

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Einfluss von sterisch anspruchsvollen Substituenten auf die Reaktivität von NP-Verbindungen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock

vorgelegt von Sebastian Berthold, geboren am 08.09.1995 in Magdeburg
Rostock, 13.04.2023

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2020 bis März 2023 am Institut für Chemie der Universität Rostock am Lehrstuhl für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Axel Schulz angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz, Universität Rostock, Institut für Chemie
2. Gutachter: Prof. Dr. Wolfram Seidel, Universität Rostock, Institut für Chemie

Jahr der Einreichung: 13.04.2023

Jahr der Verteidigung: 04.07.2023

Erklärung

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

Rostock, 13.04.2023

Sebastian Berthold

Danksagungen

Als Erstes möchte ich mich bei **Prof. Dr. Axel Schulz**, für das in mich gesetzte Vertrauen diese Promotionsarbeit durchzuführen, bedanken. Trotz einiger Rückschläge gelang es ihm stets mich durch Hinweise und Ideen immer wieder für die Chemie zu begeistern. Seine Art Probleme anzugehen und auch auf Kleinigkeiten Acht zugeben, hat mich nachhaltig geprägt.

Weiterer Dank gilt **Dr. Ronald Wustrack**, welcher mir über die letzten fünf Jahre als Betreuer mit Rat und Tat zur Seite stand und mit sowohl Denkanstößen als auch Ratschlägen immer bereit war zu helfen. Zudem bedanke ich mich für unsere unterhaltsamen Mittagessen.

Bei **Dr. Jonas Bresien** möchte ich mich für die große Unterstützung bei den quantenchemischen Berechnungen und den Spaß auf den Tagungsreisen bedanken.

Prof. Dr. Hansjörg Grützmaker und **Moritz Scharnhözl** möchte ich für die Synthese und zur Verfügung Stellung des TROP-Amins danken.

Isabell Schicht und **Dr. Alexander Villinger** möchte ich für das Aussetzen und Vermessen der Einkristalle danken. Im Speziellen gilt der Dank Alex für das Lösen und Verfeinern der Strukturen, die es nicht in diese Arbeit geschafft haben.

Verena Looks, **Hannes Ziems**, **Henning Schätz** und **Iwan Ovtsharenko** danke ich für ihre engagierte Arbeiten im Rahmen ihrer Bachelor- bzw. Staatsexamsarbeiten.

Ohne die analytische Abteilung wäre eine solche Arbeit nicht durchführbar. Deswegen gilt großer Dank **Dr. Dirk Michalik** und **Heike Borgwaldt** für alle Routinemessungen, Sonderwünsche und Messungen kurz nach Feierabend. Zudem bedanke ich mich bei **Angela Weihs** (EA), **Jana Pittner** (EA) und **Sigrun Roßmeisel** (MS, EA). Außerdem bin ich **Nadja Kohlmann**, **Paul Goschnick** und **Jana Unger** für die gute Zusammenarbeit dankbar.

Bei allen Mitgliedern und ehemaligen Mitglieder des **Arbeitskreises Schulz**, die ich über die letzten Jahre kennenlernen durfte, bedanke ich mich für das angenehme Arbeitsklima und hilfreichen Diskussionen. Besonderer Dank gilt **Liesa Eickhoff**, **Edgar Zander**, **Justin Kröger** und **Yannic Pilopp**, die mich über die letzten Jahre oft aufgebaut haben, wenn Reaktionen mal wieder nicht funktionierten und mir fachlich und privat immer zur Seite standen.

Besonderer Dank gilt meiner **Familie**, die mich über die letzten acht Jahre immer unterstützt, aufgebaut und bestärkt hat meinen Weg fernab an der Küste weiterzugehen. Meinen Eltern **Norbert** und **Diana** möchte ich für die finanzielle und emotionale Unterstützung herzlich danken. Ihr habt mir gezeigt, dass ich es bis hierherschaffen kann. Danke! Meinen Schwiegereltern **Irina** und **Bernhard** gebührt Dank, da sie mich nach Kräften bei meiner Arbeit und darüber hinaus immer unterstützt haben. Meiner Schwester **Jennifer** und meinem Cousin **Stefan** danke ich für das stets offene Ohr und die Bereitschaft immer zu helfen, wenn es nötig ist.

Zuletzt aber nicht minder möchte ich meiner wundervollen Frau **Ina** danken. Dein Beitrag, den du zu dieser Arbeit und zu dem Gelingen der letzten acht Jahre geleistet hast, lässt sich nicht mit ein paar Zeilen in Worte fassen. Ich werde dir immer dankbar dafür sein!

Herzlichen Dank an alle, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben!

Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit den Ergebnissen zum Einfluss von speziellen sterisch anspruchsvollen Substituenten (Tipsi, Mes₃Si, T*, TROP) auf die Synthese und Reaktivität von N₂P₂-Biradikalen und deren Vorläuferverbindungen sowie dem Abspaltungsverhalten der Substituenten. Dafür wurden die Amine nach teilweise bekannten Literaturvorschriften hergestellt. Die Darstellung und Charakterisierung der Diphosphadiazane gelang für Tipsi, T* und TROP, welche mit verschiedenen Reagenzien reduziert wurden. Für T* wurde die Synthese des Biradikals und dessen Reaktivität beschrieben. Dabei konnte ein neuartiges Doppelsalz Mg[NPN][PNP] isoliert und charakterisiert werden. Hinweise auf eine erfolgreiche Abspaltung der Substituenten konnten in ersten Versuchen bei Tipsi und T* gefunden werden. Weiterhin wurden Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität von Diaminodiphosphenen durchgeführt. Dabei konnte die Verbindung (TerN(TMS)P)₂ isoliert, charakterisiert und hinsichtlich ihrer Reaktivität untersucht werden.

Summary

This PhD thesis reports on the influence of sterically demanding substituents (Tipsi, Mes₃Si, T*, TROP) on the synthesis and reactivity of N₂P₂ biradicals and their precursors as well as the cleavage behaviour of the substituents. Therefore, the amines were synthesized according to partially literature protocols. The preparation and characterisation of the diphosphadiazanes succeeded for Tipsi, T* and TROP being reduced by different reducing agents. The biradical [P(μ-NT*)]₂ could be prepared, fully characterized and its reactivity was described. The formation of the novel double salt Mg[NPN][PNP], being formed in a one-pot reaction of the diphosphadiazane, Mg and tolan, could be observed. Initial evidence for the successful cleavage of the substituent from the biradical were found for Tipsi and T*. Furthermore, studies on the synthesis and reactivity of diaminodiphosphenes were carried out, resulting in the isolation, characterization, and reactivity study of the new compound (TerN(TMS)P)₂.

Für Brigitta

Inhaltsverzeichnis

1	Zielsetzung und Motivation.....	1
2	Einleitung	3
2.1	ZINTL-Anionen	3
2.2	Biradikale	5
2.3	Diphosphadiazane	9
2.4	Auswahl der Substituenten.....	10
2.5	Diaminodiphosphene.....	12
3	Ergebnisse und Diskussion.....	15
3.1	Silizium-zentrierte Substituenten	15
3.1.1	Der (<i>p</i> - <i>i</i> PrPh) ₃ Si-Substituent (T _{psi})	17
3.1.2	Der Mes ₃ Si-Substituent	29
3.2	Kohlenstoff-zentrierte Substituenten.....	42
3.2.1	Der (<i>p</i> - <i>t</i> BuPh) ₃ C-Substituent (T [*])	42
3.2.2	Der TROP-Substituent.....	69
3.3	Diaminodiphosphene.....	82
4	Zusammenfassung und Ausblick.....	89
5	Anhang	93
5.1	Arbeitstechnik	93
5.2	Analysenmethoden	95
5.3	Strukturaufklärung.....	96
5.4	Spektroskopische Details	104
5.4.1	⁷ Li-NMR-Spektren von 4T [*]	104
5.4.2	¹ H-NMR-Spektrum von 15T [*]	104
5.4.3	¹ H-NMR-Spektrum der Reaktion von 6T [*] mit KH	105

5.5	Rechenmethoden.....	106
5.5.1	Generelle Anmerkungen	106
5.5.2	Thermodynamische Daten	107
5.5.3	Vergleich der Isomere der Diphosphadiazane	108
5.5.4	Kegelwinkel und <i>buried volume</i>	109
5.5.5	CASSCF-Berechnungen	112
5.6	Darstellung der Verbindungen.....	115
5.6.1	Synthese von Tipsi–H (1Tipsi)	115
5.6.2	Synthese von Tipsi–Cl (2Tipsi)	118
5.6.3	Synthese von Tipsi–NH ₂ (3Tipsi).....	121
5.6.4	Hydrolyse von Tipsi–NH ₂ (8Tipsi).....	124
5.6.5	Synthese von Tispi–N(H)PCl ₂ (4Tipsi)	126
5.6.6	Synthese von [PCl(μ -NTipsi)] ₂ (5Tipsi)	128
5.6.7	Reduktionsversuche von [PCl(μ -NTipsi)] ₂ (5Tipsi)	130
5.6.8	Abspaltungsversuch mit [PCl(μ -NTipsi)] ₂ (5Tipsi).....	131
5.6.9	Synthese von Mes ₃ Si–H (1Mes₃Si).....	132
5.6.10	Synthese von Mes ₃ Si–Cl (2Mes₃Si).....	133
5.6.11	Synthese von Mes ₃ Si–NH ₂ (3Mes₃Si)	135
5.6.12	Synthese von Mes ₃ Si–N(H)PCl ₂ (4Mes₃Si).....	137
5.6.13	Synthese von 9Mes₃Si	140
5.6.14	Syntheseversuche von [PCl(μ -NMes ₃ Si)] ₂ (5Mes₃Si)	143
5.6.15	Reduktionsversuche von [PCl(μ -NMes ₃ Si)] ₂ (5Mes₃Si).....	145
5.6.16	Synthese von T*–OH (1aT*)	146
5.6.17	Synthese von T*–Cl (2T*)	148
5.6.18	Synthese von T*–NH ₂ (3T*).....	150
5.6.19	Synthese von T*–N(H)PCl ₂ (4T*)	153
5.6.20	Synthese von T*–NH ₃ Cl (3aT*)	156

5.6.21	Synthese von $[T^*N(H)-P(\mu-NT^*)_2P-Cl]$ (10T*)	158
5.6.22	Synthese von $[T^*N(H)-P(\mu-NT^*)_2P(H)O]$ (11T*)	161
5.6.23	Synthese von $[PCl(\mu-NT^*)]_2$ (5T*).....	163
5.6.24	Synthese von $T^*-N(H)TMS$ (3bT*).....	165
5.6.25	Synthese von $T^*-N(H)-P(Cl)-N(H)-T^*$ (12T*)	168
5.6.26	Synthese von $[P(\mu-NT^*)]_2$ (6T*)	169
5.6.27	Synthese von $[(PhC)P(\mu-NT^*)]_2$ (14T*).....	170
5.6.28	Synthese von $[NPN][PNP]Mg$ (15T*).....	173
5.6.29	Synthese von $[O-P(\mu-NT^*)_2P-C(Et)]$ (16T*)	175
5.6.30	Synthese von $[SP(\mu-NT^*)]_2$ (17T*)	178
5.6.31	Synthese von $[Et-P(\mu-NT^*)_2P-Br]$ (18T*).....	179
5.6.32	Synthese von $[IP(\mu-NT^*)]_2$ (5aT*).....	179
5.6.33	Abspaltungsversuche mit $[P(\mu-NT^*)]_2$ (6T*)	180
5.6.34	Synthese von $TROP-N(H)PCl_2$ (4TROP).....	182
5.6.35	Synthese von $[PCl(\mu-NTROP)]_2$ (5TROP).....	184
5.6.36	Reduktionsversuche von $[PCl(\mu-NTROP)]_2$ (5TROP).....	187
5.6.37	Synthese von $[tBu-P(\mu-NTROP)_2P-Cl]$ (19TROP).....	189
5.6.38	Synthese von $[Me-P(\mu-NTROP)_2P-Me]$ (20TROP).....	190
5.6.39	Abspaltungsversuche mit $[PCl(\mu-NTROP)]_2$ (5TROP).....	191
5.6.40	Syntheseversuch von $Ter-N(H)P=PN(H)-Ter$	192
5.6.41	Synthese von $Ter-N(TMS)P=PN(TMS)-Ter$ (22Ter)	193
5.6.42	Reaktion von 22Ter mit PCl_3	196
5.6.43	Synthese von $Ter-N(TMS)[PSP]N(TMS)-Ter$ (23Ter).....	197
5.6.44	Reaktion von 22Ter mit 1,3-Cyclohexadien.....	198
5.6.45	Reaktion von 22Ter mit 1,4-Cyclohexadien.....	198
6	Referenzen.....	199

Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl	FIA	<i>fluoride anion affinity</i> (Fluorid-Ionen Affinität)
AO	Atomorbital	exp.	experimentell
Äq.	Äquivalent(e)	gef.	gefunden
ATR	<i>attenuated total reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)	GIAO	gauge-independent AO
Bbp	2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl	HOMO	höchstes besetztes MO
ber.	berechnet	Hyp	Hypersilyl (Tris(trimethylsilyl)silyl)
^R Bhp	2,6-Bis(benzhydryl)-4- <i>R</i> -phenyl	<i>i</i>	iso oder ipso
Bn	Benzyl	IR	Infrarot
br	<i>broad</i> (breit, NMR)	kov.	kovalent
Bu	Butyl	LB	LEWIS-Base
cyclo	zyklisch (in Formeln)	Lit.	Literaturwert
CHD	Cyclohexadien	LS	LEWIS-Säure
d	Dublett	LUMO	tiefstes unbesetztes MO
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	<i>m</i>	meta
DMB	Dimethylbutadien	μ -	verbrückend (in Formeln)
DMC	Kohlensäuredimethylester	Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
DME	Ethylenglycoldimethylether	Mes*	Supermesityl (2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)
Dmp	2,6-Dimethylphenyl	Me	Methyl
EA	Elementaranalyse	MO	Molekülorbital
ELF	Elektronenlokalisierungsfunktion	<i>n</i>	normal
en	Ethylendiamin	NBO	natürliches Bindungsorbital
EP	Elektronenpaar	NHC	<i>N</i> -heterozyklisches Carben
<i>et al.</i>	<i>et alii/aliae</i> (und andere)	NLMO	natürliches lokalisiertes MO
Et	Ethyl	NLO	nicht lineare Optik

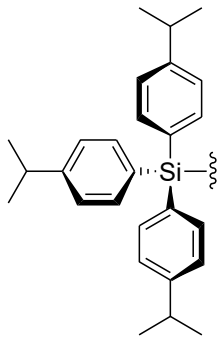
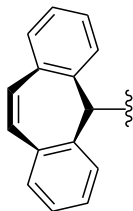
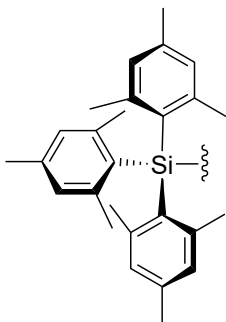
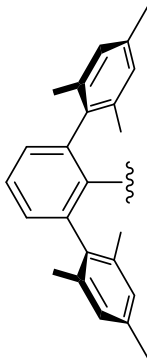
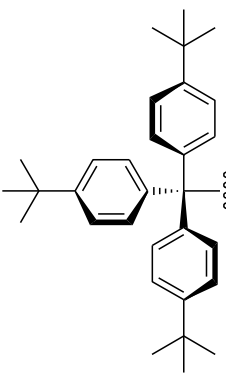
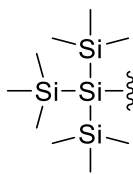
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> (Kernresonanz)	T*	Tri(4-tert-butylphenyl)methyl
NPA	Natürliche Populationsanalyse	Ter	Terphenyl (2,6-Dimesitylphenyl)
<i>o</i>	ortho	THF	Tetrahydrofuran
org.	organisch	Tipsi	Tri(4-iso-propylphenyl)silyl
<i>p</i>	para	TMS	Trimethylsilyl
PG	Punktgruppe	Tolan	Diphenylethin
Pr	Propyl	TROP	5 <i>H</i> -Dibenzo[a,d]cyclohepten
Ph	Phenyl	vdW	van der Waals
ppm	<i>parts per milion</i>	WCC	<i>weakly coordinating cation</i> (schwach koordinierendes Kation)
ref.	Referenz	X-Ray	Röntgendefraktometrie
RT	Raumtemperatur	Zers.	Zersetzung (Schmelzpunkt)
s	Singulett		
sep	Septett		
sim.	simuliert		
<i>t</i>	tertiär oder Triplett (NMR)		

Maßeinheiten

In dieser Arbeit werden die im Internationalen Einheitensystem (SI) gültigen Maßeinheiten verwendet. Alle davon abweichenden Einheiten und deren Umrechnung in SI-Einheiten sind im Folgenden aufgeführt:

Größe	Einheit	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheiten
Frequenz	MHz	Megahertz	$1 \text{ MHz} = 1 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$
	Hz	Hertz	$1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$
Länge	Å	Ångström	$1 \text{ Å} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
Leistung	mW	Milliwatt	$1 \text{ mW} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$\vartheta/^{\circ}\text{C} = T/\text{K} - 273.15$
Volumen	mL	Milliliter	$1 \text{ mL} = 1 \text{ cm}^3 = 1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$
Wärmemenge	kJ	Kilojoule	$1 \text{ kJ} = 1 \cdot 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$
Wellenzahl	cm ⁻¹	reziproke Zentimeter	$1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$
Zeit	d	Tag	$1 \text{ d} = 8.64 \cdot 10^4 \text{ s}$
	h	Stunde	$1 \text{ h} = 3.6 \cdot 10^3 \text{ s}$
	min	Minute	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$

Verzeichnis der synthetisierten Verbindungen

Name	Strukturformel	Name	Strukturformel
Tipsi		TROP	
Mes ₃ Si		Ter	
T*		Hyp	
		1	R-H
		1a	R-OH
		2	R-Cl
		2a	R-F
		3	R-NH ₂
		3a	R-NH ₃ Cl
		3b	R-NH TMS
		4	R-NH PCl ₂

Name	Strukturformel
4a	
5	
5a	
5b	
6	
7	
8	Tipsi-O-Tipsi
9	
10	

Name	Strukturformel
11	
11a	
12	
13	
14	
15	
16	

Name	Strukturformel
17	
18	
19	
20	
α -21	

Name	Strukturformel
β -21	
22	
22a	
22b	
23	

1 Zielsetzung und Motivation

In der Literatur sind die Tetrapniktogenide $[E_4]^{2-}$ ($E = \text{Bi, Sb, As, P}$) bis auf das Stickstoff-Derivat bereits bekannt. Isoelektronisch zum bekannten S_2N_2 wäre ein gemischtes Anion $[N_2P_2]^{2-}$. Die Synthese eines solchen ZINTL-artigen Dianions wäre ausgehend von einem $[P(\mu\text{-NR})]_2$ Biradikal durch Abspaltung des Substituenten R denkbar. Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität solcher Biradikale sind ein Schwerpunkt der Forschung im Arbeitskreis SCHULZ über die letzten Jahre bis heute. Zur Stabilisierung der Biradikale werden sterisch anspruchsvolle Substituenten benötigt. Die gewünschte nachträgliche Abspaltung der Substituenten stellt an diese besondere Ansprüche. Im Rahmen dieser Arbeit sollten verschiedene für eine Abspaltung geeignete Substituenten, wie Si- oder C-zentrierte Systeme, in Hinblick auf ihre Fähigkeit zur Stabilisierung von N_2P_2 -Biradikalen untersucht werden. Die Synthese der Biradikale sollte über die im Arbeitskreis etablierte Route (Abbildung 1, oben) erfolgen. Im Folgenden gilt das Interesse besonders der Reaktivität der Biradikale und ersten Abspaltungsmöglichkeiten der Substituenten R vom Stickstoff.

Alle neu synthetisierten Verbindungen inklusive der Nebenprodukte sollten isoliert und vollständig charakterisiert werden (NMR, IR/Raman, EA, X-Ray, MS), um ein Verständnis für die Reaktivität dieser Systeme zu gewinnen. Unterstützend sollten quantenchemische Berechnungen zu Eigenschaften, Bindungssituation und der sterischen Situation unternommen werden.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Herstellung von Precursoren zum Aufbau eines bisher unbekanntem fünfgliedrigen NP-Zyklus (Abbildung 1, unten). Als Ausgangsverbindung sollten Diaminodiphosphene mit sterisch anspruchsvollen Substituenten am Aminostickstoff synthetisiert und deren Reaktivität untersucht werden.

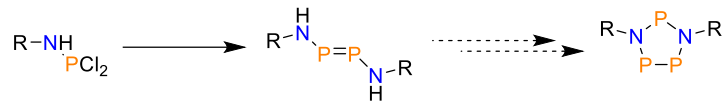
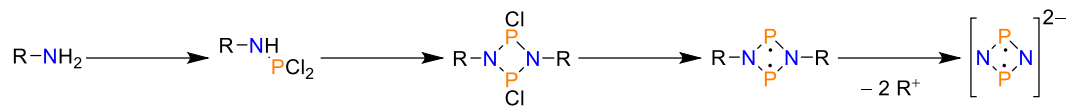


Abbildung 1. Schematische Darstellung der Synthese des Dianions $[\text{N}_2\text{P}_2]^{2-}$ über die Abspaltung von R^+ (oben) sowie die Herstellung eines Diaminodiphosphens (R = sterisch anspruchsvoller Substituent).

2 Einleitung

2.1 ZINTL-Anionen

Als ZINTL-Anionen werden Polyanionen aus Hauptgruppenelementen hauptsächlich der 13.-15. Gruppe bezeichnet, welche ohne Übergangsmetall stabil sind (Abbildung 2). Verbindungen mit Metallen werden ZINTL-Cluster genannt. Als Kationen kommen meist Elemente aus der Gruppe der Alkali- oder Erdalkalimetalle zum Einsatz.^[1]

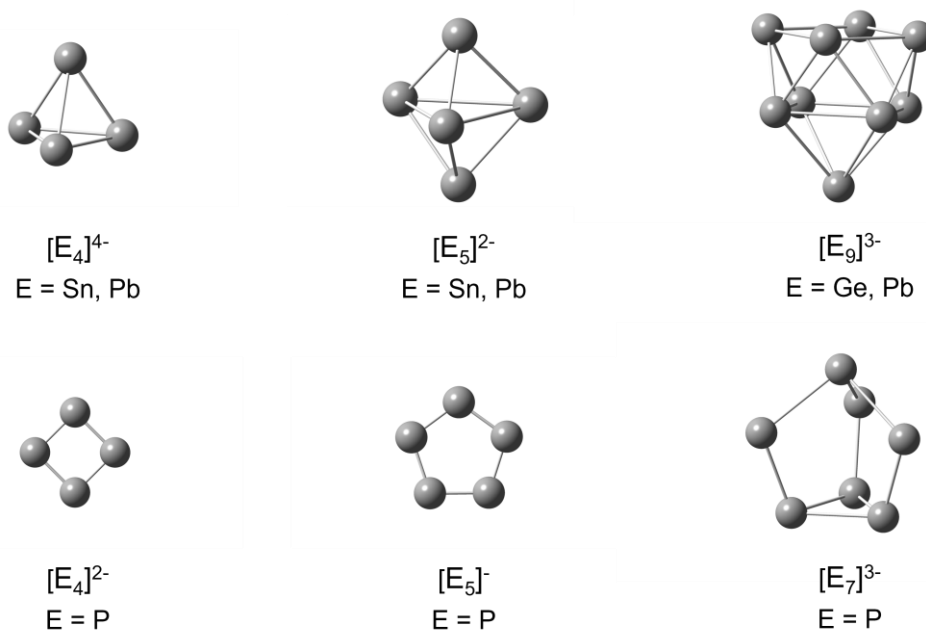


Abbildung 2. Darstellung von einigen bekannten ZINTL-Anionen.^[2-7]

Die Anzahl an Vertretern dieser Substanzklasse wuchs in den letzten Jahrzehnten stark an und stellt aufgrund ihrer Eigenschaften immer noch einen wichtigen Bereich in der Forschung dar (Koordination an Übergangsmetalle^[8-10], Alkylierungen^[11], Entwicklung von neuen Materialien^[12]). Die Anfänge dieser Chemie gehen auf die Experimente von JOANNIS im Jahr 1891 zurück.^[8] Er konnte beim Lösen von Blei in flüssigem Ammoniak eine intensive Grünfärbung beobachten bzw. bei Arsen eine gelbe Lösung.

Den Grund für dieses Phänomen fand jedoch erst ZINTL im Jahr 1931. Er identifizierte die Polyanionen $[\text{Pb}_9]^{4-}$, $[\text{Sn}_9]^{4-}$, $[\text{Sb}_7]^{3-}$ und $[\text{As}_7]^{3-}$ in Lösung.^[13] Mit seiner Forschung gilt er als Begründer dieser Chemie, weswegen diese Klasse von Anionen *post mortem* nach ihm benannt wurde. Im Jahr 1970 zeigten DIEHL und KUMMER, dass durch das Lösen von ZINTL-Phasen in Ethylendiamin (en) gleiche oder ähnliche Ionen beobachtet werden können.^[14] ZINTL-Phasen sind intermetallische Legierungen aus s-Block Metallen (z. B. Natrium) und p-Block Elementen (z. B. Zinn). Die Struktur und Bindungssituation von ZINTL-Anionen und -Phasen lassen sich mittels der WADE-MINGOS-Regeln oder des ZINTL-KLEMM-BUSMANN-Konzeptes abschätzen.^[15,16]

Den ersten strukturellen Beweis für viergliedrige homoatomare Anionen der 15. Gruppe (Abbildung 2, $[\text{E}_4]^{2-}$) legten CORBETT *et al.* im Jahr 1977 vor. Durch das Lösen von Zintl-Phasen der Zusammensetzung K_3Bi_5 oder K_3Bi_2 mit [2.2.2]Kryptand (4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan) in en gelang die Synthese von $[\text{Bi}_4]^{2-}$.^[17] Diese Methode eröffnete die Darstellung einer Vielzahl neuer ZINTL-Anionen. In den folgenden Jahren war mit der Verwendung von KGeSb und [2.2.2]Kryptand in en die Darstellung von $[\text{Sb}_4]^{2-}$ möglich.^[18] Das Arsen-Analogon wurde hingegen durch Reduktion von elementarem Arsen mit Natrium in flüssigem Ammoniak erhalten.^[19] Bei der Reduktion von rotem oder weißem Phosphor zur Synthese des leichteren Homologes entsteht hingegen das stabilere $[\text{P}_7]^{3-}$. Erst 2003 gelang es KORBER *et al.* durch die Nutzung von Diphosphan (P_2H_4) als Phosphorquelle $\text{Cs}_2[\text{P}_4] \cdot 2\text{NH}_3$ zu isolieren.^[7] Bisher konnte lediglich das leichteste Homolog $[\text{N}_4]^{2-}$ nicht isoliert oder beobachtet werden, wobei die Stabilität von Li_2N_4 durch Berechnungen vorausgesagt wird.^[20]

Nach dem GRIMM'schen Hydridverschiebungssatz lassen sich die Pniktogene dieser vielgliedrigen Anionen isoelektronisch durch CH-Einheiten ersetzen, wodurch das Cyclobutadien-Dianion ($\text{C}_2\text{H}_4^{2-}$) entsteht. Dadurch lässt sich die 6π -Aromatizität dieser Systeme formal ableiten. Dies zeigt sich experimentell zum einen in der thermischen Stabilität der Verbindungen ($\text{Cs}_2[\text{P}_4]$: $T_{\text{zer}} = 50 \text{ }^\circ\text{C}$), zum anderen in der starken chemischen Verschiebung der Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum ($\text{Cs}_2[\text{P}_4]$: $\delta(^{31}\text{P}) = 349.1 \text{ ppm}$).^[7] CORBETT *et al.* demonstrierte durch die Berechnung der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) für das Phosphor- und Arsen-Derivat, dass es sich bei den P–P-Bindungen um Einfachbindungen handelt und diese sich somit von delokalisierten Bindungen im Ringsystem der Kohlenwasserstoff-Analoga unterscheiden. Dabei weisen die freien Elektronenpaare der Phosphoratome eine vergleichsweise hohe Elektronendichte auf (Abbildung 3, links).

Daraus schlossen CORBETT *et al.*, dass diese hauptsächlich für die Aromatizität der Ringsysteme verantwortlich sind und führten den Begriff der *lone pair aromaticity* zur Beschreibung der elektronischen Struktur von $[E_4]^{2-}$ (E = Pniktogene) ein (Abbildung 3, rechts).^[21,22]

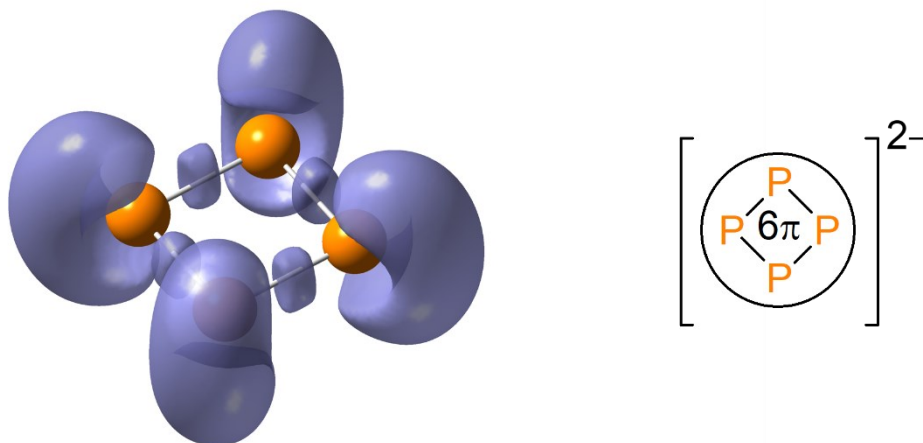


Abbildung 3. Links: Repräsentation der ELF-Isofläche (iso = 0.82, orange: Phosphor) von $[P_4]^{2-}$. Rechts: Aus dem Konzept der *lone pair aromaticity* abgeleitete Lewis-Formel zur Darstellung des Elektronensextetts außerhalb des Ringsystems.^[22,23]

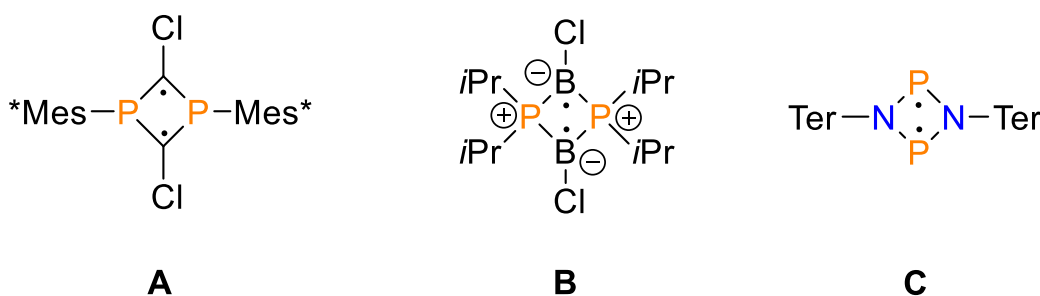
Die theoretischen Untersuchungen zur Reaktivität der Cyclobutadien-Derivate von GRÜTZMACHER und COBURGER zeigen eine geringe Aktivierungsbarriere für Cycloadditionen von Wasserstoff und Dienen, was sie zum Teil auf den Biradikal-Charakter der Anionen zurückführen.^[24] Dieser nimmt innerhalb der Hauptgruppe mit steigender Ordnungszahl zu ($MgE_4 \cdot NH_3$, E = P, As, Sb, Bi), wobei sie die Größenordnung des Biradikal-Charakters des Antimon-Derivates mit S_2N_2 vergleichen. Somit lassen sich diese Tetrapniktogenide als offenschalige Singulett-Biradikale beschreiben.

2.2 Biradikale

Für Verbindungen mit zwei Radikalzentren (zwei ungepaarten Elektronen) existieren in der Literatur eine Vielzahl an Bezeichnungen und Definitionen (Diradikal, Diradikaloid, Biradikal, Disradikal usw.).^[25–27] Zur Vereinheitlichung wird in dieser Arbeit die Definition nach SCHULZ verwendet.^[28]

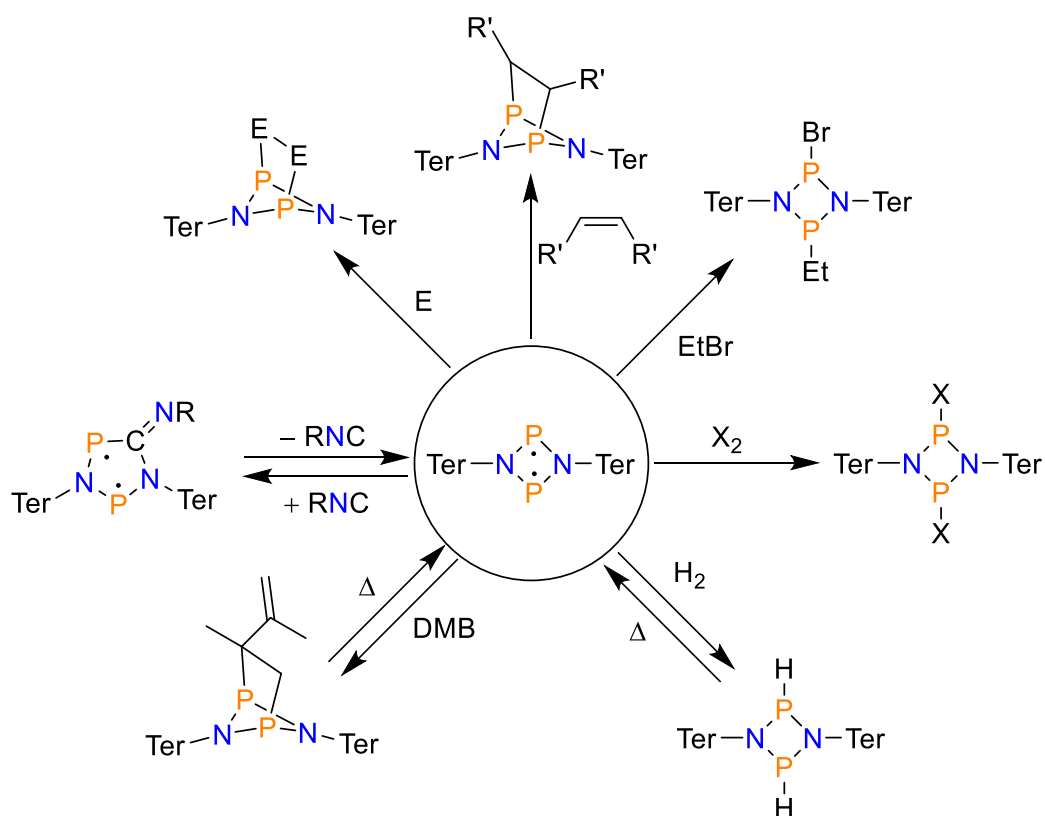
Demnach unterscheiden sich zwei ungepaarte Elektronen in einem Molekül grundsätzlich durch deren Interaktion (J , Elektronenaustauschwechselwirkung). Kommt es zu keiner Wechselwirkung, z. B. bei einem großen intramolekularen Abstand der beiden Elektronen, wird diese Spezies als Disbiradikal oder, in Referenz zu deren Signalform im EPR-Spektrum, als *two doublet species* bezeichnet. Bei einer Wechselwirkung zwischen den beiden Zentren wird von einem Biradikal gesprochen. Dabei kann es entweder zu einer ferromagnetischen Kopplung der Elektronenspins kommen, somit resultiert ein Triplett-Zustand, oder beide Zentren koppeln antiferromagnetisch, was einen Singulett Zustand zur Folge hat. Da es sich bei der Verbindung um ein Radikal handelt und damit nicht alle Orbitale vollständig besetzt sind, werden diese offenschalige Systeme genannt (*open shell singlet*).

Zur Unterscheidung der einzelnen Zustände haben sich neben Experimenten zur Reaktivität und spektroskopischen Untersuchungen auch quantenmechanische Berechnungen als wichtiges Werkzeug erwiesen.^[29] In den letzten Jahren wurden mehrere Deskriptoren (z. B. HOMO-LUMO-Lücke, Singulett-Triplett-Lücke, LUMO-Besetzung) entwickelt, um das Maß des Biradikal-Charakters abzuschätzen.^[26,29] Ein möglicher Deskriptor ist der β -Wert nach MILIORDOS [$\beta = 2c_2^2/(c_1^2 + c_2^2)$].^[30] Dieser beschreibt in Abhängigkeit von den Koeffizienten c_1 und c_2 , welche aus einer Multireferenz-Rechnung (MRCI) erhalten werden, den Biradikal-Charakter. Bei $c_2 = 0$ ergibt sich ein β -Wert von 0, was einem geschlossenschaligen System entsprechen würde. Gilt $c_1 = c_2$, so ist $\beta = 1$ und damit handelt es sich um ein „reines“ Biradikal. Die erhaltenen Werte müssen jedoch hinsichtlich ihrer Aussagekraft und Vergleichbarkeit zu publizierten Werten immer einzeln bewertet werden, da je nach verwendeter Methode, Basissatz oder Substanzklasse die Werte variieren können.



Schema 1. Darstellung von publizierten heteroatomaren Cyclobutan-1,3-diyI-Derivaten (**A**: NIECKE, 1995; **B**: BERTRAND, 2002; **C**: SCHULZ, 2011).^[31–33]

Das erste Beispiel eines Gruppe-14-zentrierten Cyclobutan-1,3-diyl-Derivates ist das 1995 von NIECKE *et al.* publizierte 2,4-Dichloro-1,3-diphospha-cyclobutan-2,4-diyl **A** $[\text{ClC}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$.^[31] Durch Zugabe von *n*BuLi zu einem Phosphaalken gelang die Synthese von **A** unter Eliminierung von Lithiumchlorid. BERTRAND *et al.* konnten darauffolgend im Jahr 2002 das erste stabile 1,3-Diphospha-2,4-dibora-cyclobutan-2,4-diyl **B** $[\text{tBuB}(\mu\text{-P}(\text{iPr})_2)]_2$ und somit den ersten Vertreter der 13. Gruppe durch die Umsetzung eines Diborans mit zwei Äquivalente (Äq.) Lithiumphosphid herstellen.^[32] SCHULZ *et al.* publizierte ab 2011 die ersten Vertreter der Gruppe 15 (C) in verschiedenen Zusammensetzungen $[\text{E}^1\text{E}^2(\mu\text{-NR})_2]$ (R = Ter, Bbp, Hyp; E¹/E² = P/P, As/As, P/As, N/P, N/As).^[29]

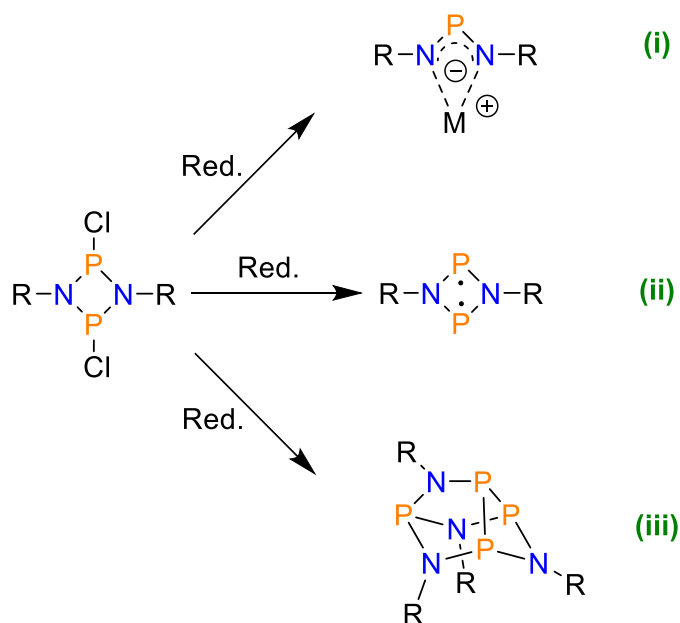


Schema 2. Schematische Darstellung einiger Beispiele des untersuchten Reaktionsverhaltens von **C** (E = S, Se, Te; R' = org. Substituent; X = Halogen; R = *t*Bu, Dmp).^[34–39]

Das bisher am besten untersuchte System mit Gruppe-15-Elementen ist das phosphorzentrierte Biradikal mit dem Terphenyl-Substituenten $[\text{P}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$. Das Reaktionsverhalten des offenschaligen Singulett-Biradikals ist geprägt von dessen Biradikal-Charakter mit $\beta = 28\%$ (Schema 2). Als Folge daraus können sowohl konzertierte Reaktionsmechanismen (*closed shell-like*), z. B. bei der Reaktion mit Alkenen, Alkinen und auch schweren Chalkogenen^[37], als auch schrittweise Reaktionen (*radical-like*) mit Bromalkanen beobachtet werden.^[38]

Mit Halogenen ist eine Rehalogenierung möglich.^[34] Hervorzuheben ist hierbei, dass sowohl bei der Addition von Wasserstoff als auch von 2,3-Dimethylbutadien (DMB) eine thermische Rückreaktion abläuft.^[35,39] Eine weitere Besonderheit ist das Verhalten gegenüber Isonitrilen, welche in eine N–P-Bindung reversibel insertieren, woraus ein Fünfring mit Biradikal-Charakter resultiert und erst im Überschuss in einer [2+2]-Cycloaddition an den Fünfring addieren. Das bei der Insertion entstehende fünfgliedrige Biradikal weist dabei selbst interessante Eigenschaften auf, wie die molekulare Schaltbarkeit mit Licht zum Hausan-Derivat und die thermische Rückreaktion zum Vierring-Biradikal **C**.^[36,40]

Die Synthese des Biradikals wurde zu Beginn mittels Reduktion eines 2,4-Dichloro-*cyclo*-2,4-diphospha-1,3-diazans (Diphosphadiazan) mit Titanocenen ($[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$ und $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$) hergestellt.^[33] Spätere Untersuchungen zeigten, dass Metalle wie Magnesium oder Zink sich als Reduktionsmittel besser eignen, wodurch Ausbeuten im Multigramm-Maßstab möglich sind (Schema 3, ii).^[33,41,42] Werden Alkalimetalle wie Natrium oder Lithium verwendet, entstehen ionische NPN-Verbindungen (Schema 3, i).^[33,43] Bei Substituenten R mit einem zu geringen sterischen Anspruch wird eine Dimerisierung oder Oligomerisierung des Biradikals beobachtet (Schema 3, iii).^[37,44,45]

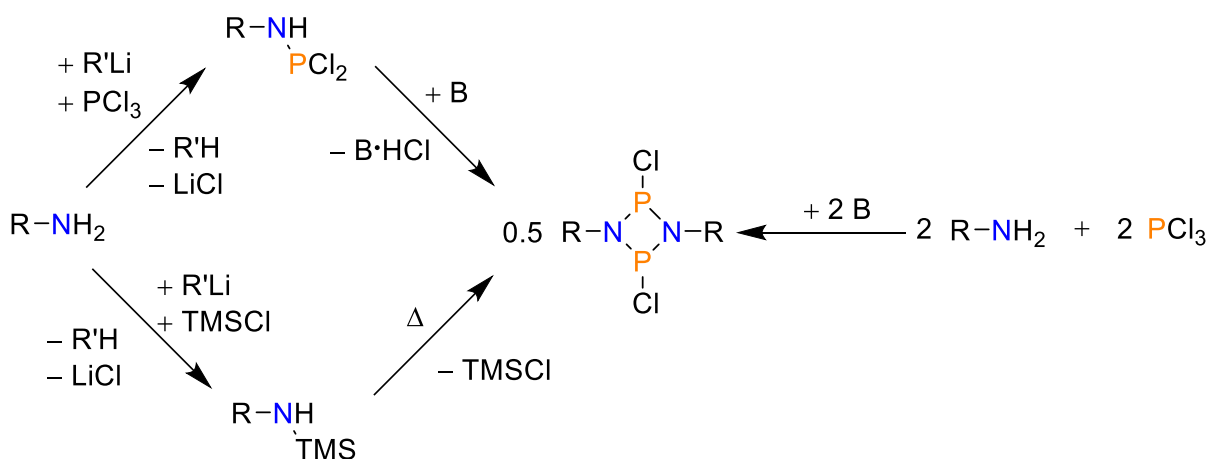


Schema 3. Schematische Darstellung der Synthese von Biradikalen des Typs **C** und möglicher Nebenreaktionen. (Red = Reduktionsmittel; (i) R = Hyp, Ter; (ii) R = Ter, Bbp, Hyp; (iii) R = Dmp, *t*Bu).^[33,37,41–45]

2.3 Diphosphadiazane

Als Basis für Synthese der bereits diskutierten Biradikale des Typs C werden 1,3-Dichloro-diphosphadiazane verwendet (Schema 3). Durch den alternierenden Austausch der CH-Gruppen in Cyclobutadien gegen Stickstoff- und Phosphor(III)atome können Diphosphadiazane formal aus dieser Verbindung abgeleitet werden. Die Chemie dieser viergliedrigen Ringsysteme ist über die letzten Jahrzehnte bis heute ein Bestandteil der Forschung. Besonders die Synthese von Biradikalen^[28] oder von NP-Makrocyclen für das Ligandendesign in der homogenen Katalyse^[46], zur Untersuchung von Ringtransformationsprozessen^[47] oder zur Koordination von Hauptgruppenelementen^[48] zeigen den vielfältigen Einsatzbereich dieser Verbindungen.

Eine der ersten publizierten Synthesen geht auf die Chemiker A. MICHAELIS und G. SCHRÖTER zurück, welche durch die Umsetzung von salzsaurem Anilin mit Phosphortrichlorid (PCl₃) die Herstellung des ersten 1,3-Dichloro-diphosphadiazans postulierten.^[49] Spätere Untersuchungen wiesen nach, dass als Hauptprodukt dieser Reaktion jedoch das zweifach substituierte Bis(dichlorophosphino)anilin entsteht.^[50] Aufgrund der geringen Selektivität und der harschen Bedingungen dieses Syntheseweges wurden weitere Zugangsmöglichkeiten entwickelt (Schema 4).



Schema 4. Schematische Darstellung möglicher Syntheserouten von 1,3-Dichloro-cyclo-diphosphadiazanen (R = sterisch anspruchsvoller Substituent; R' = org. Substituent, B = Base).[51–54]

Die einfachste Methode ist die Umsetzung eines primären Amins mit PCl₃ in Gegenwart einer Base, wie Triethylamin (NEt₃) oder 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), wobei das dabei entstehende Salz aus Base und HCl als Triebkraft wirkt.

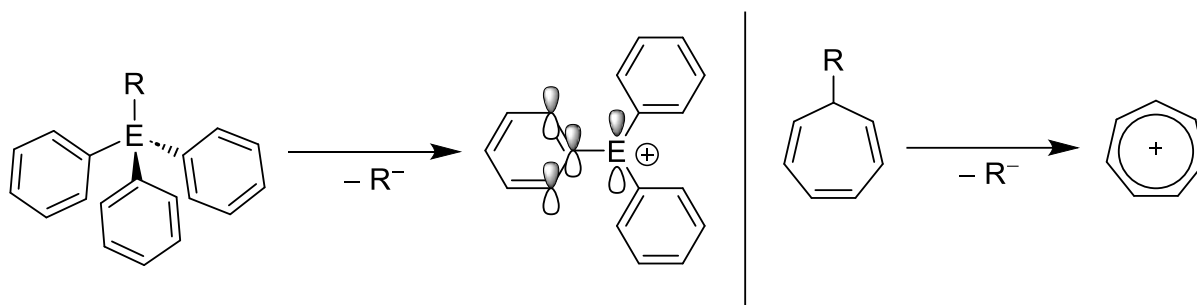
Zur Erhöhung der Selektivität kann die Reaktion schrittweise durchgeführt werden. Durch die Umsetzung desamins mit Organolithium-Verbindungen wie *n*BuLi und die anschließende Zugabe von PCl_3 können die Dichloraminophosphane R-N(H)PCl_2 hergestellt werden, welche dann mit einer Base zum Endprodukt umgesetzt werden können. Etwaige Nebenprodukte können mit dieser Methode vor der baseninduzierten HCl-Eliminierung abgetrennt werden.^[52–54] Eine weitere Möglichkeit stellt die thermische Eliminierung von Trimethylchlorsilan dar. Bei einigen Aminen und besonders bei den schweren Homologen der 15. Hauptgruppe erwies sich diese Methode durch die Erhöhung des sterischen Anspruchs als zielführend.^[51]

2.4 Auswahl der Substituenten

In der Literatur ist eine breite Palette an sterisch anspruchsvollen Substituenten bekannt.^[55–58] Um das Ziel dieser Arbeit, die Synthese von $[\text{P}(\mu\text{-NR})]_2$ -Biradikalen und das nachträgliche Abspalten der Substituenten R, zu erreichen, müssen die zu verwendenden Substituenten die folgenden Kriterien erfüllen.

Wie bereits beschrieben, ist der sterische Anspruch von großer Bedeutung für die Stabilität der als Edukte für die Abspaltungsreaktion zu verwendenden Biradikale. Für die Quantifizierung des sterischen Anspruchs existieren mehrere Methoden (u. a. Kegelwinkel, *buried volume*). Der Kegelwinkel Ω ist eine der einfachsten Beschreibungen, da dieser durch den Winkel, welcher von dem Substituenten aufgespannt wird, definiert ist. Mit Hilfe von quantenmechanischen Berechnungen und trigonometrischen Beziehungen lässt sich dieser ermitteln.^[55] SCHULZ *et al.* ermittelten, dass die Substituenten 2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl (Ter, $\Omega = 232^\circ$), 2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl (Bbp, $\Omega = 230^\circ$) und Tris(trimethylsilyl)silyl (Hyp, $\Omega = 219^\circ$) ein Biradikal stabilisieren können, während es bei der Verwendung von 2,6-Dimethylphenyl (Dmp, $\Omega = 199^\circ$) bereits zu Dimerisierungs- und Oligomerisierungsreaktionen kommt.^[28,55]

Neben dem sterischen Anspruch spielt das Zentralatom im Substituenten eine wichtige Rolle. Da die mittlere Bindungsenergie einer C–N-Bindung circa dreimal so groß wie die einer Si–N-Bindung ist, sollte sich zu Beginn auf Substituenten mit einem Siliziumatom als Anbindungspunkt zum Biradikal fokussiert werden. Ein weiterer Vorteil von Si-zentrierten Resten für etwaige Abspaltungsreaktionen ist die hohe Bildungsenthalpie von Si–X-Bindungen ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$).^[59]



Schema 5. Schematische Darstellung der Stabilisierung von Triaryl- (links; E = C, Si; R = OH) und Tropylium-Kationen (rechts; R = OH).

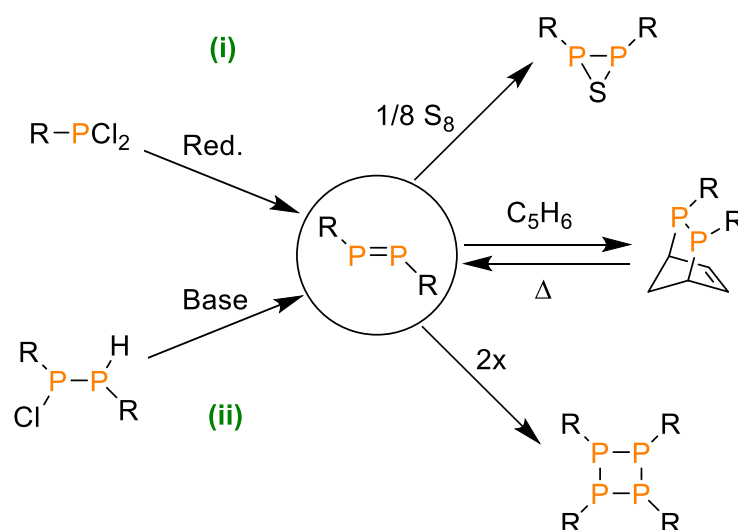
Zuletzt sollten Substituenten verwendet werden, welche eine positive Ladung stabilisieren können. Nach der Abspaltung des Dianions $[\text{N}_2\text{P}_2]^{2-}$ bleiben die Substituenten zumindest im Übergangszustand als kationische Spezies zurück. Dazu können zwei Konzepte angewendet werden. Bei der ersten Möglichkeit erlangt der Substituent durch Abspaltung Aromatizität (Schema 5, rechts). Solch ein Verhalten wird beispielsweise bei Cycloheptatrienen beobachtet. Bei der Umsetzung von Cycloheptatrienol mit HCl entsteht das Tropylium-Kation, welches im Vergleich zum Edukt Planarität, gleiche Bindungslängen und ein delokalisiertes 6π -Elektronensystem aufweist.^[60] Das zweite Konzept beruht auf der Delokalisierung der Ladung und der damit verbundenen Stabilisierung (Schema 5, links). Beispielsweise stabilisieren sich Trityl-Kationen und dessen schwere Homologe durch die Delokalisierung der Elektronendichte aus den p-Orbitalen der phenylischen Kohlenstoffatome in das p-Orbital des Carbeniumions.^[61]

Aus diesen Bedingungen lassen sich Substituenten ableiten, welche über ein zentrales Silizium- oder Kohlenstoffatom an das reaktive Zentrum binden. Um zum einen den sterischen Anspruch zu erhöhen und zum anderen die Stabilisierung der positiven Ladung nach der Abspaltung der Substituenten vom Biradikal zu gewährleisten, sollten bis zu drei Phenylgruppen an das zentrale Atom im Substituenten binden. Beispiele für solche Substituenten sind die bereits diskutierten Trityl- und Tropylyl-Substituenten sowie deren schwere Homologe, welche in der folgenden Arbeit Anwendung finden. Eine weitere Diskussion zur Auswahl der einzelnen Vertreter erfolgt in den jeweiligen Kapiteln.

2.5 Diaminodiphosphene

Als Diphosphene werden Moleküle bezeichnet, die zwei Phosphor(III)atome mit jeweils einem Substituenten am Phosphor und einer Doppelbindung zwischen den beiden Phosphorzentren aufweisen. Verbindungen, deren Substituent mit einem Stickstoffatom an den Phosphor binden, werden als Diaminodiphosphene bezeichnet.

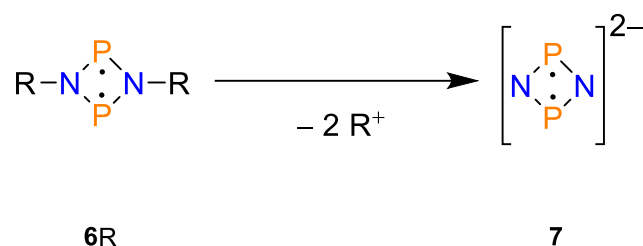
Aufgrund der Reaktivität solcher Verbindungen sind Substituenten mit einem großen sterischen Anspruch nötig, um das Molekül zu stabilisieren und z. B. eine Dimerisierung zu verhindern. Die ersten Berichte über Diphosphene gehen auf KÖHLER und MICHAELIS zurück, welche 1877 die Bildung von Dibenzodiphosphen durch die Reaktion von Dichlorphenylphosphan und Phenylphosphan behaupteten.^[62] Später bewiesen DALY und MAIER, dass es sich um ein Oligomer des vermuteten Diphosphenes handelt.^[63] Im Jahr 1981 gelang es YOSHIFUJI *et al.* das erste Diphosphene unter Verwendung von 2,4,6-Tri-*t*-butylphenyl (Supermesityl, Mes^{*}) als Substituent zu stabilisieren. Dabei reduzierten sie das Dichlorsupermesitylphosphan mit Magnesium und erhielten über eine WURTZ-analoge Kupplung das Diphosphen (Schema 6, i).^[64] Wenig später im Jahr 1982 beschrieben NIECKE *et al.* die erste Synthese eines Diaminodiphosphenes durch eine baseninduzierte HCl-Eliminierung aus einem Diaminochlordiphosphan und damit den zweiten Syntheseweg für Diphosphene (Schema 6, ii).^[65] Bis heute ist eine Reihe weiterer Synthesen bekannt, welche sich aber letztendlich alle auf die Reduktion eines Dihalogendiphosphans oder eine basische HCl-Eliminierung zurückführen lassen.^[66–70]



Schema 6. Synthesekonzepte zur Darstellung von Diphosphenen und deren Reaktivität gegenüber Schwefel, Cyclopentadien (C₅H₆), Dimerisierung (R = org. Substituent).^[66]

Die Reaktivität von Diaminodiphosphenen unterscheidet sich in Abhängigkeit von den Substituenten. Die Reaktion mit Schwefel oder Diazoalkanen führt zu dreigliedrigen Ringen (Thiadiphosphiranen bzw. Diphosphiranen). Hingegen bildet sich mit Aziden eine offenkettige Verbindung. Mit Dienen reagieren Diaminodiphosphene unter [2+4]-Cycloaddition. Je nach Größe des Substituenten neigen Diaminodiphosphene zur Dimerisierung.^[71] In Lösung sind sie jedoch mehrere Tage stabil. Zudem weisen sie Thermochromie auf, wobei ihre Farbe bei Erhöhung der Temperatur von rot zu gelb wechselt.^[65,72]

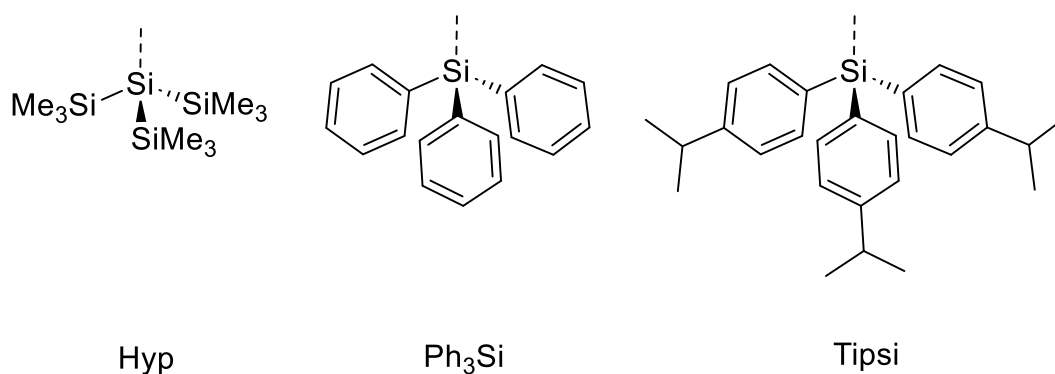
Das von NIECKE *et al.* synthetisierte N,N'-Tetrakis(trimethylsilyl)diaminodiphosphene ist neben dem von SCHULZ *et al.* publizierten Bis[tris(trimethylsilyl)hydrazino]diphosphene eines der wenigen Beispiele für Diaminodiphosphene.^[65,69] In der vorliegenden Arbeit sollte deshalb untersucht werden, ob die bereits im Arbeitskreis entwickelten sterisch anspruchsvollen Aminodichlorphosphane durch reduktive Kupplung in stabile Diphosphene umgewandelt werden können. Aufgrund der NH-Funktionalität stellen diese dabei geeignete Precursoren für weitere Folgechemie wie den Aufbau von Fünfring-Systemen dar.



Schema 8. Formale Abspaltung des Substituenten R als Kation vom Biradikal **6R** unter Bildung des Dianions **7** (R = sterisch anspruchsvoller Substituent).

Der Hyp-Rest (Schema 9, Links) weist mit einem Kegelwinkel von 213° ^[55] ($\sum r_{\text{kov}}(\text{N}-\text{Si}) = 1.87 \text{ \AA}$)^[75] einen ausreichenden sterischen Anspruch auf, sodass die Darstellung des Biradikals $[\text{P}(\mu\text{-NHyp})]_2$ (**6Hyp**) möglich ist.^[41] Ein Problem bei der Herstellung von **6Hyp** war die bereits mehrfach beobachtete Eliminierung von Hyp-Cl (**2Hyp**) bei der Synthese des Aminodichlorphosphans Hyp-N(H)PCl₂ (**4Hyp**) als Precursor von **6Hyp**. Durch das konsequente Arbeiten in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Hexan konnte diese Nebenreaktionen weitgehend unterdrückt werden.^[73,76-78]

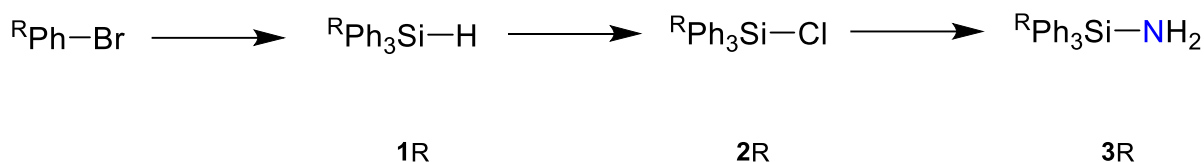
RÖLKE führte auch bereits erste Versuche durch, den Hyp-Rest abzuspalten, wobei eine energetisch begünstigte Si-F-Bindung durch die Reaktion von CsF mit **6Hyp** erfolgen sollte. Es konnte keine Reaktion beobachtet werden, was auf die Unlöslichkeit des CsF in dem verwendeten *n*-Hexan/Toluen-Gemisch zurückgeführt wurde. Die Zugabe eines Kronenethers erbrachte ebenfalls keine Veränderung. Erst durch den Austausch des Lösungsmittels zu einem *n*-Hexan/Hexafluorisopropanol-Gemisch war eine Umsetzung zu beobachten. Es entstand jedoch nur das fluoridierte Diphosphadiazan.^[74] Reaktionen mit harten Lewis-Basen wie Kaliumhydrid oder Reduktionsmitteln wie Kalium wiesen eine geringe Selektivität auf und wurden nicht weiterverfolgt.



Schema 9. Schematische Darstellung der sterisch anspruchsvollen Substituenten Hypersilyl (Links), Triphenylsilyl (Mitte), Tri(*p-i*-Propylphenyl)silyl (Rechts).

Die Synthese von **6** mit dem Ph₃Si-Substituenten (Schema 9, Mitte) untersuchte WALKER im Rahmen ihrer Bachelorarbeit im Arbeitskreis SCHULZ. Ähnlich wie bei dessen leichterem Homolog dem Triphenylmethyl-Substituenten (Trityl, Ph₃C) wurde eine allgemein schlechte Löslichkeit aller Synthesestufen besonders in unpolaren Lösungsmitteln beobachtet, was ein Arbeiten in polaren Lösungsmitteln erzwang. Daraus resultierte ein vermehrtes Auftreten der Eliminierung von Ph₃Si–Cl (**2**Ph₃Si) als Konkurrenzreaktion. Die daraus folgende aufwendige Aufarbeitung verringerte die Ausbeuten der einzelnen Syntheseschritte. Des Weiteren war eine Stabilisierung oder ein Abfangen von **6**Ph₃Si nicht möglich.

Um die Löslichkeit der Verbindungen in unpolaren Lösungsmitteln zu erhöhen, sollten in *p*-Position der Phenylringe Alkylgruppen eingeführt werden. Beispielhaft wurde der Tri(*p*-i-Propylphenyl)silyl-Substituent (Tipsi; Schema 9, rechts) gewählt, weil das für die Synthese von **6**Tipsi notwendige Tipsi–NH₂ (**3**Tipsi) in der Literatur bekannt ist (Schema 10).



Schema 10. Schematische Darstellung der allgemeinen Synthese von Triphenylsilyl-Substituenten (R = organische Substituenten).

3.1.1 Der (*p*-iPrPh)₃Si-Substituent (Tipsi)

Um den sterischen Anspruch des Tipsi-Substituenten besser einschätzen zu können, wurden der Kegelwinkel und das *buried volume* (V_{bur}) berechnet. Der Kegelwinkel des Tipsi-Substituenten beträgt 182° und liegt damit unter der Grenze von 200°, welche für die Stabilisierung von N₂P₂-Biradikalen notwendig ist. Dies könnte zu Problemen in der Synthese von **6**Tipsi führen. Die Werte für V_{bur} weisen eine deutlich geringere Abschirmung als bisher verwendete Substituenten auf (**3**Ter: $V_{\text{bur}}(3.5 \text{ \AA}) = 46.1 \%$, $V_{\text{bur}}(6.0 \text{ \AA}) = 37.0 \%$; **3**^{Me}Bhp: $V_{\text{bur}}(3.5 \text{ \AA}) = 42.9 \%$, $V_{\text{bur}}(6.0 \text{ \AA}) = 37.5 \%$; cf. Abbildung 4).^[79,80] Besonders über größere Distanzen nimmt der Schutz durch Tipsi stark ab, was aufgrund des ähnlichen Aufbaus vergleichbar mit den Werten für Ph₃Si sein sollte. Somit kann davon ausgegangen werden, dass keine bzw. nur marginale Änderungen der sterischen Situation für das reaktive Zentrum mit dem Wechsel von Ph₃Si zu Tipsi einhergehen.

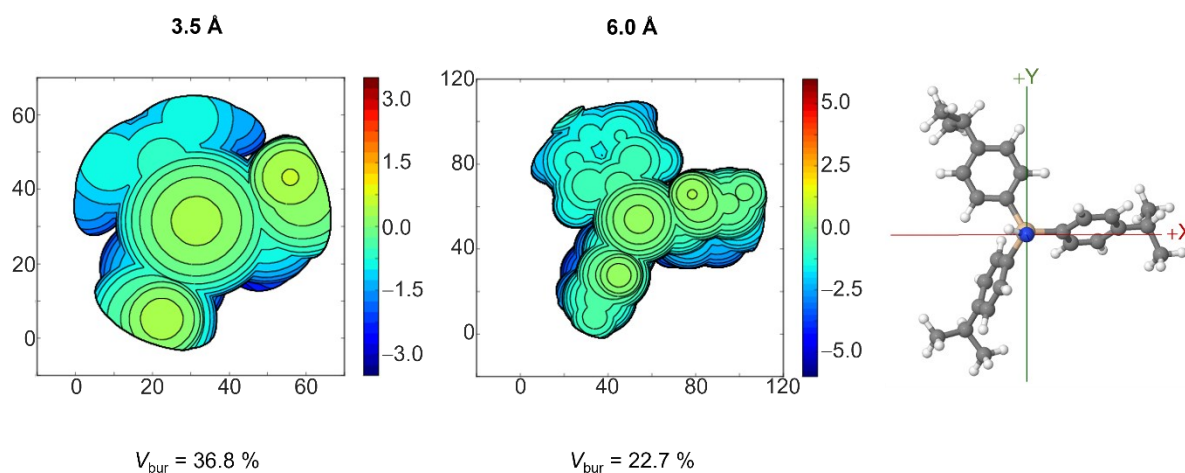
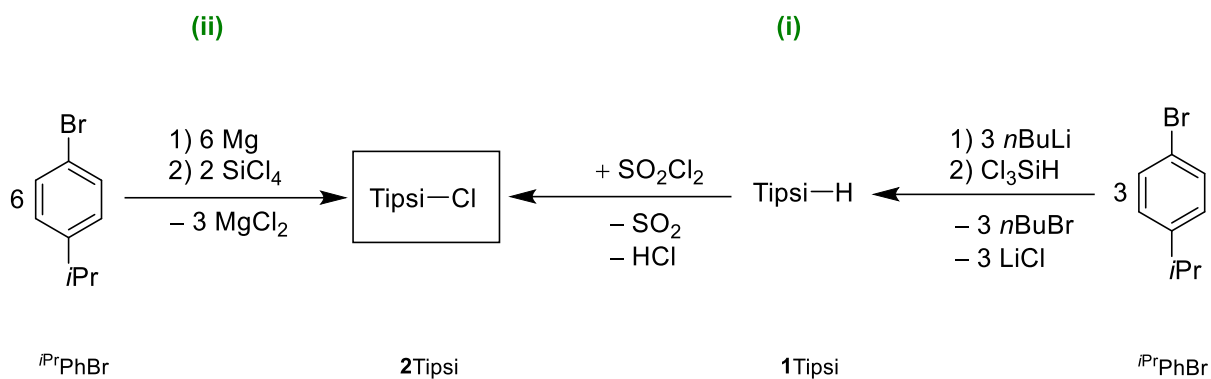


Abbildung 4. Prozentsatz des durch den Substituenten in **3Tipsi** besetzten Volumens (V_{bur}) bei verschiedenen Kugelgrößen. Das Stickstoffatom liegt im Zentrum der Kugel (rechts).^[79]

Für die Synthese von **3Tipsi** existieren in der Literatur grundsätzlich zwei verschiedene Syntheserouten. Die Methode nach WISKUR *et al.* verläuft über zwei Syntheseschritte (Schema 11, i) und folgt dem bereits in Schema 10 dargestellten Weg.^[81] Ausgehend von 1-Brom-4-*p*-*i*-propylbenzen (*i*PrPhBr) erfolgt ein Metallhalogenaustausch mit *n*BuLi gefolgt von einer Umsetzung mit Trichlorsilan. Das daraus entstehende Tipsi-H (**1Tipsi**) fällt innerhalb von ca. zwei Tagen in moderater Ausbeute (66 %) an. Beim Umgang mit Trichlorsilan ist erhöhte Vorsicht geboten, da es mit Luftsauerstoff schnell explosive Gemische bildet. Zudem genügt die Luftfeuchtigkeit, um unter Abspaltung von HCl eine Verkieselung zu verursachen, sodass Schliffe und Hähne an der Apparatur schnell nicht mehr bewegt werden können. Deshalb sollten alle verwendeten Apparaturen nach dem Gebrauch sofort mit Aceton gespült werden. Anschließend erfolgt eine Chlorierung mit Sulforylchlorid, welche nach ca. zwei Tagen **2Tipsi** in guten Ausbeuten (78 %) liefert. Somit ergibt sich nach WISKUR *et al.* eine Gesamtausbeute für **2Tipsi** von 51 % binnen vier Tagen.^[81]

Die zweite Methode nach RIVARD *et al.* verläuft über einen Reaktionsschritt (Schema 11, ii).^[82] Durch die GRIGNARD-Reaktion von *i*PrPhBr mit Magnesium und Tetrachlorsilan kann **2Tipsi** mit einer Ausbeute von 36 % innerhalb von drei Tagen generiert werden. Aufgrund der besseren Ausbeuten wurde **2Tipsi** zu Beginn über Route nach WISKUR *et al.* hergestellt, da zum einen der Preis von *i*PrPhBr und zum anderen dessen mangelnde Verfügbarkeit in die Überlegungen mit eingeschlossen wurden.



Schema 11. Literaturbekannte Routen zur Synthese von **2Tipsi** nach WISKUR *et al.* (i) und nach RIVARD *et al.* (ii).^[81,82]

Die Darstellung von **1Tipsi** erfolgte, wie beschrieben (Schema 11, i), über die Lithiierung von *i*PrPhBr und anschließende Zugabe einer Trichlorsilan-Lösung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$.^[83] Jedoch wies das ölige Reaktionsprodukt nach dem Quenchen mit Wasser noch signifikante Mengen an Edukt auf, wodurch eine fraktionierte Kristallisation notwendig war. Mit einer Ausbeute von 28 % blieb die erwartete Menge an Produkt weit hinter der Literatúrausbeute (66 %)^[81] zurück. In weiteren Versuchen konnte durch längere Reaktionszeiten und das Erhitzen des Reaktionsgemisches unter Rückfluss nach der Zugabe von Cl_3SiH die Ausbeute auf 51 % optimiert werden. Da in der Literatur bisher keine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **1Tipsi** vorlag, wurden verwendbare Kristalle aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung gewonnen und vermessen. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 5 dargestellt.

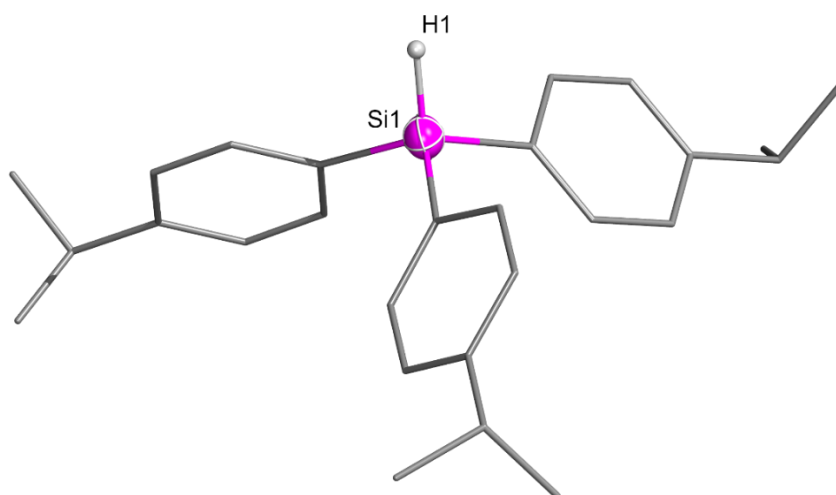
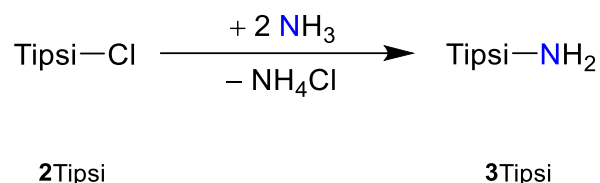


Abbildung 5. ORTEP-Darstellung für Si, H und Wireframe-Darstellung für C der Molekülstruktur von **1Tipsi**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Wasserstoffatome wurden nicht mit abgebildet (außer H1). Grau: Kohlenstoff, Hellgrau: Wasserstoff, Magenta: Silizium. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Si1–H1 1.40(2) Å.

Das Siliziumatom ist, wie erwartet, tetraedrisch umgeben, wobei die Winkel nur leicht vom idealen Tetraederwinkel abweichen. Die Phenylringe des Restes zeigen jeweils einen ähnlichen Anstellwinkel (47.3°; 48.2°; 43.6°) wobei die *iPr*-Gruppen eine starke Fehlordnung über vier Lagen aufweisen. Das Wasserstoff H1 ist anisotrop verfeinert.

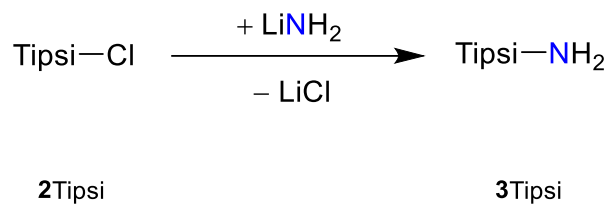
Als problematisch stellte sich die Synthese von **2Tipsi** dar (Schema 11, i). Nach der Zugabe von Sulfonylchlorid und der Entfernung des Lösungsmittels wurde mehrfach lediglich ein öliger Rückstand erhalten, bestehend aus einem Gemisch mit **2Tipsi** und weiteren nicht identifizierbaren Spezies. Eine weitere Aufreinigung des Gemisches durch fraktionierte Kristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln, Überkondensation, Sublimation oder Gefriertrocknen war nicht erfolgreich.

Um das für die weiteren Schritte notwendige Amin Tipsi–NH₂ (**3Tipsi**) herzustellen, wurde das Gemisch dennoch für die Synthese von **3Tipsi** getestet (Schema 12). Dazu wurde in Anlehnung an die Literaturvorschrift zur Synthese von **3Hyp** nach WESTERHAUSEN *et al.* ein Strom aus Ammoniak über die Reaktionslösung geleitet.^[84] Nach dem Entfernen des Lösungsmittels ließ sich die Bildung von **3Tipsi** im ¹H-NMR-Spektrum beobachten, jedoch lagen die anderen im Edukt vorhandenen Verunreinigungen unverändert vor, wodurch eine Isolierung von reinem **3Tipsi** erschwert wurde.



Schema 12. Synthese von **3Tipsi** aus **2Tipsi** über die Route nach WESTERHAUSEN *et al.*^[84]

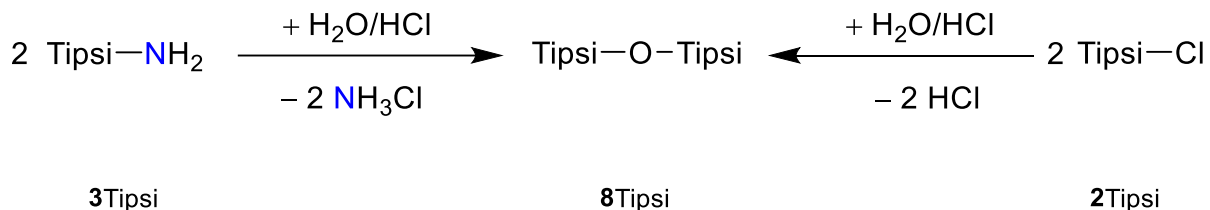
Aus diesem Grund wurde im Folgenden die Syntheseroute nach RIVARD *et al.* (Schema 11, ii) verwendet. Über die GRIGNARD-Reaktion von *iPr*PhBr mit Magnesium und Tetrachlorsilan und anschließender Komplexierung des Magnesiumsalzes mit 1,4-Dioxan konnte erneut nur ein Öl erhalten werden. Mittels fraktionierter Kristallisation aus *n*-Hexan gelang die Aufreinigung und Isolierung von **2Tipsi** als farbloser Feststoff (Ausbeute: 36 %). Die Umsetzung zu **3Tipsi** wurde in diesem Fall über die Route nach RIVARD *et al.* durchgeführt (Schema 13). Dies erfolgt über die Metathesereaktion von **2Tipsi** mit Lithiumamid. Die Ausbeute von **3Tipsi** lag bei 57 % (Lit. 80 %).^[82]



Schema 13. Synthese von **3Tipsi** aus **2Tipsi** über die Route nach RIVARD *et al.*

Daraus resultierte eine Gesamtausbeute von 20 % für **3Tipsi** (**3Ter**: 56 %^[52], **3Hyp**: 32-40 %, ^[78,84-89] **3Bbp**: 25 %^[42]). Der kritische Schritt ist die Darstellung von **2Tipsi**. Des Weiteren wirkt sich die geringe Selektivität der Reaktionen negativ auf die Ausbeute aus, da stets eine aufwendige Aufreinigung von Nöten ist.

Im Vergleich zu **3Ph₃Si** weist **3Tipsi**, wie erhofft, eine bessere Löslichkeit auf. So ist **3Tipsi** in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Hexan moderat löslich. **2Tipsi** und **3Tipsi** sind hydrolyseempfindlich. Durch Reaktion mit Wasser entsteht jeweils das Disiloxan **8Tipsi** (Schema 14).



Schema 14. Hydrolyse von **2Tipsi** und **3Tipsi**.

Nach BREED und WILEY bildet sich bei **2Tipsi** zuerst das Silanol (Tipsi-OH) unter Abspaltung von HCl und unter anschließender Kondensation das Disiloxan.^[90] Kristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **8Tipsi** konnten aus einer gesättigten Et₂O-Lösung erhalten werden (Abbildung 6). Jedoch war aufgrund der Kristallqualität eine Messung nur bis $2\theta = 50^\circ$ möglich.

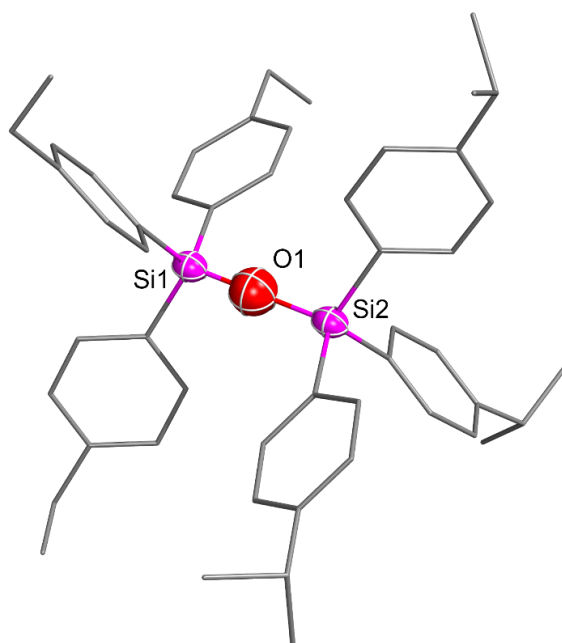
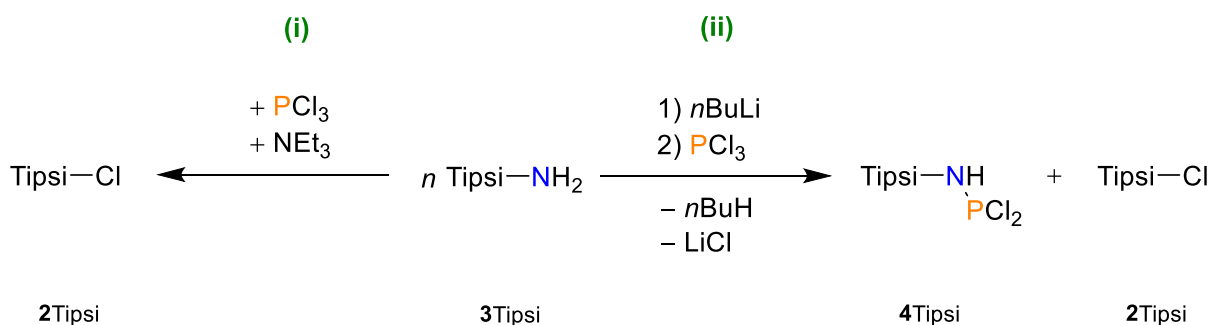


Abbildung 6. ORTEP-Darstellung für Si, O und Wireframe-Darstellung für C der Molekülstruktur von **8Tipsi**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Wasserstoffatome wurden nicht mit abgebildet. Grau: Kohlenstoff, Magenta: Silizium, Rot: Sauerstoff. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Si1–O1 1.564(2) Å, Si2–O1 1.675(2) Å.

Die Verbindung weist eine lineare Si–O–Si-Einheit auf, wobei die Si–O-Bindungen mit 1.564(2) Å und 1.675(2) Å im Vergleich zur Summe der Kovalenzradien für eine Einfachbindung ($\sum r_{\text{kov}}(\text{Si–O}) = 1.79 \text{ Å}$) leicht verkürzt sind.^[75] Die Phenylgruppen der sich gegenüberliegenden Substituenten stehen gestaffelt zueinander und weisen einen Anstellwinkel um 45° auf. Eine genauere Diskussion der Daten wird aufgrund der geringen Qualität der Kristalle nicht durchgeführt.



Schema 15. Nicht stöchiometrische Reaktionen von **3Tipsi** zur Synthese von **4Tipsi**. Zugabe von PCl_3 und NEt_3 unter Bildung von **2Tipsi** (i). Zugabe von $n\text{BuLi}$ und PCl_3 unter Bildung von **4Tipsi** und **2Tipsi** (ii).

Ausgehend von **3**Tipsi sollte die Synthese von **4**Tipsi zuerst über die simultane Zugabe von PCl_3 und NEt_3 erfolgen (Schema 15, i).^[52] Jedoch konnte nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum kein Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum des Rückstandes beobachtet werden. Im ^1H -NMR-Spektrum hingegen zeigte sich, dass ausschließlich **2**Tipsi gebildet wurde. Es lässt sich vermuten, dass aus intermediär gebildetem **4**Tipsi das Chlorsilan **2**Tipsi eliminiert wird und die PN-Einheit polymerisiert. Um die Eliminierung von **2**Tipsi zu vermeiden, wurde in den folgenden Versuchen bei tiefen Temperaturen in Anlehnung an die bisher bekannten Vorschriften gearbeitet.^[73,77] Dazu wurde **3**Tipsi in *n*-Hexan bei tiefen Temperaturen lithiiert und im Folgenden langsam mit einer stöchiometrischen Menge PCl_3 -Lösung versetzt (Schema 15, ii). Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte dabei die Bildung einer neuen Verbindung mit einer chemischen Verschiebung bei 169.3 ppm. Im Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen (**4** Ph_3C : 162.5 ppm^[91], **4** Ph_3Si : 171.9 ppm^[73]) und quantenchemischen Rechnungen ($\delta_{\text{ber}} = 170.5$ ppm) liegt die chemische Verschiebung der Verbindung im erwarteten Bereich für **4**Tipsi. Neben diesem Signal konnten größere Mengen an PCl_3 beobachtet werden. Im ^1H -NMR-Spektrum war erneut eine Bildung von **2**Tipsi zu erkennen. Der Grund dafür könnte die moderate Löslichkeit von **3**Tipsi in *n*-Hexan und die dadurch nicht vollständig ablaufende Lithiierung sein. Um dies zu umgehen, wurde Diethylether verwendet. Das Edukt war vollständig löslich und wurde nach der Lithiierung über eine Kanüle auf eine verdünnte, gekühlte PCl_3 -Lösung getropft.^[92] Hervorzuheben ist dabei, dass die Zugabe einer PCl_3 -Lösung zum Amid zu einem unselektiven Reaktionsverlauf führte. Im ^1H -NMR-Spektrum konnten zwischen 35-45 % **2**Tipsi nachgewiesen werden. Durch die sehr ähnliche Löslichkeit von **2**Tipsi und **4**Tipsi, konnte das Chlorsilan nicht abgetrennt werden, sodass **4**Tipsi lediglich als Gemisch mit **2**Tipsi isoliert vorlag. Die Ausbeute von 55-60 % wurde mittels der ^1H -NMR-Spektroskopie ermittelt. Dennoch gelang es, einzelne Einkristalle von **4**Tipsi aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung zu erhalten. Die Verbindung kristallisiert in einer monoklinen Elementarzelle mit zwei Formeleinheiten pro Zelle (Abbildung 7).

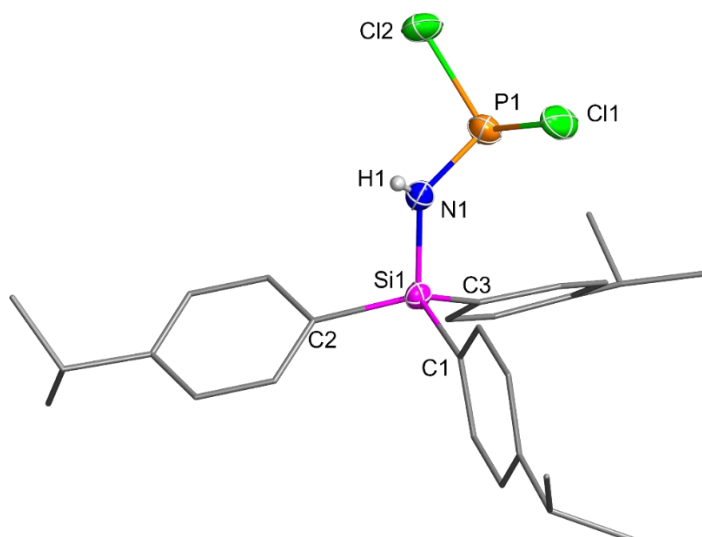
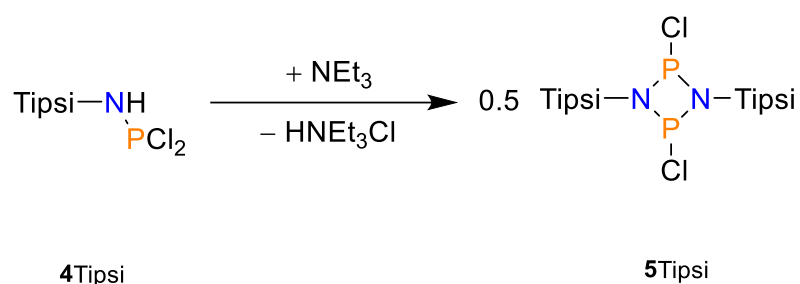


Abbildung 7. ORTEP-Darstellung für Si, N, H, P, Cl und Wireframe-Darstellung für C der Molekülstruktur von **4Tpsi**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Wasserstoffatome wurden nicht mit abgebildet (außer H1). Grau: Kohlenstoff, Hellgrau: Wasserstoff, Magenta: Silizium, Orange: Phosphor, Hellgrün: Chlor. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si1–C1 1.864(2) Å, Si1–C2 1.862(2) Å, Si1–C3 1.858(2) Å, Si1–N1 1.772(2) Å, N1–P1 1.636(2) Å, P1–Cl1 2.097(1) Å, P1–Cl2 2.079(1) Å, C1–Si1–C2 111.26(9)°, C2–Si1–C3 112.56(1)°, C3–Si1–C1 111.06(1)°, Si1–N1–P1 126.6(1)°, P1–N1–H1 112(2)°, H1–N1–Si1 120(2)°.

Ebenso wie in den Verbindungen **8Tpsi** und **1Tpsi** sind die Phenylgruppen am Si angestellt. Hierbei fällt auf, dass ein Phenylring (C1) fast senkrecht ($8.2(2)^\circ$) zur Si1–N1-Bindung steht, während die anderen beiden mit $56.1(2)^\circ$ und $64.9(2)^\circ$ einen größeren Anstellwinkel als **1Tpsi** aufweisen. Dieses Verhalten zeigt den flexiblen sterischen Anspruch des Substituenten, welcher sich für eine möglichst geringe PAULI-Abstoßung an die Größe des reaktiven Zentrums, in diesem Fall die N(H)PCl₂-Einheit, anpasst. Dies lässt sich auch an den Tetraederwinkeln $\angle(\text{C}–\text{Si}–\text{C})$ um das Siliziumatom erkennen, welche leicht aufgeweitet sind. Das Stickstoffatom ist trigonal planar umgeben, was mit der Summe der Bindungswinkel nahe 360° für eine formale sp^2 -Hybridisierung spricht. Das Elektronenpaar befindet sich hierbei im p_x -Atomorbital (AO) am Stickstoff. Sowohl die Si1–N1-Bindung (1.772(2) Å) als auch die N1–P1-Bindung (1.636(2) Å) sind im Vergleich zu der Summe der Kovalenzradien ($\sum r_{\text{kov}}(\text{Si}–\text{N}) = 1.87 \text{ Å}$, $\sum r_{\text{kov}}(\text{P}–\text{N}) = 1.82 \text{ Å}$) verkürzt.^[75] Mittels NBO-Berechnungen mit der energetisch optimierten Struktur (PBE0-D3/def2-SVP) konnte eine Delokalisierung (negative Hyperkonjugation) des Elektronenpaares am Stickstoff in die antibindenden Orbitale der P1–Cl1-Bindung ($E^2 = 80.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und der Si–C-Bindungen ermittelt werden, welche diese Phänomene erklären.

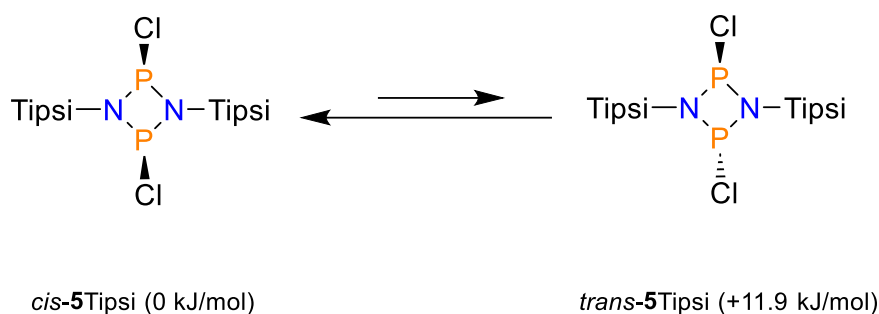
Die WIBERG-Bindungsindizes (BO (P1–Cl1) = 0.84, BO (Si–C1) = 0.73; BO (Si–C2) = 0.73; BO (Si–C3) = 0.74) unterstreichen dies. Eine Verlängerung der jeweiligen Bindung kann nicht beobachtet werden ($\sum r_{\text{kov}}(\text{P–Cl}) = 2.10 \text{ \AA}$, $\sum r_{\text{kov}}(\text{Si–C}) = 1.91 \text{ \AA}$).^[75]

Das Dichloraminophosphan **4**Tipsi ist ein farbloser Feststoff und weist eine sehr gute Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln auf. Lediglich in CH₂Cl₂ erfolgt eine sofortige Zersetzung zu **2**Tipsi und nicht weiter identifizierbaren Produkten. In unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Hexan ist die Löslichkeit moderat bis schlecht.



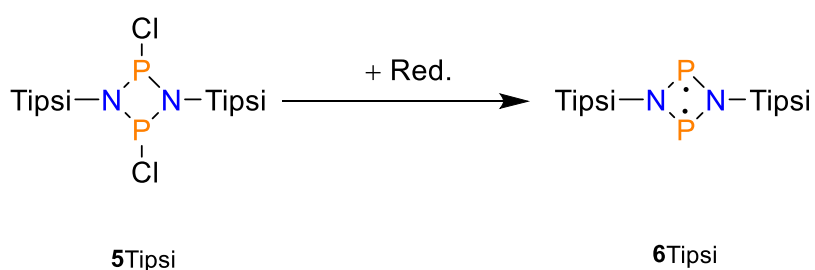
Schema 16. Synthese von **5**Tipsi aus **4**Tipsi über eine baseninduzierte HCl-Eliminierung.

