R. *J. Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 940–945.
- (27) Gillespie, R. J., Hargittai I. *The VSEPR Model of Molecular Geometry*, Allyn & Bacon, Boston, 1991.
- (28) Gans-Eichler, T.; Gudat, D.; Nieger, M. *Heteroatom. Chem.* **2005**, *16*, 327–338.
- (29) Holleman Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, Anhang IV.
- (30) a) Weitze, A.; Lange, I.; Henschel, D.; Blaschete, A.; Jones, P. G. *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements* **1996**, *122*, 107–120; b) Jones, P. G.; Fischer, A. K.; Moller, C.; Pinchok, V. A.; Schmutzler, R. *Acta Cryst.* **1996**, *C52*, 2750–2752; c) Weitze, A.; Blaschete, A.; Jones, P. G. *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Element* **1993**, *85*, 77–90; d) Braun, U.; Haberer, T.; Nöth, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3629–3643.
- (31) a) Corey, E. R.; Cody, V.; Glick, M. D.; Radonovich, L. J. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *35*, 1714–1717; b) Wharf, I.; Bélanger-Gariépy, F. *Acta Cryst.* **2004**, *E60*, o1643–o1645.
- (32) Zigler, S. S.; Hailer, K. J.; West, R.; Gordon, M. S. *Organomet.* **1989**, *8*, 1656–1660.
- (33) Zhu, H.; Yang, Z.; Magull, J.; Roesky, H. W.; Schmidt, H.-G.; Noltemeyer, M. *Organomet.* **2005**, *24*, 6420–6425.
- (34) a) Schulz, A.; Tornieporth-Oetting, I. C.; Klapötke, T. M. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4343–4346; b) Müller, U. *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 788–791; c) Roesky, H. W.; Noltemeyer, M.; Sheldrick, G. M. *Z. Naturforsch., Teil B* **1986**, *41*, 803–807; d) Schomburg, D.; Wermuth, U.; Schmutzler, R. *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1713–1718; e) Cowley, A. H.; Gabbai, F.; Schluter, R.; Atwood, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3142–3144; f) Englert, U.; Paetzold, P.; Eversheim, E. Z. *Kristallogr.* **1993**, *208*, 307–309; g) Cowley, A. H.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G.; Carrano, C. J.; Bond, M. R. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, 95–99; h) Larbig, M.; Nieger, M.; Gönnä, V. v. d.; Ruban, A. V.; Niecke, E. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 460–462; i) Schranz, I.; Grocholl, L. P.; Stahl, L.; Staples, R. J.; Johnson, A. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3037–3041.
- (35) Filippou, A. C.; Portius, P.; Schnakenburg, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12396–12397.
- (36) Fischer, C. B.; Xu, S.; Zipse, H. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5779–5784.
- (37) Niecke, E.; Hombel, J.; Blättner, M. Gönnä, V. von der; Ruban, A. in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, 1996, Thieme, Stuttgart, New York.
- (38) Wright, R. J.; Steiner, J.; Beaini, S.; Power, P. P. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1939–1946.

## 5.7 Tetrazarsole – eine neue Klasse binärer Arsen-Stickstoff-Heterocyclen

Axel Schulz, Alexander Villinger.

*Angew. Chem.* **2008**, *120*, 614 – 617.

In dieser Publikation wurden sämtliche experimentellen Arbeiten von mir durchgeführt. Der eigene Beitrag liegt bei ca. 90%.

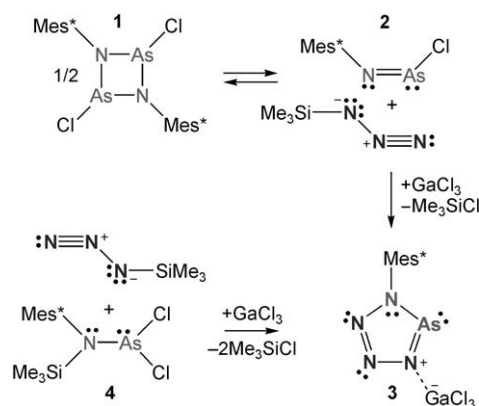
# Tetrazarsole – eine neue Klasse binärer Arsen-Stickstoff-Heterocyclen\*\*

Axel Schulz\* und Alexander Villinger

Die Synthese von Triazadiphospholen<sup>[1]</sup> gelang vor einiger Zeit ausgehend von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{PCl}_2$ <sup>[2]</sup> und  $\text{GaCl}_3$  in einer  $\text{GaCl}_3$ -assistierten [3+2]-Cycloaddition unter milden Bedingungen. Schon bald danach wurde eine zweite Verbindung der Klasse binärer Azaphosphole, das Tetrazaphosphol,<sup>[3]</sup> bei der Reaktion von  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  mit  $\text{Mes}^*\text{N}=\text{P}(\text{Cl})_2$  ( $\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) – ebenfalls über eine  $\text{GaCl}_3$ -katalysierte Reaktion – isoliert. In beiden Reaktionen löst das  $\text{GaCl}_3$  zunächst die  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -Eliminierung aus und stabilisiert anschließend kinetisch den gebildeten Heterocyclen am Ende der Reaktionssequenz durch Adduktbildung (Ausbeuten für beide Reaktionen > 95 %).

Unseres Wissens sind analoge fünfgliedrige binäre Arsen-Stickstoff-Heterocyclen bislang nicht bekannt, weshalb wir sie nun in  $\text{GaCl}_3$ -assistierten [3+2]-Cycloadditionen herstellen wollten.<sup>[4a]</sup> In Analogie zur Synthese der Azaphosphole schienen zwei Synthesewege vielversprechend (siehe oben): 1) die Reaktion von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{Me}_3\text{Si})\text{AsCl}_2$  mit  $\text{GaCl}_3$ , die jedoch infolge eines ungewöhnlichen intrinsischen Chlor-Methyl-Austausches zu  $(\text{ClSiMe}_2)_2\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{AsMe}_2$  führte,<sup>[4b]</sup> und 2) der Einsatz von „versteckten“, kinetisch stabilisierten Iminoarsanen, der in der Tat in hohen Ausbeuten zum gewünschten Tetrazarsole, dem ersten binären fünfgliedrigen Arsen-Stickstoff-Heterocyclen, führt (Schema 1). Zugleich ist der zweite Syntheseweg eine interessante Erweiterung des Konzeptes der  $\text{GaCl}_3$ -assistierten [3+2]-Cycloaddition auf Arsenverbindungen.

Am Beginn stand eine <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchung des Gleichgewichtes zwischen dem cyclischen Diarsadiazan (**1**) und seinem Monomer, dem Iminoarsan (**2**; Schema 1), bei unterschiedlichen Temperaturen. Bereits Burford et al. hatten das cyclische Dimer **1** beschrieben und über eine reversible Dissoziation spekuliert.<sup>[5]</sup> Das farblose kristalline Dimer **1** ist leicht löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , allerdings färbt



Schema 1. Syntheserouten zum Tetrazarsole **3**.

sich die anfänglich farblose Lösung langsam rot, was die Bildung des Monomers anzeigt. Um thermochemische Daten für das Dimer-Monomer-Gleichgewicht zu erhalten, wurden <sup>1</sup>H-NMR-Spektren im Temperaturbereich zwischen 233 und 298 K gemessen; so konnte ein Wert von  $2.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die molare Enthalpie abgeschätzt werden.<sup>[6a]</sup> Bei 298 K betrug das Dimer/Monomer-Verhältnis 1:1.7, was einer freien molaren Enthalpie  $\Delta G^\circ = -2.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  entspricht.

Werden nun exakt ein Äquivalent (bezogen auf das Monomer) an  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  und anschließend ein Äquivalent an  $\text{GaCl}_3$  bei  $-40^\circ\text{C}$  zu den im Gleichgewicht befindlichen **1** und **2** hinzugefügt, verschwindet die rote Farbe der Lösung sofort; den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zufolge ist nur eine einzige neue, farblose Spezies gebildet worden. Ähnlich wie bei einer Titration kann der Farbumschlag von Rot nach Farblos sogar als Indikator für das Ende der Reaktion genutzt werden.<sup>[6a,c]</sup>

Die gleiche farblose Verbindung erhält man bei der Reaktion von  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  und  $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{AsCl}_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-40^\circ\text{C}$  nach Zugabe einer Lösung von  $\text{GaCl}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Schema 1). In diesem Fall wird die reaktive Spezies, das Iminoarsan **2**, in situ durch eine  $\text{GaCl}_3$ -assistierte  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -Eliminierung erzeugt. Die Aufarbeitung ist für beide Reaktionen die gleiche: Zunächst wird die Reaktionslösung innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur erwärmt, konzentriert und bei  $-25^\circ\text{C}$  zur Kristallisation gebracht. Die anschließende Trocknung im Vakuum liefert das farblose, kristalline Produkt **3** (Ausbeuten: 92–98 %).<sup>[6a,c]</sup> Reines, trockenes **3** ist thermisch stabil bis  $190\text{--}195^\circ\text{C}$  (Zersetzung), ist weder hitze- noch schlagempfindlich und zersetzt sich nur sehr langsam unter  $\text{N}_2$ -Abgabe im Feststoff oder in Lösung bei  $25^\circ\text{C}$ . Wenn Spuren an Feuchtigkeit und Sauerstoff zugegen sind, verfärben sich die farblosen Kristalle von **3** sofort gelb.