Da die generelle Löslichkeit von **4** zu **5** meist abnimmt, bestand die Hoffnung, durch die Darstellung von **5**Tipsi das Nebenprodukt **2**Tipsi mit geeigneten Lösungsmitteln abtrennen zu können. Dazu wurde **4**Tipsi in *n*-Hexan suspendiert und mit Triethylamin versetzt (Schema 16). Im ³¹P-NMR-Spektrum konnte nur ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 221.6 ppm beobachtet werden, was in sehr guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten (Ph₃C: 197.6 ppm^[91], Ph₃Si: 221.9 ppm^[73]) und den berechneten Werten ($\delta_{\text{ber}}(\text{cis-5Tipsi}) = 183.7 \text{ ppm}$) **5**Tipsi zugeordnet werden kann. Im Spektrum trat nur das *cis*-Isomer auf. Bei den meisten Diphosphadiazanen ist das *cis*-Isomer das thermodynamisch stabilere und das *trans*-Isomer das kinetisch bevorzugte Produkt.^[48] Dies wird durch Rechnungen gestützt (Schema 17).



Schema 17. Gleichgewicht zwischen dem *cis*- und *trans*-Isomer von **5Tipsi** mit den jeweiligen relativen freien Enthalpien (PBE0-D3/def2-SVP).

Die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nachgewiesene hohe Anteil (70-80 %) an **2Tipsi**, kann durch die 2:1-Stöchiometrie dieser Reaktion erklärt werden. Somit ergibt sich, dass bei diesem Reaktionsschritt kein weiteres **2Tipsi** entstanden ist (Edukt: 35-45 % an **2Tipsi**). **5Tipsi** ist gut in polaren Lösungsmitteln ohne Zersetzung löslich. In unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Hexan ist die Verbindung unlöslich, weswegen *n*-Hexan für die Extraktion von **2Tipsi** genutzt wurde. Zuerst erfolgte die Trennung beider Substanzen in Benzen vom entstandenen Triethylammoniumchlorid. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und die Extraktion von **2Tipsi** mit *n*-Hexan aus dem Reaktionsgemisch vorgenommen. Dies erwies sich jedoch als sehr zeitaufwendig. Nach fünf bis sechs Extraktionszyklen konnte die Zusammensetzung **2Tipsi**:**5Tipsi** von 80:20 auf 30:70 reduziert werden. Die daraus ermittelte Ausbeute an **5Tipsi** im Gemisch beläuft sich deshalb nur auf 40 %. Versuche zur Kristallisation des Diphosphadiazans **5Tipsi** scheiterten bisher. Lediglich einzelne Kristalle von **2Tipsi** konnten isoliert werden.



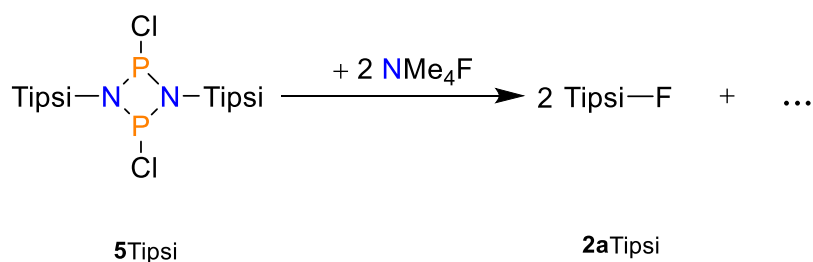
Schema 18. Reduktion von **5Tipsi** mit Reduktionsmitteln (Red. = Mg, K, KC_8) zur Synthese von **6Tipsi**.

Mit **5Tipsi** konnte nun die Reduktion zum Biradikal **6Tipsi** untersucht werden (Schema 18). Analog zu den bereits veröffentlichten Synthesen erfolgte die Umsetzung mit mechanisch aktivierten Magnesiumspänen (über zwei Wochen unter Interbedingungen gerührt).^[37,41,42]

Dabei wurde **5**Tipsi gelöst, mit dem Reduktionsmittel versetzt und die Reaktion mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt. Die ersten Versuche wurden in THF bzw. DME durchgeführt, wobei jeweils nach einer Woche keine Reaktion beobachtet werden konnte. Durch Wechsel zu den stärkeren Reduktionsmitteln Kalium und Kaliumgraphit in THF konnte innerhalb weniger Stunden eine Abnahme bis zum Verschwinden des Signals von **5**Tipsi ohne das Auftreten neuer Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum registriert werden. Im ^1H -NMR-Spektrum wurden neben anderen nicht zuordbaren Signalen größere Mengen **2**Tipsi detektiert. Aufgrund der sukzessiven Abnahme an **5**Tipsi wurde versucht, das eventuell intermediär gebildete **6**Tipsi mittels Abfangreagenzien wie Tolan zu stabilisieren. Allerdings brachte dies keinen Erfolg. Ebenso wie bei Ph_3Si scheint der sterische Anspruch von Tipsi nicht ausreichend für die kinetische Stabilisierung des Biradikals zu sein.

Neben dem **3**Tipsi wurde ebenso versucht, das *p*-*t*Bu-substituierte Derivat (*p*-*t*BuPh) $_3\text{SiNH}_2$ als Edukt zu synthetisieren. Die Syntheseroute nach RIVARD *et al.* stellte eine ebenso große Gesamtausbeute (28 %) wie für **3**Tipsi in Aussicht, wobei sie dem gleichen Syntheseprotokoll folgt (Schema 11, ii).^[82] Durch die Umsetzung von $^{i\text{Pr}}\text{PhBr}$ mit Magnesium und Tetrachlorsilan wurde erneut ein gelbliches Öl erhalten. Nach fraktionierter Kristallisation wurde eine geringere Ausbeute als bei **2**Tipsi von ca. 15 % erreicht (Lit. 43 %). Da die Literatursausbeute für die Aminierung (28 %) im Vergleich zu **3**Tipsi (80 %) deutlich geringer ausfällt und bisher bei diesen Reaktionen keine Literatursausbeuten erhalten wurden, wurde auf die weitere Verfolgung der Edukt-Synthese mit diesem Substituenten verzichtet.

Obwohl in den bisherigen Versuchen **6**Tipsi nicht zu isolieren war, wurden NMR-Untersuchungen zum Abspaltungsverhalten von Tipsi durchgeführt. Wie bereits beschrieben, stellt die Bildung von **2**Tipsi bereits eine Abspaltungsreaktion vom reaktiven Zentrum $[\text{N}(\text{H})\text{PCl}_2]^-$ dar. Um dieses Verhalten weiter zu untersuchen, sollte die Abspaltung von Tipsi^+ von **5**Tipsi versucht werden. Dabei wäre der Einsatz von harten LEWIS-Basen in Verbindung mit einem durch einen Kronenether komplexierten Metall-Kation denkbar. Metallhydride oder Metallhalogene wie Cäsiumfluorid erwiesen sich bereits als Abspaltungsreagenz für aromatische Silylgruppen als geeignet, weisen jedoch eine geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auf.^[93,94] Aus diesem Grund wurde Tetramethylammoniumfluorid verwendet (Schema 19).^[95]



Schema 19. Reaktion von **5Tipsi** mit $[\text{NMe}_4]\text{F}$ unter Abspaltung von Tipsi^+ und Bildung von **2aTipsi**.

Im Gegensatz zur Si–Cl-Bindung besitzt die Si–F-Bindung eine höhere Bildungsenthalpie, was eine stärkere Triebkraft darstellen sollte.^[59] Nach dem Mischen der beiden Edukte im Verhältnis 2:1 ($[\text{NMe}_4]\text{F} : \mathbf{5Tipsi}$) wurden diese in THF- d_8 suspendiert. Im ^{31}P -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches konnten keine Signale gemessen werden, was zum einen auf eine unzureichende Stabilisierung der entstehenden anionischen Spezies durch das WCC hindeuten könnte zum anderen besteht die Möglichkeit, dass das entstehende Salz ausfällt. Im ^1H -NMR-Spektrum wurden keine Signale von **5Tipsi** gefunden. Jedoch waren neben den Signalen für **2Tipsi**, welche bereits im Edukt vorhanden waren (Abbildung 8, oben), ein weiteres Signalset erkennbar (Abbildung 8, unten). Die neuen Signale weisen eine leichte Verschiebung im Vergleich zu **2Tipsi** ins Tieffeld auf (Tabelle 1). Es wird vermutet, dass es sich dabei um den $\text{Tipsi}-\text{F}$ (**2aTipsi**) handelt. Dies bestätigt auch das ^{19}F -NMR-Spektrum, welches ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von -170.0 ppm aufweist (**2aPh₃Si**: -170.0 ppm).^[96] ^1H -NMR-Berechnungen zufolge, wird für die chemische Verschiebung von **2aTipsi** im ^1H -NMR-Spektrum, wie beobachtet, gegenüber **2Tipsi** nur eine leichte Verschiebung der Signale erwartet. Lediglich die chemische Verschiebung eines der Dubletts der aromatischen Protonen von **2aTipsi** unterscheidet sich stärker von **2Tipsi**. Dieses Verhalten kann ebenfalls durch das Experiment bestätigt werden.

Tabelle 1. Berechnete (ber.) und experimentelle (exp.) chemische Verschiebungen für **2Tipsi** und **2aTipsi** im ^1H -NMR-Spektrum in ppm.

	$\delta[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$	$\delta[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$	$\delta[\text{Ar}-\text{H}]$	$\delta[\text{Ar}-\text{H}]$
2Tipsi (ber.) ^[b]	1.37	2.92	7.56	7.80
2Tipsi (exp.) ^[a]	1.25	2.91	7.28	7.54
2aTipsi (ber.) ^[b]	1.28	2.90	7.59	8.04
2aTipsi (exp.) ^[a]	1.24	2.89	7.19	7.54

[a] in THF- d_8 ; [b] PBE0-D3/def2-SVP

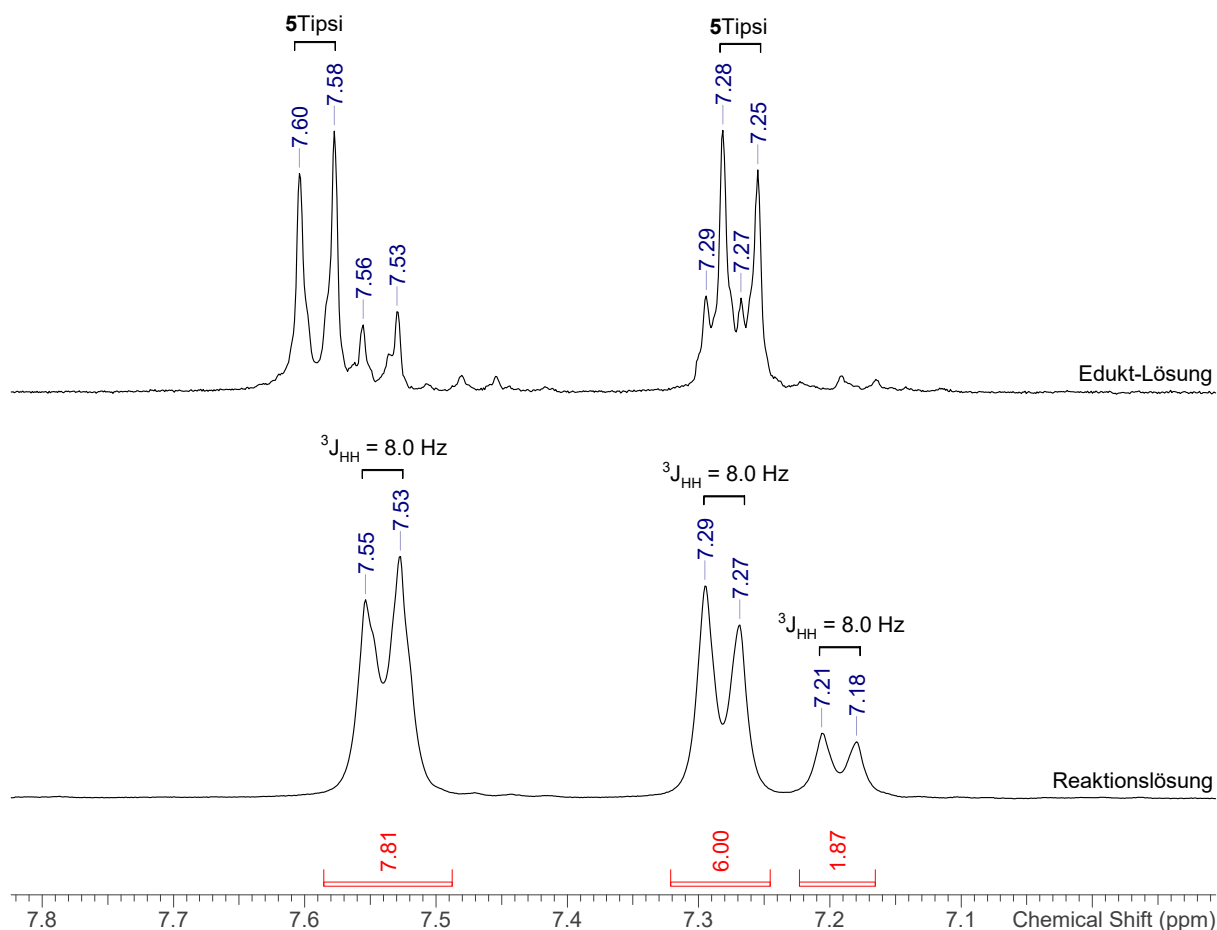


Abbildung 8. ^1H -NMR-Spektren der Reaktion von **5Tipsi** mit $[\text{NMe}_4]\text{F}$ in $\text{THF-}d_8$ im Bereich von 6.91 ppm-7.81 ppm. Oben: Edukt-Lösung. Unten: Reaktionslösung.

Es wurde gezeigt, dass eine gezielte Abspaltung von **5Tipsi** möglich ist. In weiteren Versuchen sollten sterisch anspruchsvollere WCCs wie PPh_4F oder TBAF eingesetzt werden, um die Stabilisierung des entstehenden Anions zu gewährleisten.

3.1.2 Der Mes_3Si -Substituent

Der Mes_3Si -Substituent wurde in der Literatur bereits im Zusammenhang mit der Stabilisierung von Silylium-Ionen beschrieben.^[97] Nach Berechnungen von MÜLLER *et al.* besitzt Mes_3Si^+ einen der höchsten FIA-Werte (*fluoride ion affinity*) im Vergleich zu anderen triarylsubstituierten Silylium-Ionen.^[98] Dies könnte eine Abspaltung vom Biradikal begünstigen. Um den sterischen Anspruch des Substituenten besser einschätzen zu können, wurde der Kegelwinkel und das V_{bur} berechnet. Der Kegelwinkel des Mes_3Si -Substituenten liegt mit 256° weit über der Grenze von 200° zur Stabilisierung von N_2P_2 -Biradikalen und ist vergleichbar mit dem Kegelwinkel von Mes^* ($\Omega(\text{Mes}^*) = 251^\circ$; für $d(\text{C-N}) = 1.45 \text{ \AA}$).

Mes₃Si weist darüber hinaus ein hohes V_{bur} über kurze Distanzen auf, welches jedoch mit zunehmender Entfernung schnell abnimmt. Vergleichbar ist der Substituent mit Mes* (**3**Mes: $V_{\text{bur}}(3.5 \text{ \AA}) = 46.4 \%$, $V_{\text{bur}}(6.0 \text{ \AA}) = 27.4 \%$)^[80], wobei Mes₃Si sogar ein größeres Volumen einnimmt. Bei größeren reaktiveren Zentren, welche weiter vom Substituenten entfernt sind, ist der Schutz durch beispielsweise Ter oder ^{Me}Bhp größer (**3**Ter: $V_{\text{bur}}(6.0 \text{ \AA}) = 37.0 \%$; **3**^{Me}Bhp: $V_{\text{bur}}(6.0 \text{ \AA}) = 37.5 \%$; cf. Abbildung 9).^[80]

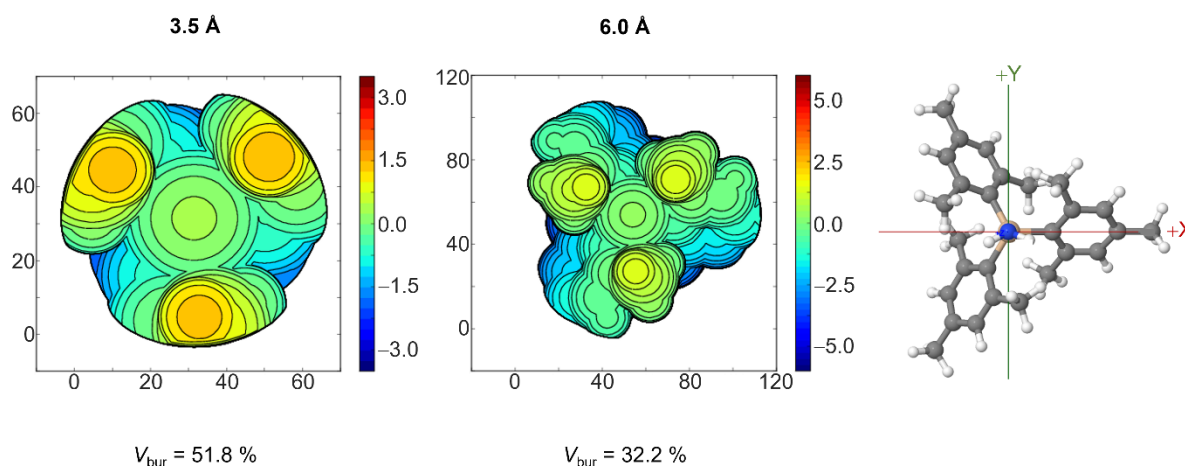
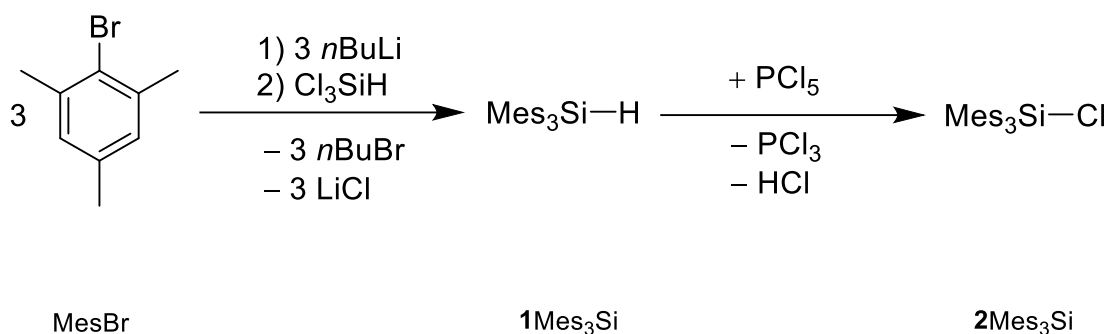


Abbildung 9. Prozentsatz des durch den Substituenten in **3**Mes₃Si besetzten Volumens (V_{bur}) bei verschiedenen Kugelgrößen. Das Stickstoffatom liegt im Zentrum der Kugel (rechts).^[23]

Des Weiteren sollten die Edukte mit Mes₃Si-Substituenten aufgrund der Methylgruppen der Mesitylringe eine bessere Löslichkeit als die Ph₃Si-Derivate aufweisen.

Die Synthesen der Derivate mit dem Trimesitylsilyl-Substituenten sind bereits seit 1973 in der Literatur bekannt und verlaufen analog zu Tipsi über die Zwischenstufen **1**Mes₃Si und **2**Mes₃Si.^[99] Für das Amin **3**Mes₃Si musste hingegen eine neue Vorschrift erarbeitet werden. Die Darstellung von **1**Mes₃Si erfolgte nach der Route von WEST *et al.*^[100]



Schema 20. Synthese von $2\text{Mes}_3\text{Si}$ über die Lithiierung von MesBr, gefolgt von der Umsetzung mit Cl_3SiH und anschließender Chlorierung mit PCl_5 nach einer Vorschrift von WEST *et al.*^[100]

Dazu wurde Mesitylbromid (MesBr) in Diäthylether mit $n\text{BuLi}$ versetzt. Das dabei entstehende Lithium-Etherat wird vom ausfallenden Lithiumbromid extrahiert. Im Anschluss wird eine Trichlorsilan-Lösung hinzugegeben, wobei in einer Metathesereaktion $1\text{Mes}_3\text{Si}$ entsteht, welches wässrig aufgearbeitet wird (Schema 20). Die Analyse des Produktes mittels ^1H -NMR-Spektrometrie zeigt neben den Signalen für $1\text{Mes}_3\text{Si}$ weitere Signale für Mesitylen und Mesitylbromid. Dies deutet daraufhin, dass sowohl die Lithiierung als auch die Umsetzung mit dem Trichlorsilan nicht vollständig ablief. Es ist denkbar, dass der schrittweise Austausch der Chloratome gegen die Phenylgruppen am Silizium mit steigender Anzahl an Phenylgruppen langsamer abläuft. Um einen besseren Umsatz zu erreichen, wurde das Reaktionsgemisch nach Zugabe des Cl_3SiH unter Rückfluss erwärmt und wurden zusätzlich die Reaktionszeiten verlängert. Jedoch konnte die Bildung von Mesitylen nicht vollständig unterbunden werden, weshalb dieses durch eine Sublimation vom Rohprodukt getrennt wurde. Dadurch war es möglich, $1\text{Mes}_3\text{Si}$ in moderaten Ausbeuten von 42 % (Lit. 42 %)^[100] zu erhalten.

Die Chlorierung von $1\text{Mes}_3\text{Si}$ erfolgt in Tetrachlorkohlenstoff unter Zugabe von Phosphor(V)-pentachlorid (PCl_5). Das bei der Reaktion entstehende PCl_3 wird im Vakuum entfernt und das überschüssige PCl_5 mit Methanol vernichtet. Die Reaktion kann dabei mittels ^1H -NMR- (Bildung des Produktes) und ^{31}P -NMR-Spektroskopie (Bildung PCl_3) verfolgt werden. Bei den Versuchen zeigte sich, dass ein Überschuss an PCl_5 die Reaktion deutlich beschleunigt. So konnte bereits nach 16 Stunden ein vollständiger Umsatz (Lit. 24 h) mit einer isolierten Ausbeute von 96 % (Lit. 83 %) erreicht werden.^[100] Im ^1H -NMR-Spektrum des Produktes sind die drei erwarteten Signale des Produktes zu erkennen (Abbildung 10). Es fällt auf, dass nur das Signal der *p*-Methylgruppe bei einer chemischen Verschiebung von 2.27 ppm eine scharfe Singulett ist. Die Singulett-Signale der *o*-Methylgruppen (2.20 ppm) und die *m*-Protonen der Aromaten (6.81 ppm) sind jeweils relativ breit.

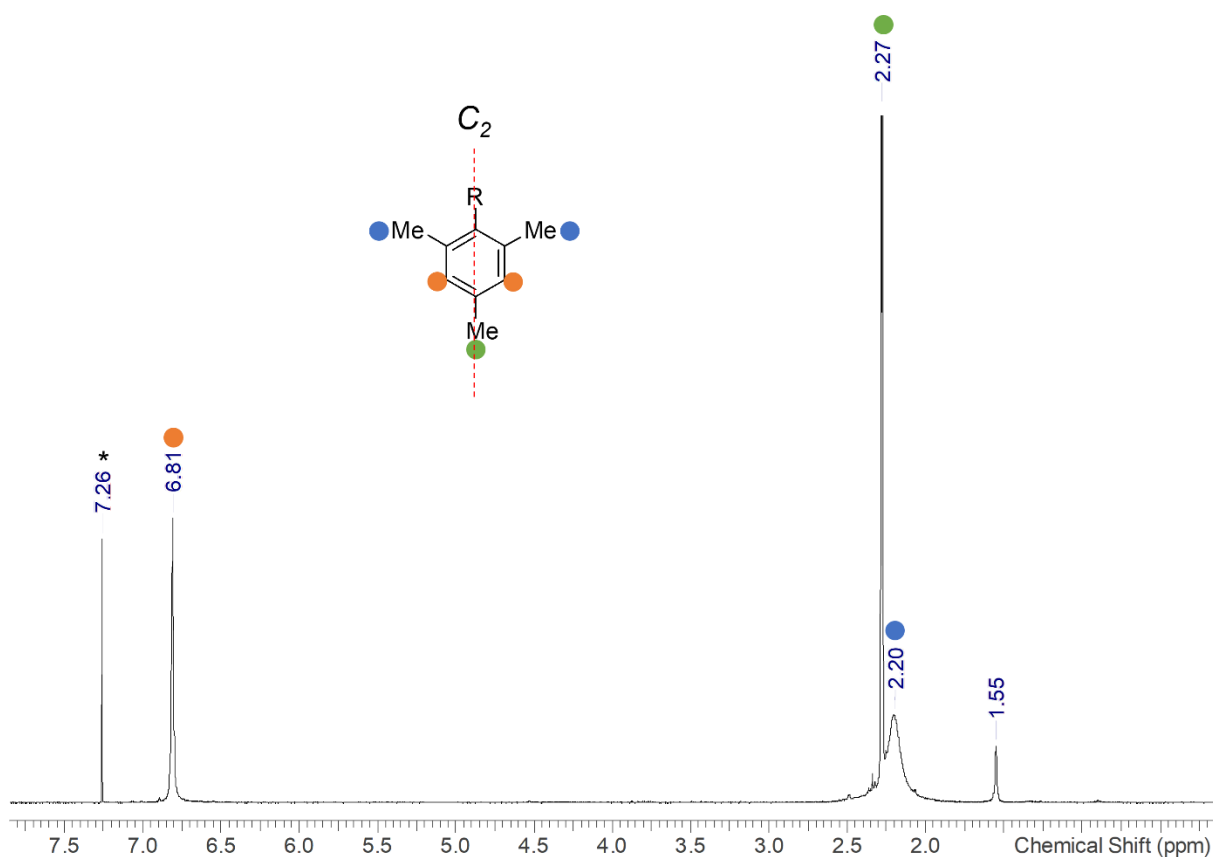
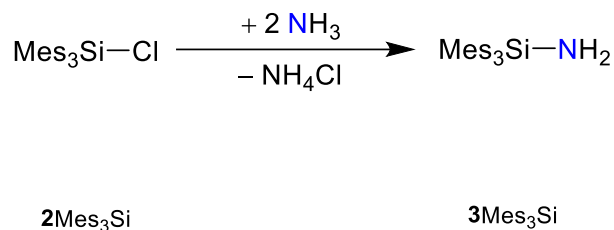


Abbildung 10. $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von $2\text{Mes}_3\text{Si}$ in CDCl_3 . Das Lösungsmittelsignal wurde auf 7.26 ppm kalibriert (markiert mit einem Stern). Weitere Signale: H_2O (1.55 ppm).

Dieses Verhalten ist auf die Rotation der Phenylringe zurückzuführen. Hierbei liegen die *p*-Protonen in der Rotationachse, welche durch das *p*- und *i*-Kohlenstoffatom definiert werden kann (Abbildung 10). LAMBERT *et al.* ermittelten den Koaleszenzpunkt für die *m*-Phenylprotonen von $2\text{Mes}_3\text{Si}$ bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ (Toluen- d_8) und für die *o*-Methylprotonen bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ (Toluen- d_8).^[101] Ein ähnliches Verhalten beobachteten sie ebenso bei $1\text{Mes}_3\text{Si}$ mit einer deutlich geringeren Rotationsbarriere, was zu Koaleszenzpunkten bei tieferen Temperaturen führt. LAMBERT *et al.* führten dafür die Größe des Si–X-Substituenten ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$) an, wobei es bei kleineren Substituenten zu geringeren *o-o*-Wechselwirkungen zwischen den drei Mesityl-Resten kommt.^[101]

Im Gegensatz zu der Aminierung von 2Tipsi wurde die Reaktion bei $2\text{Mes}_3\text{Si}$ nicht mit LiNH_2 durchgeführt, da die Ausbeuten bei dieser Methode hinter denen der Literatur zurückblieben. Deshalb wurde analog zu 3Hyp die Darstellung nach WESTERHAUSEN *et al.* verwendet (Schema 21).^[84]



Schema 21. Synthese von $3\text{Mes}_3\text{Si}$ aus $2\text{Mes}_3\text{Si}$.

Dazu wurde ein Strom aus Ammoniak über eine Lösung aus $2\text{Mes}_3\text{Si}$ in DME bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ geleitet. In einer selektiven Reaktion entstand $3\text{Mes}_3\text{Si}$ mit einer Ausbeute von 80 %. Kristalle für die erste Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $3\text{Mes}_3\text{Si}$ konnten aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung gewonnen werden. Die Molekülstruktur zeigt dabei ein sehr ähnliches Strukturmotiv wie 3Tipsi (Abbildung 11). Alle Mesitylringe weisen einen Anstellwinkel von 45° auf. Der Tetraeder um das zentrale Silizium ist durch die leicht erweiterten Winkel $\sphericalangle(\text{C}-\text{Si}-\text{C})$ verzerrt, was auf den sterischen Anspruch der *o*-Methylgruppen zurückzuführen ist. Die Si1–N1-Bindung ist mit $1.699(4)\text{ \AA}$ im Vergleich zu der Summe der Kovalenzradien ($\sum r_{\text{kov}}(\text{Si}-\text{N}) = 1.87\text{ \AA}$) geringfügig verkürzt.^[75] Die Wasserstoffatome am Stickstoff wurden anisotrop verfeinert.

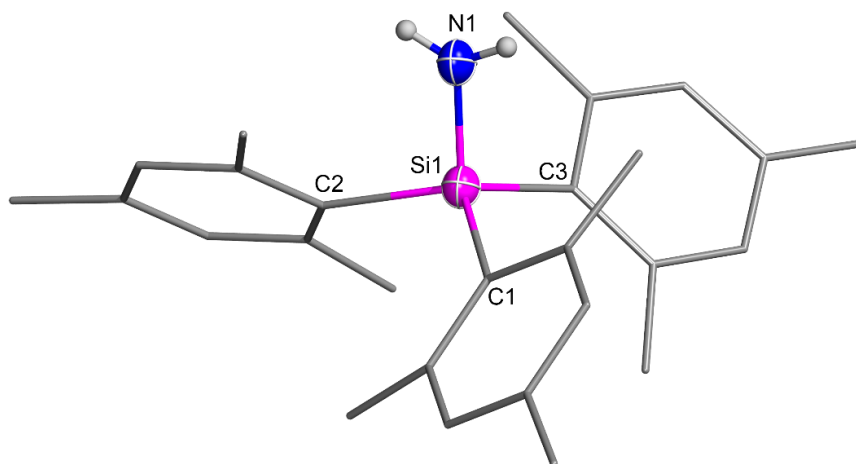
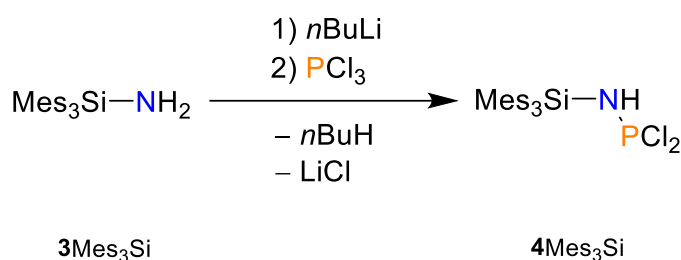


Abbildung 11. ORTEP-Darstellung für Si, N, H und Wireframe-Darstellung für C der Molekülstruktur von $3\text{Mes}_3\text{Si}$. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K . Wasserstoffatome wurden nicht mit abgebildet (außer NH_2). Grau: Kohlenstoff, Hellgrau: Wasserstoff, Magenta: Silizium. Ausgewählte Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$): Si1–N1 $1.699(4)\text{ \AA}$, C1–Si1–C2 $112.8(2)^\circ$, C2–Si1–C3 $116.2(3)^\circ$, C3–Si1–C1 $111.0(3)^\circ$.

Alle Zwischenstufen bis einschließlich $3\text{Mes}_3\text{Si}$ sind gut in fast allen gängigen Lösungsmitteln löslich. Eine Ausnahme bildet *n*-Hexan, in welchem $3\text{Mes}_3\text{Si}$ nur eine moderate Löslichkeit aufweist. Aufgrund der Hydrolyseunempfindlichkeit aller Substanzen war eine wässrige Aufarbeitung möglich. Die Gesamtausbeute von $3\text{Mes}_3\text{Si}$ beträgt 32 % (3Ter : 56 %^[52], 3Hyp : 32-40 %, ^[78,84-89] 3Bbp : 25 %^[42]). Der kritische Schritt der Synthese ist die Darstellung von $2\text{Mes}_3\text{Si}$. Eine weitere Optimierung ist bei dieser Reaktion nötig, da die Ausbeute zwischen 30-40 % variierte und bisher keine Erklärung dafür gefunden werden konnte.



Schema 22. Synthese von $4\text{Mes}_3\text{Si}$ aus $3\text{Mes}_3\text{Si}$.

Die Umsetzung zu $4\text{Mes}_3\text{Si}$ erfolgte aufgrund der Löslichkeit von $3\text{Mes}_3\text{Si}$ in *n*-Hexan zur Vermeidung von etwaiger Eliminierung von $2\text{Mes}_3\text{Si}$. Eine Lösung aus $3\text{Mes}_3\text{Si}$ in *n*-Hexan wurde in der Kälte mit *n*BuLi versetzt und dann zu einer gekühlten PCl_3 -Lösung gegeben. Im ^{31}P -NMR-Spektrum konnten drei Spezies identifiziert werden. Das Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 174.2 ppm kann durch den Vergleich mit Literaturwerten ($4\text{Ph}_3\text{Si}$: 171.9 ppm^[73], 4Tipsi : 169.3 ppm) und quantenchemischen Berechnungen ($\delta_{\text{ber}} = 172.8$ ppm) $4\text{Mes}_3\text{Si}$ zugeordnet werden. Bei den anderen beiden Spezies könnte es sich bei 182.5 ppm um das Bis(dichlorphosphanyl)trimesitylsilylamin (Ter : 183.3 ppm^[52], Bbp : 178.8 ppm^[42], $\delta_{\text{ber}} = 175.8$ ppm) und bei 193.0 ppm um das Diphosphadiazan $5\text{Mes}_3\text{Si}$ handeln. Nach quantenchemischen Berechnungen ist, wie erwartet, das *cis*-Isomer von $5\text{Mes}_3\text{Si}$ deutlich thermodynamisch stabiler ($\Delta G(\text{cis/trans}) = +27.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Wobei andererseits wird die chemische Verschiebung für $5\text{Mes}_3\text{Si}$ bei ca. 220 ppm erwartet (Tabelle 2).

Tabelle 2. Berechnete (ber.) und experimentelle (exp.) chemische Verschiebungen für **5Ph₃Si**, **5Tiksi**, **5Mes₃Si** und **5Ph₃C** im ³¹P-NMR-Spektrum in ppm.

	$\delta_{\text{ber}}^{[a]}$	$\delta_{\text{exp}}^{[b]}$
5Ph₃Si	183.5	221.9 ^[73]
5Tiksi	183.7	221.6
5Mes₃Si	202.9	–
5Ph₃C	163.8	197.6 ^[91]

[a] PBE0-D3/def2-SVP; [b] in C₆D₆

Aus einer gesättigten Benzen-Lösung konnten Kristalle von **4Mes₃Si** erhalten werden. Die Lösung der Einkristallstrukturanalyse ist in Abbildung 12 dargestellt.

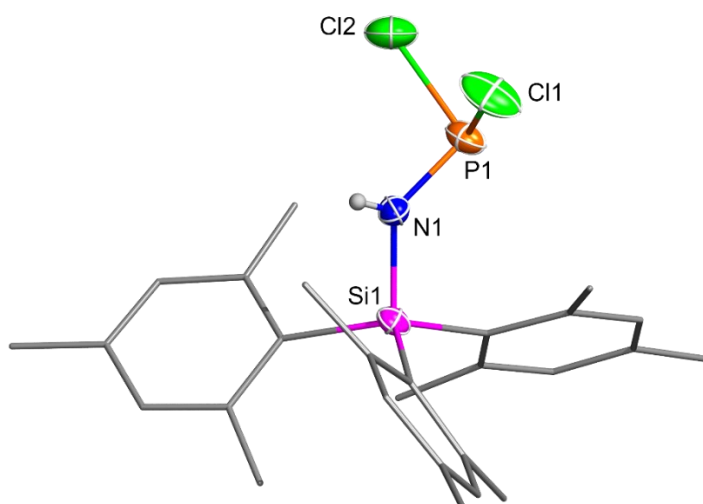


Abbildung 12. ORTEP-Darstellung für Si, N, H, P, Cl und Wireframe-Darstellung für C der Molekülstruktur von **4Mes₃Si**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Wasserstoffatome wurden nicht mit abgebildet (außer NH). Grau: Kohlenstoff, Hellgrau: Wasserstoff, Magenta: Silizium, Orange: Phosphor, Hellgrün: Chlor. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si1–N1 1.774(3) Å, N1–P1 1.632(3) Å, P1–C11 2.092(1) Å, P1–C12 2.092(1) Å, Si1–N1–P1 130.6(2)°, P1–N1–H1 121(4)°, H1–N1–Si1 108(4)°.

Die Molekülstruktur weist die erwarteten Strukturmerkmale des Mes₃Si-Substituenten auf. Der trigonal planar umgebene Stickstoff bildet sowohl zu Si1 (1.775(3) Å) als auch zu P1 (1.632(4) Å) verkürzte Bindungen aus ($\sum r_{\text{kov}}(\text{Si-N}) = 1.87 \text{ Å}$; $\sum r_{\text{kov}}(\text{P-N}) = 1.82 \text{ Å}$).^[75] Ebenso wie bei **4Tiksi** zeigt die NBO-Analyse eine signifikante Stabilisierung durch negative Hyperkonjugationen zwischen dem freien Elektronenpaar am Stickstoff und den antibindenden P1–C11- und Si1–C1-Orbitalen ($\text{p-AO-LP}(\text{N1}) \rightarrow \sigma^*(\text{P1-C11})$, $E^2 = 76.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\text{p-AO-LP}(\text{N1}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si1-C1})$, $E^2 = 28.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Es werden keine vergrößerten Abstände zwischen Si–C und P–Cl gefunden ($\sum r_{\text{kov}}(\text{Si-C}) = 1.91 \text{ Å}$; $\sum r_{\text{kov}}(\text{P-Cl}) = 2.10 \text{ Å}$).^[75]

Wie aus dem ^1H -NMR-Spektrum hervorgeht, entsteht bei dieser Reaktion kein $2\text{Mes}_3\text{Si}$. $4\text{Mes}_3\text{Si}$ besitzt eine gute Löslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln und zersetzt sich auch nicht in CH_2Cl_2 im Gegensatz zu 2Tipsi . Dadurch kann $4\text{Mes}_3\text{Si}$ in guter Ausbeute (80 %) erhalten werden. Die Verbindung ist stabil bis zu einer Temperatur von $191\text{ }^\circ\text{C}$.

In der Hoffnung die Reaktion weiter zu optimieren, wurde die Umsetzung von $3\text{Mes}_3\text{Si}$ mit PCl_3 in Diethylether statt *n*-Hexan durchgeführt. In diesem Fall entstand jedoch kein $4\text{Mes}_3\text{Si}$, sondern eine neue Verbindung mit einer chemischen Verschiebung von 139.0 ppm ($\delta_{\text{THF-d}_8} = 142.3\text{ ppm}$) im ^{31}P -NMR-Spektrum. Zusätzlich wurden größere Menge an PCl_3 detektiert. Kristallisationsversuche aus Benzen waren erfolgreich und die Verbindung konnte mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse als Seitenkettenaktivierungsprodukt $9\text{Mes}_3\text{Si}$ ($\delta_{\text{ber}} = 101.6\text{ ppm}$) identifiziert werden (Abbildung 13).

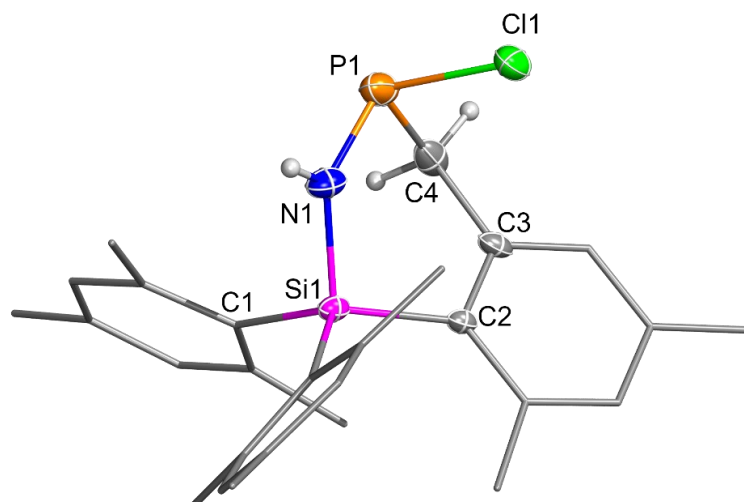
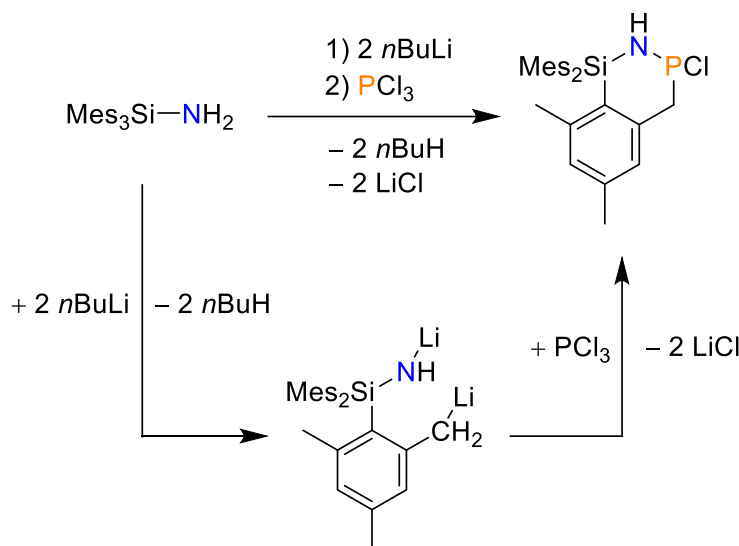


Abbildung 13. ORTEP-Darstellung für Si, N, H, P, Cl, C2, C3, C4 und Wireframe-Darstellung für C der Molekülstruktur von $9\text{Mes}_3\text{Si}$. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K . Wasserstoffatome wurden nicht mit abgebildet (außer NH , CH_2). Grau: Kohlenstoff, Hellgrau: Wasserstoff, Magenta: Silizium, Orange: Phosphor, Hellgrün: Chlor. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Si1-N1 $1.766(5)$ Å, N1-P1 $1.677(4)$ Å, P1-Cl1 $2.143(2)$ Å, P1-C4 $1.86(1)$ Å, C3-C4 $1.51(1)$ Å, C2-C3 $1.410(7)$ Å, Si1-C2 $1.888(7)$ Å.

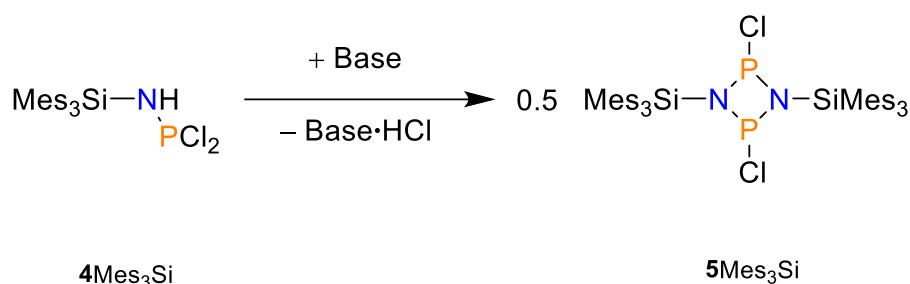
Die Molekülstruktur weist einen heteroatomaren Sechsring $[\text{SiNPC}_3]$ auf, welcher eine verzerrte Boot-Konformation einnimmt. Si1 ist tetraedrisch umgeben, wobei die C-Si-C -Winkel leicht aufgeweitet sind, um die Bildung des Sechsrings zu ermöglichen. Mit $1.766(5)$ Å ist die Si1-N1 -Bindung verkürzt und liegt zwischen einer Einfach- und Doppelbindung ($\sum r_{\text{kov}}(\text{Si-N}) = 1.87\text{ Å}$; $\sum r_{\text{kov}}(\text{Si=N}) = 1.67\text{ Å}$).^[75]

Um dies zu untersuchen, wurden NBO-Berechnungen mit der optimierten Struktur (PBE0-D3/def2-SVP) durchgeführt. Der WIBERG-Bindungsindex bestätigt dabei den partiellen Doppelbindungscharakter ($BO(N1-Si1) = 0.60$), welcher durch die bereits beobachtete negative Hyperkonjugation ($p\text{-AO-LP}(N1) \rightarrow \sigma^*(Si-C)$) zustande kommt. In Folge der durch den Sechsring erzwungenen Konformation ist die Überlappung des freien Elektronenpaares am N1 mit dem antibindenden Orbital zwischen Si1 und C1 am stärksten ($E^2 = 29.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Des Weiteren delokalisiert das freie EP am Stickstoff in die σ^* -Bindung zwischen P1 und C11, was eine Verkürzung der N1-P1-Bindung ($1.677(4) \text{ \AA}$, $\sum r_{\text{kov}}(P-N) = 1.82 \text{ \AA}$) und eine Verlängerung der P1-C11-Bindung ($2.14(3) \text{ \AA}$, $\sum r_{\text{kov}}(P-Cl) = 2.10 \text{ \AA}$) zur Folge hat ($E^2 = 96.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).



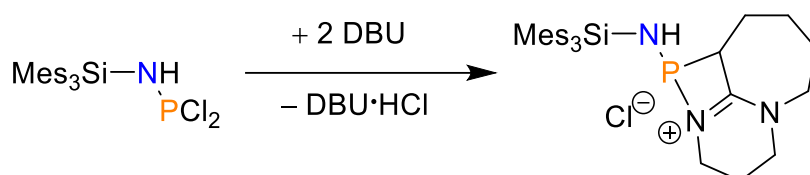
Schema 23. Synthese von **9Mes₃Si** aus **3Mes₃Si** mit vermutetem Mechanismus über eine Doppellithiierung.^[102]

Solche ortho-Methylaktivierungen sind sowohl für den Bbp-Substituenten bei der Thermolyse von Disilenen^[103] als auch bei der Lithierungen von **3R** ($R = \text{Mes}^*, \text{MeBhp}, \text{Bbp}$)^[102,104] bekannt. Es wird vermutet, dass zuerst eine Doppellithiierung am aminischen Stickstoff und der Methylgruppe in *o*-Position erfolgt und anschließend der doppelte Angriff von PCl₃ (Schema 23).^[102] Dieser Mechanismus erklärt den Überschuss an PCl₃ in der Reaktionslösung. Für den ersten Reaktionsschritt waren bereits zwei Äq. nBuLi notwendig, womit PCl₃ und **3Mes₃Si** in der Reaktionslösung zurückbleiben würden. Letzteres wurde jedoch nicht nachgewiesen. **9Mes₃Si** zeigt eine ungewöhnlich hohe Instabilität, da es sich bereits nach wenigen Tagen Lagerung zersetzt. Als Produkte wurden mehrere Spezies mit einer chemischen Verschiebung im Bereich zwischen 0-50 ppm detektiert.



Schema 24. Darstellung von $\mathbf{5Mes}_3\text{Si}$ über eine baseninduzierte HCl-Eliminierung aus $\mathbf{4Mes}_3\text{Si}$ (Base = DBU, NEt_3).

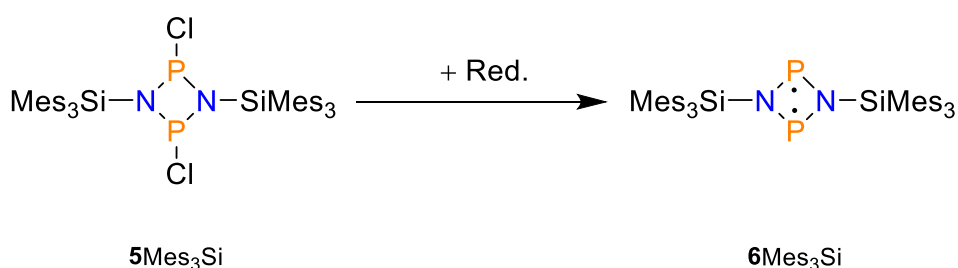
Der nächste Schritt auf dem Weg zum Biradikal $\mathbf{6Mes}_3\text{Si}$, ist die Synthese des Diphosphadiazans $\mathbf{5Mes}_3\text{Si}$ durch eine baseninduzierte HCl-Eliminierung (Schema 24). Jedoch bereitete dieser Schritt einige Schwierigkeiten. Zunächst wurde DBU als Base verwendet. Bei der tropfenweisen Zugabe der Base fiel ein farbloser Niederschlag aus. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wurden zwei Singulets mit chemischen Verschiebungen von -5.2 ppm bzw. -6.9 ppm detektiert. Dies könnte auf eine Oxidation des Phosphors mit beispielsweise Luftsauerstoff hindeuten, allerdings war dieses Ergebnis in mehreren Versuchen reproduzierbar. In diesem Bereich dieser chemischen Verschiebungen werden zudem Amidinphosphazane erwartet^[105,106], welche durch einen nucleophilen Angriff von DBU am Phosphor in $\mathbf{4Mes}_3\text{Si}$ entstehen können (Schema 25).^[52] Weitere Beispiele wurden von der Arbeitsgruppe um KARSCH beschrieben.^[107]



Schema 25. Nucleophiler Angriff von DBU am Phosphoratom von $\mathbf{4Mes}_3\text{Si}$.^[52]

Im Weiteren wurde NEt_3 als Base verwendet, welche im Vergleich eine geringere Basizität ($\text{p}K_{\text{B}} = 12.5$)^[108] als DBU ($\text{p}K_{\text{B}} = 16.9$)^[109] besitzt. Je nach verwendetem Lösungsmittel waren unterschiedliche Ergebnisse zu verzeichnen. Bei Verwendung von Benzen zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum ein Dublett bei 165.1 ppm (199.7 Hz), ein Singulett bei 139.5 ppm und ein Dublett bei 4.6 ppm (140.5 Hz). Das Signal bei 139.5 ppm kann dem Aktivierungsprodukt $\mathbf{9Mes}_3\text{Si}$ zugeordnet werden. Die Identifizierung der zu den anderen beiden Signalen gehörenden Verbindungen war nicht möglich.

Wird als Lösungsmittel Diethylether verwendet, entsteht hauptsächlich die bereits beobachtete Spezies, die ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von 182.5 ppm erzeugt. In kleinen Mengen kann auch das Signal des vermuteten Diphosphadiazans **5**Mes₃Si bei 193.2 ppm detektiert werden. Hingegen sind beim Einsatz von THF und der Zugabe von NEt₃ bei Raumtemperatur (RT) drei Signale erkennbar. Neben den bereits diskutierten Verschiebungen bei 182.5 ppm und 193.2 ppm zeigt das ³¹P-NMR-Spektrum ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 226.9 ppm. Im Vergleich mit den Literaturwerten und den berechneten Werten (Tabelle 2) liegt das Signal dieser Spezies genau im erwarteten Bereich für **5**Mes₃Si. Aufgrund der geringen Intensität kann davon ausgegangen werden, dass es sich in der Reaktion eher um ein Nebenprodukt handelt. Versuche, die Bildung dieser Spezies zu fokussieren, schlugen fehl. Hingegen wurde beobachtet, dass bei Reaktionslösungen mit einer hohen Eduktkonzentration ($c > 0.05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ von **4**Mes₃Si in THF) hauptsächlich die Spezies bei 182.5 ppm entsteht. Leider scheiterten alle Versuche zur Trennung und weiteren Charakterisierung der einzelnen Produkte. Kristallisationsversuche aus polaren, unpolaren oder aromatischen Lösungsmitteln, Mischungen oder durch Überschichten (*Layering*) brachten keinen Erfolg.



Schema 26. Reduktion von **6**Mes₃Si mit verschiedenen Reduktionsmitteln (Red.) zur Synthese von **6**Mes₃Si.

Aufgrund der nicht möglichen Isolierung von **5**Mes₃Si bzw. des Beweises dessen Existenz wurde versucht über die Reduktion als Folgereaktion und die Isolierung des Biradikals **6**Mes₃Si einen indirekten Nachweis zu erbringen. Dazu wurde die Reaktionslösung von der Umsetzung von **4**Mes₃Si mit NEt₃ bei RT in THF filtriert und getrocknet. Anschließend wurde der blassgelbe Feststoff erneut gelöst. Reduktionsversuche in DME mit Magnesium zeigen dabei keinen Umsatz. Jedoch trat bei Verwendung von THF bereits nach einer Stunde eine stärkere Gelbfärbung und Suspensionsbildung auf. Im ³¹P-NMR-Spektrum waren fünf Singulett-Signale zu erkennen (Abbildung 14). Die Intensitäten der Signale bei 182.2 ppm und 228.2 ppm blieben ungefähr gleich und wurden den bereits beobachteten Spezies zugeordnet. Hingegen verschwand das Signal der Spezies bei 193.2 ppm vollständig.

Daraus entstanden die Spezies mit dem Signal bei 264.7 ppm, welche im Vergleich ($6\text{Ph}_3\text{C}$: 260.3 ppm^[110], $\delta_{\text{ber}} = 233.1$ ppm) $6\text{Mes}_3\text{Si}$ zugeordnet werden könnte, ein Singulett bei 274.5 ppm, welches ebenfalls potentiell $6\text{Mes}_3\text{Si}$ entsprechen könnte und zwei Singuletts bei 362.2 ppm bzw. 380.9 ppm, welche in dem erwarteten Bereich für das 1,3-Diazaphosphaallyl-Anion $[\text{R}-\text{N}=\text{P}=\text{N}-\text{R}]^-$ ($13\text{Mes}_3\text{Si}$) liegen (13Ter : 357.6 ppm, 13Hyp : 401.5 ppm).^[33] Mit zunehmender Reaktionszeit nimmt die Intensität des Signals bei 264.7 ppm immer weiter zu, während die Signale bei 228.2 ppm und 182.5 ppm ungefähr konstant bleiben. Hingegen verschwinden die Signale bei 274.5 ppm und die der Allyl-Anionen.

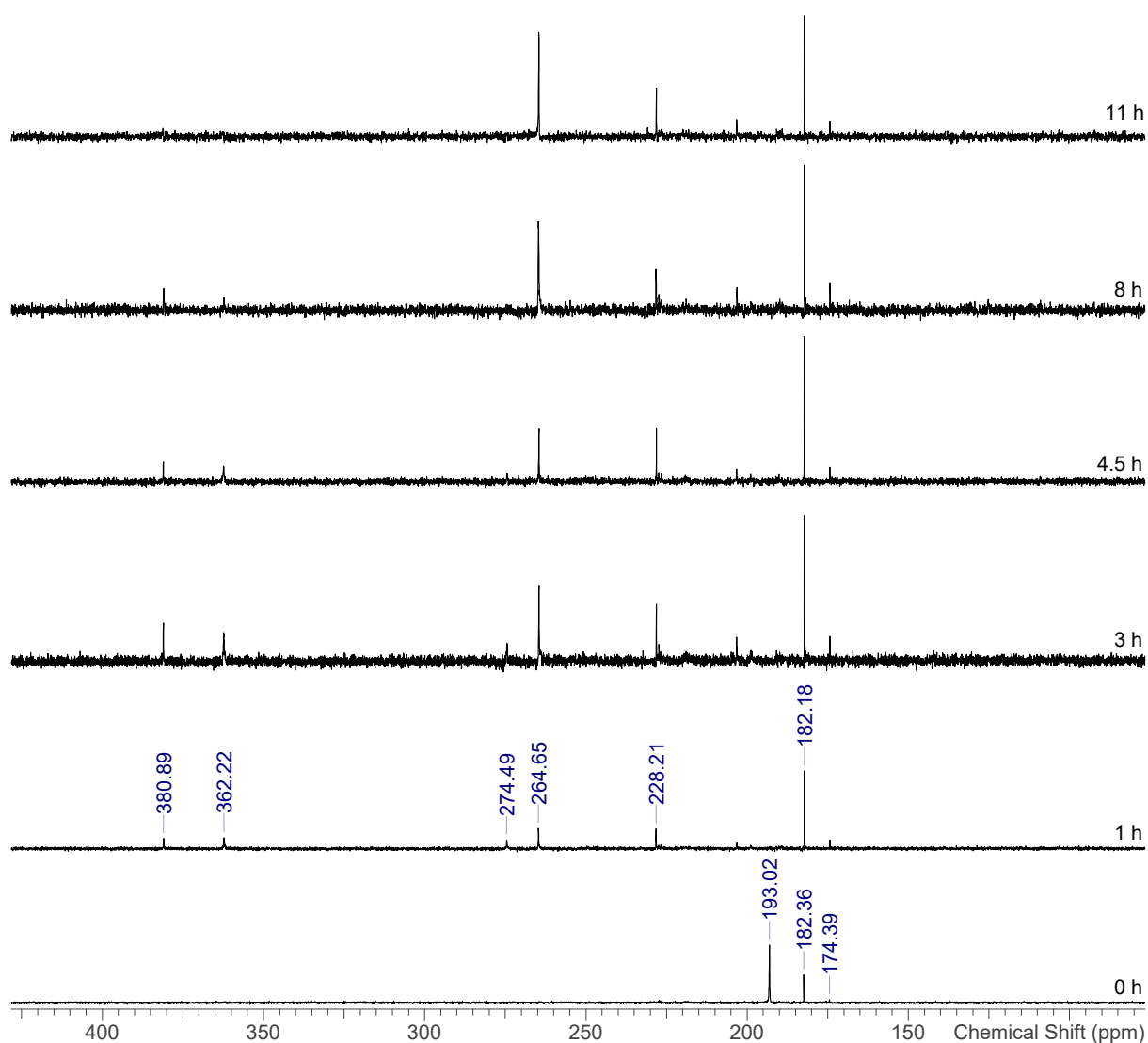


Abbildung 14. Zeitabhängige ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösung zur Synthese von $6\text{Mes}_3\text{Si}$ mit Mg in THF. ^{31}P -NMR-Spektrum der Edukt-Lösung. Gemessen in C_6D_6 .

Daraus kann geschlussfolgert werden, dass eine Reduktion stattfindet. Aus der Abnahme des Signals bei 193.2 ppm und der Entstehung eines potenziellen Signals von $6\text{Mes}_3\text{Si}$ sowie der Bildung der Allyl-Anionen kann davon ausgegangen werden, dass es sich dabei um $5\text{Mes}_3\text{Si}$ handelt. Die Hypothese, dass das Signal bei 182.5 ppm dem Bis(dichlorphospha)amin und das Signal bei 228.2 ppm $5\text{Mes}_3\text{Si}$ zugeordnet werden kann, stellt sich somit als nicht zutreffend heraus, da beide Spezies nicht reduziert werden.^[42] Es gelang nicht, ein Produkt aus den Reduktionsreaktionen zu isolieren. Kristallisationsversuche aus der Reaktionslösung ergaben lediglich $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{THF}$. Nach der Abtrennung des Magnesiumsalzes konnte keine Kristallisation herbeigeführt werden. Zudem zersetzten sich die Produkte nach einer Woche, sodass im ^{31}P -NMR-Spektrum nur Signale bei -33.8 ppm und 15.5 ppm beobachtet werden konnten. Des Weiteren wurde versucht, $6\text{Mes}_3\text{Si}$ durch *in situ*-Abfangreaktionen zu stabilisieren. Jedoch trat keine Reaktionen mit 1-Pentin, Dimethylbutadien, Tolan, Propionaldehyd bzw. Phenylacetylen auf. Dieses untypische Reaktionsverhalten wirft Zweifel an der Existenz von $6\text{Mes}_3\text{Si}$ auf. Wie die Arbeitsgruppe um SCHULZ zeigte, besitzen Reaktionen von Biradikalen mit Aldehyden eine sehr geringen Aktivierungsbarriere, sodass diese Reaktionen mit allen im Arbeitskreis synthetisierten Biradikalen sehr selektiv und schnell ablaufen.^[111] Aufgrund der Schwierigkeiten bei der Darstellung des Diphosphadiazans und Isolierung der Reaktionsprodukte mit Mes_3Si -Substituenten wurde auf eine weitere Untersuchung zur Abspaltung bzw. zu dessen Folgereaktionen verzichtet.

3.2 Kohlenstoff-zentrierte Substituenten

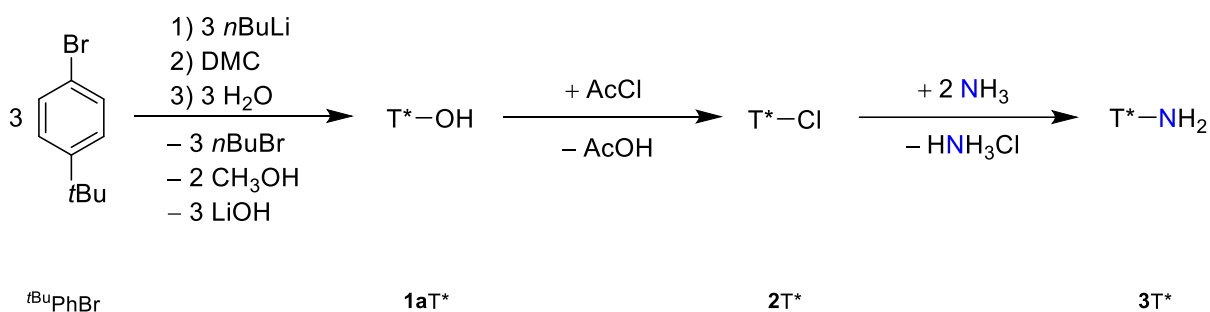
3.2.1 Der (*p*-*t*BuPh)₃C-Substituent (T*)

Triarylmethan-Substituenten (TRAM) sind bekannt für die Möglichkeit zur leichten Abspaltung vom Hauptmolekül aufgrund der guten Stabilisierung der dabei entstehenden Triarylmethyl-Kationen (Trityl-Ionen, Schema 5 links). Die Generierung von Trityl-Ionen ist möglich unter anderem durch die Protonierung von Aminen mit Säuren wie Trifluoressigsäure, mittels Salzmetathesen mit AgX (X = GaCl₄, SbF₆, CHB₁₁Cl₁₁) oder ECl₃ (E = Al, B, Ga) unter Halogenabstraktion von Ph₃CX (X = Cl, Br) sowie durch Eliminierung von CO aus Tritylcarbonsäurehalogeniden oder Oxocarbonium-Ionen.^[61,112–114] Als Trityl-Ionen werden sowohl das Kation des Triphenylmethyl-Substituenten (Ph₃C) als auch allgemein Kationen von Triarylmethanen bezeichnet. Sie sind durch ihr energetisch tiefliegendes leeres π -Orbital (LUMO) gekennzeichnet, wodurch sie einen starken LEWIS-Säure-Charakter aufweisen. Dies ermöglicht beispielsweise den Einsatz als Katalysator in Diels-Alder-, Micheal- und Aldolreaktionen^[115] oder als Reagenz zur Synthese von Triarylsilylium-Ionen über einen Bartlett-Condon-Schneider-Hydrid-Transfer.^[97] Als sterisch anspruchsvoller Substituent wurde Triphenylmethan zur Synthese des ersten persistenten Radikals (GOMBERG-Radikal) verwendet.^[116,117] Neben den Kationen findet das Strukturmotiv der Triarylmethane breite Anwendung als Pharmazeutika (Aromatasehemmer, Antituberkulotikum)^[118,119], Farbstoffe (Leukofarbstoffe, NLO-Farbstoffe)^[120–123], Schutzgruppe^[124,125] oder im Aufbau von Makromolekülen wie Rotaxanen^[126] oder Dendrimeren^[127]. Aufgrund der weiten Verbreitung des Restes sind bereits viele in *p*- und *m*-Position substituierte TRAMs eingesetzt worden.^[120,128,129] Lediglich *o*-substituierte Triarylmethane sind bisher nicht bekannt. Ein möglicher Grund könnte der hohe sterische Anspruch am zentralen Kohlenstoffatom sein.

Der Triphenylmethyl-Rest wurde in der Arbeitsgruppe von SCHULZ bereits erfolgreich bei der Synthese eines N₂P₂-Biradikals eingesetzt. Allerdings weisen alle Stufen (**1-6**Ph₃C) eine äußerst geringe Löslichkeit auf, was die Ausbeuten verringert und die Untersuchung von Folgereaktionen erschwert. Dennoch wurden bereits Versuche zur Abspaltung von Ph₃C⁺ aus **6**Ph₃C mit starken Lewis-Basen und Reduktionsmitteln durchgeführt. Beim Einsatz von Natriumhydrid konnte hingegen nur **3**Ph₃C isoliert werden. Reduktive Abspaltungsversuche mit Kalium lieferten eine tiefrot gefärbte Reaktionslösung, welche kein Signal im ³¹P-NMR-Spektrum erzeugte.

In einem EPR-Spektrum wiederum konnte ein Singulett-Signal bei $g = 2.003$ beobachtet werden, was auf die Generierung einer paramagnetischen Spezies hindeutet. Eine Isolierung des Produktes schlug fehl.^[110]

Um die vielversprechenden Voruntersuchungen fortzuführen, mussten die Ausbeuten für $6Ar_3C$ und dessen Vorstufen sowie deren Löslichkeit erhöht werden. Ebenso wie bei den Si-zentrierten Substituenten wurde versucht, dies durch eine Substitution in *p*-Position zu realisieren. Aufgrund der Vorteile in Preis und Verfügbarkeit von $tBuPhBr$ im Vergleich zu $iPrPhBr$ wurde das *t*Bu-substituierte Analogon verwendet. Der Tri(*p*-*t*butylphenyl)methyl-Substituent wird im Folgenden als T^* abgekürzt. Die Synthese von $2T^*$ ist bereits literaturbekannt.^[126,130] Die Darstellung von $3T^*$ sollte erneut über das Einleiten von NH_3 erfolgen (Schema 27). Alle folgenden Schritte bis $6T^*$ sollten analog zur Synthese von $6Ph_3C$ erfolgen.^[91,110]



Schema 27. Synthese von $2T^*$ nach Literaturvorschriften von MAARSEVEEN *et al.* und RIEGER *et al.* sowie die Aminierung von $2T^*$ zur Herstellung von $3T^*$ mittels Einleitung von NH_3 .^[126,130]

Untersuchungen zum sterischen Anspruch über den Kegelwinkel und V_{bur} zeigen erwartungsgemäß eine große Übereinstimmung mit Ph_3C ($\Omega(1.45 \text{ \AA}) = 216$).^[55] Auf kurze Distanzen belegt T^* ein ähnlich großes Volumen wie $MeBhp$, dieses nimmt jedoch auf längere Distanzen deutlich schneller ab (3^{MeBhp} : $V_{bur}(3.5 \text{ \AA}) = 42.9 \%$, $V_{bur}(6.0 \text{ \AA}) = 37.5 \%$ ^[80]; cf. Abbildung 15). Aufgrund der Vergleichbarkeit mit Ph_3C wird eine ähnliche Stabilität der Verbindungen erwartet.

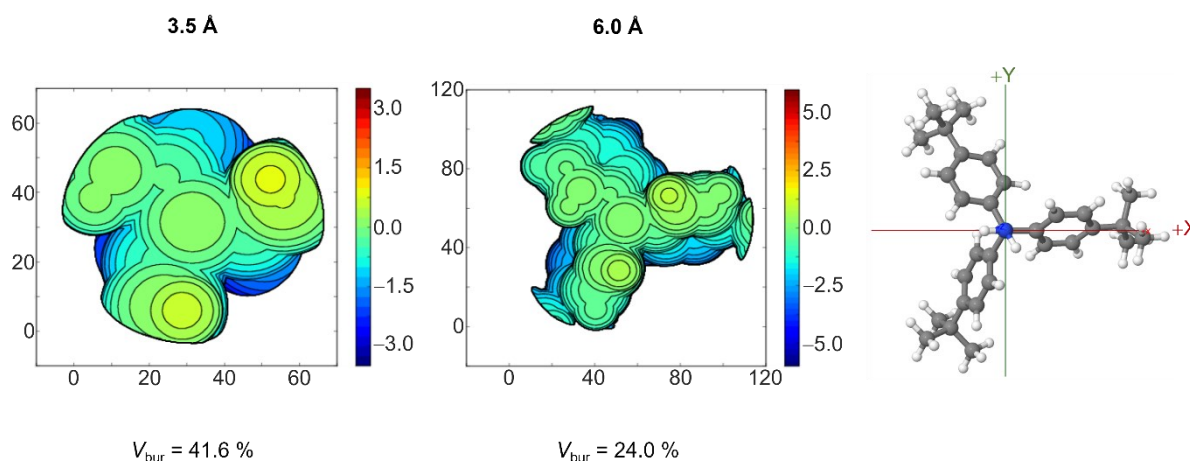


Abbildung 15. Prozentsatz des durch den Substituenten besetzten Volumens (V_{bur}) in $3T^*$ bei verschiedenen Kugelgrößen. Das Stickstoffatom liegt im Zentrum der Kugel (rechts).^[79]

Die Darstellung der benötigten Derivate mit dem T^* -Substituenten beginnt nicht wie bisher ausgehend von $1T^*$, sondern mit dem Alkohol T^*OH ($1aT^*$). Die Herstellung von $1aT^*$ gelang nach einer Vorschrift von MAARSEVEEN *et al.*^[126] Im ersten Schritt wurde dazu das tBuPhBr mit $nBuLi$ umgesetzt und nach der Lithiierung mit Dimethylcarbonat versetzt. Hierbei erfolgt ein schrittweiser Austausch der Methanolat-Gruppen gegen tBuPhLi , wahrscheinlich beginnend mit einem nucleophilen Angriff auf den Carbonyl-Kohlenstoff des DMC. Nach der wässrigen Aufarbeitung wurde der Alkohol $1aT^*$ erhalten. Mittels Umkristallisation aus n -Hexan konnte $1aT^*$ in sehr guter Ausbeute (99 %) erhalten werden.

Der nächste Schritt war die Chlorierung zum $2T^*$. Nach einer leicht abgewandelten Vorschrift von RIEGER *et al.*^[130] wurde die Reaktionslösung aus $1aT^*$ in Toluol nach der Zugabe des Acetylchlorids für 45 min unter Rückfluss erhitzt. Eine anschließende Lagerung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ brachte bereits nach vier Stunden eine quantitative Fällung von $2T^*$. Im Vergleich zur Literaturvorschrift, welche eine Lagerung bei $4\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht vorsieht, ist das eine deutliche zeitliche Verbesserung. Die Ausbeute dieser Reaktion lag mit 83 % leicht über der Literatursausbeute (77 %).

Anschließend erfolgt die Umsetzung von $2T^*$ mit NH_3 zu $3T^*$. Dazu wurde $2T^*$ in CH_2Cl_2 gelöst und ein leichter NH_3 -Strom über die Lösung geleitet. Nach ungefähr 60 min war die Reaktion beendet worden, was am Zusammenballen des entstandenen Ammoniumchlorid-Niederschlags zu erkennen war. Nach wässriger Aufarbeitung wurde $3T^*$ mit einer Ausbeute von 97 % erhalten.

Somit ergibt sich für $3T^*$ über alle Stufen eine Gesamtausbeute von 79 %, welche im Vergleich zu anderen im Arbeitskreis synthetisierten Aminen mit sterisch anspruchsvollen Resten sehr hoch ausfällt ($3Mes_3Si$: 32 %, $3Tepsi$: 20 %, $3Hyp$: 32-40 %, $3Ter$: 56 %^[52], $3Bbp$: 25 %^[42]). Im Folgenden wurden Löslichkeitsuntersuchungen angestellt, welche wie erwartet eine bessere Löslichkeit im Vergleich zu $3Ph_3C$ zeigen. $3T^*$ ist in Dichlormethan gut und in Benzen, Fluorbenzen, Toluol sowie THF moderat löslich. Hingegen zeigt es eine schlechte Löslichkeit in *n*-Pentan, *n*-Hexan, Diethylether, Acetonitril und DME. Bei $1T^*$ und $3T^*$ handelt es sich um hydrolyseunempfindliche Substanzen, wohingegen sich bei der Reaktion von $2T^*$ mit Wasser $1T^*$ bildet. Trotz der schlechten Löslichkeit konnte die erste Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $3T^*$ mit Einkristallen aus Et₂O durchgeführt werden (Abbildung 16).

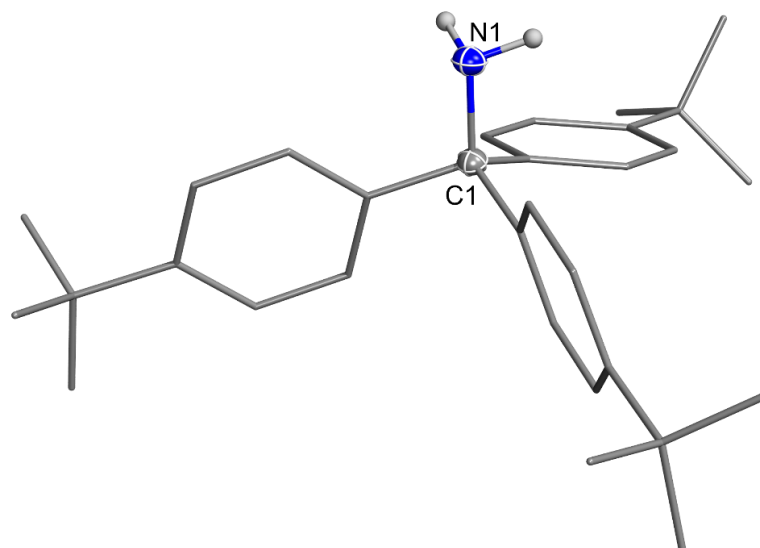
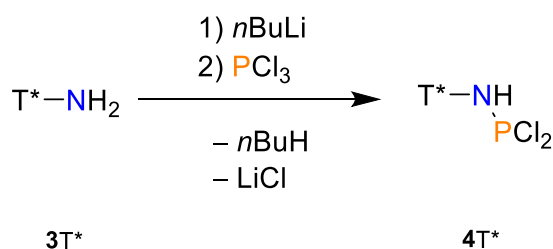


Abbildung 16. ORTEP-Darstellung für N, C1, H und Wireframe-Darstellung für C der Molekülstruktur von $3T^*$. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Wasserstoffatome wurden nicht mit abgebildet (außer NH₂). Grau: Kohlenstoff, Hellgrau: Wasserstoff, Blau: Stickstoff. Ausgewählte Bindungslängen (Å): C1–N1 1.484(4).

Ähnlich wie in $3Mes_3Si$ und $3Tepsi$ sind die Phenylringe im Vergleich zur C–N-Bindung leicht angestellt,^[82] wobei die hohe Variation zwischen den Winkeln auf Packungseffekte im Einkristall zurückzuführen ist. Hinweise auf intermolekulare Wechselwirkungen wurden nicht gefunden. Sowohl C1 als auch N1 weisen einen tetraedrischen Koordinationspolyeder auf. Die C1–N1-Bindung entspricht mit 1.484(4) Å der Summe der Kovalenzradien für eine Einfachbindung ($\sum r_{kov}(C-N) = 1.46 \text{ Å}$).^[75]



Schema 28. Darstellung von $\mathbf{4T}^*$ aus $\mathbf{3T}^*$.

Die Synthese des Dichloroaminophosphans $\mathbf{4T}^*$ erfolgte über die bereits bewährte Route der Lithiierung mit $n\text{BuLi}$ und anschließender Zugabe zu einer PCl_3 -Lösung (Schema 28). Aufgrund der schlechten Löslichkeit von $\mathbf{3T}^*$ in Diethylether wurde die Reaktion in Toluol durchgeführt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung konnten zwei Dubletts bei 204.2 ppm und 135.3 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 42.3$ Hz) und ein Singulett bei 141.5 ppm mit geringen Intensitäten neben dem Hauptsignal bei 162.2 ppm beobachtet werden. Letzteres kann in guter Übereinstimmung mit den Literatur- ($\mathbf{4Ph}_3\text{C}$: 162.5 ppm)^[91] und den berechneten Werten ($\delta_{\text{ber}} = 157.8$ ppm) $\mathbf{4T}^*$ zugeordnet werden. Die isolierte Ausbeute betrug 45 %. Zur weiteren Charakterisierung wurden Einkristalle aus einer n -Pentan Lösung gewonnen und mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht (Abbildung 17).

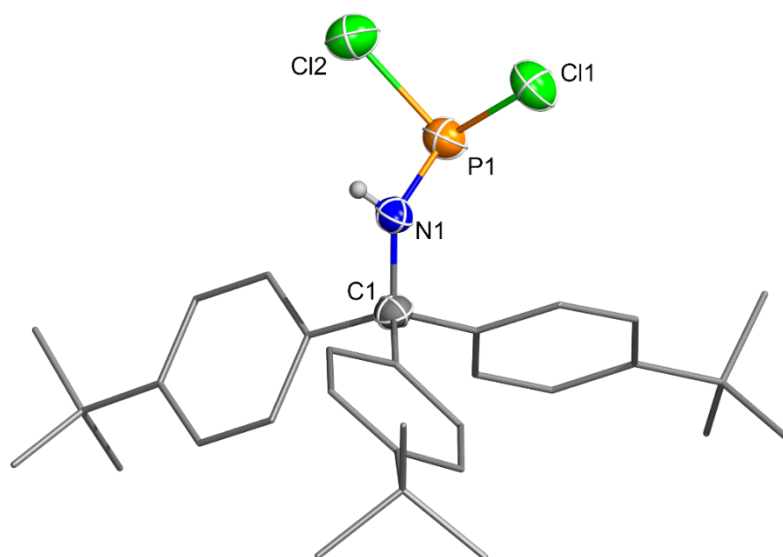


Abbildung 17. ORTEP-Darstellung für N, P, Cl, C1, H und Wireframe-Darstellung für C der Molekülstruktur von $\mathbf{4T}^*$. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Wasserstoffatome wurden nicht mit abgebildet (außer NH). Grau: Kohlenstoff, Hellgrau: Wasserstoff, Blau: Stickstoff, Orange: Phosphor, Hellgrün: Chlor. Ausgewählte Bindungslängen (Å): C1–N1 1.496(7), N1–P1 1.636(6), P1–Cl1 2.119(2), P1–Cl2 2.073(2).

Wie erwartet, ist die Molekülstruktur von $4T^*$ den Molekülstrukturen der Dichloraminophosphane $4T_{\text{ipsi}}$ und $4\text{Mes}3\text{Si}$ ähnlich. Die N1–P1-Bindung ist mit 1.636(6) Å im Vergleich zu der Summe der Kovalenzradien ($\sum r_{\text{kov}}(\text{P–N}) = 1.82 \text{ Å}$)^[75] verkürzt, was auf eine negative Hyperkonjugation ($\text{p-AO-LP}(\text{N1}) \rightarrow \sigma^*(\text{P1–Cl1})$), $E^2 = 63.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) zurückzuführen ist. Eine Verlängerung der P–Cl-Bindungen liegt nicht vor ($\sum r_{\text{kov}}(\text{P–Cl}) = 2.10 \text{ Å}$).^[75]

Wie sich zeigte, ist $4T^*$ sehr gut in allen gängigen Lösungsmitteln außer *n*-Pentan und *n*-Hexan löslich. Diese Eigenschaft wurde bei der Aufreinigung von $4T^*$ genutzt. Da interessanterweise bei dieser Reaktion das Lithiumchlorid nicht wie üblich ausfällt, kann dieses nicht mittels Filtration von der Reaktionslösung abgetrennt werden. Mit einer Umkristallisation des Rohproduktes aus *n*-Pentan war jedoch eine Aufreinigung möglich, was durch Elementaranalysen belegt werden konnte. Eine zweite Möglichkeit ist, das Rohprodukt in Benzen teilweise zu lösen und die leichte Suspension über eine gepackte Fritte zu filtrieren. Wie qualitativ über ein ⁷Li-NMR-Spektrum vor und nach der Filtration nachgewiesen werden konnte, nimmt die Intensität des Singulettts von LiCl deutlich ab (siehe Kapitel 5.4.1). Um eine quantitative Bestimmung vorzunehmen, ist die Verwendung eines internen Standards nötig. Die Optimierung der Synthese von $4T^*$ stellte sich als schwierig heraus. Das Hauptproblem war die Zugabe des lithiierten $3T^*$ zum PCl_3 , welches sehr langsam über eine Kanüle bei -40 °C über einen Zeitraum von zwei Stunden erfolgte. Wird die Zugabezeit verkürzt oder diese beim *Up-Scaling* des Versuchs nicht mit angepasst, nimmt die Menge an Nebenprodukten deutlich zu. Hierbei stellte sich heraus, dass diese eine ähnliche Löslichkeit wie $4T^*$ besitzen, was eine vollständige Abtrennung größerer Mengen der Nebenprodukte unmöglich machte. Im Versuch, die Reaktion weiter zu optimieren, wurde THF als Lösungsmittel verwendet. Dabei konnte nur ein Singulett bei 7.8 ppm im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung detektiert werden. Kristallisationsversuche aus *n*-Hexan waren erfolgreich. Jedoch zeigte die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, dass sich Kristalle des Ammoniumsalzes $3aT^*$ gebildet hatten (Abbildung 18).

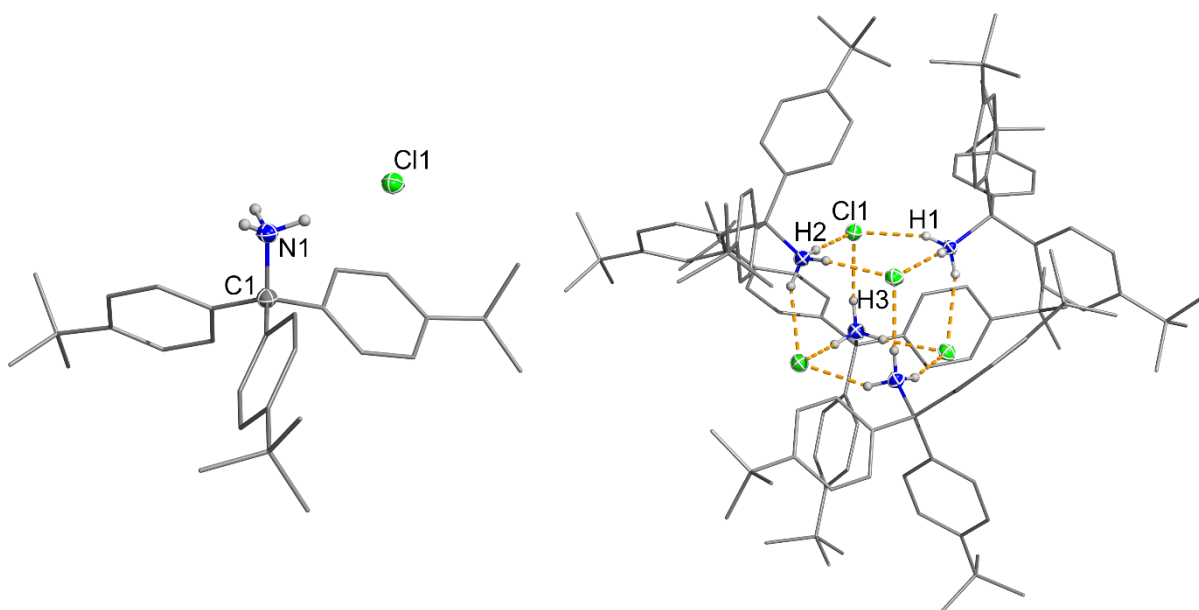
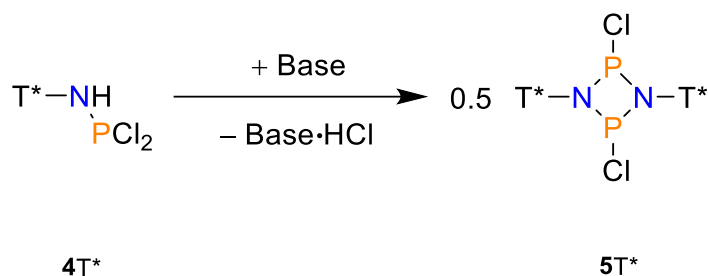


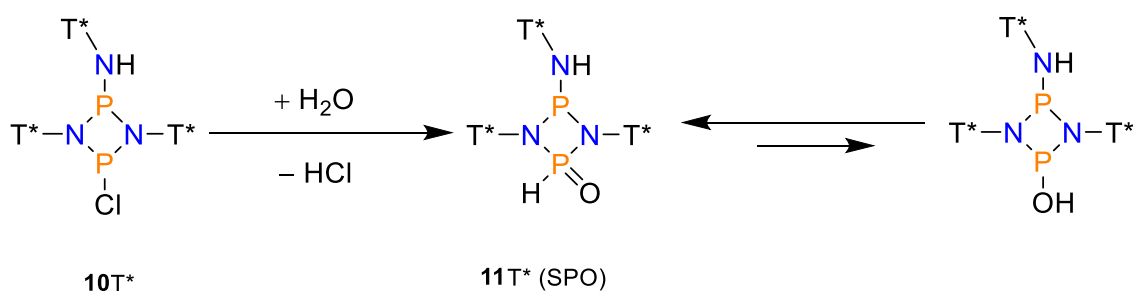
Abbildung 18. Links: ORTEP-Darstellung für N, Cl und Wireframe-Darstellung für C der Molekülstruktur von **3aT*** (links). ORTEP-Darstellung für N, Cl und Wireframe-Darstellung für C der Festkörperstruktur im Kristall von **3aT*** (rechts). Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Wasserstoffatome wurden nicht mit abgebildet (außer NH₃). Grau: Kohlenstoff, Hellgrau: Wasserstoff, Blau: Stickstoff, Hellgrün: Chlor. Ausgewählte Bindungslängen (Å): C1–N1 1.515(1), Cl1–H1 2.36(1), Cl1–H2 2.17(1), Cl1–H3 2.19(1).

Das Salz kristallisiert in einer verhältnismäßig großen trigonalen Elementarzelle (24455(3) Å³). In jeder Zelle befinden sich 24 Formeleinheiten, von denen jeweils vier Einheiten einen Cluster bilden. Dieser besteht aus einem verzerrten Würfel, indem die gegenüberliegenden Ecken durch ein Stickstoffatom oder Chlorid-Ion besetzt sind. Somit ist jedes Chlorid-Ion trigonal pyramidal umgeben und über drei Wasserstoffbrückenbindungen mit jeweils einem Wasserstoffatom eines Ammonium-Kations verbunden. Die intermolekularen Abstände zwischen Cl und H liegen zwischen 2.17(1) Å und 2.36(1) Å und sind damit vergleichbar mit den für **3aPh₃C** publizierten Werten ($d(\text{H}-\text{Cl}) = 2.1(3) \text{ \AA} - 2.2(2) \text{ \AA}$).^[131] Wie in der Literatur beschrieben, nimmt die C–N-Bindungslänge durch die Protonierung von **3T*** zu (**3T***: 1.485(4) Å; **3aT***: 1.515(1) Å).^[132]



Schema 29. Darstellung von **5T*** aus **4T*** mittels baseninduzierter HCl-Eliminierung (Base = DBU, NEt₃).

Der Vierring **5R** wird üblicherweise durch Umsetzung des Dichloraminophosphans **4R** mit einer Base synthetisiert. Je nach Substituent R variieren dabei nur das Lösungsmittel und die Base. Aufgrund der guten Löslichkeit von **4T*** in Toluol wurde zur Synthese von **5T*** zunächst Toluol verwendet und als Base wurde DBU eingesetzt (Schema 29). Bei der Zugabe der Base bei RT wurden im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung lediglich die zwei Dubletts bei 204.2 ppm und 135.3 ppm beobachtet, die bereits bei der Synthese von **4T*** zu erkennen waren. Wurde hingegen die Reaktion bei –80 °C durchgeführt, so wies das Spektrum ein zusätzliches Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 197.7 ppm auf. Im Vergleich zu Literaturwerten (**5Ph₃C**: 197.6 ppm)^[91] und Berechnungen ($\delta_{\text{ber}} = 163.8$) kann dieses Signal **5T*** zugeordnet werden. Beim Versuch durch Umkristallisation **5T*** als reines Produkt zu isolieren, wurden Kristalle erhalten, welche mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden (Abbildung 19, links). Dabei stellte sich heraus, dass es sich nicht um **5T*** handelt, sondern um das Diphosphadiazan **10T***, bei welchem gegenüber **5T*** an einem Phosphor der Chlorsubstituent durch eine ^tBuPh₃CNH-Gruppe ersetzt wurde. Im ³¹P-NMR-Spektrum der Kristalle kann die PCl-Gruppe dem Dublett bei 204.2 ppm und die PN(H)R-Gruppe dem Dublett bei 135.3 ppm mit jeweils einer Kopplungskonstante von ²J_{PP} = 42.3 Hz zugeordnet werden. Damit kann **10T*** als eines der Nebenprodukte, die bereits in geringen Mengen bei der Bildung von **4T*** beobachtet wurden, identifiziert werden. **10T*** ist löslich in allen gängigen Lösungsmitteln, wobei es eine geringe Löslichkeit in *n*-Pentan und *n*-Hexan aufweist. Zudem zeigte sich, dass **10T*** sehr hydrolyseempfindlich ist (Schema 30). Neben den Kristallen von **10T*** konnten auch Einkristalle des hydrolysierten Produktes **11T***, welches an Lithiumchlorid koordiniert, isoliert werden (Abbildung 19, rechts). Im ³¹P-NMR-Spektrum der Verbindung sind zwei Singulett-Signale zu sehen, eines bei 85.1 ppm für die PN(H)R-Gruppe und eines bei 5.4 ppm für die P(H)O-Gruppe. Im gekoppelten ³¹P-NMR-Spektrum erscheint letzteres Signal als Duplett mit einer Kopplungskonstante ¹J_{PH} = 613.8 Hz.



Schema 30. Hydrolyse von $\mathbf{10T}^*$ unter Entstehung von $\mathbf{11T}^*$ und Tautomerie zwischen $\mathbf{11T}^*$ und der korrespondierenden phosphinigen Säure.