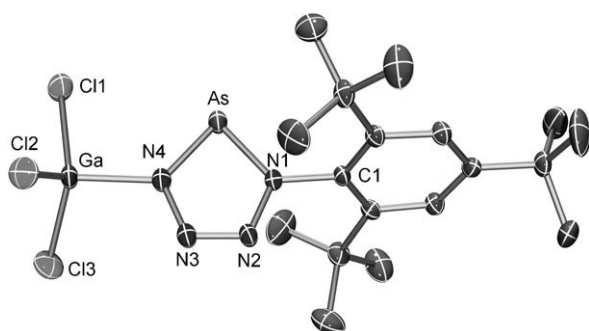
[\*] Prof. Dr. A. Schulz, A. Villinger  
Universität Rostock  
Institut für Chemie  
Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock (Deutschland)  
und

Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock  
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)  
Fax: (+49) 381-498-6382  
E-Mail: axel.schulz@uni-rostock.de  
Homepage: <http://www.chemie.uni-rostock.de/schulz>

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung (SCHU 1170/4-1) sowie Dr. D. Michalik für die NMR-Messungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

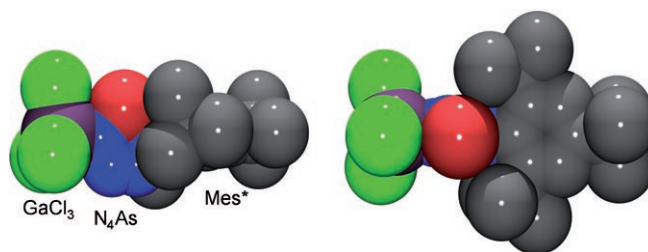
Röntgenstrukturanalysen an einkristallinem **3** bestätigten die Bildung des gewünschten Tetrazarsolderivates, stabilisiert als  $\text{GaCl}_3$ -Addukt (Schema 1). **3** kristallisiert in farblosen Nadeln in der monoklinen Raumgruppe  $P21/c$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle.<sup>[6b]</sup> Wie in Abbildung 1 gezeigt,



**Abbildung 1.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **3** im Kristall. Thermische Ellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit bei 173 K dargestellt (H-Atome weggelassen). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: As–N4 1.784(2), As–N1 1.805(2), N1–N2 1.349(3), N1–C1 1.458(4), N2–N3 1.286(3), N3–N4 1.366(3), N4–Ga 1.964(2), Ga–Cl3 2.1463(9), Ga–Cl1 2.1499(9), Ga–Cl2 2.1503(9); N4–As–N1 82.8(1), N2–N1–C1 117.3(2), N2–N1–As 115.2(2), C1–N1–As 127.4(2), N3–N2–N1 113.2(2), N2–N3–N4 114.0(2), N3–N4–As 114.8(2), N3–N4–Ga 117.4(2), As–N4–Ga 127.7(1), N4–Ga–Cl3 105.15(7), N4–Ga–Cl1 101.48(7), Cl3–Ga–Cl1 114.61(4), N4–Ga–Cl2 106.33(7), Cl3–Ga–Cl2 113.70(4), Cl1–Ga–Cl2 113.97(4).<sup>[6b]</sup>

ist der  $\text{AsN}_4$ -Ring wie die Ringe der Pentazole,<sup>[7]</sup> Triaza-diphosphole<sup>[1]</sup> und Tetrazaphosphole (**5**)<sup>[5]</sup> planar. Darüber hinaus ähneln sich die Strukturmerkmale von **3** und **5**: So ist der  $\text{AsN}_4$ -Ring leicht verzerrt und hat zwei längere N–N-Bindungen ( $d(\text{N1–N2}) = 1.349(2)$  und  $d(\text{N3–N4}) = 1.366(3)$  Å; **5**: 1.355(5) und 1.374(5) Å) sowie einen sehr kleinen N–N-Abstand ( $d(\text{N2–N3}) = 1.286(3)$  Å; **5**: 1.286(5) Å). Diese N–N-Abstände zwischen 1.28–1.38 Å sind deutlich kleiner als die Summe der Kovalenzradien ( $d_{\text{kov}}(\text{N–N}) = 1.48$  und  $d_{\text{kov}}(\text{N=N}) = 1.20$  Å),<sup>[8]</sup> was auf einen signifikanten Doppelbindungscharakter für alle N–N-Bindungen schließen lässt, wobei der sehr kleine N2–N3-Abstand nahezu einer Bindungsordnung von zwei entspricht. **3** scheint zwar ähnlich wie **5** für die Abgabe von molekularem Stickstoff prädisponiert zu sein, ist aber bei 25 °C deutlich stabiler als **5** (keine merkliche  $\text{N}_2$ -Abgabe).<sup>[3]</sup> Offensichtlich wird der „nackte“  $\text{AsN}_4$ -Ring durch den großen Arylrest und das  $\text{GaCl}_3$ -Fragment (ähnlich wie in einem Sandwich) kinetisch noch besser geschützt (Abbildung 2).

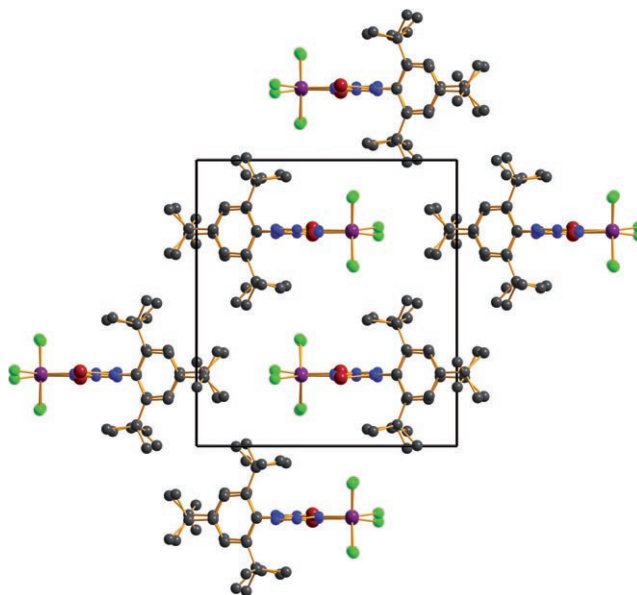
Ein partieller Doppelbindungscharakter kann auch für beide As–N-Bindungen ( $d(\text{As–N1}) = 1.784(2)$  und  $1.805(2)$  Å) des  $\text{AsN}_4$ -Ringes diskutiert werden ( $d_{\text{kov}}(\text{N–As}) = 1.91$  und  $d_{\text{kov}}(\text{N=As}) = 1.71$  Å; 1.82–1.84 Å in Kationen von 1,3,2-Diazarsolenen<sup>[8,9]</sup>). Anders als im Fall der gut untersuchten Iminophosphane<sup>[10]</sup> ist relativ wenig über die entsprechenden Arsenverbindungen mit As=N-Bindungen bekannt.<sup>[5,9,11]</sup> Lappert et al. waren im Jahr 1986 die ersten, denen die vollständige Charakterisierung einer Verbindung mit einer As=N-Bindung gelang ( $d(\text{As–N}) = 1.714(7)$  und



**Abbildung 2.** Kalottenmodell von **3** (links:  $\text{N}_4\text{As}$ -Ring in der Ebene, rechts: um 90° herausgedreht); grün Cl, violett Ga, blau N, rot As, grau C.

1.745(7) Å in *N,N'*-Bis(2,4,6-*tert*-butylphenyl)amino-iminoarsan).<sup>[12]</sup>

Der Ga–N-Abstand liegt mit 1.964(2) Å im typischen Bereich für  $\text{GaCl}_3$ -Addukte (1.990(4) in **5**). Der N–As–N-Winkel ist mit 82.8(1)° (88.2(2)° in **5**) deutlich kleiner als der As–N–N- (114–116°) und N–N–N-Winkel (113–114°). In der Elementarzelle sind die  $\text{AsN}_4$ -Ringe parallel zueinander angeordnet; das gleiche gilt für die Mes\*-Reste, die jedoch nahezu senkrecht zu den  $\text{AsN}_4$ -Ringen stehen (Abbildung 3).



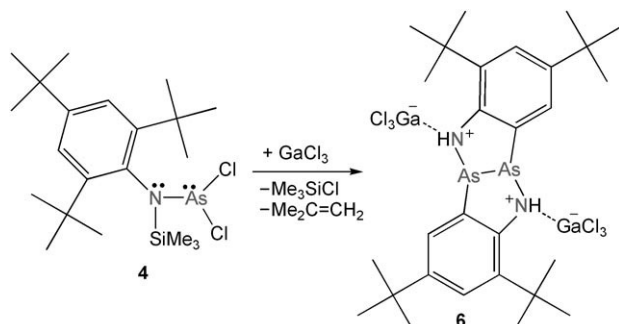
**Abbildung 3.** Blick entlang der *c*-Achse im Kristall von **3**; Farbcodierung wie in Abbildung 2.

Die kleinen As–N- und N–N-Abstände sowie die Planarität des  $\text{AsN}_4$ -Ringes lassen auf das Vorliegen eines stark delokalisierten  $6\pi$ -Elektronensystems schließen, was durch Molekülorbital(MO)- und Natural-Bond-Orbital(NBO)-Rechnungen gestützt wird.<sup>[6e,13,14]</sup> Wie erwartet sind entsprechend der NBO-Analyse sowohl die  $\sigma$ - als auch die  $\pi$ -Bindungen innerhalb des  $\text{AsN}_4$ -Ringes in **3** stark polarisiert ( $\sigma$ : 20/80% und  $\pi$ : 22/78%). Die berechnete Partialladung am Arsenatom beträgt +1.21, die an N1 und N4 –0.53 bzw. –0.84 *e*; die Bindung zwischen N2 und N3 ist nahezu ideal kovalent ( $q(\text{N2}) = q(\text{N3}) = 0.00$ ). Für das exocyclische Kohlenstoffatom C1 wurde eine Ladung von +0.12 *e* und für das Gal-



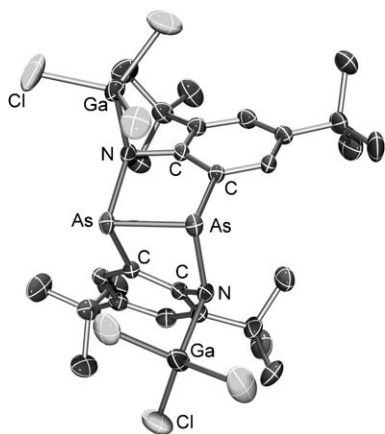
liumatom eine von  $+1.44e$  berechnet. Der Ladungstransfer für das Lewis-Säure/Base-Addukt in **3** beträgt Rechnungen zufolge  $0.14e$  ( $0.15e$  in **5**).

Zum Schluss wollten wir die Frage klären, was passiert, wenn nur  $\text{GaCl}_3$  mit **4** umgesetzt wird, ohne dass ein 1,3-Dipol wie  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  zugegen ist (Schema 2).<sup>[6a-c]</sup> Für diesen Fall kann



**Schema 2.** Reaktion von **4** mit  $\text{GaCl}_3$  ohne  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ .

angenommen werden, dass im ersten Reaktionsschritt bei Zugabe von  $\text{GaCl}_3$  ebenfalls  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  eliminiert wird. Allerdings kann das intermediär entstehende, sehr reaktive Iminoarsan (Dipolarophil) nicht durch  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  abgefangen werden, sodass das Iminoarsan in der Lage ist, langsam die *tert*-Butylgruppe der  $\text{Mes}^*$ -Einheit anzugreifen, was letztlich zur Bildung des Diaddukts **6** von  $\text{GaCl}_3$  führt (Schema 2). Die Bildung von **6** wurde röntgenkristallographisch und NMR-spektroskopisch zweifelsfrei nachgewiesen.<sup>[6a-c]</sup> Das Diaddukt **6** kristallisiert in farblosen Nadeln in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit vier Molekülen pro Zelle.<sup>[6b]</sup> Wie die Molekülstruktur von **6** verdeutlicht (Abbildung 4), handelt es sich formal um ein Dimer mit zwei über eine lange As-As-Bindung ( $2.4174(7)$ ); zum Vergleich:  $2.2560(5)$  Å in basenstabilisierten Amidodiarsenen<sup>[15]</sup> und  $2.433(2)$  Å in  $\text{Me}_2\text{As}-\text{AsMe}_2$ <sup>[16]</sup> verknüpften, nichtplanaren fünfgliedrigen Ringen.



**Abbildung 4.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **6** im Kristall. Thermische Ellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit bei 173 K dargestellt (H-Atome weggelassen). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: As–C 1.947(3), As–N 1.999(2), As–As 2.4174(7), N–C 1.451(3), N–Ga 2.018(2); C–As–N 95.4(1), C–As–As 89.92(7), N–As–As 86.90(6), C–N–As 114.5(2).<sup>[6b]</sup>

Wir haben hier ein einfaches Verfahren zur Synthese des ersten Tetrazarsoles vorgestellt, das in Form eines stabilisierten  $\text{GaCl}_3$ -Adduktes in hohen Ausbeuten erhalten wird (Ausbeuten  $> 90\%$ ). Das vollständig charakterisierte Tetrazarsole gehorcht formal den Hückel-Regeln für aromatische Kohlenwasserstoffe mit  $4n + 2$   $\pi$ -Elektronen und kann als formales [3+2]-Cycloadditionsprodukt von  $[\text{Mes}^*\text{N}=\text{As}]^+$ - und  $\text{N}_3^-$ -Ionen aufgefasst werden. Diese Cycloaddition findet jedoch nur statt, wenn zuvor  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  eliminiert wird (Freisetzung des „versteckten“ 1,3-Dipols), was erst durch Zugabe der Lewis-Säure  $\text{GaCl}_3$  erreicht wird. Ohne 1,3-Dipol bewirkt das  $\text{GaCl}_3$  zwar immer noch die  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -Eliminierung, aber das sehr reaktive Iminoarsan wird nicht mehr abgefangen, und in einem intermolekularen Prozess wird ein cyclisches Diarsan durch Angriff einer *tert*-Butylgruppe gebildet.

## Experimentelles

Details finden sich in den Hintergrundinformationen.<sup>[6]</sup>

**3:** Schmp.  $190\text{--}195^\circ\text{C}$  (Zersetzung). C,H,N-Analyse [%]: ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{AsCl}_3\text{GaN}_4$  ( $552.44\text{ g mol}^{-1}$ ): C 39.13, H 5.29, N 10.14; gef.: C 39.17, H 5.56, N 9.97.  $^1\text{H-NMR}$  ( $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz):  $\delta = 1.04$  (s, 18H, *o*-*t*Bu), 1.38 (s, 9H, *p*-*t*Bu), 7.66 ppm (s, 2H, CH);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 75 MHz):  $\delta = 31.5$  (C8,  $(\text{CH}_3)_3$ ), 33.5 (C6,  $(\text{CH}_3)_3$ ), 35.9 (C7,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 37.6 (C5,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 125.1 (C3), 132.7 (C2), 146.8 (d, C1), 154.5 ppm (C4) (Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen<sup>[6]</sup>). Raman (75 mW,  $25^\circ\text{C}$ , 3000 Scans):  $\bar{\nu} = 3111$  (1), 2969 (9), 2936 (7), 2911 (10), 2786 (2), 2755 (2), 2713 (1), 1596 (2), 1466 (1), 1442 (1), 1285 (1), 1244 (2), 1198 (1), 1178 (1), 1146 (1), 1007 (1), 924 (1), 821 (2), 772 (1), 594 (1), 574 (1), 523 (2), 451 (1), 404 (1), 358  $\text{cm}^{-1}$  (2). IR (ATR,  $25^\circ\text{C}$ , 32 Scans):  $\bar{\nu} = 2962$  (s), 2867 (m), 1596 (m), 1568 (w), 1474 (m), 1421 (m), 1395 (m), 1363 (s), 1271 (m), 1235 (m), 1215 (m), 1198 (w), 1128 (w), 1030 (m), 1015 (s), 963 (m), 927 (w), 880 (m), 771 (m), 712  $\text{cm}^{-1}$  (s). MS (EI, *m/z*,  $> 5\%$ ): 43 [12]  $[\text{C}_3\text{H}_2]^+$ , 57 (20)  $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$ , 69 (20), 91 (20)  $[\text{NAsH}_2]^+$ , 112 (14), 230  $[\text{Mes}^*\text{H}-\text{Me}]^+$ , 246 (100)  $[\text{Mes}^*\text{H}]^+$ , 261 (17)  $[\text{Mes}^*\text{NH}_2]^+$ .

Eingegangen am 21. September 2007

Online veröffentlicht am 3. Dezember 2007

**Stichwörter:** Arsen · Azarsole · Cycloadditionen · Stickstoffheterocyklen · Strukturauflklärung

- [1] a) S. Herler, A. Villinger, J. Weigand, P. Mayer, A. Schulz, J. Schmedt auf der Gönne, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7968–7971; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7790–7793; b) P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2839–2842.
- [2] G. Fischer, S. Herler, P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, J. Weigand, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1740–1751.
- [3] P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Commun.* **2006**, 1236–1238.
- [4] a) Ein binäres bicyclisches Arsen-Stickstoff-Ringsystem entsteht bei der Reaktion von  $\text{As}_4(\text{NMe})_6$  mit  $\text{F}_3\text{CSO}_3\text{H}$ : H. W. Roesky, G. Sidiropoulos, *Z. Naturforsch. B* **1978**, *33*, 756–758; b) A. Schulz, P. Mayer, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8316–8322.
- [5] N. Burford, T. S. Cameron, C. L. B. Macdonald, K. N. Robertson, R. Schurko, D. Walsh, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8058–8064.
- [6] Siehe Hintergrundinformationen: a) chemische Verschiebungen ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^1\text{H}$ -HETCOR-,  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR; HETCOR = heteronucleare Korrelationspektroskopie); b) Kristalldaten; c) experimentelle Daten, Details der Synthese von **3** und **4** einschließlich verbesserter Synthesen der Ausgangsverbindungen;

- d) Details zu den Rechnungen; e) Zusammenfassung der NBO-Analyse für **3**: 1) Partialladungen, 2) Hybridisierungs- und 3) Polarisierungseffekte.
- [7] a) R. Huisgen, I. Ugi, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 2914–2927; b) I. Ugi, H. Perlinger, L. Behringer, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2324–2330; c) I. Ugi, R. Huisgen, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 531–537; J. D. Wallis, J. D. Dunitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 910–911.
- [8] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, Anhang IV.
- [9] T. Gans-Eichler, D. Gudat, M. Nieger, *Heteroat. Chem.* **2005**, *16*, 327–338.
- [10] E. Niecke, D. Gudat, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 251–270; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 217–237.
- [11] Siehe z.B.: a) C. Kruppa, M. Nieger, B. Ross, I. Váth, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 165–168; b) K. Miqueu, J.-M. Sotiropoulos, G. Pfister-Guillouzo, V. D. Romanenko, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 930–938; c) J. T. Ahlmann, A. Kunzel, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, L. Markovskii, H. G. Schmidt, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6644–6645; d) S. K. Vasisht, T. P. Kaur, K. Usha, J. Kaushal, K. Bandhu, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1995**, *107*, 189–195.
- [12] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. K. Rai, H. D. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1633–1634.
- [13] Einzelpunktrechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 98 durchgeführt (Siehe Hintergrundinformationen). M. J. Frisch et al., Gaussian 98, Revision A11, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [14] a) E. D. Glendenning, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, NBO Version 3.1; b) J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1988**, *169*, 41–62; c) F. Weinhold, J. E. Carpenter, *The Structure of Small Molecules and Ions*, Plenum, Oxford, **1988**, S. 227; d) F. Weinhold, C. Landis, *Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, **2005**, zit. Lit.
- [15] S. P. Green, C. Jones, G. Jin, A. Stasch, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8–10.
- [16] A. J. Downs, N. I. Hunt, G. S. McGrady, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Mol. Struct.* **1991**, *248*, 393–406.