Bei $\mathbf{10T}^*$ handelt es sich um ein cyclisches sekundäres Phosphanoxid (SPO), welches beispielsweise zum Aufbau von NP-Makrocyclen oder als Preligand verwendet wird.^[133–136] Als Ligand wird dabei die π -acide phosphinige Säure $\text{R}_2\text{P-OH}$ eingesetzt, welche durch Tautomerie entsteht (Schema 30). Das Gleichgewicht liegt bei den meisten Verbindungen weit auf der Seite der SPOs, kann jedoch mit stark elektronenziehenden Substituenten ($\text{R} = \text{CF}_3$, C_2F_5) verschoben werden.^[137,138]

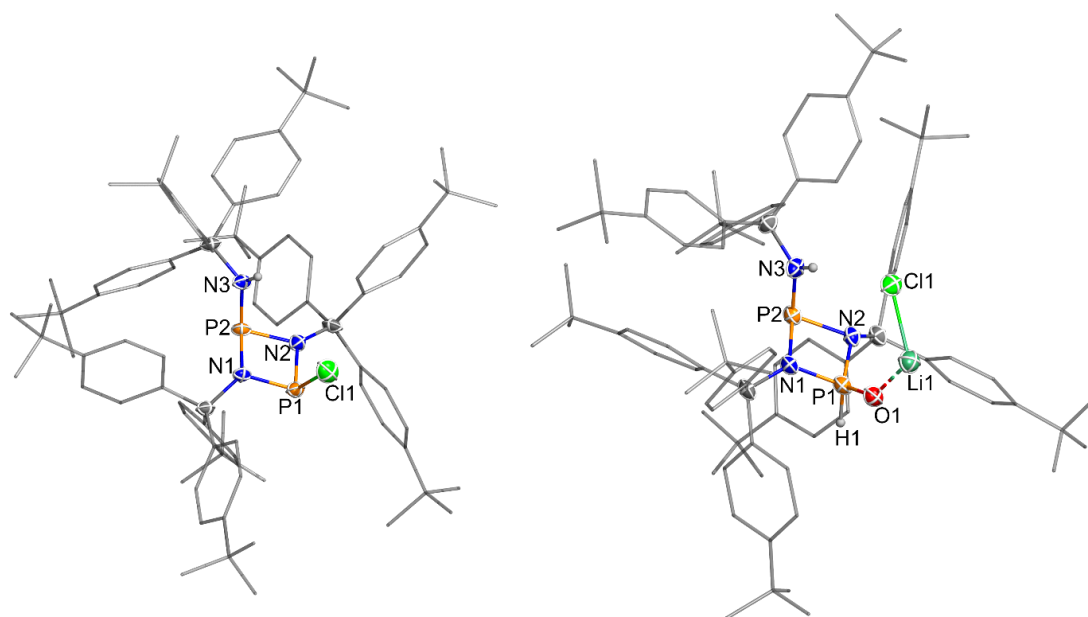


Abbildung 19. Links: ORTEP-Darstellung für N, P, Cl und Wireframe-Darstellung für C der Molekülstruktur von $\mathbf{10T}^*$ (links). ORTEP-Darstellung für N, P, Cl, Li, O und Wireframe-Darstellung für C der Molekülstruktur von $\mathbf{11T}^*$ (rechts). Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Wasserstoffatome wurden nicht mit abgebildet (außer NH und PH). Grau: Kohlenstoff, Hellgrau: Wasserstoff, Blau: Stickstoff, Orange: Phosphor, Rot: Sauerstoff, Grün: Lithium, Hellgrün: Chlor. Rechts: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): P1–N1 1.698(4), P1–N2 1.689(3), P1–Cl1 2.205(1), P2–N1 1.791(3), P2–N2 1.740(5), P2–N3 1.660(4), P1–P1 2.600(1), N1P1P2–N2P1P2 11.6(2). Links: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): P1–N1 1.638(2), P1–N2 1.664(2), P1–O1 1.474(1), P1–H1 1.29(2), P2–N1 1.769(2), P2–N2 1.788(2), P2–N3 1.662(2), P1–P1 2.566(1), O1–Li1 1.832(5), Li1–Cl1 2.224(5), N1P1P2–N2P1P2 7.9(1).

Wie die Molekülstruktur zeigt, liegen **10T*** und **11T*** als *cis*-Isomere vor, welche asymmetrisch an den Phosphoratomen durch ein Chloratom (**10T***) bzw. eine O(H)-Einheit (**11T***) und eine N(H)R-Gruppe substituiert sind. Die zentralen N₂P₂-Fragmente weisen eine leichte Abwinkelung (**10T***: 11.6(2)°; **11T***: 7.9(1)°) auf, was ein typisches Verhalten für *cis*-Diphosphadiazane ist.^[48,91] Die drei sterisch anspruchsvollen Reste bilden dabei eine Tasche, welche jedoch P1 nicht vollständig abschirmt. Dies könnte die hohe Reaktivität von **10T*** gegenüber Wasser erklären. Zusätzlich ist gegenüber der Summe der Kovalenzradien ($\sum r_{\text{kov}}(\text{P}-\text{Cl}) = 2.10 \text{ \AA}$)^[75] die P–Cl-Bindung in **10T*** verlängert (2.205(2) Å). NBO-Berechnungen mit der optimierten Molekülstruktur (PBE0-D3/def2-SVP) belegen eine Delokalisierung der Elektronenpaare an den Stickstoffatomen N1 und N2 in das σ^* -Orbital der P–Cl-Bindung ($E^2(\text{N1}) = 54.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E^2(\text{N2}) = 88.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), wodurch die Bindungen N1–P1 mit 1.698(4) Å und N2–P1 1.689(3) Å deutlich kürzer als die Bindungen N1–P2 1.792(3) Å und N2–P2 mit 1.740(5) Å sind. Der energetische Unterschied zwischen den negativen Hyperkonjugationen von N1 und N2 sowie die leicht kürzere N2–P1-Bindung lässt sich durch das größere Überlappungsintegral zwischen N2 und dem $\sigma^*(\text{P}-\text{Cl})$ erklären. Dies ist auf die Lage der freien Elektronenpaare an den jeweiligen Stickstoffatomen zurückzuführen. Während N2 trigonal planar umgeben ist, weist N1 eine trigonal pyramidale Umgebung auf, was einen deutlich höheren s-Charakter (N1: 14 %; N2: 1 %) des Elektronenpaars an N1 zur Folge hat. Hauptsächlich wird dies durch die Abwinkelung des Substituenten um 44.9(2)° von der Ringebene verursacht. Wahrscheinlich wird dies aus sterischen Gründen erfolgen.

Obwohl die Verkürzung der N–P-Bindung in **11T*** ähnlich zu den N–P-Abständen in **10T*** sind, können mittels NBO-Analyse keine signifikanten energetischen Beiträge, die dieses Verhalten bestätigen, gefunden werden. Weiterhin ist die P1–O1-Bindung verkürzt, welche mit einem Wert von 1.475(2) Å zwischen einer Doppelbindung und einer Dreifachbindung liegt ($\sum r_{\text{kov}}(\text{P}=\text{O}) = 1.59 \text{ \AA}$; $\sum r_{\text{kov}}(\text{P}\equiv\text{O}) = 1.47 \text{ \AA}$). Dazu tragen Rechnungen zu Folge hauptsächlich die negativen Hyperkonjugationen der Elektronenpaare am Sauerstoff in die antibindenden Orbitale der P1–N1- ($E^2 = 20.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und P1–N2- ($E^2 = 30.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) sowie P1–H1-Bindung ($E^2 = 46.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) bei. Zusätzlich handelt es sich um eine stark zum Sauerstoff polarisierte Bindung (ca. 96 % und 89 % der beiden Bindungsbeiträge an O1). Ein anderer Punkt ist der Abstand zwischen O1 und Li1 (1.833(6) Å), welcher kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien ($\sum r_{\text{vdW}}(\text{O}-\text{Li}) = 3.75 \text{ \AA}$) ist.^[139] Wie die Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen (LP(O)→s-Orbital(Li⁺); $E^2 = 60.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) als auch die NPA-Ladungen ($q_{\text{E}}(\text{Li}^+) = +0.88e$; $q_{\text{E}}(\text{Cl}^-) = -0.80e$, $Q_{\text{CT}} \approx 0.08e$) andeuten, gibt es zwischen dem Li1 und O1

attraktive Wechselwirkungen. Sowohl in den Strukturen von **10T*** als auch in **11T*** wurden aufgrund der Abschirmung durch die drei sterischen Reste keine kurzen intermolekularen Abstände gefunden, was gegen die Existenz von signifikanten intermolekularen Wechselwirkungen spricht.

Die Zusammensetzung der Reaktionslösung nach der Zugabe der Base in Bezug auf die Verteilung von **10T*** zu **5T*** variierte stark. Neben vereinzelt Ansätzen mit einer Verteilung von 1:0.1 (**10T*:****5T***) wurde für die Mehrzahl der Versuche eine Verteilung von 4:1 oder mehr **10T*** gefunden. Nach einer Vielzahl an Versuchen zeigte sich, dass durch das Arbeiten bei tiefen Temperaturen ($-80\text{ }^{\circ}\text{C}$), dem Einsatz eines Überschusses an NEt_3 und die sehr langsame Zugabe (über 50 min) einer verdünnten Lösung aus **4T*** in Et_2O zur Base bessere Ergebnisse erreicht werden können. Allerdings stellte die Bildung von **10T*** ein Problem dar, da eine Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch nur bei geringen Mengen von maximal 10 % möglich war. Aufgrund dessen wurde das Edukt **4T*** genauer untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die Verbindung laut ^{31}P -NMR-Spektrum zwar ohne P-haltige Verunreinigungen war, jedoch einige Chargen **4T*** mit bis zu 30 % des Ammoniumsalzes **3aT*** verunreinigt waren. Durch mehrfaches Waschen des Gemisches mit *n*-Pentan konnte **3aT*** zu einem gewissen Teil entfernt werden. In anschließenden Versuchen zeigte sich, dass eine Reduzierung des Anteils von **3aT*** im Gemisch mit **4T*** auf unter 10 % für die selektive Darstellung von **5T*** ausreichend war. Erfolgte die Umsetzung mit der optimierten Methode und sauberem Edukt, so konnten Ausbeuten an **5T*** von bis zu 79 % erreicht werden. **5T*** ist ein farbloser Feststoff, welcher in THF, Benzen, Toluol und CH_2Cl_2 gut löslich ist. Hingegen weist er eine schlechte Löslichkeit in *n*-Hexan, *n*-Pentan und DME auf. Die Kristallisation stellte sich als schwierig heraus, da diese bisher nur aus einer gesättigten CH_2Cl_2 -Lösung bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ möglich war. Beim Vermessen der Kristalle kam es mehrfach zum Brechen der Einkristalle auf dem Defraktometer, wahrscheinlich durch das Verdampfen von co-kristallisiertem CH_2Cl_2 (Abbildung 20).

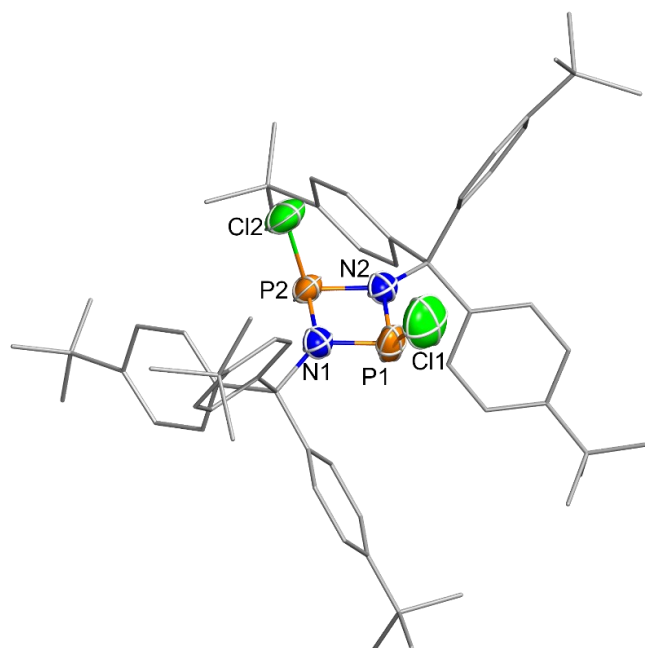
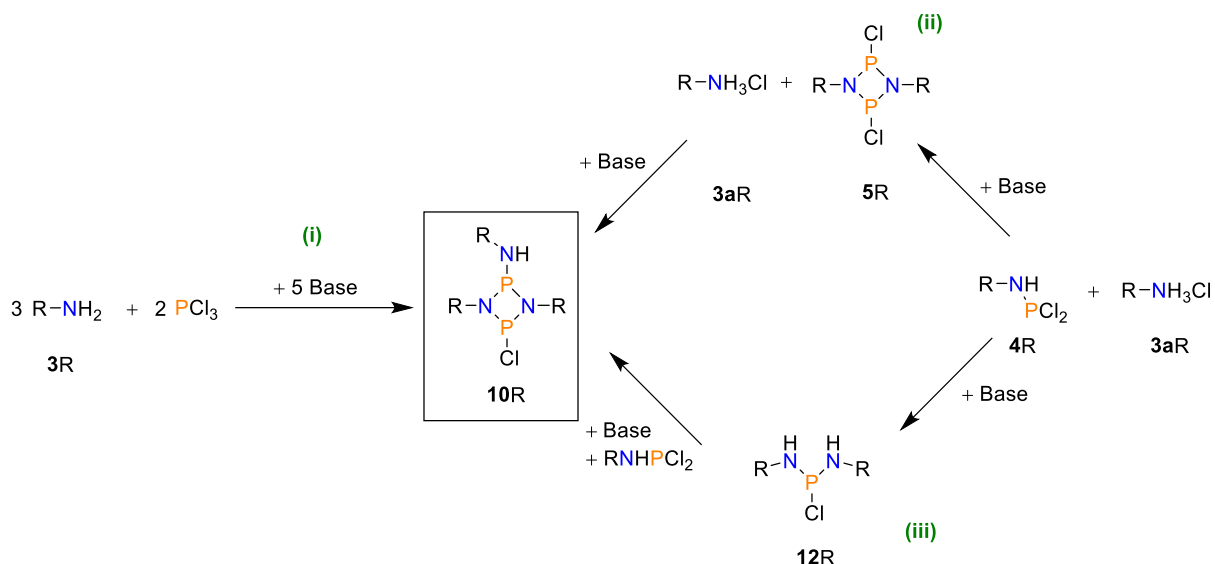


Abbildung 20. ORTEP-Darstellung für N, P, Cl und Wireframe-Darstellung für C der Molekülstruktur von **5T***. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Wasserstoffatome wurden nicht mit abgebildet. Grau: Kohlenstoff, Hellgrau: Wasserstoff, Blau: Stickstoff, Orange: Phosphor, Hellgrün: Chlor. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): P1–N1 1.67(7), P1–N2 1.67(1), P1–Cl1 1.83(1), P2–N1 1.71(8), P2–N2 1.71(8), P2–Cl2 2.10(1), P1–P1 2.54(1), N1P1P2–N2P1P2 6.3(6).

In der Molekülstruktur zeigt sich, dass **5T*** als *cis*-Isomer vorliegt. Berechnungen zu Folge ist dieses das thermodynamisch stabilere Isomer ($\Delta G(cis/trans) = +8.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ebenso wie bei **10T*** und **11T*** weist der N_2P_2 -Ring eine leichte Verzerrung um $6.3(6)^\circ$ auf. Für die N–P-Bindungen werden verkürzte Abstände beobachtet ($\sum r_{\text{kov}}(\text{P}-\text{N}) = 1.82 \text{ \AA}$)^[75]. Ähnliche Bindungslängen wurden in der Literatur für Diphosphadiazene bereits beschrieben.^[52,91] Eine genauere Diskussion der Struktur ist jedoch auf Grund der Unvollständigkeit der Messung nicht sinnvoll ($2\theta = 43^\circ$).



Schema 31. Literaturbekannte Reaktion zur Synthese von **10R** durch die Zugabe eines Überschusses an **3R** (R = *t*Bu, Dipp) (i).^[48,54] Auswahl an theoretischen Bildungsmechanismen für **10R** aus einem Gemisch an **4R** und **3aR**(ii und iii).

Für den Bildungsmechanismus von **10T*** sind mehrere Wege möglich. In der Literatur ist die Bildung von **10tBu** durch die Reaktion von PCl₃ mit einer Base und einem Überschuss an **3tBu** beschrieben (Schema 31, i), wobei je nach Basenstärke des verwendeten Amins dieses ebenso als Base fungieren kann.^[48] BURFORD *et al.* diskutieren dabei eine sequentielle HCl-Eliminierung und dadurch den Aufbau von NP-Ketten, welche cyclisieren.^[54] Da in diesem Fall von **4T*** im Gemisch mit **3aT*** ausgegangen wird, können weitere Mechanismen möglich sein. Eine Variante ist die Bildung von **5T*** und anschließender Reaktion mit **3T*** oder **3aT*** unter baseninduzierter HCl-Eliminierung (Schema 31, ii). Ein anderer Weg besteht in der intermediären Entstehung des Diaminochlorphosphans **12T***, welches im Folgenden mit noch nicht umgesetztem **4T*** zu **10T*** reagiert (Schema 31, iii). Da in Reaktionen zu **5T*** mit größeren Mengen an **3aT*** im Edukt-Gemisch (< 30 %) das intermediäre Auftreten eines Singulett bei 141.5 ppm im ³¹P-NMR-Spektrum beobachtet werden konnte (**12Ter**: 129.9 ppm^[140], **12Bbp**: 144.7 ppm^[104]), ist diese Route am wahrscheinlichsten. Ebenso wird die nötige Verteilung von 1:2 (**3aT***:**4T***) durch das Edukt-Gemisch erfüllt. Um diese Hypothese zu überprüfen, sollte **12T*** hergestellt werden.

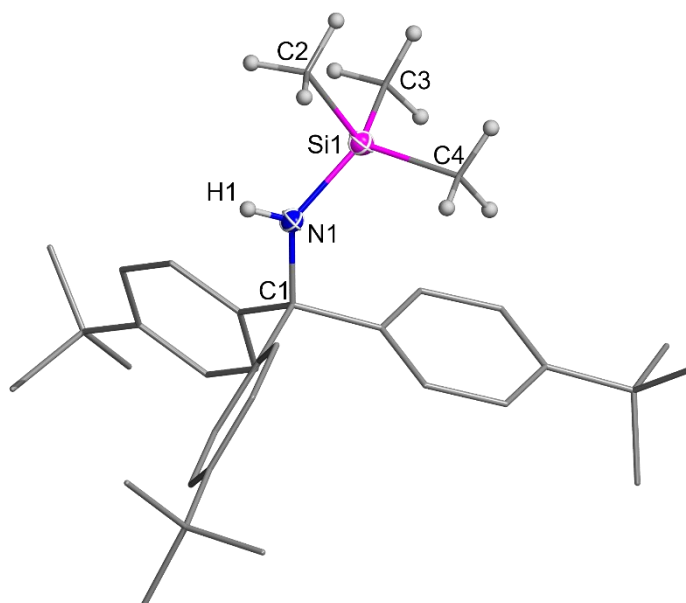
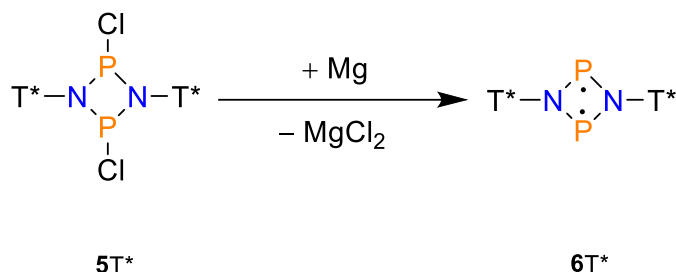


Abbildung 21. ORTEP-Darstellung für N, Si und Wireframe-Darstellung für C der Molekülstruktur von **5T***. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Wasserstoffatome wurden nicht mit abgebildet (außer NH und TMS). Grau: Kohlenstoff, Hellgrau: Wasserstoff, Blau: Stickstoff Magenta: Silizium. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C1–N1 1.472(1), N1–Si1 1.718(7), C2–Si1 1.871(1), C3–Si1 1.866(1), C4–Si1 1.864(1), C1–N1–Si1 137.0(7), Si1–N1–H 111.7(1), H1–N1–C1 110.9(1).

Das Strukturmotiv von **3bT*** ist ähnlich zu denen von **4T*** und **3T***. Der verkürzte Abstand zwischen N1 und Si1 (1.719(7) Å, $\sum r_{\text{kov}}(\text{Si}-\text{N}) = 1.87 \text{ Å}$)^[75] weist dabei auf eine polarisierte Bindung hin. Die C1–N1-Bindung und die drei Si–C-Bindungen der TMS-Gruppe liegen jeweils im Bereich der Summe der Kovalenzradien ($\sum r_{\text{kov}}(\text{C}-\text{N}) = 1.46 \text{ Å}$; $\sum r_{\text{kov}}(\text{Si}-\text{C}) = 1.91 \text{ Å}$). Auffällig ist der größere C1–N1–Si1 Winkel von 137.07(7)° im Vergleich zu **4T*** (C1–N1–P1 = 123.9(5)°), was auf den höheren sterischen Anspruch der TMS-Gruppe gegenüber der PCl₂-Gruppe zurückgeführt werden kann.

Die anschließende Umsetzung mit **4T*** zu **12T*** erfolgte in Benzen (Schema 32, ii). Nach dem Lösen beider Reaktanten wurde das Lösungsmittel für drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Im ³¹P-NMR-Spektrum wurden ein Singulett bei 141.5 ppm und die Signale für **10T*** im Verhältnis 80:20 detektiert. Versuche, beide Spezies voneinander zu trennen, schlugen fehl. Bei Kristallisationsversuchen konnte nach zwei Tagen lediglich **3aT*** isoliert werden. Jedoch lässt dieses Ergebnis die Annahme zu, dass die Bildung von **10T*** über **12T*** als Zwischenstufe abläuft. Dies bekräftigt die bereits diskutierten Maßnahmen zur Optimierung der Herstellung von **5T***, wie das Arbeiten in verdünnten Lösungen und die sehr langsame Zugabe von **4T*** zu NEt₃. Bisher kann die Entstehung von **3bT*** in der Synthese von **4T*** nicht erklärt werden.

Ebenso ist der Reaktivitätsunterschied zu Ph_3C , bei welchem keine Bildung von $\mathbf{10Ph}_3\text{C}$ beobachtet wird, unaufgeklärt. Denkbar ist eine erhöhte Basizität von $\mathbf{3T}^*$ im Vergleich zu $\mathbf{3Ph}_3\text{C}$ oder Unterschiede in der Löslichkeit spielen eine Rolle.



Schema 34. Reduktion von $\mathbf{5T}^*$ zu Generierung des Biradikals $\mathbf{6T}^*$.

Auf dem Weg zum Biradikal $\mathbf{6T}^*$ wurde nun im letzten Schritt die Reduktion in THF mit Magnesium als Reduktionsmittel durchgeführt und die Reaktion mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt. Es zeigte sich, dass bei gering konzentrierten Edukt-Lösungen bis zu 24 Stunden gerührt werden muss, bis eine Reaktion zu beobachten war. Dennoch bildete sich langsam eine gelbe Suspension, deren Farbe mit fortschreitender Reaktionszeit immer intensiver wurde, bis sie eine leuchtend gelbe Farbe annahm. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte eine Abnahme des Signals von $\mathbf{5T}^*$ und die Bildung sowie Zunahme eines Singulets bei 259.4 ppm. Aus Vergleichswerten und Berechnungen ($\mathbf{6Ph}_3\text{C}$: 260.3 ppm^[110], $\delta_{\text{ber}} = 231.6$ ppm) konnte geschlussfolgert werden, dass es sich dabei um das erwartete Biradikal $\mathbf{6T}^*$ handelt. Im Durchschnitt muss das Reaktionsgemisch bis zu 35 h über Magnesium gerührt werden, bis ein vollständiger Umsatz erreicht wird. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wurden neben dem Signal von $\mathbf{6T}^*$ und zu Beginn von $\mathbf{5T}^*$ weitere Signale von $\mathbf{10T}^*$ und $\mathbf{12T}^*$ detektiert. Zudem konnte im Bereich der chemischen Verschiebung von $\mathbf{11T}^*$ ein Signalset gemessen werden, das leicht von den bereits gemessenen Werten abweicht (81.8 ppm, 4.3 ppm; $\mathbf{11T}^*$: 85.1 ppm, 5.4 ppm). Aus späteren Untersuchungen konnte diese Spezies ($\mathbf{11aT}^*$) als $\mathbf{11T}^*$ -Derivat identifiziert werden, bei dem das Lithiumchlorid durch eine MgCl_2 -Einheit ausgetauscht wurde (Abbildung 22, links). Bei zu langer Reaktionszeit bildete sich außerdem ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 383.6 ppm, welches dem NPN-Allyl-Salz $\mathbf{13T}^*$ zugeordnet werden kann ($\mathbf{13Ter}$: 357.6 ppm^[33]; $\mathbf{13Ph}_3\text{C}$: 386.4 ppm^[142]; $\delta_{\text{ber}} = 320.4$ ppm). $\mathbf{6T}^*$ besitzt eine sehr schlechte Löslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln.

Das lässt sich zum einem am schlechten Signal-Rausch-Verhältnis im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung erkennen und zum anderen an der starken Bildung eines leuchtend gelben Feststoffes in der Reaktionssuspension, welcher sich aus MgCl_2 und $\mathbf{6T}^*$ im Verhältnis 1:1 zusammensetzt. Versuche trotz dessen Kristalle von $\mathbf{6T}^*$ aus einer THF oder CH_2Cl_2 -Lösung zu erhalten, schlugen fehl. Lediglich Kristalle von $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{THF}$ und einzelne Einkristalle des Allyl-Salzes $[\text{NPN}][\text{MgCl}]$ ($\mathbf{13T}^*$) sowie von $\mathbf{11aT}^*$ konnten gewonnen und vermessen werden (Abbildung 22).

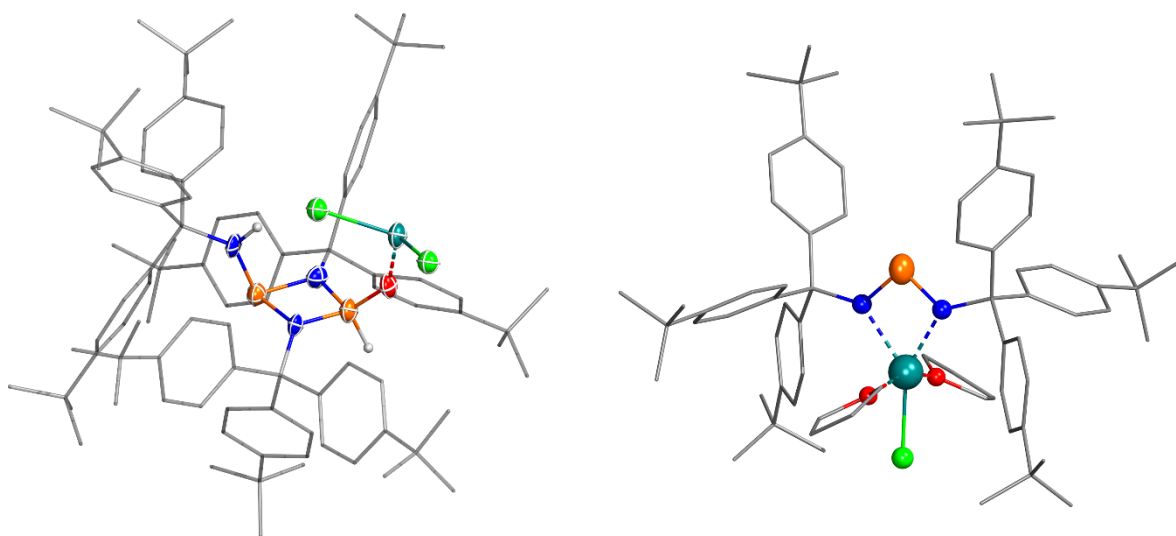


Abbildung 22. Links: ORTEP-Darstellung für N, P, O, Mg, Cl und Wireframe-Darstellung für C der Molekülstruktur von $\mathbf{11aT}^*$ (links). Ball-and-Stick-Darstellung für N, P, Cl, Mg, O und Wireframe-Darstellung für C der Molekülstruktur von $\mathbf{13T}^*$ (rechts). Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Wasserstoffatome wurden nicht mit abgebildet (außer NH und PH). Grau: Kohlenstoff, Hellgrau: Wasserstoff, Blau: Stickstoff, Orange: Phosphor, Rot: Sauerstoff, Türkis: Magnesium, Hellgrün: Chlor. Aufgrund der geringen Qualität der Messdaten werden keine Abstände und Winkel angegeben.

Die Struktur von $\mathbf{11aT}^*$ zeigt große Ähnlichkeit zu der von $\mathbf{11T}^*$. Jedoch konnten aufgrund der schlechten Kristallqualität sowohl $\mathbf{13T}^*$ als auch $\mathbf{11bT}^*$ nicht vollständig vermessen werden, weswegen auf eine Diskussion der Strukturparameter verzichtet wird. Zudem wurden nur einzelne Kristalle gewonnen, sodass eine vollständige Charakterisierung der beiden Verbindungen nicht möglich war.

Ein weiterer Nachteil bei der Aufreinigung von **6T*** neben der schlechten Löslichkeit war, dass **6T*** nach dem vollständigen Entfernen des Lösungsmittels nicht mehr in Lösung gebracht werden konnte. Dadurch beschränkte sich die Aufreinigung auf das Abnehmen des gelb-orangen Überstandes nach der Reaktion und dem Abtrennen der Magnesiumspäne, was eine vollständige Charakterisierung unmöglich machte.

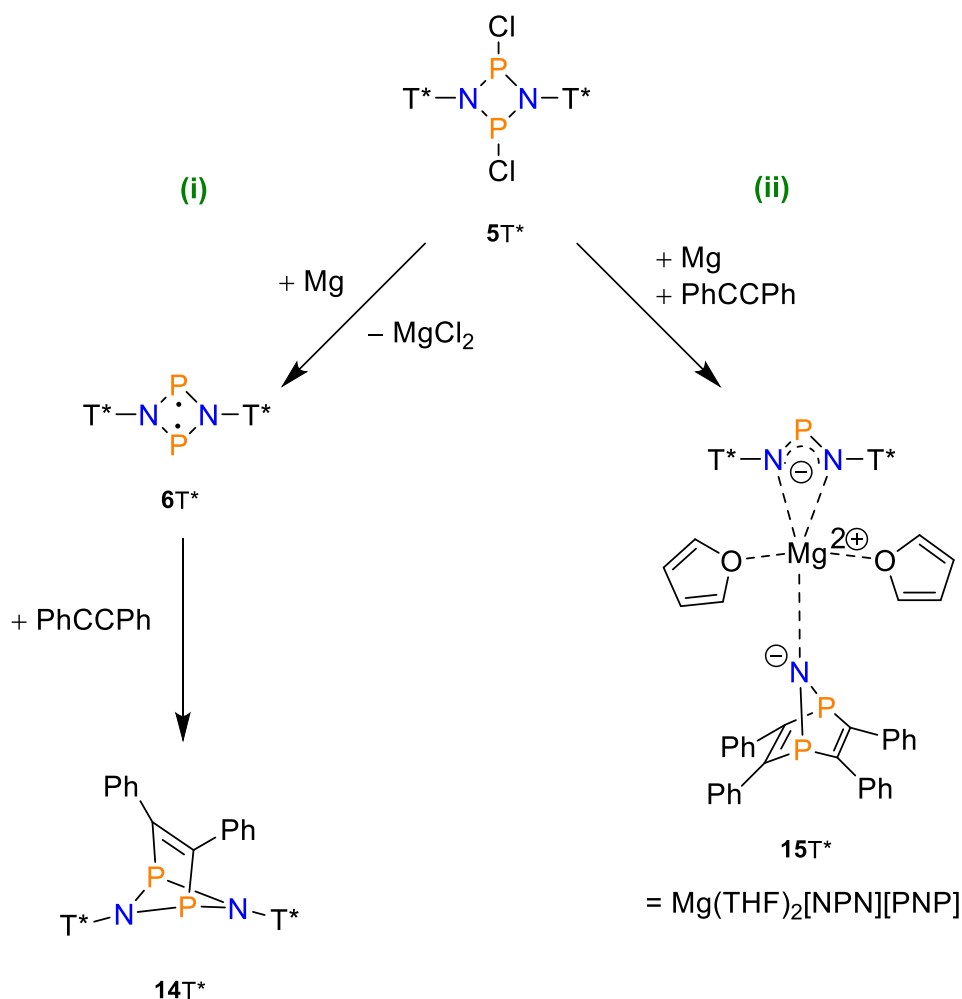
Tabelle 3. Berechnete LUMO-Besetzungen (bes.) und β -Werte nach Miliordos^[30] zur Beschreibung des Biradikal-Charakters verschiedener bekannter Systeme. Alle Strukturen (**6Ph₃C**, **6T***, **6Hyp**) wurden mit PBE-D3/def2-TZVP/w06 optimiert.

	6T*	6Ph₃C	6Ter ^[36]	6Hyp	6Bbp ^[42]
LUMO (bes.)	0.25	0.24	0.27	0.23	–
β ^[a]	0.24	0.22	0.26	0.22	0.23

[a] CAS(6,4)/def2-TZVP

Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, besitzt **6T*** mit einem β -Wert von 24 % einen signifikanten Biradikal-Charakter, was mit einer LUMO-Besetzung von 0.25 bestätigt wird. In Biradikalen ist der energetische Unterschied zwischen HOMO und LUMO sehr gering. Durch diese annähernde Entartung ist eine teilweise Besetzung möglich, wodurch sich **6T*** als Biradikal beschreiben lässt. Im Vergleich mit bekannten N₂P₂-Biradikalen weist **6T*** einen minimal größeren Biradikal-Charakter als **6Hyp** und **6Ph₃C** und einen minimal kleineren Wert als **6Ter** auf, woraus sich eine ähnliche Reaktivität wie bei **6Hyp** und **6Ter** ergeben sollte.

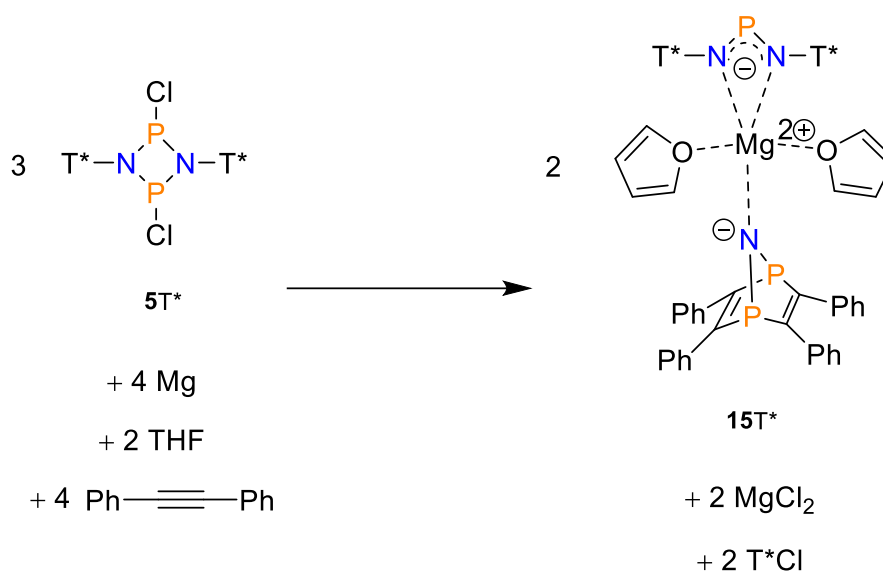
Um die Existenz von **6T*** indirekt zu beweisen, wurden die Folgereaktionen mit Alkinen, Aldehyden, Chalkogenen, Halogenalkanen, Halogenen und Isonitrilen untersucht. Dazu wurden in einem ersten Versuch zu einer Suspension von **6T*** in THF eine Lösung aus Diphenylacetylen (Tolan) in THF gegeben.



Schema 35. Reaktivität von **6T*** gegenüber Tolan. Je nach Reaktionsführung entsteht das Tolan-überbrückte Biradikal **14T*** (i, sequentiell) oder das Doppelsalz **15T*** (ii, simultan).

Nach wenigen Minuten löst sich der gesamte leuchtend gelbe Feststoff und es bildete sich eine orange-gelbe Lösung. Ein ³¹P-NMR-Spektrum zeigte ein einzelnes Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 231.5 ppm (**14T_{Ter}**: 246.2 ppm)^[37], welches **14T*** zugeordnet werden kann. Bisher war es nicht möglich Einkristalle von **14T*** zu erhalten. Die Verbindung ist gut in Benzen, THF und *n*-Hexan löslich sowie stabil bis zu einer Temperatur von 122 °C. Die isolierte Ausbeute betrug ca. 43 %, wobei dieser Wert auf der Grundlage des berechneten Gehaltes von **6T*** im Edukt beruht. Um größere Mengen von **14T*** für die Kristallisation zu generieren, wurde die Reaktion *in situ* durchgeführt. Dazu wurden zu einem Gemisch aus **5T***, Tolan und Magnesium THF gegeben und das farblose Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Dabei entstand eine tiefrote Lösung. Im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung wurde ein gänzlich anderes Produkt als das erwartete **14T*** beobachtet.

Durch Kristallisation aus einer gesättigten THF-Lösung wurde das Doppelsalz **15T***, bestehend aus dem Allyl-Anion $[(T^*N)_2P]^-$ und dem cyclischen Anion $[N(P_2C_4Ph_4)]^-$ mit Mg^{2+} als Kation, erhalten (Abbildung 23). Dieses neuartige Salz **15T*** zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum für die beiden Anionen zwei einzelne Singulett-Signale bei 158.1 ppm ($[NPN]^-$) und 389.9 ppm ($[PNP]^-$). Es zeigt gute Löslichkeitseigenschaften und ist selbst in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Hexan löslich. **15T*** ist in moderaten Ausbeuten isolierbar und bis zu einer Temperatur von 130 °C stabil, danach tritt Zersetzung ein.



Schema 36. Stöchiometrische Reaktion von **5T*** mit Magnesium, THF und Tolan zur Bildung von **15T***.^[143]

Die angenommene Stöchiometrie dieser Reaktion ist in Schema 36 dargestellt. So entstehen aus drei Äq. **5T***, vier Äq. Magnesium und vier Äq. Tolan zwei Äq. des Doppelsalzes **15T*** sowie jeweils zwei Äq. Magnesiumchlorid und **2T***. Die Entstehung von **2T*** konnte in Spuren im 1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nachgewiesen werden (siehe Kapitel 5.4.2). Damit könnte diese Reaktion als eine formale zweifache reduktive Abspaltung von T^* als **2T*** interpretiert werden. Über ähnliche reduktive Abspaltungen wurde bereits bei der Reaktion von $3Ph_3C$ mit in Silica-Gel geträgerten Alkalimetallen berichtet.^[144] Mechanistische Untersuchungen wurden noch nicht durchgeführt, wobei die Bildung von **6T*** als Intermediat vermutlich ausgeschlossen werden kann, da die Reaktion bereits nach zehn Stunden beendet war, während für die Reduktion zu **6T*** mindestens 30 Stunden benötigt wurden.

Es ist möglich, dass diese heterogene Reaktion zum einen über donor-stabilisierte Magnesium(I)-Verbindungen^[145] und zum anderen über Oligomere des Typs

$[\text{P}_2\text{N}_2\text{T}^*_x\text{Cl}_y \cdot (\text{Tolan})_z]^{n-}$, welche durch das Magnesium-Kation stabilisiert werden, verläuft. Im Vergleich zur bereits bekannten Reaktion von Biradikalen mit NHCs unter Bildung eines Salzes aus $[\text{P}(\text{NHC})_2]^+$ und $[\text{Ter-NPN-Ter}]^{-[146]}$, ist in diesem Fall ebenfalls die Bildung einer formalen Käfigverbindung N_3P_3 möglich, welche anschließend mit Tolan in $\mathbf{15T}^*$ zerfällt. Das Anion $[\text{PNP}]^-$ kann als ein 1,4-Diphospha-benzene, dass durch ein N^- überbrückt wird, angesehen werden.^[147–151]

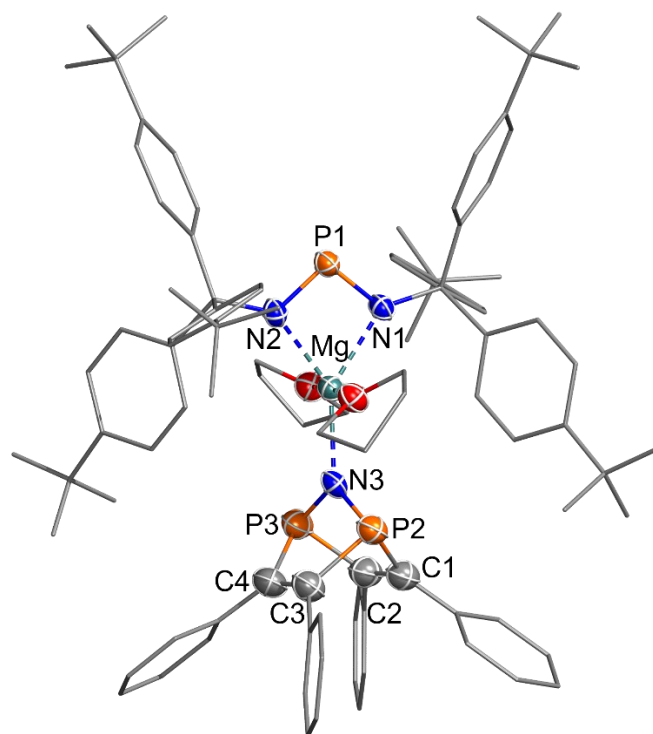


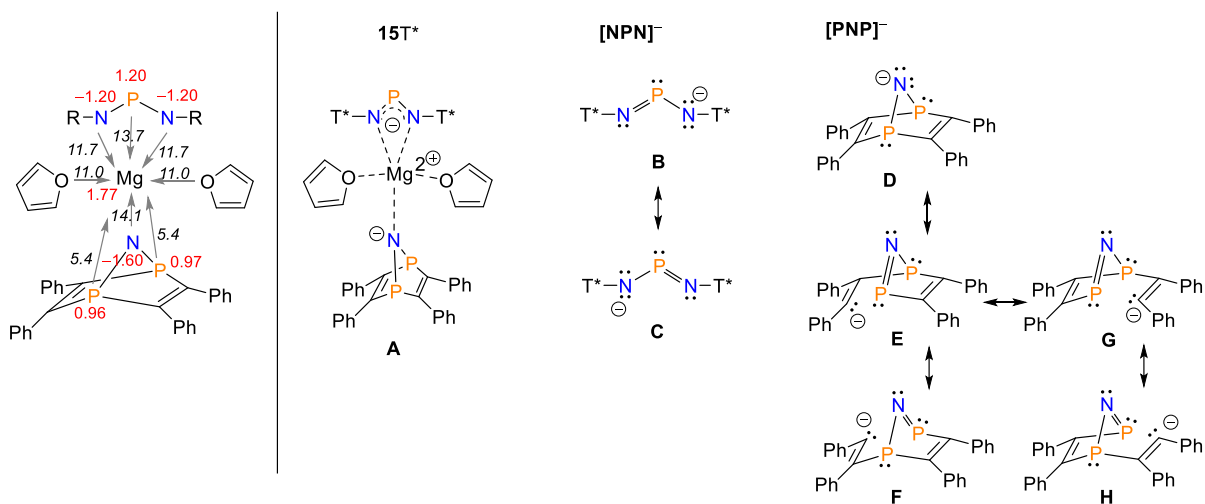
Abbildung 23. ORTEP-Darstellung für N, P, C1-4, Mg, O und Wireframe-Darstellung für C der Molekülstruktur von $\mathbf{15T}^*$. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Wasserstoffatome wurden nicht mit abgebildet. Grau: Kohlenstoff, Blau: Stickstoff, Rot: Sauerstoff, Türkis: Magnesium. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): P1–N1 1.606(3), P1–N2 1.610(3), P2–N3 1.638(3), P3–N3 1.653(2), Mg–N1 2.134(3), Mg–N2 2.133(3), Mg–N3 2.129(3), P2–C1 1.903(4), P2–C3 1.901(4), P3–C2 1.900(4), P3–C4 1.897(5), C1–C2 1.344(5), C3–C4 1.356(5); N1–P1–N2 99.2(1), N1–Mg–N2 70.1(1), N1–Mg–N3 145.0(1), N2–Mg–N3 144.9(1), P2–N3–P3 109.2(2).

Das Doppelsalz $\mathbf{15T}^*$ kristallisiert in einer triklinen Raumgruppe mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abbildung 23). Dabei bildet sich ein molekularer Komplex. Intermolekulare Wechselwirkungen über diesen hinaus konnten im Kristall nicht beobachtet werden, da der Mg^{2+} -Kern in einer Tasche aus zwei T^* -Substituenten und zwei C_2Ph_2 -Einheiten sitzt.

Die Koordinationsumgebung um das Mg^{2+} -Ion kann als verzerrt trigonal bipyramidal beschrieben werden. In der axialen Position ($\text{O1-Mg-O2} = 175.7(1)^\circ$) befinden sich die zwei

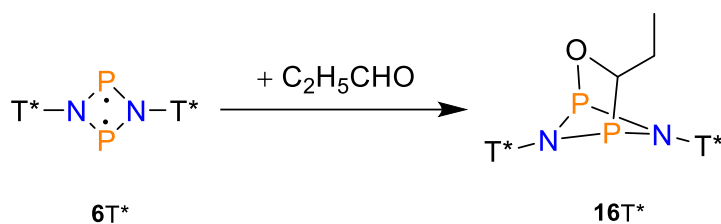
Sauerstoffatome der koordinierenden THF-Moleküle ($d(\text{Mg}-\text{O}1) = 2.172(2) \text{ \AA}$, $d(\text{Mg}-\text{O}2) = 2.177(2) \text{ \AA}$; $\sum r_{\text{kov}}(\text{Mg}-\text{O}) = 2.02 \text{ \AA}$).^[75] In einer trigonalen Ebene um Mg^{2+} befinden sich die zwei Stickstoffatome des $[\text{NPN}]^-$ -Liganden und das apikale Stickstoffatom des $[\text{PNP}]^-$ -Liganden ($\angle(\text{N}1-\text{Mg}-\text{N}2) = 70.1(1)^\circ$; $d(\text{Mg}-\text{N}1) = 2.134(3) \text{ \AA}$, $d(\text{Mg}-\text{N}2) = 2.133(3) \text{ \AA}$; $\sum r_{\text{kov}}(\text{Mg}-\text{N}) = 2.10 \text{ \AA}$).^[75] Aufgrund des kleinen $\text{N}1-\text{Mg}-\text{N}2$ -Winkels sind die Winkel $\text{N}3-\text{Mg}-\text{N}1$ und $\text{N}3-\text{Mg}-\text{N}2$ deutlich größer ($145.0(1)^\circ$, $144.9(1)^\circ$). Im Vergleich zu $\text{N}1-\text{P}1-\text{N}2$ ($99.2(1)^\circ$) ist der $\text{P}2-\text{N}3-\text{P}3$ -Winkel im $[\text{PNP}]^-$ deutlich kleiner. Beide $\text{N}-\text{P}$ -Bindungen im $[\text{NPN}]^-$ -Anion sind mit $1.606(3) \text{ \AA}$ und $1.610(3) \text{ \AA}$ sowohl kleiner als die Bindungen im $[\text{PNP}]^-$ -Liganden ($1.653(2) \text{ \AA}$, $1.638(3) \text{ \AA}$) als auch deutlich kleiner als die Summe der Kovalenzradien ($\sum r_{\text{kov}}(\text{N}-\text{P}) = 1.82 \text{ \AA}$, $\sum r_{\text{kov}}(\text{N}=\text{P}) = 1.62 \text{ \AA}$). Während für die Bindungen im $[\text{NPN}]^-$ ein partieller Doppelbindungscharakter diskutiert werden kann, weisen die $\text{N}-\text{P}$ -Bindungen im $[\text{PNP}]^-$ einen kleineren π -Bindungsanteil auf und können deshalb als polarisierte Einzelbindungen betrachtet werden (polarisierte Radien: $\sum r_{\text{kov}}(\text{N}-\text{P}) = 1.76 \text{ \AA}$; $\sum r_{\text{kov}}(\text{N}=\text{P}) = 1.52 \text{ \AA}$).^[152] Der geringe π -Anteil in $[\text{PNP}]^-$ kann auf die negative Hyperkonjugation zwischen dem freien EP am $\text{N}3$ mit den vier antibindenden $\sigma^*(\text{P}-\text{C})$ -Orbitalen ($\text{p-AO-LP}(\text{N}3) \rightarrow \sigma^*(\text{P}-\text{C})$; $\sum E^2 = 169.9 \text{ kJ mol}^{-1}$) zugeschrieben werden (NBO-Analyse im nächsten Absatz). Hingegen liegen sowohl die $\text{P}-\text{C}$ -Bindungen mit Wertem zwischen 1.89 \AA und 1.90 \AA als auch die $\text{C}-\text{C}$ -Bindungen im Bereich einer Einfach- bzw. Doppelbindung ($\sum r_{\text{kov}}(\text{C}-\text{P}) = 1.86 \text{ \AA}$; $\sum r_{\text{kov}}(\text{C}=\text{P}) = 1.69 \text{ \AA}$; $\sum r_{\text{kov}}(\text{C}-\text{C}) = 1.50 \text{ \AA}$; $\sum r_{\text{kov}}(\text{C}=\text{C}) = 1.34 \text{ \AA}$).^[75] Das 1,4-Diphospha-benzen-Rückgrat von $[\text{PNP}]^-$ weist eine starke Abwinkelung von $98.8(2)^\circ$ auf.

Um einen Einblick in die Bindungssituation und den Ladungstransfer zu erhalten, wurden MO- und NBO-Berechnungen durchgeführt. Dabei zeigt sich, dass die energetisch günstigste LEWIS-Darstellung von **15T*** LEWIS-Formel **A** ist (Schema 37, rechts). Somit koordinieren sowohl das $[\text{NPN}]^-$ - und das $[\text{PNP}]^-$ -Anion als auch zwei THF-Moleküle an das zweifach positiv geladene Magnesium, was durch die Donor-Akzeptor-Energien (NBO) und die Partiaalladungen (NPA) am Magnesium mit $+1.77e$ verdeutlicht wird (Schema 37, links).



Schema 37. Links: NBO-Ladungen (in e, rot) und Donor-Akzeptor-Energien (E^2 in kcal·mol⁻¹, kursiv) der LP(Donoratom)→s-Orbital(Mg²⁺) für **15T***. Rechts: Lewis-Darstellung nach der NBO-Analyse von **15T*** und **[NPN]⁻** und **[PNP]⁻**.^[143]

Neben den Stickstoffatomen werden ebenso Wechselwirkungen der Elektronenpaare der Phosphoratome mit dem leeren s-Orbital am Mg²⁺ gefunden ($20.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < E^2(\text{P}-\text{Mg}) < 62.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Die genauere Untersuchung der beiden Anionen zeigt sowohl eine Delokalisierung der Ladung im **[NPN]⁻**-Ion durch die Wechselwirkung der freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen (p-AO) mit den antibindenden $\pi^*(\text{N}=\text{P})$ -Orbital (**B**↔**C**), wie auch eine Delokalisierung der zwei freien Elektronenpaare der transannular bindenden Stickstoffatome im **[PNP]⁻**-Ion mit den $\sigma^*(\text{P}-\text{C})$ -Orbitalen (**D**↔**H**). Sowohl die Doppel- als auch die Einfachbindungen in den beiden Anionen sind stark zum Stickstoff polarisiert (Schema 37, rechts).



Schema 38. [2+2]-Cycloaddition von Propionaldehyd an **6T***.

Da weiterhin der strukturelle Beweis für die Entstehung von **6T*** fehlte, wurden Umsetzungen mit Propionaldehyd vorgenommen (Schema 38). Aufgrund der geringen Aktivierungsbarriere wurde eine selektive Reaktion erwartet.^[111] Dies bestätigte sich durch das ³¹P-NMR-Spektrum nach der Zugabe von Propionaldehyd zu einer **6T***/THF-Suspension.

Im Spektrum waren nur zwei Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von 222.6 ppm und 173.2 ppm mit einer Kopplungskonstante von 10.4 Hz zu erkennen, was in guter Übereinstimmung mit der Literatur der bicyclischen Verbindung **16T*** zugeordnet werden kann (cf. Tabelle 4, S. 67). Kristalle von **16T*** konnten mit einer Ausbeute von 31 % aus einer gesättigten Benzen-Lösung erhalten werden (Abbildung 24).

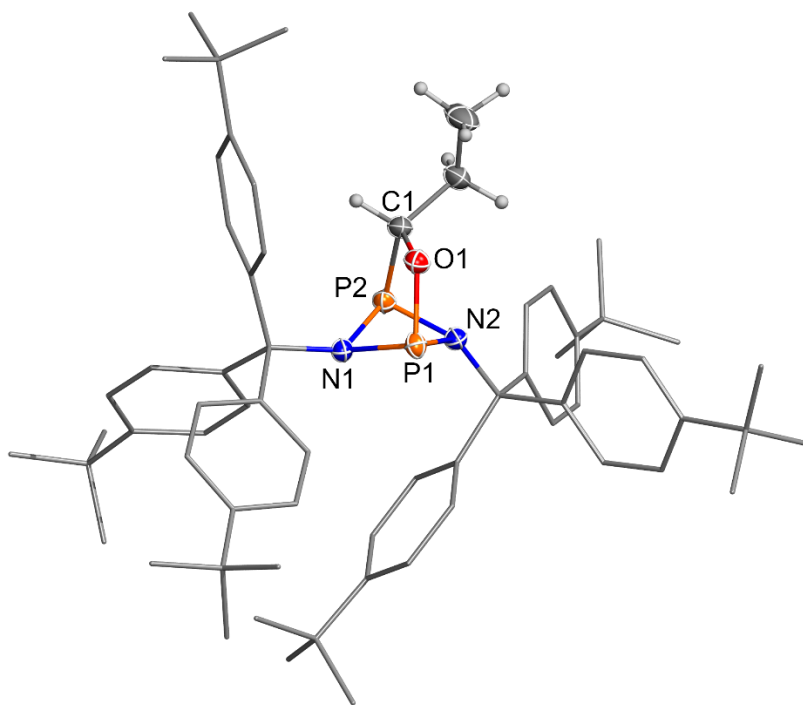
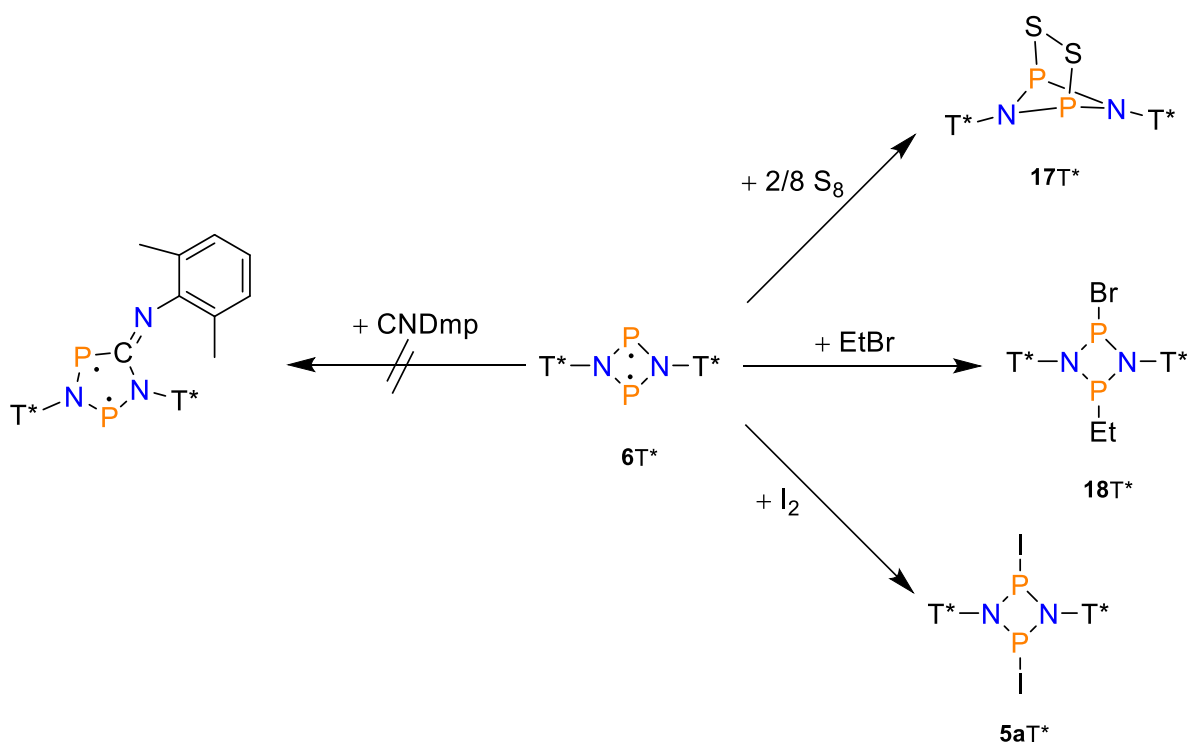


Abbildung 24. ORTEP-Darstellung für N, P, C, O und Wireframe-Darstellung für C der Molekülstruktur von **16T***. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Wasserstoffatome wurden nicht mit abgebildet (außer CH(C₂H₅)). Grau: Kohlenstoff, Hellgrau: Wasserstoff Blau: Stickstoff, Rot: Sauerstoff, Orange: Phosphor. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): P1–N1 1.745(2), P1–N2 1.821(3), P2–N1 1.1.755(2), P2–N2 1.668(3), P1–O1 1.641(3), P2–C1 1.898(4), C1–O1 1.466(4), P1–P2 2.465(4), P2N1P1–P2N2P1 43.3(1).

Die farblosen Kristalle von **16T*** kristallisieren in einer monoklinen Elementarzelle. Zwischen den einzelnen Molekülen im Kristallgitter traten keine signifikanten intermolekularen Wechselwirkungen auf. Das Molekül bildet einen Bicyclus, bestehend aus einem gewinkelten Diphosphadiazan-Ring (43.3(1)°), welcher durch eine O–C(H)Et-Einheit überbrückt wird. Der transannulare P1–P2-Abstand ist mit 2.465(4) Å kleiner als in **5T*** (2.54(1) Å). Dieses Verhalten wird auch bei anderen überbrückten Biradikalen im Vergleich zu den jeweiligen Diphosphadiazanen beobachtet^[37] und lässt sich eher auf die sterische Situation im Bicyclus als auf eine P–P-Bindung zurückführen.

Diese Hypothese wird unterstützt durch das Abwinkeln der beiden Substituenten zur jeweiligen NP_2 -Ebene (am N1: $60.4(1)^\circ$, am N2 $57.0(1)^\circ$). Die Bindungen N2–P1 mit $1.821(3) \text{ \AA}$, N1–P2 mit $1.755(3)^\circ \text{ \AA}$ und N1–P1 mit $1.745(2) \text{ \AA}$ liegen im Bereich der Summe der Kovalenzradien für eine N–P-Einfachbindung bzw. für eine polarisierten N–P-Bindung ($\sum r_{\text{kov}}(\text{P–N}) = 1.82 \text{ \AA}$; polarisiert: $\sum r_{\text{kov}}(\text{P–N}) = 1.75 \text{ \AA}$).^[75,152] Hingegen ist die Bindung N2–P2 mit $1.66(3) \text{ \AA}$ signifikant verkürzt. Der Bindungsabstand zwischen P1 und O1 ist mit $1.668(4) \text{ \AA}$ verkürzt gegenüber der Summe der Kovalenzradien ($\sum r_{\text{kov}}(\text{P–O}) = 1.74 \text{ \AA}$)^[75], was auf eine starke Polarisation der Bindung hindeutet.



Schema 39. Durchgeführte Reaktionen mit $6T^*$ und erwartete Reaktionsprodukte.

Mit $16T^*$ wurde indirekt die Existenz von $6T^*$ bewiesen. Dennoch wurde die Folgechemie mit anderen Reaktanten in NMR-Experimenten überprüft (Schema 39). Während bei der Reaktion mit einem Überschuss an Dimethylphenylisonitril nach sieben Tagen keine Insertion oder Additionreaktion auftrat, erfolgte ein direkter Farbumschlag der Suspension aus $6T^*$ in THF nach Zugabe von Schwefel von leuchtend gelb nach gelb-braun. Im ^{31}P -NMR-Spektrum konnten drei Singulett-Signale bei 202.5 ppm, 206.6 ppm und 221.1 ppm beobachtet werden. Letzteres könnte dem schwefel-überbrückten N_2P_2 -Ring $17T^*$ zugeordnet werden (*cf.* Tabelle 4). Jedoch sind die Intensitäten der Signale bei 202.5 ppm und 221.1 ppm sehr ähnlich, wodurch nicht mit Sicherheit davon ausgegangen werden kann, dass $17T^*$ entsteht.

Da in der Reaktionslösung immer noch **6T*** als Bodensatz vorlag, wurde ein weiteres Äq. Schwefel hinzugegeben. Im daraufhin aufgenommenen ³¹P-NMR-Spektrum kann **17T*** als Hauptprodukt der Reaktion definiert werden.

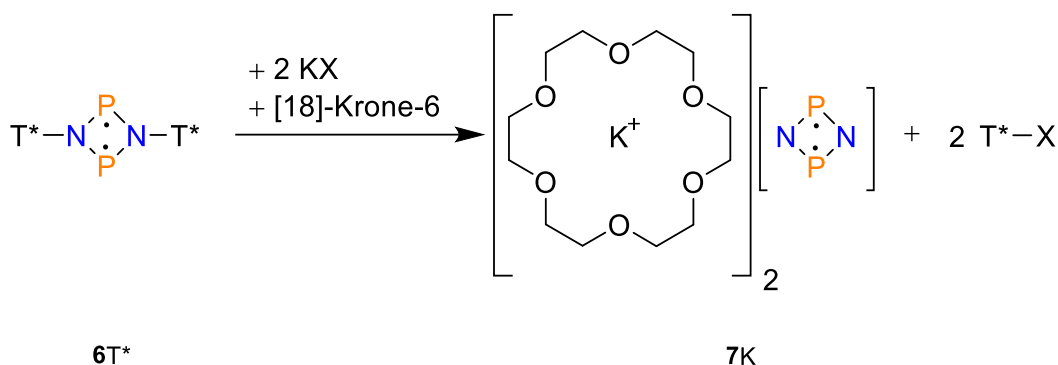
Bei der Reaktion mit Ethylbromid werden im ³¹P-NMR-Spektrum zwei Singulett-Signale zwischen 200-270 ppm erwartet (Tabelle 4).^[38] In den durchgeführten Versuchen konnten neben Signalen für **10T*** und **11T*** zwei Dubletts bei 205.5 ppm und 250.5 ppm mit einer Kopplungskonstante von 36.4 Hz detektiert werden. Bei der Addition von Bromoform an **6Ter** werden im ³¹P-NMR-Spektrum des Produktes zwei Dubletts (210.7 ppm/278.0 ppm) mit einer kleinen Kopplungskonstante von 7.2 Hz beobachtet.^[38] Ähnliche Systeme wie 1-Chlor-3-methyl-dihphosphadiazan (R = *t*Bu) stimmen einer chemischen Verschiebung von 200.4 ppm und 237.0 ppm (²J_{PP} = 33.0 Hz) gut mit den gefundenen Ergebnissen überein.^[153] Somit liegt die Existenz von **18T*** im Bereich des Möglichen. Für eine genauere Aussage muss das Experiment in einem größeren Maßstab wiederholt werden.

Als nächstes wurde versucht, Iod an **6T*** zu addieren. Dazu wurde Iod zu einer Suspension von **6T*** in THF gegeben. Das ³¹P-NMR-Spektrum der erhaltenen braunen Lösung weist ein Singulett-Signal bei 58.4 ppm, welches auf die Oxidation des Phosphors zu P(V) hinweisen könnte und ein Singulett bei 239.2 ppm auf. Letzteres kann in guter Übereinstimmung dem iodierten Vierring **5aT*** zugeordnet werden (*cf.* Tabelle 4).

Tabelle 4. Experimentelle und berechnete ³¹P-NMR-Daten von **5R**, **5aR** und **15-18R** mit den Substituenten T* und Ter. Alle Berechnungen wurden mit einem def2-SVP Basissatz durchgeführt.

	$\bar{\delta}_{\text{exp}}(\text{T}^*)$	$\bar{\delta}_{\text{exp}}(\text{Ter})$	$\bar{\delta}_{\text{ber}}(\text{T}^*)$	Ref.
5R	197.7	227.4	163.8	[52]
5aR	239.2	267.3	189.4	[38]
15R	231.1	246.2	–	[37]
16R	173.2/222.6	176.6/212.1	144.0/199.7	[111]
17R	221.1	223.7	172.0	[37]
18R	205.5/250.5	229.0/255.1	151.5/189.6	[38]

Entsprechend der Zielsetzung wurden im Folgenden Untersuchungen zum Abspaltungsverhalten des Substituenten von $6T^*$ mit Metallhydriden und -halogeniden begonnen. Dazu wurde die Salze KX mit $6T^*$ und einem passenden Kronenether ([18]-Krone-6) in THF gelöst. Der Kronenether sollte dabei zum einen die Löslichkeit des Kaliumsalzes erhöhen und zum anderen die Größe des Kalium-Kations durch Komplexbildung vergrößern, sodass eine Stabilisierung von **7** möglich ist (Schema 40).



Schema 40. Abspaltungsreaktion von T^* von $6T^*$ mittels Kaliumsalzen KX ($X = H, F$) und [18]-Krone-6.

Zuerst wurde die Reaktion mit Kaliumfluorid untersucht. Dazu wurde ein Gemisch aus $6T^*$, KF und [18]-Krone-6 in THF suspendiert und gerührt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionssuspension konnten mehrere Signale detektiert werden: 4.3 ppm (s), 66.8 ppm (s), 81.8 ppm (s), 142.7 ppm (d, $J = 41.6$ Hz), 210.8 ppm (s), 245.2 ppm (d, $J = 41.6$ Hz). Die beiden Singulett-Signale bei 4.3 ppm und 81.8 ppm können $11aT^*$ zugeordnet werden. Das Singulett bei 210.8 ppm stimmt gut mit den Literaturwerten für das fluorierte Diphosphadiazan $5bT^*$ überein ($5b\text{Ter}$: 202.9 ppm^[34], $5b\text{Hyp}$: 215.0 ppm^[74]). Eine ähnliche Reaktivität wurde bereits bei der Abspaltungsreaktion mit CsF und 6Hyp beobachtet.^[74] Weitere Zuordnungen waren nicht möglich. Versuche, eines der entstandenen Produkte abzutrennen, schlugen fehl. Im ^1H -NMR-Spektrum war eine Überlagerung der Signale der einzelnen Spezies zu beobachten, sodass dieses nicht zur Aufklärung der Reaktion beitrug.

Als nächste Reagenz wurde Kaliumhydrid verwendet. Dazu wurde erneut eine Suspension aus $6T^*$, [18]-Krone-6 und diesmal KH in THF hergestellt und gerührt. Da nach 24 Stunden immer noch keine Reaktion zu erkennen war, was auf die geringe Löslichkeit von KH und $6T^*$ zurückzuführen sein könnte, wurde die Temperatur auf 55 °C erhöht. Jedoch erfolgte nach acht weiteren Stunden immer noch keine Reaktion. In den folgenden zwölf Stunden bei RT färbte sich die Suspension langsam rot (farbloser Feststoff).

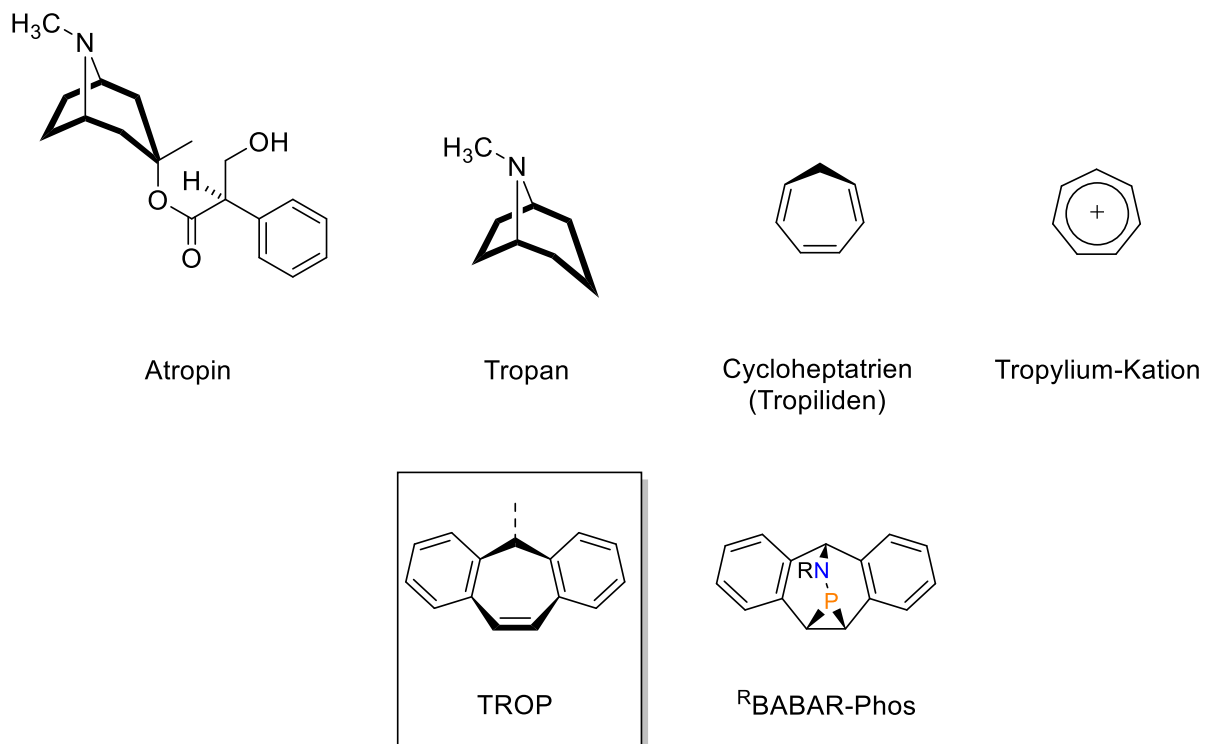
Die Vermessung dieser sehr hydrolyseempfindlichen Mischung stellte sich als schwierig heraus. Bereits geringste Spuren an Wasser im verwendeten deuterierten Lösungsmittel reichten scheinbar aus, um einen Farbumschlag zu gelb zu bewirken. Im ^{31}P -NMR-Spektrum dieser gelben Suspension war neben Signalen für 6T^* , 11aT^* und weiteren Signalen kleinerer Intensität auch ein Singulett bei 146.2 ppm zu beobachten. Aufgrund von technischen Problemen mit der Glovebox konnte eine zweite Probe erst zehn Stunden später über externe Kalibrierung vermessen werden. Die Suspension hatte sich in der Zeit bereits komplett gelb verfärbt. In diesem ^{31}P -NMR-Spektrum konnten nur die gleichen Signale detektiert werden. Die erneute Zugabe von KH brachte keine Veränderung der Zusammensetzung. Wegen der Überlagerung der Signale der einzelnen Spezies ist die Interpretation des ^1H -NMR-Spektrums schwierig. Jedoch konnte ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 5.38 ppm in THF- d_8 detektiert werden (siehe Kapitel 5.4.3). Im Vergleich mit Literaturwerten in deuteriertem Benzen ($1\text{Ph}_3\text{C}$: 5.43 ppm)^[154] ist es möglich, dass es sich dabei um das zentrale Proton von 1T^* handelt, was für eine erfolgreiche Abspaltung des Substituenten sprechen würde.

Aufgrund der Schwierigkeiten bei der gesamten Synthese von 6T^* war die Zeit nicht ausreichend, um weitere Untersuchungen dieses interessante Reaktionsverhaltens anzuschließen.

3.2.2 Der TROP-Substituent

Beim TROP-Substituenten handelt es sich um ein Cycloheptatrien-Derivat, welches, durch zwei Phenylringe substituiert, ein polycyclisches System aus zwei Sechs- und einem Siebenring bildet (Schema 41). Mit den nicht konjugierten 14 π -Elektronen kann TROP den Nichtaromaten zugeordnet werden, was auch an der Abwinkelung des zentralen Kohlenstoffatoms aus der Ringebene zu erkennen ist. In der Literatur ist eine Vielzahl an Namen für diesen Substituenten bekannt.^[155–157] Während „Dibenzocycloheptatrien(-yl)“ sich auf die Herleitung vom zentralen Siebenring bezieht, stammen Bezeichnungen wie „Dibenzosuberen(-yl)“ (auch „DBS“) vom Suberon (Cycloheptanon) ab. Eine häufige wie auch nicht eindeutige Bezeichnung ist „TROP“ (auch „Tropylidenyldiphenyl“, „Dibenzotropyliden“, „Dibenzotropone“), welche auch in dieser Arbeit verwendet wird. Nicht eindeutig ist die Bezeichnung „TROP“ dahingehend, dass sie keinen Hinweis auf die zwei kondensierten Benzenringe gibt und somit eine Verwechslung mit dem deutlich bekannteren Tropylidene (Tropylum Kation, Schema 41) zulässt. Beide Bezeichnungen stammen ursprünglich vom Molekül Atropin ab.

Aus diesem Alkaloid leitet sich die Gruppe der Tropanole und auch der Name des Trofans ab, dass das Grundstrukturelement darstellt.^[158] Aus Trofan wurde später das Cycloheptatrien und durch die Umsetzung mit elementarem Brom das Tropylium-Kation synthetisiert, weswegen die Benennung in Anlehnung an das Trofan erfolgte (Schema 41).^[159–161]



Schema 41. Herleitung des Namens „Tropylium“ aus Atropin mit der Darstellung der Molekülstrukturen sowie die Molekülstruktur von TROP und BABAR-Phos (R = *i*Pr, 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl, Pentafluorphenyl).

Anwendung findet der TROP-Substituent als zweizähliger Ligand zur Stabilisierung von Übergangsmetallkomplexen in niedrigeren Oxidationsstufen und der homogenen Katalyse.^[162,163] Ein Beispiel ist der BABAR-Phos Ligand (Schema 41). Dabei handelt es sich um ein Aminophosphiran mit einer TROP-Grundstruktur, welche durch eine RNP-Einheit überbrückt ist. Die Gruppe von GRÜTZMACHER untersuchte intensiv die Chemie dieses Beispiels und anderer ionischer Derivate.^[164–167]

Ebenso wie das kleinere Carbokation Tropylium weist das TROP⁺-Ion nach heterolytischer Abspaltung eines Substituenten X⁻ (X = Cl, H) vom sp³-hybridisierten Kohlenstoff eine hohe thermodynamische Stabilität auf. Dieser Effekt ist zwar kleiner als beim Tropylium-Kation aber größer als beim Trityl-Kation, was den TROP-Substituenten prädestiniert für den Einsatz als Schutzgruppe oder abspaltbaren sterisch anspruchsvollen Rest.

Die Stabilität des Kations lässt sich auf das Erlangen der Aromatizität zurückführen, da das nun planare Kation ein konjugiertes 14π -Elektronensystem aufweist. In Lösung zeigt es eine tiefrote Farbe.^[157,168] Die Darstellung dieses Kations kann über die Zugabe von LEWIS-Säuren wie Tris(pentafluorophenyl)boran zu TROP–Cl oder BRÖNSTED-Säuren wie Fluorsulfonsäure in Sulfurylchloridfluorid zu TROP–OH sowie durch Zugabe von Lithiumborat-Salzen in einer Salzeliminierung mit TROP–Cl.^[157,169,170]

Zu Beginn wurden Berechnungen zum Kegelwinkel und V_{bur} durchgeführt. Der Kegelwinkel des TROP-Substituenten liegt mit 202° knapp über der Grenze von 200° für die Stabilisierung von N2P2-Biradikalen. Aufgrund der Struktur des Substituenten ist die Beschreibung von TROP durch einen Kegel jedoch fraglich. Sodass die Ergebnisse je nach Definition des Kegels stark variieren. Die Werte für V_{bur} sind die niedrigsten aller in dieser Arbeit behandelten Substituenten (**3**Tipsi: $V_{\text{bur}}(3.5 \text{ \AA}) = 36.8 \%$, $V_{\text{bur}}(6.0 \text{ \AA}) = 22.7 \%$). Die *steric map* zeigt, dass TROP durch die *endo*-Konformation (Schema 42) nur die untere Halbkugel ausfüllt (Abbildung 25) und somit das potenzielle reaktive Zentrum nur von einer Seite schützt. Sowohl auf kurze als auch auf längere Distanzen ist der sterische Anspruch gering. Jedoch gilt diese Aussage nur für den Festkörper und weicht durch Isomerisierung und Rotation in Lösung meist ab.

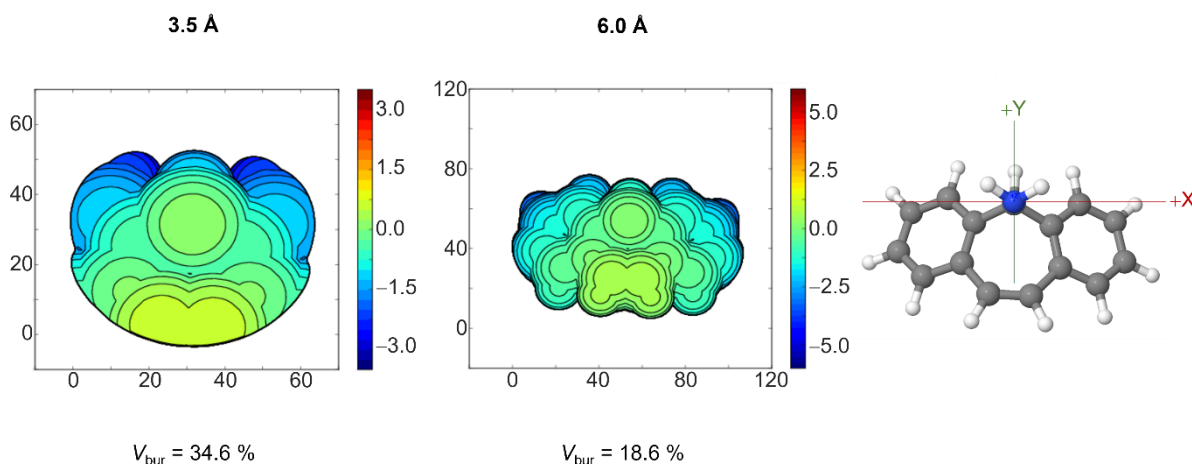
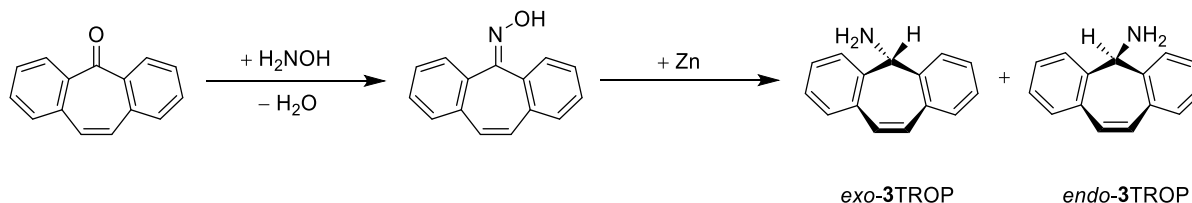


Abbildung 25. Prozentsatz des durch den Substituenten besetzten Volumens (V_{bur}) in **3**TROP bei verschiedenen Kugelgrößen. Das Stickstoffatom liegt im Zentrum der Kugel (rechts).^[79]

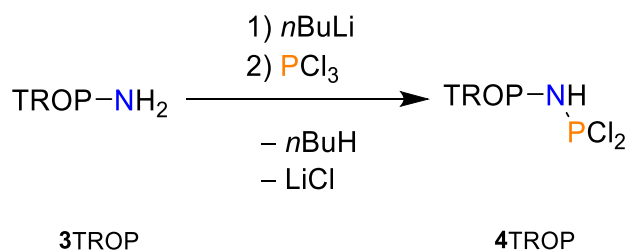
Das als Ausgangsstoff benötigte Amin **3**TROP wurde für die Untersuchung dieses Themas von Moritz Scharnhölz aus der Arbeitsgruppe GRÜTZMACHER zur Verfügung gestellt (Schema 42). Die Darstellung nach einer Vorschrift von GÜRTZMACHER *et al.*^[171] beginnt mit der Umsetzung des Ketons TROP=O mit Hydroxylammoniumchlorid, wobei in einer Kondensationsreaktion das Oxim TROP=NOH entsteht.

Nach einer Reduktion mit Zink-Pulver wird das Amin **3TROP** mit einer guten Gesamtausbeute von 68 % erhalten. Das Amin weist eine gute Löslichkeit in Toluol, Benzen, CH_2Cl_2 , Ethern und Alkoholen auf. Hingegen ist es unlöslich in *n*-Pentan und *n*-Hexan.



Schema 42. Darstellung von **3TROP** nach einer Methode von GRÜTZMACHER *et al.*^[171]

Aufgrund der Abwinkelung des zentralen Kohlenstoffs existieren zwei Konformere in Lösung, welche bei -30 °C in Chloroform einer Verteilung von 1:2 (*exo:endo*) unterliegen (Schema 42). Der Koaleszenzpunkt liegt bei $+40\text{ °C}$.^[171] Als Konsequenz daraus sind die Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum meist verbreitert, was je nach Lösungsmittel stark zunehmen kann.



Schema 43. Darstellung von **4TROP** aus **3TROP**.

Der nächste Schritt war die Synthese von **4TROP** und wurde analog zur bekannten Literaturvorschrift von GRÜTZMACHER *et al.* für die am Stickstoff substituierten Verbindungen durchgeführt.^[164] **3TROP** wurde in einer Mischung aus Et_2O und THF gelöst. Obwohl die Löslichkeit von **3TROP** in THF deutlich höher ist, ist der Einsatz von Et_2O notwendig, um ein Ausfällen des LiCl als Triebkraft der Reaktion zu realisieren. Anschließend erfolgte die Umsetzung mit *n*BuLi und die Zugabe des lithiierten Amins über eine Kanüle zu einer $\text{PCl}_3/\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung bei -80 °C . Die Reaktion verlief sehr selektiv, wie aus dem $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum zu erkennen war. Es wurde ein Singulett-Signal mit einer chemischen Verschiebung bei 157.3 ppm detektiert, welches **4TROP** zugeordnet werden kann ($\text{TROP-N}(i\text{Pr})\text{PCl}_2$: 168.7 ppm^[164], $\delta_{\text{ber}} = 158.7\text{ ppm}$).

Die isolierte Ausbeute betrug 84 %. Eine vollständige Charakterisierung war möglich und bestätigte die Existenz von **4TROP**. Trotz mehrerer Kristallisationsversuche aus verschiedenen Lösungsmitteln und Übersichten von Toluol mit *n*-Hexan oder Et₂O und *n*-Hexan konnten keine Kristalle gewonnen werden. Bei diesen Versuchen fiel auf, dass **4TROP** stark hydrolyseempfindlich ist. So konnten mehrfach nur Kristalle von **3aTROP** isoliert werden (Abbildung 26).

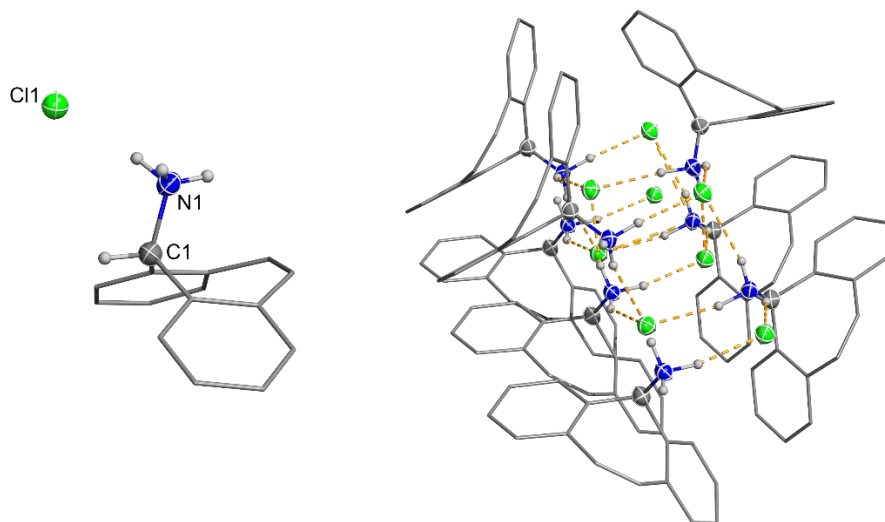
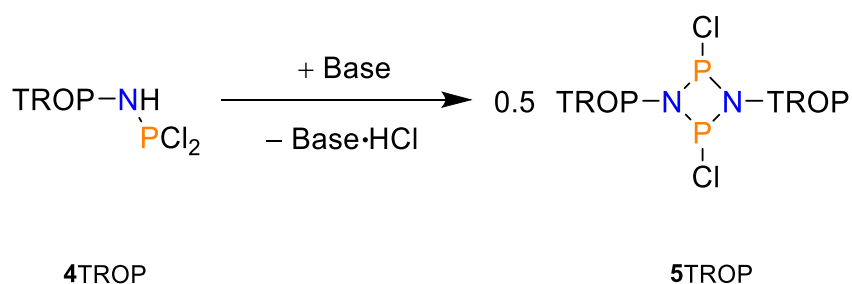


Abbildung 26. Links: ORTEP-Darstellung für N, Cl, C1 und Wireframe-Darstellung für C der Molekülstruktur von **3aTROP** (links). ORTEP-Darstellung für N, Cl und Wireframe-Darstellung für C der Festkörperstruktur im Kristall von **3aTROP** (rechts). Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Wasserstoffatome wurden nicht mit abgebildet (außer NH₃). Grau: Kohlenstoff, Hellgrau: Wasserstoff, Blau: Stickstoff, Hellgrün: Chlor. Ausgewählte Bindungslängen (Å): C1–N1 1.506(3), Cl1–H1 2.18(2).

Die farblosen Kristalle von **3aTROP** kristallisieren als Gemisch von *endo*- und *exo*-Isomer in einem Verhältnis von 88:12 aus. Im Kristallgitter ist jedes Chlorid-Ion über vier Wasserstoffbrücken mit jeweils einem NH₃⁺-Kation verbunden. Dadurch bildet sich eine vierzählige Schraube (Helix) entlang der *c*-Achse aus (Abbildung 26, rechts). Die Länge der Wasserstoffbrücken zwischen H1 und Cl1 ist mit 2.18(2) Å vergleichbar denen im **3aT**^{*}. Der zentrale Cyclohepten-Ring nimmt eine Boot-Konformation ein. Zusätzlich winkeln die Phenyrringe um 32.6(5)° ab.



Schema 44. Darstellung von **5TROP** über eine baseninduzierte HCl-Eliminierung mit verschiedenen Basen (DBU, NEt₃).

Die anschließende Darstellung von **5TROP** wurde zuerst mit DBU in THF durchgeführt (Schema 44). Im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung konnte nur ein Singulett-Signal bei -0.7 ppm detektiert werden. Dieses entspricht damit erneut der Verschiebung für die bereits diskutierten Amidinphosphazane (Schema 25). Der Wechsel der Base zu Triethylamin brachte den Erfolg. Nach dem Lösen von **4TROP** in einem Lösungsmittelgemisch aus ET₂O und THF wurde bei -40 °C NEt₃ zugetropft. Das ³¹P-NMR-Spektrum aus der entstandenen Suspension wies erneut nur ein Singulett-Signal auf, welches mit einer chemischen Verschiebung von 215.5 ppm **5TROP** zugeordnet werden kann (**3**Tipsi: 221.6 ppm, **3**Ph₃C: 197.6 ppm^[91], δ_{ber} = 183.5 ppm). Durch Umkristallisation aus einer konzentrierten Toluol-Lösung konnte **5TROP** in moderaten Ausbeuten von 59 % gewonnen werden. Die somit erhaltenen Einkristalle wurden mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vermessen (Abbildung 27).

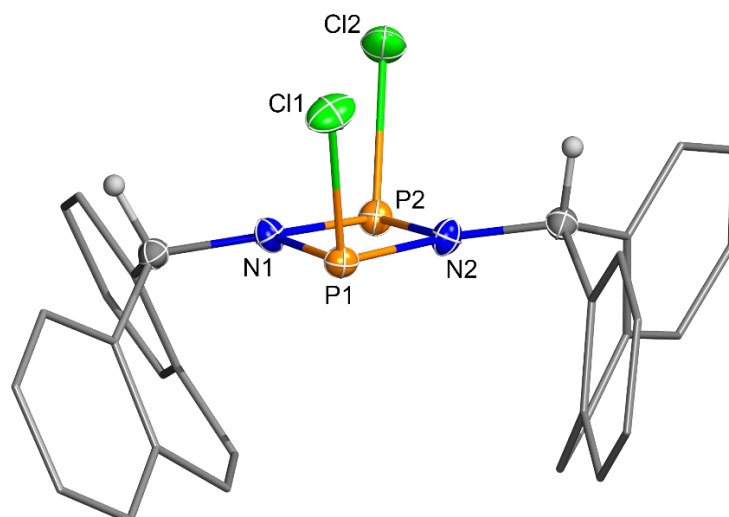
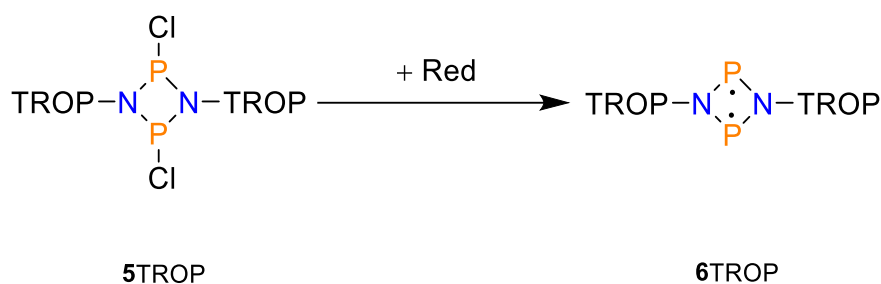


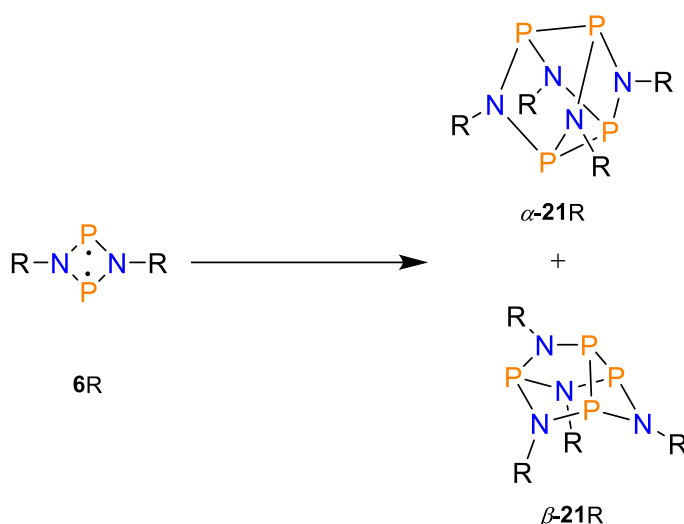
Abbildung 27. ORTEP-Darstellung für N, P, Cl und Wireframe-Darstellung für C der Molekülstruktur von **5T***. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Wasserstoffatome wurden nicht mit abgebildet (außer CH). Grau: Kohlenstoff, Hellgrau: Wasserstoff, Blau: Stickstoff, Orange: Phosphor, Hellgrün: Chlor. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): P1–N1 1.700(9), P1–N2 1.692(1), P1–Cl1 2.133(5), P2–N1 1.700(1), P2–N2 1.695(9), P2–Cl2 2.142(4), P1–P1 2.577(4), N1P1P2–N2P1P2 4.66(5).

5TROP kristallisiert in einer monoklinen Elementarzelle mit acht Formeleinheiten, zwischen denen jedoch keine intermolekularen Wechselwirkungen auftreten. Das zentrale Strukturmotiv ist der N_2P_2 Ring, welcher mit $4.66(5)^\circ$ die geringste Abwinkelung aller in dieser Arbeit behandelten Diphosphadiazane aufweist. Sowohl in Lösung als auch im Festkörper wird nur das *cis*-Isomer beobachtet, was durch Rechnungen bestätigt wird ($\Delta G(cis/trans) = +15.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Alle N–P-Bindungen sind verkürzt und liegen zwischen 1.69 \AA und 1.70 \AA ($\sum r_{\text{kov}}(\text{P–N}) = 1.82 \text{ \AA}$).^[75] Hingegen sind die beiden P–Cl-Bindungen leicht verlängert ($d(\text{P1–Cl1}) = 2.133(4) \text{ \AA}$; $d(\text{P2–Cl2}) = 2.142(4) \text{ \AA}$; $\sum r_{\text{kov}}(\text{P–Cl}) = 2.10 \text{ \AA}$). Nach NBO-Berechnungen wird eine negative Hyperkonjugation zwischen beiden Elektronenpaaren an N1 und N2 in die antibindenden σ^* Orbitale beider P–Cl-Bindungen gefunden ($E^2 = 73.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Beide TROP-Substituenten nehmen eine *endo*-Konformation ein. Eine Isomerisierung ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht zu beobachten, was an der im Vergleich zu **4TROP** deutlich geringeren Linienbreite zu erkennen ist. Dadurch liegt eine Seite des N_2P_2 -Rings vollständig ungeschützt vor, wie es bereits durch die Berechnungen zum V_{bur} vermutet wurde (Abbildung 25). Dies sollte die Reaktivität deutlich erhöhen. Der zentrale siebengliedrige Ring in den TROP-Substituenten weist wie bei **3aTROP** eine Boot-Konformation auf, wobei die Abwinkelung der Phenylringe kleiner ist ($22.5(1)^\circ$).



Schema 45. Reduktion von **5TROP** mit verschiedenen Reduktionsmitteln zur Generierung von **6TROP**.