## 5.8 Cationic Cyclic Arsenic(III)Azides

Christine Fischer, Axel Schulz, Alexander Villinger.

*J. Am. Chem. Soc.* **2008**, eingereicht.

In dieser Publikation wurden sämtliche experimentellen Arbeiten von mir durchgeführt. Der eigene Beitrag liegt bei ca. 90%.

## Cationic Cyclic Arsenic(III) Azides

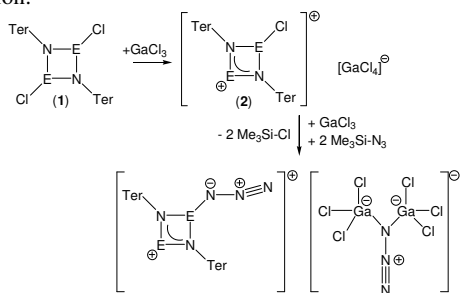
Christine Fischer,<sup>a</sup> Axel Schulz,<sup>a,b\*</sup> and Alexander Villinger<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock, Albert-Einstein-Str. 29a, 18059 Rostock, Germany; <sup>b</sup> Universität Rostock, Institut für Chemie, Abteilung Anorganische Chemie, Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock, Germany.

RECEIVED DATE (automatically inserted by publisher); Axel.Schulz@uni-rostock.de

In the last two decades neutral, cationic and anionic, binary arsenic(III,V) azide species such as  $\text{As}(\text{N}_3)_3$ ,<sup>1</sup>  $\text{As}(\text{N}_3)_5$ ,<sup>2</sup>  $[\text{As}(\text{N}_3)_4]^+$ ,<sup>3</sup>  $[\text{As}(\text{N}_3)_4]^-$ ,<sup>3</sup>  $[\text{As}(\text{N}_3)_6]^-$ <sup>3,4</sup> have been reported, and the crystal structures of  $\text{As}(\text{N}_3)_3$ ,<sup>3</sup> and  $[\text{As}(\text{N}_3)_6]^-$ <sup>3,4</sup> determined.<sup>5</sup> In addition, the Lewis base stabilized species  $\text{As}(\text{N}_3)_5\text{-LB}$  (LB = pyridine, quinoline,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{NH}_2\text{CN}$ ) are known.<sup>6</sup>

The chemistry of azides covalently bound to organoarsenic(III) fragments was opened by Revitt and Sowerby.<sup>7</sup> However, up to now, only two molecular arsenic(III) azides have been structurally characterized: the perfluoroalkyl species bis(trifluoromethyl)arsenic azide,  $(\text{CF}_3)_2\text{AsN}_3$ , and trifluoromethylarsenic diazide,  $\text{CF}_3\text{As}(\text{N}_3)_2$ , which were studied by gas phase electron diffraction.<sup>8</sup>



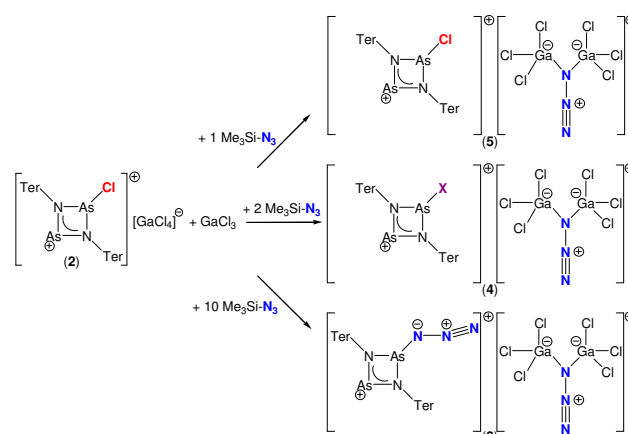
**Scheme 1.** Synthesis of *cyclo*-1,3-dipnicta-2,4-diazanium cations (E = P, As; Ter = 2,6-Mes<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, Mes = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>).

With the knowledge that it is possible to prepare salts with a *cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazanium cation bearing a covalently bound azide,<sup>9</sup> it was our idea to prepare the heavier arsenic analog (Scheme 1). To achieve this goal two problems had to be solved: (i) the synthesis of a hitherto unknown cyclic binary As/N cation (2) with a di-coordinated As center, and (ii) a chloride-azide exchange in this cation. Reactive azido compounds with four-membered cationic, binary As/N rings are particularly challenging to synthesize. Introduction of bulky groups such as terphenyl (Ter = 2,6-Mes<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, Mes = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) and delocalization have been found to be the key to stabilize heavy element double bonds in low coordinated reactive species.<sup>10,11</sup>

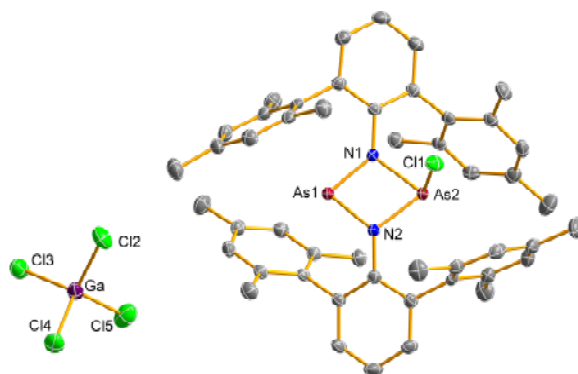
We report here (i) the first structural characterization of a 1-chloro-*cyclo*-1,3-diarsa-2,4-diazanium cation (2, E = As, Scheme 1), as well as (ii) the formation and full characterization of the intriguing 1-azido-*cyclo*-1,3-diarsa-2,4-diazanium- $\mu$ -azido-hexachlorido-digallate (3) and different mixed salts of 2 and 3 depending on the stoichiometry of Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> added (Scheme 2).

Reaction of 1,3-dichloro-2,4-bis(terphenyl)-*cyclo*-1,3-diarsa-2,4-diazane 1 and GaCl<sub>3</sub> (1 : 1 mixture, Scheme 1) over the course of 1 h at -25°C in toluene gave a new black compound as the only product (isolated yield 95%). Compound 2 was crystallized from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at ambient temperatures, and an X-ray

diffraction study confirmed the formation of *cyclo*-1,3-diarsa-2,4-diazanium tetrachlorido-gallate (Figure 1).



**Scheme 2.** Synthesis of azido-*cyclo*-1,3-dipnicta-2,4-diazanium salts (Ter = 2,6-Mes<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, Mes = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, X =  $\frac{3}{4}$  Cl,  $\frac{1}{4}$  N<sub>3</sub>).

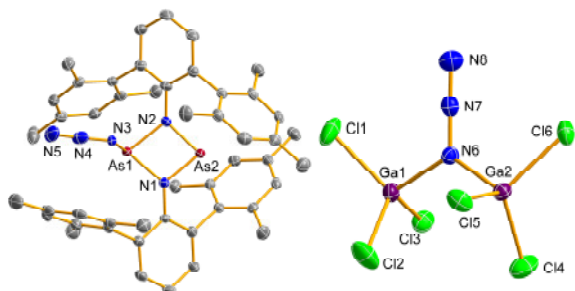


**Figure 1.** ORTEP drawing of the molecular structure of 2 in the crystal. Thermal ellipsoids with 50% probability at 173 K (hydrogen atoms omitted for clarity). Selected bond lengths (Å) and angles (°): As1–N1 1.799(2), As1–N2 1.827(2), As2–N2 1.901(2), As2–N1 1.927(2), As2–Cl1 2.1820(8); N1–As1–N2 81.77(8), N1–As1–As2 41.23(6), N2–As1–As2 40.55(5), N2–As2–N1 76.66(8), N2–As2–Cl1 101.22(6), N1–As2–Cl1 91.86(6).

The reactions of 2 with 1 eq., 2 eq. and excess of Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> in the presence of one additional equivalent of GaCl<sub>3</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> result in facile chloride-azide exchange. However, depending on the stoichiometry three different products could be isolated (Scheme 2). The first eq. of Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> is only used to form a  $\mu$ -azido-hexachlorido-digallate anion ( $\text{GaCl}_3 + \text{GaCl}_4^- + \text{Me}_3\text{SiN}_3 \rightarrow \text{Cl}_3\text{Ga-N}_3\text{-GaCl}_3^- + \text{Me}_3\text{SiCl}$ , Figure 2) within 2 hours, while upon addition of a second eq. of Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> only a partial Cl<sup>-</sup>/N<sub>3</sub><sup>-</sup>

exchange occurs in the cation (reaction time 16 h), resulting in mixed crystals with about  $\frac{3}{4}$  Cl and  $\frac{1}{4}$  N<sub>3</sub> attached to the As<sub>2</sub>N<sub>2</sub> ring. Only when a large excess of Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> is used and the reaction time is increased (2 days instead of 2 hours) a complete chloride-azide exchange is observed and pure **3** is formed (Figure 3). Azide formation in the anion and/or cation can also easily be observed by means of IR spectroscopy (anion:  $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2157$ , cation:  $2102 \text{ cm}^{-1}$ ).

Crystals of 1,3-diarsa-2,4-diazanium salts **2-5** are black, moisture sensitive but stable under argon atmosphere over a long period as solid and in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at ambient temperature. The black appearance vanishes rapidly when traces of H<sub>2</sub>O are present. All salts **2-5** are easily prepared in bulk and are infinitely stable when stored in a sealed tube and kept cool at  $-20^\circ\text{C}$  in the dark. Albeit salts **3-5** are covalently bound azides, they are neither heat nor shock sensitive. Decomposition starts above  $142^\circ\text{C}$  in **3** and  $179^\circ\text{C}$  in **5** (cf. **2**: decomposition  $T > 199^\circ\text{C}$ ), respectively.



**Figure 2.** ORTEP drawing of the molecular structure of **3** in the crystal. Thermal ellipsoids with 50% probability at 173 K (hydrogen atoms omitted for clarity). Selected bond lengths (Å) and angles ( $^\circ$ ): As1–N1 1.799(3), As1–N2 1.812(2), As2–N1 1.901(3), As2–N2 1.915(3), As2–N3 1.938(3), N3–N4 1.216(4), N4–N5 1.131(4), Ga2–N6 1.978(3), Ga2–Cl4 2.140(1), N6–N7 1.252(4), N7–N8 1.126(4), N1–As1–N2 82.1(1), N1–As2–N2 76.8(1), N1–As2–N3 92.2(1), N2–As2–N3 101.0(1), As1–N1–As2 100.7(1), As1–N2–As2 99.7(1), N5–N4–N3 171.5(4), Ga1–N6–Ga2 125.4(1), N8–N7–N6 178.8(3)

X-ray elucidation of **2** and crystals from the reaction sequences as illustrated in Scheme 2 (**3**, **4**, and **5**, see supporting information) revealed novel 1,3-diarsa-2,4-diazanium salts with no significant cation-anion contacts and a di-coordinated As(III) atom as part of a As<sub>2</sub>N<sub>2</sub> ring, kinetically protected in the pocket formed by the terphenyl groups (Figures 1 and 2). All salts **2-5** crystallize isotypically in black blocks in the monoclinic space group  $P2_1/c$  with four units per cell. In case of the azide-containing salts **3**, **4** and **5** the cell parameters are almost identical (axes: deviation  $< 0.2 \text{ \AA}$ ; angles: deviation  $< 0.4^\circ$ ), which is the reason for the observed formation of mixed crystals in **4** (with  $\frac{3}{4}$  Cl and  $\frac{1}{4}$  N<sub>3</sub> attached to the As<sub>2</sub>N<sub>2</sub> ring, see supporting information). As depicted in Figures 1 and 2, the P<sub>2</sub>N<sub>2</sub> rings are almost planar (deviation from planarity:  $\langle \text{N1–As1–N2–As2} = 1.4^\circ$  in **2**,  $-6.2^\circ$  in **3**, and  $5.0^\circ$  in **5**), but slightly distorted with two longer As<sub>tri-coord.</sub>–N bond lengths (**2**: 1.927(2)/1.901(2), **3**: 1.915(3)/1.901(3), and **5**: 1.911(2)/1.914(2) Å) and two considerably shorter As<sub>di-coord.</sub>–N distances (**2**: 1.799(2)/1.827(2), **3**: 1.812(3)/1.825(2), and **5**: 1.793(2)/1.825(2) Å; cf. 1.793(2)/1.786(2) Å in trimeric [Dipp<sub>3</sub>N<sub>3</sub>As<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[GaCl<sub>4</sub>]<sup>−</sup>, Dipp = 2,6-diisopropylphenyl).<sup>12</sup> The short As<sub>di-coord.</sub>–N distances between 1.79–1.83 Å are substantially shorter than the sum of the covalent radii ( $d_{\text{cov}}(\text{N–As}) = 1.91$  and  $d_{\text{cov}}(\text{N=As}) = 1.71 \text{ \AA}$ )<sup>13</sup> which indicates partial double bond character for these As–N bonds, while As<sub>tri-coord.</sub>–N bond lengths are in the range expected for As–N single bonds. So far little is known about arsenic compounds containing an As–N double bond.<sup>14</sup> The first fully characterized compound with an As–N

double bond (1.714(7) and 1.745(7) Å) was (2,4,6-tri-*tert*-butylphenylamino)(2,4,6-tri-*tert*-butylimino)arsane prepared by Lappert *et al.* in 1986.<sup>15</sup>

As shown on numerous occasions,<sup>1–8,16</sup> covalently bound azide groups such as in **3** display a *trans*-bent configuration (regarding the As atom, As–NNN) with a N–N–N bond angle of  $171.5(4)^\circ$ , while the bridging azide group attached to both GaCl<sub>3</sub> moieties is almost linear ( $\langle \text{N–N–N} = 178.8(2)^\circ$  in **5**, and  $178.8(2)^\circ$  in **3**).

In conclusion, we present here the first examples of binary cyclic As(III)/N four-membered heterocyclic cations, with a di- and tricoordinated As atom and a delocalized  $\pi$  bond along the NAs<sup>(+)</sup>N unit (Scheme 1). Addition of an excess of Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> yields the first fully characterized cationic arsenic azide. The Cl<sup>−</sup>/N<sub>3<sup>−</sup> exchange is triggered by the action of the Lewis acid GaCl<sub>3</sub>.</sub>

**Acknowledgement.** Financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (SCHU 1170/4-1) is gratefully acknowledged.

**Supporting Information Available:** Crystallographic data of **2**, **3**, **4**, and **5** in CIF format, experimental details (PDF). This material is available free of charge via the internet at <http://pubs.acs.org>.

## References

- (a) Klapötke, T. M.; Geissler, P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3365–3366. (b) Geissler, P.; Klapötke, T. M.; Kroth, H.-J. *Spectrochim. Acta Part A* **1995**, *51*, 1075–1078. (c) Haiges, R.; Vij, A.; Boatz, J. A.; Schneider, S.; Schroer, T.; Gerken, M.; Christe, K. O. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 508–517.
- Haiges, R.; Boatz, J. A.; Vij, A.; Vij, V.; Gerken, M.; Schneider, S.; Schroer, T.; Yousufuddin, M.; Christe, K. O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6676–6680.
- Karaghiosoff, K.; Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Nöth, H.; Schütt, T.; Suter, M. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 170–179.
- Klapötke, T. M.; Nöth, H.; Schütt, T.; Warchhold, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2108–2109.
- For reviews, see: (a) Fraenk, W.; Klapötke, T. M. in *Inorganic Chemistry Highlights* (Eds.: G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann), Wiley-VCH, Weinheim, 2002. (b) Kornath, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3135–3136. (c) Klapötke, T. M. *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 443–451.
- Klapötke, T. M.; Schütt, T. *J. Fluorine Chem.* **2001**, *109*, 151–162.
- Revitt, D. M.; Sowerby, D. B. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, *7*, 847–850.
- (a) Ang, H. G.; Kwik, W. L.; Lee, Y. W.; Liedle, S.; Oberhammer, H. J. *Mol. Struct.* **1992**, *268*, 389–394. (b) Ang, H. G.; Kwik, W. L.; Lee, Y. W.; Oberhammer, H. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4425–4426.
- Michalik, D.; Schulz, A.; Villinger, A.; Weding, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6465–6468.
- (a) Twamley, B.; Haubrich, S. T.; Power, P. P. *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, *44*, 1–65. (b) Clyburne, J. A. C.; McMullen, N. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 73–99. (c) Wright, R. J.; Steiner, J.; Beaini, S.; Power, P. P. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1939–1946.
- For example: (a) Power, P. P. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463–3503. (b) Rivard, F.; Power, P. P. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10047–10064. (c) Wolf, R.; Ni, C.; Nguyen, T.; Brynda, M.; Long, G. J.; Sutton, A. D.; Fischer, R. C.; Fettingner, J. C.; Hellman, M.; Pu, L.; Power, P. P. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11277–11290 and references therein.
- Burford, N.; Landry, J. C.; Ferguson, M. J.; McDonald, R. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5897–5902.
- Holleman Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, 2007, Anhang IV.
- For example: (a) Schulz, A.; Villinger, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 603–606. (b) Burford, N.; Cameron, T. S.; Macdonald, C. L. B.; Robertson, K. N.; Schurko, R.; Walsh, D. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8058–8064. (c) Kruppa, Ch.; Nieger, M.; Ross, B.; Vöth, I. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 165–168. (d) Miqueu, K.; Sotiropoulos, J.-M.; Pfister-Guillouzo, G.; Romanenko, V. D. *New. J. Chem.* **2001**, *25*, 930–938. (e) Ahlmann, J. T.; Kunzel, A.; Roesky, H. W.; Noltemeyer, M.; Markovskii, L.; Schmidt, H. G. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6644–6645.
- Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Rai, A. K.; Williams, H. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1633–1634.
- For example: (a) Müller, U. *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 788–791. (b) Roesky, H. W.; Noltemeyer, M.; Sheldrick, G. M. *Z. Naturforsch., Teil B* **1986**, *41*, 803–807. (c) Schomburg, D.; Wermuth, U.; Schmutzler, R. *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1713–1718. (d) Cowley, A. H.; Gabbai, F.; Schluter, R.; Atwood, D. J. *Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3142–3144. (e) Englert, U.; Paetzold, P.; Eversheim, E. *Z. Kristallogr.* **1993**, *208*, 307–309. (f) Cowley, A. H.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G.; Carrano, C. J.; Bond, M. R. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, 95–99. (g) Larbig, M.; Nieger, M.; v. d. Gönna, V.; Ruban, A. V.; Niecke, E. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 460–462. (h) Schranz, I.; Grocholl, L. P.; Stahl, L.; Staples, R. J.; Johnson, A. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3037–3041.