Die Reduktion von **5TROP** zu **6TROP** stellte sich als schwierig heraus. Bei Versuchen in THF und DME mit Magnesium als Reduktionsmittel wurde erst nach einer Zeit von 24 Stunden eine Farbveränderung von gelb zu braun-orange verzeichnet. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung konnten zwei Dublett-Signale bei 133.2 ppm und 110.2 ppm ($J = 26.5$ Hz) und zwei Singulett-Signale bei 49.3 ppm und -146.4 ppm beobachtet werden.



Schema 46. Oligomerisierung von **6R** zu den Käfigverbindungen $\alpha\text{-21R}$ und $\beta\text{-21R}$ (R = kleine sterisch anspruchsvolle Substituenten).^[37]

Die Lage dieser Signale deutet auf die Dimerisierung oder Oligomerisierung von **6TROP** hin. In der Literatur wurden als Produkt derartiger Oligomerisierungen ein α -Isomer ($\alpha\text{-21R}$) und ein β -Isomer ($\beta\text{-21R}$) beschrieben, wobei sich das α -Isomer photochemisch in das β -Isomer umwandelt.^[44,45] Da für das α -Isomer ein Singulett im Bereich von 100-200 ppm erwartet wird, kann dieses ausgeschlossen werden. Das β -Isomer weist zwei Dublett-Signale und ein Dublett von Triplets auf, was ebenso nicht den gemessenen Daten entspricht (Tabelle 5). Somit kann die Existenz der beiden Isomere in diesem Fall ausgeschlossen werden.

Versuche zur Kristallisation aus mehreren Lösungsmitteln und mit verschiedenen Methoden schlugen fehl. Der Einsatz von Abfangreagenzien wie Tolan zeigte keinen Einfluss auf den Reaktionsverlauf oder die Zusammensetzung der Reaktionsmischung. Aufgrund dessen wurde das Reduktionsmittel gewechselt.

Beim stöchiometrischen Einsatz von Kaliumgraphit trat bereits nach fünf Minuten ein neues Singulett-Signal bei einer chemischen Verschiebung von 211.5 ppm neben dem Signal von 5TROP im ^{31}P -NMR-Spektrum auf. Aufgrund der geringen chemischen Verschiebung und der gelb-braun-Färbung der Reaktionssuspension, handelt es sich dabei nicht um 6R ($\delta_{\text{ber}} = 282.2$ ppm). Ebenso ist die Verschiebung unpassend für das α -Isomer. Nach einer Stunde Reaktionszeit konnten zusätzliche Signale bei -151.6 ppm und 189.0 ppm mit sehr geringer Intensität beobachtet werden. Das Signal bei 211.5 ppm nahm im Verlauf der folgenden acht Stunden immer weiter zu, während das Signal von 5TROP immer weiter abnahm. Bei längeren Reaktionszeiten (24 h) wurden im ^{31}P -NMR-Spektrum keinerlei Signale mehr detektiert. Die Versuche zur Isolierung der Spezies mit dem Signal bei 211.5 ppm scheiterten. Ebenso ergab die Zugabe von Tolan als Abfangreagenz während der Reaktion keinen Unterschied.

Zuletzt wurde Zink-Pulver als Reduktionsmittel verwendet, wobei sich zeigte, dass eine deutlich längere Reaktionszeit nötig ist. Auch nach 24 h konnte noch keine Reaktion beobachtet werden. Über einen Verlauf von sechs Tagen färbte sich die farblose Suspension hellgelb, wobei mehrere neue Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum entstanden. Neben dem Edukt-Signal waren das bereits vorher beobachtete Singulett bei 211.5 ppm, ein Dublett bei 190.5 ppm ($J = 45.5$ Hz), ein Singulett bei 172.9 ppm und komplexe Multipletts bei 162 ppm und 97 ppm zu erkennen. Das Signal bei 172.9 ppm könnte dem α -Isomer und die restlichen Signale dem β -Isomer zugeordnet werden (*cf.* Tabelle 5). Leider war keine genauere Zuordnung der Multipletts aufgrund des Signal-Rausch-Verhältnisses möglich. Mit dem Fortschreiten der Reaktion war eine zunehmende Verschlechterung des Signal-Rausch-Verhältnisses zu beobachten, bis nach acht Tagen keine Signale mehr erkannt werden konnten. Abfangreaktionen mit Tolan zeigten keine Veränderung.

Tabelle 5. ^{31}P -NMR-Daten der α - und β -Isomere von **21R** mit den Substituenten *t*Bu und Dmp. Die Verteilung der Signale der β -Isomere: 2:1:1 ($\delta_1:\delta_2:\delta_3$).

	$\delta_1^{[a]}$ /ppm	$^1J_{\text{PP}}$ /Hz	$\delta_2^{[a]}$ /ppm	$^2J_{\text{PP}}$ /Hz	$\delta_3^{[b]}$ /ppm	Ref.
α - 21Dmp	171.9	–	–	–	–	[37]
β - 21Dmp	198.7	137	106.6	15	31.5	[37]
α - 21<i>t</i>Bu	132.7	–	–	–	–	[45]
β - 21<i>t</i>Bu	166.5	332.4	87.5	57.6	–10.7	[44]

[a] Dublett; [b] Dublett von Triplets mit $^1J_{\text{PP}}$ und $^2J_{\text{PP}}$

Schlussfolgernd aus den Ergebnissen der Reduktionsversuche ist der sterische Anspruch des TROP-Substituenten nicht ausreichend, um das Biradikal **6TROP** zu stabilisieren. Dies könnte auf die *endo*-Konformation beider TROP-Substituenten in **5R** zurückzuführen sein, was eine geringe Abschirmung des reaktiven Zentrums zur Folge hat. Eine Substitution am zentralen Kohlenstoffatom (*i*-Position) würde zur Erhöhung des sterischen Anspruches beitragen und könnte eine Stabilisierung von **6R** ermöglichen. Die exponierte Lage der Wasserstoffatome an den zentralen Kohlenstoffen bietet sich für Untersuchungen zur Deprotonierung und weiteren Substitution an (Schema 47).

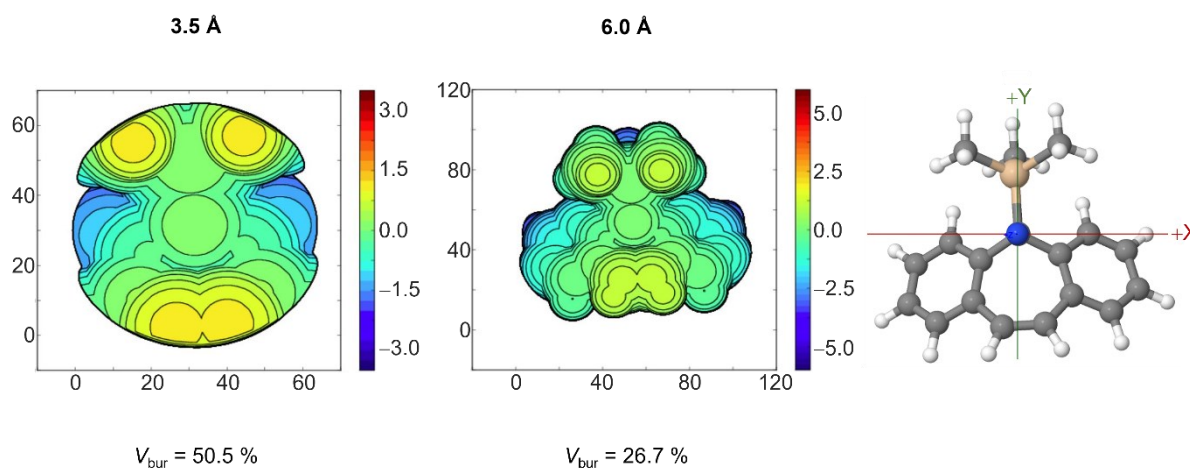
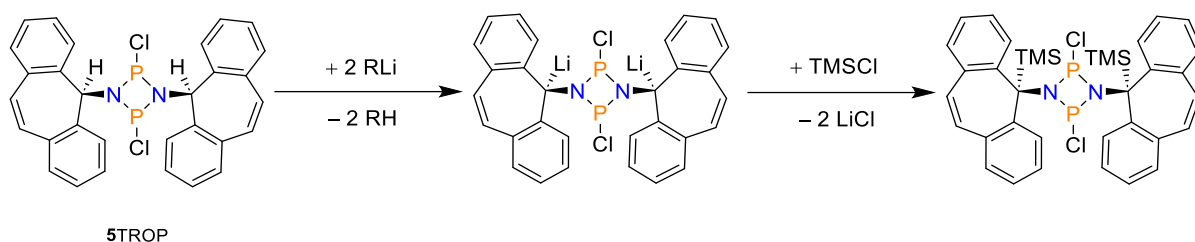


Abbildung 28. Prozentsatz des durch den Substituenten besetzten Volumens (V_{bur}) in **3**^{TMS}TROP bei verschiedenen Kugelgrößen. Das Stickstoffatom liegt im Zentrum der Kugel (rechts).^[79]

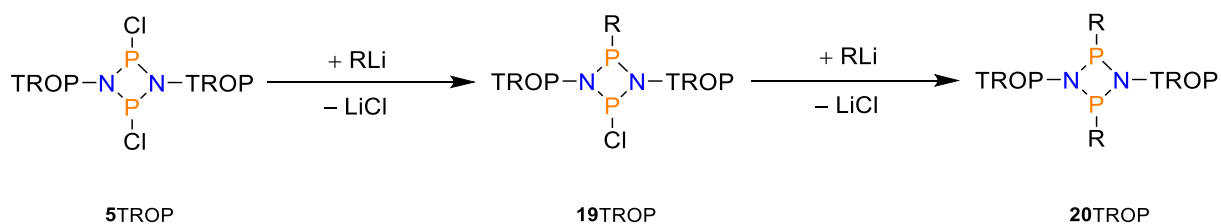
In Abbildung 28 sind die Ergebnisse zur Berechnung des V_{bur} von einem durch eine TMS-Gruppe in *i*-Position substituierten TROP-Substituenten dargestellt. Wie erwartet, zeigt dieser hypothetische Substituent eine weitaus bessere sterische Abschirmung als TROP. Besondere die Belegung der oberen Halbkugel bewirkt eine deutlich bessere Abdeckung. Vergleichbare Werte werden von für **3Mes₃Si** und **3Mes*** erhalten (**3Mes₃Si**: $V_{\text{bur}}(3.5 \text{ \AA}) = 51.8 \%$, $V_{\text{bur}}(6.0 \text{ \AA}) = 32.2 \%$; **3Mes***: $V_{\text{bur}}(3.5 \text{ \AA}) = 46.4 \%$, $V_{\text{bur}}(6.0 \text{ \AA}) = 27.4 \%$).^[80]

Eine mögliche Synthese für den N₂P₂-Vierring mit diesem Substituenten ist in Schema 47 dargestellt. Durch die Zugabe einer starken Base sollte die Deprotonierung der CH-Gruppe erfolgen und nach anschließender Zugabe von TMSCl durch LiCl-Eliminierung das gewünschte **5^{TMS}TROP**.



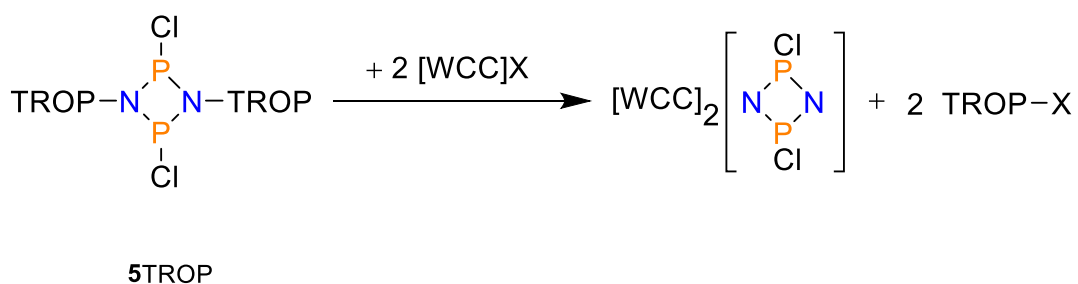
Schema 47. Synthese von **5^{TMS}TROP** aus **5TROP** über eine Lithiierung und anschließende Metathesereaktion.

Da bei der Synthese von **5TROP** mit den Basen DBU und NEt₃ keine Deprotonierung stattfand, wurde auf Lithiumorganyle zurückgegriffen. Als Erstes wurden zwei Äq. *t*BuLi zu einer Lösung von **5TROP** in THF bei –60 °C getropft. Im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung waren neben mehreren Signalen im Bereich zwischen 10-140 ppm zwei Dubletts bei 242.3 ppm und 267.4 ppm zu erkennen. Aufgrund der Verschiebung und der Kopplungskonstante von 15.6 Hz kann diese Spezies mit hoher Wahrscheinlichkeit dem Diphosphadiazan **19TROP** zugeordnet werden, bei dem an einem Phosphoratom eine *t*Bu-Gruppe und an dem anderen Phosphoratom ein Chloratom gebunden ist (Schema 48). Ähnliche Produkte wurden bereits bei der Reaktion von **6Ter** mit Halogenalkanen beobachtet ([BrP(μ-NTer)₂PBn]: 242.5 ppm/274.3 ppm).^[38] In der Literatur wird die symmetrische Verbindung **20tBu** mit jeweils einer *t*Bu-Gruppe an beiden Phosphoratomen und erzeugt nur ein Singulett-Signal bei 191.2 ppm und kann damit ausgeschlossen werden.^[172]



Schema 48. Sukzessiver Austausch der Chloratome gegen R durch die Reaktion von **5TROP** mit Lithiumorganylen (**19**: R = *t*Bu; **20**: R = Me).

Bei einer Umsetzung von **5TROP** mit zwei Äq. Methylolithium weist das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung hingegen nur ein Singulett-Signal bei einer chemischen Verschiebung von 180.5 ppm auf. Im Vergleich mit Literaturdaten ($[\text{MeP}(\mu\text{-}i\text{Bu})]_2$: 171.4 ppm^[153]; $[i\text{BuP}(\mu\text{-}i\text{Bu})]_2$: 191.2 ppm^[172]) liegt in diesem Fall wahrscheinlich eine doppelte Substitution vor. Trotz der selektiven Reaktionsverläufe konnten aus beiden Reaktionen keine Kristalle gewonnen werden. Das unterschiedliche Reaktionsverhalten ist wahrscheinlich auf den höheren sterischen Anspruch der *t*Bu-Gruppe im Vergleich zur Me-Gruppe zurückzuführen, sodass eine doppelte Substitution am Diphosphadiazan kinetisch gehemmt ist. Bisher konnte keine Deprotonierung der CH-Gruppe beobachtet werden. In der Literatur ist die Synthese von **1a^{tBu}TROP** über eine GRIGNARD-Reaktion des Ketons TROP=O mit *t*BuMgCl beschrieben.^[173] Eine Synthese von **3^{tBu}TROP** wäre über die Darstellung von **2^{tBu}TROP** und anschließender Aminierung denkbar.^[174] Dies wäre ein Zugang zu substituierten TROP-Rest, welcher weniger Nebenreaktionen am reaktiven Zentrum zulässt.



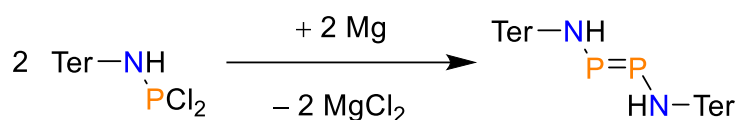
Schema 49. Abspaltung von TROP⁺ aus **5TROP** mittels [WCC]X ([WCC] = schwach koordinierendes Kation, X = F, Cl)

Untersuchungen zum Abspaltungsverhalten wurden mit **5TROP** angestellt. Analog zu den Überlegungen bei **5Tropsi** (Kapitel 3.1.1) wurden keine Metallsalze, sondern Salze vom Typ [WCC]X (X = Halogenid) eingesetzt. Der erste Versuch wurde mit [NMe₄]F durchgeführt. Dazu wurde zu einem Gemisch aus **5TROP** und [NMe₄]F THF gegeben und die Suspension gerührt. Das von der farblosen Suspension aufgenommene ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte mehrere Signale im Bereich von -40 ppm bis 80 ppm, wobei die Signale mit der höchsten Intensität bei 2.2 ppm und -5.8 ppm lagen. Aufgrund der unselektiven Reaktion konnten keine Rückschlüsse aus dem ^1H -NMR-Spektrum auf eventuell entstandenes **2aTROP** gezogen werden.

In einem weiteren Versuch erfolgte die Umsetzung von **5**TROP mit μ -Nitrido-bis(triphenylphosphan)-chlorid ([PPN]Cl) in THF. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionssuspension wurde als Hauptprodukt eine Spezies mit einem Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 21.0 ppm detektiert. Diese Reaktion scheint deutlich selektiver zu verlaufen. Jedoch überlagern im ^1H -NMR-Spektrum die Signale des in Lösung befindlichen [PPN]-Kations den Bereich der erwarteten Verschiebung für den TROP-Substituenten, sodass erneut aus der Reaktionslösung keine Erkenntnis gewonnen werden konnten. Bisher schlugen alle Versuche zur Isolierung von Produkten aus beiden Reaktionslösungen fehl. Aufgrund der geringen Neigung der Verbindungen dieses Substituenten zur Kristallisation und der nicht möglichen Stabilisierung von **6**TROP wurden keine weiteren Untersuchungen unternommen.

3.3 Diaminodiphosphene

In einem weiteren Teil der Arbeit wurde die Synthese und Reaktivität von Diaminodiphosphenen untersucht. Ziel war es, damit eine Darstellungsmethode für Precusoren für die Synthese neuer fünfgliedriger NP-Cyclen zu entwickeln. Die Bildung der Phosphor-Phosphor-Doppelbindung sollte über die bereits in der Literatur beschriebene Route der Reduktion von R-PCl₂ Verbindungen erfolgen.^[64,66] Nach diesem Konzept wurden Reaktionen mit sterisch anspruchsvolleren Substituenten durchgeführt, um eine spätere Stabilisierung der Fünfring-Systeme zu gewährleisten. Im Arbeitskreis von SCHULZ wurde bereits erfolgreich *N,N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazinodichlorphosphan mit Titanocenen reduziert und das Bis-*N,N'*-tris(trimethylsilyl)hydrazinodiphosphen isoliert.^[69] Da die in dieser Arbeit bereits diskutierten Reste unerwünschte Eigenschaften und Reaktivitäten aufweisen (schlechte Kristallisation, Seitenkettenaktivierung, R₃Si-Cl-Eliminierung), wurde auf etablierte Substituenten wie Ter und Hyp zurückgegriffen. Zudem ist bei Reduktion von 4TROP die Bildung des BABAR-Phos-Liganden möglich.^[164]



Schema 50. Synthese eines Diaminodiphosphens durch die Reduktion von 4Ter mit Magnesium.

Dazu wurde 4Ter bei RT in THF gelöst und auf aktiviertes Magnesium gegeben. Nach sechs Stunden konnte noch keine Veränderung der Farbe oder neue Signale im ³¹P-NMR-Spektroskopie beobachtet werden. Das Rühren der Lösung über Nacht ergab eine dunkelbraune Färbung. Im ³¹P-NMR-Spektrum konnten zwei Signale detektiert werden. Das Singulett bei 276.6 ppm kann in sehr guter Übereinstimmung 6Ter zugeordnet werden (6Ter: 276.4 ppm).^[36] Da jedoch ein weiteres Singulett mit einer chemischen Verschiebung bei 129.0 ppm von 12Ter erzeugt wird, wie durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde, ist ebenso die Zuordnung zum Amino-Imino-Phosphan möglich (TerN(H)PNTer: 278.0 ppm).^[140] Das Entstehen von 12Ter deutet auf die Spaltung der N-P-Bindung in 4Ter hin. Das Ergebnis wurde in der Wiederholung in der Drybox bestätigt.

Die Synthese des silylierten Dichloraminophosphans **4aTer** ist literaturbekannt.^[91] Über die bereits bei **3bT*** beschriebene Route wurde **3bTer** hergestellt^[141] und im Anschluss über eine weitere Lithiierung mit *n*BuLi sowie die Zugabe von PCl₃ in **4aTer** überführt.^[91] Der farblose Feststoff wurde mit einer Gesamtausbeute von 42 % erhalten. Die darauffolgende Reduktion mit Magnesium wurde ebenfalls in THF bei RT durchgeführt (Schema 52). Dabei wurde nach einer Stunde eine Rotfärbung (verdünnt gelb) der Lösung beobachtet. Das ³¹P-NMR-Spektrum wies neben dem Signal des Eduktes ein Singulett bei 138.3 ppm auf, welches vermutlich dem Diaminodichlordiphosphan **22aTer** (**22aNTMS**₂: 153.4 ppm^[69]; δ_{ber} = 176.2 ppm) zugeordnet werden kann, und ein weiteres Singulett bei 488.4 ppm. Letzteres kann dem Diaminodiphosphen **22Ter** zugewiesen werden (**22NTMS**₂: 426.5 ppm^[69]; **22TMS**: 572 ppm^[175], δ_{ber} = 468.7 ppm). Um einen vollständigen Umsatz zu erreichen, musste die Reaktionslösung weitere zwei Stunden gerührt werden. Aus einer gesättigten Toluol-Lösung konnten wenige Einkristalle von **22Ter** isoliert werden (Abbildung 29).

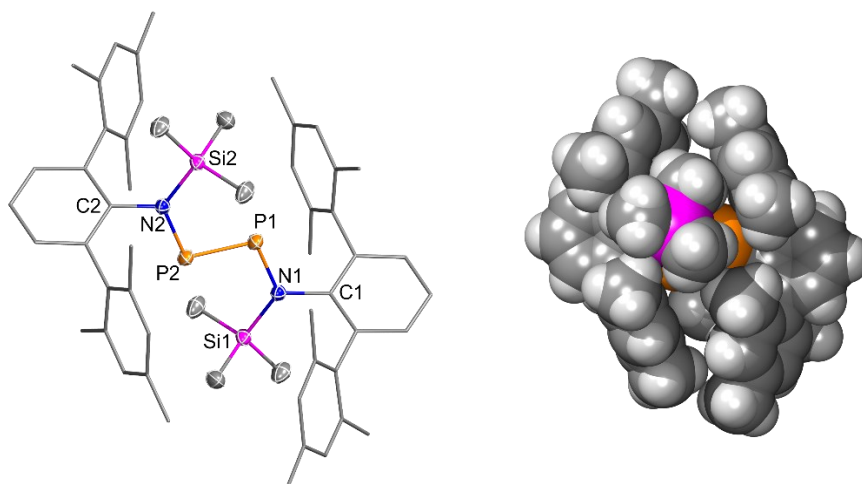


Abbildung 29. Links: ORTEP-Darstellung für N, P, Si und Wireframe-Darstellung für C der Molekülstruktur von **22Ter**. Rechts: Darstellung des Kalottenmodells der Molekülstruktur von **22Ter**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Wasserstoffatome wurden nicht mit abgebildet. Grau: Kohlenstoff, Hellgrau: Wasserstoff, Blau: Stickstoff, Orange: Phosphor, Magenta: Silizium. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): P1–N1 1.740(1), P1–P2 2.054(6), N1–Si1 1.777(2), C1–N1 1.450(2), P2–N2 1.740(1), P2–Si2 1.777(2), N2–C2 1.450(2), P2–P1–N1 106.01(5), P2P1N1–Si1N1C1 23.6(1).

Die gelben blockförmigen Kristalle von **22Ter** kristallisieren in einer triklinen Elementarzelle. Das zentrale NPPN-Strukturmotiv befindet sich in einer Tasche aus zwei Terphenyl-Substituenten und zwei TMS-Gruppen, die durch die *E*-Konformation das PP-Fragment vollständig einhüllen.

Dies wird besonders an der Kalottenmodell-Darstellung deutlich (Abbildung 29, rechts). Diese sehr gute Abschirmung schützt zum einen das Molekül, zum anderen ist durch die Abschirmung eine starke Verringerung der Reaktivität wahrscheinlich. Das zentrale NPPN-Fragment ist planar. Die P1–P2-Bindungslänge entspricht mit 2.054(8) Å genau der Summe der Kovalenzradien für eine P=P-Doppelbindung ($\sum r_{\text{kov}}(\text{P}=\text{P}) = 2.04 \text{ \AA}$).^[75] Im Gegensatz dazu sind die N–P-Bindungen mit 1.74(1) Å verkürzt und entsprechen polarisierten N–P-Bindungen ($\sum r_{\text{kov}}(\text{N}-\text{P}) = 1.82 \text{ \AA}$; polarisiert: $\sum r_{\text{kov}}(\text{N}-\text{P}) = 1.75 \text{ \AA}$).^[75,152] Ähnlich zu anderen Diaminodiphosphenen beträgt der P1–P2–N1 Winkel 106.01(5)°. ^[175] Interessanterweise ist die Ebene N1P1P2 um 23.6(1)° zur Ebene Si1N1C1 verdreht, was auf den hohen Raumanspruch der TMS-Gruppe zurückzuführen ist. Ebenso wie die P–N-Bindungen weist die Si–N-Bindung mit 1.777(2) Å eine Verkürzung auf ($\sum r_{\text{kov}}(\text{Si}-\text{N}) = 1.87 \text{ \AA}$).^[75]

Um ein besseres Verständnis von der Bindungssituation in **22Ter** zu erhalten, wurde eine NBO-Analyse mit der energetisch optimierten Struktur (PBE0-D3/def2-SVP) durchgeführt. Diese bestätigen mit dem WIBERG-Bindungsindex (BO (P1–P2) = 1.71) und zwei Bindungsorbitalen die Existenz einer relativ unpolaren Doppelbindung zwischen P1 und P2 (σ 50 % und π 50 % am P1). Zusätzlich unterstützt wird dies mit der ELF-Analyse^[23], wobei der hantelförmige Elektronenpaarbereich, begrenzt durch die Isofläche, zwischen den Phosphoratomen zu erkennen ist (Abbildung 30). Die P=P-Doppelbindung wird destabilisiert durch die Delokalisierung der freien EP (p-AO) an N1 und N2 in das antibindende $\pi^*(\text{P1}-\text{P2})$ -Orbital ($E^2(\text{N1}) = 73.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E^2(\text{N2}) = 73.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Des Weiteren sind die Bindungen N1–P1 und N2–P2 stark zum Stickstoff polarisiert (ca. 74 % am N). Eine ähnliche Polarisation wird für die Si–N-Bindung gefunden (ca. 84 % am N).

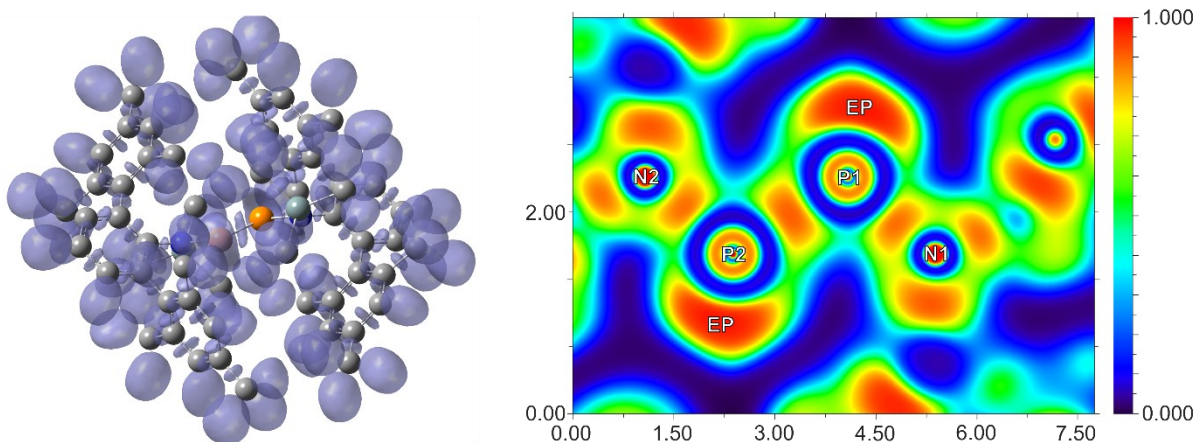


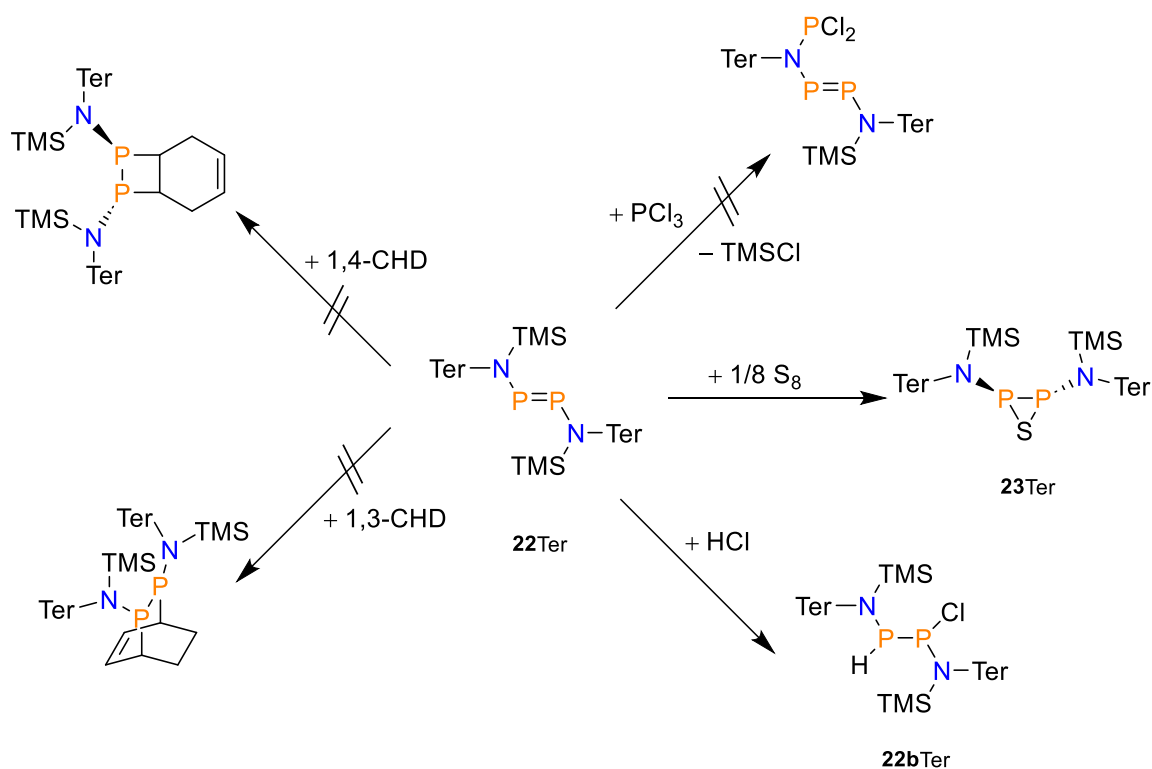
Abbildung 30. Links: ELF-Isofläche (iso = 0.875) von **22Ter**. Rechts: 2D-Kontur-Plot der ELF von **22Ter**.^[23]

Die Isolierung von **22Ter** aus der Reaktionslösung stellte sich als schwierig heraus. Während die Verbindung eine moderate Löslichkeit in CH_2Cl_2 und THF zeigt, ist sie nur schlecht in Lösungsmitteln wie Et_2O , Benzen und Toluol löslich. In unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Hexan oder *n*-Pentan ist **22Ter** unlöslich. Dadurch war eine mehrfache Extraktion mit Toluol notwendig, was eine deutliche Minderung der Ausbeute (16 %) zur Folge hatte. **22Ter** ist ein gelber Feststoff, der bei Lagerung unter Inertbedingungen stabil ist. Ebenso wird in Lösung bei erhöhten Temperaturen über mehrere Tage keine Dimerisierung beobachtet. Unter Einfluss von Feuchtigkeit findet nur eine langsame Hydrolyse statt. Mit einem Schmelzpunkt von 272 °C zeigt **22Ter** eine hohe thermische Stabilität. Zudem ist ab einer Temperatur von 180 °C eine Thermochromie von Gelb zu Rot festzustellen. Die Isolierung von **22aTer** war bisher nicht möglich, da die Verbindung nur in sehr kleinen Mengen bei der Reduktion anfällt.

Neben **4Ter** und **4aTer** wurden auch **4Hyp** und **4aHyp** hinsichtlich einer Reduktion zum Diaminodiphosphen untersucht.^[176] Für beide Verbindungen gibt es im Arbeitskreis etablierte Synthesen.^[92,177] Sowohl bei der Reduktion von **4Hyp** analog zur Reduktion von **4Ter** als auch bei der Reduktion von **4aHyp** konnten keine Produkte isoliert werden. Nach der Zugabe der Edukt-Lösungen in THF zum Magnesium war jeweils eine schnelle Braunfärbung zu beobachten. In den ^{31}P -NMR-Spektren konnten lediglich ein Singulett-Signal bei -45.9 ppm (bei **4Hyp**) oder zwei Signale bei -42.2 ppm und 131.3 ppm (bei **4aHyp**) detektiert werden. Es war keine Zuordnung möglich. Die erhöhte Instabilität von HypNP-Verbindungen konnte bereits bei der Synthese und Folgechemie von **6Hyp** beobachtet werden.^[74] Aus diesem Grund wurde auf eine weitere Untersuchung verzichtet.

Dem Konzept folgend wurde die Reaktion von **22Ter** mit PCl_3 untersucht (Schema 51). Die erste Umsetzung erfolgte durch Zugabe eines Überschusses an PCl_3 zu einer Lösung aus **22Ter** in Toluol. Dabei konnten im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung drei neue Singulett-Signale bei einer chemischen Verschiebung von 160.4 ppm, 87 ppm und 15.8 ppm neben dem Hauptsignal von **22Ter** detektiert werden. Bisher war es nicht möglich, diese Signale entsprechenden Verbindungen zuzuordnen. Für das gewünschte Produkt wird neben einem komplexeren Kopplungsmuster eine größere Tieffeld-Verschiebung erwartet. Im ^1H -NMR-Spektrum wurde kein Signal für TMSCl gefunden, was die Hypothese stützt, dass nicht die gewünschte Zielverbindung entstanden ist. Da aufgrund der sterischen Situation die Aktivierungsbarriere für einen Angriff am Phosphoratom zur Abspaltung der TMS-Gruppe hoch sein könnte, wurde die Reaktion erneut bei höheren Temperaturen in Benzen durchgeführt. Als Hauptsignal wurde im ^{31}P -NMR-Spektrum **22Ter** detektiert.

Interessanterweise wurden erneut Signale bei 160.4 ppm und 15.8 ppm mit einer geringen Intensität gefunden. Diese wiesen allerdings eine Dublett-Aufspaltung mit einer Kopplungskonstante von 166.5 Hz auf. Durch den Vergleich mit Literaturwerten könnte es sich hierbei um das Produkt aus der Reaktion mit HCl (**22bTer**) handeln. Für diese Verbindungen werden Dublett-Signale zwischen 160 ppm-190 ppm für die PCl-Gruppe und 10.0 ppm-30.0 ppm für die PH-Gruppe mit einer Kopplungskonstante von 220 Hz bis 260 Hz erwartet.^[178] Dem widersprachen die Daten des ¹H-gekoppelten ³¹P-NMR-Spektrums, da das Signal bei 168.6 ppm keine weitere Aufspaltung zeigte. Da sich bisher keine Abspaltung von TMSCl durch Zugabe von PCl₃ feststellen ließ, sollte die Reaktivität von **22Ter** gegenüber Schwefel und Doppelbindungssystemen getestet werden.



Schema 53. Reaktivität von **22Ter** gegenüber Doppelbindungssystemen, PCl₃, Schwefel und HCl.

Zunächst wurde in einem NMR-Versuch zu einem Gemisch aus **22Ter** und Schwefel deuteriertes Benzen gegeben. Dabei wurde im ³¹P-NMR-Spektrum bei -37.6 ppm ein Singulett mit einer geringer Intensität beobachtet, das dem erwarteten [2+1]-Additionsprodukt (**23Ter**) zugeordnet werden kann (**23TMS**: -21.9 ppm).^[65] Die Umsetzung war jedoch nicht vollständig, denn das Hauptsignal blieb weiterhin das Singulett von **22Ter**.

Im Gegensatz dazu konnten bei NMR-Versuchen mit **22**Ter und 1,3- bzw. 1,4-Cyclohexadien keinerlei Reaktionen beobachtet werden. In der Literatur wurden reversible [4+2]-Cycloadditionen von Cyclopentadien an Diaminodiphosphene bereits beschrieben.^[65]

Dadurch zeigt sich die Hypothese bestätigt, dass aufgrund der sehr gut abgeschirmten P=P-Doppelbindung die Reaktivität deutlich gesenkt ist. Lediglich mit kleinen Molekülen wie Schwefel ist eine Reaktion möglich. Ein weiterer Grund für das Ausbleiben der Ringbildung ist die Tatsache, dass nur das *trans*-Isomer von **22**Ter beobachtet wird. Dies ist in guter Übereinstimmung mit bekannten Diphosphenen.^[66] Bisher sind nur wenige Beispiele für *cis*-Diphosphene wie das Mes*P=PN(H)TMS bekannt.^[179] Für die Cyclisierung zum NP-Fünfring ist somit eine Isomerisierung der PP-Doppelbindung von **22**Ter notwendig, welche jedoch eine hohe Energiebarriere aufweist. Wie ORTHABER *et al.* zeigten, besitzen bereits kleinere Systeme wie **22**TMS mit ca. 25 kJ·mol⁻¹ eine hohe Energiebarriere.^[180]

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss von den sterisch anspruchsvollen Substituenten Tri(*p-i*-propylphenyl)silyl (Tiksi), Trimesitylsilyl (Mes₃Si), Tri(*p-t*-butylphenyl)methyl (T*) und Dibenzocycloheptatrienyl (TROP) auf die Synthese von N₂P₂-Biradikalen wie auch deren Reaktivität und ihrer Zwischenprodukte untersucht. Zu Beginn wurde jeweils der sterische Anspruch der Reste über das *buried volume* und den Kegelwinkel eingeschätzt sowie mit bekannten Systemen verglichen.

Die Synthese der Biradikale begann mit der Darstellung der jeweiligen Amine aus literaturbekannten Vorschriften. Für die Amine von Mes₃Si und T* wurden neue Vorschriften entwickelt und die neuen Amine vollständig charakterisiert. Zudem gelang bei mehreren Verbindungen wie Tiksi-H die erste Beschreibung über die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. Durch das Einführen von Substituenten in *p*- bzw. *o*-Position konnte die Löslichkeit aller Verbindungen im Vergleich zu deren Stammverbindungen (mit Ph₃Si bzw. Ph₃C) erhöht werden.

Ausgehend von den Aminen gelang für alle Substituenten die Herstellung der Dichloraminophosphane. Bei der Verwendung von Tiksi als Substituent wurde bei dieser Synthese eine Eliminierung des Chlor-tri(*p-i*-propylphenyl)silans in Mengen von bis zu 45 % beobachtet. Hingegen war bei der Verwendung von Mes₃Si als Substituent diese Nebenreaktion aufgrund des höheren sterischen Anspruches nicht festzustellen. Dagegen trat beim Dichlortrimesitylsilylaminophosphan in Et₂O eine Aktivierung der *o*-Methylprotonen eines Mesitylrestes und die Bildung eines heteroatomaren Sechsrings auf, welcher über eine Doppellithiierung des Amins und der *o*-Methylgruppe entsteht. Bei der Verwendung von T* als Substituent entstand ein hoher Anteil an Tri(*p-t*-butylphenyl)methylammoniumchlorid. Es gelang die Synthese so zu optimieren, dass dieser Anteil möglichst gering ausfällt. Bei allen Substituenten erwies sich die Lithiierung des jeweiligen Amins mit *n*BuLi bei tiefen Temperaturen und die folgende Zugabe zu einer gekühlten PCl₃-Lösung als beste Methode.

Die anschließende Darstellung und Isolierung der Diphosphadiazane über baseninduzierte HCl-Eliminierung mit NEt_3 war bei allen Systemen außer Mes_3Si erfolgreich. Die isolierten Vierringe wiesen alle sowohl in Lösung als auch im Festkörper nur das *cis*-Isomer auf, was, wie mittels Rechnungen bestätigt wurde, bei allen das thermodynamisch stabilere Isomer ist. Es wurde gezeigt, dass bei der T^* -Verbindung eine Konkurrenzreaktion unter Bildung eines durch eine RN(H) -Gruppe substituierten Diphosphadiazans abläuft. Diese Reaktion wird durch das oben erwähnte Ammoniumchlorid im Edukt-Gemisch hervorgerufen und verläuft über die intermediäre Bildung des entsprechenden Diaminochlorphosphans.

Mit allen isolierten Diphosphadiazanen wurden Reduktionsversuche durchgeführt. Bei der Reduktion des Vierrings mit dem Tpsi-Substituenten konnte nur die Bildung des Chlor-tri(*p*-*i*-propylphenyl)silans beobachtet werden. Beim Vierring mit dem TROP-Substituenten liefen die Reduktionsversuche unselektiv ab, wobei vermutet wird, dass aufgrund der sterischen Situation eine Oligomerisierung stattfindet. Erfolgreich war die Reduktion des T^* -Systems, wobei das entstehende Biradikal in gängigen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist. Um einen indirekten Nachweis zu erbringen, wurden Derivatisierungen mit verschiedenen Reagenzien vorgenommen. Mit Schwefel und Propionaldehyd bildete sich der jeweils erwartete Bizyklus, welcher im Fall des Aldehyde-Produktes isoliert und charakterisiert wurde. Weitere Umsetzungen mit Iod und Ethylbromid bestätigten die erwartete Reaktivität eines Biradikals. Bei der Reaktion des Biradikals mit Tolan entstand das Additionsprodukt. Hingegen wurde bei der gleichzeitigen Zugabe von Tolan und Magnesium zum chlorierten Vierrings ein neuartiges Magnesium-Doppelsalz beobachtet. Letzteres setzt sich, wie durch Rechnungen und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gezeigt, aus einem NPN-Allyl-Anion und einem transannular N^- -überbrückten 1,4-Diphospha-benzen-Anion zusammen. Nach stöchiometrischen Überlegungen muss bei dieser Reaktion T^*-Cl entstehen, was spektroskopisch bestätigt wurde. Weitere Untersuchungen zum Bildungsmechanismus und Übertragbarkeit dieses Reaktionstyps auf andere Alkine müssen noch erfolgen.

Hinsichtlich der Abspaltung der Substituenten wurden erste Versuche in Ermangelung des Biradikals mit dem Diphosphadiazan mit dem Tpsi-Substituenten durchgeführt, wobei eine einfache Abspaltung mit Fluorid- und Chlorid-Ionen möglich war. Die Abspaltung des T^* -Substituenten aus dem Biradikal mit Halogeniden war im Gegensatz dazu nicht zu beobachten. Wie gezeigt wurde, bildet sich dabei das fluorierte Diphosphadiazan.

Vielversprechend ist die Reaktion mit Kaliumhydrid, wobei die Bildung einer roten Lösung beobachtet und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Hinweise auf $\text{T}^*\text{-H}$ detektiert wurden. Die Wiederholung desselben Versuches sowie der Einsatz größerer Kationen (WCC) sind Teil zukünftiger Studien.

Ein weiterer Schwerpunkt war die Untersuchung der Synthese von Diaminodiphosphenen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten. Während mit dem Hypersilyl-Substituenten keine Isolierung von Produkten möglich war, gelang die Synthese von $\text{TerN(TMS)P=PN(TMS)Ter}$ durch Reduktion von TerN(TMS)PCl_2 mit Magnesium. Die Verbindung zeigt eine sehr geringe Reaktivität hinsichtlich für solche Doppelbindungssysteme typischen Additionsreaktionen, da nur mit Schwefel eine selektive Reaktion auftrat. Es sind weitere Experimente erforderlich, um Systeme mit sekundären Aminen darzustellen. Dazu könnten Substituenten mit größerer sterischer Abschirmung auf kurze Distanzen wie Mes_3Si oder $^{\text{Me}}\text{Bhp}$ genutzt werden.

5 Anhang

5.1 Arbeitstechnik

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Experimente, bei denen absolute Lösungsmittel verwendet wurden, unter Argon-Atmosphäre mit Hilfe der Schlenk-Technik durchgeführt. Alle Glasgeräte wurden dafür dreimal mit einem Heißluftgebläse im Hochvakuum ausgeheizt und unter Argon-Atmosphäre abgekühlt. Das Ab- und Umfüllen hydrolyseempfindlicher Substanzen wurde in einer Drybox unter Inertgasatmosphäre vorgenommen. Lösungsmittel wurden unter Argon-Atmosphäre destilliert und für die Versuche mit Einwegspritzen umgefüllt. Die Einwegspritzen wurden zuvor dreimal mit Argon gespült.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über den Chemikalienhandel erhalten und, wenn nötig, nach literaturbekannten Methoden gereinigt und getrocknet. Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Chemikalienhandel erhalten oder nach bekannten Vorschriften aus der Literatur hergestellt (Tabelle 6).

Tabelle 6: Eingesetzte Lösemittel und Chemikalien, deren Herkunft und Aufreinigung.

Substanz	Herkunft	Reinigung
[NMe ₄]F	Sigma-Aldrich	
[PPN]Cl	Abcr GmbH, 99 %	
1,3-CHD	Sigma Aldrich	getrocknet über Molsieben (4 Å)
1,4-CHD	Sigma Aldrich	getrocknet über Molsieben (4 Å)
1,4-Dioxan	Acros Organics, 99.5 %	-
18-Krone-6	Altbestände	
AcCl	Merck	destilliert
C ₆ D ₆	euriso-top	getrocknet über Na frisch destilliert vor Verwendung
CCl ₄	Abcr GmbH	-
CD ₂ Cl ₂	euriso-top	getrocknet über P ₄ O ₁₀ und CaH ₂ frisch destilliert vor Verwendung

Substanz	Herkunft	Reinigung
CH ₂ Cl ₂	lokaler Handel	aufgereinigt gemäß Literaturvorschrift ^[181] getrocknet über P ₄ O ₁₀ , gelagert über CaH ₂ frisch destilliert und entgast (<i>freeze-pump-thaw</i>)
DBU	Merck, zur Synthese	destilliert
Dimethylcarbonat	Sigma Aldrich	-
DME	Sigma Aldrich	getrocknet über Na/Benzophenon frisch destilliert vor Verwendung
DmpNC	synthetisiert ^[182]	-
Et ₂ O, THF, Benzen, Toluen	lokaler Handel	getrocknet über Na/Benzophenon frisch destilliert vor Verwendung
EtBr	lokaler Handel	getrocknet über Molsieben frisch destilliert
EtCHO	lokaler Handel	getrocknet über Molsieben frisch destilliert
HCl	Fischer Chemical, ~37 %	-
HSiCl ₃	Sigma Aldrich, 99 %	-
I ₂	Altbestände	sublimiert
ⁱ PrPhBr	Synthonix, 97 % Alfa Aesar, 97 %	-
KC ₈	synthetisiert ^[183]	-
KF	Altbestände	
KH	Sigma Aldrich, in Mineralöl	Extraktion des Mineralöls mit <i>n</i> -Hexan (4x), getrocknet im Feinvakuum
LiNH ₂	Alfa Aesar	-
MeLi (1.6 M in <i>n</i> -Hexan)	Sigma-Aldrich	
MeOH	Walter CMP	
MesBr	Abcr GmbH	
Mg	Sigma Aldrich, 99.5 %	-
Mg	Sigma-Aldrich	sechs Wochen unter Argon gerührt, Glasrührfisch
MgSO ₄	Grüssing GmbH, 99 %	-
NaHCO ₃	KMF Laborchemie	-
<i>n</i> BuLi (2.5 M in <i>n</i> -Hexan)	Acros	-
NEt ₃	Sigma Aldrich, 99 %	getrocknet über Na frisch destilliert vor Verwendung
NH ₃	Air Liquide	-
<i>n</i> -Pentan, <i>n</i> -Hexan	lokaler Handel	getrocknet über Na/Benzophenon/Tetraglyme frisch destilliert vor Verwendung

Substanz	Herkunft	Reinigung
PCl ₃	Merck, zur Synthese	getrocknet über P ₄ O ₁₀ frisch destilliert und entgast (<i>freeze-pump-thaw</i>)
PCl ₅	Merck, 99 %	
S ₈	Altbestände	
SiCl ₄	Aldrich, 99 %	-
SO ₂ Cl ₂	Merck (≥ 98 %)	frisch destilliert
<i>t</i> BuLi (1.7 M in <i>n</i> -Pentan)	Sigma-Aldrich	
<i>t</i> BuPhBr	Sigman Aldrich, 97 %	-
TerN(H)PCl ₂	synthetisiert ^[36]	
TerN(TMS)PCl ₂	synthetisiert ^[91]	umkristallisiert gemäß Literaturvorschrift
THF- <i>d</i> ₈	euriso-top	getrocknet über Na destilliert und über Molsieben (4 Å) gelagert
TMSCl (99 %)	Aldrich	getrocknet über CaH ₂ frisch destilliert und entgast (<i>freeze-pump-thaw</i>)
Tolan	Abcr GmbH	sublimiert
TROP-NH ₂	AK GRÜTZMACHER <i>et al.</i>	synthetisiert ^[164]
Zn-Pulver	Altbestände	

5.2 Analysenmethoden

NMR-Spektren wurden auf Bruker-Spektrometern des Typs AVANCE 250, AVANCE 300 und AVANCE 500 aufgenommen. Die Spektren wurden intern auf die verwendeten deuterierten Lösemittel (¹³C: CD₂Cl₂ δ_{ref} = 54.0 ppm, C₆D₆ δ_{ref} = 128.4 ppm, THF-*d*₈ δ_{ref,1} = 25.4 ppm, δ_{ref,2} = 67.6 ppm) bzw. die protischen Verunreinigungen in den deuterierten Lösemitteln (¹H: CHDCl₂ δ_{ref} = 5.32 ppm, C₆HD₅ δ_{ref} = 7.16 ppm, THF-*d*₇ δ_{ref,1} = 1.73 ppm, δ_{ref,2} = 3.58 ppm) oder extern kalibriert (³¹P: 85 % H₃PO₄ δ_{ref} = 0 ppm, ²⁹Si: SiMe₄ δ_{ref} = 0 ppm). Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, soweit nicht anders vermerkt. NMR-Signale wurden anhand experimenteller Daten (chemische Verschiebungen, Kopplungskonstanten, Integrale) sowie berechneter Daten (GIAO-Methode, vgl. Rechenmethoden S. 106) zugeordnet.

IR-Spektren wurden von kristallinen Proben gemessen. Dazu wurde ein Bruker Alpha-II-Spektrometer mit ATR-Einheit verwendet.

Raman-Spektren wurden von kristallinen Proben aufgenommen. Dazu wurde ein LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON Raman-Spektrometer verwendet, welches mit einem Olympus BX41-Mikroskop mit variablen Linsen ausgestattet ist. Zur Anregung der Proben wurde ein roter Laser (633 nm, 17 mW, HeNe-Laser) verwendet.

Elementaranalysen wurden mithilfe eines Elementar vario Micro cube CHNS-Analysators erhalten.

Schmelzpunkte (unkorrigiert) wurden mithilfe eines EZ-Melt von Stanford Research Systems bei einer Heizrate von 10 °C/min ermittelt.

Massenspektren wurden mit einem Thermo Electron MAT 95-XP Sektorfeld-Massenspektrometer oder einem Advion Expression CMS L unter Verwendung kristalliner Proben aufgenommen.

5.3 Strukturaufklärung

Kristalle zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurden in Fomblin YR-1800 Perfluorether (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur selektiert. Alle Proben wurden während der Messung auf 123(2) K gekühlt. Die Daten wurden auf einem Bruker Kappa Apex-II Diffraktometer oder einem Bruker D8 Quest Diffraktometer mit monochromatischer Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) aufgenommen. Die Strukturen wurden durch iterative Methoden (SHELXT)^[184] gelöst und durch *full-matrix-least-squares*-Prozeduren (SHELXL)^[185] verfeinert. Semiempirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (SADABS).^[186] Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoff-Atome wurden rechnerisch mit einem *riding model* eingefügt.

Tabelle 7: Kristallographische Daten zu den gemessenen Verbindungen.

Verbindung	1Tipsi	8Tipsi	4Tipsi
Chem. Formel	C ₂₇ H ₃₄ Si	C ₅₃ H ₆₆ OSi ₂	C ₂₇ H ₃₄ Cl ₂ NPSi
Molmasse [g/mol]	386.63	646.451	502.51
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	hexagonal	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 6 ₃	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	10.305(1)	20.3480(26)	15.8618(7)
<i>b</i> [Å]	10.988(1)		10.1001(5)
<i>c</i> [Å]	11.842(1)	10.0195(13)	16.8746(7)
α [°]	84.652(3)		90
β [°]	66.511(2)		92.354(2)
γ [°]	88.756(3)		90
<i>V</i> [Å ³]	1224.4(2)	3592.69(103)	2701.1(2)
<i>Z</i>	2	4	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g/cm ³]	1.049	0.299	1.236
μ [mm ⁻¹]	0.11		0.36
<i>T</i> [K]	173	123	123
Gemessene Reflexe	29962		74056
Unabhängige Reflexe	5615		7176
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3087	3163	4452
<i>R</i> _{int}	0.037	0.2027	0.092
<i>F</i> (000)	420		1064
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)])	0.051		0.049
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.147		0.135
GooF	1.04		1.01
Anzahl Parameter	450		327
Labcode	io001	io003	sb040

Fortsetzung Tabelle 7.

Verbindung	3Mes₃Si	4Mes₃Si	9Mes₃Si
Chem. Formel	C ₂₇ H ₃₅ NSi	C ₂₇ H ₃₄ Cl ₂ NPSi	C ₂₇ H ₃₃ CINPSi·0.5(C ₇ H ₈)
Molmasse [g/mol]	401.65	502.51	512.12
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>Cc</i>	<i>P₁</i>
<i>a</i> [Å]	11.132(2)	11.4100(4)	8.1860(8)
<i>b</i> [Å]	12.181(2)	12.7130(5)	11.5857(1)
<i>c</i> [Å]	17.787(3)	18.3553(6)	15.4950(1)
α [°]	90	90	107.480(3)
β [°]	105.234(5)	101.238(1)	98.531(3)
γ [°]	90	90	102.153(3)
<i>V</i> [Å ³]	2327.1(7)	2611.48(2)	1334.5(3)
<i>Z</i>	4	4	2
$\rho_{\text{ber.}}$ [g/cm ³]	1.146	1.278	1.274
μ [mm ⁻¹]	0.11	0.37	0.27
<i>T</i> [K]	123	123	123
Gemessene Reflexe	16337	16745	8846
Unabhängige Reflexe	2676	5880	8846
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1699	4919	7538
<i>R</i> _{int}	0.063	0.038	0.049
<i>F</i> (000)	872	1064	546
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² >2 σ (<i>F</i> ²)])	0.059	0.041	0.082
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.146	0.099	0.216
GooF	1.07	1.03	1.03
Anzahl Parameter	254	320	308
Labcode	sb006	sb007	sb017b

Fortsetzung Tabelle 7.

Verbindung	3T*	4T*	10T*
Chem. Formel	C ₃₁ H ₄₁ N	C ₃₁ H ₄₀ Cl ₂ NP · 0.12 C ₄ H ₁₀ O	C ₉₃ H ₁₁₈ ClN ₃ P ₂ ·6 CH ₂ Cl ₂
Molmasse [g/mol]	427.65	537.77	1884.84
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>Pmc</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> ₁
<i>a</i> [Å]	19.9911(9)	11.666(5)	16.048(1)
<i>b</i> [Å]	6.0923(3)	16.226(7)	16.446(0)
<i>c</i> [Å]	20.8882(8)	32.894(14)	21.091(2)
α [°]	90	90	83.986(2)
β [°]	90	96.915(12)	78.334(2)
γ [°]	90	90	68.093(2)
<i>V</i> [Å ³]	2544.0(2)	6181.0(4)	5055.8(8)
<i>Z</i>	4	8	2
$\rho_{\text{ber.}}$ [g/cm ³]	1.117	1.156	1.238
μ [mm ⁻¹]	0.06	0.28	0.43
<i>T</i> [K]	123	173(2)	123
Gemessene Reflexe	65891	43484	97124
Unabhängige Reflexe	5899	8061	17774
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5207	3923	10068
<i>R</i> _{int}	0.063	0.163	0.113
<i>F</i> (000)	936	2298	1992
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² >2 σ (<i>F</i> ²)])	0.044	0.078	0.086
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.108	0.219	0.238
GooF	1.08	1.01	1.03
Anzahl Parameter	383	793	1061
Labcode	HS008	sb072b	sb079

Fortsetzung Tabelle 7.

Verbindung	11T*	5T*	3aT*
Chem. Formel	$C_{186}H_{238}ClLiN_6O_2P_4 \cdot 6C_6H_6$	$C_{135}H_{178}Cl_{26}N_4P_4$	$C_{31}H_{42}NCl \cdot 2.375 C_6H_6$
Molmasse [g/mol]	3224.73	614.70	649.61
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	monoklin	trigonal
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/m$	$R\bar{3}$
<i>a</i> [Å]	23.443(1)	12.14(7)	25.011(1)
<i>b</i> [Å]	27.179(1)	21.82(2)	25.011(1)
<i>c</i> [Å]	32.205(1)	15.12(1)	45.141(3)
α [°]	90	90	
β [°]	102.710(2)	110.42(2)	
γ [°]	90	90	
<i>V</i> [Å ³]	20017.8(2)	3744.0(3)	24456(3)
<i>Z</i>	4	2	24
$\rho_{\text{ber.}}$ [g/cm ³]	1.070		1.059
μ [mm ⁻¹]	0.1		0.12
<i>T</i> [K]	173	123	123
Gemessene Reflexe	630224		372876
Unabhängige Reflexe	45957		12468
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	33143		11248
R_{int}	0.070		0.1593
<i>F</i> (000)	6976		8442
$R_1(R[F^2 > 2\sigma(F^2)])$	0.066	0.15	0.045
$wR_2(F^2)$	0.183	0.20	0.120
GooF	1.09		1.05
Anzahl Parameter	2038	131	634
Labcode	HS013	sb076	sb132

Fortsetzung Tabelle 7.

Verbindung	3bT*	13T*	11aT*
Chem. Formel	C ₃₄ H ₄₉ NSi·C ₆ H ₆	C ₇₀ H ₈₆ ClMgON ₂ P	C ₉₃ H ₁₁₉ Cl ₂ MgN ₃ P ₂ O
Molmasse [g/mol]	577.94	1078.20	1452.15
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> ₁	<i>C2/c</i>	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	11.1675(5)	23.76(1)	23.099(3)
<i>b</i> [Å]	12.2244(7)	17.43(1)	30.505(4)
<i>c</i> [Å]	14.6419(8)	22.78(1)	29.081(4)
α [°]	66.478(2)	90	90
β [°]	88.880(2)	103.14(2)	90.74(3)
γ [°]	78.349(2)	90	90
<i>V</i> [Å ³]	1790.8(2)		
<i>Z</i>	2	3	
$\rho_{\text{ber.}}$ [g/cm ³]	1.072		
μ [mm ⁻¹]	0.09		
<i>T</i> [K]	123	173	123
Gemessene Reflexe	146666		
Unabhängige Reflexe	12325		
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	8295		
<i>R</i> _{int}	0.247		
<i>F</i> (000)	632		
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² >2 σ (<i>F</i> ²)])	0.047	0.0921	0.0784
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.145	0.125	0.070
GooF	1.04		
Anzahl Parameter	395	454	1239
Labcode	sb133	sb095	sb124

Fortsetzung Tabelle 7.

Verbindung	15T*	16T*	5TROP
Chem. Formel	C ₉₈ H ₁₃₀ MgN ₃ O ₂ P ₃ 6 C ₄ H ₈ O	C ₆₅ H ₈₄ N ₂ OP ₂ · 4 C ₆ H ₆	C ₃₀ H ₂₂ Cl ₂ N ₂ P ₂ ·C ₇ H ₈
Molmasse [g/mol]	1915.76	1283.71	635.47
Farbe	gelb	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	14.7386(9)	15.0502(7)	23.1231(1)
<i>b</i> [Å]	18.1755(1)	19.0367(1)	14.9175(8)
<i>c</i> [Å]	22.9279(1)	15.6289(9)	18.4155(9)
α [°]	85.856(2)	90	90
β [°]	80.691(2)	115.130(2)	92.187(2)
γ [°]	68.271(2)	90	90
<i>V</i> [Å ³]	5629.9(6)	4053.9(4)	6347.6(6)
<i>Z</i>	2	2	8
$\rho_{\text{ber.}}$ [g/cm ³]	1.130	1.052	1.330
μ [mm ⁻¹]	0.11	0.10	0.228
<i>T</i> [K]	123	123	123
Gemessene Reflexe	292446	143338	109780
Unabhängige Reflexe	19826	9960	11455
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	14548	7775	9744
<i>R</i> _{int}	0.079	0.066	0.031
<i>F</i> (000)	2072	1388	2640
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² >2 σ (<i>F</i> ²)])	0.072	0.049	0.034
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.247	0.155	0.092
GooF	1.08	1.04	1.05
Anzahl Parameter	1250	591	389
Labcode	vk011	sb121	sb051

Fortsetzung Tabelle 7.

Verbindung	3aTROP	22Ter
Chem. Formel	C ₁₅ H ₁₄ NCI	C ₅₄ H ₆₈ N ₂ P ₂ Si ₂
Molmasse [g/mol]	243.72	863.22
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	orthorombisch	triklin
Raumgruppe	<i>Pccn</i>	<i>P₁</i>
<i>a</i> [Å]	14.7508(9)	10.8968(5)
<i>b</i> [Å]	23.2829(1)	11.5517(5)
<i>c</i> [Å]	7.5669(5)	12.1695(6)
α [°]		62.740(2)
β [°]		63.743(2)
γ [°]		86.386(2)
<i>V</i> [Å ³]	2598.8(3)	1202.3(1)
<i>Z</i>	8	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g/cm ³]	1.246	1.192
μ [mm ⁻¹]	0.27	0.18
<i>T</i> [K]	173(2)	173
Gemessene Reflexe	87772	44992
Unabhängige Reflexe	2552	6998
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1948	5629
<i>R</i> _{int}	0.137	0.033
<i>F</i> (000)	1024	464
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² >2σ(<i>F</i> ²)])	0.041	0.045
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.094	0.140
GooF	1.09	1.05
Anzahl Parameter	229	280
Labcode	sb051	hz006

5.4 Spektroskopische Details

5.4.1 ^7Li -NMR-Spektren von 4T^*

Wie durch ^7Li -NMR-Spektroskopie gezeigt werden konnte, nimmt die Menge an LiCl durch eine gepackte Filtration in Benzen ab (Abbildung 31).

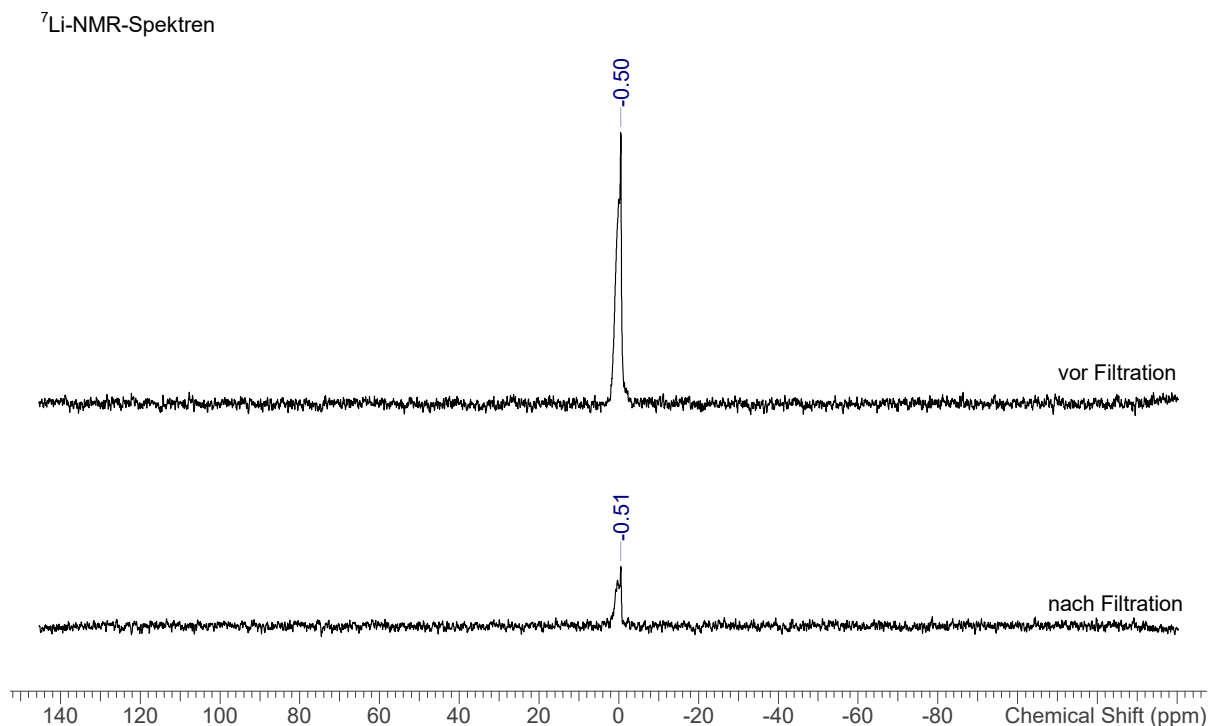


Abbildung 31. ^7Li -NMR-Spektren einer Lösung aus 4T^* in Benzen vor (oben) und nach (unten) einer gepackten Filtration.

5.4.2 ^1H -NMR-Spektrum von 15T^*

Wie durch das ^1H -NMR-Spektrum des Überstandes der Kristallisation von 15T^* gezeigt wird, kann die Existenz von 2T^* nachgewiesen werden (Abbildung 32).

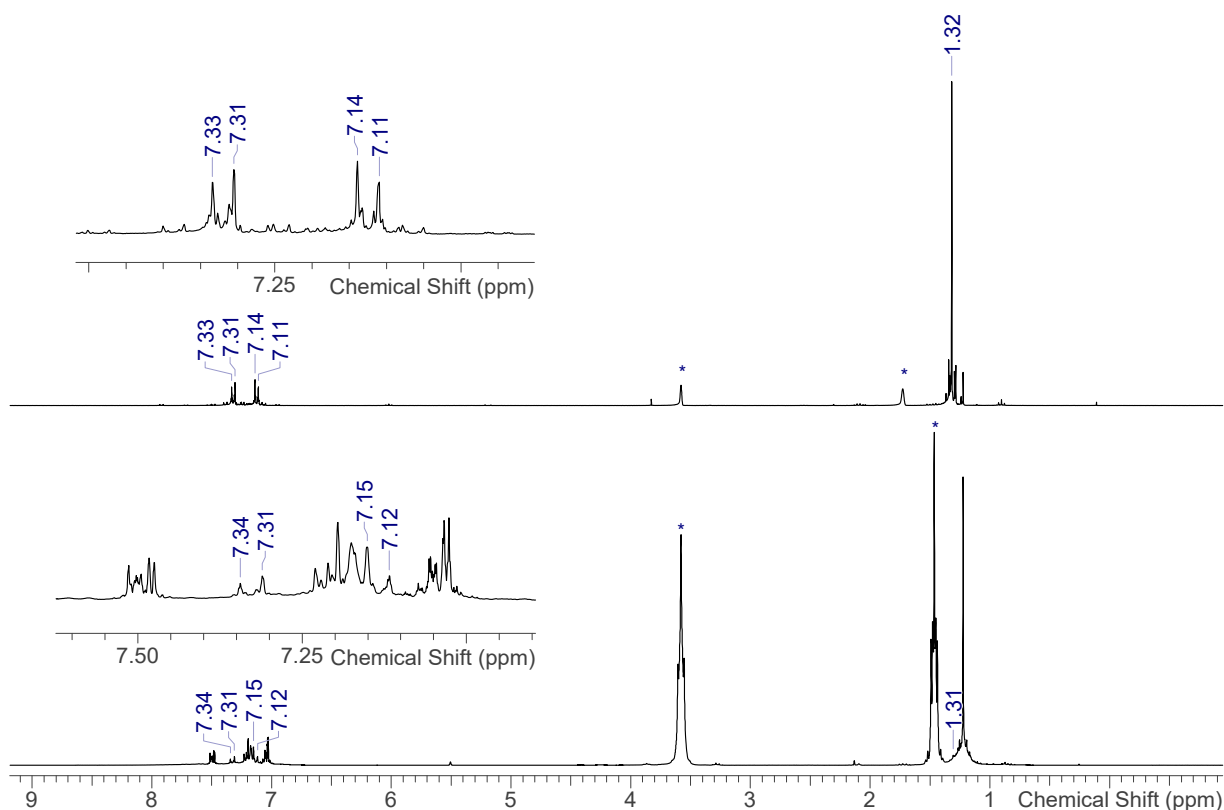


Abbildung 32. ¹H-NMR-Spektren von **2T*** (oben) und dem Überstand der Kristalle von **15T***. Lösungsmittel sind durch Sterne gekennzeichnet.

5.4.3 ¹H-NMR-Spektrum der Reaktion von **6T*** mit KH

Im ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches von **6T*** und KH wurden Hinweise auf die Entstehung von **1T*** ($\delta = 5.38$ ppm) gefunden ($1\text{Ph}_3\text{C}$: 5.43 ppm).^[154]

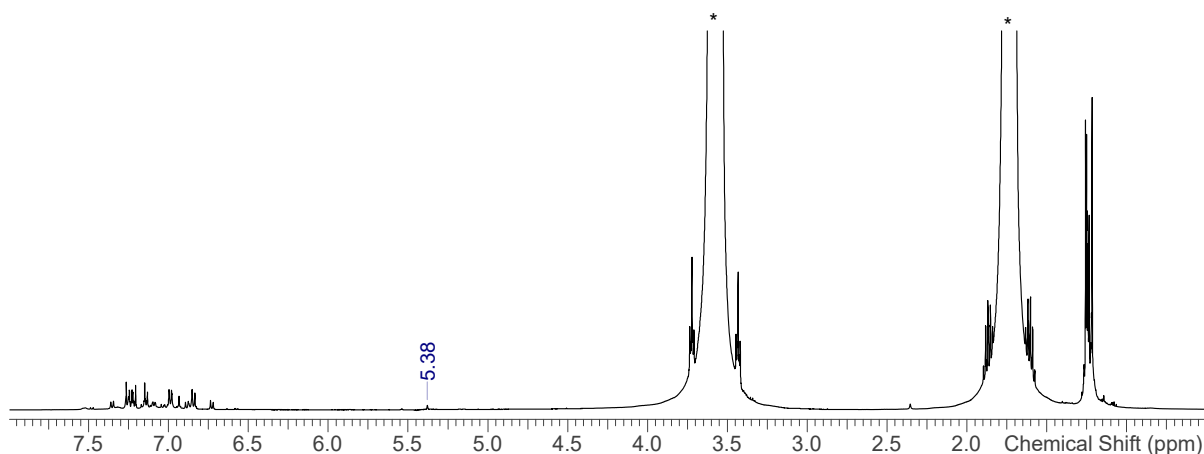


Abbildung 33. ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **6T*** mit KH und 18-Krone-6. Lösungsmittel mit Stern markiert.

5.5 Rechenmethoden

5.5.1 Generelle Anmerkungen

Elektronische Strukturberechnungen wurden mit der Software Gaussian09^[187] oder ORCA 5.03^[188] sowie dem Programm NBO 6.0 durchgeführt.^[189–193]

Strukturoptimierungen wurden mit dem Hybrid-Dichtefunktional PBE0^[194–196] in Verbindung mit Grimmes Dispersionskorrektur D3(BJ)^[197,198] und dem Basissatz def2-SVP^[199] vorgenommen (Notation: PBE0-D3/def2-SVP). Alle Strukturen wurden vollständig optimiert und durch Frequenzanalysen als lokale Minima auf der Potentialhyperfläche charakterisiert.

Partialladungen, WIBERG-Bindungsindizes und Störungsrechnungen 2. Ordnung wurden durch Natürliche Populationsanalyse mithilfe des NBO-Programms bestimmt.

Die Strukturoptimierung für Biradikale wurde mit dem Dichtefunktional PBE in Verbindung mit Grimmes Dispersionskorrektur D3(BJ) und dem Basissatz def2-TZVP^[199] durchgeführt (Notation: PBE-D3/def2-TZVP). Alle Strukturen wurden vollständig optimiert und durch Frequenzanalysen als lokale Minima auf der Potentialhyperfläche charakterisiert.

NMR-Daten wurden mittels GIAO-Methode berechnet.^[200–204] Die berechneten absoluten Verschiebungen ($\sigma_{\text{ber},X}$) wurden auf die berechneten absoluten Verschiebungen des jeweiligen NMR-Standards ($\sigma_{\text{ber,ref}}$) referenziert.

$$\delta_{\text{ber}} = \sigma_{\text{ber,ref}} - \sigma_{\text{ber},X}$$

Im Falle von ^{31}P wurden die berechneten Verschiebungen auf die absolute Verschiebung von 85 %iger H_3PO_4 in der Gasphase (exp. $\sigma_{\text{ref},1} = 328.35$ ppm)^[205] referenziert, indem PH_3 (exp. $\sigma_{\text{ref},2} = 594.45$ ppm) als sekundärer Standard verwendet wurde.^[206]

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{ber,ref}} &= \sigma_{\text{ber,PH}_3} - (\sigma_{\text{ref},2} - \sigma_{\text{ref},1}) = \sigma_{\text{ber,PH}_3} - 266.1 \\ \Rightarrow \delta_{\text{ber},X} &= (\sigma_{\text{ber,PH}_3} - 266.1) - \sigma_{\text{ber},X}\end{aligned}$$

Auf PBE0-D3/def2-SVP-Niveau beträgt $\sigma_{\text{ber,PH}_3} = 629.52$ ppm und $\sigma_{\text{ber,TMS}} = 31.61$ ppm.

Es sei darauf hingewiesen, dass alle Berechnungen für isolierte Moleküle in der Gasphase durchgeführt wurden (ideales Gas). Es können signifikante Unterschiede zwischen Gasphase und kondensierter Phase auftreten.

Die Elektronenlokalisierungsfunktion wurde mit Mulfiwfn analysiert und geplottet.^[23]

5.5.2 Thermodynamische Daten

Tabelle 8. Zusammenfassung der berechneten thermodynamischen Daten (in a.u.).

Verbindung	PG	Methode	E_{tot}	E_0	U_{298}	H_{298}	G_{298}	
2 Tipsi	C ₁	PBE0-D3/ def2-SVP	-1796.123	-1795.592	-1795.561	-1795.560	-1795.662	
2a Tipsi	C ₁		-1435.891	-1435.360	-1435.329	-1435.328	-1435.427	
2 Tipsi	C ₃	M062X/ aug-cc- pvdz	-1798.191	-1797.661	-1797.630	-1797.629	-1797.726	
2a Tipsi	C ₃		-1437.832	-1437.302	-1437.271	-1437.270	-1437.369	
2 Mes ₃ Si	C ₁		-1798.193	-1797.667	-1797.635	-1797.634	-1797.730	
2a Mes ₃ Si	C ₁		-1437.845	-1437.319	-1437.287	-1437.286	-1437.382	
2 TROP	C ₁		-1038.255	-1038.041	-1038.029	-1038.028	-1038.079	
2a TROP	C ₁		-677.884	-677.668	-677.656	-677.655	-677.705	
Tipsi–Br	C ₃		M062X/ cc- pwCVDZ- PP	-1755.014	-1754.486	-1754.454	-1754.453	-1754.554
Tipsi–I	C ₃	-1633.612		-1633.084	-1633.052	-1633.051	-1633.153	
Mes ₃ Si–Br	C ₁	-3912.178		-3911.653	-3911.621	-3911.620	-3911.716	
Mes ₃ Si–I	C ₁	-1633.608		-1633.083	-1633.051	-1633.050	-1633.147	
TROP–Br	C ₁	-995.083		-994.869	-994.857	-994.856	-994.908	
TROP–I	C ₁	-873.686		-873.472	-873.460	-873.459	-873.512	
3 Tipsi	C ₁	PBE0-D3/ def2-SVP	-1392.039	-1391.484	-1391.453	-1391.452	-1391.551	
3 Mes ₃ Si	C ₁		-1392.044	-1391.493	-1391.461	-1391.460	-1391.558	
3 T*	C ₁		-1258.455	-1257.808	-1257.775	-1257.775	-1257.873	
3 TROP	C ₁		-633.009	-632.767	-632.755	-632.754	-632.805	
4 Tipsi	C ₁		-2652.447	-2651.898	-2651.862	-2651.861	-2651.972	
4 Mes ₃ Si	C ₁		-2652.453	-2651.908	-2651.871	-2651.870	-2651.978	
4 T*	C ₁		-2518.859	-2518.219	-2518.181	-2518.180	-2518.290	
4 TROP	C ₁		-1893.413	-1893.178	-1893.161	-1893.160	-1893.224	
<i>cis</i> - 5 Tipsi	C ₁		-4383.864	-4382.788	-4382.720	-4382.719	-4382.907	
<i>cis</i> - 5 Mes ₃ Si	C ₁		-4383.871	-4382.803	-4382.734	-4382.733	-4382.910	
<i>cis</i> - 5 T*	C ₁		-4116.688	-4115.431	-4115.360	-4115.359	-4115.544	
<i>cis</i> - 5 TROP	C ₁		-2865.802	-2865.354	-2865.325	-2865.324	-2865.419	
<i>trans</i> - 5 Tipsi	C ₁		-4383.860	-4382.784	-4382.716	-4382.715	-4382.902	
<i>trans</i> - 5 Mes ₃ Si	C ₁		-4383.858	-4382.791	-4382.721	-4382.720	-4382.900	
<i>trans</i> - 5 T*	C ₁		-4116.686	-4115.429	-4115.358	-4115.357	-4115.541	
<i>trans</i> - 5 TROP	C ₁		-2865.797	-2865.349	-2865.320	-2865.319	-2865.412	
5a T*	C ₁		-3792.305	-3791.049	-3790.977	-3790.976	-3791.164	
6 T*	C ₁		PBE-D3/ def2-TZVP	-3199.255	-3198.045	-3197.974	-3197.973	-3198.156
6 Ph ₃ C	C ₁			-2256.673	-2256.115	-2256.080	-2256.079	-2256.187
6 Hyp	C ₁			-3824.752	-3824.084	-3824.026	-3824.025	-3824.182

Fortführung Tabelle 8.

Verbindung	PG	Methode	E_{tot}	E_0	U_{298}	H_{298}	G_{298}
9T*	C ₁	PBE0-D3/ def2-SVP	-2191.938	-2191.404	-2191.370	-2191.369	-2191.470
10T*	C ₁		-4914.672	-4912.778	-4912.676	-4912.675	-4912.920
11T*	C ₁		-4998.005	-4996.094	-4995.989	-4995.988	-4996.237
12T*	C ₁		-3316.608	-3315.334	-3315.264	-3315.263	-3315.444
13T*	C ₁		-3979.759	-3978.266	-3978.184	-3978.183	-3978.389
16T*	C ₁		-3507.338	-3505.909	-3505.834	-3505.833	-3506.022
17T*	C ₁		-3992.705	-3991.447	-3991.377	-3991.376	-3991.561
18T*	C ₁		-5849.467	-5848.146	-5848.073	-5848.072	-5848.259
20TROP	C ₁		-2025.583	-2025.065	-2025.035	-2025.034	-2025.128
22Ter	C ₁		-3465.209	-3464.131	-3464.062	-3464.062	-3464.232
22aTer	C ₁		-4385.057	-4383.974	-4383.903	-4383.902	-4384.081
22bTer	C ₁		-3925.738	-3924.648	-3924.578	-3924.577	-3924.751

5.5.3 Vergleich der Isomere der Diphosphadiazane

Für die Diphosphadiazane **5R** sind zwei Isomere denkbar. In einem Fall befinden sich die beiden Chloratome auf einer Seite des zentralen Ringfragmentes (*cis*-Isomer) und im anderen liegen die beiden Chloratome auf unterschiedlichen Seiten (*trans*-Isomer). Es wurde für alle Verbindungen nur das *cis*-Isomer beobachtet. Der energetische Unterschied ist in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9. Energetischer Vergleich der *cis*- und *trans*-Isomere von **5T**ipsi, **5M**es₃Si, **5T*** und **5T**ROP.

	T _{ipsi}		M _{es} ₃ Si	
	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>
G_{298} [a.u.]	-4382.90	-4382.90	-4382.91	-4382.90
ΔG_R° [kJ·mol ⁻¹]	0	+11.92	0	+27.21
	T*		TROP	
	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>
G_{298} [a.u.]	-4115.54	-4115.54	-2865.41	-2865.413
ΔG_R° [kJ·mol ⁻¹]	0	+8.42	0	+15.59

5.5.4 Kegelwinkel und *buried volume*

Das *buried volume* der Substituenten in den Verbindungen **3**Tipsi, **3**MesSi, **3**T*, **3**TROP und **3**^{TMS}TROP wurden mit SambVca 2.1 berechnet.^[79] Für die Berechnung wurde das Stickstoffatom im Zentrum der Sphäre platziert. Der Wert für den Maschenabstand der numerischen Integration wurde auf 0.01 gesetzt. Die Wasserstoffatome wurden in die Rechnung integriert und der Bindungsradius wurde nicht skaliert. Das NH₂-Fragment wurde aus der Rechnung ausgeschlossen und trägt nicht zum *buried volume* bei. Die Orientierungen der Moleküle können aus den Abbildungen entnommen werden (Abbildung 4: Tipsi; Abbildung 9: Mes₃Si; Abbildung 15: T*; Abbildung 25: TROP, Abbildung 28: ^{TMS}TROP)

Tabelle 10. *Buried volume* und Kegelwinkel für die Substituenten **3**Tipsi, **3**MesSi, **3**T*, **3**TROP und **3**^{TMS}TROP.

	Tipsi	Mes ₃ Si	T*	TROP	^{TMS} TROP
$V_{\text{bur}} (r = 3.5 \text{ \AA})$ [%]	36.8	51.8	41.6	34.6	50.5
$V_{\text{bur}} (r = 6.0 \text{ \AA})$ [%]	22.7	32.2	24.0	18.6	26.7
Ω [°]	182 ^[a]	256 ^[a]	216 ^{[b][55]}	202 ^[b]	-

[a] $d(\text{N-Si}) = 1.87 \text{ \AA}$; [b] $d(\text{C-N}) = 1.46 \text{ \AA}$

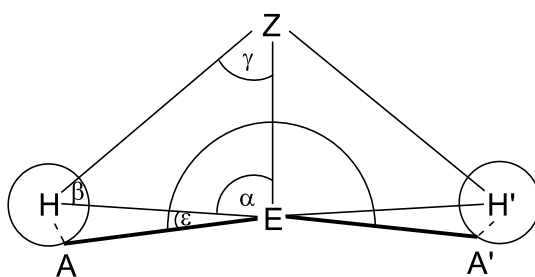


Abbildung 34. Visualisierung des Kegelwinkels Ω nach Schulz. $\Omega = 2(\alpha + \epsilon)$.^[55]

Die Kegelwinkel wurden nach der Methode von SCHULZ ermittelt.^[55] Dazu wurden die Halogenverbindungen vom Typ R-E (E = F, Cl, Br, I) für die Substituenten R = Tipsi, Mes₃Si und TROP optimiert. Dafür wurde das Dichtefunktional M06-2X mit dem Basissatz aug-cc-pvdz verwendet. Für Brom wurde das Pseudopotential [ECP10MDF 4 10]^[207] und für Iod das Pseudopotential [ECP28MDF 4 28]^[208] im Basissatz cc-pwCVDZ-PP eingesetzt.^[209] Alle Strukturen wurden vollständig optimiert und durch Frequenzanalysen als lokale Minima auf der Potentialhyperfläche charakterisiert.

Tabelle 11. Ausgewählte Strukturparameter aus der optimierten Struktur R–E (R = Tipsi, Mes₃Si, TROP; E = F, Cl, Br, I) und die berechneten Kegelwinkel (Abstände in Å, Winkel in °).

E	R	Z–E	E–H	Z–H	α	β	γ	ε	Ω
F	Tipsi	1.647	2.981	2.972	73.62	32.13	74.24	21.66	191
Cl	Tipsi	2.108	3.173	2.986	65.27	39.88	74.85	20.28	171
Br	Tipsi	2.271	3.272	2.992	62.28	42.21	75.50	19.64	164
I	Tipsi	2.492	3.418	2.994	58.39	45.13	76.48	18.77	154
F	Mes ₃ Si	1.655	2.412	3.254	104.74	29.47	45.79	27.14	264
Cl	Mes ₃ Si	2.133	2.817	3.551	90.60	36.92	52.49	22.98	227
Br	Mes ₃ Si	2.307	2.938	3.623	86.51	39.46	54.03	21.99	217
I	Mes ₃ Si	2.543	3.107	3.708	81.35	42.70	55.95	20.73	204
F	TROP	1.402	3.891	4.030	85.49	20.29	74.23	16.42	204
Cl	TROP	1.835	4.173	4.061	73.74	25.71	80.56	15.29	178
Br	TROP	2.005	4.289	4.070	70.11	27.60	82.29	14.86	170
I	TROP	2.223	4.411	4.072	66.51	30.05	83.45	14.44	162

Der Kegelwinkel wurde als Funktion der Bindung Z–E, dem Abstand zum kegelbildenden Wasserstoffatom Z–H und dem Winkel \sphericalangle EZH ermittelt (Abbildung 34, Tabelle 11). Der Van-der-Waals-Radius des Wasserstoffatoms wurde auf 1.1 Å festgelegt. Die sich ergebenden Kegelwinkel wurden gegen den Bindungsabstand Z–E aufgetragen (Tabelle 12) und mittels eines Regressionspolynoms 4. Ordnung angenähert (Tabelle 13). Für den TROP-Substituenten wurden eines der HC=CH-Wasserstoffatome als kegelbildendes Atom bestimmt.

Tabelle 12. Kegelwinkel Ω in ° als Funktion des Bindungsabstandes Z–E in Å für die Substituenten Tipsi, Mes₃Si und TROP. Siehe Abbildung 34.

Z–E	Tipsi	Mes ₃ Si	TROP
1.20	209	280	210
1.25	207	278	208
1.30	205	277	207
1.35	203	275	205
1.40	201	273	204
1.45	199	272	202
1.50	197	270	201
1.55	195	268	199
1.60	193	266	198
1.65	190	264	196
1.70	188	262	195
1.75	186	260	191

Z–E	Tipsi	Mes ₃ Si	TROP
1.80	184	258	187
1.85	182	256	182
1.90	180	254	178
1.95	178	251	175
2.00	176	245	172
2.05	174	240	169
2.10	171	232	167
2.15	169	226	166
2.20	168	224	165
2.25	165	222	162
2.30	163	218	160
2.35	161	215	159
2.40	159	213	157
2.45	156	211	156
2.50	154	209	155

Tabelle 13. Angenähertes Regressionspolynom 4. Ordnung der Form $\Omega = ax^4 + bx^3 + cx^2 + dx + e$ [$x = d(Z-E)$]. Mit diesem kann der Kegelwinkel in Abhängigkeit des Bindungsabstandes Z–E ermittelt werden.

R	a	b	c	d	e
Tipsi	–8.3994	61.449	–166.32	155.2	173.42
Mes ₃ Si	123.65	–885.25	2299.4	–2617.2	1384
TROP	10.131	–26.592	–66.136	200.51	88

Die in der Arbeit diskutierten Werte für den Kegelwinkel wurden für einen Abstand von 1.45 Å (TROP) bzw. 1.85 Å (Tipsi, Mes₃Si) dargestellt, da diese der Summe der Kovalenzradien für eine Einfachbindung entsprechen ($\sum r_{\text{kov}}(\text{C–N}) = 1.46 \text{ Å}$; $\sum r_{\text{kov}}(\text{Si–N}) = 1.87 \text{ Å}$).^[75] Für T* wurde der Kegelwinkel aus den publizierten Werten von SCHULZ^[55] für einen Abstand von 1.46 Å von Ph₃C übertragen, da durch die Substitution in *p*-Position keine signifikante Änderung des Kegelwinkels erwartet wird.

5.5.5 CASSCF-Berechnungen

Die Wellenfunktion von Biradikalen muss durch mindestens zwei Determinanten beschrieben werden, da die Grenzorbitale fast entartet sind. Im Folgenden sind die Orbitale des aktiven Raums (*active space*) für $6T^*$, $6Ph_3C$ und $6Hyp$ dargestellt und deren Besetzung angegeben.

Tabelle 14. Die wichtigsten Konfigurationen die zur CAS(6,4)/def2-TZVP-Wellenfunktion von $6T^*$ beitragen ($|c_i|^2 > 0.01$).

#	Konfiguration	c_i^2
1	2220	0.87
2	2202	0.12

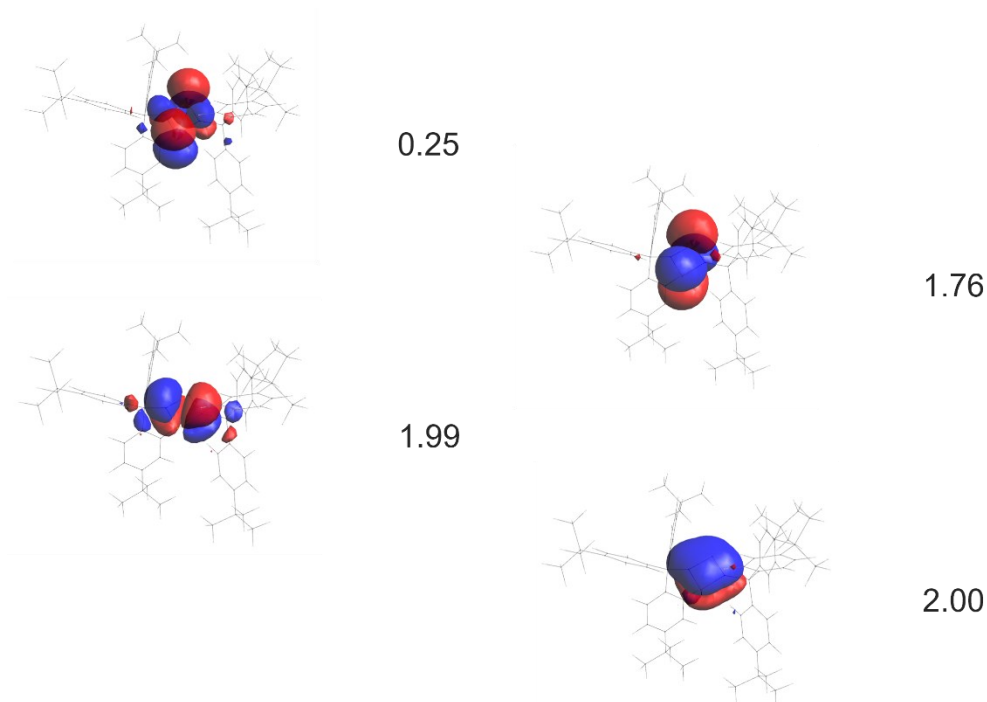


Abbildung 35. CAS(6,4)/def2-TZVP-Orbitale von $6T^*$. Die Orbitalbesetzungen der CAS-Rechnung sind mit angegeben.

Tabelle 15. Die wichtigsten Konfigurationen die zur CAS(6,4)/def2-TZVP-Wellenfunktion von **6Ph₃C** beitragen ($|c_i^2| > 0.01$).

#	Konfiguration	c_i^2
1	2220	0.87
2	2202	0.11

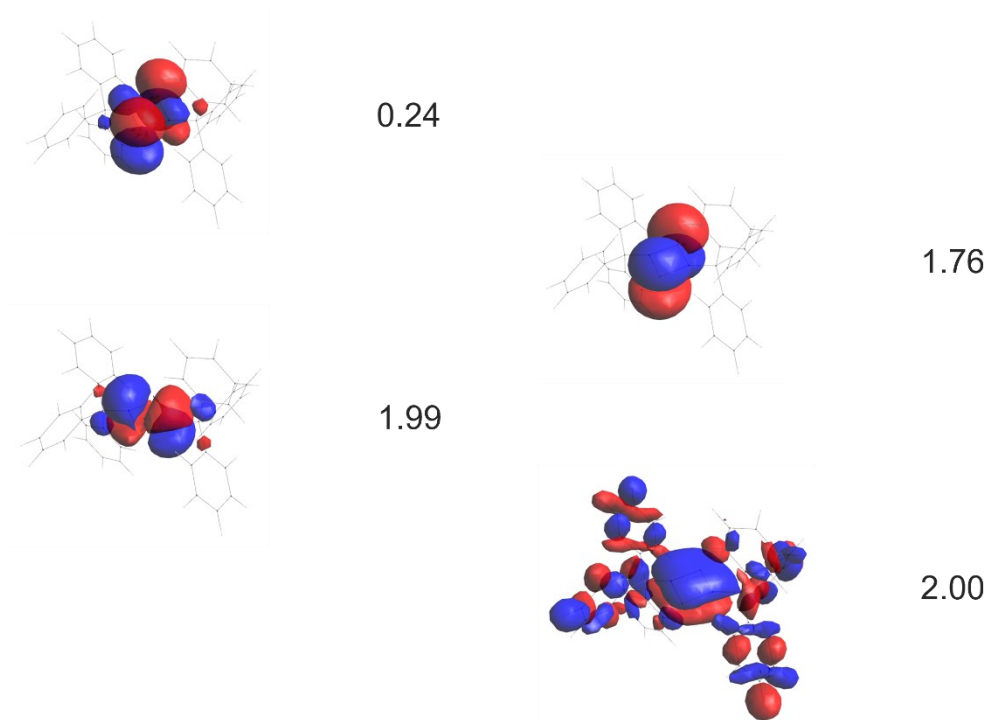


Abbildung 36. CAS(6,4)/def2-TZVP-Orbitale von **6Ph₃C**. Die Orbitalbesetzungen der CAS-Rechnung sind mit angegeben.

Tabelle 16. Die wichtigsten Konfigurationen die zur CAS(6,4)/def2-TZVP-Wellenfunktion von **6Hyp** beitragen ($|c_i^2| > 0.01$).

#	Konfiguration	c_i^2
1	2220	0.88
2	2202	0.11

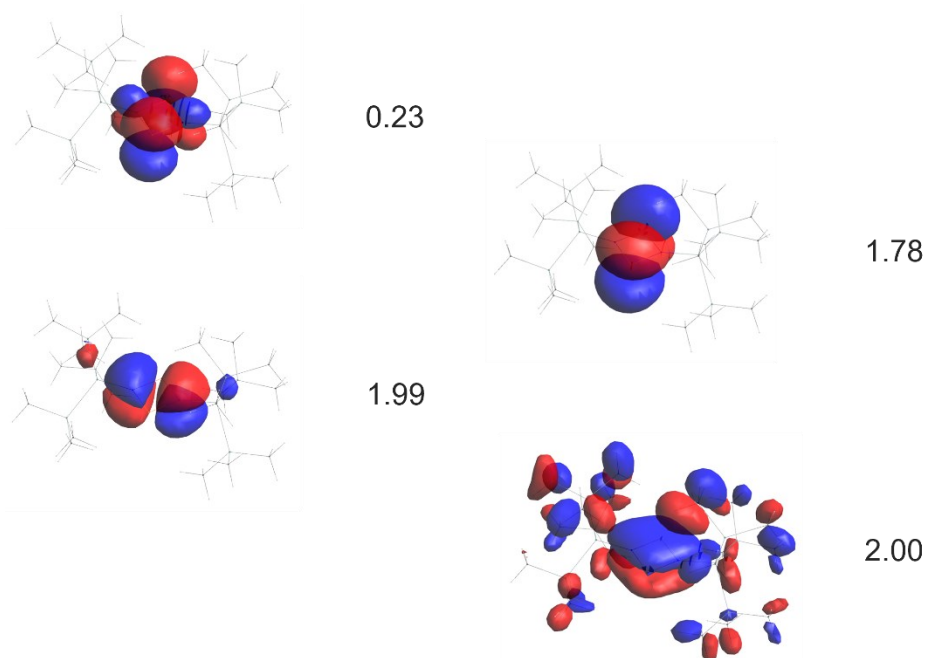


Abbildung 37. CAS(6,4)/def2-TZVP-Orbitale von **6Hyp**. Die Orbitalbesetzungen der CAS-Rechnung sind mit angegeben.

Tabelle 17. Berechnete LUMO-Besetzungen (bes.) und β -Werte nach Miliordos^[30] zur Beschreibung des Biradikal-Charakters von **6Ph₃C**, **6T*** und **6Hyp**. Alle Strukturen wurden mit PBE-D3/def2-TZVP/w06 optimiert.

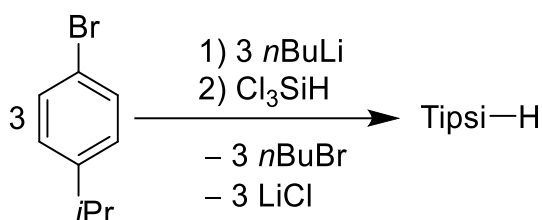
	6T*	6Ph₃C	6Hyp
LUMO (bes.)	0.25	0.24	0.23
β ^[a]	0.24	0.22	0.22

[a] CAS(6,4)/def2-TZVP

5.6 Darstellung der Verbindungen

5.6.1 Synthese von Tipsi-H (1Tipsi)

Die Synthese erfolgte nach einer Literaturvorschrift von WISKUR *et al.*^[81]



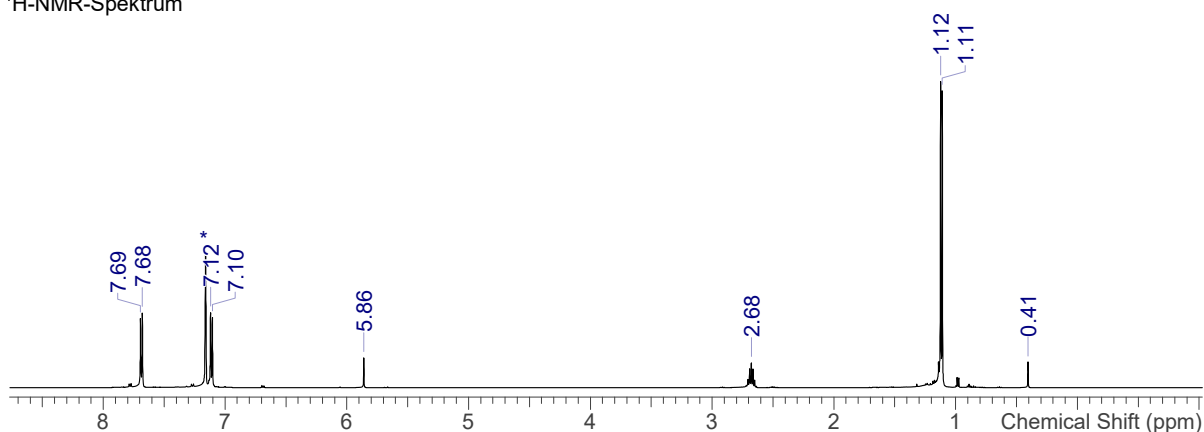
Das ^{*i*}PrPhBr (21.96 g, 110.00 mmol, 1.22 g·cm⁻³, 18.0 mL) wird in einem mit Rückflusskühler und Tropftrichter ausgestatteten 500-mL-Dreihalskolben in Et₂O (120 mL) gelöst. Über den Tropftrichter wird langsam (ca. 15 min) *n*BuLi (46.5 mL, 2.5 M in *n*-Hexan, 116.00 mmol) unter Rühren zugetropft und anschließend drei Stunden bei RT gerührt. Die klare, farblose Lösung färbt sich gelb. In einem weiteren Tropftrichter wird Cl₃SiH (4.82 g, 36.00 mmol, 1.34 g·cm⁻³, 3.6 mL) in Et₂O (75 mL) gelöst. Die gelbe Reaktionslösung wird auf -40 °C gekühlt und tropfenweise über eine Stunde mit der Cl₃SiH-Lösung versetzt. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wird auf RT erwärmt und anschließend anderthalb Stunden unter Rückfluss erhitzt und gerührt. Die farblose Suspension wird mit Wasser gequenchet. Die sich bildenden zwei Phasen werden unter Zugabe von Et₂O und Wasser drei Mal ausgeschüttelt und die gesammelten, organischen Phasen mit MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird von der Reaktionslösung entfernt und die erhaltene ölige Suspension mit *n*-Hexan (10 mL) gelöst. Das Gemisch wird über vier Tage bei -30 °C gelagert, damit eine Kristallisation einsetzt. Nach vier Tagen wird der Überstand entfernt. Die gewonnenen Kristalle werden mit gekühltem *n*-Hexan gewaschen. Das Produkt wird im Feinvakuum getrocknet (1·10⁻³ mbar), wodurch ein farbloser Feststoff erhalten wird. Aus der Mutterlösung können weitere Fraktionen gewonnen werden.

Ausbeute: 5.47 g (14.16 mmol, 52 %)

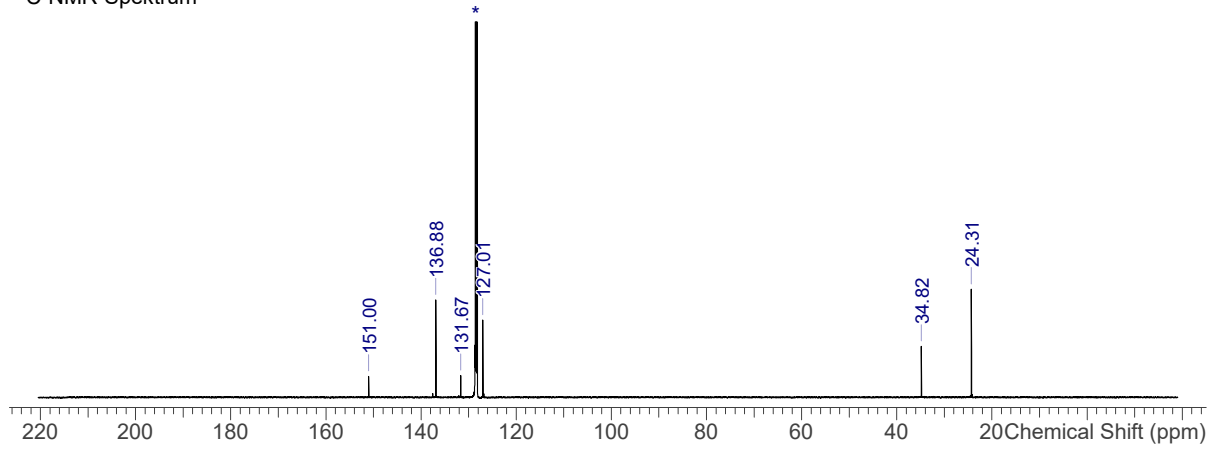
Schmp. 70 °C. **EA** ber. (gef.) in %: C 83.87 (82.63), H 8.86 (8.03). **¹H-NMR** (298 K, C₆D₆, 500 MHz): δ = 1.12 (d, 18H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂), 2.68 (m, 3H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂), 5.86 (s, 1H, SiH), 7.11 (d, 6H, ³J_{HH} = 7.9 Hz, Ar-H), 7.69 (d, 6H, ³J_{HH} = 7.9 Hz, Ar-H). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, C₆D₆, 126 MHz): δ = 24.31 (s, CH(CH₃)₂), 34.82 (s, CH(CH₃)₂),

127.01 (s, Ar-CH), 131.67 (s, Ar-C), 136.88 (s, Ar-CH), 151.00 (s, Ar-C). **²⁹Si-INEPT-NMR** (298 K, C₆D₆, 99 MHz): $\delta = -18.51$ (m, $^1J_{\text{SiH}} = 195$ Hz, SiH). **IR** (ATR, 32 Scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu} = 426.55$ (s), 500.73 (m), 546.07 (s), 601.71 (w), 620.25 (m), 638.80 (w), 723.28 (s), 760.37 (m), 791.28 (s), 822.19 (m), 844.86 (w), 890.19 (w), 921.10 (w), 949.95 (w), 968.50 (w), 1020.01 (w), 1048.86 (m), 1094.20 (m), 1116.86 (m), 1145.71 (w), 1193.11 (w), 1211.65 (w), 1263.17 (w), 1296.14 (w), 1337.35 (w), 1362.08 (w), 1390.93 (m), 1456.87 (w), 1491.90 (w), 1553.72 (w), 1599.05 (m), 1671.17 (w), 1811.30 (w), 1916.39 (w), 2118.33 (m), 2720.04 (w), 2866.34 (w), 2926.10 (w), 2957.01 (m), 3012.65 (w), 3035.31 (w), 3066.22 (w). **Raman** (633 nm, 15 s, 20 Scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu} = 152.22$ (2), 184.35 (1), 215.50 (1), 347.90 (1), 369.31 (1), 425.78 (1), 439.41 (1), 620.48 (1), 636.06 (1), 723.68 (1), 760.67 (9), 794.74 (1), 889.17 (1), 954.40 (1), 1047.86 (4), 1093.61 (2), 1109.19 (1), 1192.91 (2), 1212.38 (2), 1263.98 (1), 1297.08 (1), 1308.76 (1), 1446.03 (1), 1460.63 (1), 1554.09 (1), 1598.87 (7), 2119.70 (2), 2867.37 (2), 2897.55 (1), 2902.41 (2), 2933.57 (2), 2961.80 (2), 3042.60 (2).

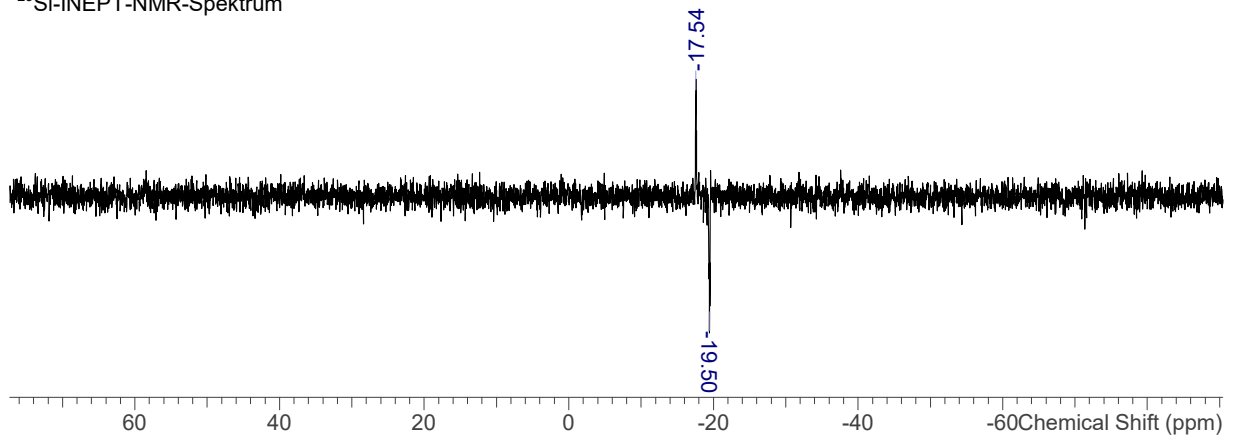
¹H-NMR-Spektrum

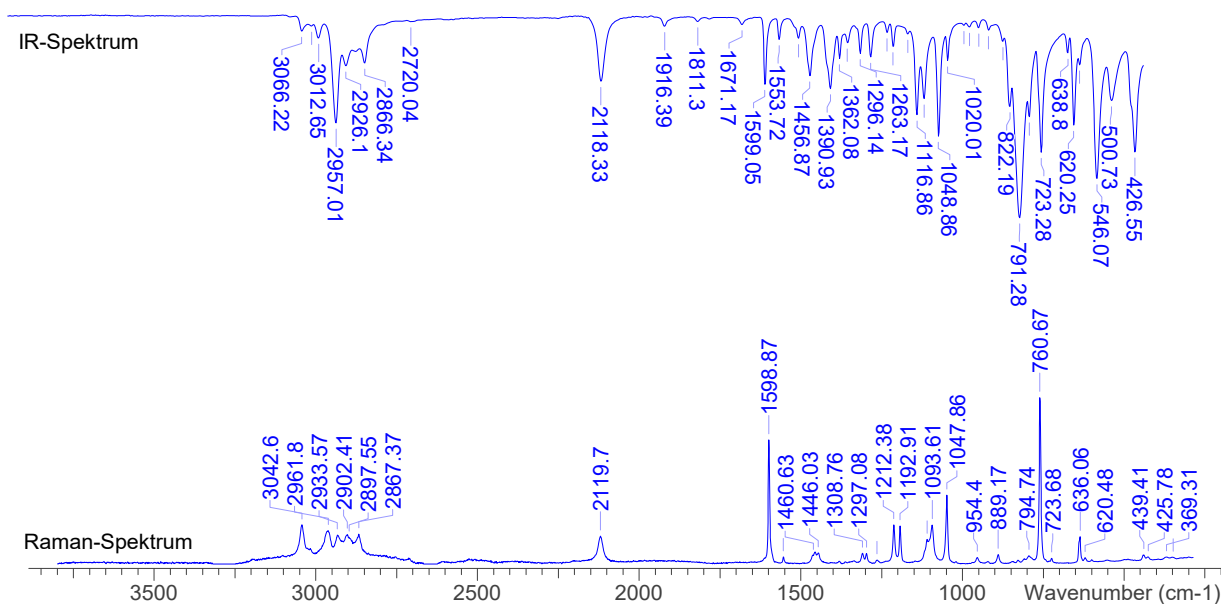


¹³C-NMR-Spektrum



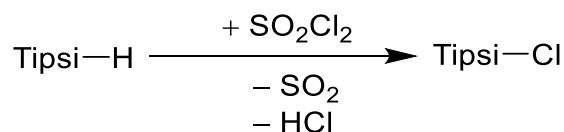
²⁹Si-INEPT-NMR-Spektrum





5.6.2 Synthese von Tipsi-Cl (2Tipsi)

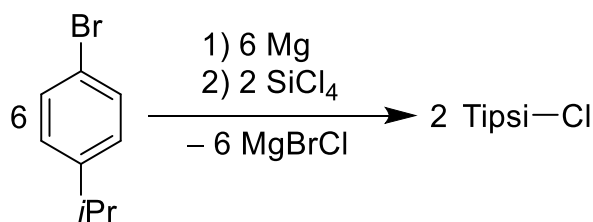
Methode nach WISKUR *et al.*^[81]:



In einem 250 mL-Schlenkkolben wird Tipsi-H (3.02 g, 7.82 mmol) in CCl₄ (80 mL) gelöst und mit SO₂Cl₂ (1.9 mL, 26.81 mmol, 1.67 g·cm⁻³) versetzt, wobei eine Gasentwicklung auftritt. Das Reaktionsgemisch wird für drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach abgelaufener Reaktion wird das Lösungsmittel entfernt und der ölige Rückstand bei -40 °C mit *n*-Hexan (10 mL) versetzt. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: nicht bestimmt

Methode nach RIVARD *et al.*^[82]:



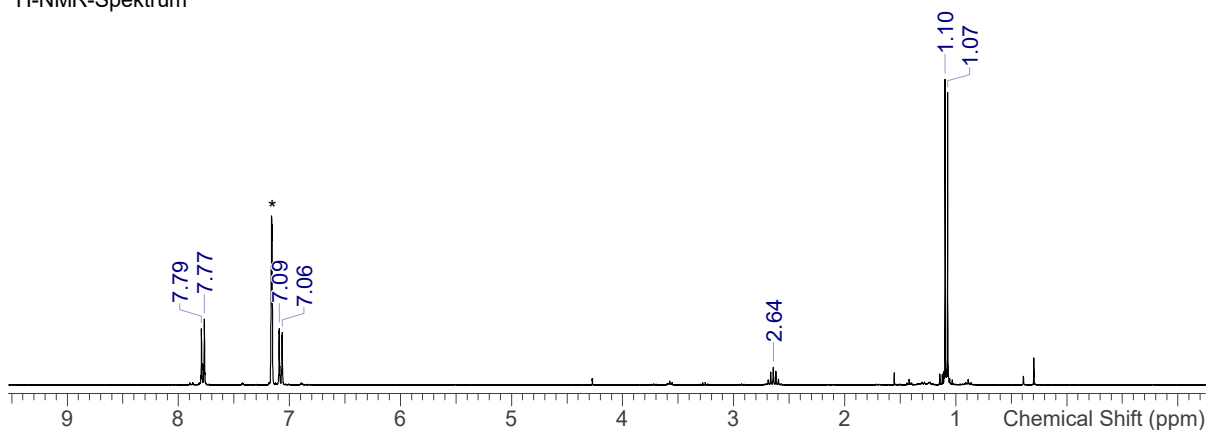
In einem 500-mL-Dreihalskolben wird Magnesium (4.20 g, 175.00 mmol) mit THF (75 mL) zusammengegeben. In einem Tropftrichter wird $i^{\text{Pr}}\text{PhBr}$ (29.38 g, 148.00 mmol, $1.22 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 24.1 mL) in THF (75 mL) gelöst. Anschließend werden der Tropftrichter und ein Rückflusskühler mit dem Dreihalskolben verbunden. Die $i^{\text{Pr}}\text{PhBr}$ -Lösung wird vorsichtig zum Magnesium getropft, bis die Reaktion beginnt (Verfärbung der Reaktionslösung). Die restliche Lösung wird über eine Stunde tropfenweise zugegeben. Die zuvor farblose Lösung färbt sich dunkelbraun bis schwarz. Der Inhalt des Kolbens wird über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach Beenden des Heizens wird der Kolben auf RT abgekühlt. In einem 500-mL-Schlenkkolben wird SiCl_4 (8.36 g, 49.00 mmol, $1.48 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 5.7 mL) in THF (50 mL) gelöst und die Lösung auf $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Die beiden Kolben werden mit einer Kanüle verbunden und unter Rühren der Grignard in kleinen Portionen in den SiCl_4 -Kolben überführt. Die braun-schwarz gefärbte Suspension wird auf RT erwärmt und danach über zwei Tage unter Rückfluss erhitzt. Es liegt dann eine braun-gelbe Suspension vor. Der Inhalt wird auf RT abgekühlt und mit 1,4-Dioxan (15 mL) versetzt. Dabei entsteht ein farbloser Feststoff. Das Rühren wird beendet, sodass sich der Feststoff ca. eine Stunde absetzen kann. Dieser wird abfiltriert und mehrfach durch Rückkondensation gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Im Anschluss wird das Produkt mit *n*-Hexan (80 mL) extrahiert und das Lösungsmittel entfernt. Es bleibt ein öliges Rückstand, welcher bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ aus *n*-Hexan auskristallisiert wird. Der Überstand wird mit einer Spritze entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet. Es liegt ein farbloser Feststoff vor.

Ausbeute: 7.48 g (53.28 mmol, 36 %)

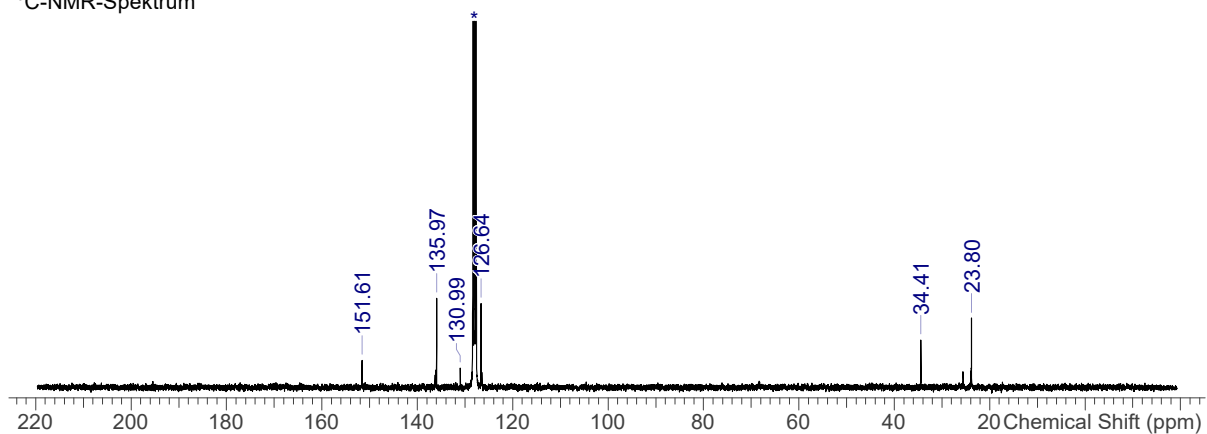
Schmp. $142 \text{ }^\circ\text{C}$. **EA** % gef. (ber.): C 77.01 (76.44), H 7.90 (7.56). **$^1\text{H-NMR}$** (298 K, C_6D_6 , 300 MHz): $\delta = 1.08$ (d, 18H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.64 (m, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.08 (d, 6H, $^2J_{\text{HH}} = 8.3 \text{ Hz}$, Ar-H), 7.78 (d, 6H, $^2J_{\text{HH}} = 8.3 \text{ Hz}$, Ar-H). **$^1\text{H-NMR}$** (298 K, THF- d_8 , 300 MHz): $\delta = 1.25$ (d, 18H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.91 (m, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.28 (d, 6H, $^2J_{\text{HH}} = 8.0 \text{ Hz}$, Ar-H), 7.54 (d, 6H, $^2J_{\text{HH}} = 8.0 \text{ Hz}$, Ar-H). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (298 K, C_6D_6 , 75 MHz): $\delta = 23.00$ (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 34.41 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 126.64 (s, Ar-CH), 130.99 (s, Ar-C), 135.97 (s, Ar-CH), 151.61 (s, Ar-C). **$^{29}\text{Si-INEPT-NMR}$**

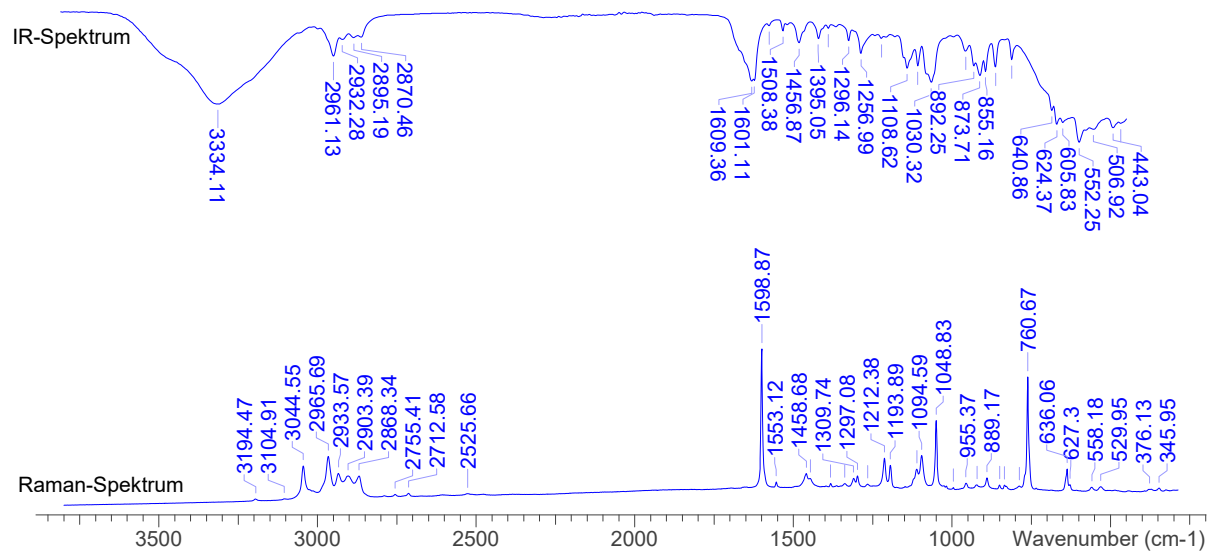
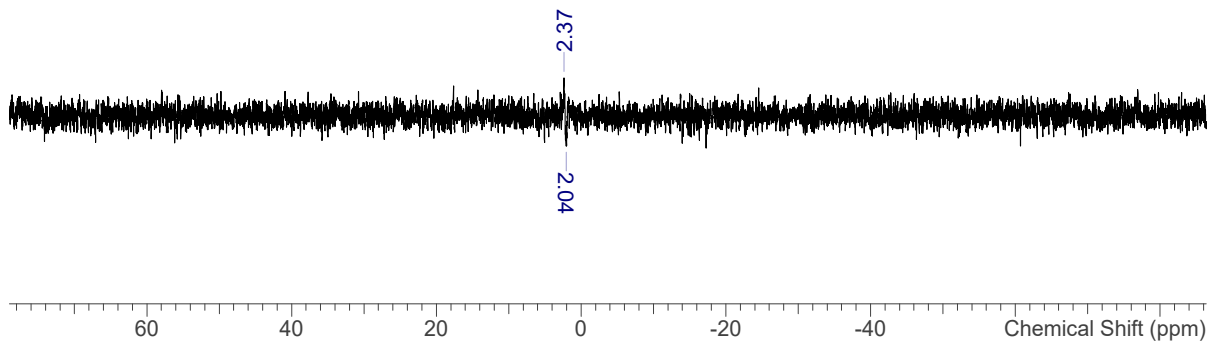
(298 K, C₆D₆, 60 MHz): $\delta = 2.03$ (m, SiCl). **IR** (ATR, 32 Scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu} = 418.31$ (s), 443.04 (s), 506.92 (s), 552.25 (s), 605.83 (s), 624.37 (s), 640.86 (s), 770.68 (m), 822.19 (m), 855.16 (m), 873.71 (m), 892.25 (m), 919.04 (m), 1030.32 (m), 1073.59 (m), 1108.62 (m), 1191.05 (w), 1256.99 (m), 1296.14 (w), 1362.08 (w), 1395.05 (w), 1456.87 (w), 1508.38 (w), 1553.72 (w), 1601.11 (m), 1609.36 (m), 2870.46 (w), 2895.19 (w), 2932.28 (w), 2961.13 (m), 3334.11 (s), 3919.33 (w). **Raman** (633 nm, 20 s, 20 Scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu} = 345.95$ (0), 376.13 (0), 529.95 (0), 558.18 (0), 627.30 (0), 636.06 (1), 760.67 (7), 786.95 (0), 833.68 (0), 849.26 (0), 889.17 (1), 920.33 (0), 955.37 (0), 995.29 (0), 1048.83 (4), 1094.59 (2), 1110.16 (1), 1193.89 (2), 1212.38 (2), 1264.95 (0), 1297.08 (1), 1309.74 (1), 1336.99 (0), 1381.78 (0), 1446.03 (1), 1458.68 (1), 1553.12 (0), 1598.87 (9), 2525.66 (0), 2712.58 (0), 2755.41 (0), 2868.34 (1), 2903.39 (1), 2933.57 (2), 2965.69 (3), 3044.55 (2), 3104.91 (0), 3194.47 (0).

¹H-NMR-Spektrum



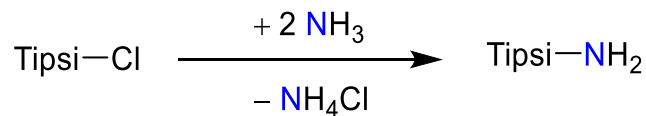
¹³C-NMR-Spektrum





5.6.3 Synthese von Tipsi-NH₂ (3Tipsi)

Methode nach WESTERHAUSEN *et al.*^[84]:

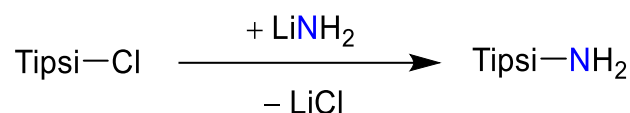


In einem 100-mL-Dreihalskolben, welcher mit einem Sicherheitsgefäß, einem Rückflusskühler mit Überdruckventil und einem Hahnansatz ausgestattet ist, wird Tipsi-Cl in DME (40 mL) gelöst. Über das Sicherheitsgefäß wird ein schwacher Strom an Ammoniak über die Lösung eingeleitet. Dabei ist die Bildung eines farblosen Niederschlages zu beobachten. Nachdem sich

der Niederschlag nach etwa einer Stunde zusammenballt, wird das Einleiten eingestellt und das System mit Argon gespült. Im Anschluss wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zu dem Rückstand wird *n*-Hexan (20 mL) gegeben und das entstandene Ammoniumsalz abfiltriert. Das Lösungsmittel wird entfernt, wodurch ein öliger Rückstand erhalten wird, der bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar und durch Erhöhung der Temperatur schrittweise auf 160 °C getrocknet wird. Der zurückbleibende braun-schwarze Feststoff wird auf RT abgekühlt. Bei -40 °C wird dieser mit *n*-Hexan gewaschen und der Überstand mit einer Spritze entfernt. Das Produkt wird im Vakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) getrocknet. Es liegt ein farbloser Feststoff vor.

Während der Versuchsdurchführung gelangte Feuchtigkeit in das System, weswegen ausschließlich das Disiloxan erhalten wurde. Dessen Analytik wird in Kapitel 5.6.4 aufgeführt.

Methode nach RIVARD *et al.*^[82]:



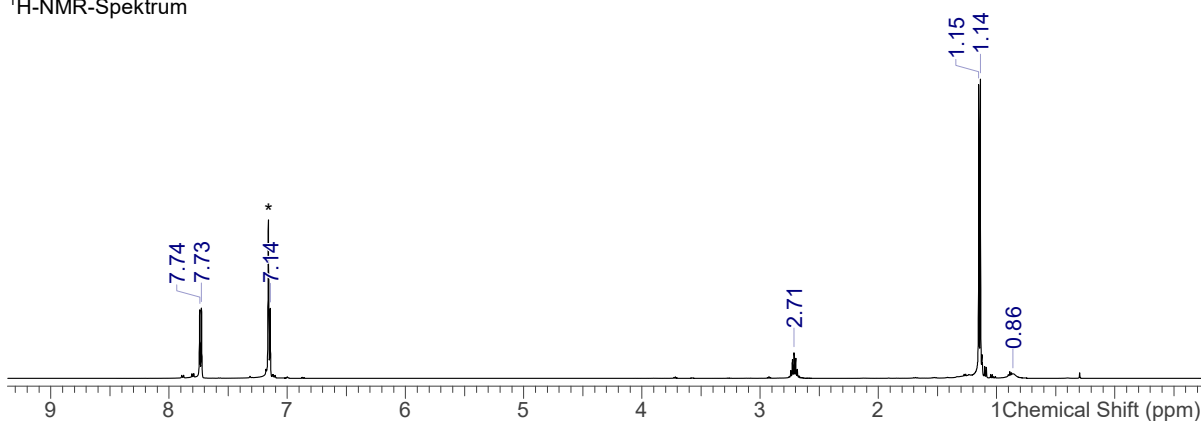
In einem 50-mL-Schlenkkolben werden Tipsi-Cl (6.44 g, 15.20 mmol) und LiNH₂ (0.46 g, 0.02 mol) in THF (25 mL) suspendiert. Das farblose Gemisch wird über Nacht bei RT gerührt. Am folgenden Tag liegt eine leicht Suspension vor. Das Rühren wird beendet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zu dem trockenen Feststoff wird *n*-Hexan (50 mL) gegeben. Nachdem sich der unlösliche Feststoff abgesetzt hat, wird dieser abfiltriert und mehrfach mit *n*-Hexan durch Rückkondensation extrahiert. Das Lösungsmittel wird auf ca. 4 mL eingengt und das verbliebene Gemisch bei -30 °C gelagert, damit eine Kristallisation einsetzt. Zuletzt wird der Überstand mit einer Spritze entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar). Es liegt ein farbloser Feststoff vor.

Ausbeute: 2.55 g (42 %)

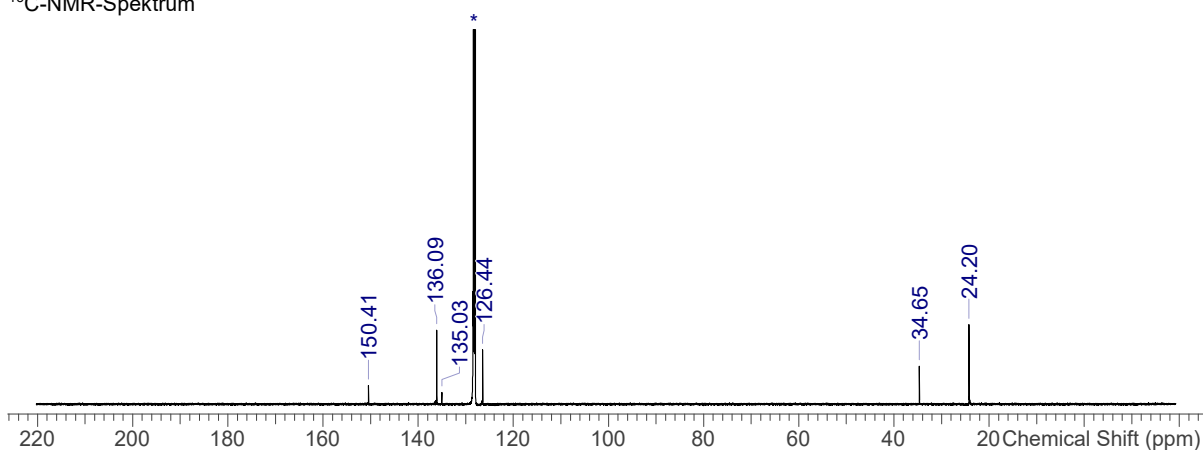
Schmp. 72 °C. **EA.** gef. (ber.) in %: C 80.74 (78.92), H 8.78 (8.30), N 3.49 (2.83). **¹H-NMR** (298 K, C₆D₆, 300 MHz): δ = 0.86 (s, 2H, SiNH₂), 1.15 (d, 18H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, CH(CH₃)₂), 2.71 (m, 3H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂), 7.15 (d, 6H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, Ar-H), 7.74 (d, 6H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, Ar-H). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, C₆D₆, 126 MHz): δ = 24.20 (s, CH(CH₃)₂), 34.65 (s, CH(CH₃)₂), 126.44 (s, Ar-CH), 135.03 (s, Ar-C), 136.09 (s, Ar-CH), 150.41 (s, Ar-C). **²⁹Si-INEPT-NMR** (298 K, C₆D₆, 60 MHz): -16.61 (m, SiNH₂). **IR** (ATR, 32 Scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 412.13 (s), 443.04 (s), 504.86 (s), 550.19 (s), 620.25 (s), 640.86 (m), 733.59 (m), 768.62

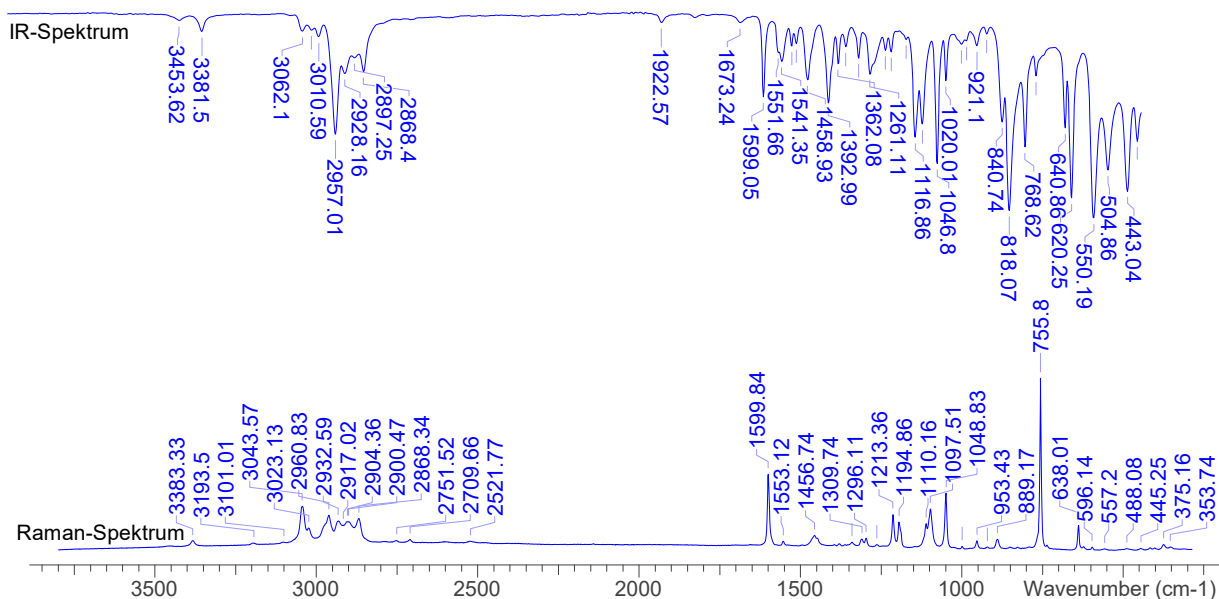
(s), 818.07 (s), 840.74 (m), 890.19 (w), 921.10 (w), 954.07 (w), 970.56 (w), 1020.01 (m), 1046.80 (s), 1094.20 (m), 1116.86 (s), 1145.71 (w), 1193.11 (w), 1211.65 (w), 1261.11 (m), 1296.14 (w), 1337.35 (w), 1362.08 (w), 1392.99 (m), 1458.93 (m), 1493.96 (w), 1508.38 (w), 1541.35 (w), 1551.66 (w), 1599.05 (m), 1673.24 (w), 1922.57 (w), 2868.40 (w), 2897.25 (w), 2928.16 (w), 2957.01 (m), 3010.59 (w), 3033.25 (w), 3062.10 (w), 3381.50 (w), 3453.62 (w).
Raman (633 nm, 15 s, 20 Scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 139.56$ (2), 194.08 (1), 197.98 (1), 215.50 (1), 353.74 (1), 375.16 (1), 445.25 (1), 488.08 (1), 557.20 (1), 596.14 (1), 638.01 (2), 755.80 (10), 889.17 (1), 920.33 (1), 953.43 (1), 999.18 (1), 1048.83 (4), 1097.51 (3), 1110.16 (2), 1194.86 (2), 1213.36 (2), 1263.01 (1), 1296.11 (1), 1309.74 (1), 1340.89 (1), 1456.74 (1), 1553.12 (1), 1599.84 (5), 2521.77 (1), 2709.66 (1), 2751.52 (1), 2868.34 (2), 2900.47 (2), 2904.36 (2), 2917.02 (2), 2932.59 (2), 2960.83 (2), 3023.13 (2), 3043.57 (3), 3101.01 (1), 3193.50 (1), 3383.33 (1).

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum

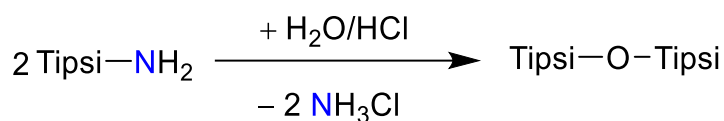


$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum





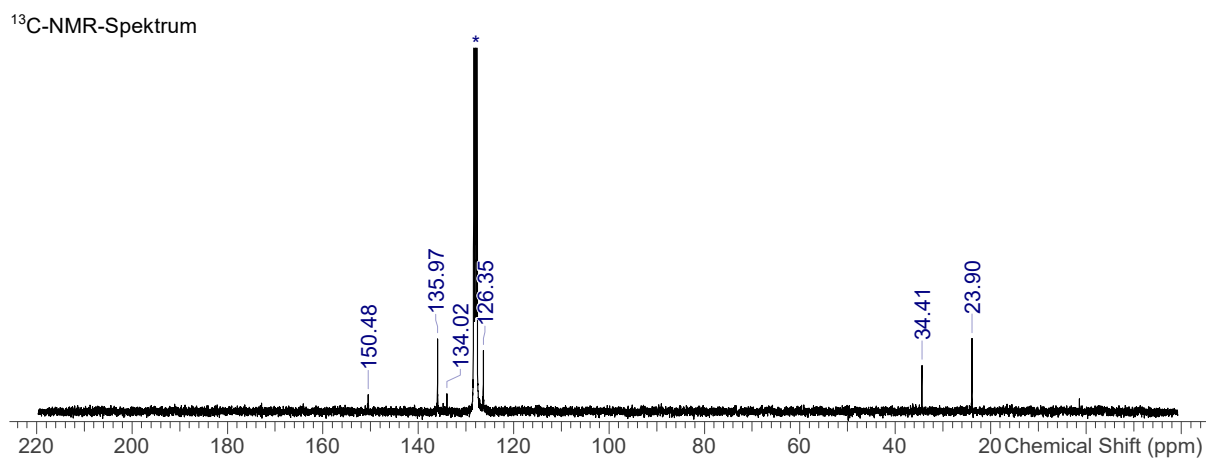
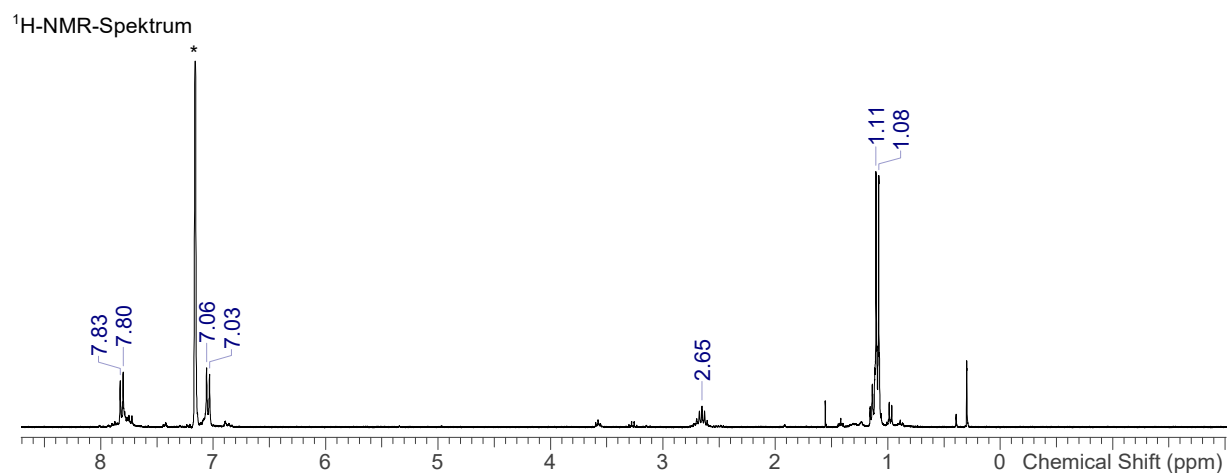
5.6.4 Hydrolyse von Tipsi-NH₂ (8Tipsi)

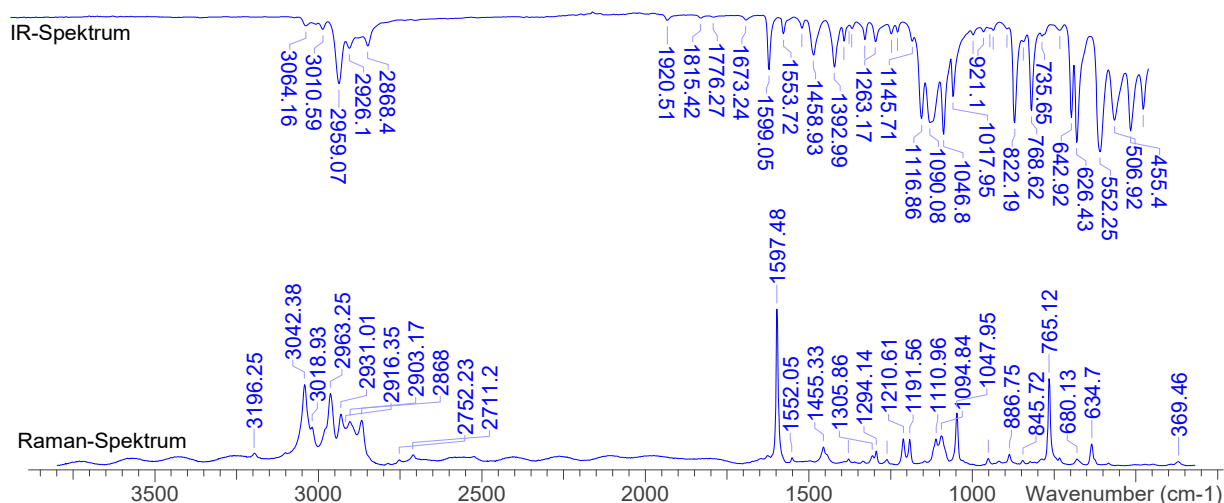


Bei der Umsetzung von Tipsi-Cl mit NH₃ gelangte Feuchtigkeit in das System, sodass nur das Disiloxan erhalten wurde (Kapitel 5.6.3). Die Werte für die Elementaranalyse wichen in mehreren Versuchen von den erwarteten Werten ab.

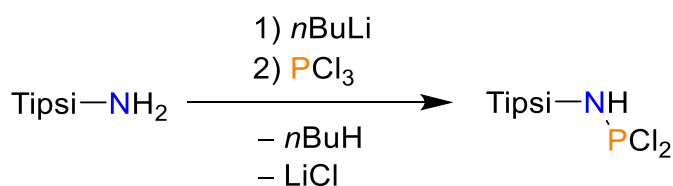
Schmp. 160°C (zers.). **¹H-NMR** (298 K, C₆D₆, 300 MHz): δ = 1.10 (d, 45H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, CH(CH₃)₂), 2.65 (m, 3H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂), 7.05 (d, 6H, ³J_{HH} = 8.3 Hz, Ar-H), 7.82 (d, 6H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, Ar-H). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, C₆D₆, 75 MHz): δ = 24.28 (s, CH(CH₃)₂), 34.79 (s, CH(CH₃)₂), 126.73 (s, Ar-CH), 134.40 (s, Ar-C), 136.35 (s, Ar-CH), 150.86 (s, Ar-C). **IR** (ATR, 32 Scans, cm⁻¹): ν̃ = 416.25 (s), 455.40 (s), 506.92 (s), 552.25 (s), 626.43 (s), 642.92 (s), 680.01 (w), 735.65 (w), 768.62 (s), 795.41 (w), 822.19 (s), 846.92 (w), 890.19 (w), 900.50 (w), 921.10 (w), 954.07 (w), 1017.95 (s), 1046.80 (s), 1090.08 (s), 1116.86 (s), 1145.71 (w), 1193.11 (w), 1211.65 (w), 1263.17 (w), 1296.14 (w), 1337.35 (w), 1345.59 (w), 1362.08 (w), 1392.99 (m), 1458.93 (m), 1496.02 (w), 1553.72 (w), 1599.05 (m), 1673.24 (w), 1776.27 (w), 1815.42 (w), 1920.51 (w), 2868.40 (w), 2926.10 (w), 2959.07 (m), 3010.59 (w), 3064.16 (w). **Raman** (633 nm, 20 s, 15 Scans, cm⁻¹): ν̃ = 151.25 (1), 154.17 (1), 209.66 (1), 307.01 (1), 333.29 (0), 372.24 (0), 586.41 (0), 638.01 (1), 683.76 (0), 736.33 (0), 745.09 (1), 767.48 (5),

804.48 (1), 849.26 (0), 889.17 (1), 954.40 (0), 1048.83 (3), 1097.51 (1), 1114.06 (1), 1193.89 (2), 1213.36 (1), 1263.98 (0), 1297.08 (1), 1308.76 (1), 1447.98 (1), 1458.68 (1), 1555.06 (0), 1600.82 (6), 2525.66 (0), 2711.60 (0), 2755.41 (0), 2869.31 (1), 2906.31 (1), 2933.57 (2), 2964.72 (2), 2981.27 (1), 3021.18 (1), 3043.57 (2), 3105.88 (0), 3198.36 (0). **MS** (CI, pos, THF, m/z): 385 [Si(*i*-PrPh)₃]⁺, 667 [M - *i*-PrPh]⁺, 701 [M - 2·(*i*-Pr)]⁺, 786 [M]⁺.





5.6.5 Synthese von Tipsi–N(H)PCl₂ (4Tipsi)



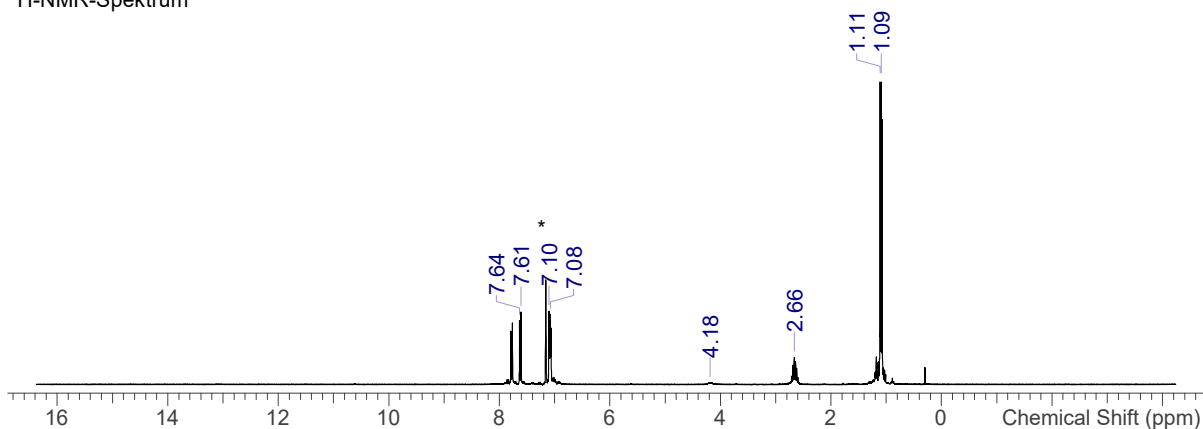
Eine Lösung aus Tipsi–NH₂ (0.84 g, 2.1 mmol) in Et₂O (10 mL) wird tropfenweise mit *n*BuLi (0.98 mL, 2.5 mmol, 2.5 m in *n*-Hexan) bei RT versetzt und im Anschluss für 45 min gerührt. Danach wird die farblose Suspension auf –50 °C gekühlt und tropfenweise über eine Kanüle zu einer auf –50 °C temperierten PCl₃-Lösung (0.21 mL, 2.5 mmol) in Et₂O (10 mL) gegeben. Nach dem Erwärmen der Suspension auf RT wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand viermal mit *n*-Hexan extrahiert. Beim erneuten Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein farbloser Feststoff zurück, der aus *n*-Hexan bei –30 °C umkristallisiert wird. Der Überstand wird abgenommen und für weitere Fraktionen aufgearbeitet. Die zurückbleibenden Kristalle werden im Vakuum getrocknet, sodass ein farbloser Feststoff resultiert. Dieser besteht aus einem Gemisch aus Tipsi–Cl und Tipsi–N(H)PCl₂. Die Zusammensetzung kann mittels ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelt werden. Beispielsweise: 1.09 g Gemisch mit 46 % Produkt
Ausbeute: 0.42 g (0.83 mmol, 40 %)

Die Ausbeute wurde spektroskopisch bestimmt. Aufgrund der Verunreinigung des Produktes mit signifikanten Mengen an Tipsi–Cl weichen die Werte der Elementaranalyse vom erwarteten Wert ab. Des Weiteren konnte im ²⁹Si-INEPT-Spektrum kein Signal beobachtet werden. Weil

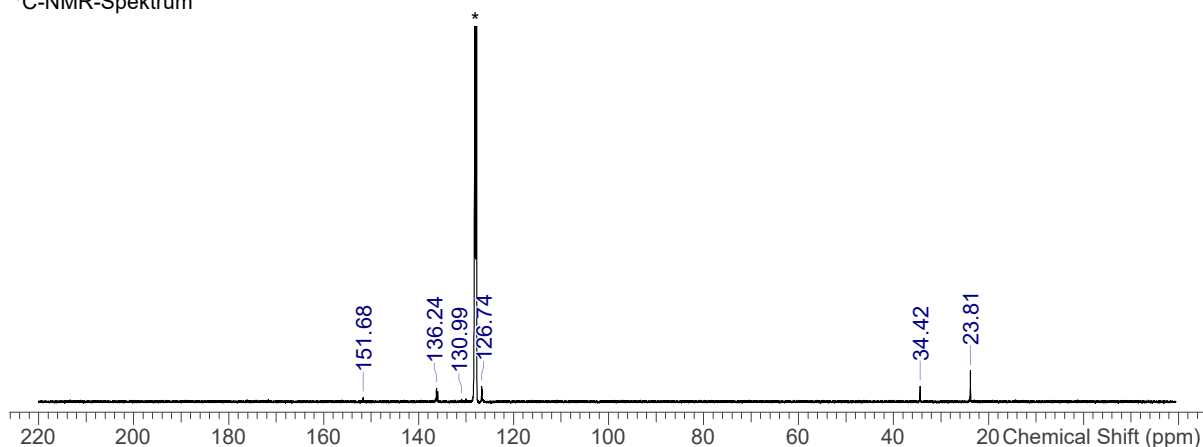
ein Produktgemisch vorliegt, wurde auf die Aufnahme eines IR- und Raman-Spektrums verzichtet.

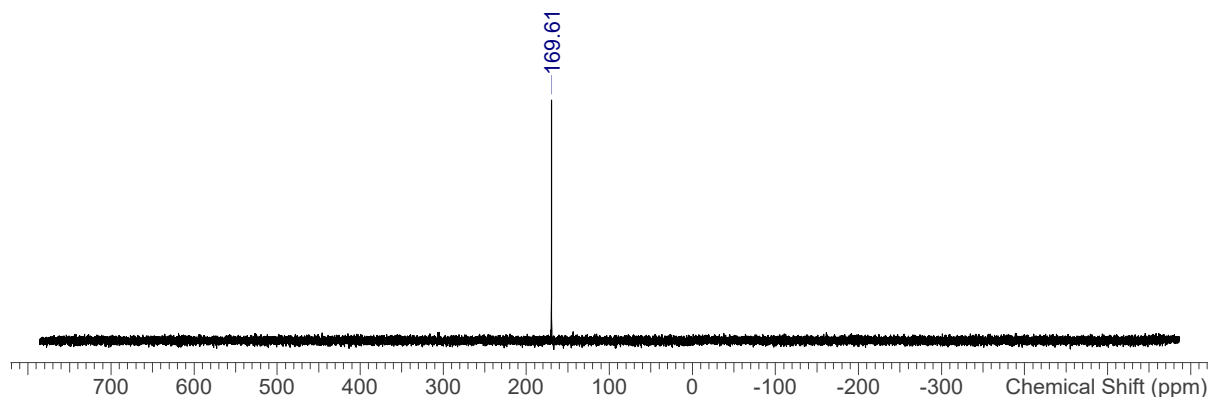
Schmp. 95 °C. **EA** ber. (gef.) in %: C 64.53 (67.00), H 6.82 (6.71), N 2.79 (2.85). **¹H-NMR** (298 K, C₆D₆, 300 MHz): δ = 1.10 (d, 18H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, CH(CH₃)₂), 2.66 (m, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, CH(CH₃)₂), 4.18 (s, 1H, NHPCl₂), 7.09 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, Ar-H), 7.62 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, Ar-H). **³¹P-NMR** (300 K, CDCl₃, 121.49 MHz): δ = 169.6 (s, NHPCl₂). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, C₆D₆, 75 MHz): δ = 23.81 (s, CH(CH₃)₂), 34.42 (s, CH(CH₃)₂), 126.74 (s, Ar-CH), 130.99 (s, Ar-C), 136.24 (s, Ar-CH), 151.68 (s, Ar-C). **MS** (CI, pos, Isobutan, m/z): 385 [M – NHPCl₂]⁺, 457 [M – *i*-Pr]⁺, 467 [M – Cl]⁺.

¹H-NMR-Spektrum

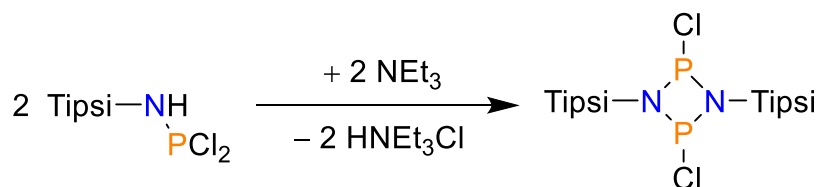


¹³C-NMR-Spektrum





5.6.6 Synthese von $[\text{PCl}(\mu\text{-NTipsi})_2]$ (**5Tipsi**)



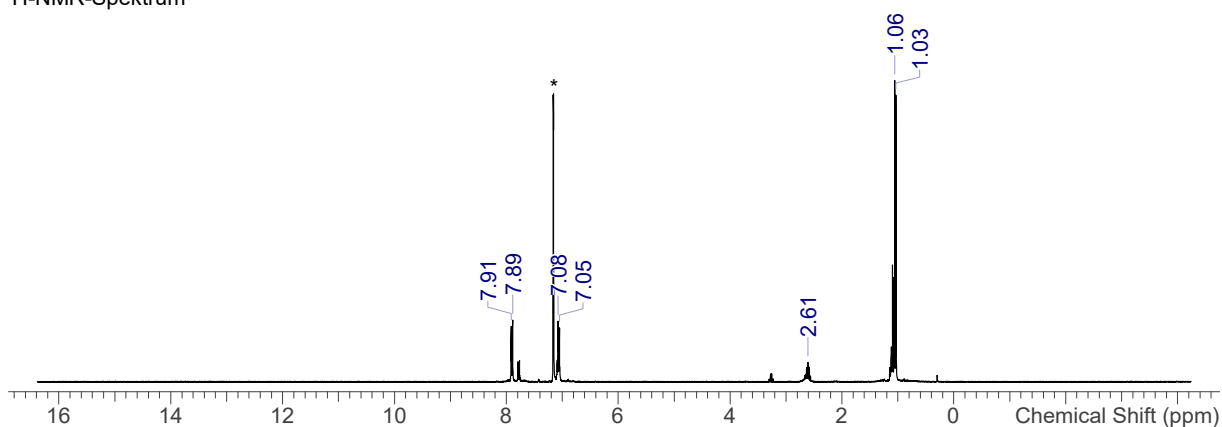
Ein Gemisch aus Tipsi–Cl und Tipsi–N(H)PCl₂ (50:50, 0.39 g, 0.78 mmol) wird in *n*-Hexan (15 mL) suspendiert und bei RT langsam tropfenweise mit NEt₃ (0.26 g, 2.55 mmol, 0.73 g·cm⁻³, 0.36 mL) versetzt. Die Suspension wird für anderthalb Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff mit *n*-Hexan (15 mL) versetzt. Nach viermaliger Extraktion wird das Filtrat verworfen und der Rückstand getrocknet. Anschließend erfolgt eine dreimalige Extraktion mit Benzen (10 mL). Das Lösungsmittel wird erneut entfernt und der Rückstand getrocknet. Es resultiert ein farbloser Feststoff. Dieser besteht aus einem Gemisch aus Tipsi–Cl und $[\text{ClP}(\mu\text{-NTipsi})_2]$. Die Zusammensetzung kann mittels ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelt werden. Beispielsweise: 0.17 g Gemisch mit 72 % Produkt

Ausbeute: 0.13 g (0.14 mmol, 36 %)

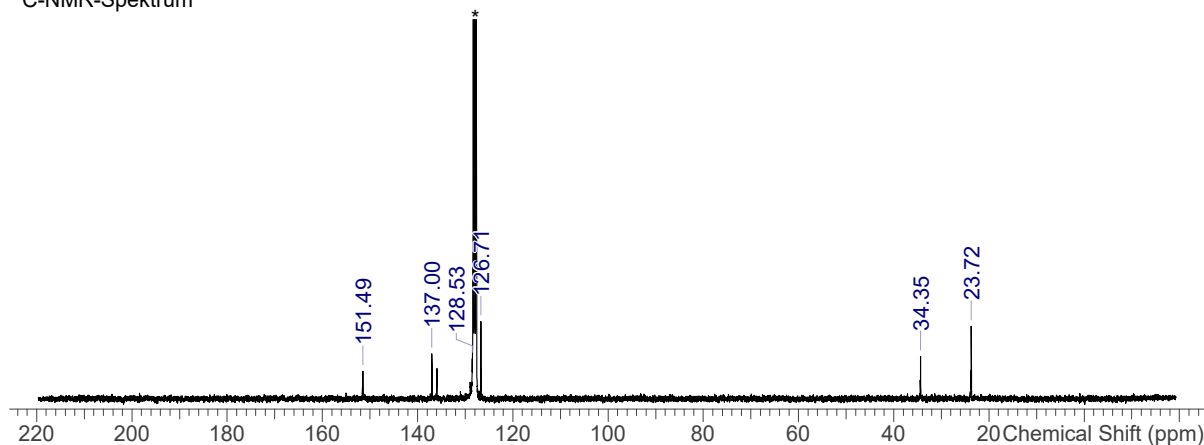
Die Ausbeute wurde spektroskopisch bestimmt. Aufgrund der Verunreinigung des Produktes mit signifikanten Mengen an Tipsi–Cl weichen die Werte der Elementaranalyse vom erwarteten Wert ab. Des Weiteren konnte im ²⁹Si-INEPT-Spektrum kein Signal beobachtet werden. Weil ein Produktgemisch vorliegt, wurde auf die Aufnahme eines IR- und Raman-Spektrums verzichtet.

Schmp. 245 °C (zers.). **¹H-NMR** (298 K, C₆D₆, 300 MHz): δ = 1.04 (d, 18H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, CH(CH₃)₂), 2.61 (m, 3H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, CH(CH₃)₂), 7.06 (d, 6H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, Ar-H), 7.90 (d, 6H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, Ar-H). **³¹P-NMR** (300 K, C₆D₆, 121.49 MHz): δ = 221.5 (s, [NPCl]₂). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, C₆D₆, 75 MHz): δ = 23.72 (s, CH(CH₃)₂), 34.35 (s, CH(CH₃)₂), 126.71 (s, Ar-CH), 128.53 (s, Ar-C), 137.00 (s, Ar-CH), 151.49 (s, Ar-C). **MS** (CI, pos, Isobutan, m/z): 301 [Si(*i*-PrPh)Ph₂]⁺, 385 [Si(*i*-PrPh)₃]⁺, 896 [M – Cl]⁺, 932 [M]⁺.

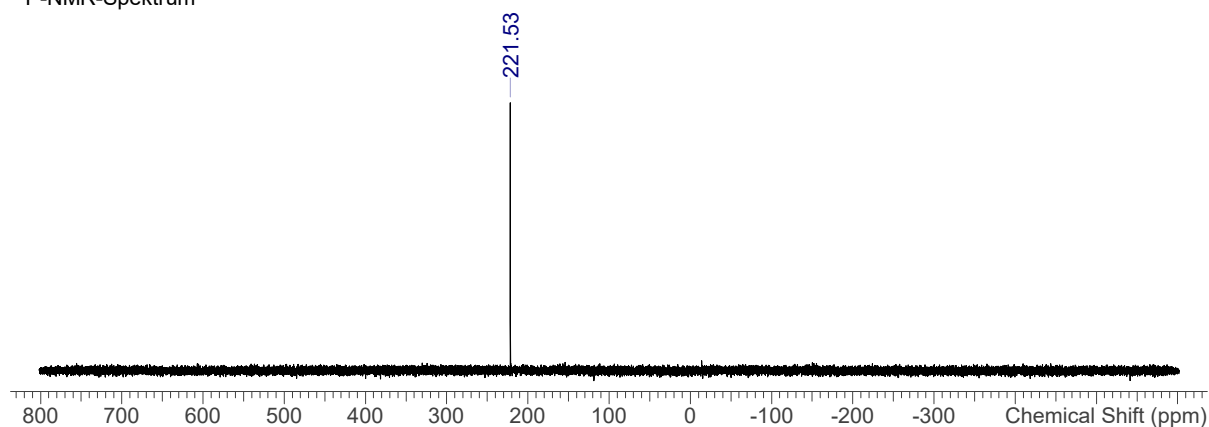
¹H-NMR-Spektrum



¹³C-NMR-Spektrum

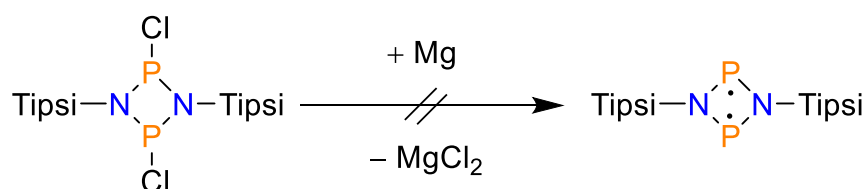


^{31}P -NMR-Spektrum



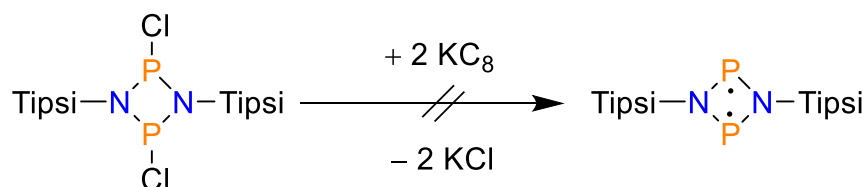
5.6.7 Reduktionsversuche von $[\text{PCl}(\mu\text{-NTipsi})_2]$ (**5**Tipsi)

Prozedur 1:



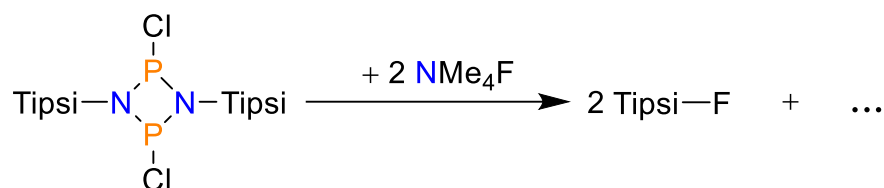
Eine Lösung aus $[\text{ClP}(\mu\text{-NTipsi})_2]$ (0.27 g, 0.25 mmol) in DME (8 mL) oder THF (8 mL) wurde auf aktiviertes Magnesium gegeben, welches mit einem Glasrührfisch gerührt wurde. Das Gemisch wurde über eine Woche bei RT gerührt. Es konnte im ^{31}P -NMR-Spektrum keine Reaktion beobachtet werden.

Prozedur 2:



Eine Lösung aus $[\text{ClP}(\mu\text{-NTipsi})_2]$ (0.27 g, 0.25 mmol) THF (8 mL) wurde auf Kaliumgraphit gegeben, welches mit einem Glasrührfisch gerührt wurde. Das Gemisch wurde bei RT gerührt. Es konnte nur $\text{Tipsi}-\text{Cl}$ isoliert werden.

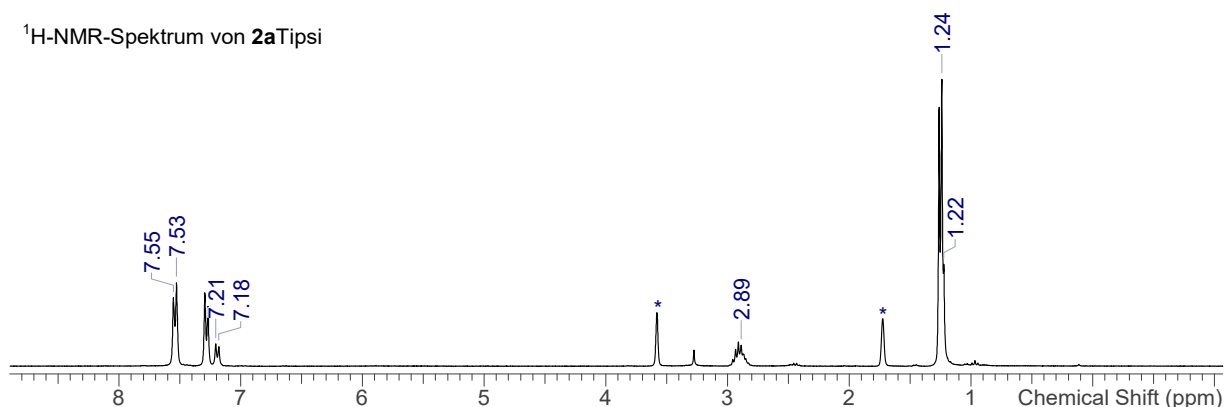
5.6.8 Abspaltungsversuch mit $[\text{PCl}(\mu\text{-NTipsi})]_2$ (**5Tipsi**)



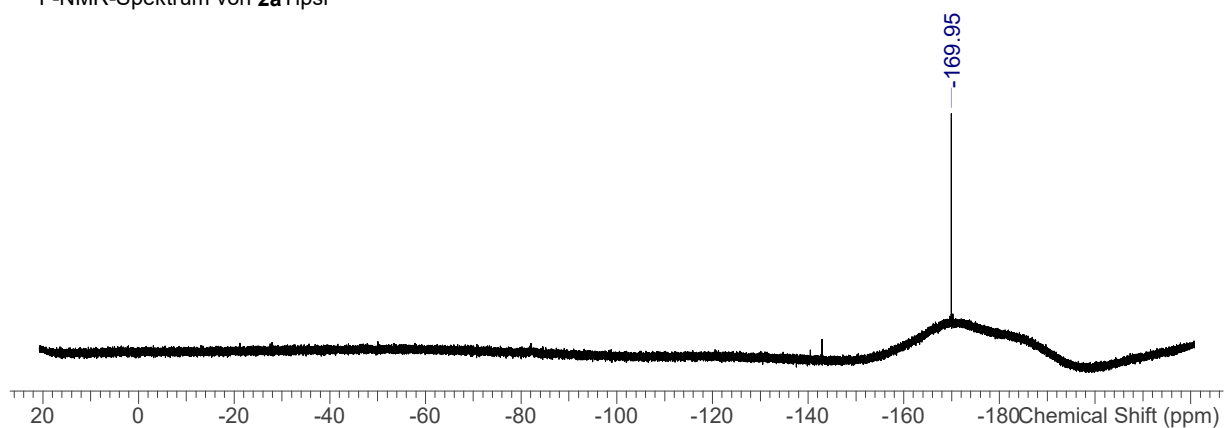
In einem NMR-Röhrchen wurden $[\text{ClP}(\mu\text{-NTipsi})]_2$ (0.014 g, 0.015 mmol) und Tetramethylammoniumfluorid (0.003 g, 0.03 mmol) in THF- d_8 gelöst. Nach einer Durchmischung der Suspension im Ultraschallbad für 10 min wurden NMR-Spektren aufgenommen. Es konnte nur Tipsi-Cl (**2Tipsi**) und Tipsi-F (**2aTipsi**) detektiert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (298 K, THF- d_8 , 300 MHz): $\delta = 1.23$ (d, 18H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.89 (m, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.19 (d, 6H, $^2J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, Ar-*H*), 7.54 (d, 6H, $^2J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, Ar-*H*). **$^{19}\text{F-NMR}$** (298 K, THF- d_8 , 470.5 MHz): $\delta = -170.0$ (s, SiF).

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2aTipsi**

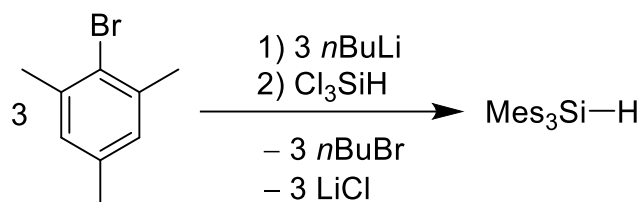


$^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum von **2aTipsi**



5.6.9 Synthese von $\text{Mes}_3\text{Si-H}$ ($1\text{Mes}_3\text{Si}$)

Die Synthese erfolgte nach einer bekannten Literaturvorschrift.^[100] Alle Gerätschaften, welche mit Cl_3SiH in Verbindung kommen, sollten sofort nach Gebrauch mit Aceton gespült werden!



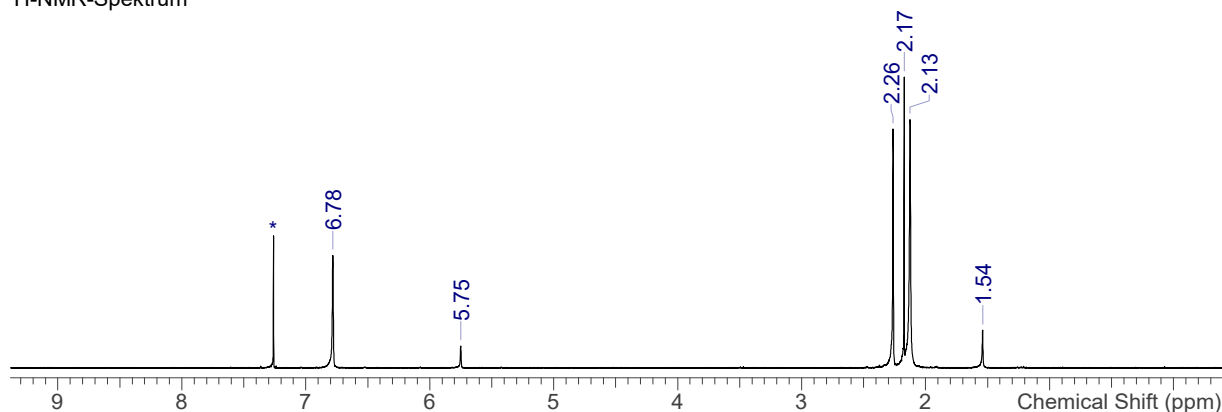
In einem 500 mL-Dreihalskolben (dreimal N29-Schliffe) mit Rückflusskühler und Tropftrichter wird MesBr (25.00 g; 126.26 mmol; $1.301 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; 19.2 mL) in Et_2O (125 mL) gelöst. Zu dieser farblosen Lösung wird langsam $n\text{BuLi}$ (76.00 mL; 2.5 M in n -Hexan, 0.190 mol) getropft. Nach fünf Stunden Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit n -Hexan (100 mL) mehrfach extrahiert. Anschließend wird das Lösungsmittel erneut entfernt, wodurch ein farbloser Feststoff zurückbleibt.

In einem 250 mL-Dreihalskolben (mit Rückflusskühler und Tropftrichter) wird Mes-Li (21.14 g; 0.105 mol) eingewogen und in Benzen (75 mL) suspendiert. Dazu wird langsam eine Lösung aus Cl_3SiH (4.65 g; 0.035 mol; $1.342 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; 3.5 mL) in Benzen (75 mL) getropft. Anschließend wird die Suspension für zwölf Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in Et_2O aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wird mit Diethylether ausgeschüttelt und die vereinten organischen Phasen mit Wasser gewaschen. Danach wird die Ether-Phase über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Von der erhaltenen schwach gelben Flüssigkeit wird bei $1\cdot 10^{-3}$ mbar mit steigender Temperatur bis maximal 140°C überschüssiges Mesitylen abkondensiert. Der zurückbleibende Feststoff wird mit wenig eiskaltem Aceton auf einer Fritte gewaschen. Es resultiert ein farbloser Feststoff.

Ausbeute: 5.88 g (2.27 mmol, 42 %)

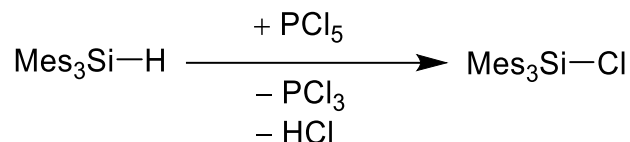
Die vollständigen analytischen Daten können aus der der Literatur entnommen werden.

Smp. 194°C . $^1\text{H-NMR}$ (300 K, CDCl_3 , 300.13 MHz): $\delta = 2.13$ (br s, 18H, *o*-phenyl- CH_3), 2.27 (s, 9H, *p*-phenyl- CH_3), 5.76 (s, 1H, SiH), 6.79 (s, 6H, *m*-phenyl-H).



5.6.10 Synthese von Mes₃Si–Cl (2Mes₃Si)

Die Synthese erfolgte nach einer bekannten Literaturvorschrift.^[210]

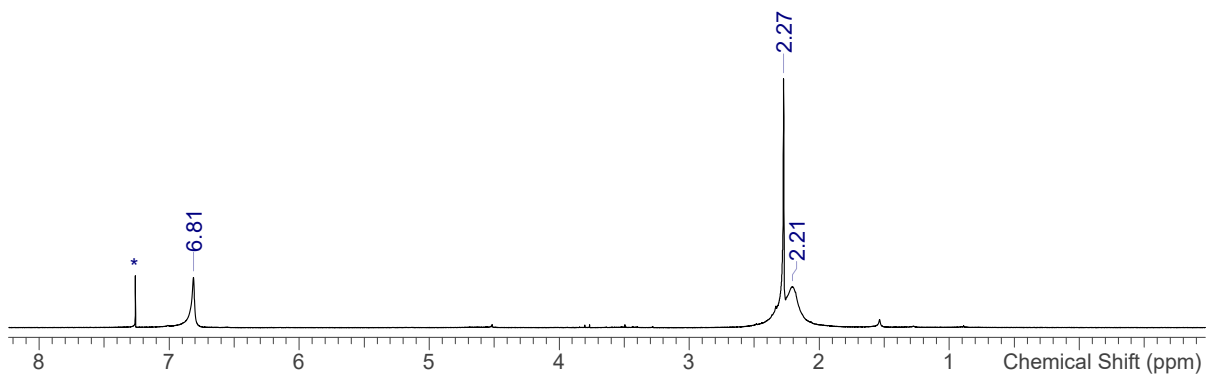


In einem 250 mL-Schlenkkolben werden Mes₃SiH (5.80 g; 15.02 mmol) und PCl₅ (5.50 g; 27.50 mmol) in CCl₄ (100 mL) gelöst. Das Gemisch wird unter Rückfluss erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird über ¹H- und ³¹P-NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion (16 h) wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (80 mL) aufgenommen. Durch langsame Zugabe von Methanol (20 mL) wird das überschüssige PCl₅ vernichtet. Danach wird zur Methanol-Phase ein wenig Wasser gegeben und das Gemisch mit *n*-Hexan ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden vereint mit Wasser gewaschen und danach über MgSO₄ getrocknet. Anschließendes Einengen des Lösungsmittels ergibt einen farblosen Feststoff.

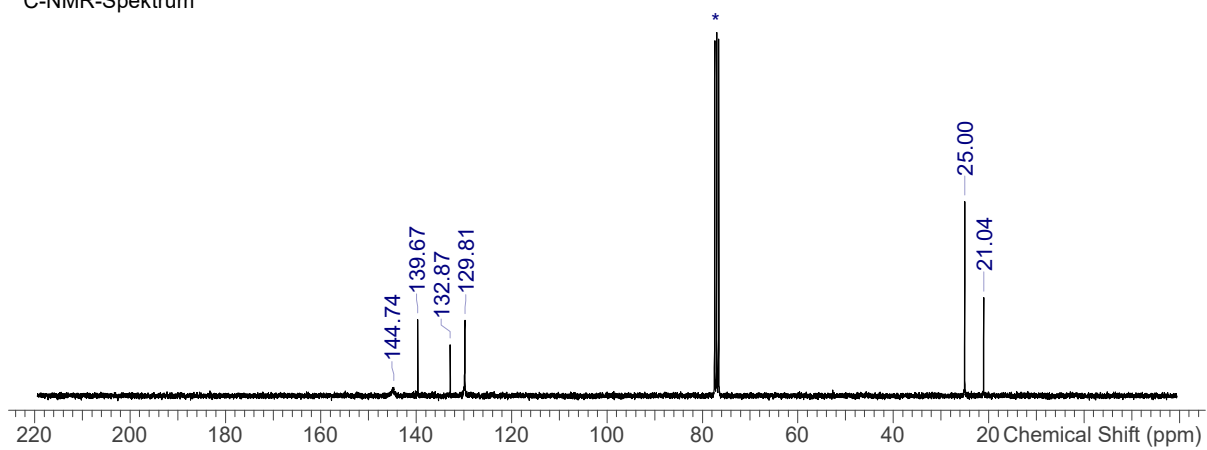
Ausbeute: 6.10 g (2.56 mmol, 96 %)

Smp. 172 °C. **¹H-NMR** (300 K, CDCl₃, 300.13 MHz): δ = 1.97-2.55 (broad s, 18H, *o*-phenyl-CH₃), 2.27 (s, 9H, *p*-phenyl-CH₃), 6.81 (broad s, 6H, *m*-phenyl-H). **¹³C{¹H}-NMR** (300 K, CDCl₃, 75.48 MHz): δ = 21.04 (s, *o*-phenyl-CH₃), 25.00 (s, *p*-phenyl-CH₃), 129.81 (s, *m*-phenyl-C), 132.87 (s, phenyl-C), 139.67 (s, phenyl-C). **²⁹Si-INEPT-NMR** (300 K, CDCl₃, 59.63 MHz): δ = -4.69 (m, SiCl).

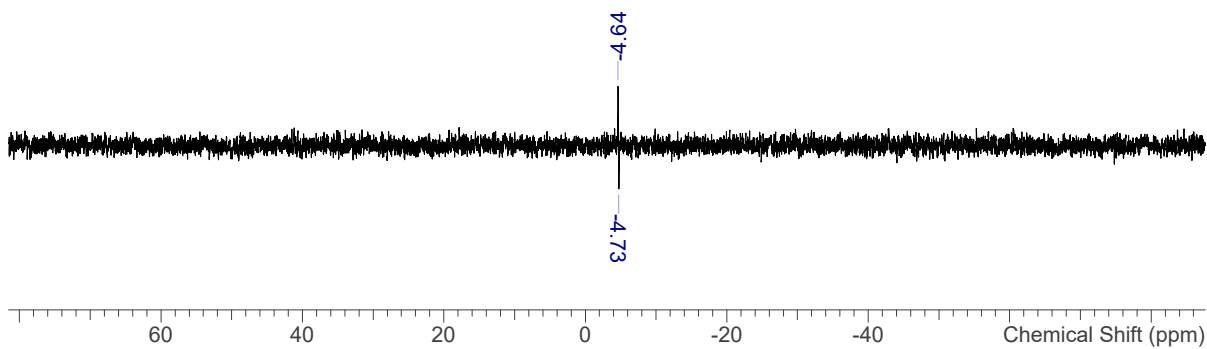
¹H-NMR-Spektrum



¹³C-NMR-Spektrum



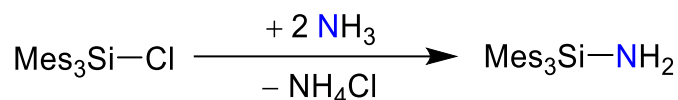
²⁹Si-INEPT-NMR-Spektrum



5.6.11 Synthese von Mes₃Si–NH₂ (3Mes₃Si)

Die Synthese erfolgte nach einer veränderten Literaturvorschrift zur Synthese von Hyp–NH₂.^[84]

Die resultierende Verbindung ist nicht hydrolyseempfindlich.



In einem 250 mL-Dreihalskolben, ausgestattet mit Sicherheitsgefäß, Rückflusskühler mit Überdruckventil und einem Hahnansatz, wird über eine auf 50 °C temperierte Lösung aus Mes₃Si–Cl (2.1 g; 5.00 mmol) in DME (80 mL) ein schwacher Strom aus NH₃ geleitet. Nach mehreren Stunden ballt sich der Niederschlag zusammen, was ein Zeichen dafür ist, dass der Umsatz vollständig ist. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Feststoff mit Wasser und Diethylether aufgenommen. Anschließend wird die wässrige Phase mit Diethylether ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden vereint, mit Wasser ausgeschüttelt und über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels kann der schwach gelbliche Feststoff durch eine Sublimation bei 160 °C und 1 · 10⁻³ mbar aufgereinigt werden.

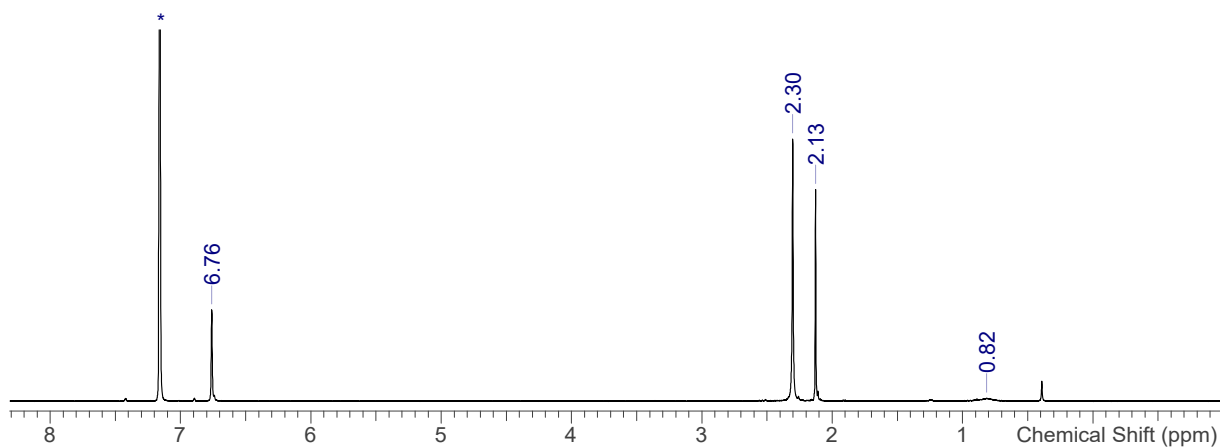
Ausbeute: 1.62 g (4.05 mmol, 80 %)

Kristalle können aus einer gesättigten *n*-Hexan gewonnen werden.

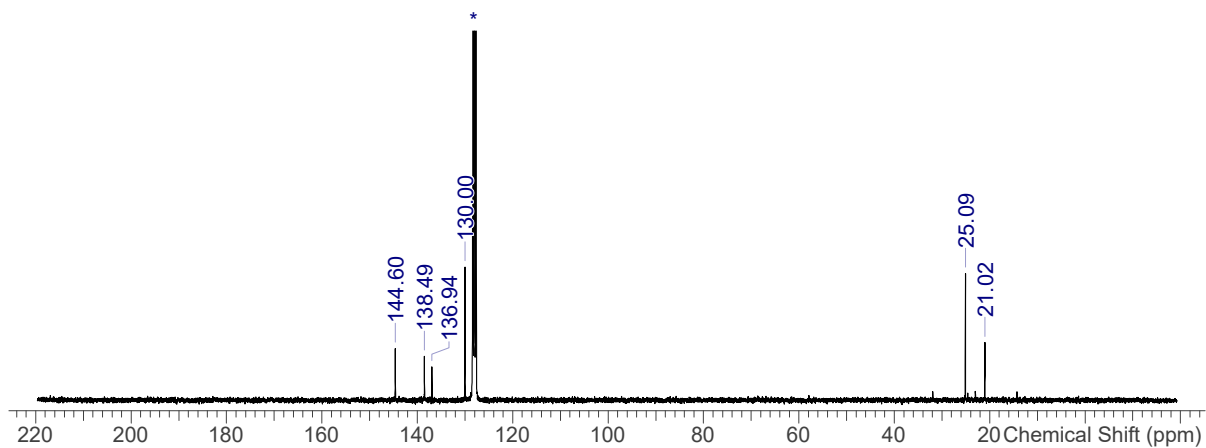
Schmp. 162 °C. **EA** ber. (gef.) in %: C 80.74 (79.56), H 8.78 (8.12), N 3.49 (2.79). **¹H-NMR:** (300 K, C₆D₆, 300.13 MHz): δ = 0.81 (broad s, 2H, SiNH₂), 2.13 (s, 9H, *p*-phenyl-CH₃), 2.30 (s, 18H, *o*-phenyl-CH₃), 6.76 (s, 6H, *m*-phenyl-CH₃). **¹³C{¹H}-NMR** (300 K, C₆D₆, 75.48 MHz): δ = 21.02 (s, *p*-phenyl-CH₃), 25.09 (s, *o*-phenyl-CH₃), 130.00 (s, *m*-phenyl-C), 136.94 (s, phenyl-C), 138.49 (s, phenyl-C), 144.60 (s, phenyl-C). **²⁹Si-INEPT-NMR:** (300 K, CDCl₃, 59.63 MHz): δ = -22.17 (m, SiNH₂). **IR** (ATR, 32 scans, cm⁻¹): ν̃ = 3653.51 (w), 3486.59 (w), 3406.23 (w), 3018.83 (w), 2959.07 (w), 2919.92 (m), 2868.40 (w), 2734.46 (w), 1718.57 (w), 1603.17 (m), 1545.48 (m), 1442.44 (m), 1403.29 (m), 1378.56 (m), 1283.78 (w), 1232.26 (w), 1176.62 (w), 1065.35 (m), 1026.20 (m), 954.07 (w), 923.16 (w), 844.86 (s), 811.89 (s), 620.25 (s), 570.80 (m), 550.19 (m), 506.92 (m), 424.49 (s). **Raman** (633 nm, 12 s, 50 scans, cm⁻¹): ν̃ = 3411.84 (3), 3020.38 (4), 2980.28 (4), 2958.32 (4), 2918.21 (6), 2859.97 (4), 2731.07 (3), 1603.46 (5), 1551.90 (2), 1440.19 (2), 1382.90 (3), 1372.40 (3), 1286.46 (5), 1177.62 (1), 1056.36 (2), 1020.07 (1), 955.15 (1), 813.84 (1), 622.88 (1), 587.55 (2), 571.32 (2), 557.00 (3), 554.13 (4), 538.86 (2), 526.44 (1), 438.60 (1), 427.15 (1), 349.81 (1), 329.76 (1), 299.20 (1),

216.13 (2), 175.08 (4). **MS** (CI, pos, Isobutan, m/z): 282 [M – Mes]⁺, 385 [M – NH₂]⁺, 402 [M]⁺.

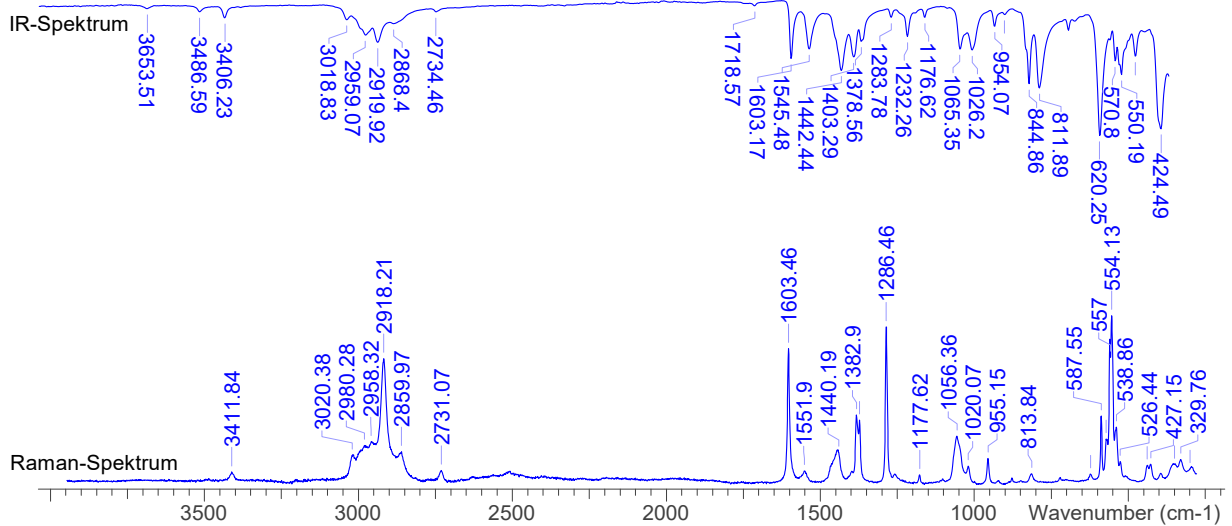
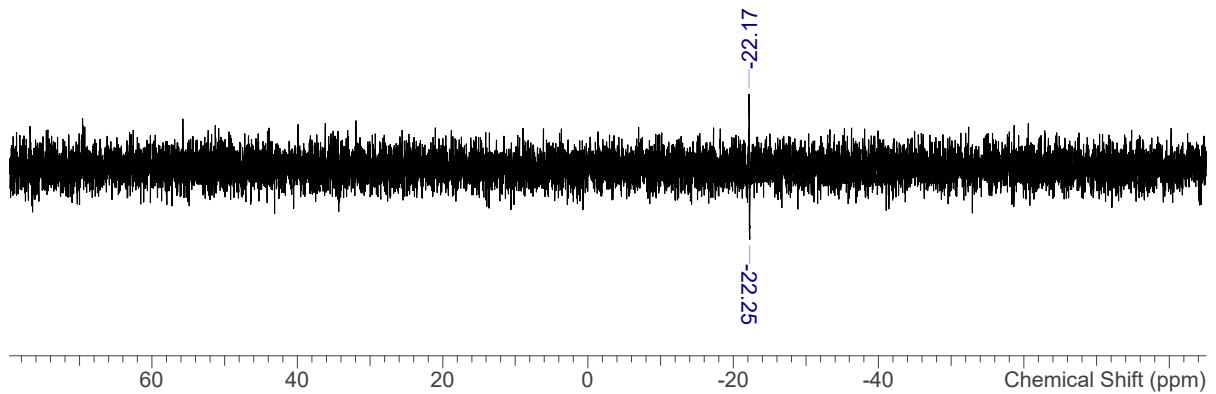
¹H-NMR-Spektrum



¹³C-NMR-Spektrum

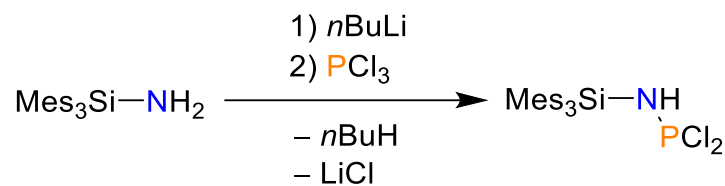


²⁹Si-INEPT-NMR-Spektrum



5.6.12 Synthese von Mes₃Si–N(H)PCl₂ (4Mes₃Si)

Die Synthese erfolgte nach einer veränderten Literaturvorschrift zur Synthese von Hyp–N(H)PCl₂.^[92]



In *n*-Hexan (20 ml) wird Mes₃Si–NH₂ (1.29 g, 3.22 mmol) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu der farblosen Suspension wird über einen Zeitraum von 20 min *n*BuLi (1.28 mL, 2.5 M in *n*-Hexan,

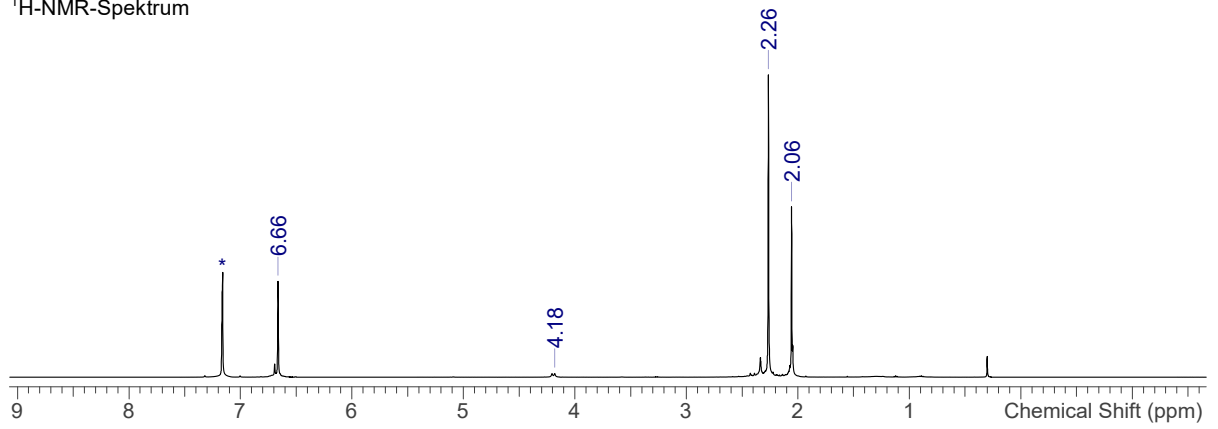
3.22 mmol) getropft. Die gelbe Lösung wird auf RT erwärmt und für 45 min gerührt. Nun wird die Lösung zu einer auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperierten Lösung aus PCl_3 (0.66 g, 4.83 mmol, $1.57\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 0.42 mL) und *n*-Hexan (25 ml) getropft. Danach wird die gelbliche Suspension für 10 min bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Der dabei zurückbleibende schwach gelbe Feststoff wird mit Benzen (15 ml) mehrmals extrahiert. Das Lösungsmittel wird erneut entfernt, wodurch ein farbloser Feststoff erhalten wird.

Ausbeute: 1.45 g (2.88 mmol, 90 %)

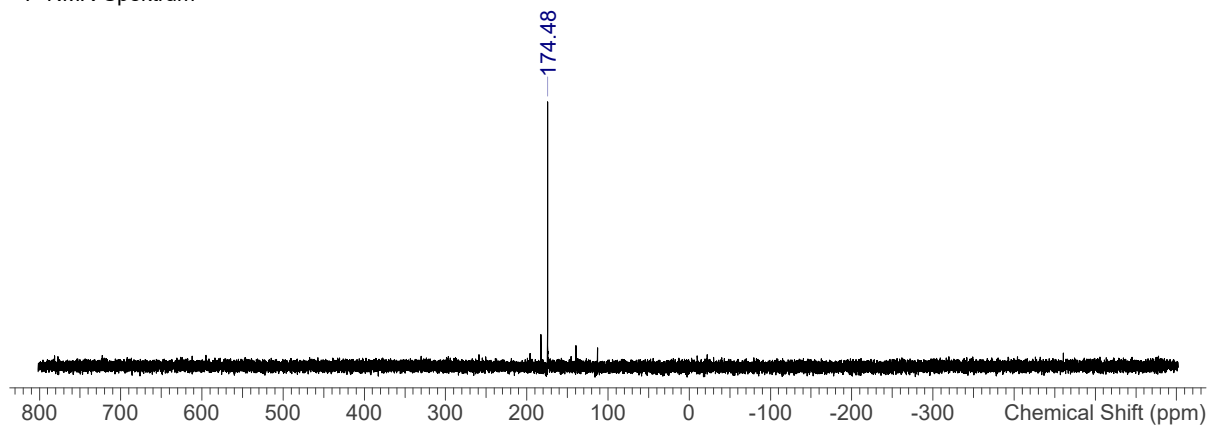
Kristalle können aus seiner gesättigten Benzen-Lösung gewonnen werden.

Schmp. $191\text{ }^{\circ}\text{C}$ (zers.). **EA** ber. (gef.) in %: C 64.53 (64.91), H 6.82 (6.09), N 2.79 (2.15). **$^1\text{H-NMR}$** : (300 K, C_6D_6 , 300.13 MHz): $\delta = 2.05$ (s, 9H, *p*-phenyl- CH_3), 2.26 (s, 18H, *o*-phenyl- CH_3), 4.18 (broad s, 1H, SiNH_2), 6.66 (s, 6H, *m*-phenyl- CH_3). **$^{31}\text{P-NMR}$** : (300 K, CDCl_3 , 121.49 MHz): $\delta = 174.48$ (s, NHPCl_2). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (300 K, C_6D_6 , 75.48 MHz): $\delta = 20.93$ (s, *p*-phenyl- CH_3), 25.20 (s, *o*-phenyl- CH_3), 130.41 (s, Ar-CH), 132.82 (s, Ar-C), 140.01 (s, Ar-C), 144.80 (s, Ar-C). **$^{29}\text{Si-INEPT-NMR}$** : (300 K, CDCl_3 , 59.63 MHz): $\delta = -20.43$ (m, SiNHPCl_2). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3355.58$ (w), 3316.42 (w), 3021.67 (w), 2957.77 (w), 2920.67 (w), 2877.39 (w), 1601.53 (m), 1543.81 (w), 1438.69 (m), 1405.72 (m), 1376.86 (w), 1284.11 (w), 1234.64 (w), 1211.97 (m), 1176.93 (w), 1065.62 (w), 1024.40 (m), 968.75 (w), 941.95 (s), 915.16 (m), 847.14 (m), 721.41 (w), 694.61 (m), 682.25 (m), 628.66 (s), 570.94 (m), 550.33 (m), 531.78 (m), 502.92 (m), 480.25 (s), 430.78 (s). **Raman** (633 nm, 12 s, 50 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3023.24$ (6), 2959.27 (7), 2919.17 (9), 2866.65 (7), 2731.07 (6), 1603.46 (5), 1547.12 (3), 1446.87 (3), 1381.94 (3), 1286.46 (5), 1056.36 (2), 1017.21 (1), 956.10 (1), 693.53 (1), 625.74 (1), 588.51 (2), 566.55 (2), 552.22 (4), 539.81 (2), 477.75 (2), 432.87 (2), 409.00 (1), 358.40 (1), 329.76 (1), 219.95 (2), 177.94 (3). **MS** (CI, pos, Isobutan, m/z): 385 [$\text{M} - \text{NHPCl}_2$] $^+$, 433 [$\text{M} - 2\cdot\text{Cl}$] $^+$, 467 [$\text{M} - \text{Cl}$] $^+$.

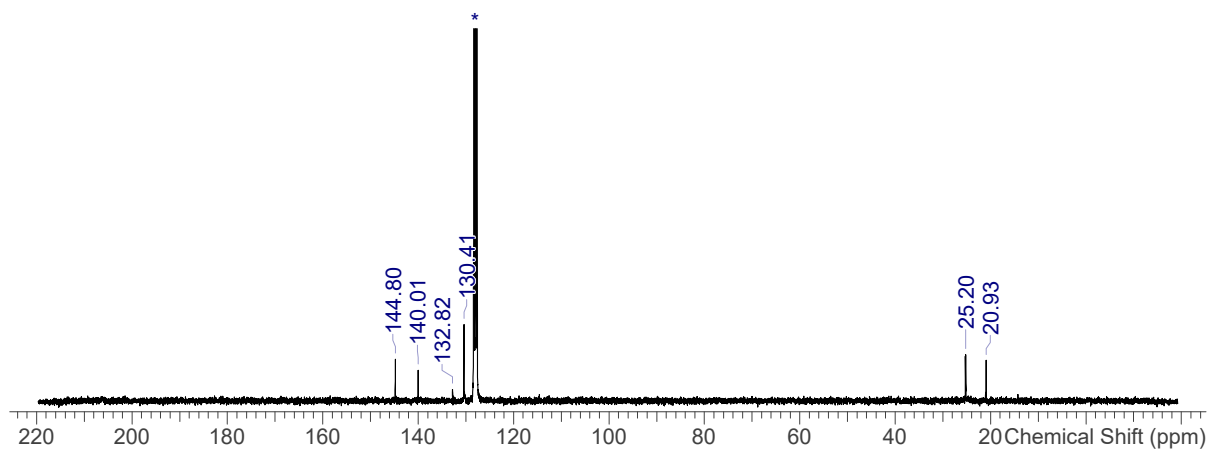
¹H-NMR-Spektrum



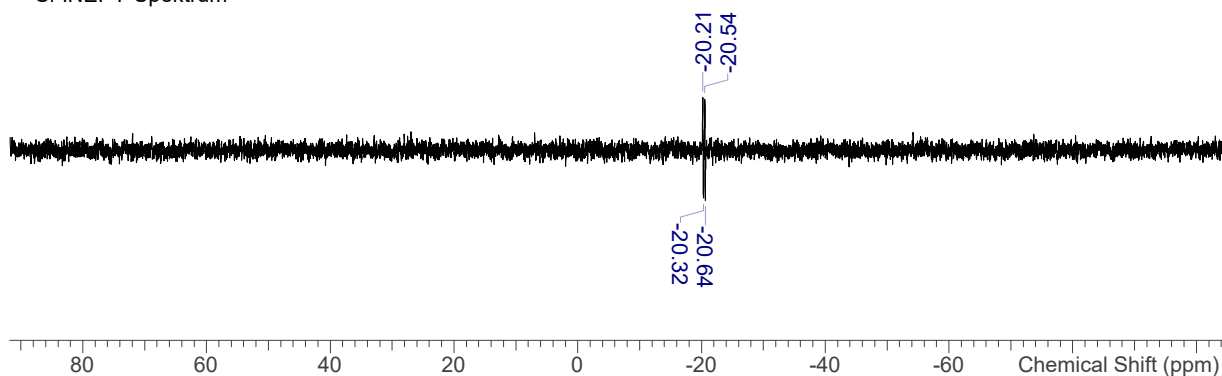
³¹P-NMR-Spektrum



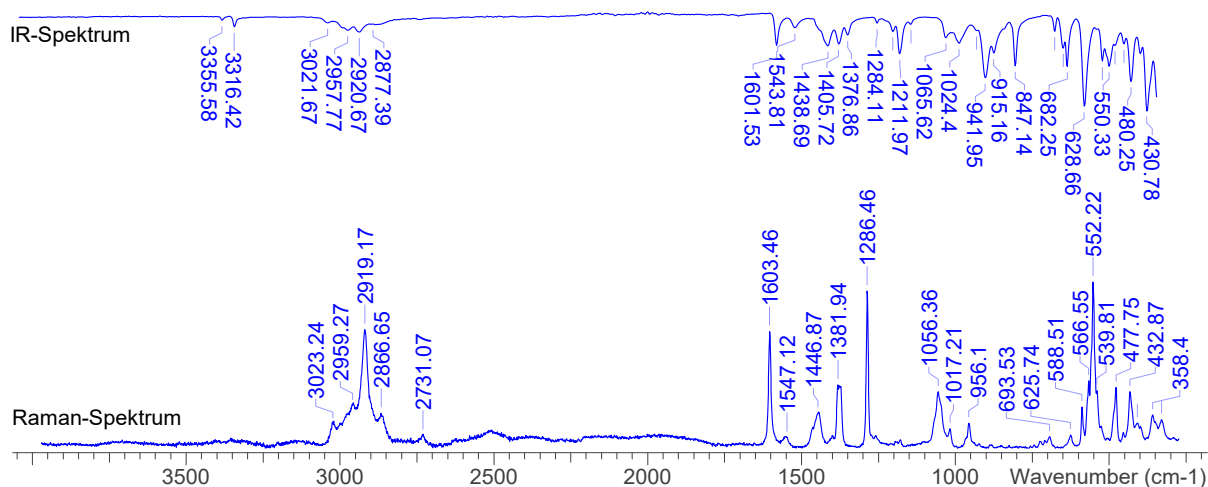
¹³C-NMR-Spektrum



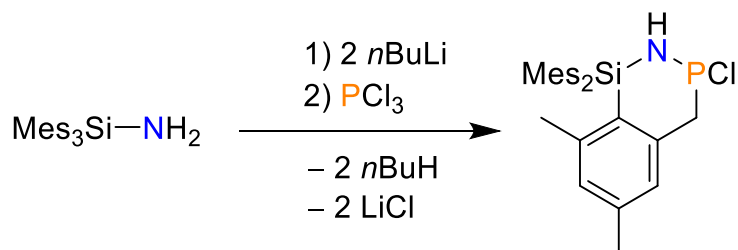
^{29}Si -INEPT-Spektrum



IR-Spektrum



5.6.13 Synthese von $\mathbf{9}$ Mes $_3$ Si



Eine Lösung aus $\text{Mes}_3\text{Si}-\text{NH}_2$ (0.74 g, 1.84 mmol) in Et_2O (15 mL) wird auf 0°C gekühlt und tropfenweise mit $n\text{BuLi}$ (0.75 mL, 1.84 mmol, 2.5 M in n -Hexan) versetzt. Anschließend wird die Suspension für 45 min bei 0°C gerührt, um dann zu einer auf -50°C temperierten Lösung aus PCl_3 (0.55 g, 4.0 mmol, $1.57\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 0.35 mL) in Et_2O (15 mL) über eine Kanüle gegeben zu werden. Nach dem Erwärmen auf RT und Rühren für 20 min wird das Lösungsmittel entfernt

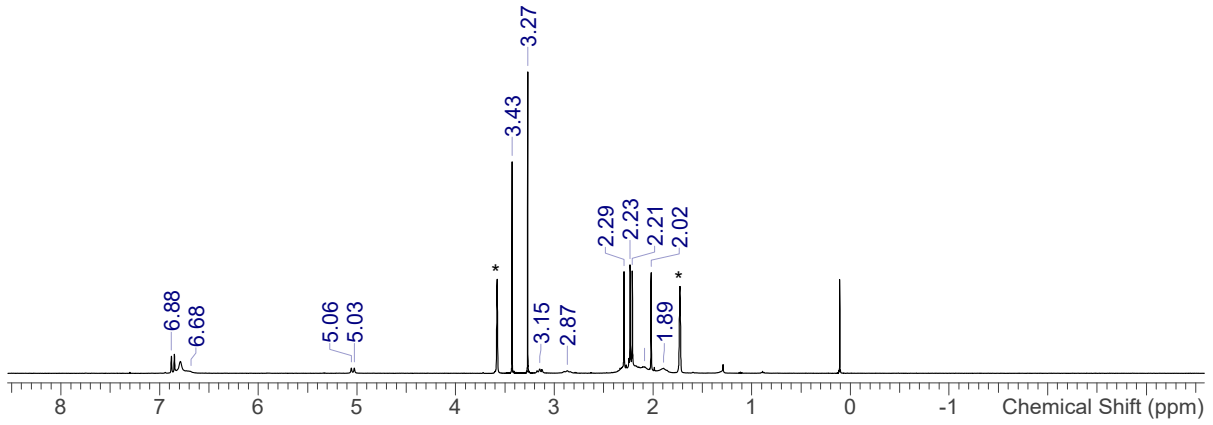
und der zurückbleibende farblose Feststoff mit Benzen (10 mL) extrahiert. Durch Aufkonzentration des Filtrates und Lagerung bei 4 °C können Kristalle erhalten werden. Der Überstand wird entfernt und für weitere Fraktionen aufgearbeitet. Die Kristalle werden im Vakuum getrocknet, sodass ein farbloser Feststoff resultiert.

Bessere Ergebnisse werden mit einer größeren Menge an *n*BuLi (1.50 mL, 3.75 mmol, 2.5 M in *n*-Hexan) erhalten. Aufgrund der Empfindlichkeit der Verbindung konnte trotz mehrerer Wiederholungen keine Elementaranalyse gemessen werden, die den erwarteten Werten entspricht.

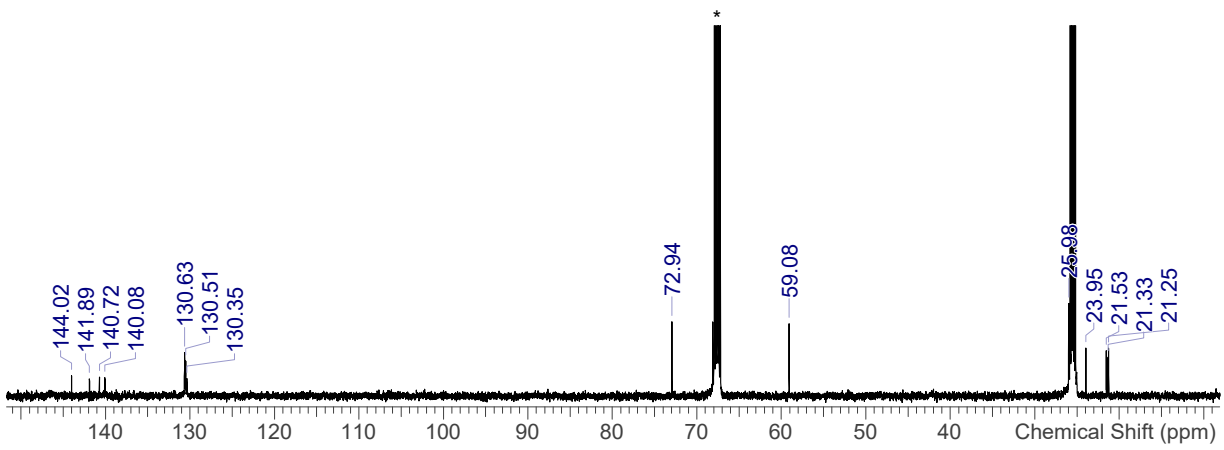
Ausbeute: 0.24 g (0.51 mmol, 28 %)

¹H-NMR: (300 K, THF-*d*₈, 300.13 MHz): δ = 1.89 (br s, 3H, Ar-CH₃), 2.02 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.08 (br s, 3H, Ar-CH₃), 2.21 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.23 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.29 (s, 3H, Ar-CH₃), 3.00 (dt, ²*J*_{HP} = 25.8 Hz, ²*J*_{HH} = 139.8 Hz, 2H, PCH₂C), 3.27 (s, 3H, Ar-CH₃), 3.43 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.26 (s, 18H, *o*-phenyl-CH₃), 4.18 (br d, ²*J*_{HP} = 15.03 Hz, 1H, NH), 6.68-6.88 (s, 6H, Ar-CH). **³¹P-NMR:** (300 K, THF-*d*₈, 121.49 MHz): δ = 142.3 (s, NHPCl). **³¹P-NMR:** (300 K, C₆D₆, 121.49 MHz): δ = 139.0 (s, NHPCl). **¹³C{¹H}-NMR** (300 K, THF-*d*₈, 75.48 MHz): δ = 21.25 (s, Ar-CH₃), 21.33 (s, Ar-CH₃), 21.53 (s, Ar-CH₃), 23.95 (s, Ar-CH₃), 25.66 (s, Ar-CH₃), 25.82 (s, Ar-CH₃), 25.98 (s, Ar-CH₃), 59.08 (s, Ar-CH₃), 72.94 (s, PCH₂C), 130.35 (s, Ar-CH), 130.51 (s, Ar-CH), 130.63 (s, Ar-CH), 140.06 (s, Ar-C), 140.08 (s, Ar-C), 140.72 (s, Ar-C), 141.89 (s, Ar-C), 144.02 (s, Ar-C). **²⁹Si-INEPT-NMR:** (300 K, THF-*d*₈, 59.63 MHz): δ = -22.09 (m, SiNH). **Raman** (633 nm, 20 s, 20 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3377.49 (1), 3075.70 (1), 3021.18 (2), 2954.98 (3), 2917.02 (7), 2876.13 (2), 2734.00 (1), 1602.76 (6), 1553.12 (1), 1442.13 (2), 1382.75 (4), 1373.99 (5), 1287.34 (10), 1055.65 (3), 1011.84 (1), 999.18 (1), 967.06 (1), 955.37 (1), 805.45 (4), 745.09 (2), 725.62 (1), 707.13 (1), 693.50 (1), 628.27 (2), 586.41 (2), 565.97 (5), 550.39 (10), 526.05 (1), 517.29 (1), 454.98 (1), 437.46 (2), 415.07 (2), 345.95 (2), 334.27 (3).

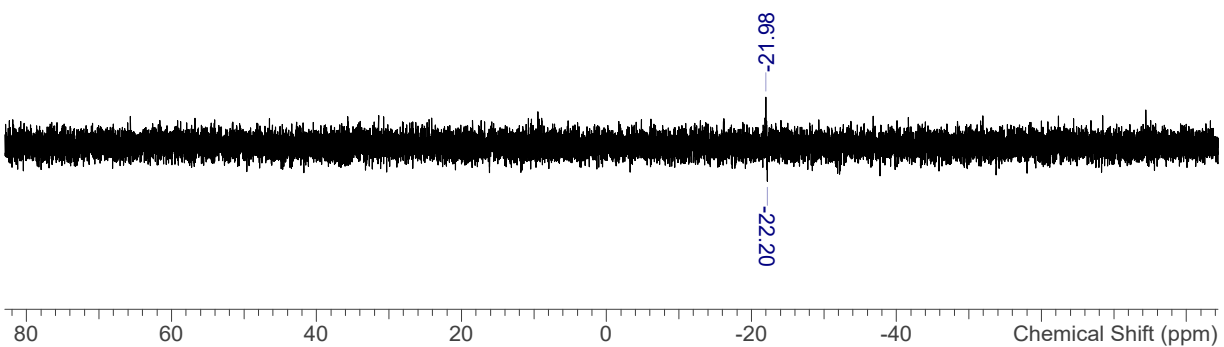
¹H-NMR-Spektrum



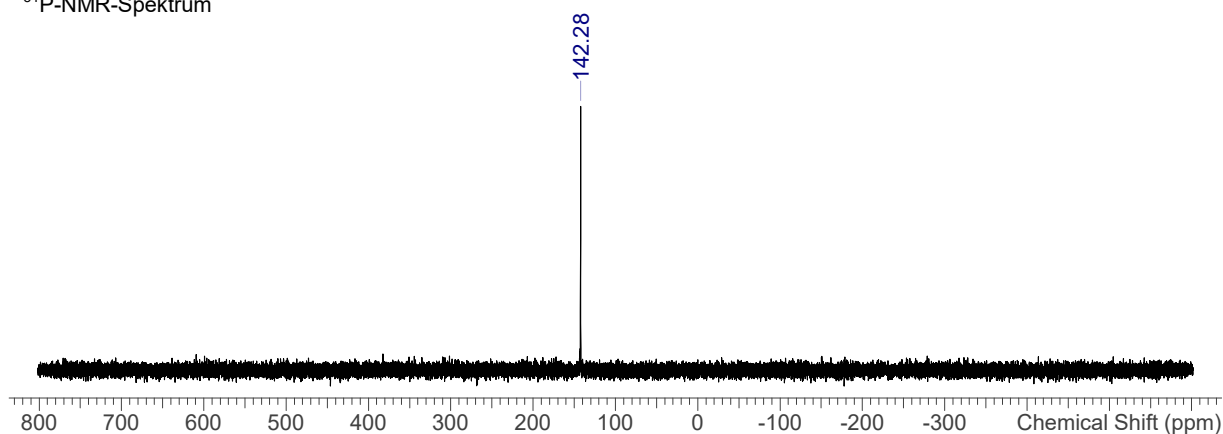
¹³C-NMR-Spektrum



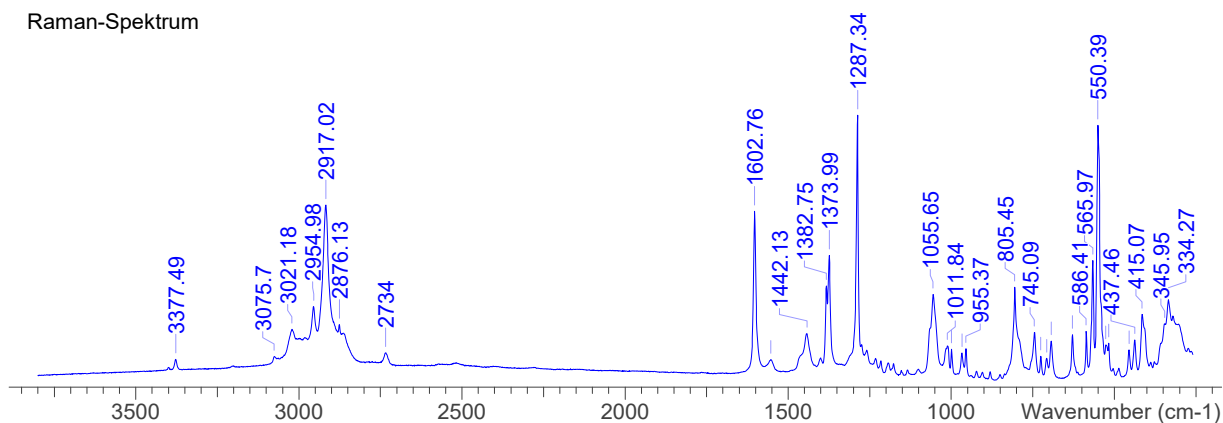
²⁹Si-INEPT-NMR-Spektrum



³¹P-NMR-Spektrum

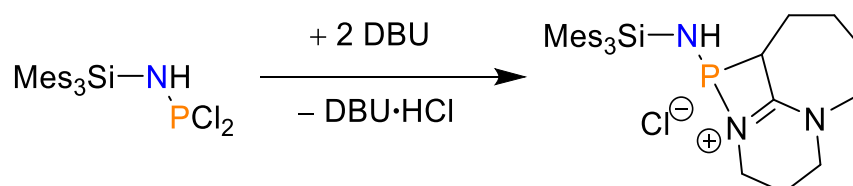


Raman-Spektrum

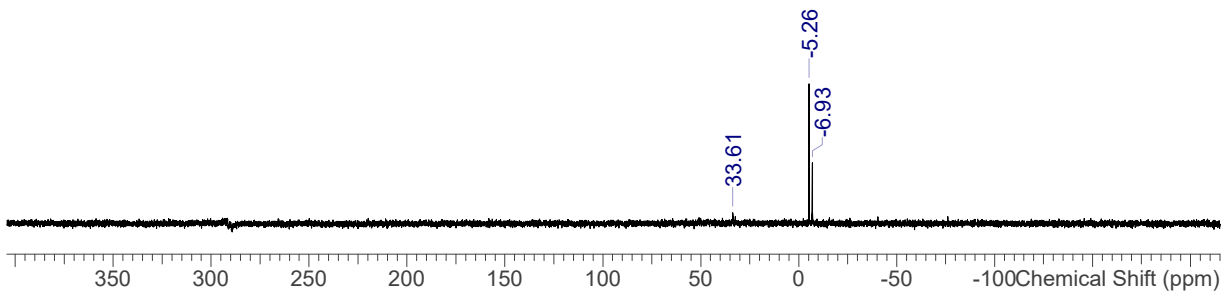


5.6.14 Syntheseveruche von $[\text{PCl}(\mu\text{-NMe}_3\text{Si})]_2$ ($5\text{Me}_3\text{Si}$)

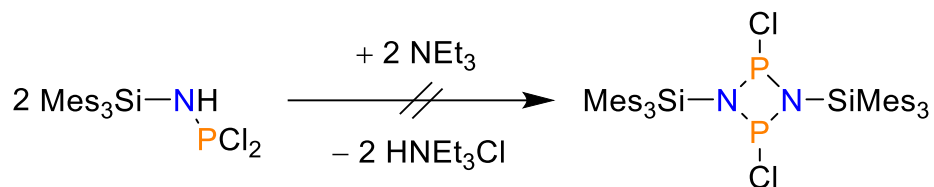
Prozedur 1:



Zu einer Lösung von $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}(\text{H})\text{PCl}_2$ (0.5 g, 0.25 mmol) in THF (5 mL) wurde bei RT tropfenweise DBU (0.15 g, 1.0 mmol, $1.02 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 0.15 mL) getropft. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der farblose Rückstand mit Benzen extrahiert. Das Lösungsmittel wurde nach nicht erfolgreichen Kristallisationsversuchen zu *n*-Hexan gewechselt. Durch Aufkonzentration und Lagerung bei RT konnten Kristalle von $\text{DBU}\cdot\text{HCl}$ erhalten werden.

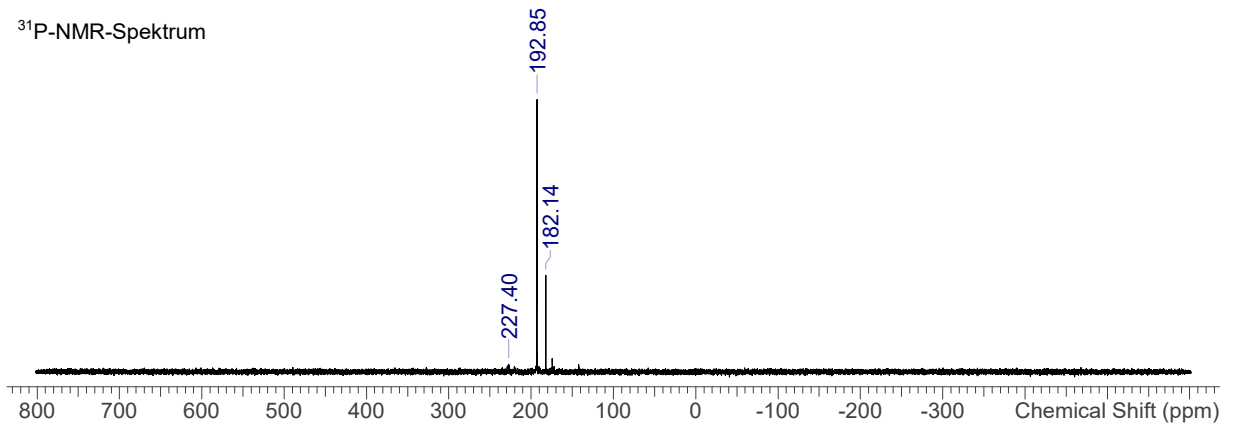


Prozedur 2:

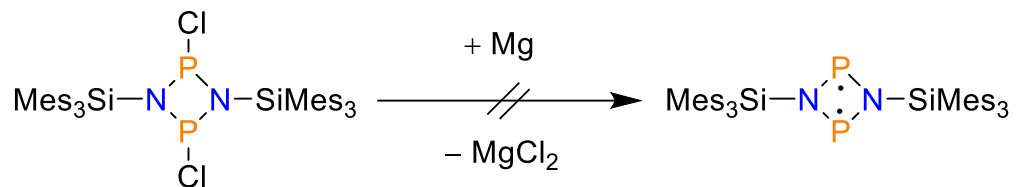


Mes₃Si–N(H)PCl₂ (0.4 g, 0.8 mmol) wurde in THF (10 mL) gelöst und bei RT tropfenweise mit NEt₃ (0.2 g, 2.0 mmol, 0.73 g·cm⁻³, 0.26 mL) versetzt. Die sich bildende Suspension wurde für 30 min gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der gelbliche Rückstand mit Benzen (10 mL) extrahiert. Vom Filtrat wurde das Lösungsmittel entfernt und der gelbliche Rückstand im Vakuum getrocknet. Es resultierte ein hellgelber Feststoff unbekannter Zusammensetzung.

³¹P-NMR-Spektrum

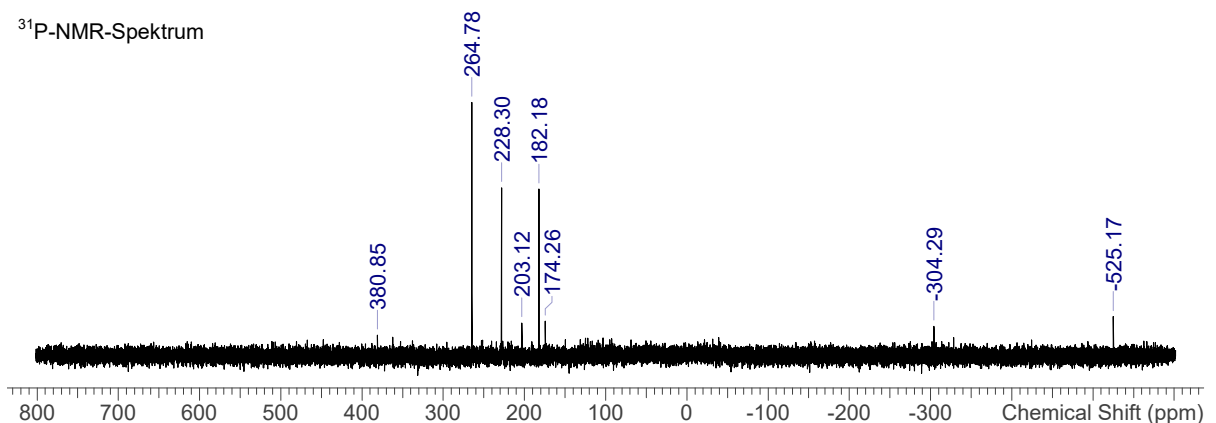


5.6.15 Reduktionsversuche von $[\text{PCl}(\mu\text{-NMe}_3\text{Si})]_2$ ($5\text{Me}_3\text{Si}$)



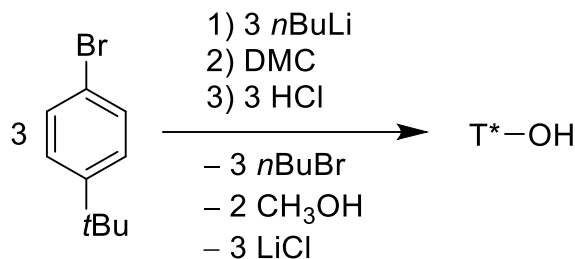
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}(\text{H})\text{PCl}_2$ (0.75 g, 1.5 mmol) wurde in THF (10 mL) gelöst und bei RT tropfenweise mit NEt_3 (0.3 g, 3.0 mmol, $0.73 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 0.4 mL) versetzt. Die sich bildende Suspension wurde für 30 min gerührt und anschließend durch einen Spritzenfilter auf aktiviertes Magnesium gegeben, welches mit einem Glasrührfisch gerührt wurde. Die Reaktion wurde mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie verfolgt. Bisher konnte keine der sich bildenden Verbindungen identifiziert werden.

³¹P-NMR-Spektrum



5.6.16 Synthese von T*–OH (1aT*)

Die Synthese erfolgte nach einer Literaturvorschrift.^[126]



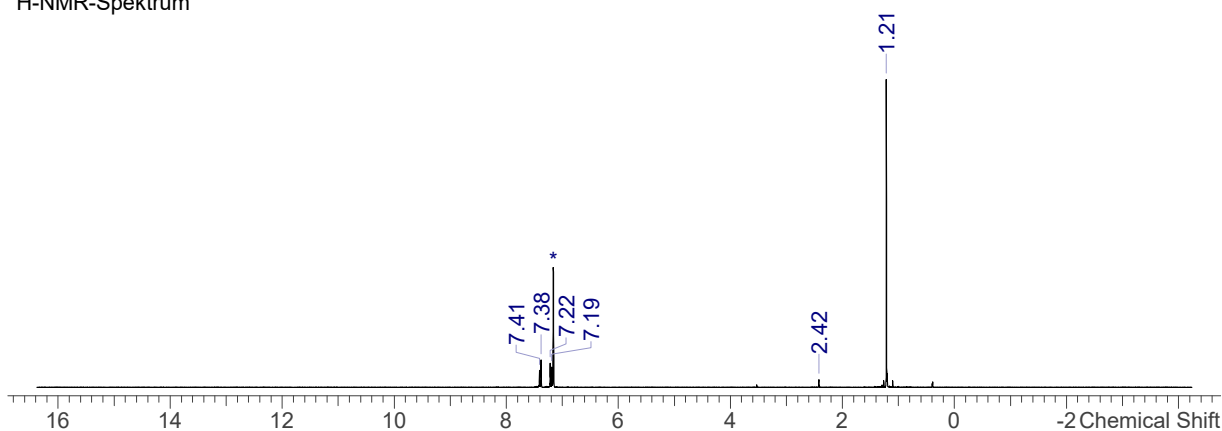
In einem 250-mL-Dreihalschlenkkolben (dreimal mit NS29-Schliff) wird ^tBuPhBr (12.28 g, 57.69 mmol, 1.23 g·cm⁻³, 10.0 mL) in THF (120 mL) gelöst (großer Rührfisch). Die farblose Lösung wird auf –80 °C gekühlt und bei gleichbleibender Temperatur wird *n*BuLi (23.1 mL, 2.5 M in *n*-Hexan, 57.69 mmol) innerhalb von 30 min zugetropft. Nach einer Stunde Rühren bei –80 °C wird Dimethylcarbonat (1.71 g, 19.23 mmol, $\rho = 1.07 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 1.6 mL) tropfenweise zur Lösung hinzugegeben, wonach die Lösung unter Rühren auf RT erwärmt wird. (Auf gute Durchmischung achten!) Durch das Rühren der gelartigen Reaktionsmischung über Nacht entsteht eine hellgelbe, trübe Suspension. Im Folgenden wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch ein hellgelber, öliger Feststoff zurückbleibt. Der Feststoff wird mit Et₂O (300 mL) und anschließend mit Salzsäure (120 mL, 1 mol·L⁻¹) ausgeschüttelt. Es folgt ein Waschen der organischen Phase zweimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (je 60 mL) und zweimal mit Wasser (je 60 mL). Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet. Im Rotationsverdampfer wird das Lösungsmittel entfernt, sodass ein farbloser Feststoff zurückbleibt.

Ausbeute: 8.19 g (19.11 mmol, 99 %)

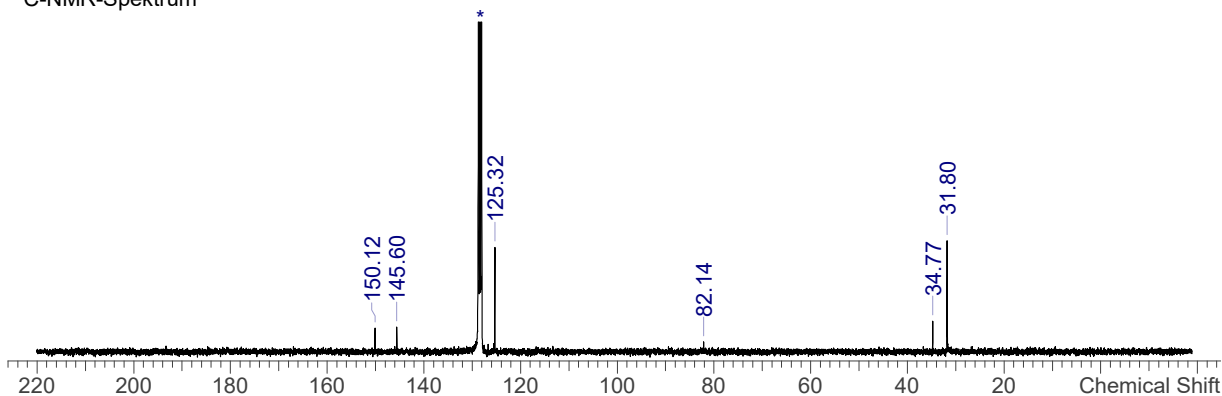
Schmp. 189 °C. **EA** ber. (gef.) in %: C 86.86 (84.89), H 9.41 (9.35). **¹H-NMR** (298.2 K, C₆D₆, 300.13 MHz): $\delta = 1.21$ (s, 27 H, C(CH₃)₃), 2.42 (s, 1 H, OH), 7.20 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 6 H, Ar–CH), 7.39 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 6 H, Ar–CH). **¹³C{¹H}-NMR** (298.2 K, C₆D₆, 125.76 MHz): $\delta = 31.80$ (s, C(CH₃)₃), 34.77 (s, C(CH₃)₃), 82.14 (s, COH), 125.32 (s, Ar–CH); 128.70 (s, Ar–CH), 145.60 (s; Ar–C); 150.12 (s, Ar–C). **IR** (ATR, 32 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu} = 3567$ (w), 3089 (w), 3052 (w), 3031 (w), 2955 (s), 2903 (m), 2864 (m), 2747 (w), 2710 (w), 1921 (w), 1791 (w), 1665 (w), 1609 (w), 1570 (w), 1508 (m), 1475 (m), 1461 (m), 1401 (m), 1360 (m), 1319 (w), 1302 (w), 1296 (w), 1267 (m), 1218 (w), 1203 (m), 1160 (m), 1125 (w), 1109 (m), 1018 (m), 1004 (s), 952 (w), 948 (w), 923 (w), 907 (w), 841 (m), 828 (s), 818 (s), 744 (w), 703 (m), 649

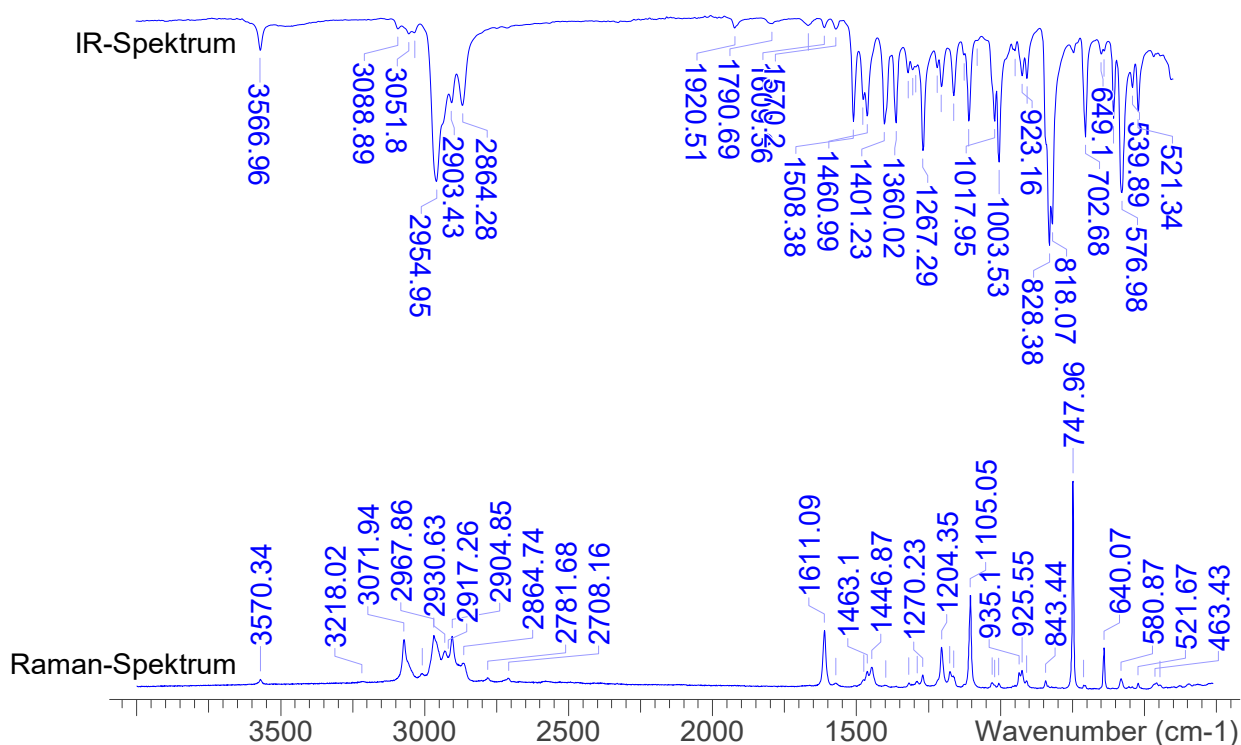
(w), 639 (w), 606 (m), 577 (s), 540 (m), 521 (m), 466 (w), 406 (w). **Raman** (633 nm, 10 s, 10 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3570$ (1), 3212 (1), 3072 (2), 3012 (1), 2968 (3), 2931 (2), 2905 (3), 2867 (1), 2782 (1), 2706 (1), 2574 (1), 1611 (3), 1573 (1), 1476 (1), 1463 (1), 1447 (1), 1402 (1), 1362 (1), 1318 (1), 1308 (1), 1289 (1), 1204 (2), 1176 (1), 1163 (1), 1125 (1), 1105 (5), 1030 (1), 1006 (1), 957 (1), 949 (1), 935 (1), 926 (1), 909 (1), 843 (1), 834 (1), 748 (10), 711 (1), 705 (1), 640 (2), 581 (1), 552 (1), 542 (1), 522 (1), 466 (1), 458 (1), 445 (1), 378 (1), 344 (1), 231 (1), 208 (1), 166 (2), 117 (6), 81 (7). **MS** (CI, pos, Isobutan, m/z): 294 [$t\text{BuPh}_3\text{C} - 2 \cdot (t\text{-Bu})$] $^+$, 355 [$t\text{BuPh}_3\text{C} - t\text{-Bu}$] $^+$, 411 [$t\text{BuPh}_3\text{C}$] $^+$, 428 [M] $^+$.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum



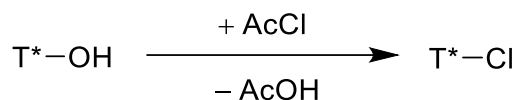
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum





5.6.17 Synthese von T*–Cl (2T*)

Die Synthese erfolgte nach einer Literaturvorschrift.^[130]



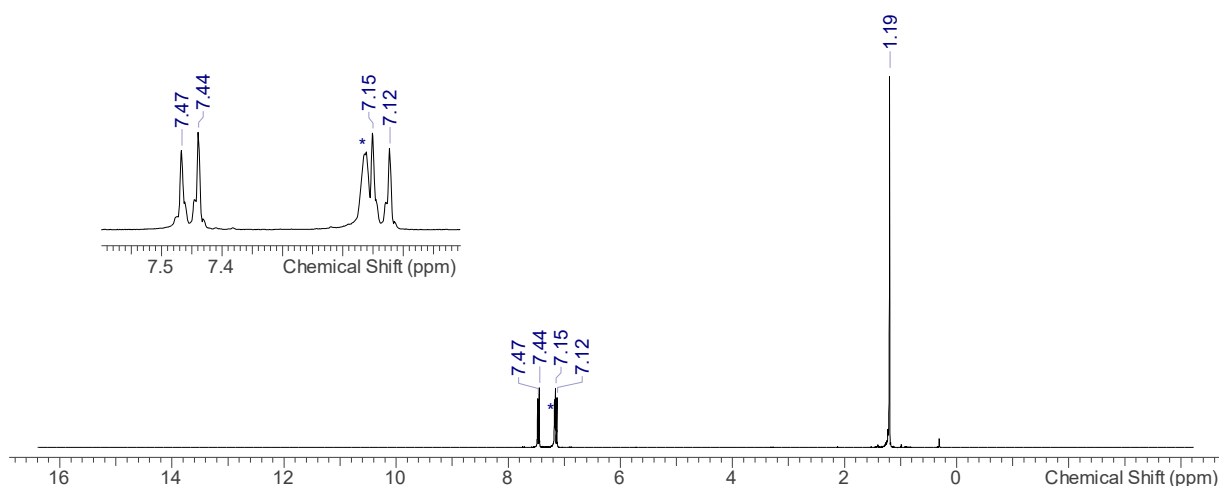
In Toluol (20 mL) wird T*–OH (8.19 g, 19.11 mmol) suspendiert. Dazu wird Acetylchlorid (3.3 g, 38.22 mmol, 1.1 g·cm⁻³, 3.0 mL) gegeben und das Gemisch über 45 min unter Rückfluss erhitzt. Die gelbe Suspension wird über Nacht (oder min. vier Stunden) bei –30 °C gelagert. Der Überstand wird mit einer Spritze abgenommen und der zurückbleibende farblose Feststoff wird vakuumgetrocknet (1·10⁻³ mbar). Aus dem Überstand können weitere Fraktionen erhalten werden.

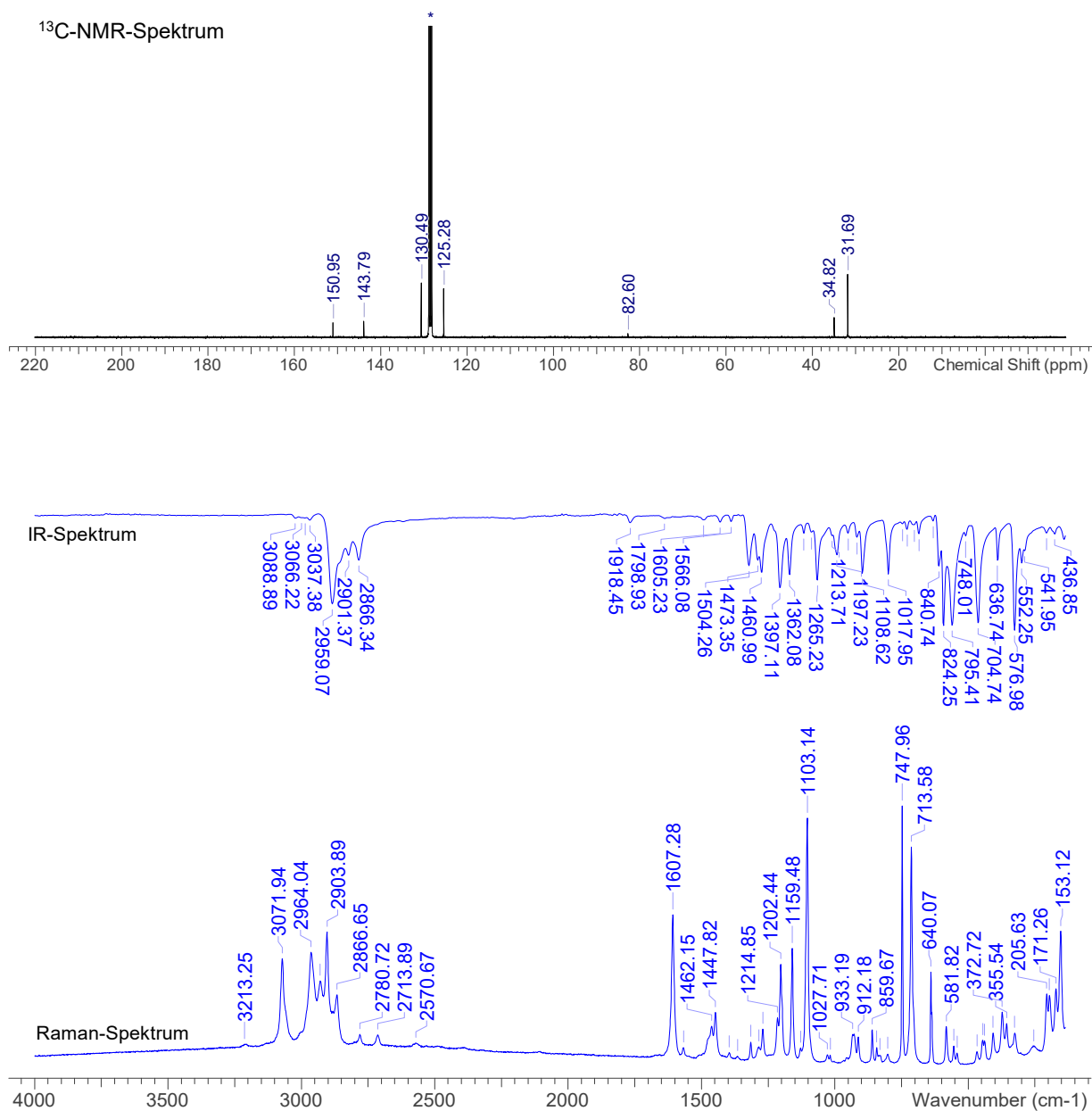
Ausbeute: 7.11 g (15.90 mmol, 83 %)

Schmp. 275 °C. **EA** ber. (gef.) in %: C 83.28 (82.13), H 8.79 (8.55). **¹H-NMR** (298.2 K, C₆D₆, 300.13 MHz): δ = 1.19 (s, 27 H, C(CH₃)₃), 7.13 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 6 H, Ar–CH), 7.45 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 6 H, Ar–CH). **¹³C{¹H}-NMR** (298.2 K, C₆D₆, 75.48 MHz): δ = 31.69 (s,

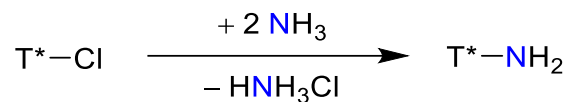
$C(CH_3)_3$, 34.82 (s, $C(CH_3)_3$), 82.60 (s, COH), 125.28 (s, Ar-CH); 130.49 (s, Ar-CH), 143.78 (s; Ar-C); 150.95 (s, Ar-C). **IR** (ATR, 32 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3089$ (w), 3037 (w), 2959 (s), 2901 (m), 2866 (m), 2712 (w), 1918 (w), 1799 (w), 1663 (w), 1605 (w), 1566 (w), 1504 (m), 1473 (m), 1461 (m), 1397 (s), 1362 (m), 1313 (w), 1286 (w), 1265 (m), 1214 (w), 1197 (m), 1158 (w), 1127 (w), 1109 (m), 1018 (m), 968 (w), 952 (w), 927 (w), 911 (w), 861 (w), 841 (m), 824 (s), 795 (s), 748 (w), 705 (s), 637 (m), 577 (s), 552 (m), 542 (m), 466 (w), 437 (w), 404 (w). **Raman** (633 nm, 15 s, 10 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3213$ (1), 3072 (4), 2964 (4), 2930 (3), 2904 (5), 2867 (3), 2779 (1), 2714 (1), 2567 (1), 1607 (5), 1567 (1), 1462 (1), 1448 (2), 1396 (1), 1368 (1), 1315 (1), 1285 (1), 1270 (1), 1215 (2), 1202 (4), 1159 (4), 1128 (1), 1103 (9), 1028 (1), 1017 (1), 933 (1), 928 (1), 912 (1), 860 (1), 843 (1), 831 (1), 801 (1), 748 (9), 714 (8), 640 (3), 582 (1), 554 (1), 542 (1), 467 (1), 445 (1), 439 (1), 407 (1), 373 (2), 356 (2), 326 (1), 258 (1), 206 (3), 196 (3), 171 (3), 153 (5), 108 (10), 79 (9). **MS** (CI, pos, Isobutan, m/z): 313 $[M - t-BuPh]^+$, 411 $[M - Cl]^+$.

1H -NMR-Spektrum





5.6.18 Synthese von T*-NH₂ (3T*)



In einem 250 mL-Dreihalskolben mit Sicherheitsgefäß, Rückflusskühler mit Überdruckventil und einem Hahnansatz wird T*-Cl (7.11 g, 15.90 mmol) in Dichlormethan (70 mL) gelöst. Über die gelbliche Suspension wird über einen Zeitraum von einer Stunde ein schwacher Strom

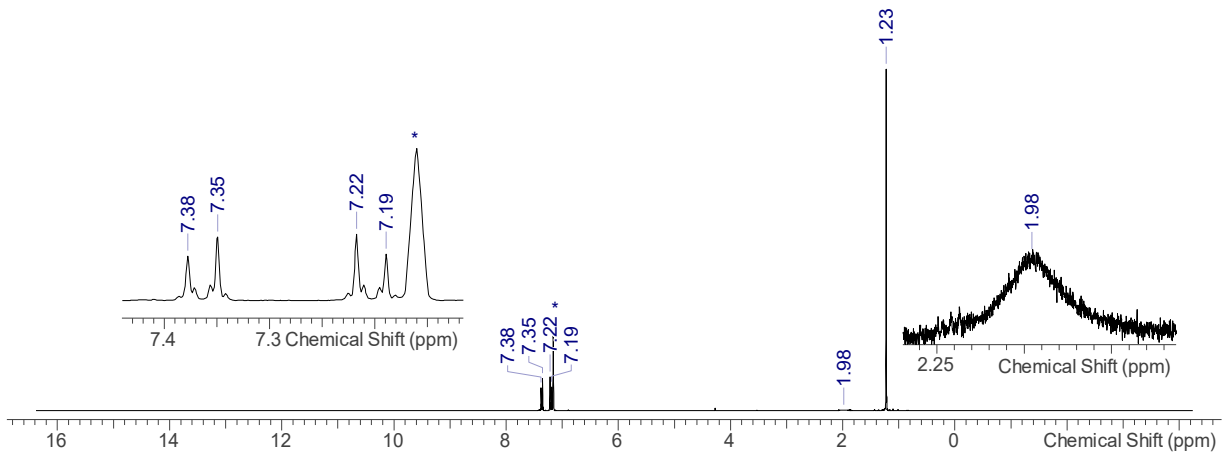
Ammoniak geleitet. Das Ende der Reaktion ist am Zusammenballen des Niederschlages zu erkennen. Danach wird die Anlage mit Argon gespült. Die entstandene farblose Suspension wird mit Dichlormethan auf etwa 100 mL aufgefüllt. Zusätzlich wird 100 mL Wasser hinzugegeben. Dadurch fällt meist ein farbloser Feststoff an der Phasengrenze aus. Die wässrige Phase wird mit dem Feststoff von der organischen Fraktion getrennt. Der Reaktionskolben wird viermal mit Dichlormethan-Portionen (je 50 mL) gespült, welche anschließend mit der wässrigen Phase und dem Feststoff ausgeschüttelt werden. Der farblose Feststoff sollte komplett durch die Dichlormethan-Fractionen aus der wässrigen Phase entfernt worden sein. Die gesammelten organischen Phasen werden mit Wasser (100 mL) ausgeschüttelt und anschließend mit MgSO_4 getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel in einem Rotationsverdampfer entfernt. Es resultiert ein farbloser Feststoff.

Ausbeute: 6.61 g (15.45 mmol, 97 %)

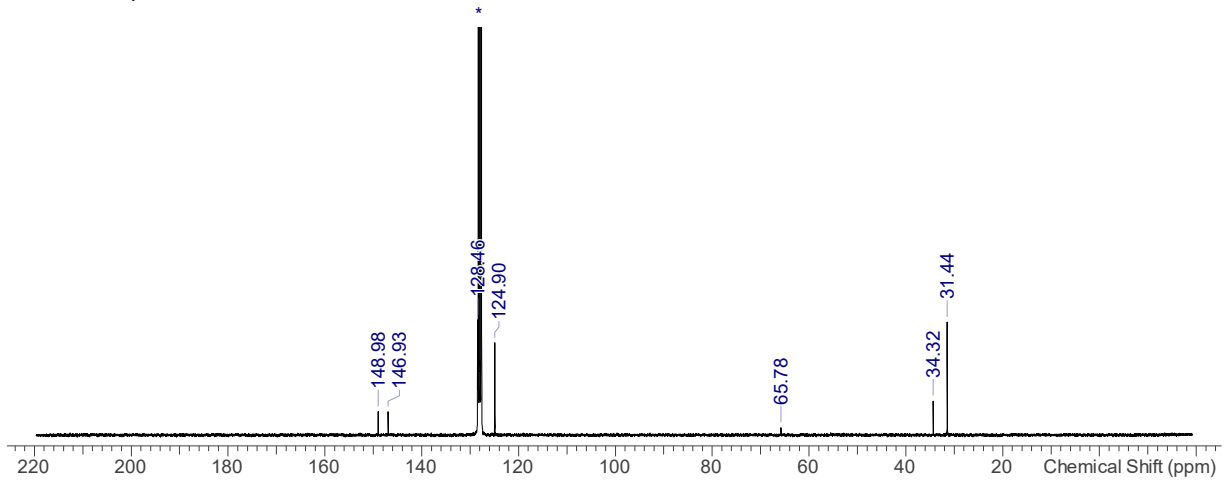
Kristalle können durch langsames Eindampfen einer gesättigten Et_2O -Lösung gewonnen werden.

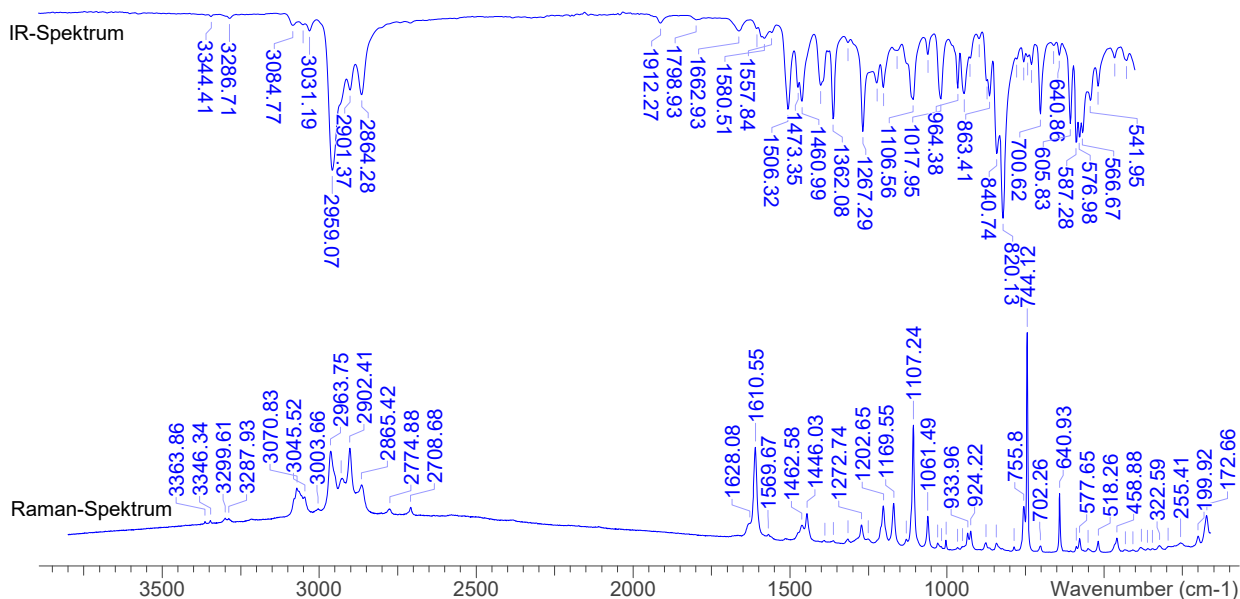
Schmp. 232-234 °C. **EA** ber. (gef.) in %: C 87.06 (87.26), H 9.66 (9.54), N 3.28 (3.99). **$^1\text{H-NMR}$** (298.2 K, C_6D_6 , 300,13 MHz): $\delta = 1.23$ (s, 27 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.98 (br s, 2 H, NH_2), 7.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 6 H, Ar-CH), 7.36 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 6 H, Ar-CH). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (298.2 K, C_6D_6 , 75.48 MHz): $\delta = 31.44$ (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.32 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 65.78 (s, CNH_2), 124.90 (s, Ar-CH), 128.46 (s, Ar-CH), 146.93 (s, Ar-C), 148.98 (s, Ar-C). **IR** (ATR, 32 Scan, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3344$ (w), 3287 (w), 3085 (w), 3066 (w), 3031 (w), 2959 (s), 2901 (m), 2864 (m), 2710 (w), 1912 (w), 1799 (w), 1663 (w), 1605 (w), 1591 (w), 1581 (w), 1564 (w), 1506 (m), 1473 (m), 1461 (m), 1401 (m), 1362 (m), 1267 (m), 1222 (m), 1201 (m), 1107 (m), 1059 (w), 1018 (m), 964 (m), 944 (m), 925 (w), 896 (w), 863 (m), 841 (s), 820 (s), 777 (w), 754 (w), 742 (w), 729 (w), 701 (m), 659 (w), 641 (w), 606 (m), 587 (s), 577 (s), 567 (m), 542 (m), 517 (m), 464 (w), 427 (w). **Raman** (633 nm, 20 s, 10 Scan, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3364$ (2), 3346 (2), 3300 (2), 3288 (2), 3216 (2), 3065 (3), 3046 (3), 3005 (2), 2964 (5), 2927 (4), 2902 (5), 2865 (3), 2776 (2), 2709 (2), 1611 (5), 1570 (1), 1463 (1), 1446 (2), 1362 (1), 1316 (1), 1273 (1), 1203 (2), 1170 (2), 1130 (1), 1107 (6), 1061 (2), 1029 (1), 1003 (1), 934 (1), 924 (1), 876 (1), 842 (1), 786 (1), 756 (2), 744 (10), 702 (1), 641 (3), 588 (1), 578 (1), 550 (1), 518 (1), 459 (1), 382 (1), 323 (1), 255 (1), 200 (1), 173 (2), 128 (5), 86 (8). **MS** (CI, pos, Isobutan, m/z): 427 $[\text{M}]^+$, 411 $[\text{t}^{\text{Bu}}\text{Ph}_3\text{C}]^+$, 294 $[\text{t}^{\text{Bu}}\text{Ph}_3\text{C} - 2 \cdot (\text{t-Bu})]^+$.

¹H-NMR-Spektrum

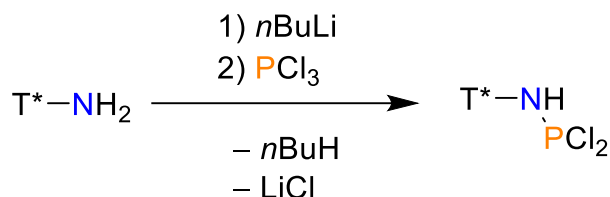


¹³C-NMR-Spektrum





5.6.19 Synthese von T^{*}-N(H)PCl₂ (4T^{*})



In einem 250 mL-Schlenkkolben wird T^{*}-NH₂ (2.99 g, 7.00 mmol) in Toluol (140 mL) suspendiert und auf -10 °C gekühlt. Danach wird *n*BuLi (2.8 mL, 7.0 mmol, 2.5 M in *n*-Hexan) tropfenweise hinzugegeben und die nun rötliche Lösung auf RT erwärmt. Nachdem die Lösung für eine Stunde gerührt wurde, nimmt sie eine dunkelrote Färbung an. Es sollte kein Bodenkörper mehr vorliegen. In einem anderen 250 mL-Schlenkkolben (NS29-Schliff für einen großen Rührfisch) wird PCl₃ in Toluol (15 mL) gelöst und beide Lösungen auf -40 °C gekühlt. Anschließend wird die dunkelrote Reaktionslösung über eine Kanüle sehr langsam (zwei Stunden) tropfenweise zur PCl₃-Lösung gegeben. Es ist darauf zu achten, dass die Reaktionsmischung durch den Rührfisch jederzeit gut durchmischt wird. Die erhaltene goldgelbe Lösung wird auf RT erwärmt und der Rührfisch entfernt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand zweimal *in vacuo* gefriergetrocknet (*freeze-shake-warm*). Der so erhaltene orange Feststoff wird im Folgenden mit *n*-Pentan (7 mL) versetzt und der Kolben mit einem 50 mL-Schlenkkolben mit

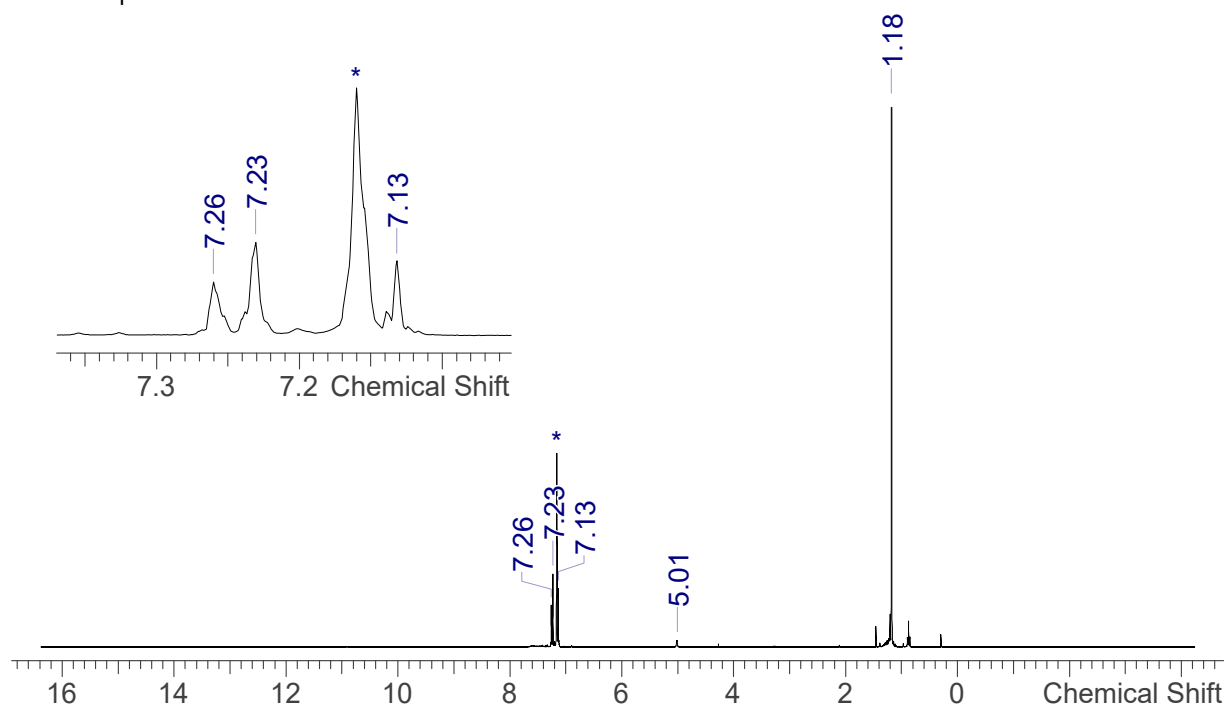
Bananenfritte (G4) verbunden. Die Suspension wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt, bis das Lösungsmittel ölig wird. Das Lösungsmittel wird zusammen mit dem Feststoff auf die Fritte gegeben und der Hahn am Reaktionskolben geschlossen, sodass das Lösungsmittel schnell durch den Feststoff auf der Fritte gedrückt wird. Durch Rückkondensation wird das Lösungsmittel in den Reaktionskolben zurücküberführt und der Feststoff aus der Fritte gewaschen. Die Prozedur wird insgesamt viermal wiederholt. Der dadurch erhaltene, farblose Feststoff wird im Vakuum für zwei Stunden bei 40 °C getrocknet, sodass ein feiner farbloser Feststoff resultiert. Durch eine Aufarbeitung der *n*-Pentan Waschphase können weitere Fraktionen gewonnen werden.

Ausbeute: 1.71 g (3.24 mmol, 46 %)

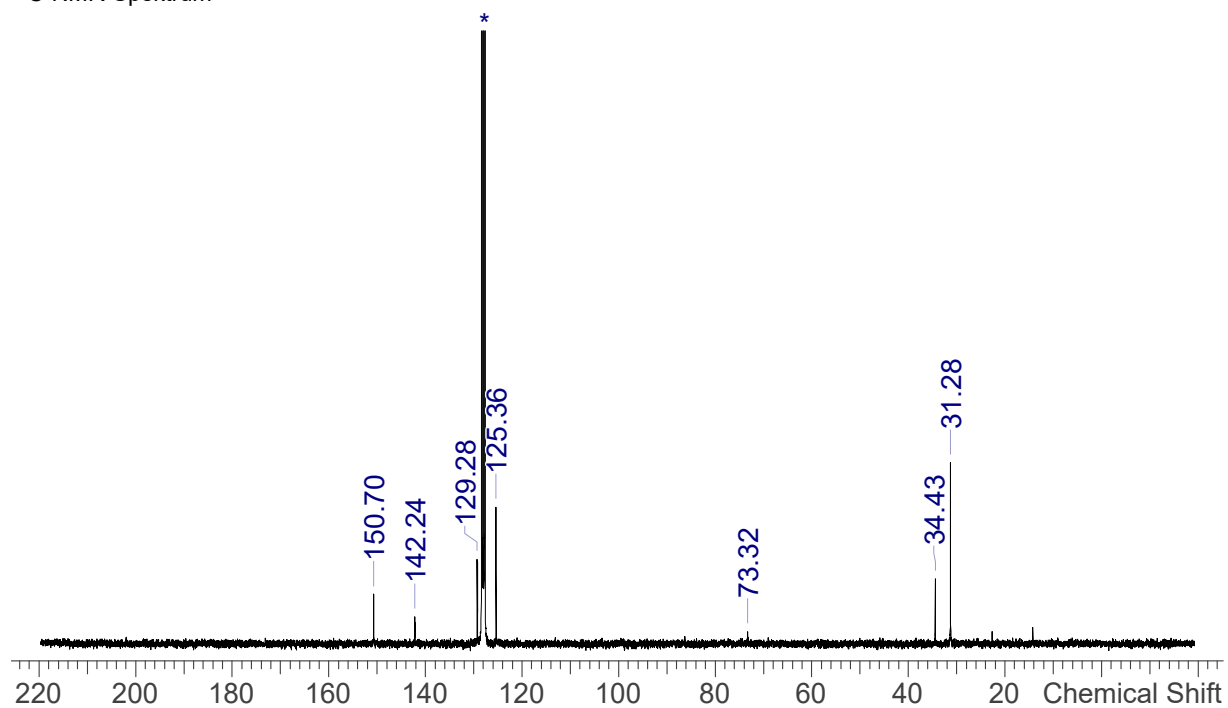
Kristalle können aus einer gesättigten *n*-Pentan-Lösung bei –40 °C erhalten werden.

Schmp. 155 °C. **EA** ber. (gef.) in %: C 70.45 (70.90), H 7.63 (7.88), N 2.65 (2.53). **¹H-NMR** (298.2 K, C₆D₆, 300.13 MHz): δ = 1.18 (s, 27 H, C-(CH₃)₃), 5.01 (s, H, NH), 7.15 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 6 H, CH), 7.25 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 6 H, CH). **¹³C{¹H}-NMR** (298.2 K, C₆D₆, 62.90 MHz): δ = 31.68 (s, C(CH₃)₃), 34.82 (s, C(CH₃)₃), 125.76 (s, Ar-CH); 129.67 (s, Ar-CH), 142.57 (s, Ar-C); 151.09 (s, Ar-C). **³¹P{¹H}-NMR** (298.2 K, C₆D₆, 121.51 MHz): δ = 162.15 (s). **IR** (ATR, 32 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3355 (w), 3326 (w), 3033 (w), 2959 (s), 2901 (m), 2866 (m), 1916 (w), 1797 (w), 1651 (w), 1607 (w), 1570 (w), 1508 (s), 1473 (m), 1461 (m), 1399 (m), 1362 (m), 1317 (w), 1267 (m), 1201 (m), 1166 (w), 1109 (m), 1049 (m), 1034 (m), 1016 (s), 979 (w), 966 (w), 952 (w), 942 (w), 917 (w), 890 (m), 839 (s), 824 (s), 744 (w), 729 (w), 709 (m), 705 (m), 641 (w), 624 (w), 602 (m), 579 (s), 542 (m), 530 (m), 468 (s), 449 (s), 437 (s), 427 (s). **Raman** (633 nm, 15 s, 15 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3358 (1), 3329 (1), 3219 (1), 3070 (2), 3007 (1), 2965 (3), 2929 (2), 2904 (3), 2867 (2), 2781 (1), 2714 (1), 2566 (1), 1612 (2), 1572 (1), 1463 (1), 1447 (1), 1394 (1), 1357 (1), 1316 (1), 1285 (1), 1272 (1), 1204 (2), 1181 (1), 1166 (2), 1130 (1), 1105 (5), 1051 (1), 1014 (1), 1004 (1), 977 (1), 965 (1), 954 (1), 934 (1), 924 (1), 891 (1), 869 (1), 840 (1), 807 (1), 790 (1), 760 (1), 744 (10), 709 (1), 641 (2), 579 (1), 543 (1), 531 (1), 470 (5), 444 (1), 427 (1), 407 (1), 372 (1), 356 (1), 336 (1), 307 (1), 252 (1), 223 (1), 206 (2), 172 (2), 159 (2), 144 (2), 122 (4), 105 (5), 78 (6). **MS** (CI, pos, THF, m/z): 411 [^tBuPh₃C]⁺.

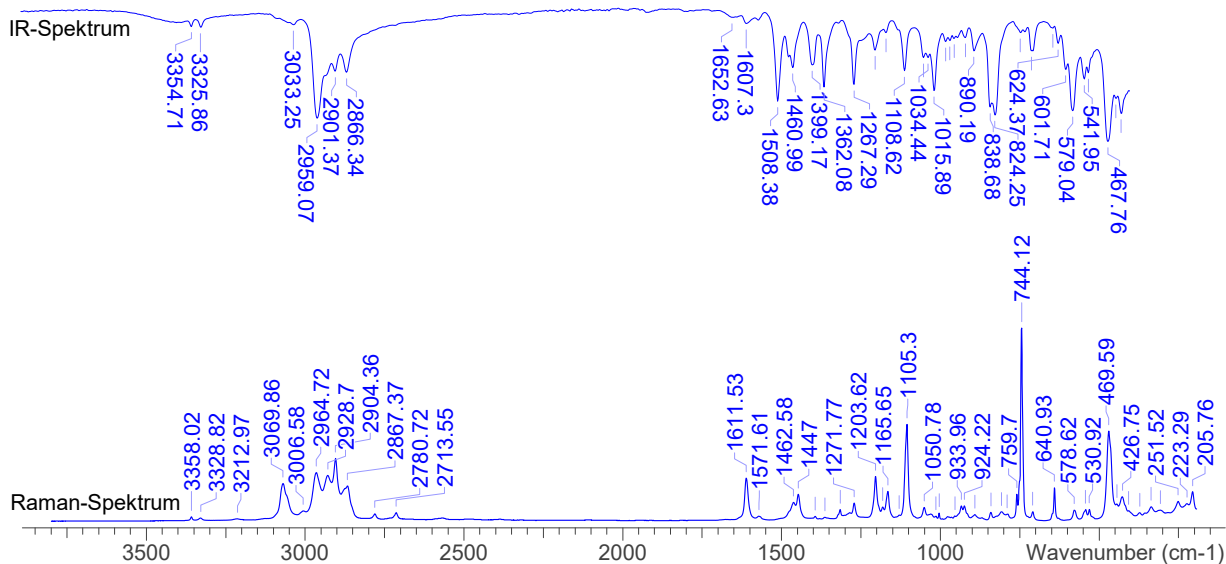
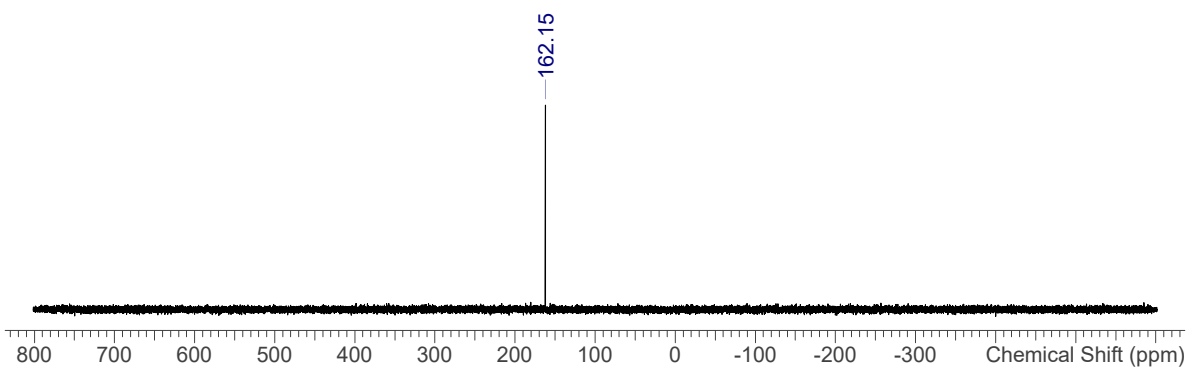
¹H-NMR-Spektrum



¹³C-NMR-Spektrum

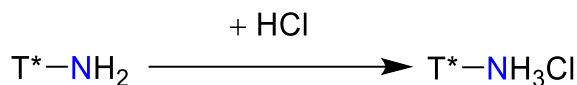


³¹P-NMR-Spektrum



5.6.20 Synthese von T*–NH₃Cl (**3aT***)

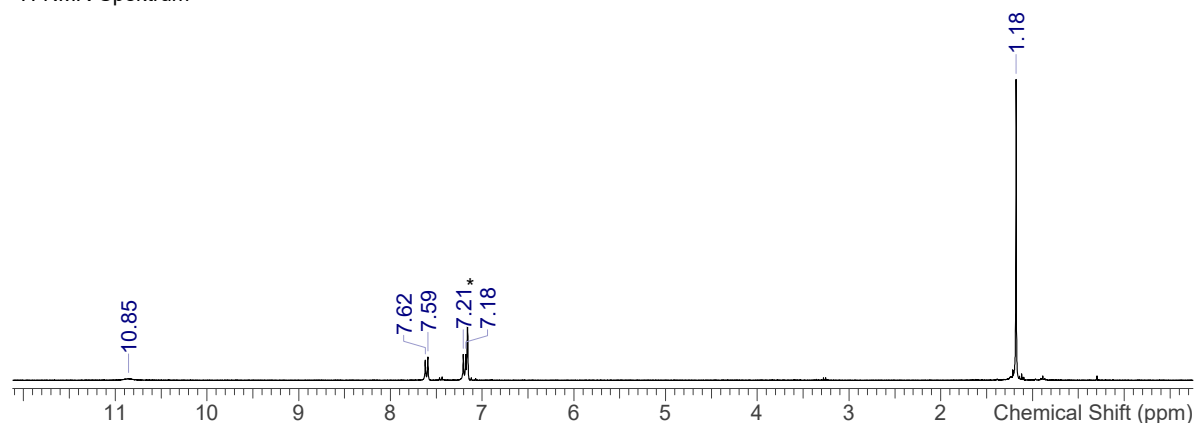
T*–NH₃Cl bildet sich bei der Synthese von T*–N(H)PCl₂ (Kapitel 5.6.19) als Nebenprodukt. Eine alternative Synthese könnte über das Ansäuern einer T*–NH₂-Lösung mit verdünnter Salzsäure möglich sein.

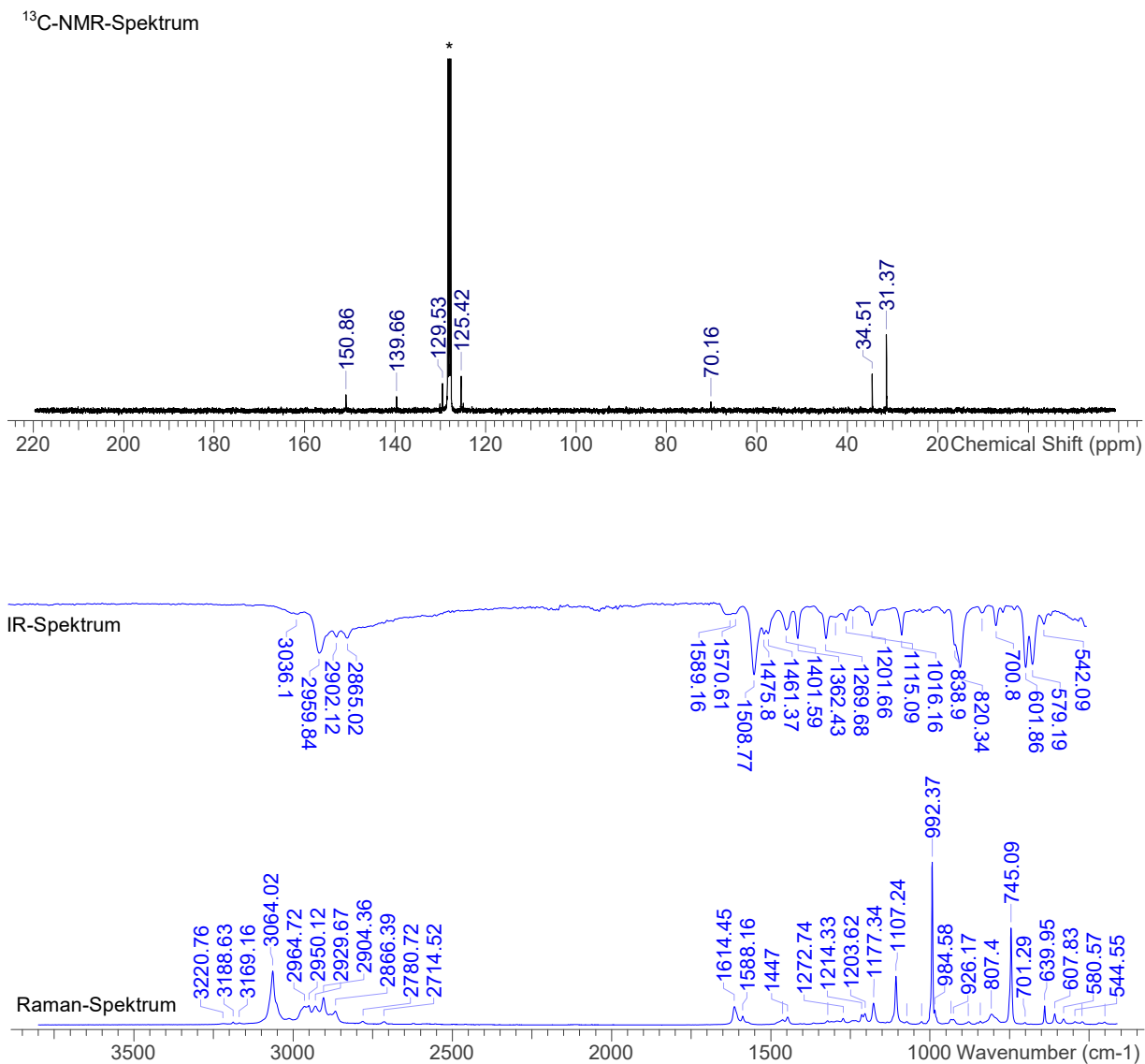


Schmp. 177 °C. **EA** ber. (gef.) in %: C 80.22 (80.12), H 9.12 (8.54), N 3.02 (2.88). **¹H-NMR** (298.2 K, C₆D₆, 300.13 MHz): δ = 1.18 (s, 27 H, C-(CH₃)₃), 7.20 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 6 H, CH),

7.61 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 6 H, CH), 10.87 (s, H, NH₃). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (298.2 K, C₆D₆, 62.90 MHz): $\delta = 31.37$ (s, C(CH₃)₃), 34.51 (s, C(CH₃)₃), 70.16 (s, CN), 125.42 (s, Ar-CH); 129.53 (s, Ar-CH), 139.66 (s, Ar-C); 150.86 (s, Ar-C). **IR** (ATR, 32 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu} = 3036.10$ (w), 2959.84 (s), 2902.12 (m), 2865.02 (m), 1589.16 (w), 1570.61 (w), 1508.77 (s), 1475.80 (m), 1461.37 (m), 1401.59 (m), 1362.43 (m), 1269.68 (m), 1236.70 (w), 1201.66 (w), 1178.99 (w), 1115.09 (m), 1016.16 (m), 838.90 (m), 820.34 (s), 748.20 (w), 700.80 (m), 601.86 (s), 579.19 (s), 542.09 (m). **Raman** (633 nm, 10 s, 10 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu} = 3220.76$ (0), 3188.63 (0), 3169.16 (0), 3064.02 (3), 2964.72 (1), 2950.12 (1), 2929.67 (1), 2904.36 (2), 2866.39 (1), 2780.72 (0), 2714.52 (0), 1614.45 (1), 1588.16 (1), 1462.58 (0), 1447.00 (0), 1321.42 (0), 1272.74 (0), 1214.33 (1), 1203.62 (1), 1177.34 (1), 1107.24 (3), 1072.20 (0), 1026.44 (0), 992.37 (10), 984.58 (1), 933.96 (0), 926.17 (0), 879.44 (0), 841.47 (0), 807.40 (1), 745.09 (6), 701.29 (0), 639.95 (1), 607.83 (1), 580.57 (0), 544.55 (0), 522.16 (0), 451.09 (0). **MS** (CI, pos, THF, m/z): 411 [^tBuPh₃C]⁺.

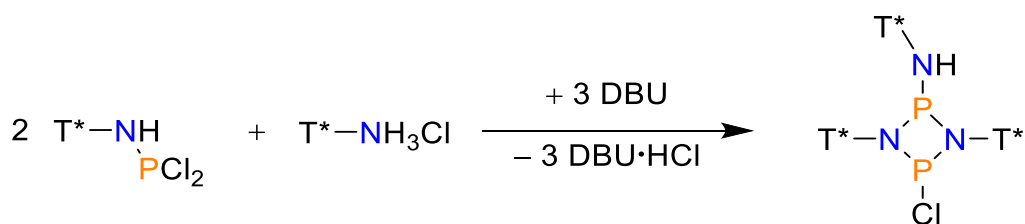
¹H-NMR-Spektrum





5.6.21 Synthese von $[T^*N(H)-P(\mu-NT^*)_2P-Cl]$ (**10T***)

Für die selektive Synthese von $[T^*N(H)-P(\mu-NT^*)_2P-Cl]$ muss ein Gemisch aus T^*-NH_3Cl mit $T^*-N(H)PCl_2$ im Verhältnis von mindestens 30:70 eingesetzt werden.



Das Edukt-Gemisch (1.58 g) wird in Toluol (30 mL) gelöst und bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ tropfenweise mit DBU (0.45 g, 2.95 mmol, $1.02\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 0.44 mL) versetzt. Nach weiteren 10 min bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ wird die Lösung auf RT erwärmt, wobei sich eine farblose Suspension bildet. Im Anschluss wird diese filtriert und das Filtrat aufkonzentriert. Das Konzentrat wird bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ über zwei Tage gelagert, wobei sich ein farbloser, polykristalliner Rückstand bildet. Der Überstand wird entfernt und für weitere Fraktionen aufgearbeitet. Die Kristalle werden im Vakuum getrocknet, woraus ein farbloser Feststoff resultiert.

Eine Ausbeute kann aufgrund des unbekanntes Reaktionsablaufes nicht angegeben werden.

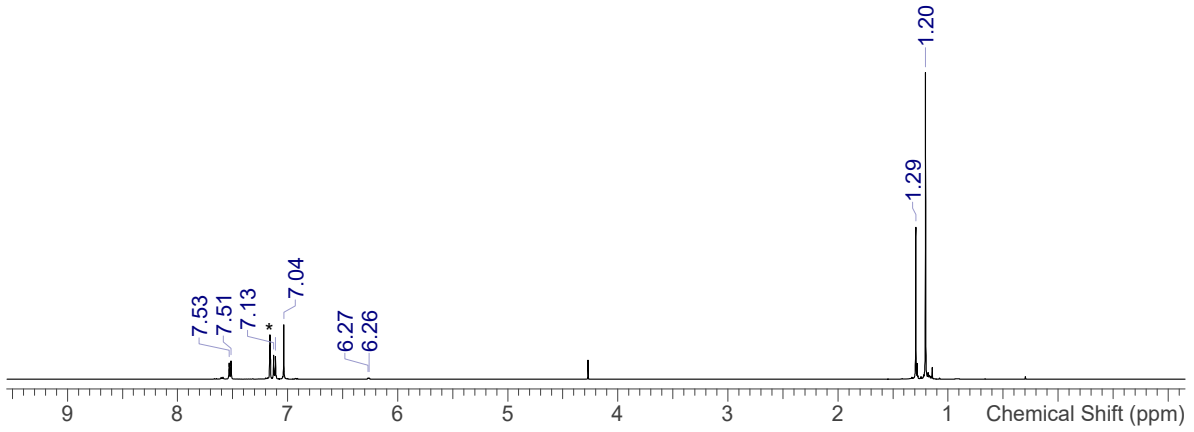
Ausbeute: 0.37 g (0.27 mmol)

Kristalle können aus einer gesättigten *n*-Pentan-Lösung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

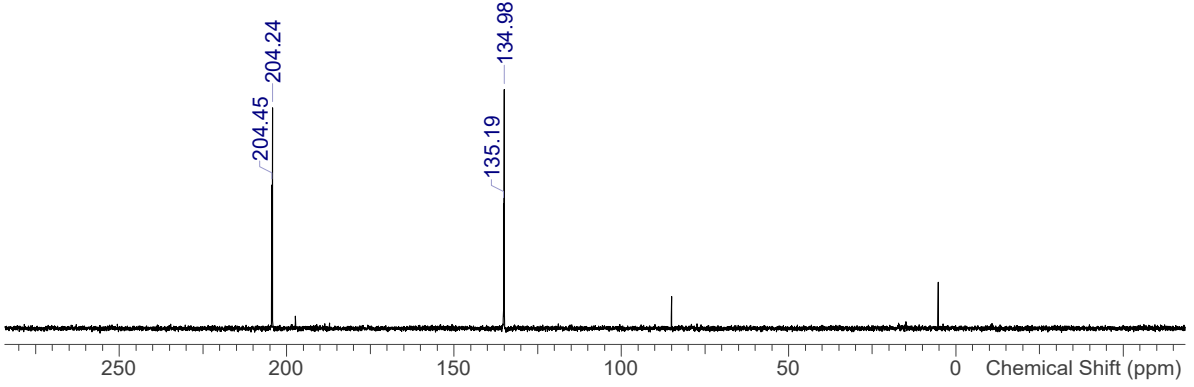
Die Zuordnung der Signale des ^{13}C -NMR-Spektrums war aufgrund der geringen Löslichkeit und der Mischung mit anderen Verbindungen nicht möglich. Es konnte bei keiner der verfügbaren Wellenlängen ein Raman-Spektrum aufgenommen werden.

Schmp. $210\text{ }^\circ\text{C}$. **EA** ber. (gef.) in %: C 81.22 (80.03), H 8.65 (7.99), N 3.06 (3.14). **^1H -NMR** (298.2 K, C_6D_6 , 300.13 MHz): $\delta = 1.20$ (s, 54 H, C-(CH_3)₃), 1.29 (s, 27 H, C-(CH_3)₃), 6.27 (d, $^2J_{\text{HP}} = 5.5\text{ Hz}$, 1H, NH), 7.04 (s, 12 H, Ar-H), 7.12 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5\text{ Hz}$, 12 H, Ar-H), 7.52 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5\text{ Hz}$, 12 H, Ar-H). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (298.6 K, C_6D_6 , 121.51 MHz): $\delta = 135.1$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 39.3\text{ Hz}$, [NPNPCI]), 204.3 (d, $^2J_{\text{PP}} = 39.3\text{ Hz}$, [NPNPCI]). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3188.63$ (w), 3031.98 (w), 2957.77 (s), 2902.12 (m), 2867.08 (m), 1644.81 (w), 1589.16 (m), 1506.71 (m), 1473.73 (m), 1459.31 (m), 1393.35 (m), 1362.43 (s), 1325.33 (m), 1267.62 (s), 1242.88 (m), 1201.66 (m), 1166.62 (m), 1108.91 (s), 1042.95 (m), 1014.09 (s), 979.05 (m), 950.20 (m), 915.16 (m), 871.87 (m), 836.83 (s), 820.34 (s), 799.73 (m), 729.65 (s), 711.10 (m), 694.61 (m), 601.86 (m), 583.31 (s), 537.96 (s), 465.82 (m). **MS** (CI, pos, THF, m/z): 411 [$^t\text{BuPh}_3\text{C}$]⁺.

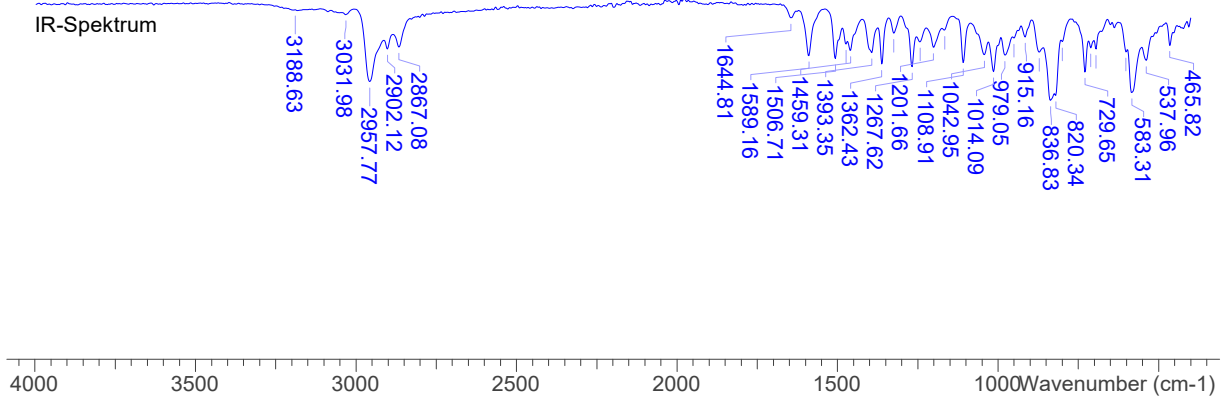
¹H-NMR-Spektrum



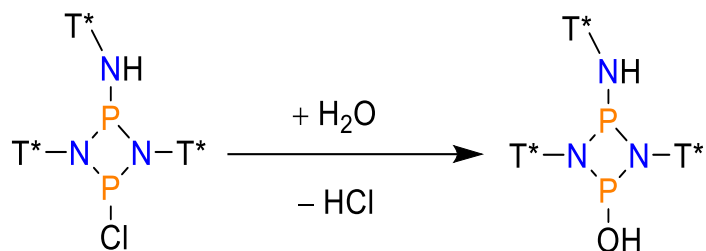
³¹P-NMR-Spektrum



IR-Spektrum



5.6.22 Synthese von $[T^*N(H)-P(\mu-NT^*)_2P(H)O]$ (**11T***)



$[T^*N(H)-P(\mu-NT^*)_2P(H)O]$ entsteht durch die Hydrolyse von $[T^*N(H)-P(\mu-NT^*)_2P-Cl]$. Kristalle wurde von $[T^*N(H)-P(\mu-NT^*)_2P-Cl]$ hydrolysierten bereits beim Aufsetzen der Kristalle auf das Röntgendefraktometer. Eine gezielte Synthese sollte über das Versetzen von $[T^*N(H)-P(\mu-NT^*)_2P-Cl]$ mit Wasser möglich sein.^[134]

Kristalle können aus einer gesättigten Toluol-Lösung erhalten werden.

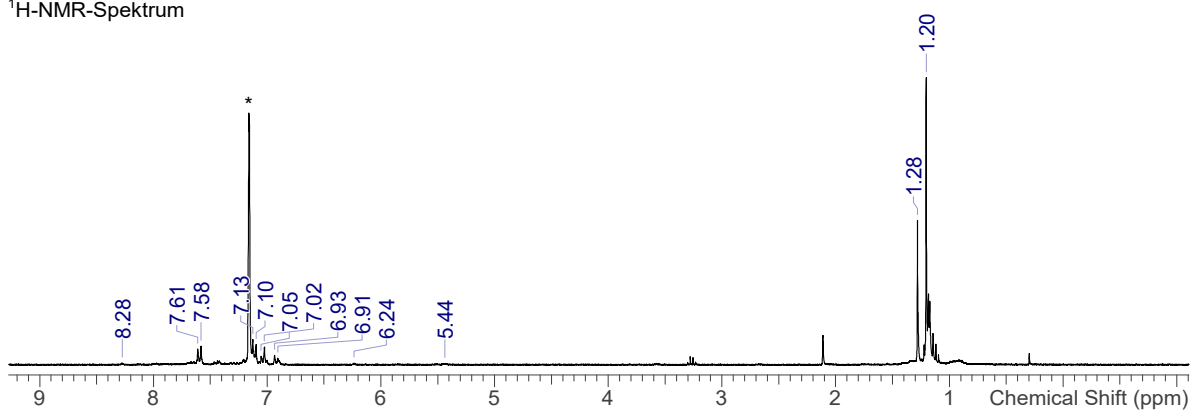
Die Zuordnung der Signale des ^{13}C -NMR-Spektrums war aufgrund der geringen Löslichkeit und der Mischung mit anderen Verbindungen nicht möglich.

Schmp. 171 °C (zers.). **EA** ber. (gef.) in %: C 82.32 (79.52), H 8.84 (8.58), N 3.10 (3.71). **1H -NMR** (298.2 K, C_6D_6 , 300.13 MHz): δ = 1.20 (s, 54 H, $C(CH_3)_3$), 1.28 (s, 27 H, $C(CH_3)_3$), 5.44 (s, 1 H, NH), 6.92 (d, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, 6 H, Ar-CH), 7.04 (d, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, 6 H, Ar-CH), 7.11 (d, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, 12 H, Ar-CH), 7.26 (d, $^1J_{HP}$ = 613.8 Hz, 1 H, PH), 7.59 (d, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, 12 H, Ar-CH). **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** (298.2 K, C_6D_6): δ = 5.44 (s, 1 P, P(H)O), 85.12 (s, 1P, PN). **^{31}P -NMR** (298.2 K, C_6D_6 , 121.50 MHz): δ = 5.44 (d, $^1J_{HP}$ = 613.8 Hz, 1 P, P(H)O), 85.12 (s, 1 P, PNH). **IR** (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3219.54 (w), 3031.98 (w), 2957.77 (s), 2902.12 (m), 2865.02 (m), 1628.32 (w), 1607.71 (w), 1506.71 (m), 1469.61 (m), 1459.31 (m), 1393.35 (m), 1362.43 (m), 1323.27 (w), 1267.62 (m), 1220.21 (m), 1201.66 (m), 1108.91 (m), 1036.77 (m), 1012.03 (s), 979.05 (m), 946.08 (m), 917.22 (m), 906.91 (m), 836.83 (s), 820.34 (s), 797.67 (m), 750.26 (w), 727.59 (m), 709.04 (m), 694.61 (m), 651.33 (w), 634.84 (w), 587.43 (s), 537.96 (s), 496.74 (m), 461.70 (m), 432.85 (m). **Raman** (633 nm, 15 s, 10 Scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3214.91 (0), 3067.91 (4), 3056.23 (3), 3003.66 (1), 2964.72 (5), 2926.75 (4), 2903.39 (6), 2879.05 (2), 2864.45 (3), 2778.78 (1), 2709.66 (1), 2573.36 (0), 2444.86 (0), 1609.58 (6), 1586.21 (1), 1569.67 (1), 1463.55 (1), 1446.03 (2), 1392.48 (0), 1378.86 (1), 1364.25 (0), 1317.52 (1), 1271.77 (1), 1204.59 (3), 1169.55 (1), 1149.10 (1), 1126.71 (1), 1104.32 (10), 1029.36 (2), 1003.08 (6), 963.16 (1), 932.98 (1), 922.27 (2), 840.50 (1), 797.66 (1), 785.01 (4), 759.70 (3), 744.12 (9), 723.68 (6), 710.05 (1), 699.34 (1), 638.98 (3), 623.40 (1), 604.91 (1),

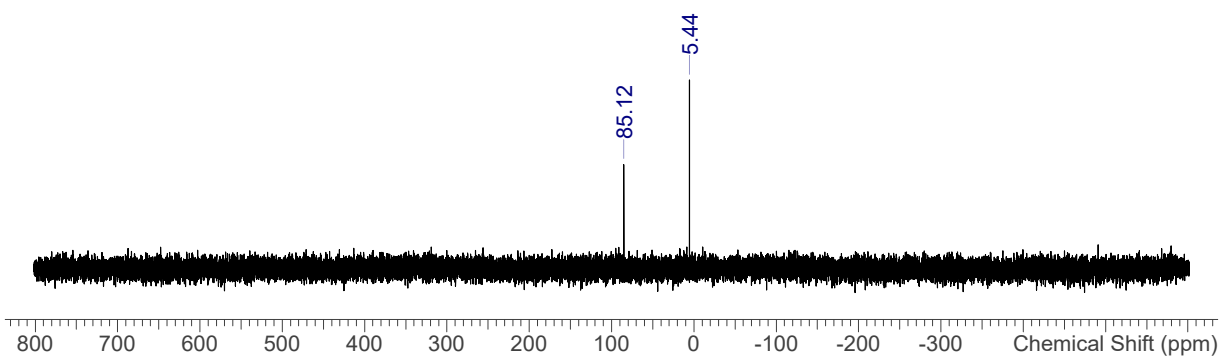
591.28 (1), 575.70 (1), 555.26 (1), 537.73 (1), 521.18 (1), 497.82 (1), 464.72 (1), 452.06 (1).

MS (CI, pos, THF, m/z): 411 [^tBuPh₃C]⁺.

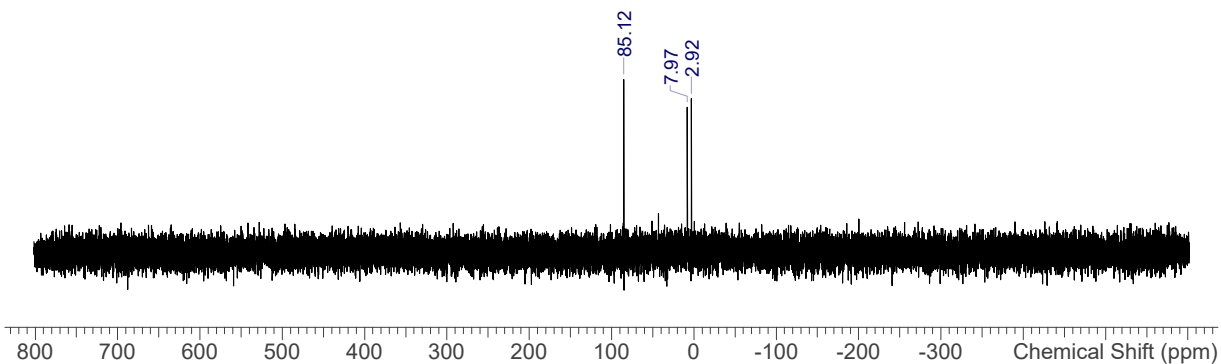
¹H-NMR-Spektrum

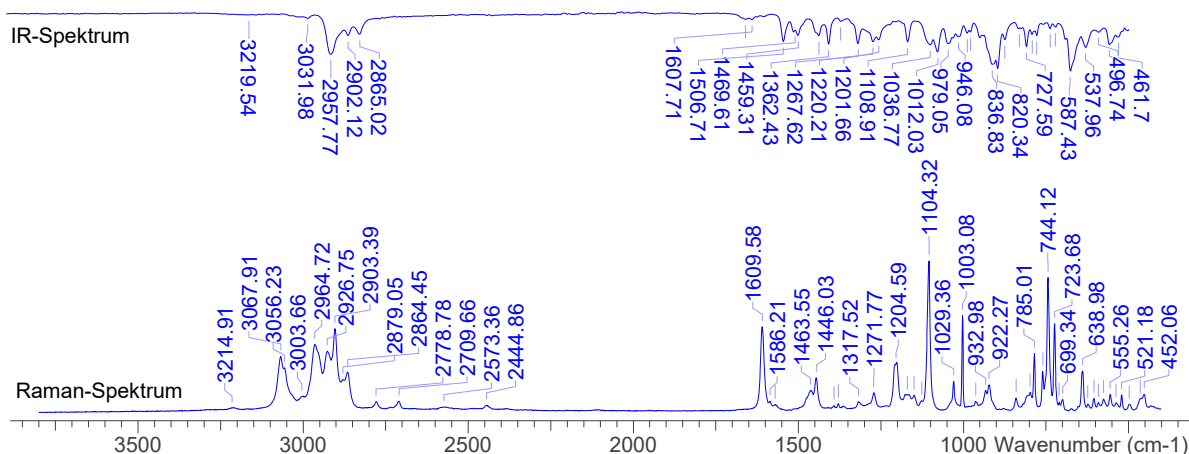


³¹P{¹H}-NMR-Spektrum



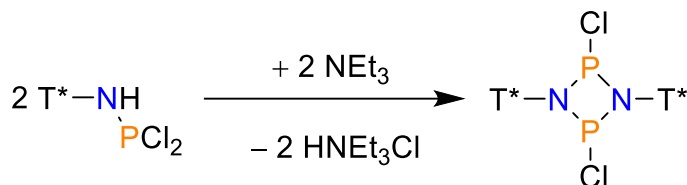
³¹P-NMR-Spektrum





5.6.23 Synthese von $[\text{PCl}(\mu\text{-NT}^*)]_2$ (**5T***)

Für die Synthese von $[\text{ClP}(\mu\text{-NT}^*)]_2$ darf der Anteil an $\text{T}^*\text{-NH}_3\text{Cl}$ im Edukt nicht höher als 9 % sein, um Nebenreaktionen zu vermeiden.



In jeweils einem 50 mL-Schlenkkolben werden $\text{T}^*\text{-N(H)PCl}_2$ (0.75 g, 1.42 mmol) in Et_2O (35 mL) und NEt_3 (0.4 mL, 3.0 mmol) auf -80°C gekühlt. Die Kolben werden anschließend mit einer Kanüle verbunden und mit die $\text{T}^*\text{-N(H)PCl}_2$ -Lösung sehr langsam über einen Zeitraum von 50 min zum NEt_3 getropft. Die entstehende farblose Suspension wird auf RT erwärmt und für zwei Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand dreimal mit Benzen (10 mL) extrahiert. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wird ein farbloser Feststoff erhalten.

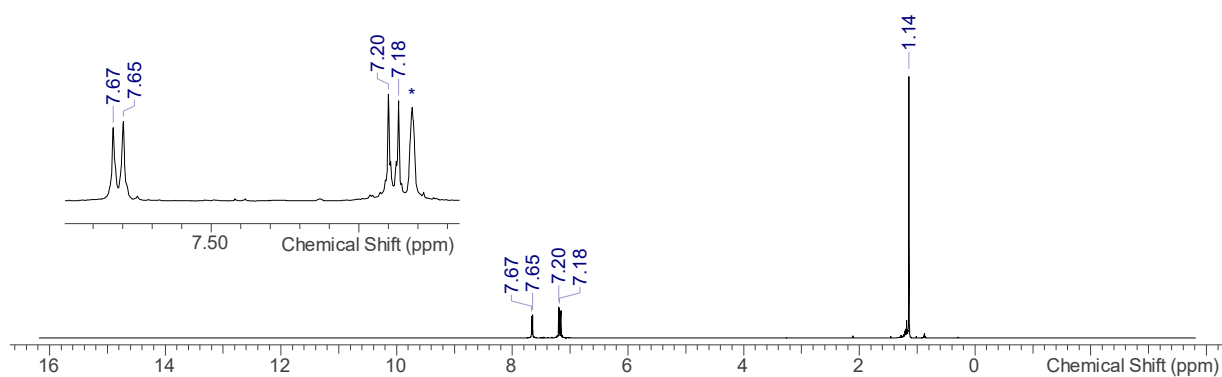
Kristalle können aus einer gesättigten CH_2Cl_2 -Lösung bei -40°C erhalten werden.

Ausbeute: 0.56 g (0.56 mmol, 79 %)

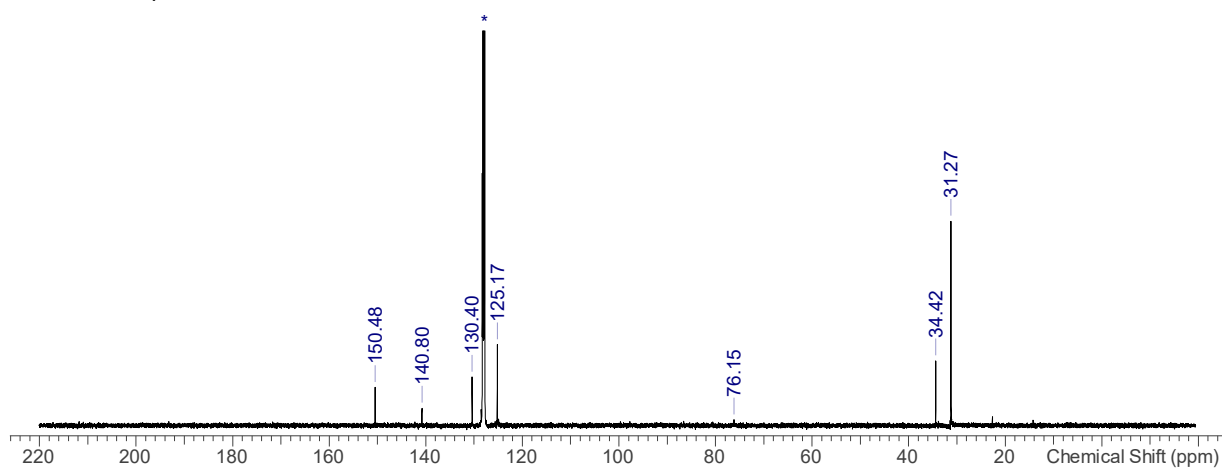
Schmp. 235°C . **EA** ber. (gef.) in %: C 75.67 (76.08), H 7.99 (7.91), N 2.85 (2.97). **$^1\text{H-NMR}$** (300 K, C_6D_6 , 300.13 MHz): $\delta = 1.14$ (s, 54H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7.19 (d, 12H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.7$ Hz, Ar-H), 7.66 (d, 12H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.7$ Hz, Ar-H). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (298.2 K, C_6D_6 , 125.76 MHz): $\delta = 31.27$ (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.42 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 76.15 (s, CN), 125.17 (s, Ar-CH); 130.40 (s, Ar-

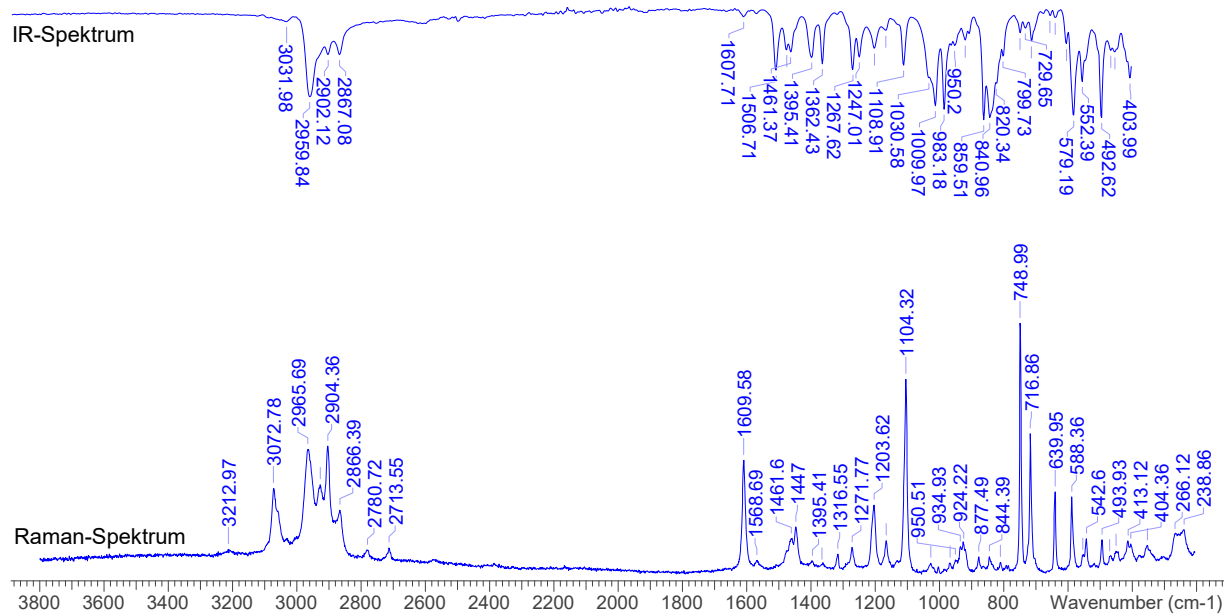
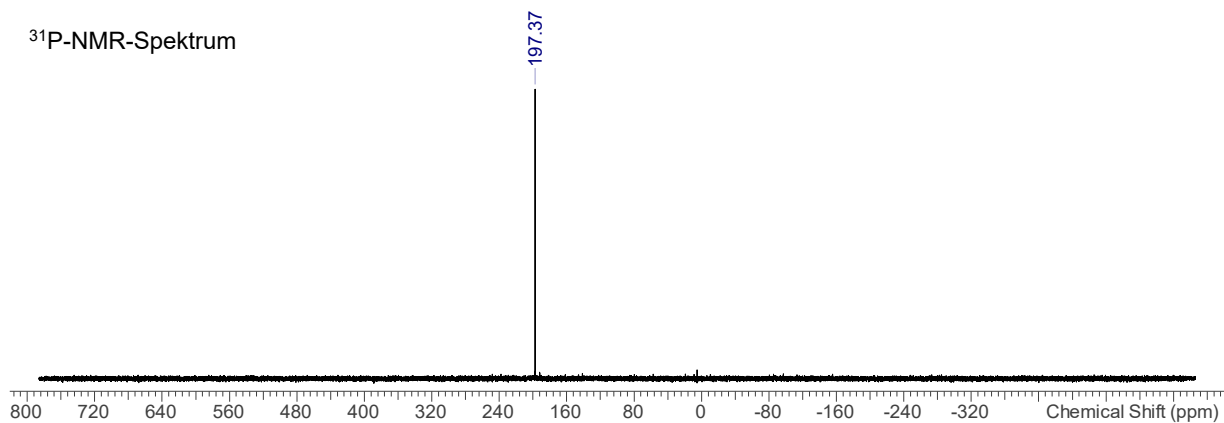
CH), 140.80 (s; Ar-C); 150.48 (s, Ar-C). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (298.6 K, C_6D_6 , 121.51 MHz): $\delta = 197.37$ (s, $[\text{NPCI}]_2$). IR (ATR, 32 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3031.98$ (w), 2959.84 (s), 2902.12 (m), 2867.08 (m), 1607.71 (w), 1506.71 (m), 1473.73 (m), 1461.37 (m), 1395.41 (m), 1362.43 (m), 1267.62 (m), 1247.01 (m), 1199.60 (m), 1164.56 (w), 1108.91 (m), 1030.58 (s), 1009.97 (s), 983.18 (s), 950.20 (m), 917.22 (w), 859.51 (s), 840.96 (s), 820.34 (s), 799.73 (m), 746.14 (w), 711.10 (m), 601.86 (m), 579.19 (s), 552.39 (s), 492.62 (s). Raman (633 nm, 15 s, 20 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3072.78$ (3), 2965.69 (5), 2927.73 (4), 2904.36 (5), 2866.39 (3), 2780.72 (1), 2713.55 (1), 1609.58 (5), 1568.69 (1), 1461.60 (1), 1447.00 (2), 1395.41 (1), 1365.23 (1), 1316.55 (1), 1271.77 (1), 1203.62 (3), 1165.65 (1), 1104.32 (8), 1027.41 (1), 967.06 (1), 950.51 (1), 934.93 (1), 924.22 (1), 877.49 (1), 844.39 (1), 810.32 (1), 748.99 (10), 716.86 (6), 639.95 (3), 588.36 (3), 554.28 (1), 542.60 (1), 493.93 (1), 470.56 (1), 450.12 (1), 413.12 (1), 404.36 (1), 352.76 (1), 266.12 (2), 238.86 (2). MS (EI, 70 eV, m/z): 849 $[\text{M} - t\text{-BuPh}]^+$, 695 $[\text{M} - 5 \cdot (t\text{-Bu})]^+$, 411 $[\text{tBuPh}_3\text{C}]^+$, 355 $[\text{tBuPh}_3\text{C} - t\text{-Bu}]^+$, 294 $[\text{tBuPh}_3\text{C} - 2 \cdot (t\text{-Bu})]^+$.

^1H -NMR-Spektrum

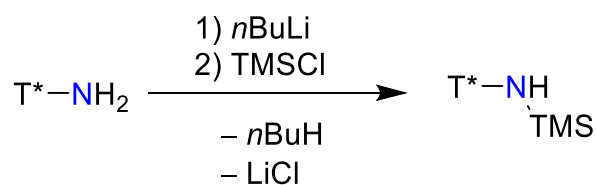


^{13}C -NMR-Spektrum





5.6.24 Synthese von T^{*}-N(H)TMS (**3bT^{*}**)



Zu einer Lösung aus T^{*}-NH₂ (1.28 g, 3.00 mmol) in Toluol (60 mL) wird bei RT *n*BuLi (1.24 mL, 3.1 mmol, 2.5 M in *n*-Hexan) tropfenweise gegeben und das Gemisch für eine Stunde gerührt. Dabei bildet sich eine dunkelrote Lösung. Es sollte kein Bodenkörper mehr vorhanden

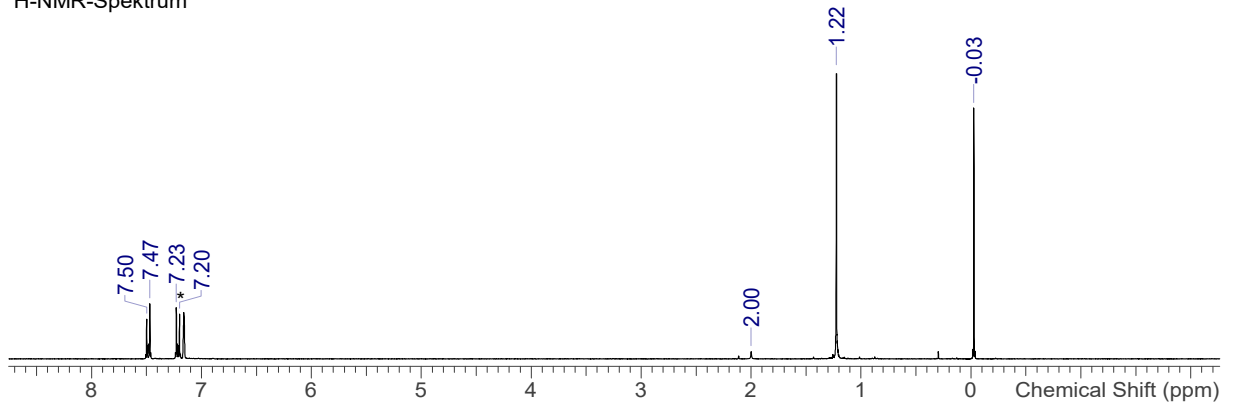
sein. Danach wird tropfenweise TMSCl (0.4 mL, 3.1 mmol, $0.85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) hinzugegeben. Die weiterhin dunkelrote Lösung wird über Nacht bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, wodurch sich eine hellgelbe Lösung bildet. Das Lösungsmittel wird entfernt und der hellgelbe Feststoff im Vakuum getrocknet. Nach einer zweimaligen Extraktion mit Benzen (20 mL), wird das Filtrat erneut vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand getrocknet. Es resultiert ein blass-gelber Feststoff.

Das Produkt ist nicht hydrolyseempfindlich. Kristalle können aus einer gesättigten Benzen-Lösung erhalten werden.

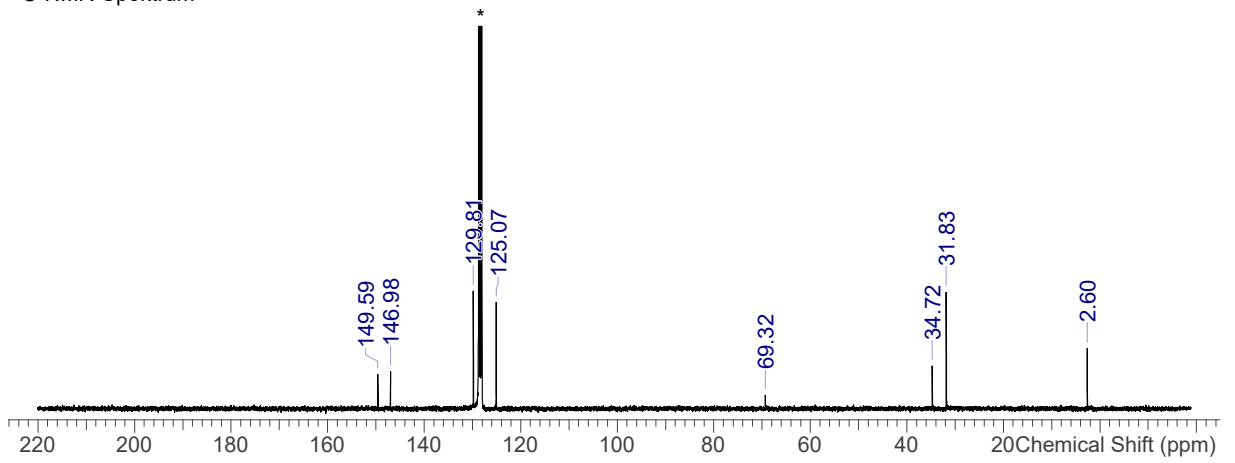
Ausbeute: 1.1 g (2.2 mmol, 73 %)

Schmp. $252 \text{ }^\circ\text{C}$. **EA** ber. (gef.) in %: C 81.70 (80.96), H 9.88 (9.41), N 2.80 (2.82). **$^1\text{H-NMR}$** (298.2 K, C_6D_6 , 300.13 MHz): $\delta = -0.03$ (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.22 (s, 27 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.00 (br s, 1H, NH), 7.15 (d, 6 H, CH), 7.22 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5 \text{ Hz}$, 6 H, Ar-CH), 7.48 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5 \text{ Hz}$, 6 H, Ar-CH). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (298.2 K, C_6D_6 , 62.90 MHz): $\delta = 2.60$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 31.83 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.72 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 69.32 (s, CN), 125.07 (s, Ar-CH); 129.81 (s, Ar-CH), 146.98 (s, Ar-C); 149.59 (s, Ar-C). **$^{29}\text{Si-INEPT-NMR}$** (298 K, C_6D_6 , 60 MHz): $\delta = -0.06$ (m, SiN). **IR** (ATR, 32 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3392.68$ (w), 3036.10 (w), 2959.84 (s), 2902.12 (w), 2865.02 (w), 1506.71 (m), 1473.73 (w), 1461.37 (w), 1391.29 (m), 1362.43 (m), 1315.02 (w), 1267.62 (m), 1244.94 (m), 1203.72 (w), 1185.17 (w), 1166.62 (w), 1108.91 (m), 1082.11 (s), 1016.16 (m), 956.38 (w), 933.71 (m), 884.24 (s), 840.96 (s), 824.47 (s), 793.55 (m), 762.63 (m), 750.26 (m), 711.10 (m), 676.06 (m), 622.47 (m), 581.25 (m), 544.15 (m), 515.29 (w), 418.42 (m). **Raman** (633 nm, 15 s, 15 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3394.04$ (1), 3066.94 (4), 3004.63 (1), 2963.75 (4), 2927.73 (3), 2903.39 (6), 2866.39 (2), 2780.72 (1), 2711.60 (1), 1609.58 (2), 1446.03 (1), 1313.63 (1), 1271.77 (1), 1202.65 (3), 1186.10 (1), 1167.60 (2), 1109.19 (4), 1084.85 (2), 992.37 (5), 932.98 (1), 923.25 (1), 843.42 (1), 806.43 (3), 765.54 (1), 745.09 (10), 728.54 (2), 705.18 (0), 685.71 (1), 640.93 (1), 625.35 (4), 578.62 (1). **MS** (CI, pos, THF, m/z): 411 [$^t\text{BuPh}_3\text{C}$] $^+$.

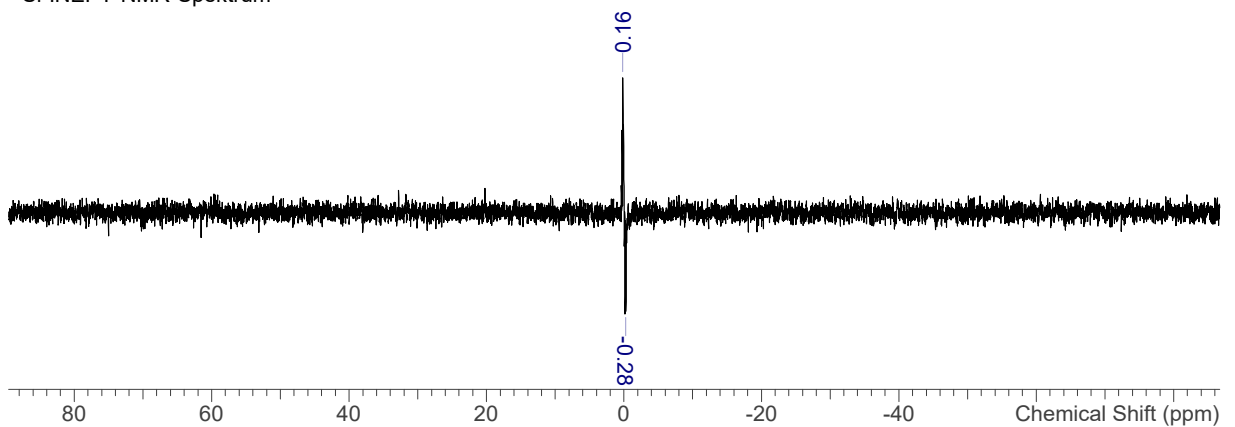
¹H-NMR-Spektrum

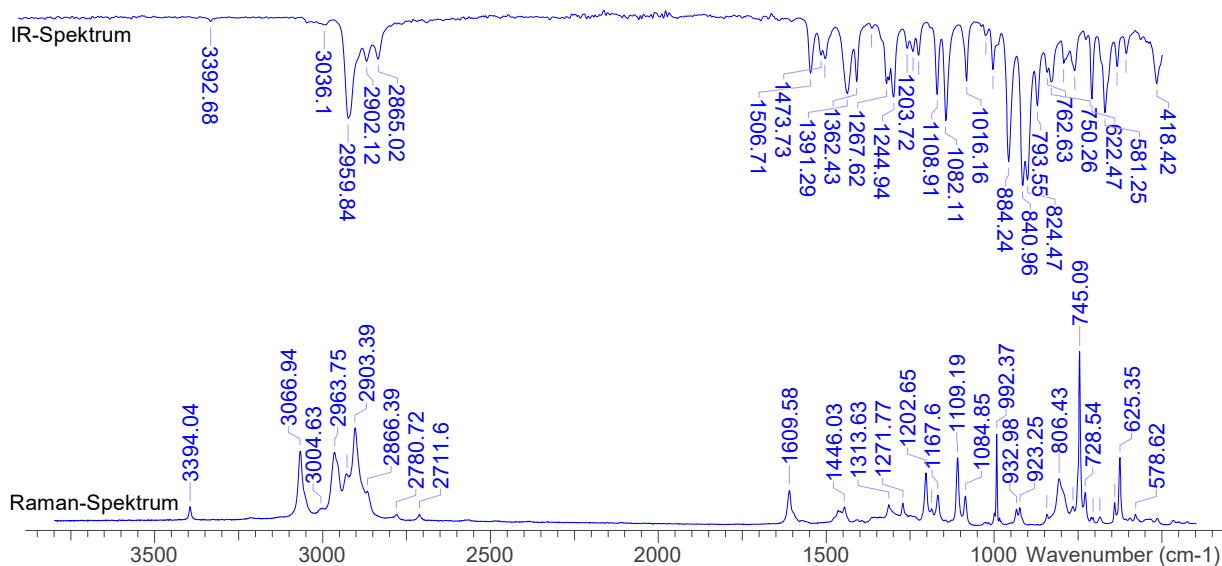


¹³C-NMR-Spektrum

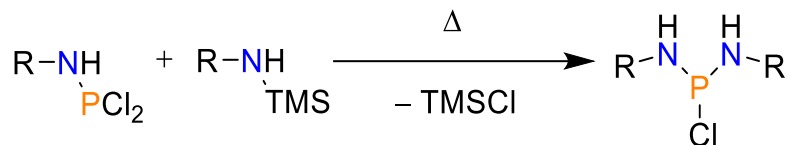


²⁹Si-INEPT-NMR-Spektrum





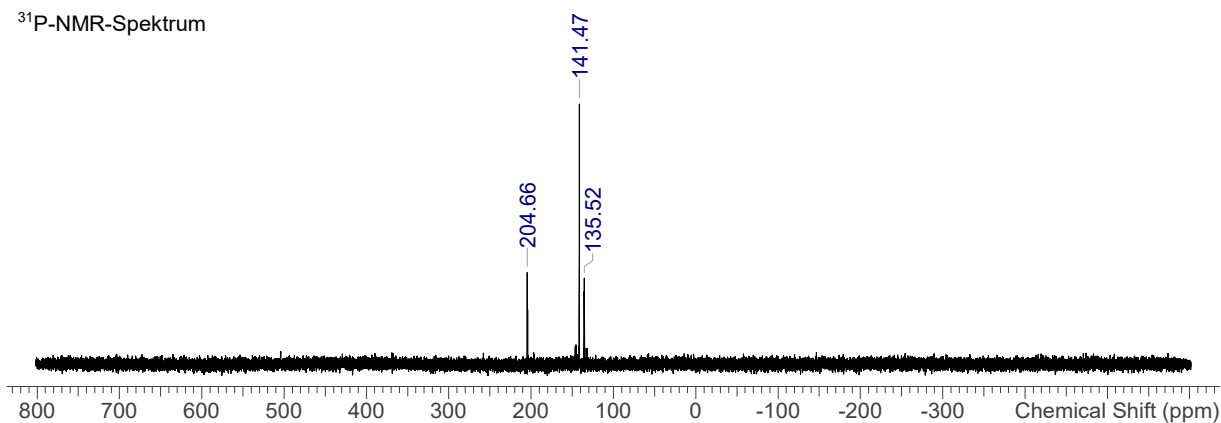
5.6.25 Synthese von T*–N(H)–P(Cl)–N(H)–T* (12T*)



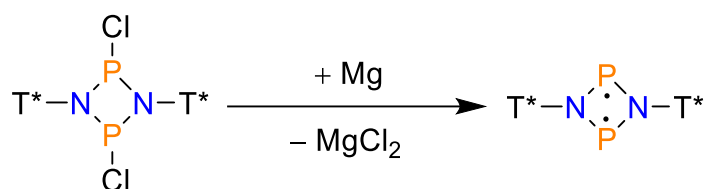
In einem Kolben werden T*–N(H)TMS (0.23 g, 0.47 mmol) und T*–N(H)PCl₂ (0.25 g, 0.47 mmol) eingewogen und in Benzen (10 mL) gelöst. Danach wird die Lösung für drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* entfernt und der blass-gelbe Rückstand wird mit Benzen (5 mL) versetzt. Nach einer Filtration wird das Filtrat bis zur Kristallisation eingeeengt. Es konnten bisher nur Kristalle von T*–NH₃Cl isoliert werden.

Nach dem Erhitzen unter Rückfluss und anschließendem Abkühlen auf RT wurde ein ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung aufgenommen:

³¹P{¹H}-NMR (298.2 K, C₆D₆, 121.51 MHz): δ = 141.5 (s, PCl).

³¹P-NMR-Spektrum

5.6.26 Synthese von $[P(\mu\text{-NT}^*)]_2$ ($6T^*$)



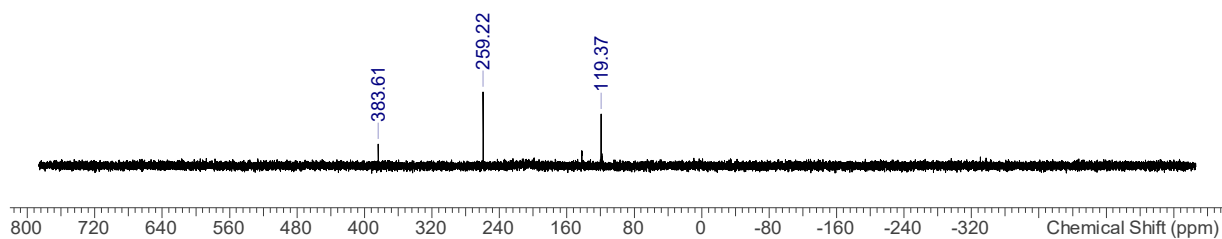
$[\text{ClP}(\mu\text{-NT}^*)]_2$ (0.18 g, 0.18 mmol) wird in THF (5 mL) gelöst und die farblose Lösung in einen Kolben mit einem Überschuss an aktiviertem Magnesium (zwei Wochen unter Argon-Atmosphäre mit Glasrührfisch gerührt) gegeben, welches mit einem Glasrührfisch gerührt wird. Die Lösung färbt sich gelb und ein leuchtend gelber Feststoff fällt aus. Die Reduktion kann über ³¹P-NMR-Spektroskopie verfolgt werden und dauert im Durchschnitt 30 Stunden bei nicht zu verdünnten Edukt-Lösungen. Nach dem Ablauf der Reaktion wird die Suspension vom Magnesium getrennt und filtriert. Der zurückbleibende leuchtend gelbe Feststoff wird im Vakuum getrocknet.

Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit des Produktes ist keine Trennung vom MgCl_2 möglich, wodurch keine Ausbeute angegeben werden kann. Je nach Verwendungszweck und gewünschten Reinheitsgrad, kann auf die Filtration verzichtet werden. Dies ist auch der Grund für die unvollständige Analytik.

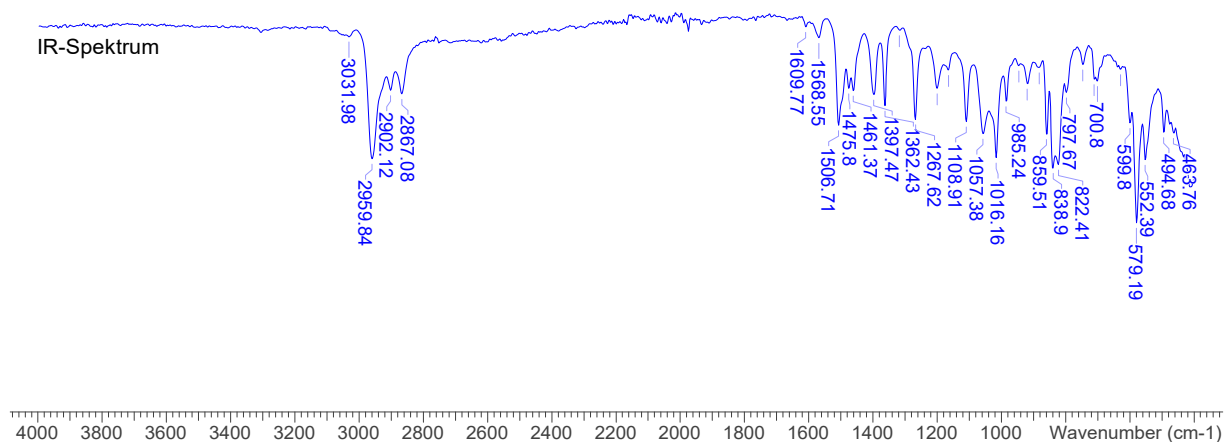
Schmp. 155 °C. **EA** ber. (gef.) in %: C 73.84 (72.42), H 7.80 (7.87), N 2.60 (2.78). **³¹P{¹H}-NMR** (298.6 K, C_6D_6 , 121.51 MHz): $\delta = 259.3$ (s). **IR** (ATR, 32 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3032$ (w), 2960 (s), 2902 (m), 2867 (m), 1610 (w), 1569 (w), 1507 (m), 1476 (m), 1461 (m), 1397 (ycm), 1362 (m), 1317 (w), 1268 (m), 1200 (m), 1165 (w), 1109 (m), 1057 (m), 1016 (s), 985 (m), 946

(w), 919 (m), 882 (w), 860 (m), 839 (s), 822 (s), 798 (m), 746 (w), 711 (w), 701 (w), 629 (w), 600 (m), 579 (vs), 552 (s), 495 (m), 464 (m).

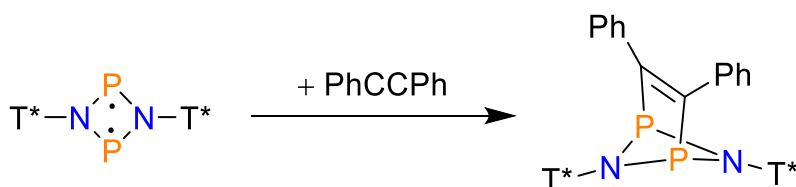
^{31}P -NMR-Spektrum



IR-Spektrum



5.6.27 Synthese von $[(\text{PhC})\text{P}(\mu\text{-NT}^*)]_2$ (**14T***)



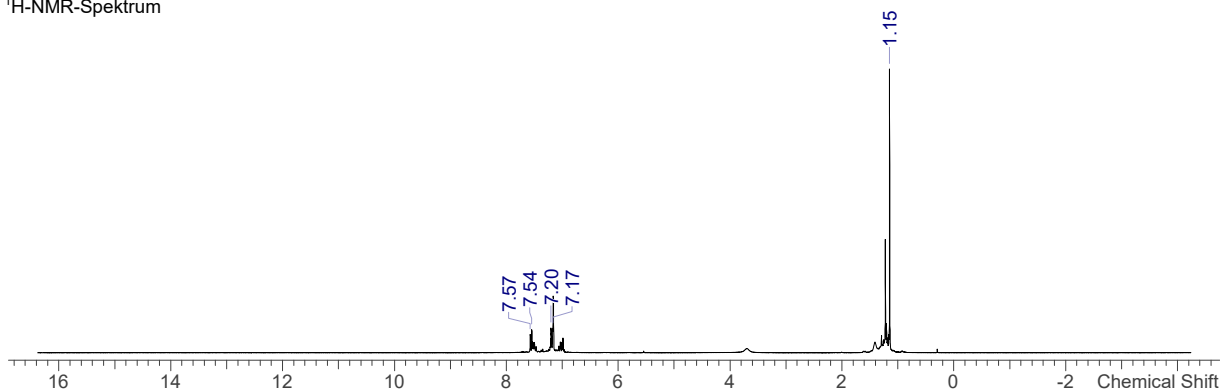
Zu einer Suspension aus $[\text{P}(\mu\text{-NT}^*)]_2$ (0.13 g, 0.14 mmol) in THF (5 mL) wird eine Lösung aus Diphenylacetylen (0.03 g, 0.14 mmol) in THF (2 mL) gegeben. Die Suspension wird für 30 min gerührt, wobei sich der leuchtend gelbe Feststoff löst und die Lösung eine bräunliche Farbe annimmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Feststoff wird mit Toluol

(8 mL) extrahiert. Nach dem erneuten Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand *in vacuo* für zwei Stunden bei 40 °C getrocknet.

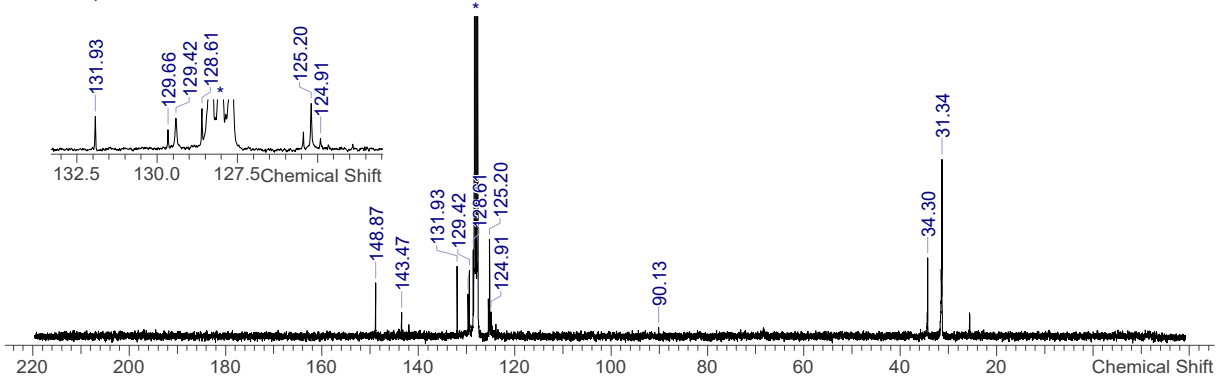
Ausbeute: 0.066 g (0.06 mmol, 43 %)

Schmp. 122 °C. **EA** ber. (gef.) in %: C 76.92 (75.93), H 7.47 (7.03), N 2.36 (2.17). **¹H-NMR** (300 K, C₆D₆, 300.13 MHz): δ = 1.15 (s, 54H, C(CH₃)₃), 6.97-7.07 (m, 6H, Ar_{tolan}-CH), 7.19 (d, 12H, ³J_{HH} = 8.4 Hz, Ar_{Ph}-CH), 7.55 (d, 12H, ³J_{HH} = 8.4 Hz, Ar_{Ph}-CH), 7.49-7.53 (m, 4H, Ar_{tolan}-CH). **¹³C{¹H}-NMR** (298.2 K, C₆D₆, 125.76 MHz): δ = 31.34 (s, C(CH₃)₃), 34.30 (s, C(CH₃)₃), 90.13 (s, CC_{tolan}), 124.91 (s, Ar_{tolan}-C); 125.20 (s, Ar_{Ph}-CH), 128.61 (s, Ar_{tolan}-CH), 129.42 (s, Ar_{tolan}-CH), 129.66 (s, Ar_{Ph}-CH), 131.93 (s, Ar_{tolan}-CH), 141.94 (s; Ar_{Ph}-C); 143.47 (s, Ar_{Ph}-C). **³¹P{¹H}-NMR** (298.6 K, C₆D₆, 121.51 MHz): δ = 231.1 (s). **IR** (ATR, 32 Scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3079 (w), 3051 (w), 3032 (w), 2958 (s), 2902 (m), 2865 (m), 1602 (w), 1571 (w), 1507 (m), 1474 (m), 1459 (m), 1443 (w), 1393 (m), 1362 (m), 1313 (w), 1268 (m), 1200 (m), 1167 (w), 1109 (m), 1068 (m), 1035 (m), 1016 (s), 981 (m), 958 (m), 942 (m), 915 (m), 882 (m), 833 (s), 822 (s), 789 (m), 754 (s), 736 (m), 690 (vs), 585 (vs), 538 (s), 515 (s), 478 (s), 429 (s). **Raman** (633 nm, 15 s, 20 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3290.85 (1), 3064.02 (3), 2963.75 (2), 2928.70 (2), 2902.41 (3), 2865.42 (1), 2777.80 (1), 2711.60 (1), 2220.95 (1), 1607.63 (3), 1594.98 (1), 1462.58 (1), 1445.05 (1), 1317.52 (1), 1271.77 (1), 1204.59 (1), 1174.42 (1), 1151.05 (1), 1141.32 (1), 1105.30 (6), 1039.10 (1), 992.37 (10), 983.61 (1), 962.19 (1), 933.96 (1), 921.30 (1), 841.47 (1), 820.05 (1), 793.77 (1), 760.67 (1), 755.80 (1), 743.15 (5), 724.65 (3), 703.23 (1), 698.36 (1), 652.61 (1), 640.93 (1), 606.85 (1), 593.22 (1), 575.70 (1), 556.23 (1), 538.71 (1), 531.89 (1), 495.87 (1), 465.69 (1), 455.96 (1), 431.62 (1), 326.48 (1), 246.65 (1). **MS** (CI, pos, THF, m/z): 411 [^tBuPh₃C]⁺.

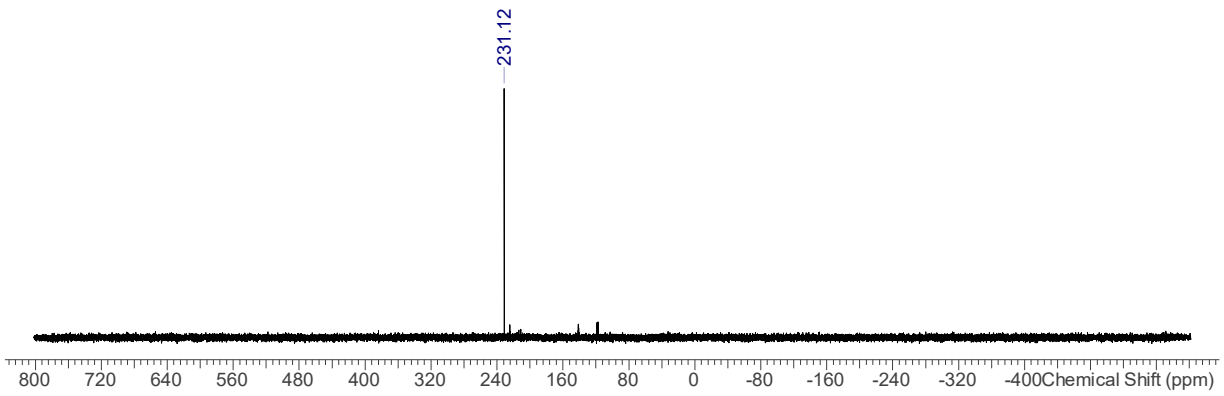
¹H-NMR-Spektrum



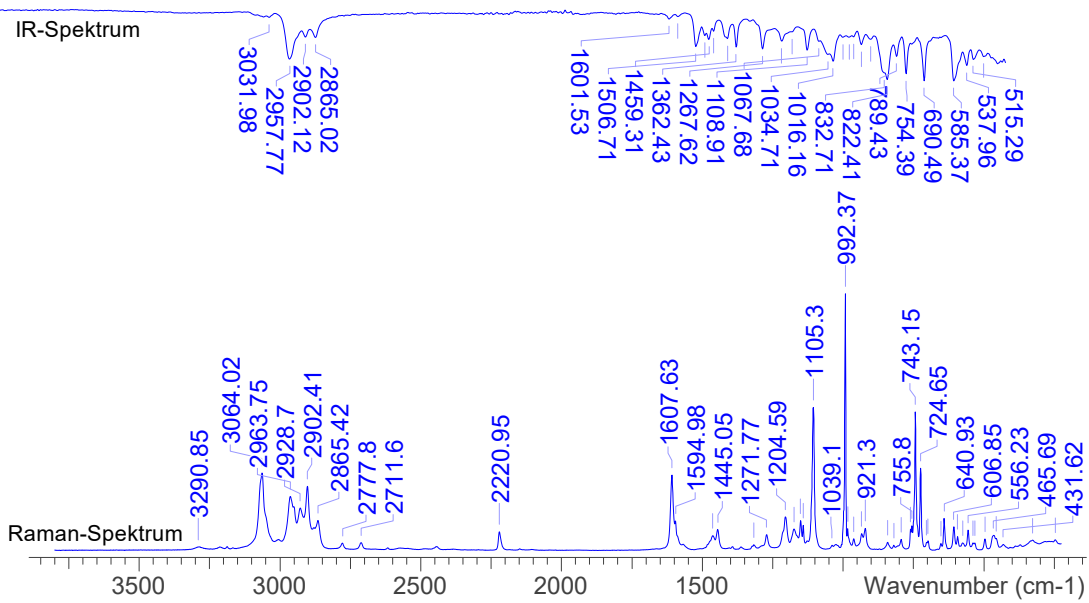
¹³C-NMR-Spektrum



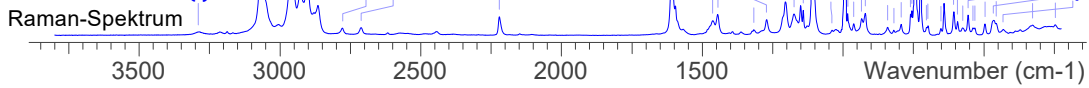
³¹P-NMR-Spektrum



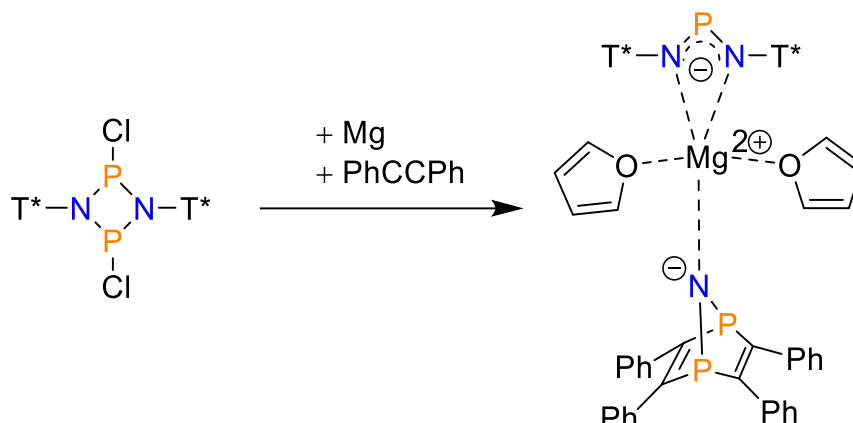
IR-Spektrum



Raman-Spektrum



5.6.28 Synthese von [NPN][PNP]Mg (15T*)



[ClP(μ -NT*)]₂ (1.25 g, 1.27 mmol) und Diphenylacetylen (0.22 g, 1.24 mmol) werden zusammen in THF (20 mL) gelöst. Die farblose Lösung wird auf aktiviertes Magnesium gegeben, welches mit einem Glasrührfisch gerührt wird. Die Lösung wird über Nacht gerührt, wobei eine dunkelrote Lösung entsteht. Diese wird vom Magnesium abgenommen und alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der rote Rückstand wird in *n*-Hexan suspendiert und filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels vom Filtrat wird der Feststoff in THF (5 mL) gelöst. Die Lösung wird aufkonzentriert und bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert, wodurch sich orange, blockförmige Kristalle bilden. Der Überstand wird entfernt und für eine zweite Fraktion aufgearbeitet. Die Kristalle der ersten und zweiten Fraktion werden zusammen im Vakuum für zwei Stunden bei $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet.

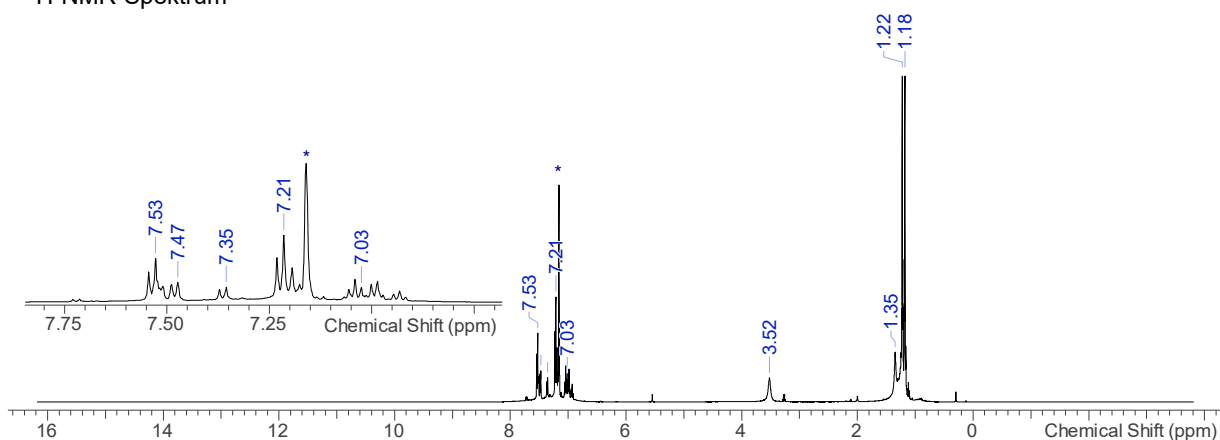
Kristalle können aus einer gesättigten THF-Lösung bei RT erhalten werden.

Ausbeute: 0.35 g (0.24 mmol, 38.7 %)

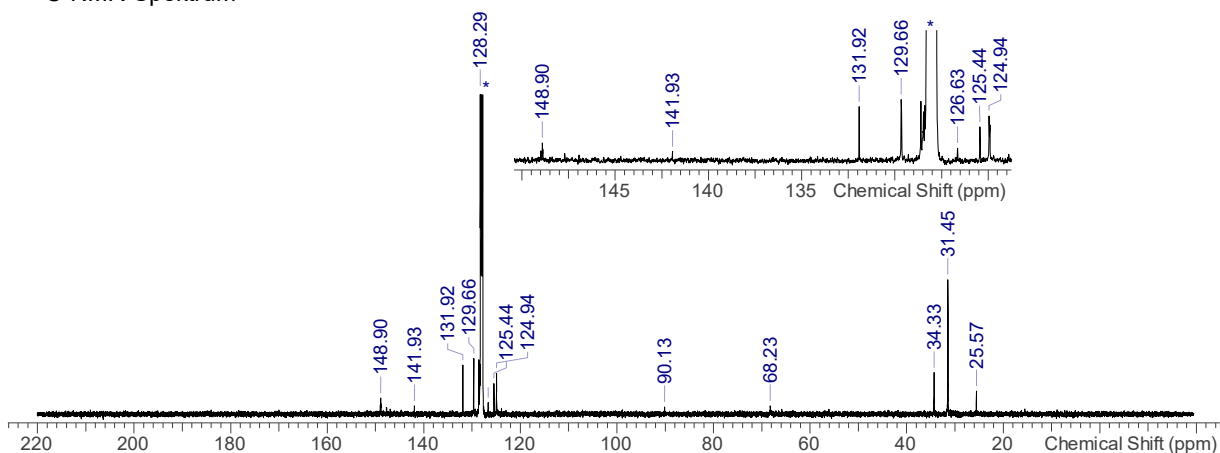
Schmp. $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ (zers.). **EA ber.** (gef.) in %: C 80.73 (80.59), H 7.38 (8.07), N 3.14 (2.59). **¹H NMR** (300 K, C₆D₆, 300.13 MHz): δ = 1.18 (s, 27H, C(CH₃)₃), 1.22 (s, 27H, C(CH₃)₃), 1.35 (br. s, 8H, THF-CH₂), 3.52 (br s, 8H, THF-CH₂), 6.90-7.08 (m, 12H, Ar_{tolan}-CH), 7.21 (m, 16H, Ar_{Ph}-CH), 7.36 (d, 4H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, Ar_{Ph}-CH), 7.48 (d, 4H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, Ar_{Ph}-CH), 7.50-7.55 (m, 8H, Ar_{tolan}-CH). **¹³C{¹H} NMR** (298.2 K, C₆D₆, 125.76 MHz): δ = 25.57 (s, thf-CH₂), 31.45 (s, C(CH₃)₃), 34.33 (s, C(CH₃)₃), 68.23 (s, thf-CH₂), 90.13 (s, CC_{tolan}), 124.94 (s, Ar_{Ph}-CH); 125.44 (s, Ar_{Ph}-CH), 126.63 (s, Ar_{tolan}-C), 128.29 (s, Ar_{tolan}-CH), 129.66 (s, Ar_{tolan}-CH), 131.92 (s, Ar_{tolan}-CH), 141.93 (s; Ar_{Ph}-CH); 148.90 (s, Ar_{tolan}-C). **³¹P{¹H} NMR** (298.6 K, C₆D₆, 121.51 MHz): δ = 158.1 ([PNP]⁻), 389.9 (s, [NPN]⁻). **IR** (ATR, 32 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3027.85 (w), 2958.81 (s), 2903.15 (m), 2866.05 (m), 1600.50 (w), 1506.71 (m), 1474.77

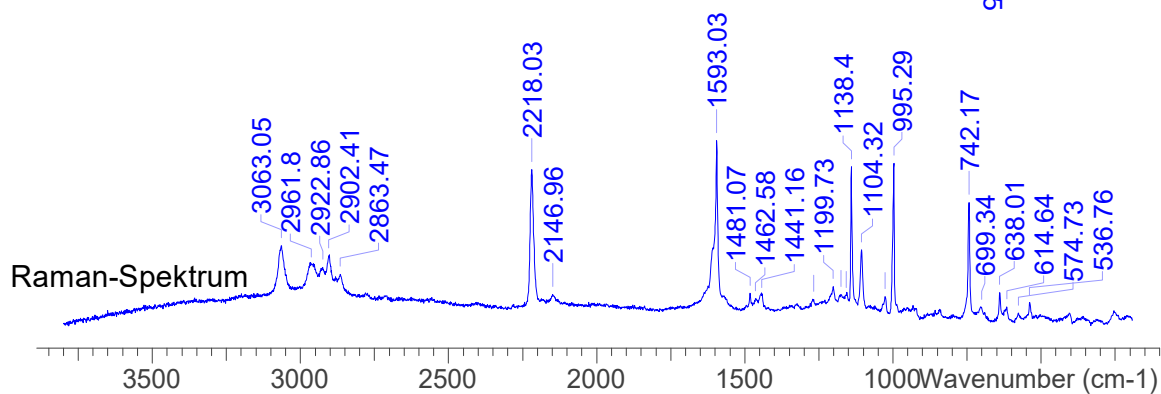
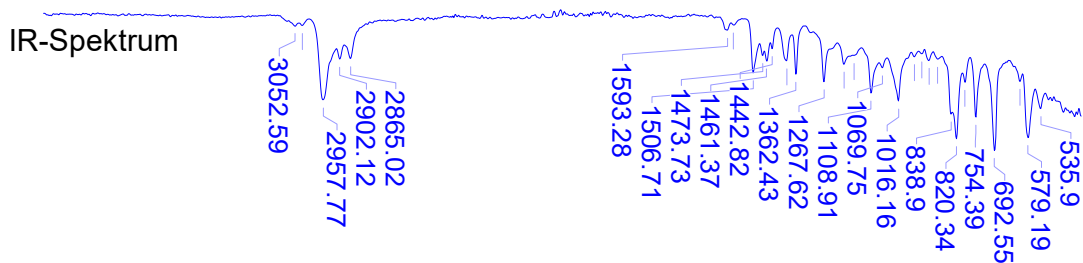
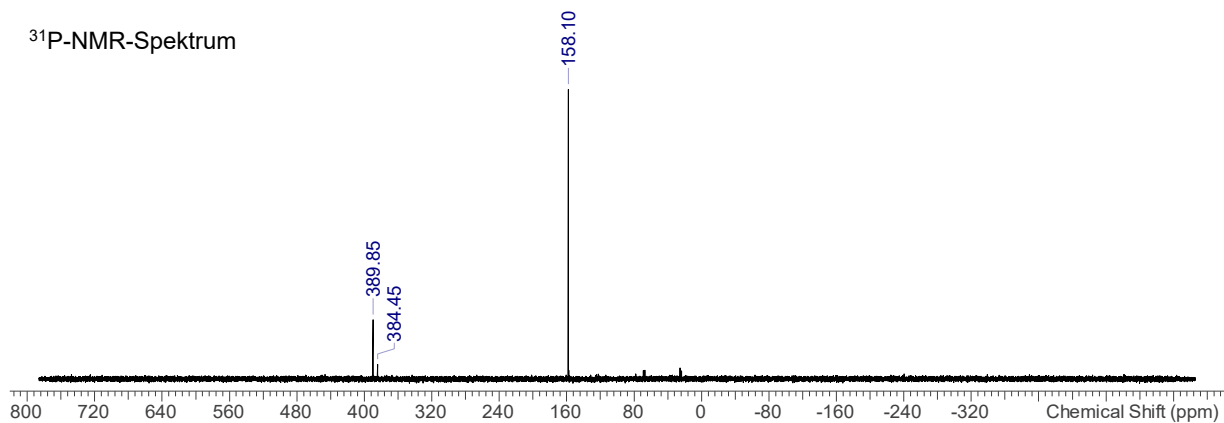
(m), 1460.34 (m), 1441.79 (w), 1393.35 (m), 1361.40 (m), 1311.93 (w), 1267.62 (m), 1241.85 (w), 1200.63 (w), 1160.44 (w), 1108.91 (m), 1070.78 (w), 1016.16 (m), 961.53 (w), 939.89 (w), 914.13 (w), 886.30 (w), 839.93 (m), 820.34 (s), 791.49 (w), 755.42 (m), 691.52 (s), 605.98 (w), 577.13 (m), 535.90 (w). **Raman** (633 nm, 20 s, 20 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3063.05$ (3), 2959.85 (2), 2922.86 (2), 2902.41 (2), 2863.47 (1), 2218.03 (8), 2146.96 (1), 1593.03 (10), 1481.07 (1), 1442.13 (1), 1268.85 (1), 1199.73 (2), 1153.97 (1), 1138.40 (9), 1104.32 (4), 1024.49 (1), 995.29 (9), 742.17 (7), 702.26 (1), 638.01 (2), 614.64 (1), 574.73 (1), 536.76 (1). **MS** (CI, pos, THF, m/z): 411 [$^t\text{BuPh}_3\text{C}$] $^+$.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum

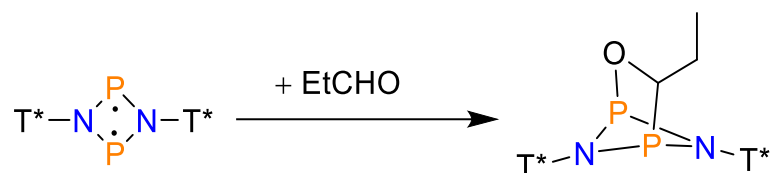


$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum





5.6.29 Synthese von [O-P(μ -NT^{*})₂P-C(Et)] (16T^{*})



Zu einer Suspension aus [P(μ -NT^{*})₂] (0.14 g, 0.14 mmol) in THF (5 mL) wird Propionaldehyd (0.032 g, 0.56 mmol, 0.81 g·cm⁻³, 0.04 mL) gegeben. Die Suspension wird für 40 min gerührt, wobei sich der leuchtend gelbe Feststoff löst und eine fast farblose Lösung entsteht. Das

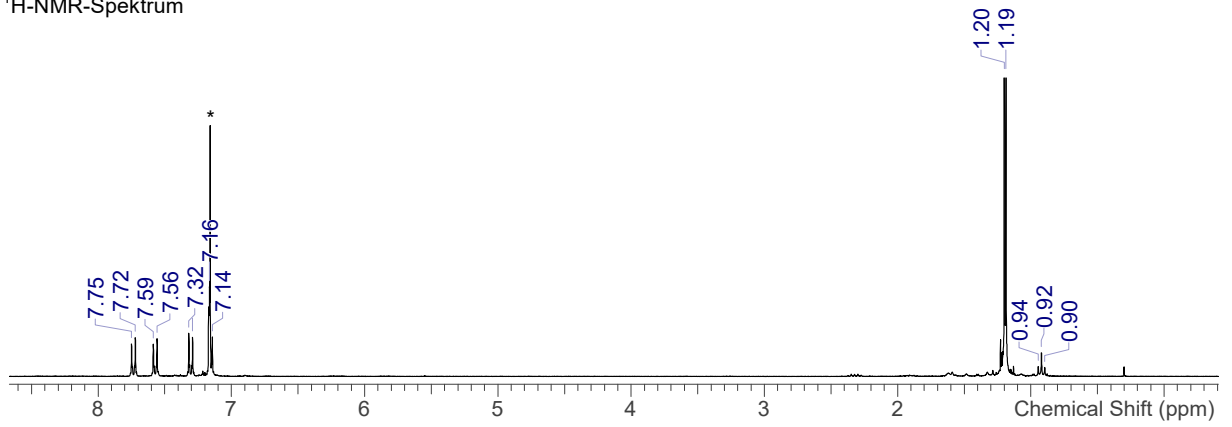
Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Feststoff wird in Benzen (10 mL) gelöst. Anschließend erfolgt eine gepackte Filtration. Das Filtrat wird aufkonzentriert und durch Lagerung bei RT werden nach zwei Tagen Kristalle erhalten. Der Überstand wird abgenommen und für weitere Fraktionen aufgearbeitet. Die farblosen Kristalle werden im Vakuum getrocknet. Es resultiert ein farbloser Feststoff.

Kristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse können aus einer gesättigten Benzen-Lösung erhalten werden.

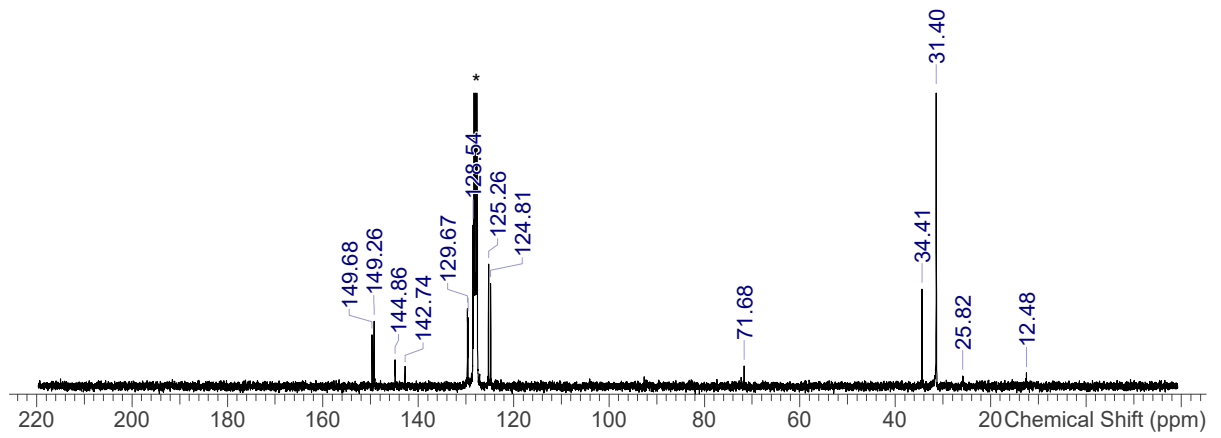
Ausbeute: 0.036 g (0.037 mmol, 31 %)

Schmp. 171 °C (zers.). **EA** ber. (gef.) in %: C 80.37 (77.72), H 8.72 (8.06), N 2.88 (2.74). **¹H-NMR** (300 K, C₆D₆, 300.13 MHz): δ = 1.19 (s, 27H, C(CH₃)₃), 1.20 (s, 27H, C(CH₃)₃), 7.15 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 6H, Ar-CH), 7.30 (d, 6H, ³J_{HH} = 8.5 Hz, Ar-CH), 7.58 (d, 6H, ³J_{HH} = 8.5 Hz, Ar-CH), 7.73 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 6H, Ar-CH). Signal für CH₂CH₃ überlagert. **¹³C{¹H}-NMR** (298.2 K, C₆D₆, 125.76 MHz): δ = 12.48 (s, CH₂CH₃), 25.82 (s, CH₂CH₃), 31.40 (s, C(CH₃)₃), 34.34 (s, C(CH₃)₃), 34.41 (s, C(CH₃)₃), 71.68 (s, CN), 124.82 (s, Ar-CH); 125.27 (s, Ar-CH), 128.31 (s, Ar-CH), 128.55 (s, Ar-CH), 129.58 (s, Ar-CH), 129.68 (s, Ar-CH), 142.74 (s, Ar-C); 144.86 (s, Ar-C), 149.26 (s, Ar-C); 149.68 (s, Ar-C). **³¹P{¹H}-NMR** (298.6 K, C₆D₆, 121.51 MHz): δ = 173.24 (d, ²J_{PP} = 10.4 Hz, PO), 222.64 (d, ²J_{PP} = 10.4 Hz, PC). **IR** (ATR, 32 Scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3034.04 (w), 2959.84 (m), 2902.12 (w), 2867.08 (w), 1609.77 (w), 1568.55 (w), 1506.71 (m), 1473.73 (w), 1461.37 (w), 1393.35 (w), 1362.43 (m), 1304.72 (m), 1265.56 (s), 1232.58 (s), 1197.54 (s), 1143.95 (s), 1123.34 (s), 1108.91 (s), 1045.01 (m), 1014.09 (m), 981.12 (s), 946.08 (m), 919.28 (m), 880.12 (m), 838.90 (s), 826.53 (s), 820.34 (s), 795.61 (m), 744.08 (m), 709.04 (m), 676.06 (m), 653.39 (m), 585.37 (s), 535.90 (m), 467.88 (m). **Raman** (633 nm, 15 s, 20 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3062.07 (4), 2965.69 (1), 2948.17 (1), 2926.75 (1), 2903.39 (2), 2864.45 (1), 2778.78 (0), 2711.60 (0), 1611.53 (2), 1588.16 (0), 1447.98 (0), 1271.77 (0), 1204.59 (1), 1175.39 (1), 1167.60 (1), 1102.38 (3), 992.37 (10), 984.58 (1), 935.90 (0), 921.30 (0), 865.81 (0), 811.29 (0), 748.99 (1), 729.52 (4), 641.90 (1), 608.80 (0), 600.04 (0), 594.20 (0), 590.30 (0), 569.86 (0), 535.79 (0), 452.06 (0). **MS** (CI, pos, THF, m/z): 411 [^tBuPh₃C]⁺.

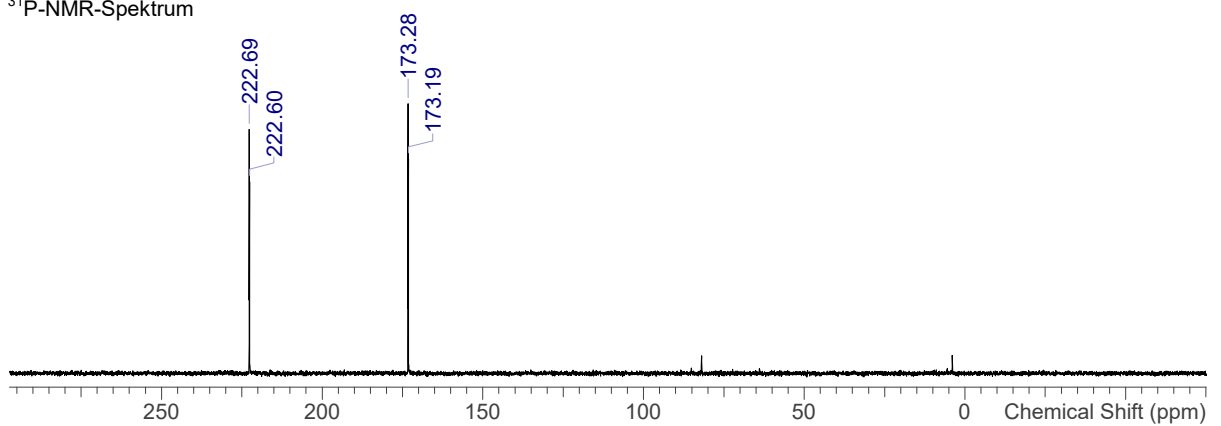
¹H-NMR-Spektrum



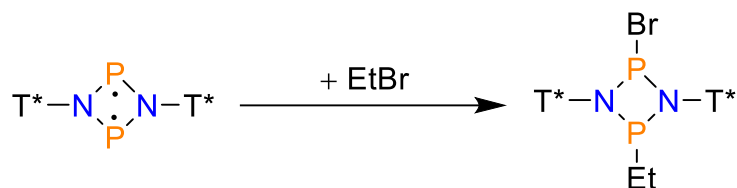
¹³C-NMR-Spektrum



³¹P-NMR-Spektrum



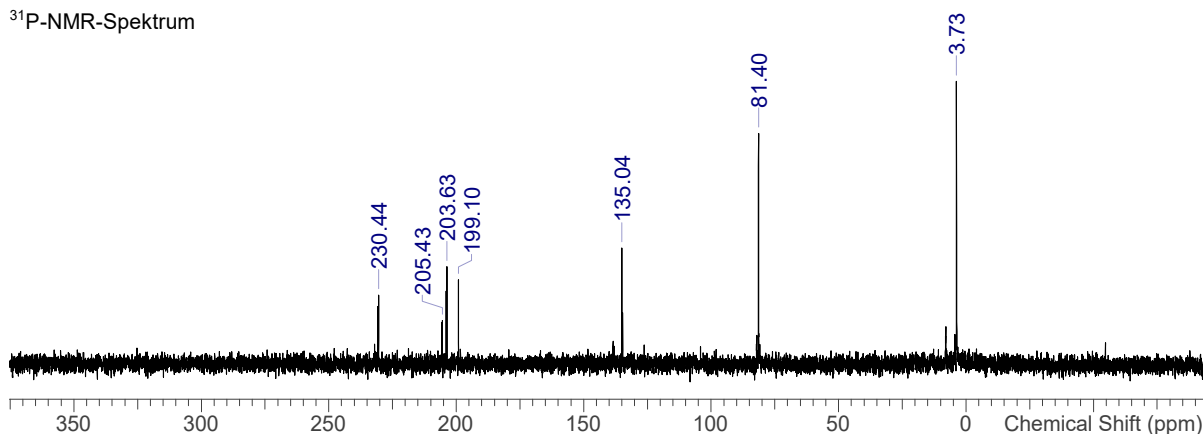
5.6.31 Synthese von $[\text{Et-P}(\mu\text{-NT}^*)_2\text{P-Br}]$ (**18T***)



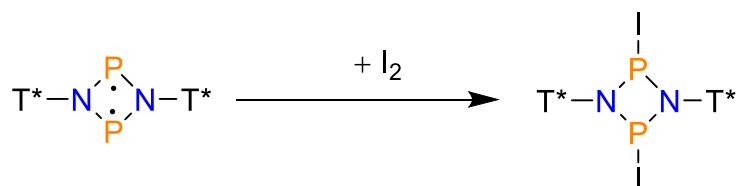
In einem NMR-Rohr wird zu $[\text{P}(\mu\text{-NT}^*)_2]$ ein Tropfen Ethylbromid gegeben und mit C_6D_6 (0.4 ml) versetzt. Anschließend wurde eine ^{31}P -NMR-Messung vorgenommen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (298.2 K, C_6D_6 , 121.51 MHz): $\delta = 205.4$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 36.4$ Hz, PEt), 230.4 (d, $^2J_{\text{PP}} = 36.4$ Hz, PBr).

^{31}P -NMR-Spektrum



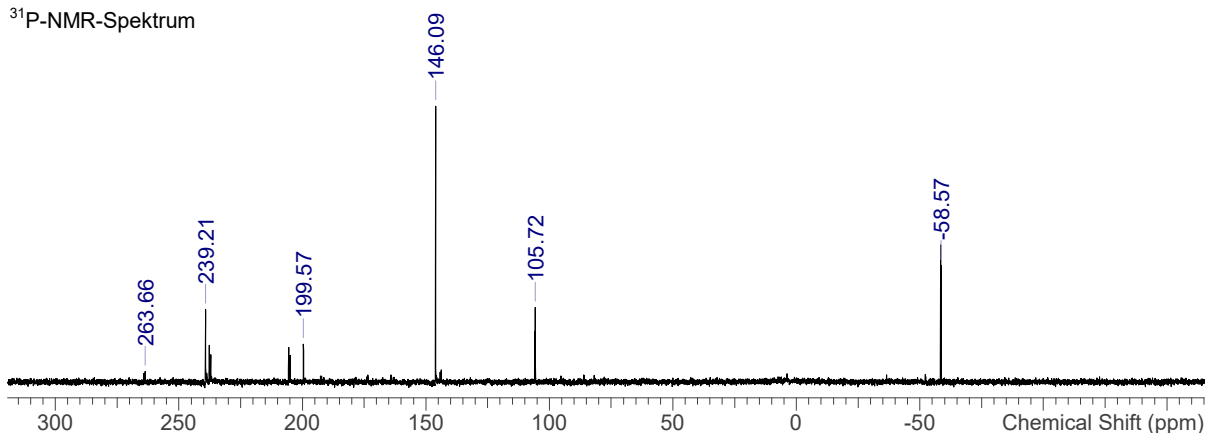
5.6.32 Synthese von $[\text{IP}(\mu\text{-NT}^*)_2]$ (**5aT***)



In einem NMR-Rohr wird zu $[\text{P}(\mu\text{-NT}^*)_2]$ eine kleine Spatelspitze Iod gegeben und mit C_6D_6 (0.4 ml) versetzt. Anschließend wurde eine ^{31}P -NMR-Messung vorgenommen.

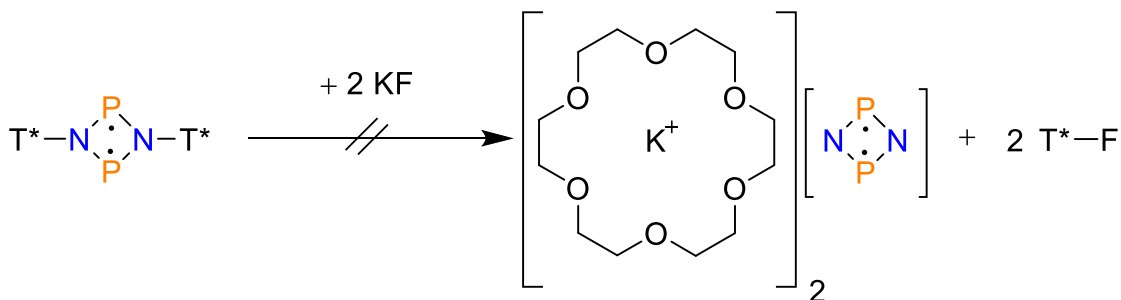
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (298.2 K, C_6D_6 , 121.51 MHz): $\delta = 239.2$ (s, PI).

³¹P-NMR-Spektrum



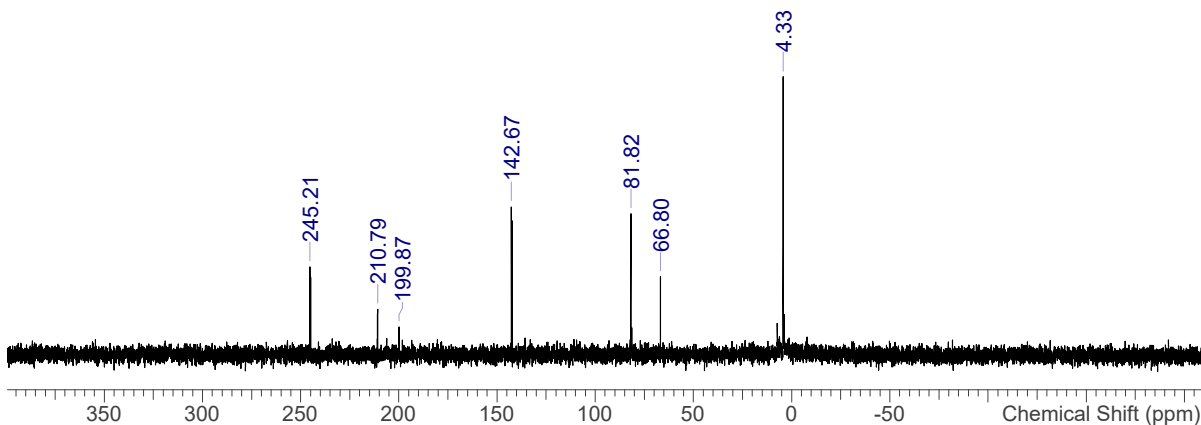
5.6.33 Abspaltungsversuche mit $[P(\mu\text{-NT}^*)]_2$ ($6T^*$)

Prozedur 1:

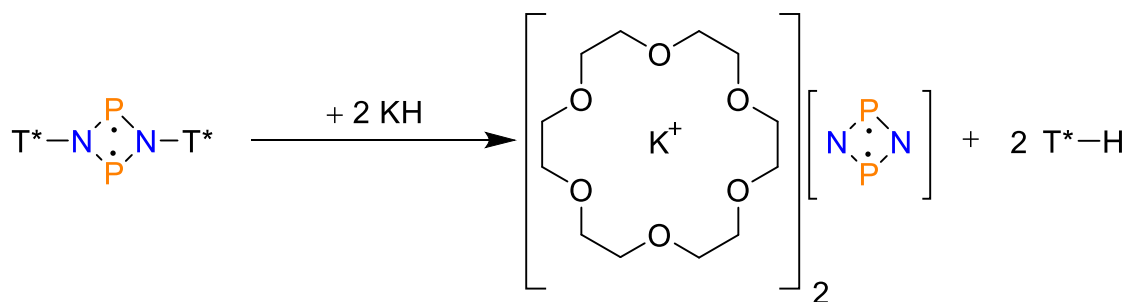


In einem Kolben wurde $[P(\mu\text{-NT}^*)]_2$ (0.088 g, 0.09 mmol) mit 18-Krone-6 (0.053 g, 0.2 mmol) und Kaliumfluorid (0.012 g, 0.2 mmol) eingewogen und in THF (4 mL) suspendiert. Die Reaktion wurde über ³¹P-NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach einer Woche Rühren bei RT entfärbte sich die zuvor gelbe Suspension. Es konnten bisher keine Verbindungen identifiziert werden.

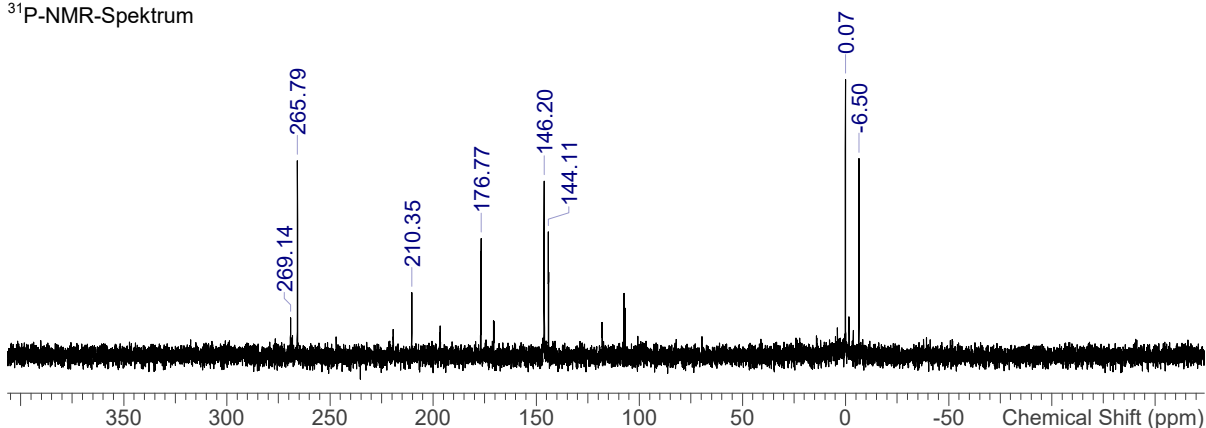
³¹P-NMR-Spektrum



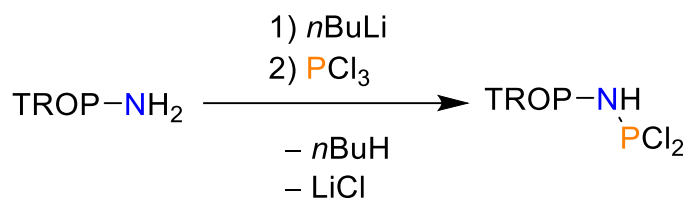
Prozedur 2:



In einem Vial (Glovebox) wurde $[\text{P}(\mu\text{-NT}^*)]_2$ (0.088 g, 0.09 mmol) mit 18-Krone-6 (0.053 g, 0.2 mmol) und Kaliumhydrid (0.008 g, 0.2 mmol) eingewogen und in THF (4 mL) suspendiert. Die Reaktion wurde über ³¹P-NMR-Spektroskopie verfolgt. Das gelbe Reaktionsgemisch wurde nach einem Tag Rühren bei RT für acht Stunden auf 55 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf RT bildete sich über Nacht eine sehr stark hydrolyseempfindliche, rote Suspension (farbloser Feststoff), welche sich bereits bei Zugabe von trockenem THF-*d*₈ entfärbte. Bisher konnten keine Produkte identifiziert werden.

³¹P-NMR-Spektrum

5.6.34 Synthese von TROP–N(H)PCl₂ (4TROP)



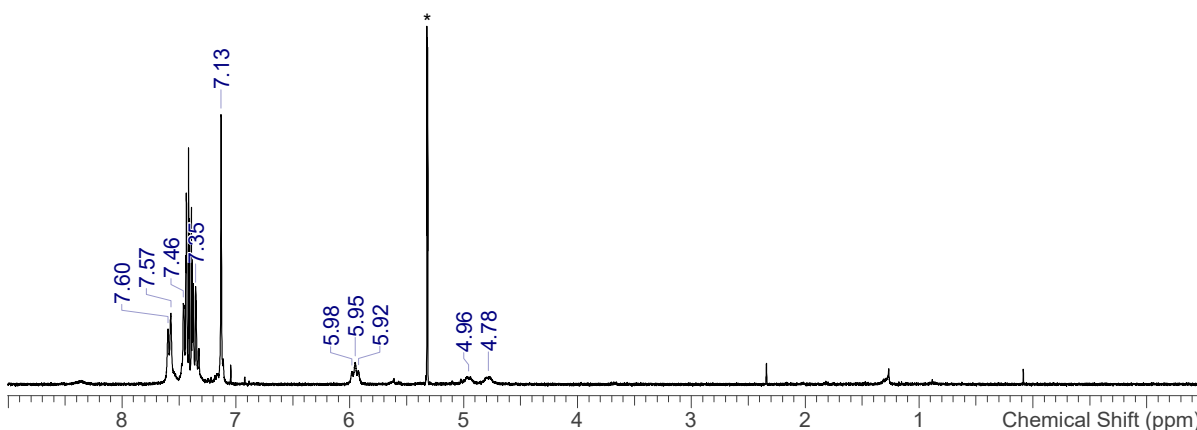
In einem Gemisch aus Et₂O (100 mL) und THF (20 mL) wird TROP–NH₂ (4.00 g, 19.32 mmol) gelöst und auf –80 °C gekühlt. Bei konstanter Temperatur wird *n*BuLi (7.7 mL, 19.3 mmol, 2.5 M in *n*-Hexan) langsam zugegeben und die entstehende farblose Suspension wird für 30 min bei gleicher Temperatur gerührt. Anschließend wird die Suspension über eine Kanüle langsam zu einer auf –80 °C temperierten PCl₃-Lösung (7.53 g, 55.00 mmol, 1.57 g·cm⁻³, 4.8 mL) in Et₂O (10 mL) getropft. Das Gemisch wird über zwei Stunden langsam auf RT erwärmt. Danach wird das Lösungsmittel entfernt und der leicht gelbliche Rückstand mit Toluol (80 mL) versetzt. Unter dreimaligem Zurückkondensieren wird das Produkt extrahiert. Das Lösungsmittel wird erneut entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Es resultiert ein farbloser Feststoff.

Ausbeute: 5.03 g (16.33 mmol, 84 %)

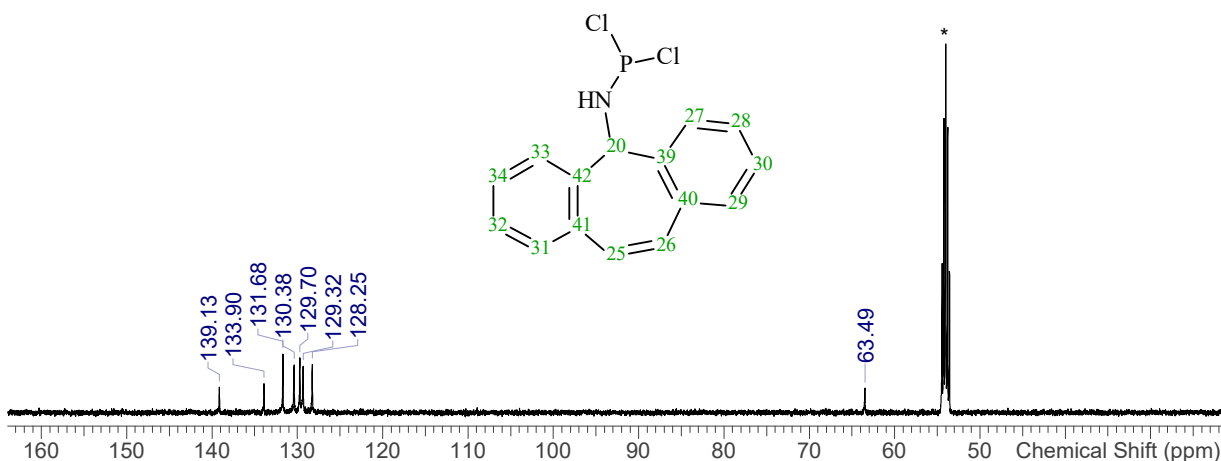
Trotz Verwendung verschiedener Laser und Einstellungen konnte kein Raman-Spektrum aufgenommen werden. Ebenso war trotz unterschiedlicher Ionisationsquellen kein MS-Signal zu beobachten.

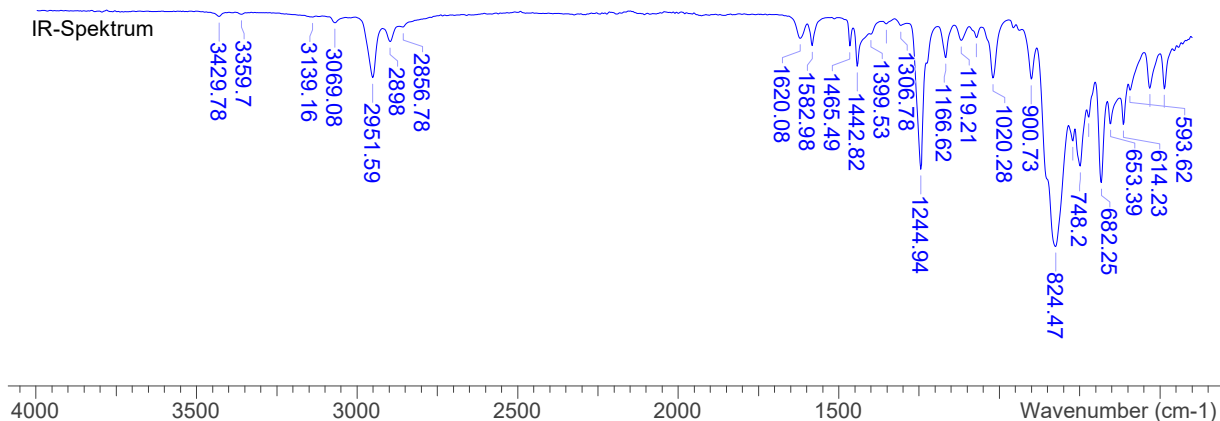
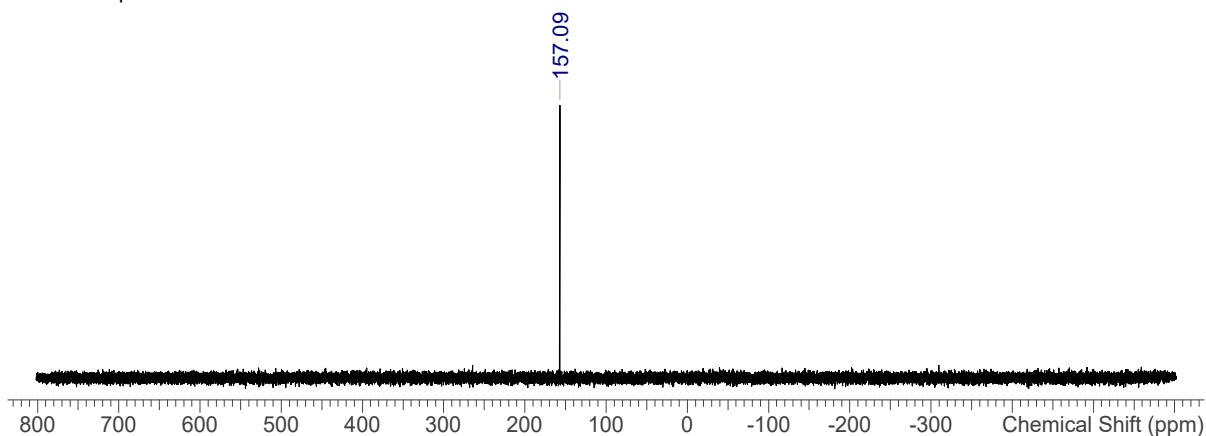
Schmp. 81 °C. **EA** ber. (gef.) in %: C 58.47 (59.97), H 3.93 (4.26), N 4.55 (4.41). **¹H-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 300 MHz): δ = 4.88 (d, 1H, ²J_{HP} = 53.1 Hz, NHPCl₂), 5.95 (t, 1H, ⁴J_{HH} = 8.5 Hz, CH(NH)), 7.13 (s, 2H, HC=CH), 7.35-7.46 (m, 6H, Ar-H), 7.59 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, Ar-H). **³¹P-NMR** (300 K, C₆D₆, 121.49 MHz): δ = 157.09 (s, NHPCl₂). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, CD₂Cl₂, 75 MHz): δ = 63.49 (s, 20), 128.3 (s, 28+34), 129.3 (s, 27+33), 129.7 (s, 30+32), 130.4 (s, 29+31), 131.7 (s, 25+26), 133.9 (s, 40+41), 139.1 (s, 39+42). **IR** (ATR, 32 Scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3429.78 (w), 3359.70 (w), 3139.16 (w), 3069.08 (w), 2951.59 (w), 2898.00 (w), 2856.78 (w), 1620.08 (w), 1582.98 (w), 1465.49 (w), 1442.82 (w), 1399.53 (w), 1352.13 (w), 1306.78 (w), 1244.94 (s), 1166.62 (w), 1119.21 (w), 1071.81 (w), 1020.28 (w), 900.73 (w), 824.47 (s), 770.88 (m), 748.20 (s), 721.41 (m), 682.25 (s), 653.39 (m), 614.23 (m), 593.62 (m), 531.78 (m), 486.44 (m).

¹H-NMR-Spektrum

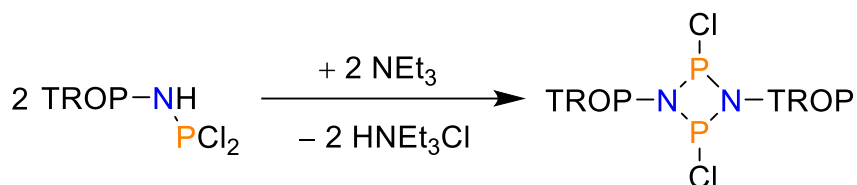


¹³C-NMR-Spektrum



³¹P-NMR-Spektrum

5.6.35 Synthese von $[\text{PCl}(\mu\text{-NTROP})]_2$ (5TROP)



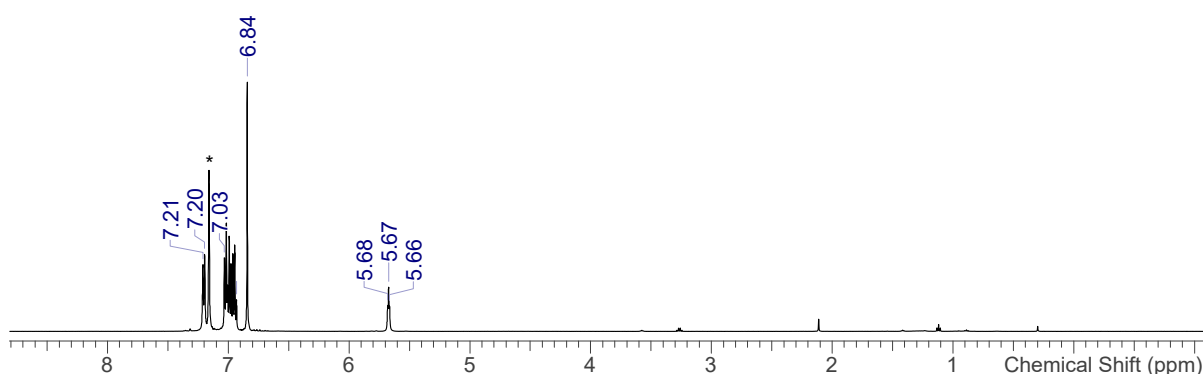
Eine Lösung aus TROP-N(H)PCl₂ (4.8 g, 15.58 mmol) in einem Gemisch aus Et₂O (80 mL) und THF (40 mL) wird bei -40 °C (Bildung einer Suspension) tropfenweise NEt₃ (1.66 g, 16.5 mmol, 0.73 g·cm⁻³, 2.3 mL) gegeben. Die Suspension wird auf RT erwärmt und für eine Stunde gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Toluol (80 mL) dreimal extrahiert. Das Lösungsmittel wird erneut entfernt und der farblose Feststoff im Vakuum getrocknet.

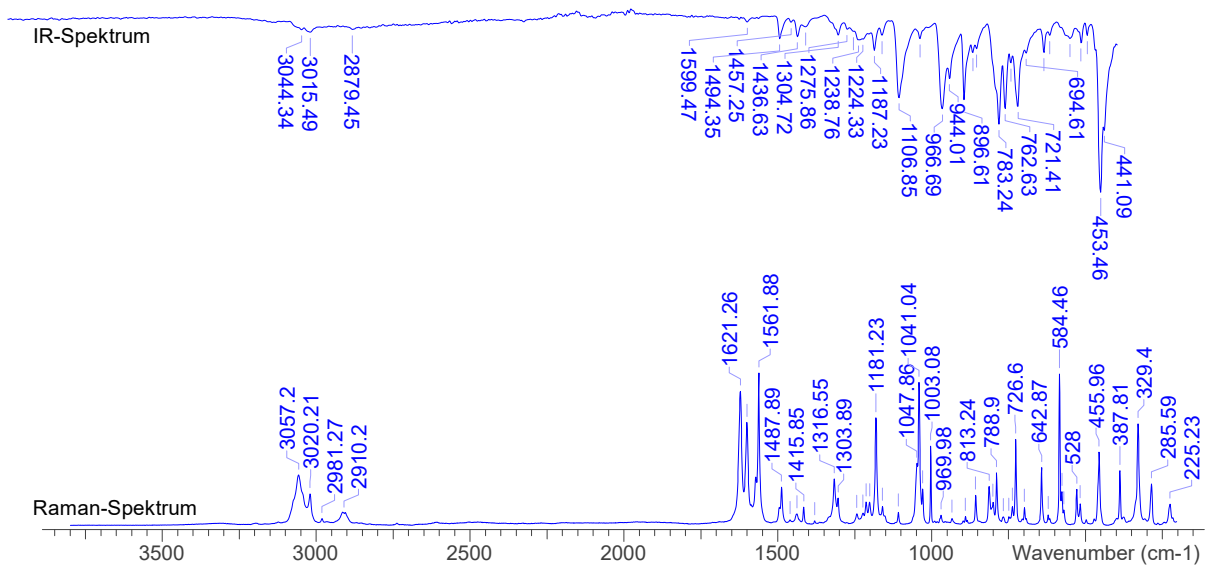
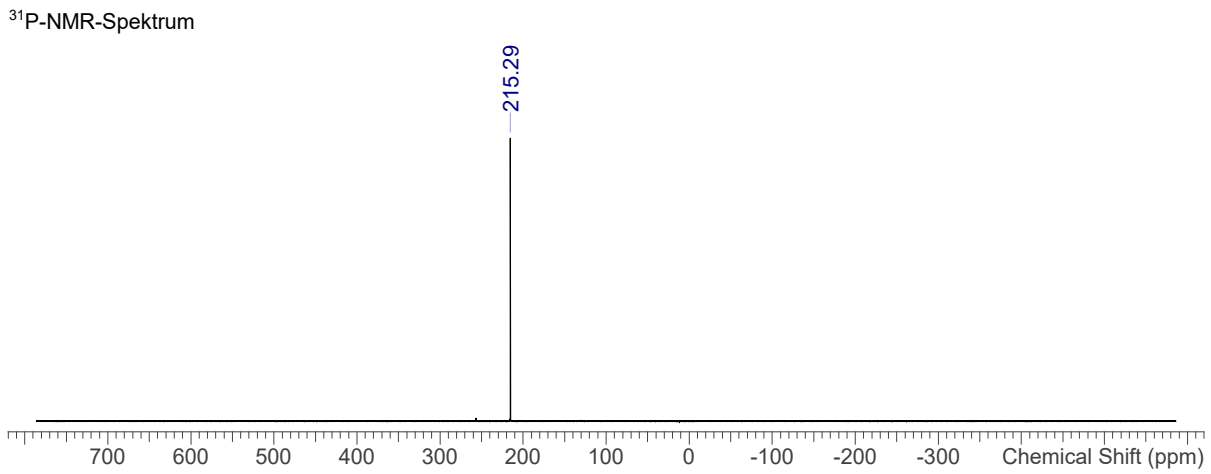
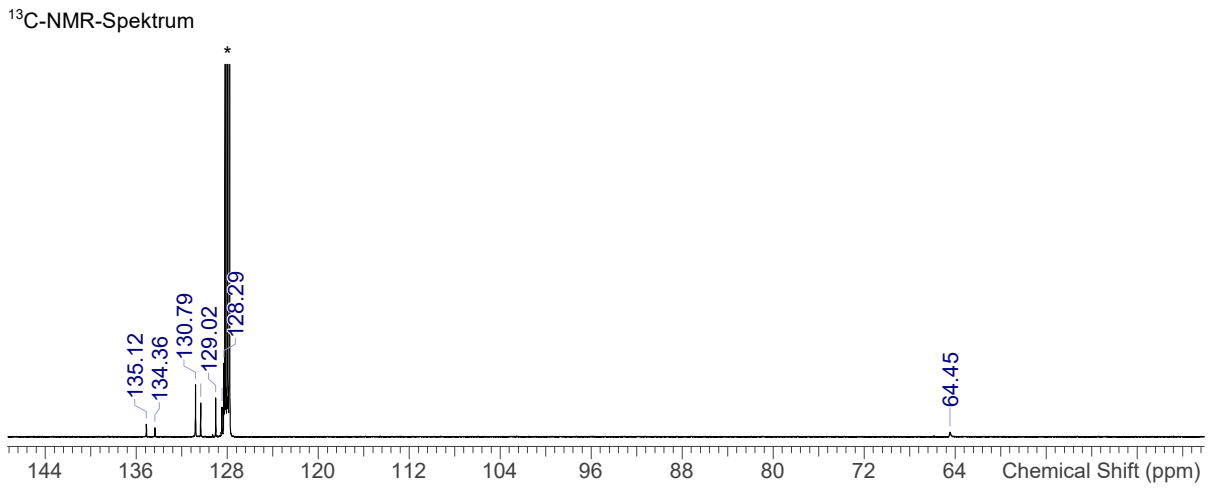
Kristalle können aus einer gesättigten Toluol-Lösung erhalten werden.

Ausbeute: 2.48 g (4.57 mmol, 59 %)

Schmp. 200-220 °C (zers.). **EA** ber. (gef.) in %: C 66.31 (66.20), H 4.08 (4.14), N 5.16 (5.13). **¹H-NMR** (298 K, C₆D₆, 300 MHz): δ = 5.67 (t, 1H, ⁴J_{HH} = 4.0 Hz, CH(N)), 6.84 (s, 2H, HC=CH), 6.93-7.03 (m, 6H, Ar-H), 7.20 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, Ar-H). **³¹P-NMR** (300 K, C₆D₆, 121.49 MHz): δ = 215.3 (s, [NPCl]). **¹³C{¹H}-NMR** (298 K, C₆D₆, 75 MHz): δ = 64.45 (s, CH(N)), 128.29 (s, CH), 128.48 (s, CH), 129.02 (s, CH), 130.34 (s, CH), 130.79 (s, CH), 134.36 (s, C_{quar}), 135.12 (s, C_{quar}). **IR** (ATR, 32 Scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3044.34 (w), 3015.49 (w), 2879.45 (w), 1599.47 (w), 1494.35 (w), 1457.25 (w), 1436.63 (w), 1409.84 (w), 1304.72 (w), 1275.86 (w), 1255.25 (w), 1238.76 (w), 1224.33 (w), 1187.23 (w), 1162.50 (w), 1106.85 (m), 1038.83 (w), 966.69 (m), 944.01 (m), 896.61 (m), 867.75 (w), 855.38 (w), 783.24 (s), 762.63 (m), 744.08 (w), 721.41 (m), 694.61 (w), 636.90 (w), 618.35 (w), 552.39 (w), 517.35 (w), 496.74 (w), 453.46 (s), 441.09 (s). **Raman** (633 nm, 15 s, 15 Scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3057.20 (3), 3020.21 (2), 2981.27 (0), 2910.20 (1), 1621.26 (9), 1599.84 (7), 1561.88 (10), 1487.89 (3), 1460.63 (0), 1438.24 (1), 1415.85 (1), 1379.83 (0), 1316.55 (3), 1303.89 (2), 1243.54 (1), 1223.09 (1), 1213.36 (2), 1201.67 (2), 1181.23 (7), 1159.81 (1), 1108.22 (1), 1047.86 (4), 1041.04 (9), 1029.36 (2), 1003.08 (5), 969.98 (1), 933.96 (0), 890.15 (1), 857.05 (2), 813.24 (3), 800.58 (2), 788.90 (3), 766.51 (1), 748.99 (1), 737.31 (1), 726.60 (6), 698.36 (1), 642.87 (4), 621.46 (1), 584.46 (10), 576.67 (2), 570.83 (1), 528.00 (2), 517.29 (1), 455.96 (5), 387.81 (4), 329.40 (7), 285.59 (3), 225.23 (1). **MS** (CI, pos, Isobutan, m/z): 119 [TROP]⁺, 542 [M]⁺.

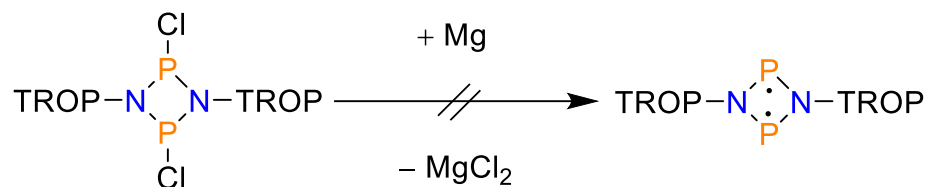
¹H-NMR-Spektrum





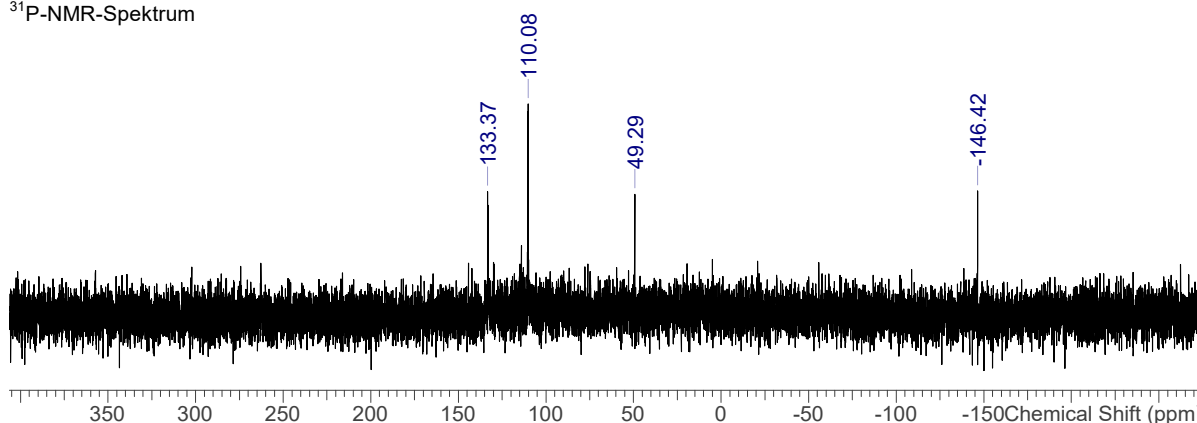
5.6.36 Reduktionsversuche von $[\text{PCl}(\mu\text{-NTROP})]_2$ (**5TROP**)

Prozedur 1:

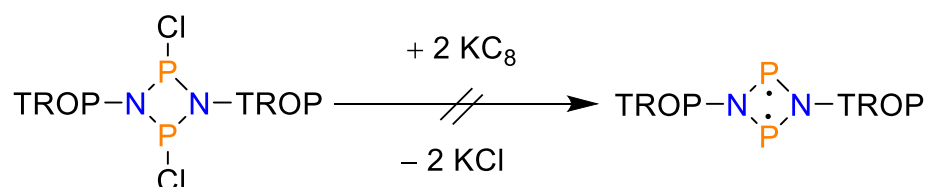


Eine Lösung aus $[\text{ClP}(\mu\text{-NTROP})]_2$ (0.54 g, 1.00 mmol) in THF (10 mL) wurde auf aktiviertes Magnesium gegeben, welches mit einem Glasrührfisch gerührt wurde. Das Gemisch wurde über eine Woche bei RT gerührt und mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt. Es konnte bisher kein Produkt identifiziert werden.

^{31}P -NMR-Spektrum

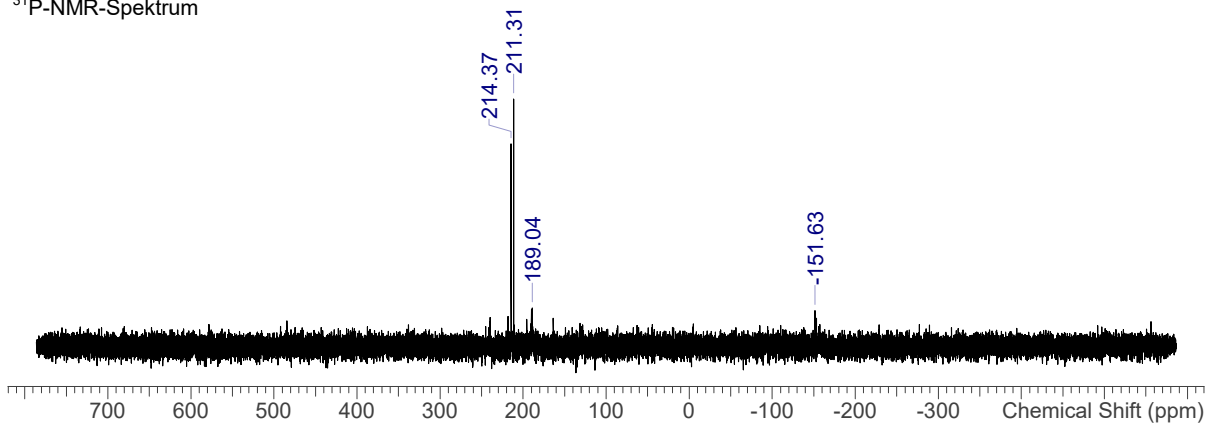


Prozedur 2:

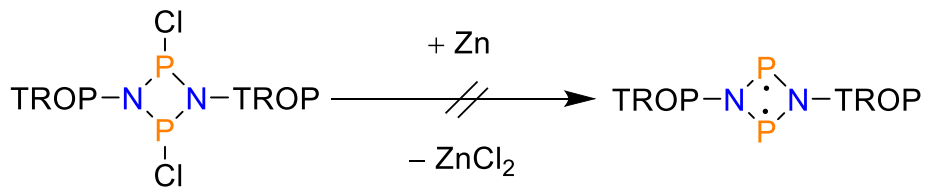


Eine Lösung aus $[\text{ClP}(\mu\text{-NTROP})]_2$ (0.27 g, 0.50 mmol) in THF (10 mL) wurde auf Kaliumgraphit (0.15 g, 1.1 mmol) gegeben, welches mit einem Glasrührfisch gerührt wurde. Das Gemisch wird bei RT gerührt und mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt. Es konnte bisher kein Produkt identifiziert werden. Nach 24 Stunden war im ^{31}P -NMR-Spektrum kein Signal mehr erkennbar.

³¹P-NMR-Spektrum

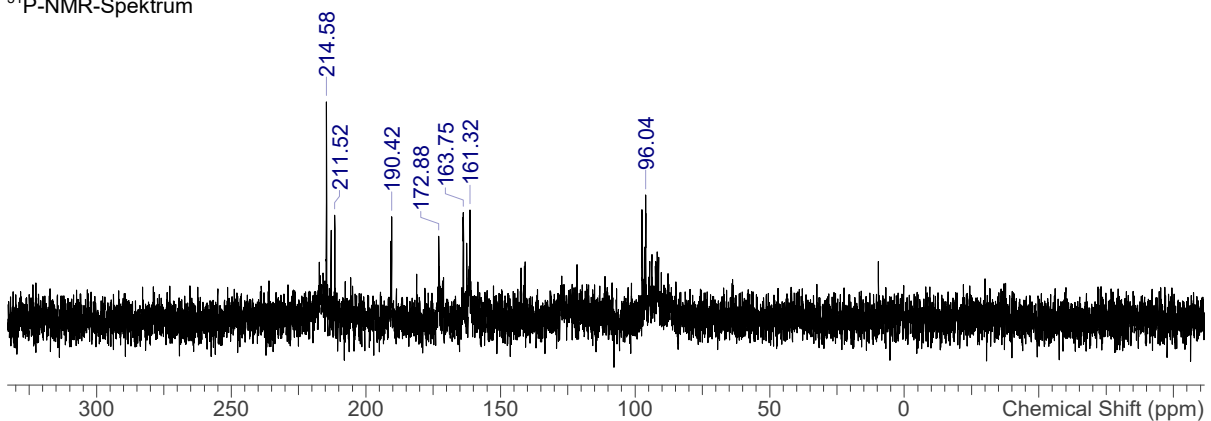


Prozedur 3:

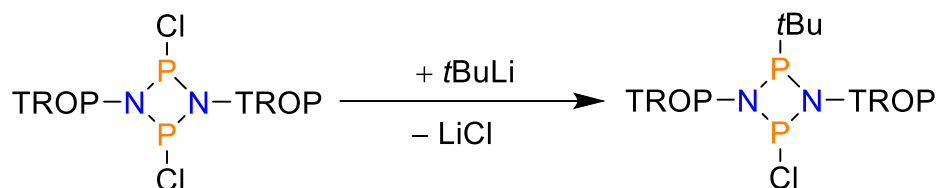


In einem Kolben wurden $[\text{ClP}(\mu\text{-NTROP})]_2$ (0.27 g, 0.50 mmol) und Zink-Pulver (0.32 g, 5.00 mmol) eingewogen und in THF suspendiert. Das Gemisch wurde bei RT gerührt und mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie verfolgt. Es konnte bisher kein Produkt identifiziert werden. Nach acht Tagen war im ³¹P-NMR-Spektrum kein Signal mehr erkennbar.

³¹P-NMR-Spektrum



5.6.37 Synthese von [*t*Bu–P(μ -NTROP)₂P–Cl] (**19TROP**)

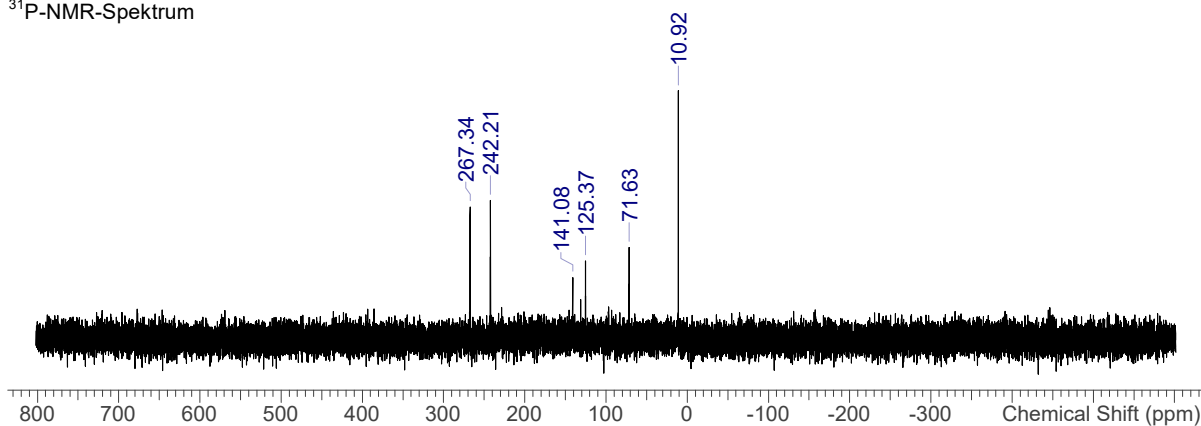


Eine Lösung aus [ClP(μ -NTROP)]₂ (0.54 g, 1.00 mmol) in THF (20 mL) wird auf –60 °C gekühlt und tropfenweise langsam mit *t*BuLi (1.1 mL, 2.00 mmol, 1.7 M in *n*-Hexan) versetzt. Anschließend wird die rot-gelbe Lösung 20 min bei konstanter Temperatur gerührt. Es folgt eine kalte Filtration und das Filtrat wird aufkonzentriert. Bisher konnte keine Kristallbildung bei RT und –30 °C beobachtet werden.

Aus der Reaktionslösung wurde ein ³¹P-NMR-Spektrum aufgenommen.

³¹P{¹H}-NMR (298.2 K, C₆D₆, 121.51 MHz): δ = 242.2 (d, ²J_{PP} = 15.6 Hz, *P-t*Bu), 267.3 (d, ²J_{PP} = 15.6 Hz, *P*Cl).

³¹P-NMR-Spektrum

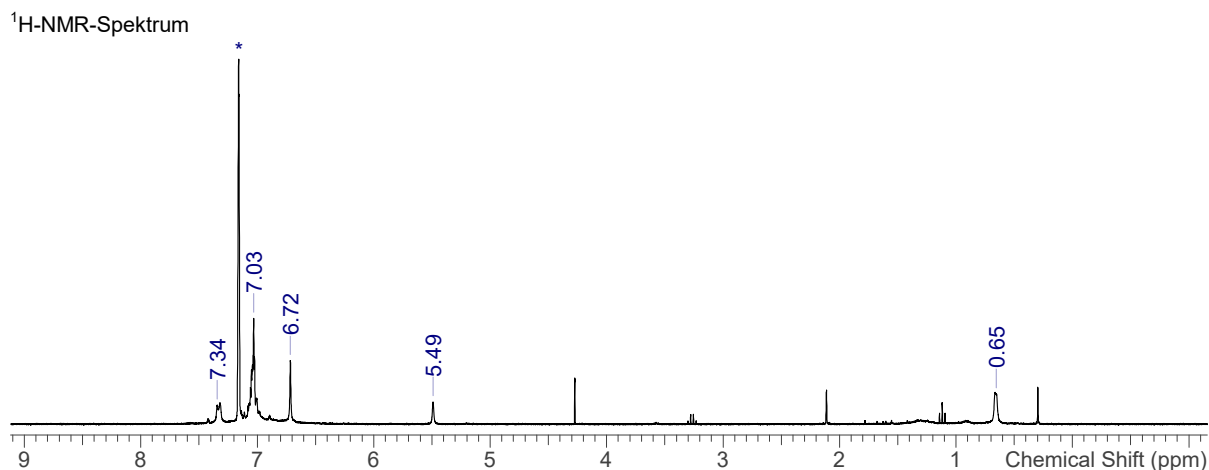


5.6.38 Synthese von [Me–P(μ -NTROP)₂P–Me] (**20TROP**)

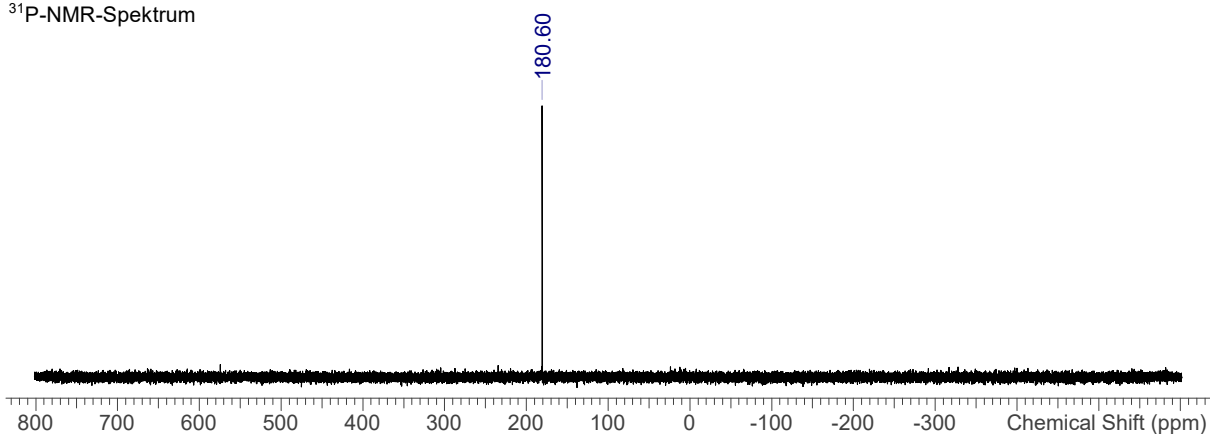


Eine Lösung aus [ClP(μ -NTROP)]₂ (0.54 g, 1.00 mmol) in DME (20 mL) wird auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und tropfenweise langsam mit MeLi (0.44 mL, 2.00 mmol, 1.6 M in *n*-Hexan) versetzt. Von der roten Lösung wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Toluol (8 mL) extrahiert. Das Filtrat wird aufkonzentriert und bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert, wobei sich ein polykristalliner farbloser Feststoff bildet. Umkristallisation aus Toluol und CH₂Cl₂ brachten keine mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse messbaren Kristalle.

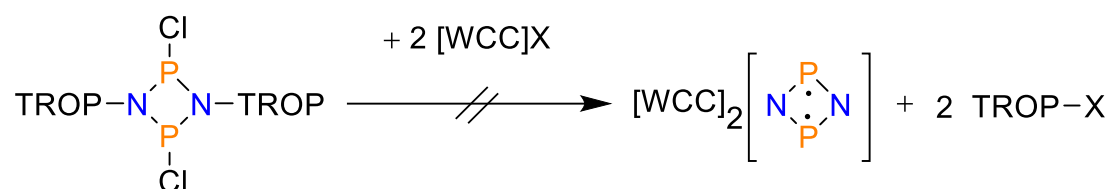
¹H-NMR (298 K, C₆D₆, 300 MHz): $\delta = 0.65$ (s, 6H, PCH₃), 5.95 (s, 2H, CH(NP₂)), 6.72 (s, 4H, HC=CH), 7.99-7.08 (m, 12H, Ar-H), 7.33 (s, 4H, Ar-H). **³¹P-NMR** (300 K, C₆D₆, 121.49 MHz): $\delta = 180.6$ (s, PMe).



^{31}P -NMR-Spektrum

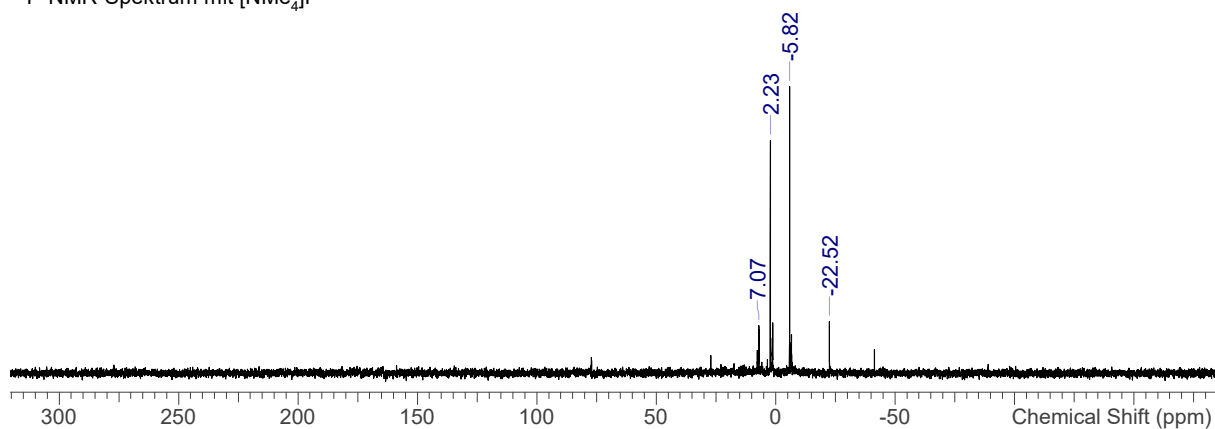


5.6.39 Abspaltungsversuche mit $[\text{PCl}(\mu\text{-NTROP})]_2$ (**5TROP**)

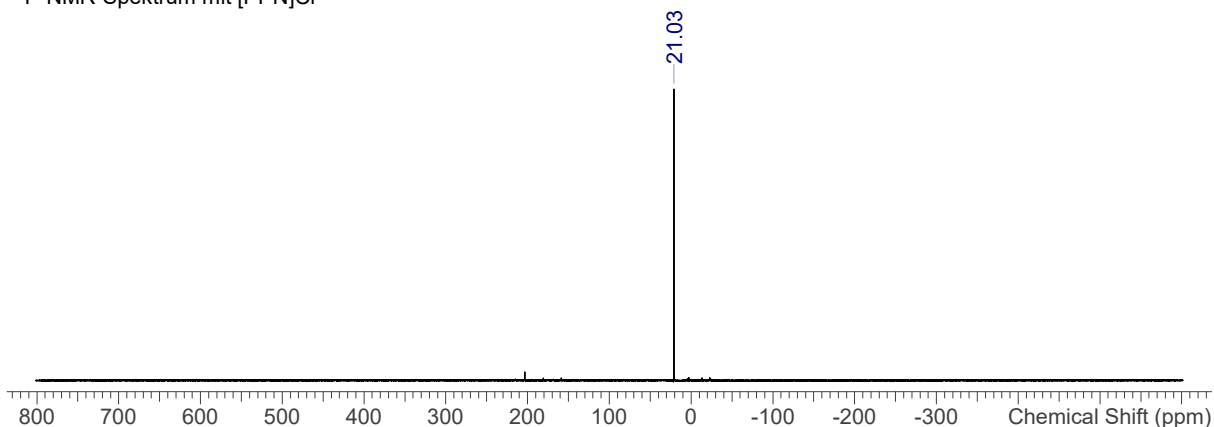


In einem Vial (Glovebox) wurden $[\text{ClP}(\mu\text{-NTROP})]_2$ (0.054 g, 0.1 mmol) und Tetramethylammoniumfluorid (0.019 g, 0.2 mmol) oder $[\text{PPN}]\text{Cl}$ (0.115 g, 0.2 mmol) in THF (4 mL) suspendiert. Das Gemisch wurde jeweils bei RT gerührt und mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt. Bisher konnten keine Produkte identifiziert werden.

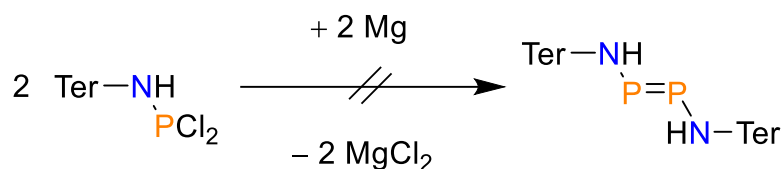
^{31}P -NMR-Spektrum mit $[\text{NMe}_4]\text{F}$



^{31}P -NMR-Spektrum mit [PPN]Cl

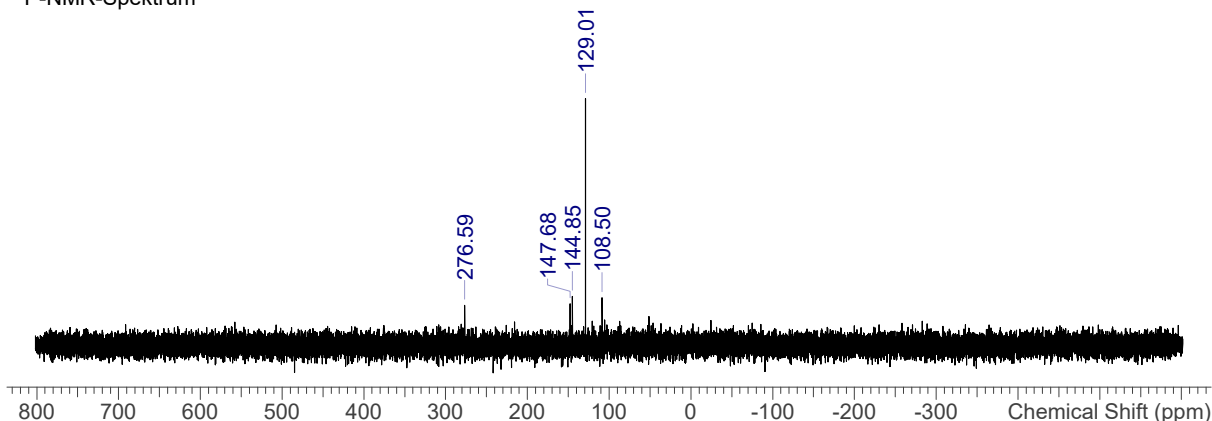


5.6.40 Syntheseversuch von Ter-N(H)P=PN(H)-Ter

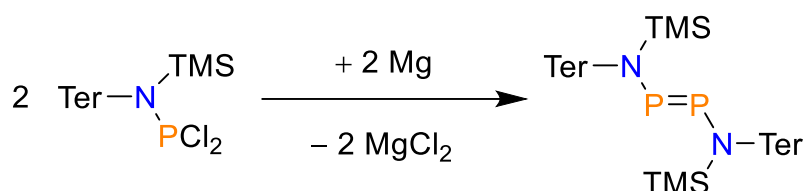


Ter-N(H)PCl₂ (0.9 g, 2.0 mmol) wurde in THF (15 mL) gelöst und die Lösung auf einen Überschuss aktiviertes Magnesium gegeben, welches mit einem Glasrührfisch gerührt wurde. Die farblose Lösung wurde über Nacht gerührt, wobei diese eine dunkelbraune Färbung annahm. Das Magnesium wurde durch Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel vom Filtrat entfernt. Der braune Rückstand wurde mit Toluol (15 mL) extrahiert. Das Filtrat wurde aufkonzentriert und bei -40 °C gelagert, wodurch sich Kristalle bildeten. Der Überstand wurde entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet.

Es konnte lediglich Ter-N(H)P(Cl)N(H)-Ter isoliert werden.



5.6.41 Synthese von Ter–N(TMS)P=PN(TMS)–Ter (**22Ter**)



Ter–N(TMS)PCl₂ (1.2 g; 2.5 mmol) wird in THF (40 mL) gelöst und die Lösung auf einen Überschuss aktiviertes Magnesium gegeben, welches mit einem Glasrührfisch gerührt wird. Die farblose Lösung wird über drei Stunden gerührt, wobei diese eine rote Färbung annimmt. Das Magnesium wird durch Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel vom Filtrat entfernt. Der gelbe Rückstand wird mit Toluol (30 mL) viermal extrahiert. Das Filtrat wird aufkonzentriert und bei –40 °C gelagert, wodurch sich Kristalle bilden. Der Überstand wird in der Kälte entfernt und die Kristalle im Vakuum getrocknet. Es resultiert ein gelber Feststoff.

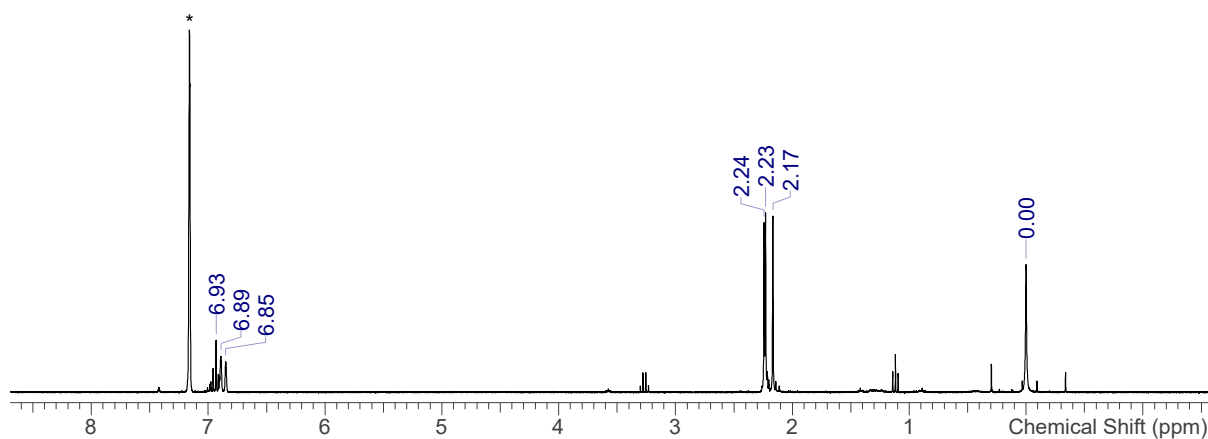
Kristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse können aus einer gesättigten Toluol-Lösung bei –40 °C erhalten werden.

Ausbeute: 0.2 g(0.2 mmol, 16 %)

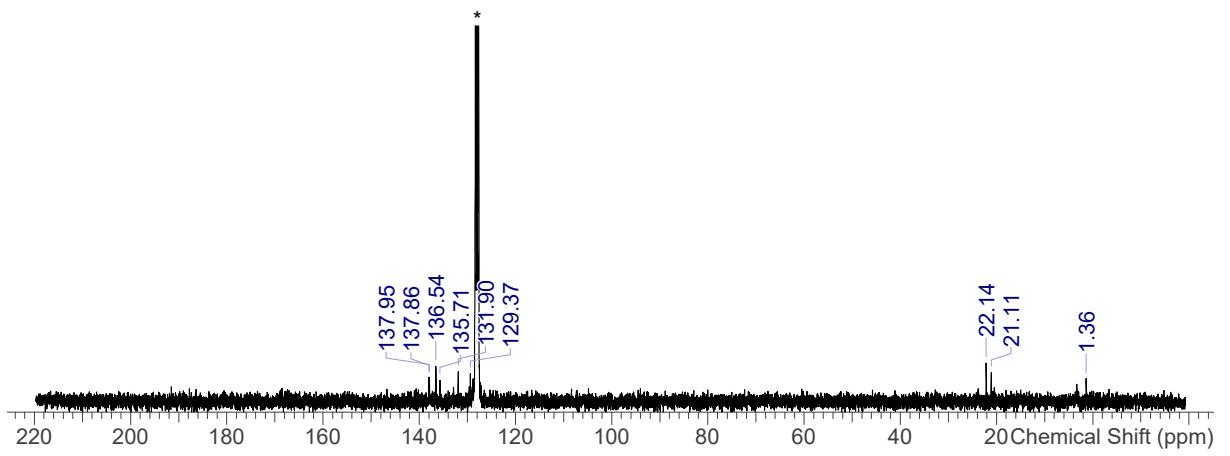
Schmp. 272 °C. **EA** ber. (gef.) in %: C 75.13 (74.64), H 7.94 (7.78), N 3.25 (3.19). **¹H-NMR** (298 K, C₆D₆, 300.13 MHz): δ = 0.00 (s, 18H, Si(CH₃)₃), 2.17 (s, 12H, *p*-CH₃), 2.23 (s, 12H, *o*-CH₃), 2.24 (s, 12H, *o*-CH₃), 6.85-6.93 (m, 14H, Ar-H). **³¹P{¹H}-NMR** (298.5 K, C₆D₆, 121.5 MHz): δ = 488.44 (s, P=P). **¹³C{¹H}-NMR** (298.5 K, C₆D₆, 75.5 MHz): δ = 21.11 (s, *o*-CH₃), 22.14 (s, *p*-CH₃), 124.63 (s), 129.37 (s, CH), 131.90 (s, CH), 135.71 (s), 136.54 (s),

137.86 (s), 137.96 (s), C von $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ nicht beobachtet. ^{29}Si -INEPT-NMR (298.6 K, C_6D_6 , 59.6 MHz): $\delta = 9.21$ (s, Me_3Si). IR (ATR, 32 Scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2951.59$ (s), 2916.55 (s), 2854.72 (s), 1611.83 (s), 1574.73 (s), 1444.88 (s), 1395.41 (m), 1370.68 (s), 1247.01 (m), 1181.05 (m), 1164.56 (s), 1086.24 (s), 1030.58 (s), 964.63 (s), 865.69 (w), 838.90 (w), 795.61 (w), 764.69 (m), 748.20 (w), 727.59 (m), 676.06 (m), 649.27 (m), 626.59 (m), 593.62 (m), 570.94 (m), 552.39 (m), 535.90 (m), 504.99 (m), 492.62 (m), 463.76 (m). Raman (633 nm, 20 s, 20 Scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3046.50$ (1), 3012.42 (1), 2954.01 (2), 2919.94 (3), 2900.47 (2), 2731.07 (1), 1612.50 (1), 1580.37 (1), 1479.13 (1), 1444.08 (1), 1399.30 (1), 1377.88 (1), 1304.87 (3), 1295.13 (2), 1281.50 (1), 1264.95 (1), 1241.59 (1), 1223.09 (1), 1188.05 (1), 1166.63 (1), 1099.45 (1), 1087.77 (1), 1005.02 (1), 943.69 (1), 909.62 (1), 873.60 (1), 852.18 (1), 837.58 (1), 800.58 (1), 767.48 (1), 738.28 (1), 686.68 (1), 651.64 (1), 633.14 (1), 601.99 (4), 591.28 (2), 576.67 (2), 565.97 (4), 550.39 (6), 538.71 (1), 526.05 (1), 516.32 (1), 510.48 (1), 491.98 (1), 444.28 (1), 408.26 (1), 397.55 (1), 340.11 (1), 271.96 (1), 242.76 (2), 233.02 (2). MS (EI, 70 eV, m/z): 862 $[\text{M}]^+$, 416 $[\text{TerN}(\text{TMS})\text{P} - \text{Me}]^+$, 401 $[\text{TerN}(\text{TMS})\text{H}]^+$, 386 $[\text{TerN}(\text{TMS})\text{H} - \text{Me}]^+$, 329 $[\text{TerNH}_2]^+$, 328 $[\text{TerNH}]^+$, 326 $[\text{TerN} - \text{H}]^+$, 314 $[\text{TerNH} - \text{Me}]^+$.

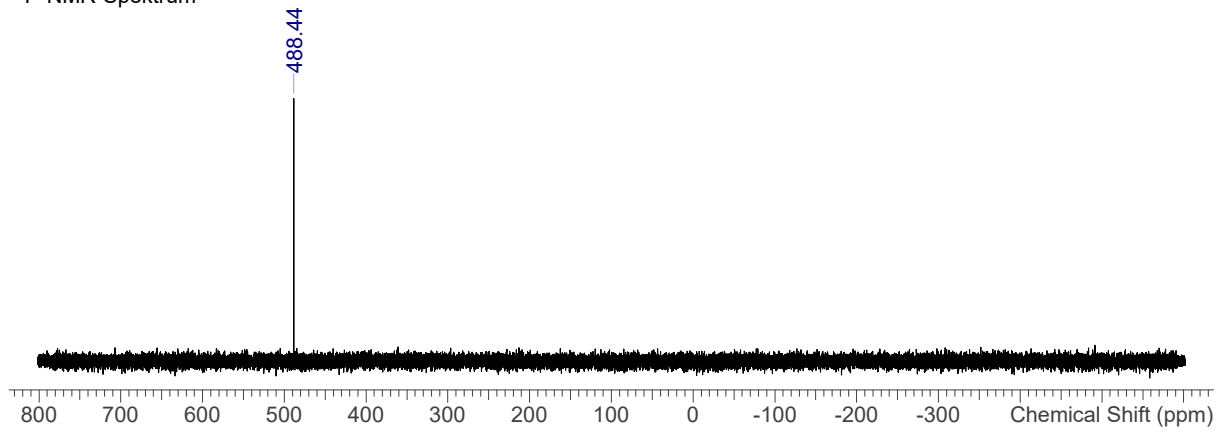
^1H -NMR-Spektrum



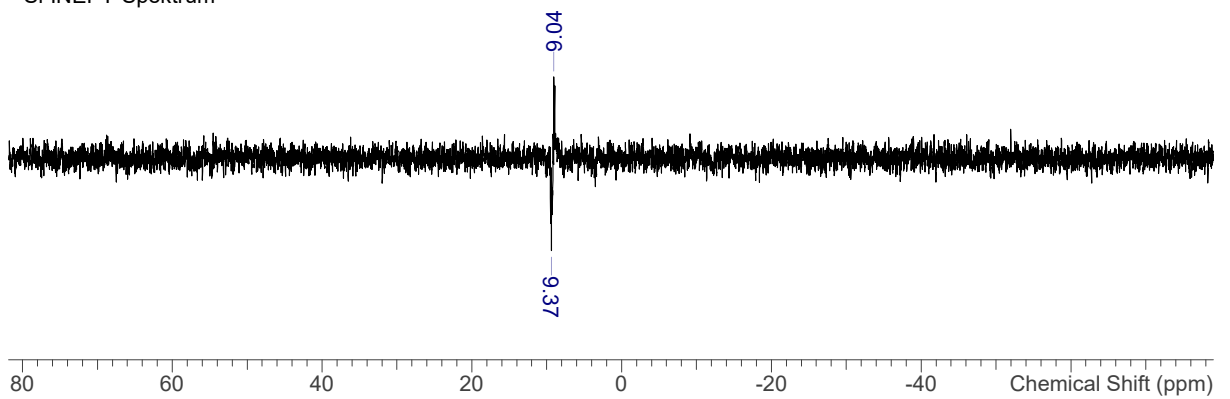
¹³C-NMR-Spektrum

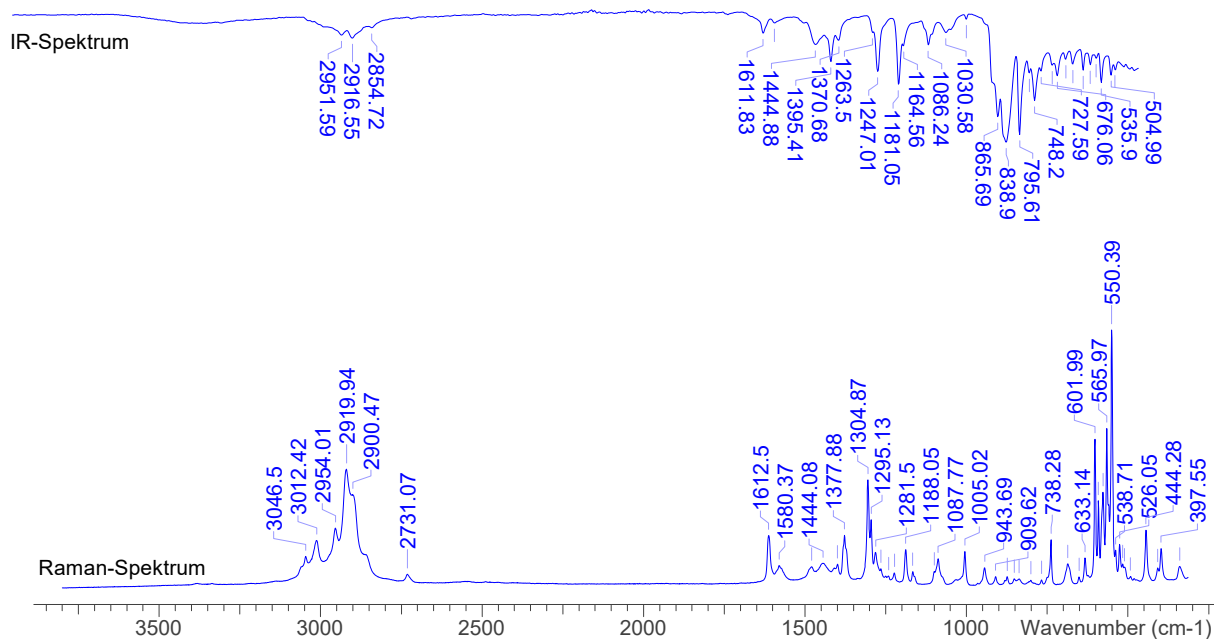


³¹P-NMR-Spektrum

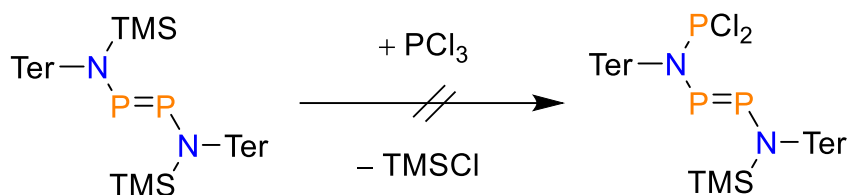


²⁹Si-INEPT-Spektrum



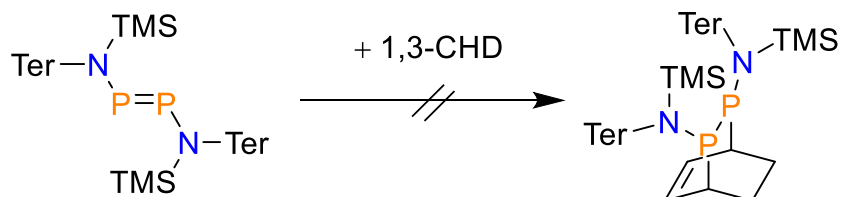


5.6.42 Reaktion von **22**Ter mit PCl_3



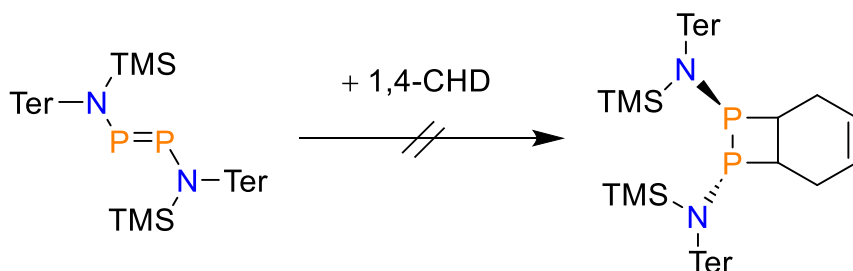
Ter-N(TMS)P=PN(TMS)-Ter (0.1 g, 0.14 mmol) wurde in Toluol (10 ml) gelöst, mit PCl_3 (0.02 g, 0.04 ml; $1.57 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 0.42 mmol) versetzt und für 24 Stunden gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und eine gelbe, ölige Flüssigkeit erhalten. Die Reaktion wurde mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt. Es konnte bisher kein Produkt identifiziert werden.

5.6.44 Reaktion von **22**Ter mit 1,3-Cyclohexadien



Ter-N(TMS)P=PN(TMS)-Ter wurde in ein NMR-Rohr gegeben und mit C₆D₆ (0.4 ml) versetzt. Anschließend wurde die Lösung mit zwei Tropfen 1,3-Cyclohexadien versetzt und durchmischt. Es konnte keine Reaktion beobachtet werden.

5.6.45 Reaktion von **22**Ter mit 1,4-Cyclohexadien



Ter-N(TMS)P=PN(TMS)-Ter wurde in ein NMR-Rohr gegeben und mit C₆D₆ (0.4 ml) versetzt. Anschließend wurde die Lösung mit zwei Tropfen 1,4-Cyclohexadien versetzt und durchmischt. Es konnte keine Reaktion beobachtet werden.

6 Referenzen

- [1] R. J. Wilson, B. Weinert, S. Dehnen, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 14861–14869.
- [2] E. Urne, W. W. Brennessel, C. J. Cramer, J. E. Ellis, P. Von Rague, *Science* **2002**, *295*, 832–834.
- [3] P. A. Edwards, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 903–907.
- [4] M. Baudler, S. Akpapoglou, D. Ouzounis, F. Wasgestian, B. Meinigke, H. Budzikiewicz, H. Münster, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 280–281.
- [5] T. F. Fässler, M. Hunziker, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5380–5381.
- [6] K. Wlesler, K. Brandl, A. Fleischmann, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 508–512.
- [7] F. Kraus, J. C. Aschenbrenner, N. Korber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4030–4033.
- [8] R. S. P. Turbervill, J. M. Goicoechea, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10807–10828.
- [9] L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, S. Riedel, M. Kaupp, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2129–2133.
- [10] Z. C. Wang, L. Qiao, Z. M. Sun, M. Scheer, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 6698–6702.
- [11] D. J. Chapman, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6009–6013.
- [12] E. S. Toberer, A. F. May, G. J. Snyder, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 624–634.
- [13] E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem.* **1931**, *154A*, 1–46.
- [14] D. Kummer, L. Diehl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 895–895.
- [15] S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3712–3754.
- [16] C. Liu, I. A. Popov, Z. Chen, A. I. Boldyrev, Z. M. Sun, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 14583–14597.
- [17] A. Cisar, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2482–2487.
- [18] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 770–774.

- [19] N. Korber, M. Reil, *Chem. Commun.* **2002**, 2, 84–85.
- [20] G. van Zandwijk, R. A. J. Janssen, H. M. Buck, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4155–4164.
- [21] F. Kraus, T. Hanauer, N. Korber, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 1117–1123.
- [22] F. Kraus, N. Korber, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 5945–5959.
- [23] T. Lu, F. Chen, *J. Comput. Chem.* **2012**, 33, 580–592.
- [24] P. Coburger, R. Wolf, H. Grützmacher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 2020, 3580–3586.
- [25] M. Abe, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 7011–7088.
- [26] T. Stuyver, B. Chen, T. Zeng, P. Geerlings, F. De Proft, R. Hoffmann, *Chem. Rev.* **2019**, 119, 11291–11351.
- [27] N. Wiberg, in *Holleman, Wiberg; Lehrb. Der Anorg. Chemie* (Hrsg.: A.D. McNaught, A. Wilkinson), Blackwell Scientific, Berlin, New York, **2007**, S. Anhang V.
- [28] A. Schulz, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 12827–12837.
- [29] J. Bresien, L. Eickhoff, A. Schulz, E. Zander, in *Ref. Modul. Chem. Mol. Sci. Chem. Eng.*, Elsevier, **2021**, S. 1–68.
- [30] E. Miliordos, K. Ruedenberg, S. S. Xantheas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 5736–5739.
- [31] E. Niecke, A. Fuchs, F. Baumeister, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 555–557.
- [32] D. Scheschkewitz, H. Amii, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2002**, 295, 1880–1881.
- [33] T. Beweries, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8974–8978.
- [34] A. Brückner, A. Hinz, J. B. Priebe, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 7426–7430.
- [35] L. Chojetzki, A. Schulz, A. Villinger, R. Wustrack, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, 646, 614–624.
- [36] J. Bresien, T. Kröger-Badge, S. Lochbrunner, D. Michalik, H. Müller, A. Schulz, E. Zander, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 3486–3493.

- [37] A. Hinz, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 14659–14673.
- [38] J. Rosenboom, L. Chojetzki, T. Suhrbier, J. Rabeah, A. Villinger, R. Wustrack, J. Bresien, A. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202200624.
- [39] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12214–12218.
- [40] H. Beer, J. Bresien, D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 13986–13992.
- [41] A. Hinz, R. Kuzora, A. K. Rölke, A. Schulz, A. Villinger, R. Wustrack, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 3611–3619.
- [42] J. Bresien, A. Schulz, L. S. Szych, A. Villinger, R. Wustrack, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 11103–11111.
- [43] R. Detsch, E. Niecke, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1119–1124.
- [44] H. Bladt, S. Gonzalez Calera, J. M. Goodman, R. J. Less, V. Naseri, A. Steiner, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2009**, 6637–6639.
- [45] D. DuBois, E. N. Duesler, R. T. Paine, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, *4*, 488–489.
- [46] M. S. Balakrishna, V. S. Reddy, S. S. Krishnamurthy, J. F. Nixon, J. C. T. R. B. St. Laurent, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *129*, 1–90.
- [47] R. Keat, in *Inorg. Ring Syst.*, De Gruyter, **1982**, S. 89–116.
- [48] L. Stahl, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 203–250.
- [49] A. Michaelis, G. Schroeter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 490–497.
- [50] E. Fluck, D. Wachtler, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, *1979*, 1125–1129.
- [51] O. J. Scherer, G. Schnabl, *Z. Naturforsch. - B: J. Chem. Sci.* **1976**, *31*, 142–143.
- [52] F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9962–9972.
- [53] M. S. Balakrishna, D. J. Eisler, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 650–664.
- [54] N. Burford, T. S. Cameron, K. D. Conroy, B. Ellis, C. L. B. Macdonald, R. Ovans, A. D. Phillips, P. J. Ragogna, D. Walsh, *Can. J. Chem.* **2002**, *80*, 1404–1409.
- [55] A. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 2183–2192.
- [56] T. Matsuo, B. Li, K. Tamao, *Comptes Rendus Chim.* **2010**, *13*, 1104–1110.

- [57] K. L. Mears, P. P. Power, *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 1337–1348.
- [58] T. Sasamori, N. Tokitoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2013**, *86*, 1005–1021.
- [59] Sahar, A. Bari, M. Irfan, Z. Zara, B. Eliasson, K. Ayub, J. Iqbal, *J. Mol. Struct.* **2017**, *1143*, 8–19.
- [60] C. A. Bunton, F. Davoudzadeh, W. E. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3855–3858.
- [61] A. Hinz, R. Labbow, F. Reiß, A. Schulz, K. Sievert, A. Villinger, *Struct. Chem.* **2015**, *26*, 1641–1650.
- [62] H. Köhler, A. Michaelis, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1877**, *10*, 807–814.
- [63] J. J. Daly, L. Maier, *Nature* **1964**, *203*, 1167–1168.
- [64] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587–4589.
- [65] E. Niecke, R. Rüger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 155–156.
- [66] L. Weber, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1839–1906.
- [67] M. Veith, V. Huch, J. P. Majoral, G. Bertrand, G. Manuel, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4219–4222.
- [68] M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, T. Matsushita, K. Nishimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2495–2497.
- [69] M. Schaffrath, A. Villinger, D. Michalik, U. Rosenthal, A. Schulz, *Organometallics* **2008**, *27*, 1393–1398.
- [70] J. Escudie, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, J. Satgé, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1621–1622.
- [71] E. Niecke, R. Rüger, M. Lysek, W. W. Schoeller, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1983**, *18*, 35–38.
- [72] E. Niecke, R. Rüger, M. Lysek, S. Pohl, W. Schoeller, *Angew. Chem.* **2006**, *95*, 495–496.
- [73] S. Walker, Bachelorarbeit, Universität Rostock, **2016**.
- [74] A.-K. Rölke, Dissertation, Universität Rostock, **2016**.
- [75] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.

- [76] E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1715–1716.
- [77] A.-K. Rölke, Masterarbeit, Universität Rostock, **2013**.
- [78] *Unveröffentlichte Ergebnisse*, **2023**.
- [79] L. Falivene, Z. Cao, A. Petta, L. Serra, A. Poater, R. Oliva, V. Scarano, L. Cavallo, *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 872–879.
- [80] J. Bresien, J. M. Goicoechea, A. Hinz, M. T. Scharnhölz, A. Schulz, T. Suhrbier, A. Villinger, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 3786–3794.
- [81] R. K. Akhiani, M. I. Moore, J. G. Pribyl, S. L. Wiskur, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 2384–2396.
- [82] S. K. Liew, S. M. I. Al-Rafia, J. T. Goettel, P. A. Lummis, S. M. McDonald, L. J. Miedema, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5471–5480.
- [83] I. Ovtsharenko, Staatsexamensarbeit, Universität Rostock, **2021**.
- [84] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1053–1063.
- [85] C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 221–226.
- [86] H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 19–28.
- [87] G. Gutekunst, A. G. Brook, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *225*, 1–3.
- [88] H. Gilman, C. L. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 245–253.
- [89] H. Gilman, C. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1454–1454.
- [90] L. W. Breed, J. C. Wiley, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *102*, 29–39.
- [91] A. Schulz, A. Villinger, A. Westenkirchner, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11457–11468.
- [92] R. Kuzora, A. Schulz, A. Villinger, R. Wustrack, *Dalton Trans.* **2009**, 9304–9311.
- [93] R. J. Mills, V. Snieckus, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1565–1568.
- [94] W. Meichle, H. Otto, *Arch. Pharm. (Weinheim)*. **1989**, *322*, 43–48.
- [95] D. L. Warner, A. M. Hibberd, M. Kalman, A. Klapars, E. Vedejs, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8519–8522.
- [96] B. Lecachey, L. Palais, B. Courcy, S. Bouauli, M. Durandetti, H. Oulyadi, A. Harisson-Marchand, J. Maddaluno, H. Gérard, E. Vrancken, et al., *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 7942–7950.

- [97] A. A. Schäfer, M. Reißmann, S. Jung, A. A. Schäfer, W. Saak, E. Brendler, T. Müller, *Organometallics* **2013**, *32*, 4713–4722.
- [98] H. Großekappenberg, M. Reißmann, M. Schmidtman, T. Müller, *Organometallics* **2015**, *34*, 4952–4958.
- [99] R. J. Boettcher, D. Gust, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7157–7158.
- [100] S. S. Zigler, L. M. Johnson, R. West, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *341*, 187–198.
- [101] J. B. Lambert, L. Lin, *Magn. Reson. Chem.* **2001**, *39*, 714–718.
- [102] A. Schulz, M. Thomas, A. Villinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 1406–1414.
- [103] T. Agou, Y. Sugiyama, T. Sasamori, H. Sakai, Y. Furukawa, N. Takagi, J. D. Guo, S. Nagase, D. Hashizume, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4120–4123.
- [104] S. Berthold, Masterarbeit, Universität Rostock, **2019**.
- [105] T. Chivers, K. McGregor, M. Parvez, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5119–5125.
- [106] U. Scholz, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Z. Naturforsch. - B: J. Chem. Sci.* **1988**, *43*, 937–940.
- [107] H. H. Karsch, T. Rupprich, M. Heckel, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 959–961.
- [108] S. Tshepelevitsh, A. Kütt, M. Lökov, I. Kaljurand, J. Saame, A. Heering, P. G. Plieger, R. Vianello, I. Leito, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *2019*, 6735–6748.
- [109] A. A. Kolomeitsev, I. A. Koppel, T. Rodima, J. Barten, E. Lork, G.-V. Röschenhaler, I. Kaljurand, A. Kütt, I. Koppel, V. Mäemets, I. Leito, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17656–17666.
- [110] A. Hinz, Promotionsarbeit, Universität Rostock, **2015**.
- [111] J. Rosenboom, A. Villinger, A. Schulz, J. Bresien, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 13479–13487.
- [112] N. Bartalucci, M. Bortoluzzi, S. Zacchini, G. Pampaloni, F. Marchetti, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 1574–1577.
- [113] V. Theodorou, V. Ragoussis, A. Strongilos, E. Zelepos, A. Eleftheriou, M. Dimitriou, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 1357–1360.
- [114] G. A. Olah, W. S. Tolgyesi, S. J. Kuhn, M. E. Moffatt, I. J. Bastien, E. B. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1328–1334.

- [115] J. Bah, J. Franzén, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1066–1072.
- [116] H. Lankamp, W. T. Nauta, C. MacLean, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 249–254.
- [117] M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1900**, *22*, 757–771.
- [118] G. Panda, Shagufta, J. K. Mishra, V. Chaturvedi, A. K. Srivastava, R. Srivastava, B. S. Srivastava, *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, *12*, 5269–5276.
- [119] M. Recanatini, A. Cavalli, P. Valenti, *Med. Res. Rev.* **2002**, *22*, 282–304.
- [120] R. Muthyala, A. R. Katritzky, X. Lan, *Dyes Pigm.* **1994**, *25*, 303–324.
- [121] D. Heger, J. Klánová, P. Klán, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 1277–1287.
- [122] T. Gessner, U. Mayer, in *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Deutschland, **2000**.
- [123] L. Sanguinet, R. J. Twieg, G. Wiggers, G. Mao, K. D. Singer, R. G. Petschek, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 5121–5125.
- [124] B. Heinrich, O. Vázquez, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 533–536.
- [125] K. Jarowicki, P. Kocienski, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2001**, *1*, 2109–2135.
- [126] L. Steemers, M. J. Wanner, A. W. Ehlers, H. Hiemstra, J. H. Van Maarseveen, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 2342–2345.
- [127] L. A. Baker, L. Sun, R. M. Crooks, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2002**, *23*, 647–654.
- [128] S. Rösel, J. Becker, W. D. Allen, P. R. Schreiner, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 14421–14432.
- [129] R. Kshatriya, V. P. Jejurkar, S. Saha, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *2019*, 3818–3841.
- [130] A. Kronast, D. Reiter, P. T. Altenbuchner, S. I. Vagin, B. Rieger, *Macromolecules* **2016**, *49*, 6260–6267.
- [131] M. L. Canle, W. Clegg, I. Demirtas, M. R. J. Elsegood, H. Maskill, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2000**, 85–92.
- [132] P. Huszthy, J. S. Bradshaw, K. E. Krakowiak, T. Wang, N. K. Dalley, *J. Heterocycl. Chem.* **1993**, *30*, 1197–1207.
- [133] N. Allefeld, M. Grasse, N. Ignat'Ev, B. Hoge, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 8615–8620.
- [134] G. Y. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1513–1516.

- [135] N. V. Dubrovina, A. Borner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5883–5886.
- [136] G. S. Ananthnag, J. T. Mague, M. S. Balakrishna, *J. Chem. Sci.* **2015**, *127*, 979–986.
- [137] B. Hoge, P. Garcia, H. Willner, H. Oberhammer, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3567–3574.
- [138] B. Hoge, J. Bader, H. Beckers, Y. S. Kim, R. Eujen, H. Willner, N. Ignatiev, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3567–3576.
- [139] S. S. Batsanov, *Inorg. Mater.* **2001**, *37*, 871–885.
- [140] F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 261–271.
- [141] M. Thomas, Masterarbeit, Universität Rostock, **2014**.
- [142] J. Vrána, R. Jambor, A. Růžička, L. Dostál, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 8434–8441.
- [143] S. Berthold, R. Wustrack, A. Villinger, A. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2022**, 6–11.
- [144] P. Nandi, J. L. Dye, J. E. Jackson, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 3864–3866.
- [145] J. Arras, T. Kruczyński, J. Bresien, A. Schulz, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 716–721.
- [146] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6328–6331.
- [147] D. Welideniya, M. R. K. Ramachandran, T. Kalisch, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 9345–9366.
- [148] S. S. Ullah, C. Kashyap, S. S. Rohman, A. K. Guha, *Polyhedron* **2019**, *170*, 690–694.
- [149] A. Koner, Z. Kelemen, G. Schnakenburg, L. Nyulászi, R. Streubel, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 1182–1184.
- [150] A. Koner, G. Pfeifer, Z. Kelemen, G. Schnakenburg, L. Nyulászi, T. Sasamori, R. Streubel, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 9359–9363.
- [151] A. Koner, B. M. Gabidullin, Z. Kelemen, L. Nyulászi, G. I. Nikonov, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 8248–8253.
- [152] A. F. Holleman, N. Wiberg, E. Wiberg, in *Lehrb. Der Anorg. Chemie*, Walter De Gruyter, Berlin, New York, **2007**, S. Anhang V.
- [153] O. J. Scherer, G. Schnabl, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 2996–3004.
- [154] J. J. Dunsford, E. R. Clark, M. J. Ingleson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5688–5692.
- [155] B. Eistert, H. Minas, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 2479–2489.

- [156] M. Pomerantz, R. Fink, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2788–2790.
- [157] A. Cordoneanu, M. J. Drewitt, N. Bavarian, M. C. Baird, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 1890–1898.
- [158] A. Ladenburg, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1883**, *217*, 74–149.
- [159] A. Ladenburg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1881**, *14*, 2126–2131.
- [160] G. Merling, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1891**, *24*, 3108–3126.
- [161] A. I. Kitaigorodskii, Y. T. Struchkov, T. L. Khotsyanova, M. E. Vol'pin, D. N. Kursanov, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1960**, *9*, 32–36.
- [162] M. Vogt, B. de Bruin, H. Berke, M. Trincado, H. Grützmacher, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 723–727.
- [163] C. Lichtenberg, M. Adelhardt, T. L. Gianetti, K. Meyer, B. De Bruin, H. Grützmacher, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6230–6240.
- [164] J. Liedtke, S. Loss, G. Alcaraz, V. Gramlich, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1623–1626.
- [165] H. Jansen, F. B. Läng, J. C. Slootweg, A. W. Ehlers, M. Lutz, K. Lammertsma, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5485–5488.
- [166] J. Geier, G. Frison, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4085–4087.
- [167] J. Liedtke, S. Loss, C. Widauer, H. Grützmacher, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 143–156.
- [168] K. Yamane, H. Yamamoto, M. Nitta, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8114–8122.
- [169] G. A. Olah, G. Liang, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2108–2116.
- [170] Y. Ishigaki, Y. Hayashi, K. Sugawara, T. Shimajiri, W. Nojo, R. Katoono, T. Suzuki, *Molecules* **2017**, *22*, 1900.
- [171] C. Lichtenberg, I. Garcia Rubio, L. Viciu, M. Adelhardt, K. Meyer, G. Jeschke, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13012–13017.
- [172] E. Niecke, D. Gudat, E. Symalla, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 817–818.
- [173] J. J. Looker, D. P. Maier, T. H. Regan, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3401–3404.
- [174] C. T. Bedford, *J. Chem. Res.* **2018**, *42*, 153–155.
- [175] E. Niecke, R. Rüger, M. Lysek, S. Pohl, W. Schoeller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**,

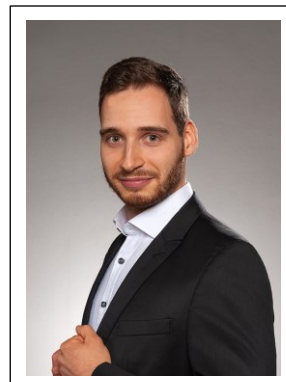
22, 486–487.

- [176] H. Ziems, Bachelorarbeit, Universität Rostock, **2021**.
- [177] A. Villinger, A. Westenkirchner, R. Wustrack, A. Schulz, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9140–9142.
- [178] E. Niecke, R. Rüger, *Z. Naturforsch. - B: J. Chem. Sci.* **1982**, *37*, 1593–1596.
- [179] E. Niecke, B. Kramer, M. Nieger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 215–217.
- [180] D. Nauroozi, A. Orthaber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 709–717.
- [181] C. B. Fischer, S. Xu, H. Zipse, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5779–5784.
- [182] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, J. M. Wolter, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3975–3980.
- [183] H. PODALL, W. E. FOSTER, A. P. GIRAITIS, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 82–85.
- [184] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2015**, *71*, 3–8.
- [185] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.
- [186] G. M. Sheldrick, *SADABS Version 2*, Universität Göttingen, Deutschland, **2004**.
- [187] *Gaussian 09, Revision E.01*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2013**.
- [188] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, e1327.
- [189] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, F. Weinhold, *NBO 6.0*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, **2013**.
- [190] J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1988**, *169*, 41–62.

- [191] L. S. Forster, *The Structure of Small Molecules*, Plenum Press, **1966**.
- [192] F. Weinhold, C. R. Landis, *Valency and Bonding*, Cambridge University Press, **2003**.
- [193] J. Bresien, SLURM Interface for ORCA and Gaussian, Universität Rostock, **2020**.
- [194] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [195] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
- [196] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [197] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [198] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [199] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [200] F. London, *J. Phys. Radium* **1937**, *8*, 397–409.
- [201] R. McWeeny, *Phys. Rev.* **1962**, *126*, 1028–1034.
- [202] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789–807.
- [203] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251–8260.
- [204] J. R. Cheeseman, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 5497–5509.
- [205] C. J. Jameson, A. De Dios, A. Keith Jameson, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *167*, 575–582.
- [206] C. Van Wüllen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2137–2144.
- [207] K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11113–11123.
- [208] K. A. Peterson, B. C. Shepler, D. Figgen, H. Stoll, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13877–13883.
- [209] B. P. Pritchard, D. Altarawy, B. Didier, T. D. Gibson, T. L. Windus, *J. Chem. Inf. Model.* **2019**, *59*, 4814–4820.
- [210] J. B. Lambert, C. L. Stern, Y. Zhao, W. C. Tse, C. E. Shawl, K. T. Lentz, L. Kania, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *568*, 21–31.

Persönliche Daten

Name Sebastian Berthold
Geburtsdatum/~ort 08.09.1995 in Magdeburg
Staatsangehörigkeit: deutsch



Ausbildung

01/2020 – 07/2023 **Dissertation** (Chemie)
Universität Rostock, Prof. Dr. Axel Schulz
Titel: *"Einfluss von sterisch anspruchsvollen
Substituenten auf die Reaktivität von
NP-Verbindungen"*

10/2017 – 10/2019 **Master of Science** (Chemie)
Universität Rostock, Prof. Dr. Axel Schulz
Titel: *„Untersuchung zu Pnictogen-Stickstoff
Verbindungen mit sterisch
anspruchsvollen Resten“*

10/2014 – 10/2017 **Bachelor of Science** (Chemie)
Universität Rostock, Prof. Dr. Axel Schulz
Titel: *„Pnictogen-Verbindungen mit
sterisch anspruchsvollen
trimethylsilylhaltigen Resten“*

09/2006 – 07/2014 **Allgemeine Hochschulreife**
Geschwister-Scholl-Gymnasium, Magdeburg

Tagungsbeiträge

09/2022

Posterbeitrag

21st Conference on Inorganic Chemistry
by GDCh divisions of Inorganic Chemistry
(Wöhler-Vereinigung) and Solid-State
Chemistry & Materials Research
(Festkörperchemie und Materialforschung)

09/2022

Posterbeitrag

18th European Workshop on Phosphorus Chemistry

Publikationen

1. "The Sequence Makes the Difference: On the Reaction of Phosphorus-centered Biradical [$\cdot P(\mu\text{-}N\text{-}^t\text{Bu}Ph_3C)_2P\cdot$] with Tolan"
S. Berthold, R. Wustrack, A. Villinger, A. Schulz,
Z. Anorg. Allg. Chem. **2022**, 6–11.