## 6. Literatur

- [1] a) J. P. Majoral, A. M. Caminade, V. Maraval, *Chem. Commun.* **2002**, 2929; b) L. LePichon, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3827; c) K. Bieger, G. Bouhadir, R. Réau, F. Dahan, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1038.
- [2] a) D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 314; b) E. Hollink, J. C. Steward, P. Wei, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2003**, 3968; c) N. Yue, E. Hollink, F. Guérin, D. W. Stephan, *Organometallics* **2001**, *20*, 4424; d) D. W. Stephan, F. Guérin, R. E. Spence, L. v. Koch, X. Gao, S. J. Brown, J. W. Swabey, Q. Wang, W. Xu, P. Zoricak, D. G. Harrison, *Organometallics* **1999**, *18*, 2046.
- [3] a) V. A. Wright, D. P. Gates, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 2389; b) C. W. Tang, M. Yam, D. P. Gates, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1480; c) H. R. Allcock, *Chemistry and Applications of Phosphazenes*, Wiley, New Jersey, **2003**.
- [4] a) E. Saxon, S. J. Luchansky, H. C. Hang, C. Yu, S. C. Lee, C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14893; b) E. Saxon, C. R. Bertozzi, *Science*, **2000**, *287*, 2007.
- [5] a) D. E. C. Cordrige, *Phosphorus 2000: Chemistry, Biochemistry & Technology*, Elsevier, Amsterdam, **2000**; b) J. T. Irving, *Calcium and Phosphorus Metabolism*, Academic Press, New York, **1973**; c) L. Stryer, *Biochemie* 4. Auflage, Spektrum Verlag, Heidelberg, **1995**.
- [6] a) *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, ed. M. Regitz, O. J. Scherer, Weinheim, **1990**; b) L. Weber, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1839; c) L. Weber, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 367.
- [7] H. R. Allcock, *Chem. Rev.* **1972**, *72*(2), 315.
- [8] E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem.* **1973**, *85*(13), 586; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 585.
- [9] a) O. J. Scherer, N. Kuhn, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 899; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 811; b) E. Niecke, O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Techn.* **1975**, *23*, 395; c) O. J. Scherer, N. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *82*, C3-C6; d) O. J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 2123; e) S. Fleming, M. K. Lupton, K. Jekot, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2534; f) B. E. Maryanoff, R. O. Hutchins, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3475; g) M. G. Thomas, R. W. Kopp, C. W. Schultz, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2646; h)

- 
- H. Nöth, R. Ullmann, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1942; i) O. J. Scherer, G. Schnabl, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 2996; j) E. Niecke, R. Kröher *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 758; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 692; k) M. G. Thomas, C. W. Schultz, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 994; l) Y. Charbonnel, J. Barrans, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 2039; m) A. Schmidpeter, J. Luber, H. Tautz, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 554; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 546.
- [10] a) S. Pohl, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 3159; b) S. Pohl, *Angew. Chem.* **1976**, *21*, 723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *11*, 687.
- [11] E. Niecke, D. Gudat, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*(3), 217 und dort zitierte Literatur.
- [12] E. Niecke, R. Rueger, B. Krebs, M. Dartmann, *Angew. Chem.* **1983**, *95*(7), 570.
- [13] a) O. J. Scherer, N.-T. Kulbach, W. Gläbel, *Z. Naturforsch. B.* **1978**, *B33*, 652; b) E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1715; c) V. D. Romanenko, A. V. Ruban, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.* **1983**, *53*, 778; d) V. D. Romanenko, A. V. Ruban, A. N. Chernega, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.* **1988**, *58*, 2802; e) V. D. Romanenko, A. V. Ruban, A. N. Chernega, M. I. Povolotskii, Yu. M. Antipin, Yu. T. Struchkow, *Markovskii Zh. Obshch. Khim.* **1988**, *58*, 948; f) E. Niecke, M. Nieger, C. Gärtner-Winkhaus, B. Kramer, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 477; g) E. Niecke, O. Altmeyer, D. Barion, R. Detsch, C. Gärtner-Winkhaus, M. Hein, M. Nieger, F. Reichert, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1990**, *49/50*, 321; h) E. Niecke, R. Detsch, M. Nieger, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 797.
- [14] E. Niecke, O. Altmeyer, M. Nieger, F. Knoll, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1299–1300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1257.
- [15] F. Zurmühlen, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 65; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 83.
- [16] E. Niecke, M. Lysek, M. Symalla, *Chimia* **1986**, *40*, 202.
- [17] E. Niecke, R. Rüger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 1034.
- [18] G. David, V. von der Gönna, E. Niecke, T. Busch, W. W. Schöller, P. J. Rademacher, *Chem. Soc. Faraday Transactions* **1994**, *90*(18), 2611.

- 
- [19] K. Bode, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, H. Witte-Abel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 500.
- [20] U. Dressler, E. Niecke, S. Pohl, W. Saak, W. W. Schoeller, H. G. Schaefer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, *14*, 1086.
- [21] a) G. M. Chaban, N. M. Klimenko, O. P. Charkin, *Ser. Khim.* **1990**, *7*, 1590; b) O. P. Charkin, M. L. McKee, P. v. R. Schleyer, *Z. Neorgan. Khim.* **1998**, *43(2)*, 280.
- [22] a) N. Burford, T. S. Cameron, K. D. Conroy, B. Ellis; M. Lumsden, C. L. B. Macdonald, R. McDonald, A. D. Phillips, P. J. Ragogna, R. W. Schurko; D. Walsh, R. E. Wasylshen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14012; b) N. Burford; T. S. Cameron, D. J. LeBlanc, A. D. Phillips, T. E. Concolino, K.-C. Lam, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5413; c) N. Burford, P. J. Ragogna, R. McDonald, M. J. Ferguson, *Chem. Commun.* **2003**, 2066, d) N. Merceron, K. Miqueu, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6806.
- [23] a) Z. Fei, N. Biricik, D. Zhao, R. Scopelliti, P. J. Dyson, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2228 2230; b) M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587; c) M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, T. Matsushita, K. Nishimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2495; d) T. Kaukorat, I. Neda, R. Schmutzler, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 53; e) N. Burford, T. S. Cameron, D. J. LeBlanc, P. Losier, S. Sereda, G. Wu, *Organometallics* **1997**, *16*, 4712; f) T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, W. W. Schöller, G. Bertrand, *Science* **2000**, *289*, 754; g) T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, W. W. Schöller, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2506.
- [24] a) R. Huisgen, I. Ugi, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 2914; b) I. Ugi, H. Perlinger, L. Behringer, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2324; c) I. Ugi, R. Huisgen, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 531; J.D. Wallis, J.D. Dunitz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1983, 910.
- [25] a) M. Baudler, D. Düster, D.Z. Ouzounis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *544*, 87; b) O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 59; c) M. Baudler, D. Z. Ouzounis, *Naturforsch. Teil B*, **1989**, *44*, 381; d) M. Baudler, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 429.
- [26] G. David, E. Niecke, M. Nieger, V. van der Gönna, W. W. Schöller, *Chem. Ber.* **1993**, *126(7)*, 1513.



- 
- [27] a) A. Hahma, E. Holmberg, N. Hore, R. Tryman, S. Wallin, H. Östmark, *33<sup>th</sup> Int. Annual Conf. of ICT*, Karlsruhe, Germany, **2002**, 62/1; b) A. Vij, J. G. Pavlovich, W. W. Wilson, V. Vij, K. O. Christe, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2002**, 41(16), 3051; c) H. Östmark, S. Wallin, T. Brinck, P. Carlqvist, R. Claidge, E. Hedlun, L. Yudina, *Chem Phys. Let.* **2003**, 379(5,6), 539; d) C. John, L. A. Burke, *Chem. Commun.* **2003**, 8, 10161017; e) L. Belau, Y. Haas, S. Zilberg, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108(52), 11715; f) P. Carlqvist, H. Östmark, T. Brinck, *J. Org. Chem.* **2004**, 69(9), 3222.
- [28] a) A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, *Heterophospholes in Multiple Bonding and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (eds. M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1990**, 258; b) J. D. Woolins, *Non-Metal Rings, Cages and Clusters*, Chichester: John Wiley & Sons, **1988**.
- [29] A. Michaelis, G. Schroeter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, 27, 490.
- [30] a) N. Burford, K. D. Conroy, J. C. Landry, P. J. Ragogna, M. J. Ferguson, R. McDonald, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 8245; b) N. Burford, J. C. Landry, M. J. Ferguson, R. McDonald, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5897.
- [31] A. H. Cowley, M. Lattman, J. C. Wilburn, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2916.
- [32] a) K. Seppelt, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 1247; b) N. Metzler, H. Nöth, H. Sachdev, *Angew. Chem.* **1994**, 106 (17), 1837; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 17, 1746.
- [33] a) E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, NBO Version 3.1; b) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899.
- [34] Holleman Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, Anhang IV.
- [35] R. J. Wright, J. Steiner, S. Beaini, P. P. Power, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 1939.
- [36] a) Ch. Kruppa, M. Nieger, M. Ross, I. Váth, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 165. b) Vasisht, S. K.; Kaur, T. P.; Usha, K.; Kaushal, J.; Bandhu, K. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **1995**, 107, 189.
- [37] C. J. Carmalt, J. D. Mileham, A. J. P. White, D. J. Williams, J. W. Steed, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6035.
- [38] (a) M. J. S. Gynane, A. Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Dalton* **1980**, 2428; b) K. M. Flynn, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*

- 
- 1983**, *105*, 7460; c) S. K. Vasisht, M. Sood, P. K. Verma, T. Kaur, K. Usha, *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements* **1990**, *47*, 349; d) K. Miqueu, J.-M. Sotiropoulos, G. P. Pfister-Guillouzo, V. D. Romanenko, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 930.
- [39] P. Geymayer, E. G. Rochow, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 618; b) Breed, L. W.; Elliot, R. L.; Wiley, J. C. *J. Organomet.* **1970**, *24*, 315.
- [40] N. Burford, T. S. Cameron, Ch. L. B. Macdonald, K. N. Robertson, R. Schurko, D. Walsh, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8058.

## Publikationen

30. Mono-, Di-, and Tricoordinated Phosphorus Attached to a N-N Unit: An Experimental and Theoretical Study.  
Gerd Fischer, Sebastian Herler, Peter Mayer, Axel Schulz, Alexander Villinger, Jan J. Weigand.  
*Inorg. Chem.* **2005**, 44(6), 1740 – 1751.
29. The Stability of Acylpyridinium Cations and their Relation to the Catalytic Activity of Pyridine Bases.  
Ingmar Held, Alexander Villinger, Hendrik Zipse.  
*Synthesis* **2005**, 9, 1425 – 1430.
- 28b. A Triazadiphosphole.  
Sebastian Herler, Peter Mayer, Jörn Schmedt auf der Günne, Axel Schulz, Alexander Villinger, Jan J. Weigand.  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44(47), 7790 – 7793.
- 28a. Ein Triazadiphosphol.  
Sebastian Herler, Peter Mayer, Jörn Schmedt auf der Günne, Axel Schulz, Alexander Villinger, Jan J. Weigand.  
*Angew. Chem.* **2005**, 117(47), 7968 – 7971.
27. On the Staudinger Reaction of  $SP(N_3)_3$  with  $PPh_3$  and  $(Me_3Si)_2N-(Me_3Si)N-PPh_2$ .  
Nadine Götz, Sebastian Herler, Peter Mayer, Axel Schulz, Alexander Villinger, Jan J. Weigand.  
*Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 10, 2051 – 2057.
26.  $GaCl_3$ -assisted [2+3] cycloaddition: A route to tetrazaphospholes.  
Alexander Villinger, Peter Mayer, Axel Schulz.  
*Chem. Commun.* **2006**, 11, 1236 – 1238.
25. Nonlinear, Resonance-Stabilized Pseudohalides: From Alkali Methanides to Ionic Liquids of Methanides.

- Harald Brand, Joel Liebman, Axel Schulz, Peter Mayer, Alexander Villinger.  
*Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4294 – 4308.
24. Reinvestigation of hydrazinium tetrafluoroborate.  
Markus Kowalewski, Peter Mayer, Axel Schulz, Alexander Villinger.  
*Acta Cryst.* **2006**, E62, i248 – i249
23. GaCl<sub>3</sub>-assisted [3+2] Cycloaddition: A Route to New Binary PN-Heterocycles.  
Peter Mayer, Axel Schulz, Alexander Villinger.  
*J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 2839 – 2842.
22. Forschungsbericht – Research Report  
Modern Aspects of Pseudohalogen Chemistry: News from CN- and PN-Chemistry.  
Harald Brand, Axel Schulz, Alexander Villinger.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 22 – 35.
21. An Unusual Reaction: A GaCl<sub>3</sub>-Assisted Methyl/Chlorine Exchange in Silylated Hydrazinodichloroarsane.  
Peter Mayer, Axel Schulz, Alexander Villinger.  
*Inorg. Chem.* **2007**, 46, 8316 – 8322.
20. Adducts of Gallium Trichloride and Bis(trimethylsilyl)sulfur Diimide.  
Christopher Hubrich, Axel Schulz, Alexander Villinger.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 2362 – 2366.
19. N-Methyl-2-pyrrolidone hydrochloride.  
Sebastian Herler, Peter Mayer, Axel Schulz, Alexander Villinger.  
*Acta Cryst.* **2007**, E63, o3991.
18. (Acetonitrile- $\kappa$ N)trichloridogallium(III).  
Markus Schaffrath, Axel Schulz, Alexander Villinger.  
*Acta Cryst.* **2007**, E63, m2764.
17. Transition-Metal-Free Boron–Carbon Bond Activation: Insertion of an NNP Fragment into a Boron–Carbon Bond.

- Markus Kowalewski, Burkart Krumm, Peter Mayer, Axel Schulz, Alexander Villinger.  
*Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5319 – 5322.
16. Redetermination of bis(*S*-methylthiuronium)sulfate.  
Harald Brand, Christopher Hubrich, Kurt Polborn, Axel Schulz, Alexander Villinger.  
*Acta Cryst.* **2007**, *E63*, o4733.
15. 2-Amino-6-ethoxy-4-methylpyridine-3,5-dicarbonitrile.  
Constantin Mamat, Axel Schulz, Alexander Villinger.  
*Acta Cryst.* **2007**, *E63*, o4936.
- 14b. Tetrazaarsole: A new class of binary As/N heterocycles.  
Axel Schulz, Alexander Villinger.  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 603 – 606.
- 14a. Tetrazaarsole: Eine neue Klasse binärer As/N Heterozyklen.  
Axel Schulz, Alexander Villinger.  
*Angew. Chem.* **2008**, *120*, 614 – 617.
13. Titanocene mediated formation of Phosphorous-phosphorous bonds  
Markus Schaffrath, Alexander Villinger, Dirk Michalik, Uwe. Rosenthal, Axel Schulz,  
*Organomet.* **2008**, *27*(7), 1393 – 1398.
- 12a. Ein kationisches cyclisches Phosphor(III) Azid.  
Dirk Michalik, Axel Schulz, Alexander Villinger, Nico Weding.  
*Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6565 – 6568.
- 12b. A Cationic Cyclic Phosphorous(III) Azide.  
Dirk Michalik, Axel Schulz, Alexander Villinger, Nico Weding.  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6465 – 6468.
11. Staudinger Reaction as a Way Out to Avoid Cyclization in the Reaction of  
Hydrazino(dichloro)phosphane with Trimethylsilylazide.  
Axel Schulz, Alexander Villinger.

- Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4199 – 4203.
10. Adducts of Cyclodiphosph(V)azenes: Synthesis and Structure.  
Christopher Hubrich, Axel Schulz, Alexander Villinger.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 1403 – 1408.
  9. Synthesis and Structure of Monomeric, Trimeric, and Mixed Phenylcyanamides.  
Harald Brand, Peter Mayer, Axel Schulz, Thomas Soller, Alexander Villinger.  
*Chem. Asian J.* **2008**, 3, 1050 – 1058.
  8. Lewis-Acid-assisted Methyl Exchange Reactions in Silylated Aminodichloroarsanes.  
Axel Schulz, Alexander Villinger.  
*Inorg. Chem.* **2008**, im Druck.
  - 7b. A blue homoleptic Bismut-Nitrogen Cation.  
Wolfgang Baumann, Alexander Villinger, Axel Schulz.  
*Angew. Chem.* **2008**, angenommen.
  - 7a. Ein blaues homoleptisches Bismut-Stickstoff Kation.  
Wolfgang Baumann, Alexander Villinger, Axel Schulz.  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, angenommen.
  6. GaCl<sub>3</sub>-assisted Cyclization Reactions in Hypersilyl(trimethylsilyl)aminodichlorophosphine.  
Alexander Villinger, Ronald Wustrack, Andrea Westenkirchner, Axel Schulz.  
*Inorg. Chem.* **2008**, im Druck.
  5. The Molecular Structure of Mesitylammonium Tetrafluoroborate.  
Isabel Schicht, Helmut Reinke, Axel Schulz, Alexander Villinger.  
*Anal. Sciences*, **2008**, angenommen.
  4. GaCl<sub>3</sub>-assisted Methyl/Chlorine Exchange in silylated Hydrazinochlorophenylphosphane.  
Dirk Michalik, Christopher Hubrich, Axel Schulz, Alexander Villinger.

*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, eingereicht.

3. Synthesis of (p-Cyanophenoxy)-silanes and their application in the synthesis of 1,2,3,5-Dithiadiazolyl-Radicals.  
Christopher Hubrich, Kurt Polborn, Axel Schulz, Alexander Villinger.  
*Phosphorus, Sulfur, Silicon & Relat. Elem.* **2008**, eingereicht.
2. Cationic Cyclic Arsenic (III) Azides.  
Christine Fischer, Axel Schulz, Alexander Villinger.  
*J. Am. Chem. Soc.* **2008**, eingereicht.
1. The Potential-Energy-Surface for the Formation of Triazadiphosphol.  
Axel Schulz, Alexander Villinger.  
*Struct. Chem.* **2008**, eingereicht.

#### **Publikationen AK Langer**

14. Efficient synthesis of 2,6-dioxo-1,2,3,4,5,6-hexahydroindoles based on the synthesis and reactions of (2,4-dioxocyclohex-1-yl)acetic acid derivatives.  
Benard Juma, Muhammad Adeel, Alexander Villinger, Peter Langer.  
*Tetrahedron Letters* **2008**, 49, 2272 – 2274.
13. Diversity-Oriented Synthesis of Functionalized 1-Aminopyrroles by Regioselective ZnCl<sub>2</sub>-Catalyzed One-Pot 'Conjugate Addition/Cyclization'Reactions of 1,3-Bis(silyl enol ethers) with 1,2-Diaza-1,3butadienes.  
Vahuni Karapetyan, Satenik Mkrtchyan, Andreas Schmidt, Orazio A. Attanasi, Gianfranco Favi, Fabio Mantellini, Alexander Villinger, Christine Fischer, Peter Langer.  
*Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 1331 – 1336.
12. First Cyclocondensations of 1,3-Bis(trimethylsilyloxy)buta-1,3-dienes with 1,1-Dimethoxy-4,4,4-trifluorobut-1-en-3-one.  
Mathias Lubbe, Alina Bunescu, Muhammad Sher, Alexander Villinger, Peter Langer.  
*Synlett* **2008**, 12, 1862 – 1864.

11. Synthesis of 7,8-Benzo-4-hydroxy-1,9-diazabicyclo[3.3.1]non-3-enes by Cyclization of 1,3-Bis(Silyl Enol Ethers) with Quinazolines.  
Vahuni Karapetyan, Satenik Mkrtchyan, Andreas Schmidt, Jörg-Peter Gütlein, Alexander Villinger, Helmut Reinke, Haijun Jiao, Christine Fischer, Peter Langer.  
*Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 2961 – 2968.
10. Regioselective Synthesis of Functionalized 3-(Methylthio)phenols by the First Formal [3+3] Cyclocondensations of 1,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadienes with 1,1-Bis(methylthio)-1-en-3-ones  
Mathias Lubbe, Renske Klassen, Tiana Trabhardt, Alexander Villinger, Peter Langer.  
*Synlett.* **2008**, *15*, 2331 – 2333.
9. Regioselective synthesis of 6-halomethyl-5,6-dihydro-4H-1,2-oxazines based on cyclizations of arylalkenyl-oximes.  
Vahuni Karapetyan, Satenik Mkrtchyan, Tung T. Dang, Alexander Villinger, Helmut Reinke, Peter Langer, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8010 – 8015.
8. Synthesis of 4-Hydroxy- and 2,4-Dihydroxy-homophthalates by [4+2] Cycloaddition of 1,3Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadienes with Dimethyl Allene-1,3-dicarboxylate.  
Ibrar Hussain, Mirza A. Yawer, Bettina Appel, Muhammad Sher, Ahmed Mahal, Alexander Villinger, Christine Fischer, Peter Langer.  
*Tetrahedron* **2008**, *64*, 8003 – 8009.
7. One-pot synthesis of 6-(thien-2-yl)- and 6-(fur-2-yl)salicylates based on regioselective [3 + 3] cyclocondensations of 1,3-bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadienes.  
Ibrar Hussain, Abdolmajid Riahi, Mirza Arfan Yawer, Alexander Villinger, Christine Fischer, Helmar Görls, Peter Langer.  
*Org. Biomol. Chem.*, **2008**, *6*, 3542 – 3551.
6. Synthesis and Reactions of the First 2-Chloro-1,3-bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadienes.  
Stefanie Reim, Muhammad Adeel, Ibrar Hussain, Mirza A. Yawer, Alexander Villinger, Peter Langer.



*Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4901 – 4904.

5. Efficient Synthesis of Substituted Selenophenes based on the First Palladium(0)-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Tetrabromoselenophene.  
Tung T. Dang, Alexander Villinger, Peter Langer.  
*Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2109 – 2117.
4. Synthesis of 7,8-Benzo-4-hydroxy-1,9-diazabicyclo[3.3.1]non-3-enes by Cyclization of 1,3-Bis(Silyl Enol Ethers) with Quinazolines.  
Vahuni Karapetyan, Satenik Mkrtchyan, Andreas Schmidt, Jörg-Peter Gütlein, Alexander Villinger, Helmut Reinke, Haijun Jiao, Christine Fischer, Peter Langer.  
*Org. Biomol. Chem.* **2008**, angenommen.
3. Regioselective Synthesis of Functionalized 2-(Aryloxythio)-benzoates by the First [3+3] Cyclizations of 3-Aryloxythio-1-silyloxy-1,3-butadienes with 3-Alkoxy-2-en-1-ones.  
Inam Iqbal, Muhammad Imran, Alexander Villinger, Peter Langer.  
*Synthesis* **2009**, angenommen.
2. Hetero-Diels-Alder Reaction of 1,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadienes with Arylsulfonylcyanides. Synthesis and Antimicrobial Activity of 4-Hydroxy-2-(arylsulfonyl)pyridines” Ibrar Hussain, Mirza Arfan Yawer, Michael Lalk, Alexander Villinger, Christine Fischer, Peter Langer.  
*Bioorg. Med. Chem.* **2009**, angenommen.
1. Regioselective Synthesis of Functionalized Biaryls based on the First [3+3] Cyclocondensations of 4-Aryl-1,3-bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadienes.  
Muhammad Adeel, Muhammad A. Rashid, Nasir Rasool, Rasheed Ahmad, Alexander Villinger, Helmut Reinke, Christine Fischer, and Peter Langer.  
*Synthesis* **2009**, angenommen.

## Buchkapitel

1. Chapter 15  
Nitrosomethanides and their acids: Synthesis, structure and bonding.  
Axel Schulz, Harald Brand, Alexander Villinger.  
*The chemistry of hydroxylamines, oximes and hydroxamic acids*  
Edited by Z. Rappoport and J. F. Liebman 2008, John Wiley & Sons, Ltd

## Vorträge

5. GaCl<sub>3</sub>-assistierte [3+2] Cycloaddition: Ein Syntheseweg zu neuen PN-Heterocyclen.  
Axel Schulz, Alexander Villinger. ADUC Tagung, Universität Hamburg, 20.03.2006.
4. GaCl<sub>3</sub>-assisted [3+2] Cycloaddition: A Route to New Binary PN-Heterocycles.  
Axel Schulz, Alexander Villinger. 11<sup>th</sup> International Symposium on Inorganic Ring Systems, Oulu Finland, 30.07 – 04.08. 2006.
3. GaCl<sub>3</sub>-assisted [2 + 3] cycloaddition: A new route to azaphospholes and azaarsoles.  
Alexander, Villinger, Axel Schulz, 10<sup>th</sup> Northern-German Doctoral Student Colloquium of Inorganic Chemistry, Jacobs University, Bremen, 26.09 – 28.09. 2007.
2. First 1-chloro-2,4-di(aryl)-*cyclo*-1,3-dipnicta-2,4-diazenium cations  
-kinetic stabilization by sterically demanding terphenyl ligands.  
Alexander Villinger, Nico Weding, Axel Schulz. 10<sup>th</sup>. Frühjahrssymposium 2008, Young Scientists Conference On Chemistry, Rostock, 27.3.-29.3.2008.
1. Neue schwach koordinierende Anionen auf der Basis von CN-Addukt-Verbindungen.  
Karsten Voß, Alexander, Villinger, Axel Schulz.  
11<sup>th</sup> Northern-German Doctoral Student Colloquium Of Inorganic Chemistry, Burg Warberg, 25.09 – 26.09. 2008.

## Posterbeiträge

7. Mono-, Di-, and Tricoordinated Phosphorus Attached to a N-N Unit: An Experimental and Theoretical Study.

- Münchener Industrie-Tag, Oktober 2005.  
Sebastian Herler, Axel Schulz, Alexander Villinger, Jan J. Weigand.
6. 4-Bis-(trimethylsilylamino)-1,2,4,3,5-Triazadiphosphole: The first Triazadiphosphole.  
GDCh-Jahrestagung Düsseldorf, September 2005.  
Sebastian Herler, Axel Schulz, Alexander Villinger.
  5. GaCl<sub>3</sub>-assisted [2+3] cycloaddition: A route to azaphospholes.  
Transatlantic Frontiers of Chemistry, The New England Center, Durham, New Hampshire, USA, 2006.  
Axel Schulz, Alexander Villinger.
  4. A New Approach to Cyclodiphosphazenes.  
10<sup>th</sup> Northern-German Doctoral Student Colloquium of Inorganic Chemistry, Jacobs University, Bremen, 26.09 – 28.09.2007.  
Christopher Hubrich, Alexander Villinger, Axel Schulz.
  3. A new Approach to Cyclodiphosphazenes.  
10<sup>th</sup>. Frühjahrssymposium 2008, Young Scientists Conference On Chemistry, Rostock, 27.3.-29.3.2008.  
Christopher Hubrich, Alexander Villinger, Axel Schulz.
  2. Synthesis and reactions of a N,N'-Dihypersilyl-diazadiphosphetidine.  
10<sup>th</sup>. Frühjahrssymposium 2008, Young Scientists Conference On Chemistry, Rostock, 27.3.-29.3.2008.  
Rene Kuzora, Alexander Villinger, Ronald Wustrack, Axel Schulz.
  1. A blue homoleptic Bismut-Nitrogen Cation.  
11<sup>th</sup> Northern-German Doctoral Student Colloquium of Inorganic Chemistry, Burg Warberg, 25.09 – 26.09. 2008.  
Wolfgang Baumann, Alexander Villinger, Axel Schulz.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Villinger, Alexander

Geburtsdaten: 19. August 1978 in München

Familienstand: ledig

Staatsangehörigkeit: deutsch

## Schulbildung

09/1985 – 07/1989 Volksschule München am Winthirplatz (Grundschule).

09/1989 – 07/1990 Volksschule München am Winthirplatz (Hauptschule).

09/1990 – 07/1999 Städtisches Adolf-Weber-Gymnasium, München.

Abschluss: Allgemeine Hochschulreife.

## Zivildienst

08/1999 – 08/2000 Labor für Tumorummunologie am Institut für Klinische Forschung-Chirurgie, Prof. Dr. M. M. Heiss, Klinikum der Ludwig-Maximilians-Universität, Grosshadern, München.

## Studium

10/2000 – 10/2002 Chemie – Studium an der Ludwig-Maximilians-Universität München. Abschluss: Vordiplom.

10/2002 – 05/2005 Chemie – Studium an der Ludwig-Maximilians-Universität München. Abschluss: Diplom.

05/2005 – 11/2005 Diplomarbeit „Untersuchung der Galliumtrichlorid-Assistierten Trimethylsilylchlorid Eliminierung zum Aufbau binärer Azaphosphole“ Abschluss: Diplom-Chemiker (univ.).

12/2005 – 9/2006 Anfertigung der Dissertation im Arbeitskreis PD Dr. Axel Schulz an der Ludwig-Maximilians-Universität München.

10/2006 – 10/2008 Anfertigung der Dissertation im Arbeitskreis Prof. Dr. Axel Schulz an der Universität Rostock.

## **Berufstätigkeit**

- 09/2000 – 11/2000      Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Klinische Forschung-Chirurgie, Prof. Dr M. M. Heiss, Klinikum der Ludwig-Maximilians-Universität, Grosshadern, München.
- 11/2000 – 02/2001      Freier Mitarbeiter in der Klinischen Forschung bei TRION Pharma GmbH München, auf Honorar.
- 04/2003 – 07/2003      Wissenschaftliche Hilfskraft am Department Chemie und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München, Institut für Organische Chemie, Arbeitskreis Dr. Bernd F. Straub
- 12/2004 – 12/2005      Freier Mitarbeiter als Betreuer im Besucherlabor des Deutschen Museums München, auf Honorar.
- 01/2006 – 9/2006      Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Department Chemie und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München, Lehrstuhl für Anorganische Molekülchemie, Arbeitskreis PD Dr. Axel Schulz.
- seit 10/2006      Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Chemie der Universität Rostock, Lehrstuhl für Anorganische und Elementorganische Chemie, Arbeitskreis Prof. Dr. Axel Schulz.

## **Mitgliedschaften**

- seit 10/2005      Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh)