Darstellung und Charakterisierung hypersilylstabilisierter *cyclo*-Diphosphadiazane und *cyclo*-Diphosphadiazenium-salze

und

Synthese und Charakterisierung weiterer *cyclo*-Diphosph(V)azene

Diplomarbeit aus dem Fachgebiet
Anorganische Chemie

von

cand. chem. René Kuzora
geboren am 24.01.1984
in Bergen auf Rügen

für die Diplomhauptprüfung in der Chemie an der
Universität Rostock

Darstellung und Charakterisierung hypersilylstabilisierter *cyclo*-Diphosphadiazane und *cyclo*-Diphosphadiazenium-salze

und

Synthese und Charakterisierung weiterer *cyclo*-Diphosph(V)azene

Diplomarbeit aus dem Fachgebiet
Anorganische Chemie

von

cand. chem. René Kuzora
geboren am 24.01.1984
in Bergen auf Rügen

für die Diplomhauptprüfung in der Chemie an der
Universität Rostock

Rostock, x Juli 2009

Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 2008 bis Juli 2009 am Lehrstuhl für Anorganische und Elementorganische Chemie der Universität Rostock unter der Betreuung von Prof. Dr. Axel Schulz angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz

2. Gutachter: Dr. Alexander Villinger

Erklärung

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

René Kuzora
Rostock, den 20. Juli 2009

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Axel Schulz für die Bereitstellung des interessanten Themas, das in mich gesetzte Vertrauen, für die mir eingeräumte wissenschaftliche Freiheit, die Bereitstellung des Labors und das große Interesse an meiner Arbeit.

Im gleichen Atemzug möchte ich Herrn Dr. Ronald Wustrack und Herrn Dr. Alexander Villinger danken für die großartige Zusammenarbeit, für die zahlreichen Gespräche in denen ich so viel gelernt habe und vor allem für das angenehme Klima innerhalb des Labors.

Herrn Dr. Ronald Wustrack möchte ich außerdem für die Bereitstellung und Einrichtung benötigter Software danken. Und Herrn Dr. Alexander Villinger gilt spezieller Dank für die Einarbeitung in die Einkristallröntgenstrukturanalytik und die vielen Röntgenstrukturen.

Meinen Dank auch allen weiteren Mitarbeiter im Arbeitskreis Schulz für die freundliche Aufnahme und die vielen kleinen Hilfen im täglich Laboralltag.

Desweiteren möchte ich mich bei der analytischen Abteilung des Hauses und des LIKAT's für die gute und problemlose Zusammenarbeit sowie bei der Abteilung der Physikalischen Chemie für die Bereitstellung des Raman-Geräts bedanken.

Spezieller Dank gilt meinen Kommilitonen für die gegenseitige Unterstützung, die das Studium manchmal einfacher gemacht hat und auch für die wunderschöne Studienzeit außerhalb der Uni.

Auch meinem Bruder möchte ich an dieser Stelle einfach nur danken.
Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern und meinen Großeltern für all ihre Unterstützung, ihr Verständnis und ihr Vertrauen mit dem sie mir dieses Studium überhaupt erst ermöglicht haben.

Herzlichen Dank!

Meiner Familie

Zusammenfassung

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung und Charakterisierung eines neuen c*yclo*-Diphospha-diazenium-tetrachloridogallat, stabilisiert durch einen sterisch anspruchsvollen Hypersilylrest. Ausgehend vom Tris(trimethylsilyl)-silyl-amin wurde das 2-Chloro-3,4-bis-tris(trimethylsilyl)silyl-*cyclo*-diphospha-diazenium-tetrachloridogallat über drei Stufen hergestellt. Die Zwischenprodukte der ersten und zweiten Stufe wurden ebenfalls isoliert und voll charakterisiert. Zum Vergleich wurde das bisher unbekannte 1-chlor-3-trifluormethansulfonato-2,4-bis-tris(trimethylsilyl)silyl-*cyclo*-diphosphadiazan hergestellt und voll charakterisiert. Zu allen Verbindungen wurden Einkristallröntgenstrukturanalysen durchgeführt und die jeweilige Struktur diskutiert.
Im zweiten Teil geht es um die Darstellung neuer *cyclo*-Diphosph(V)azene. Im Vordergrund steht hierbei die Synthese des 2,4-Dimethyl-2,4-diphenyl-*cylco*-diphosphan-1,3-diazans und dessen Charakterisierung. In diesem Zusammenhang wurden Untersuchungen zur Umsetzung verschiedener Aryl/Alkyl-Chlorphosphane mit Schwefeldiimid und Galliumtrichlorid als Katalysator durchgeführt.

Summary

The first part of this work deals with the preparation and characterisation of a new *cyclo*-diphospha-diazenium-tetrachloridogallate, stabilized by a steric demanding hypersilyl-group. Starting from tris(trimethylsilyl)silylamine, the 2-chloro-3,4-bis-tris(trimethylsilyl)silyl-*cyclo*-diphospha-diazenium-tetrachloridogallate has been prepared in a three step synthetic procedure. The intermediate products of the first and second step were also isolated and fully characterized. For comparison, the hitherto unknown 1-chlor-3-trifluormethanesulfonato-2,4-bis-tris(trimethyl-silyl)silyl-*cyclo*-diphosphadiazane has been synthesized and fully characterized. The structure of all compounds is discussed on the basis of experimental X-ray data.
The second part deals with the preparation of new *cyclo*-diphosph(V)azenes. It primarily concerns with the synthesis of 2,4-dimethyl-2,4-diphenyl-*cylco*-diphosphane-1,3-diazane and its characterization. In this context, investigations about the reaction of different aryl/alkyl-chlorophosphines with sulphur diimide and galliumtrichloride as catalysator has been carried out.

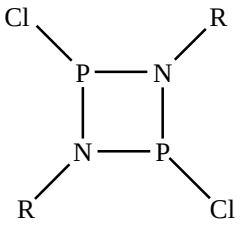
Inhaltsverzeichnis

1. Aufgabenstellung und Kenntnisstand 1
2. Allgemeiner Teil 6
2.1 Abkürzungen 6
2.2 Maßeinheiten 7
2.3 Anmerkung zu den berechneten Bindungslängen 7
3. Ergebnisse und Diskussion – Teil I 8
3.1. N-Tris(trimethylsily)silyl-aminodichlorphosphan (1) 8
3.1.1 Einleitung 8
3.1.2 Darstellung und Charakterisierung von $HypN(H)PCl_2$ (1) 9
3.1.3 Einkristallröntgenstrukturanalytik von $HypN(H)PCl_2$ (1) 10
3.2. 1,3-Dichlor-2,4-bis-tris(trimethylsilyl)silyl-cyclo-diphosphadiazan (2) 13
3.2.1 Einleitung 13
3.2.2 Darstellung und Charakterisierung von $(HypNPCl)_2$ (2) 13
3.2.3 Einkristallröntgenstrukturanalytik von $(HypNPCl)_2$ (2) 14
3.3. cis-1-Chlor-3-trifluormethansulfonat-2,4-hypersilyl-cyclo-diphospha-diazan (3) 15
3.3.1 Einleitung 15
3.3.2 Darstellung und Charakterisierung $(HypNP)_2ClOTf$ (3) 15
3.3.3 Einkristallröntgenstrukturanalytik von $(HypNP)_2ClOTF$ (3) 16
3.4 2-Chloro-3,4-bis-hypersilyl-cyclo-diphospha-diazenium-tetrachloridogallate (4) 18
3.4.1 Einleitung 18
3.4.2 Darstellung und Charakterisierung $[Hyp_2P_2N_2Cl]^+[GaCl_4]^-$ (4) 18
3.4.3 Einkristallröntgenstrukturanalytik von $[Hyp_2P_2N_2Cl]^+[GaCl_4]^-$ (4) 19
3.4.4 Einkristallröntgenstrukturanalytik von $(Me_3Si)_3Si\text{-}Cl$ (5) 22
3.5 Zusammenfassung und Perspektiven 23
4. Ergebnisse und Diskussion – Teil II 25
4.1 2,4-Dimethyl-2,4-diphenyl-cyclo-2,4diphoshpan-1,3-diazan (7/8) 25
4.1.1 Einleitung 25
4.1.2 Darstellung und Charakterisierung von $(PhMePN)_2(GaCl_3)_2$ (7/8) 25
4.1.3 Anmerkungen zur Reaktion 27
4.1.4 Einkristallröntgenstrukturanalytik von trans-$(PhMePN)_2(GaCl_3)_2$ (7) 29
4.1.5 Einkristallröntgenstrukturanalytik von cis-$(PhMePN)_2(GaCl_3)_2$ (8) 31
4.2 2,4-Dimethyl-2,4-bis(dimethylphenyl)-cyclo-2,4diphoshpan-1,3-diazan (9) 33

4.2.1 Einleitung 33
4.2.2 Darstellung und Charakterisierung von cis-(Me(DMP)PN)2(GaCl3)2 (9) 33
4.2.3 Einkristallröntgenstrukuranalytik von cis-(Me(DMP)PN)$_2$(GaCl3)$_2$ (9) 34
4.3 Röntgenstrukturen verschieden Addukte und Nebenprodukte 36
4.3.1 Einleitung 36
4.3.2 Einkristallröntgenstrukturanalytik von (t-Bu)$_2$PCl•GaCl$_3$-Addukt (10) 36
4.3.2 Einkristallröntgenstrukturanalytik von (TMS)NSN(TMS)•AlCl$_3$-Addukt (11) 37
4.3.2 Einkristallröntgenstrukturanalytik von [(TMS)NSN(TMS)$_2$]$^+$[AlCl$_4$]$^-$ (12) 38
4.4 Zusammenfassung und Perspektiven 39
5. Experimenteller Teil 40
5.1 Allgemeine Informationen 40
5.2 Darstellung und Analytische Daten zu den Verbindungen 41
5.2.1 N-Tris(trimethylsily)silyl-aminodichlorphosphan (1) 41
5.2.2. 1,3-Dichlor-2,4-bis-tris(trimethylsilyl)silyl-cyclo-diphospha-diazan (2) 42
5.2.3 1-Chlor-3-trifluormethansulfonatp-2,4-hypersilyl-cyclo-diphospha-diazan (3) 42
5.2.4 2-Chloro-3,4-bis-hypersilyl-cyclo-diphospha-diazenium-tetrachloridogallate (4) . 43
5.2.5 2,4-Dimethyl-2,4-phenyl-cyclo-2,4diphoshpan-1,3-diazan (7) 44
5.2.6 2,4-Dimethyl-2,4-bis(dimethylphenyl)-cyclo-2,4diphoshpan-1,3-diazan (9) 45
6. Anhang I
6.1 Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik I
6.3 Abbildungsverzeichnis VII
6.3 Schemataverzeichnis IX
6.4 Tabellenverzeichnis X
6.5 Literaturverzeichnis XI

1. Aufgabenstellung und Kenntnisstand

1,3-Dichloro-*cyclo*-diphosphadiazane (oder auch Diazadiphosphetidine) mit Phosphor in der Oxidationsstufe III sind schon seit längerem bekannt. Die erste Darstellung dieser Stoffklasse gelang Ende des 20. Jahrhunderts August Michaelis und G. Schröter mit einem Phenylrest (R = C_6H_5)[1]. Dazu setzten sie PCl_3 mit einem Überschuss Anilin um und erhielten unter HCl-Eliminierung einen viergliedrigen PN-Ring. Michaelis war sich seinen Ergebnissen aber nicht ganz bewusst und ging von dem monomeren Iminochlorphosphan mit einer PN-Doppelbindung aus, auch wenn seine Molmassenbestimmung eine doppelte Masse ergab. Er erwähnt die Möglichkeit der Existenz des Dimeres nur nebenbei. In den späten 60er Jahren kamen weitere viergliedrige Phosphor(III)-Stickstoff-Ringverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $(RNPCl)_2$ hinzu (z.B. R = CH_3[2], R = t-Bu[3]).



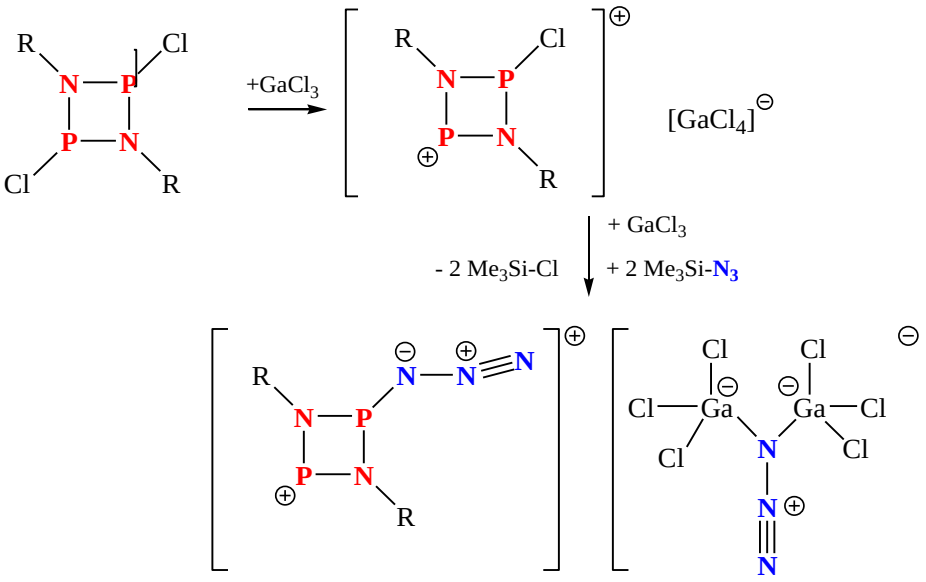
R = Ph, Me, t-Bu

Abbildung 1. *Beispiele früher 1,3-Dichlor-cyclo-diphosphadiazane*

In den letzten Jahrzehnten wurden zahlreiche Untersuchungen zu diesem Thema durchgeführt, da die 1,3-Dichloro-*cyclo*-diphosphadiazane potenzielle Ausgangsverbindungen für Kationen und auch Ringöffnungsvorgänge mit anschließender Oligomerisation oder Polymerisation darstellen[4][5][6][7]. Dagegen ist derzeit noch verhältnismäßig wenig über die 1-Chloro-*cyclo*-diphosphadiazenium Salze $[R_2N_2P_2Cl]^+$ bekannt.

Erste Beobachtungen eines Monochlorodiphosphadiazenium Kations ($[R_2N_2P_2Cl]^+$, R = ^{t}Bu) wurden von Cowley *et al.* gemacht[8]. In einer detaillierten ^{31}P-NMR Studie berichten sie von dessen Darstellung in einer von der Stöchiometrie unabhängigen Reaktion eines Dichloro-c*yclo*-diphosphadiazan mit $AlCl_3$. Zu einem späterem Zeitpunkt postulierten Burford *et al.* das 1-Halo-2,4-di(aryl)-*cyclo*-1,3-dipnicta-2,4-diazenium Kation als Zwischenprodukt innerhalb der Reaktion von $[RNPX]_2$ (R = 2,6-dimethylphenyl, 2,6-diisopropylphenyl; X = Cl, Br) mit GaX_3, was zu der trimeren Spezies $[RNPX]_3$ mittels GaX_3 induzierter Ringerweiterung führte[9][10]. Jedoch waren sie nicht in der Lage dieses zu isolieren.

Das erste isolierte und vollständig charakterisierte 1-Chloro-*cyclo*-diphosphadiazenium Salz $[R_2N_2P_2Cl]^+$ wurde im Arbeitskreis Schulz durch Chloridabstraktion von einem kinetisch stabilisierten 1-Chloro-*cyclo*-1,3-diphosphadiazan hergestellt.[11] Zusätzlich konnte ein Salz mit einer Azidgruppe innerhalb des Kations und des Anions, das 1-Azido-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazenium-μ-azido-hexachlorido-digallat, darstellt werden, welches durch einen $GaCl_3$-assistierten Cl/N_3 Austausch im 1-Chloro-*cyclo*-1,3-diphosphadiazenium Salz synthetisiert wurde (Schema 1)[11].

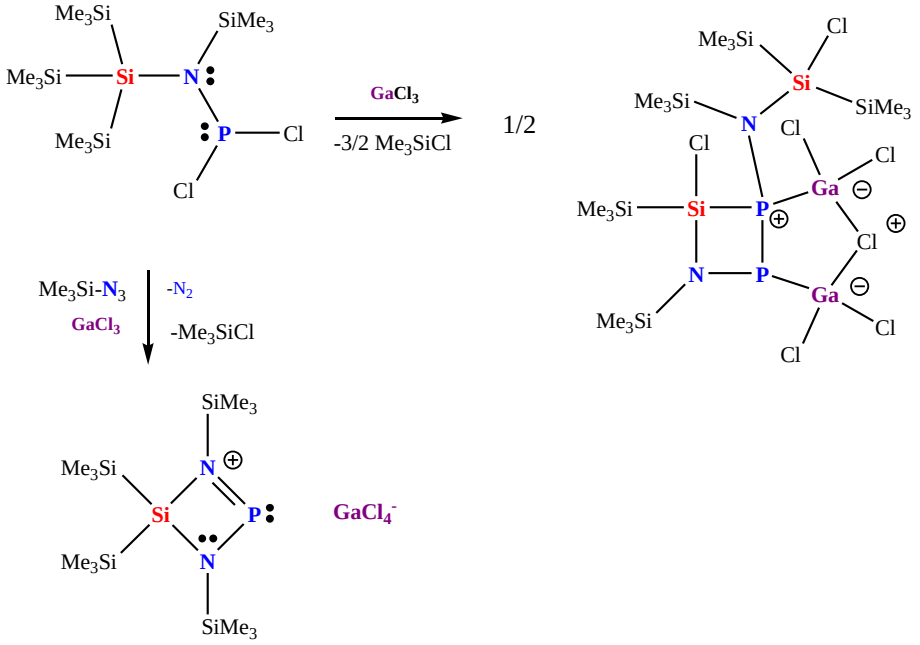


Schema 1. *Synthese des 1-Chloro und 1-azido-cyclo-1,3-diphospha-2,4-diazeniumsalz (R = m-terphenyl)*[11].

In den letzten Jahren zogen Lewissäure assistierte Reaktionen, wie zum Beispiel [3+2] Cyclisierungen, einfache Chlorabstraktionen oder auch Methyl/Halogenaustauschreaktion mit Stickstoff-Pnictogen Verbindungen starkes Interesse auf sich. Mit Hilfe dieser Reaktionen war es möglich eine Serie niedrig koordinierter P(III)/N und As(III)/N Heterocyclen und kationische PN Spezies zu generieren, welche reaktive Mehrfach-EN-Bindungen (E = P, As) enthalten[12][13][14][15][16][17][18][19].

Aktuelle Arbeiten unser Arbeitsgruppe fokussieren sich auf neue Strategien für die Darstellung und Stabilisierung von cyclischen und linearen P(III)-N Kationen unter Verwendung von Lewissäure assistierten Reaktionen und sterisch anspruchsvollen nicht-Arylgruppen, wie die in dieser Arbeit verwendete Hypersilylgruppe ($(Me_3Si)_3Si$ = Hyp)[20]. Die Hypersilylgruppe wurde das erste Mal im Jahr 1966 von Gilman und Harrell vorgestellt[21]. Vom Tris(trimethylsilyl)-silylamin und dessen Lithiumsalz wurde erst 1993 berichtet[22].

In einer aktuellen Studie wurde das (Hypersilyl)(trimethylsilyl)amino(dichlor)phosphan, (Hyp)N(SiMe$_3$)-PCl$_2$, durch Zugabe von GaCl$_3$ in einen Heterobicyclus umgesetzt, der nur Heteroatome beinhaltet (Schema 2), während dieselbe Reaktion in Gegenwart des 1,3-Dipolmoleküls Me$_3$Si-N$_3$ zu der Bildung von 1,3,4,4-Tetrakis(trimethylsilyl)-*cyclo*-2-phospha-4-sila-1,3-diazenium tetrachloridogallat führt[20].



Schema 2. *Reaktion des (Hyp)N(SiMe$_3$)-PCl$_2$ mit GaCl$_3$ und einem Gemisch aus GaCl$_3$/Me$_3$Si-N$_3$*[20].

Ziel dieser Arbeit war es, ausgehend vom bisher unbekannten *N*-Tris(trimethylsilyl)silyl-amino(dichlorphosphan), ein neues *cyclo*-Diphosphadiazenium-Kation darzustellen, welches nicht durch einen Arylrest stabilisiert wird. Die Wahl fiel auf den Hypersilylrest, weil dieser verhältnismäßig einfach zu synthetisieren und in ausreichenden Mengen in unserem Arbeitskreis vorhanden ist. Auf diesem Wege sollten wenn möglich auch alle Zwischenprodukte isoliert, charakterisiert und strukturell bestimmt werden.

Wie bereits erwähnt, sind viergliedrige Phosphor(III)-Stickstoff-Ringverbindungen schon seit längerem und in großer Anzahl bekannt. Etwas anders sieht es bei den viergliedrigen Phosphor(V)-Stickstoff-Ringverbindungen, den *cyclo*-Diphosph(V)azenen, aus. Um diese Stoffklasse soll es im zweiten Abschnitt dieser Arbeit gehen. Auch wenn eine Vielzahl von *cyclo*-tri-, tetra- und Polyphosph(V)azenen bekannt ist[23], waren bis Anfang letzten Jahres nur drei Verbindungen dieses Typs strukturell charakterisiert (Abbildung 2). Alle wurden auf unterschiedlichen Synthesewegen erhalten. Das Interesse an den *cyclo*-Diphosph(V)azenen basiert auf ihrer potentiellen Anwendung als Ausgangstoff für neue Phosphazen-Hochpolymere[24].

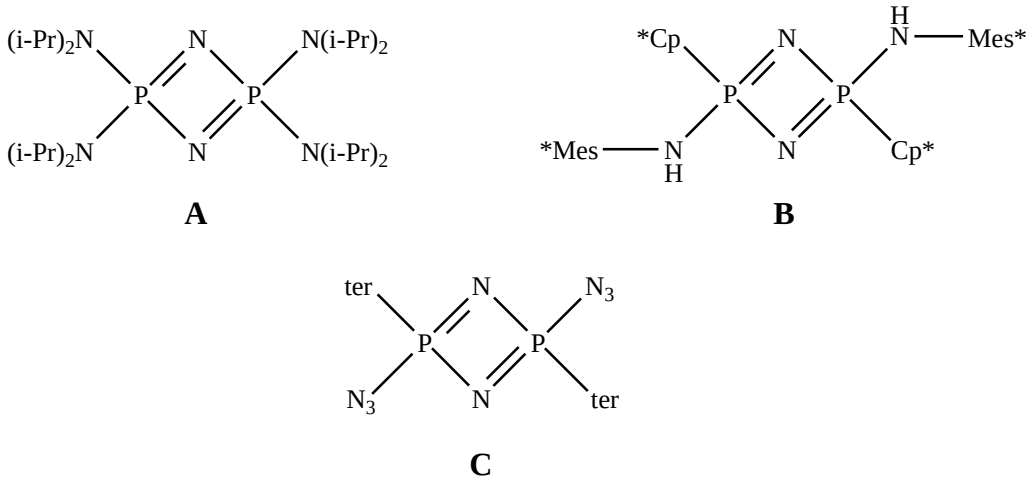


Abbildung 2. *Strukturell bekannte cyclo-Diphosph(V)azene: A[25][26], B[27] (Mes* = 2,4,6-tri-tert-butlyphenyl), C[28] (ter = 2,7-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-phenyl).*

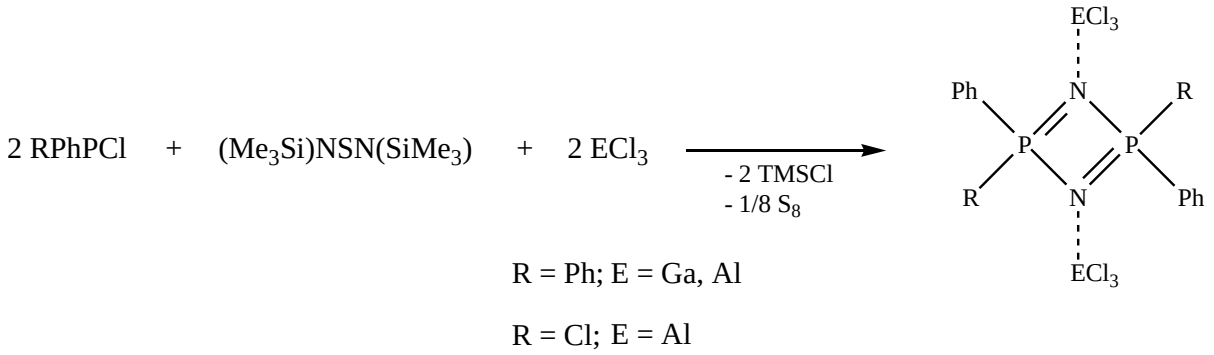
Das erste *cyclo*-Diphosph(V)azen **A** wurde 1984 von Bertrand *et al*. synthetisiert und kann als das erste stabile „Hetero-*cyclo*-butadien" betrachtet werden[25]. Durch gezielte Photolyse eines Azidophosphans ((*i*Pr)$_2$N)$_2$PN$_3$ erhielten sie ein Phosphonitril-dimer [((*i*Pr)$_2$N)$_2$PN]$_2$. Zudem wurde Verbindung **A** durch Photolyse eines Nitrilimins dargestellt[26].

Niecke konnte durch trockene Thermolyse des Azidophosphans Cp*-P(N$_3$)-N(H)-Mes* im Vakuum das *cyclo*-Diphosph(V)azen **B** herstellen, welches in einem Tautomeriegleichgewicht mit dem *cyclo*-Diphosph(V)azan im Verhältnis 9:1 vorliegt[27]. Als mögliche Intermediate werden ein Phosphinonitren und ein Bis(imino)phosphoran postuliert.

Verbindung **C** wurde von Wehmschulte *et al.* als Nebenprodukt bei der Darstellung des entsprechenden Bis-azidophosphanes durch teilweise Zersetzung unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur erhalten[28]. Ein Phosponitril R$_2$PN soll als Intermediat auftreten.

Die unerwartete Stabilität der *cyclo*-Diphospha(V)-azene kann damit erklärt werden, dass auf Grund der hohen thermodynamischen Energie der Monomere eine Dissoziation verhindert wird[29]. Obwohl gewöhnlich die Bildung der Tri- und Tetramere thermodynamisch bevorzugt zu vermuten ist[30], erzwingen, bei den genannten Beispielen, sterisch anspruchsvolle Gruppen eine ungewöhnliche Cyclodimerisierung.

Erst Anfang letzten Jahres wurde durch den Arbeitskreis Schulz ein komplett neuer, eleganter und schneller Syntheseweg öffentlich gemacht[31]. Durch Umsetzung von Chlorphosphanen mit Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid in Gegenwart einer Lewissäure wie $GaCl_3$ oder $AlCl_3$ gelingt unter Eliminierung von Trimethylsilylchlorid die Synthese von *cyclo*-Diphosph(V)azenen (Schema 3). Formal wird dabei S_8 frei.



Schema 3. *Synthese neuerer cyclo-Diphosph(V)azene*[31]

Auf diesem Wege konnte bisher das $(Ph_2PN_2)_2(GaCl_3)_2$, das $(Ph_2PN_2)_2(AlCl_3)_2$ und das $(Ph(Cl)PN)_2(AlCl_3)_2$ synthetisiert und strukturell charakterisiert werden.

Im zweiten Abschnitt dieser Arbeit sollen nun weitere Untersuchungen zu dieser Methode durchgeführt und weitere neue *cyclo*-Diphosph(V)azene synthetisiert werden. Die Reaktion mit (Aryl)methylchlorphosphanen (R = Aryl, R‘ = Me, E = Ga) sowie deren Einfluss auf die Synthese durch den gewählten Arylrest sollen zudem beschrieben werden. Im Vordergrund steht hierbei die Darstellung des $(PhMePN)_2(GaCl_3)_2$. Wobei auch die Grenzen dieser Methode untersucht werden sollen.

.

2. Allgemeiner Teil

2.1 Abkürzungen

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

ATR	*attenuated total reflection*	**m/z**	Masse pro Ladung
bzw.	beziehungsweise	**Me**	Methyl
Cp*	Pentamethyl-*cyclo*-pentadienyl	**Mes***	2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl
d	Bindungslänge	**MHz**	Megahertz
$\mathbf{d_{exp}}$	Experimentell bestimmte Bindungslänge	**mL**	Milliliter
$\mathbf{d_{ber}}$	Berechnete Bindungslänge	**mmol**	Millimol
$\mathbf{d_{VdW}}$	Van-der-Waals-Radius	**MS**	Massenspektroskopie
d	Duplett	***n*-BuLi**	*n*-Buthyl-Lithium
δ	chemische Verschiebung	**NMR**	*nuclear magnetic resonance*
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	**OTf**	Trifluormethylsulfonat
DMP	2,6-Dimethylphenyl	**p-NBA**	*Para*-Nitrobenzoesäure
DSC	*Differential Scanning Calorimetry*	**Ph**	Phenyl
EI	Elektronenstoß-Ionisation	**ppm**	*parts per million*
evtl.	eventuell	**q**	Quartett
$\mathbf{FAB^+}$	*Fast Atom Bombardment*	**Raman**	Raman-Spektroskopie
Glgw.	Gleichgewicht	**RT**	Raumtemperatur
h	Stunde	**s.**	siehe
Hyp	Tris-(trimethysilyl)silyl	**s**	Singulett
Hz	Hertz	**T**	Temperatur
***i*-Pr**	*iso*-Propyl	**t**	Triplett
IR	IR-Spektroskopie	***t*-Bu**	*tert*-Butyl
J	Kopplungskonstante	**Ter**	2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl
LP	Freies Elektronenpaar (*Lone Pair*)	**TMS**	Trimethylsilyl
m	Multiplett	**vgl.**	vergleiche
MS	Massenspektroskopie	**z. B.**	zum Beispiel

Tabelle 1. *Verwendete Abkürzungen*

2.2 Maßeinheiten

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

Größe	**Symbol**	**Bezeichnung**	**Umrechnung in SI-Einheit**
Länge	Å	Ångström	1 Å = 100 pm
Temperatur	°C	Grad Celsius	x °C = (x + 273.15) K
Wellenzahl	cm^{-1}	reziproke Zentimeter	1 cm^{-1} = 100 m^{-1}
Zeit	h	Stunde	1 h = 3600 s
	min	Minute	1 min = 60 s

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

2.3 Anmerkung zu den berechneten Bindungslängen

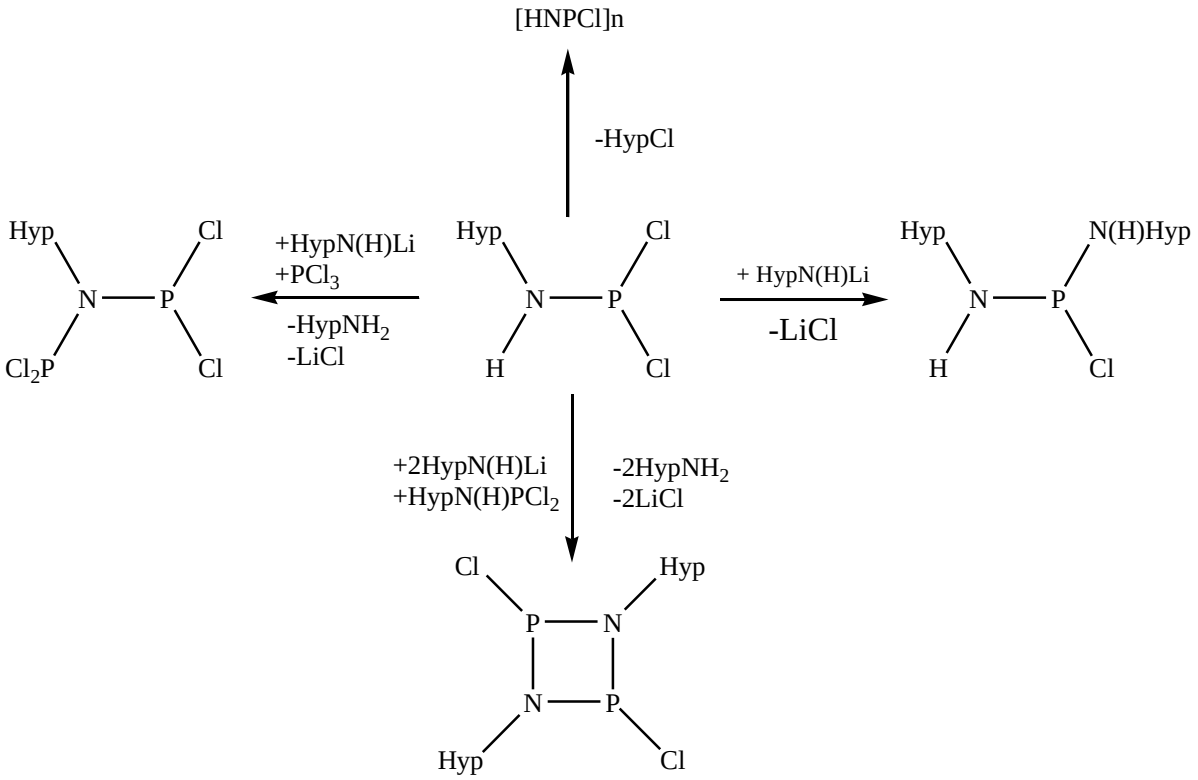
Die Bindungslänge d_{AB} zweier durch eine ein-, zwei- oder dreifach Kovalenz miteinander verbundener Atome A und B lässt sich als Summe der Kovalenzradien r_A und r_B der Atome A und B wiedergeben. Dabei muss die bindungsverkürzende Wirkung des durch verschiedene Atomelektronegativitäten x_A und x_B bedingten polaren Bindungscharakters durch Abzug eines Korrekturgliedes berücksichtigen werden: $d_{AB} = r_A + r_B - c\ (x_A - x_B)$ (c = Proportionalitätsfaktor; $(x_A - x_B)$ = Absolutwert der Elektronegativitäten. Der Faktor c beträgt bei allen Bindungen mit mindestens einem Atom der ersten Achterperiode 0.08, bei Bindungen von Si, P oder S mit einem nicht der ersten Achterperiode angehörenden elektronegativeren Atom 0.06, bei entsprechenden Bindungen von Ge, As, Se bzw. Sn, Sb, Te 0.04 bzw. 0.02, während bei entsprechenden Bindungen zwischen C und Elementen der V., VI. und VII. Hauptgruppe keine Korrektur anzubringen ist (c = 0)[32].

3. Ergebnisse und Diskussion – Teil I

3.1. *N*-Tris(trimethylsily)silyl-aminodichlorphosphan (1)

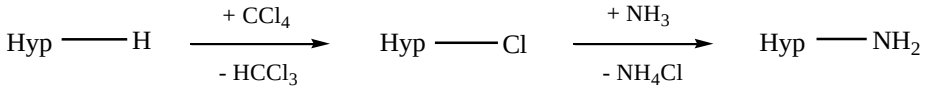
3.1.1 Einleitung

Die Synthese von Aminodichlorphosphanen ist in der Regel recht unproblematisch und konnte nahezu nach Literaturvorgaben durchgeführt werden[33]. Jedoch ergeben sich durch die Hypersilylgruppe einige Schwierigkeiten. Als größtes Problem ist wohl die Abspaltung von Tris(trimethylsily)silylchlorid unter Bildung von PN-Oligomeren bzw. PN-Polymeren zu nennen. In nahezu allen Ansätzen war, wenn auch teilweise nur in geringen Mengen, Hyp-Cl als Nebenprodukt zu beobachten. Ein weiteres Problem ist eine mögliche Mehrfachsubstitution am Phosphor, sowie die Deprotonierung des am Stickstoff gebunden H-Atoms und daraus resultierende Folgereaktionen (Schema 4). Ersetzt man das N-gebundene H-Atom durch eine Me_3Si-Gruppe, sind die Probleme nicht ganz so stark ausgeprägt.



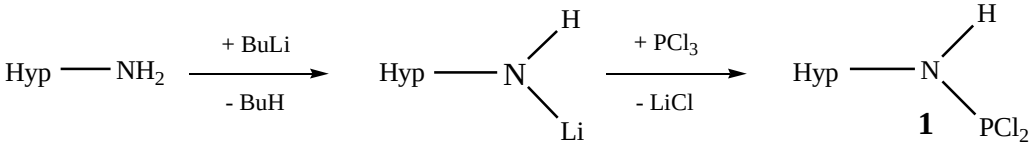
Schema 4. *Mögliche Nebenreaktionen bei der Synthese von N-Tris(trimethylsily)silyl-aminodichlorphosphan*

Für die Synthese des *N*-Tris(trimethylsilyl)silyl-aminodichlorphosphans wird das Tris(trimethylsilyl)silylamin benötigt. Dieses wird ausgehend vom Tris(trimethylsilyl)silan hergestellt (Abbildung 3). Das Silan kann leicht zum Tris(trimethylsilyl)silylchlorid durch Reaktion mit CCl_4 umgesetzt werden[34]. Ammonolyse des Tris(trimethylsilyl)silylchlorids führt zum Tris(trimethylsilyl)silylamin[22].



Schema 5. *Synthese von N-Tris(trimethylssilyl)silylamin*

*3.1.2 Darstellung und Charakterisierung von HypN(H)PCl$_2$ (**1**)*



Schema 6. *Synthese von N-Tris(trimethylsilyl)silyl-aminodichlorophosphan (**1**)*

Im ersten Schritt wurde um die Reaktivität des Hypersilylamins gegenüber PCl_3 zu erhöhen dieses mittels n-BuLi bei 0 °C lithiiert. Die erhaltene Lösung wurde dann bei -50 °C zu einer Lösung mit PCl_3 im Überschuss getropft. Erste Versuche die Reaktion mit PCl_3 laut Literatur in Diethylether durchzuführen, führten immer wieder zur Bildung störender Nebenprodukte. Es zeigte sich, dass generell polare Lösemittel für diese Reaktion ungeeignet sind. Selbst in Dichlormethan zersetzt sich **1** recht langsam unter Abspaltung von Hypersilylchlorid. Erst durch die Verwendung von *n*-Hexan als unpolares Lösemittel ließ sich die Problematik der Bildung von Nebenprodukten minimieren und das gewünschte Produkt **1** über einen längeren Zeitraum in Lösung stabil halten. Da Diethylether stark ausgeprägte Donoreigenschaften gegenüber dem Li^+-Ion besitzt, ist die Basizität des Li-Amids sehr groß und es treten möglicherweise, neben dem Austausch am PCl_3, die bereits erwähnten Nebenreaktionen durch Deprotonierung des bereits entstandenen HypN(H)PCl_2 auf (Schema 4). Durch Verwendung von *n*-Hexan wird die Basizität des Amids deutlich herabgesetzt. Begünstigend kommt hinzu, dass die Löslichkeit von LiCl deutlich schlechter ist als in Diethylether. Das Lithiieren des Hypersilylamins in *n*-Hexan stellt überhaupt keine Problematik dar und lässt sich schnell und sauber durchführen.

Nach Abfiltrieren des Niederschlages und Entfernen des Lösemittels sowie des überschüssigen PCl_3 erhält man einen farblosen, zähflüssigen, wachsartigen Feststoff in guter Ausbeute (>70%). Elementaranalyse und NMR weisen auf eine saubere Verbindung hin, die jedoch kleinste Spuren an Hypersilylchlorid enthält, welches sich nicht entfernen lässt. Kristalle erhält man aus einer Lösung von **1** in *n*-Hexan durch herab kühlen auf -80 °C. Isoliert man diese Kristalle und erwärmt sie langsam auf Raumtemperatur so erhält man wiederrum einen zähflüssigen, wachsartigen Feststoff.

Obwohl die Verbindung **1** bei Raumtemperatur einen wachsartigen Feststoff darstellt, ist sie erstaunlich thermisch stabil und zersetzt sich erst bei ca. 220 °C. Jedoch ist sie empfindlich gegenüber Luft und vor allem Wasser. **1** ist in nahezu allen gängigen Lösemitteln sehr gut löslich, zersetzt sie sich aber langsam in polaren Lösemitteln. Unter Schutzgas ist die Verbindung über einen längeren Zeitraum stabil. Für das Phosphoratom erhält man im ^{31}P NMR ein Singulett bei 180.3 ppm, welches im typischen Bereich für Aminodichlorphosphane liegt[33].

*3.1.3 Einkristallröntgenstrukturanalytik von HypN(H)PCl$_2$ (**1**)*

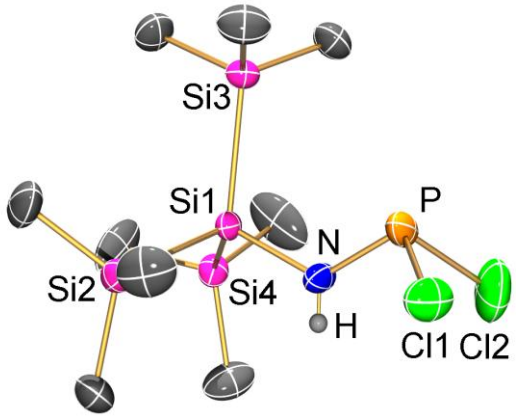


Abbildung 3. *ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **1** im Kristall. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet (Darstellung ohne Wasserstoffatome).*

Ausgewählte Bindungslängen/Å und Bindungswinkel/°: N-P 1.6223(16), P-Cl1 2.1008(9), P-Cl2 2.0765(10), N-Si1 1.7888(16), N-H1 0.69(2), Si1-Si2 2.3489(7), Si1-Si3 2.3583(8), Si1-Si4 2.3497(9), N-P-Cl1 103.07(7), N-P-Cl2 102.36(8), Cl2-P-Cl1 95.97(4), P-N-H 119.0(19), Si1-N-H 114.7(19), N-Si1-Si2 106.91(7), N-Si1-Si4 105.47, N-Si1-Si3 110.09(6), Si2-Si1-Si4 111.11(3), Si2-Si1-Si3 110.91(3), Si4-Si1-Si3 112.08(2), Si1-N-P-Cl2 -135.02(12), Si1-N-P-Cl1 125.77(12), P-N-Si1-Si2 -115.89(13), P-NSi1-Si4 125.77(12), P-N-Si1-Si3 4.67(16)

Hyp-N(H)-PCl_2 (**1)** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C 2/c mit acht Molekülen in der Elementarzelle und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Struktur setzt sich zusammen aus Hyp-N(H)-PCl_2-Dimeren (Abbildung 4), welche sich auf Grund zweier intermolekularer Wasserstoffbrückenbindung ausbilden (Wechselwirkung **a** in Abbildung 4, mit *d*(N···Cl1) = 3.510(2) Å). Neben diesen intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen werden zwei intramolekulare Wechselwirkungen der N-H-Einheit beobachtet. (Wechselwirkung **b** und **c** in Abbildung 2, mit *d*(N···Cl1) = 2.930(2) und mit *d*(N···Cl2) = 2.896(2) Å).

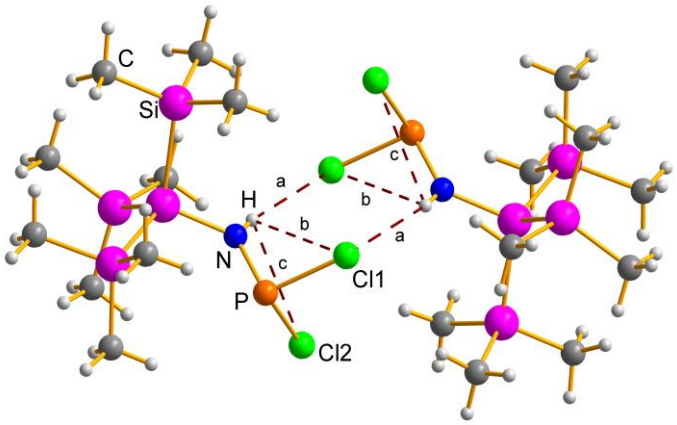


Abbildung 4. *Inter-(a) und intramolekulare (b, c) Wasserstoffbrückenbindung im Kristall von Verbindung* ***1****, welche zu zur Bildung von Dimeren führt.*

Die Dimere ordnen sich in der Elementarzelle so an, dass sich übereinander geordnete Ketten abwechselnd polarer „$NPCl_2$-Einheiten“ und unpolar „Hyp-Einheiten“ bilden (Abbildung 5).

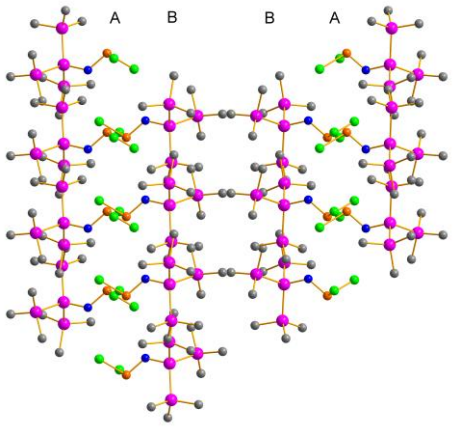


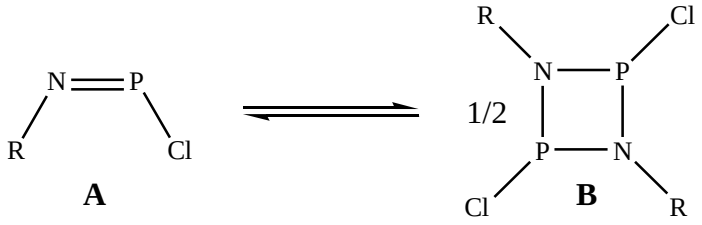
Abbildung 5. *Wechselnde Schichten der polaren “NPCl2”-Einheit (A) und der unpolaren “Hyp-Einheit” (B) im Kristall von* ***1****. Blickrichtung entlang der kristallographischen a-Achse.*

Hyp-N(H)-PCl_2 nimmt eine *cis*-Konfiguration in Bezug der Position des H-Atoms und der zwei Chloratome ein, während eine *trans*-Anordnung zwischen der Hypersilylgruppe und den Cl-Atomen beobachtet wird. Offensichtlich minimiert diese Anordnung die sterische Abstoßung und erlaubt die Bildung zweier intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen (Abbildung 4 und 5). Mit d(H···Cl1) = 2.967 und d(H···Cl2) = 2.950 Å sind die Abstände des Wasserstoffs fast gleich groß. Das zentrale Stickstoffatom liegt in einer trigonal planaren Umgebung (359.7°) mit einem recht großen Si1-N-P Winkel von 126.0(1)°, während die Koordinationsgeometrie um den Phosphor verzerrt trigonal pyramidal mit N-P-Cl Winkeln von 103.07(7)° bzw. 102.36(8)° und einen Cl1-P-Cl2 Winkel von 95.97(4)°. Der P-Cl Abstand beträgt für P-Cl1 2.1008(9) Å und für P-Cl2 2.0765(19) Å (vgl.: d_{ber} (P-Cl) = 2.04 Å, d_{exp}(P-Cl) = 2.03 in PCl_3)[32][35]. Die Koordinationsgeometrie um das Si-Atom der Hypersilylgruppe ist leicht verzerrt tetraedisch mit einem durchschnittlichen Si-Si Abstand von 2.352 Å. Zwei recht kurze Si-N und P-N Abstände 1.789(2) bzw. 1.622(2) Å werden beobachtet, was hier im Falle der P-N-Bindung einer Bindungsordnung größer eins entsprechen würde (*vgl.*: d_{ber} (N–P) = 1.76, d_{ber} (N=P) = 1.52 Å)[32]. Dies ist auf eine Wechselwirkung des LP des N-Atoms mit einem σ*-Orbital einer P–Cl-Bindung zurückführen, was durch den leicht größeren P-Cl1 Abstand gegenüber dem P-Cl2 Abstand und dem planar koordinierten N-Atom bestätigt wird.

3.2. 1,3-Dichlor-2,4-bis-tris(trimethylsilyl)silyl-cyclo-diphosphadiazan (2)

3.2.1 Einleitung

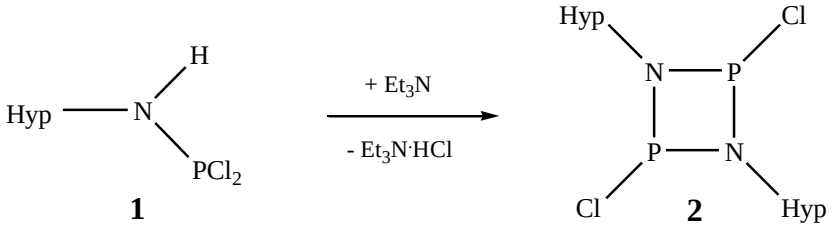
Mittels Basen wie NEt_3 oder DBU(1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en) kann aus den Aminodichlorphosphanen HCl eliminiert werden, wobei das resultierende Produkt vom sterischen Rest R abhängt. Formal liegt ein Gleichgewicht zwischen dem Iminochlorposphan **A** und dem *cyclo*-Diphoshadiazan **B** vor (Schema 7).



Schema 7. *Monomer-Dimer-Glgw. zwischen Iminochlorphosphan **A** und cyclo-1,3-Diphospha-2,4-diazan **B***

Bisher ist jedoch nur eine Verbindung mit R = Mes* bekannt, für die das Gleichgewicht auf der Seite des Monomers liegt[36]. Da die thermodynamisch instabile N-P Doppelbindung im Monomer **A** nur durch einen Rest R stabilisiert wird, sind die Ansprüche an die Sterik des Restes R recht groß. Der Hypersilylrest ist bei weitem sterisch nicht so anspruchsvoll wie der Mes*-Rest (Tolman-Winkel Θ_{max} für Hyp = 192 ° und für Mes* = 228 °)[37], weshalb ausschließlich das Dimer **B** beobachtet wird.

*3.2.2 Darstellung und Charakterisierung von $(HypNPCl)_2$ (**2**)*



Schema 8. *Synthese von 1,3-Dichloro-2,4-bis-tris(trimethylsilyl)silyl-cyclo-diphosphadiazan (**2**)*

Die Reaktion wurde in *n*-Hexan durchgeführt, da sich dieses bereits bei der Synthese des Hypersilyl-aminodichlorphosphans **1** bewährt hat und die Bildung von Hyp-Cl stark einschränkt. Durch Zutropfen eines Überschusses an NEt_3 zu einer Lösung von **1** bei 0 °C und anschließendes Erwärmen auf Raumtemperatur erhält man $(HypNPCl)_2$ (**2**) in guten Ausbeuten. Dieses kristallisiert ausgesprochen gut in *n*-Hexan und Dichlormethan in Form farbloser kubischer Kristalle. Mit einem Zersetzungspunkt von 271 °C ist Verbindung **2** thermisch ausgesprochen stabil und im Gegensatz zu **1** an Luft kurzzeitig beständig. Für die Phosphoratome erhält man im ^{31}P NMR nur ein Singulett bei 257.0 ppm (vlg. $[TerNPCl]_2$: δ = 226.8 (*cis*-Isomer) und 263.5 ppm (*trans*-Isomer)[11]. Es liegt demnach in Lösung nur ein Isomer vor. Ob es sich dabei aber um das *cis*- oder das *trans*-Isomer handelt, kann man an dieser Stelle nicht genau sagen (siehe Abschnitt 3.2.3).

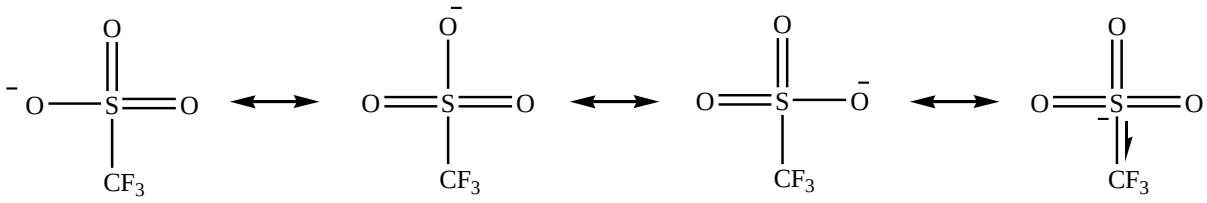
*3.2.3 Einkristallröntgenstrukturanalytik von $(HypNPCl)_2$ (**2**)*

1,3-Dichlor-2,4-bis-tris(trimethylsilyl)silyl-cyclo-diphosphadiazan (**5**) kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $P2_13$ (a = 15.8101(2) Å, V= 3951.88(9) $Å^3$) mit vier Molekülen in der Elementarzelle und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Moleküle liegen auf einer dreifachen Drehachse und sind über zwei Positionen fehl geordnet, was dazu führt, dass eine befriedigende Strukturlösung nicht möglich ist. So lässt sich nicht eindeutig sagen, ob die beiden Chloratome in einer *cis*- oder *trans*-Konfiguration zueinander stehen. Es wurden verschiedene Kristalle mit demselben unbefriedigenden Ergebnis vermessen. An dieser Stelle soll nur kurz die Vermutung geäußert werden, dass es sich wahrscheinlich um die *cis*-Konformation handelt, da in diesem Fall eine geringfügig bessere Delokalisierung des LP am N-Atom in die σ^*-Orbitale der P–Cl-Bindungen erfolgen kann.

3.3. *cis*-1-Chlor-3-trifluormethansulfonat-2,4-hypersilyl-cyclo-diphospha-diazan (3)

3.3.1 Einleitung

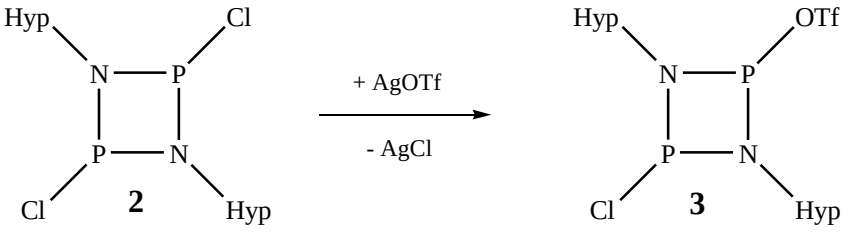
Das Triflat-Anion (Triflat = Trifluormethansulfonat = OTf^- = $CF_3SO_3^-$) ist ein schwach koordinierendes Anion und wird in der Chemie häufig als Abgangsgruppe genutzt. Der Grund dafür ist, dass dessen einfach negative Ladung über die drei O-Atome und den Schwefel verteilt wird. Hinzu kommt, dass durch die hohe Elektronegativität der Fluoratome die Ladung zusätzlich stabilisiert wird (Pfeil in Schema 9).



Schema 9. *Mesomere Stabilisierung des Triflat-Anion*

Der Austausch von Cl gegen OTF mit AgOTf ist in der Chemie eine gängige Methode. Deren thermodynamische Triebkraft ist die Bildung von AgCl. Im Vergleich zum Chlor wird für die Triflat-Verbindung **3** ein höherer ionischer Charakter erwartet.

*3.3.2 Darstellung und Charakterisierung (HypNP)$_2$ClOTf (**3**)*



Schema 10. *Synthese des cis-1-Chlor-3-trifluormethansulfonat-2,4-hypersilyl-cyclo-diphospha-diazan (**3**).*

Da sich Silbertriflat in *n*-Hexan sehr schlecht löst, wurde die Reaktion in Toluol durchgeführt. Zu einer Lösung von **2** wird bei -30 °C eine Lösung/Suspension von einem Äquivalent

AgOTf in Toluol zugetropft, wobei sofort AgCl ausfällt. Dieses trennt man ab und erhält, nach mehrmaligem Waschen und Umkristallisieren mit *n*-Hexan, einen farblos kristallinen Feststoff in vernünftigen Ausbeuten. Das ^{31}P NMR weist zwei Dupletts bei 256.9 und 258.8 ppm auf. Das lässt darauf schließen, dass zwei chemisch nicht äquivalente P-Atome vorliegen und nur ein Cl gegen das OTf ausgetauscht wird. Wird statt einem Äquivalent zwei Äquivalent, oder gar ein Überschuss, an AgOTf eingesetzt, führt auch das nur zum monosubstituierten Diphosphadiazan. Außerdem lässt sich im ^{31}P NMR keine *Cis/Trans*-Isomerie feststellen.

Die thermische Stabilität von **3** ist mit einem Zersetzungspunkt von 106 °C im Vergleich zu den Verbindungen **1** und **2** (220 °C und 271 °C) deutlich geringer. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich die Ausbildung einer thermodynamisch günstigen Si-O Bindung während der Zersetzung. Die weiteren Eigenschaften sind ansonsten ähnlich der Verbindung **2**.

Bei dem *cis*-1-Chlor-3-trifluormethansulfonat-2,4-hypersilyl-cyclo-diphospha-diazan handelt es sich, meines Wissen nach, um das einzig bekannte mono-Chlor/Triflat substituierte *cyclo*-Diphoshadiazan.

*3.3.3 Einkristallröntgenstrukturanalytik von (HypNP)$_2$ClOTF (**3**)*

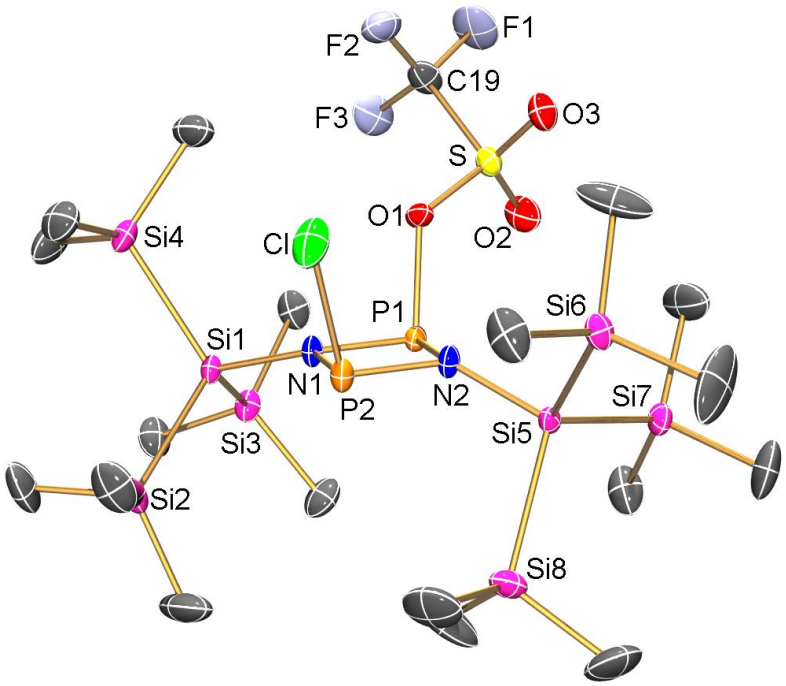


Abbildung 6. *ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **6** im Kristall. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet.*

Ausgewählte Bindungslängen/Å und Bindungswinkel/°: P1-N1 1.698(2), P1-N2 1.689(2), P2-N1 1.7037(17), P2-N1 1.7075(17), P1-P2 2.4951(14), P2-Cl 2.0916(10), P1-O1 1.795(3), S1-O1 1.543(2), S1-O2 1.423(2), S1-O3 1.414(2), S1-C19 1.822(5), C19-F1 1.325(4), C19-F2 1.314(5), C19-F3 1.319(6), N1-Si1 1.7980(17), N2–Si5 1.8124(17), N2-P1-N1 85.93(10), N1-P2-N2 85.17(8), P1-N1-P2 94.34(9), P1-N2-P2 94.56(9), N2-P1-O1 102.11(12), N1-P1-O1 98.49(11), O1-P1-P2 104.14(9), N1-P2-Cl 102.98(7), N2-P2-Cl 105.43(8), Cl-P2-P1 109.47, P1-N1-Si1 134.38(11), P2-N1-Si1 128.98(10), P1-N2-Si5 132.22(11), P2-N2-Si5 125.26 (10).

cis-1-Chlor-3-triflat-2,4-bis-tris(trimethylsilyl)silyl-cyclo-diphosphadiazan (**3**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Das $P(SO_3CF_3)$-Fragment in **3** ist fehl geordnet und wurde in zwei Teile getrennt. Die Besetzung der einzelnen Teile wurde frei verfeinert (0.833(2)/0.167(2)). In Abbildung 6 ist das Molekül mit der größeren Besetzung dargestellt. Wie in Abbildung 6 dargestellt, ist der P_2N_2 –Ring planar (Abweichung der Planarität: <N–P1–N–P2 = 0.01°), aber leicht verzerrt mit zwei längeren P-N Abständen (*d*(P2–N1) = 1.704(2) und *d*(P2–N2) = 1.708(2) Å) und zwei leicht kürzen P-N Abständen *d*(P1–N1) = 1.698(2) und *d*(P1–N2) = 1.688(2) Å; *z. Vergl.*. 1.656(2) Å in $[(m\text{-ter})_2N_2P_2Cl]^+[GaCl_4]^-$, s. Schema 1)[11]. Die P-N Abstände sind auch hier deutlich kürzer als die berechneten Bindungslängen (*vgl.*: d_{ber} (N–P) = 1.76, d_{ber} (N=P) = 1.52 Å)[32]. Der P-OTf Abstand ist mit 1.795(3) Å recht kurz (*vgl.*: d_{ber} (P–O) = 1.76 Å)[32] und der P-Cl Abstand beläuft sich auf 2.092(1) Å. Zwischen den N–P–N und den P–N–P Winkel findet man einen Unterschied von ca. 10° (85.9/85.1° vs. 94.3/94.6°), was im Einklang mit gefunden Werten für beispielsweise $[C_6H_5\text{–}N)PCl]_2$ (80.1 ° *vs.* 99.7 °) steht[38].

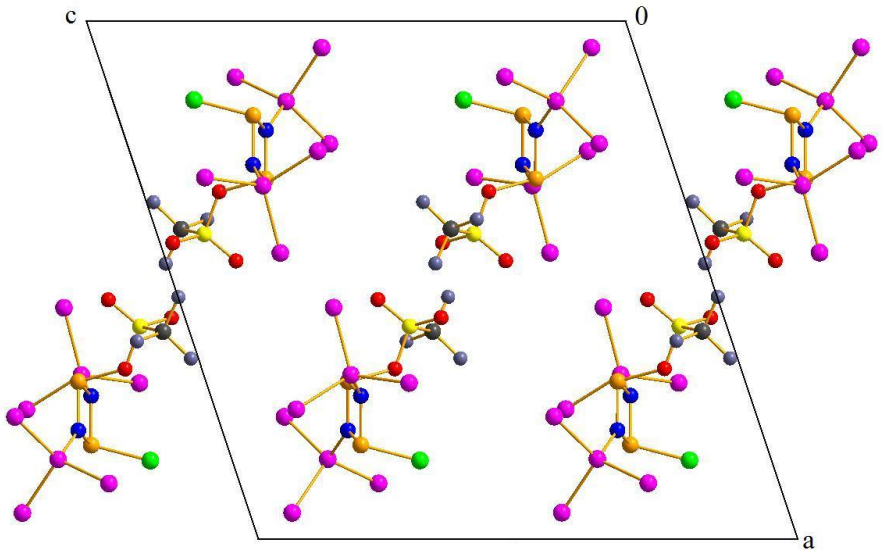


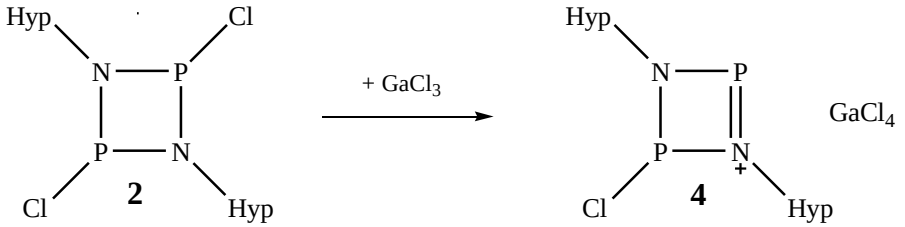
Abbildung 7. *Darstellung der Elementarzelle von **3**, Blick entlang der kristallographischen b-Achse. Es sind jeweils die Moleküle mit der höheren Besetzung dargestellt. (Farbcode:P orange, N blau, Cl grün, S gelb, O rot, C grau, Si rosa, H-Atome und C-Atome der TMS-Gruppen nicht dargestellt).*

3.4 2-Chloro-3,4-bis-hypersilyl-cyclo-diphospha-diazenium-tetrachloridogallate (4)

3.4.1 Einleitung

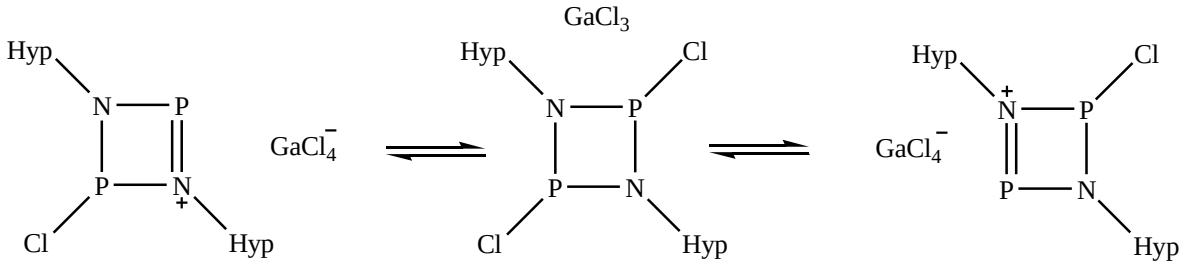
Im Gegensatz zu **3** stellt 2-Chloro-3,4-bis-tris(trimethylsilyl)silyl-*cyclo*-diphosphadiazenium-tetrachloridogallat (**4**) ein „richtiges“ Salz mit voneinander getrenntem Kat- und Anion dar. Hierbei handelt es sich erst um das zweite strukturell charakterisierte *cyclo*-Diphospha-diazenium Kation. Das Erste ($[(m\text{-ter})_2N_2P_2Cl]^+GaCl_4^-$) wurde ebenfalls im Arbeitskreis Schulz mittels $GaCl_3$ ausgelöster Chloridabstraktion synthetisiert[11].

*3.4.2 Darstellung und Charakterisierung $[Hyp_2P_2N_2Cl]^+[GaCl_4]^-$ (**4**)*



Schema 11. *Synthese von 2-Chloro-3,4-bis-hypersilyl-cyclo-diphosphadiazenium-tetrachloridogallat (**4**).*

Mit Hilfe von $GaCl_3$ ließ sich in CH_2Cl_2 bei -40 °C aus **2** ein Chloratom abstrahieren und so das *cyclo*-Diphosphadiazenium Kation gewinnen (Schema 11). Die Wahl fiel auf Galliumtrichlorid auf Grund seines sehr guten Löseverhaltens in allen gängigen Lösemitteln. Bereits nach Zugabe weniger Tropfen der $GaCl_3/CH_2Cl_2$ Lösung färbte sich die Ausgangslösung sehr schnell über gelb-orange-rot zu einem tief dunklen Rot. Im ^{31}P NMR der Reaktionslösung war eine Resonanz des Edukts **2** nicht mehr zu sehen ($\delta(^{31}P)$ = 257.0 ppm). Dafür ergaben sich zwei neue Resonanzen, die beide der gleichen Verbindung zugeordnet werden können. Diese liegen im typischen Bereich für dreifach/zweifach koordinierte Phosphor(III)verbindungen (Dubletts bei 238.1 für N–*P*–Cl und 405.4 ppm für N^+=*P* mit $^2J(^{31}P\text{-}^{31}P)$ = 68 Hz; *vgl.* $[(m\text{-ter})_2N_2P_2Cl]^+$: δ = 203.6 und 366.6 ppm mit $^2J(^{31}P\text{-}^{31}P)$ = 53.0 Hz; $^tBu_2N_2P_2Cl^+$:176.6 und 365.7 ppm mit $^2J(^{31}P\text{-}^{31}P)$ = 73.2 Hz).[11][8] Es ist zu erwähnen, dass die Intensitäten der gefundenen Resonanzen für Phosphor verhältnismäßig schwach sind. Dies könnte vermutlich auf einen eventuellen dynamischen Effekt in Lösung, wie in Schema 12 dargestellt, zurück zuführen sein.



Schema 12. *Möglicher dynamischer Effekt zur Schwächung der Resonanzen im ^{31}P NMR.*

Jedoch kann man im ^{29}Si NMR an der Position der Resonanz des N-gebundenen Si-Atoms ($[(CH_3)_3Si]_3\underline{Si}$–N–P) deutlich zwischen den Diphosphadiazenium Kation **4** (–20.2 ppm) und *cyclo*-Diphosphadiazane **2** (–30.7 ppm) unterscheiden. Die Unterschiede im ^{1}H und ^{31}C NMR sind für die Verbindung **1**-**4** sehr gering.

Nach Entfernen des Lösemittels im Hochvakuum bei -30 °C erhält man einem mikrokristallinen roten Feststoff in quantitativer Ausbeute. Es ist wichtig, das Lösemittel bei möglichst tiefer Temperatur zu entfernen, da man ansonsten statt eines Feststoffes eine rote ölige Substanz erhält. Das hoch reaktive Kation zersetzt sich langsam bei Raumtemperatur, was durch Unterdruck rapide beschleunigt wird und es bleibt eine weiße pulvrige Substanz übrig. An der Luft entfärbt sich das Kation sofort. Laut DSC beginnt die Verbindung **4** bei ca. 54 °C zu schmelzen und hat einen Zersetzungspunkt von 151 °C. Als ein Zersetzungsprodukt konnte das Hypersilylchlorid (**5**) isoliert und strukturell charakterisiert werden (s. Abschnitt 3.4.4.). Man kann also davon ausgehen, dass bei erhöhter Temperatur oder erniedrigtem Druck die intrinsische $(Me_3Si)_3Si$-Cl Eliminierung die Zersetzung begünstigt.

*3.4.3 Einkristallröntgenstrukturanalytik von $[Hyp_2P_2N_2Cl]^+[GaCl_4]^-$ (**4**)*

cyclo-Diphosphadiazenium-tetrachloridogallat (**4**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die kristallographisch asymmetrische Einheit besteht aus einem Ionenpaar $[Hyp_2N_2P_2Cl]^+[GaCl_4]^-$ und einem Molekül CH_2Cl_2, welches als Lösemittel eingesetzt wurde. Die Struktur setzt sich zusammen aus getrennten *cyclo*-Diphosphadiazenium Kationen, $[Hyp_2N_2P_2Cl]^+$, und Tetrachloridogallat Anionen, $[GaCl_4]^-$, ohne relevanten kurzen Kation···Anion Abstand. Nur zwei schwache P···Cl–$GaCl_3$ und eine sehr schwache P···Cl–CH_2Cl Wechselwirkung wurden gefunden (d < 5 Å, d(P1···$Cl2_{GaCl4}$) = 3.372, d(P2···$Cl2_{GaCl4}$) = 3.532 und d(P1···$Cl6_{CH2Cl2}$) = 4.298 Å). Da der kürzeste P···Cl Abstand mit 3.372 Å deutlich größer als die Summe der

Kovalenzradien ist, kann das Vorhandensein eines isolierten Ions geschlussfolgert werden (*vgl.* d_{ber} = 2.09 Å, d_{vdW} = 4.9 Å).[32] Interessanterweise ist zu beobachten, dass bei Vergrößerung des Kation-Anion Abstands die Farbe der Kristalle drastisch von farblos (d(P–O) = 1.795(3) Å, Substanz **3**) zu dunkelrot in **4 (***d*(P1···$Cl2_{GaCl4}$) = 3.372 Å) wechselt. So scheint die Farbe, sowohl in Lösung wie auch im festen Zustand, eine ziemlich gute „makroskopische“ Eigenschaft zu sein, um vorherzusagen, ob eine Trennung des Kations und des Anions vorliegt.

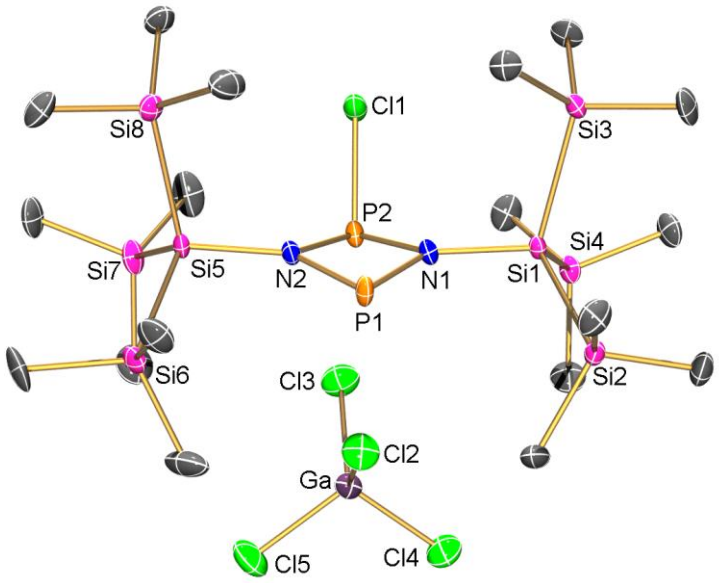
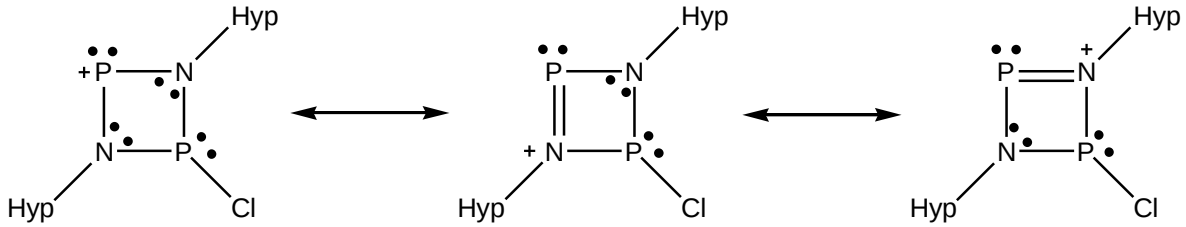


Abbildung 8. *ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **7** im Kristall. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Darstellung ohne Lösemittelmolekül.*

Ausgewählte Bindungslängen/Å und Bindungswinkel/°: Ga-Cl2 2.173(3), Ga-Cl3 2.175(3), Ga-Cl4 2.168(3), Ga-Cl5 2.171(3),P1-Cl2 3.364, P2-Cl2 3.531, P1-N1 1.647(7), P1-N2 1.649(7), P2-N2 1.732(8), P2-N1 1.740(7), P1-P2 2.443(4), P2-Cl1 2.042(4), N1-Si1 1.834(7), N2-Si4 1.832(7), N1-P1-N2 89.1(4), N2-P2-N1 83.5(3), P1-N1-P2 92.3(4), P1-N2-P2 92.5(4), N2-P2-Cl1 101.6(3), N1-P2-Cl1 100.7(3), Cl1-P2-P1 113.00(17), P1-N1-Si 134.3(4), P2-N1-Si1 132.7(4), P1-N2-Si5 134.4(5), P2-N2-Si5 132.9(4), Cl3-Ga-Cl2-P1 4.9(3), Cl3-Ga-Cl2-P2 1.09(18), N1-P1-N2-P2 12.4(4), N2-P1-P2-N1 162.4(5).

Wie in Abbildung 8 dargestellt, wird das *cyclo*-1,3-Diphospha-2,4-diazenium Kation kinetisch stabilisiert durch die sterisch anspruchsvollen Hypersilylgruppen. Im Vergleich zum planaren P_2N_2 Ring in **3**, ist der P_2N_2 Ring in **4**, mit einer Abweichung der Planarität von <N1–P1–N2–P2 = 12.4°, nicht planar. Der C_1 symmetrische P_2N_2 Ring ist strukturell gekennzeichnet durch zwei längere P-N Abstände (*d*(P2–N2) = 1.732(7) und *d*(P2–N1) = 1.737(7) Å) und zwei wesentlich kürzere P-N Abstände (*d*(P1–N1) = 1.648(7)

und *d*(P1–N2) = 1.653(8) Å; vg*l.* [(*m*-Ter)$_2$N$_2$P$_2$Cl]$^+$[GaCl$_4$]$^-$: d_{kurz}(P–N) =1.664(2)/1.614(2) Å und d_{lang}(P–N) = 1.813(2)/ 1.736(2) Å; 1.656(2) Å im trimeren [Ph$_3$N$_3$P$_3$Cl$_2$]$^+$[GaCl$_4$]$^-$),[39] was im Einklang mit einem P-N Doppelbindungscharakter für das zweifach koordinierte P1 Atom steht (Schema 13). Der N-P-N (83.5(3)°/88.8(4)°), der P-N-P (92.7 (4)°/ 92.6 (4)°) und der NPCl Winkel (101.5(3)°/ 100.4(3)°) sind denen in der Verbindung **3** gefundenen Winkeln ähnlich.



Schema 13. *Lewisdarstellung des cyclo-1,3-diphospha-2,4-diazeniumkation*

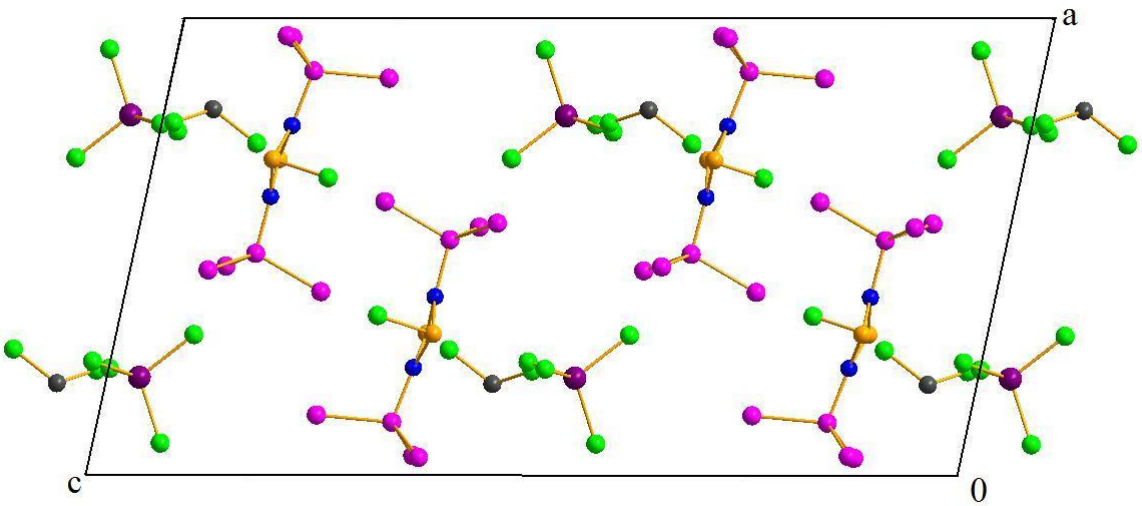


Abbildung 9. *Darstellung der Elementarzelle von* ***4****, Blick entlang der kristallographischen b-Achse. Es sind jeweils die Moleküle mit der höheren Besetzung dargestellt. (Farbcode:P orange, N blau, Cl grün, Si rosa, H-Atome und C-Atome der TMS-Gruppen nicht dargestellt).*

*3.4.4 Einkristallröntgenstrukturanalytik von $(Me_3Si)_3Si$-Cl (**5**)*

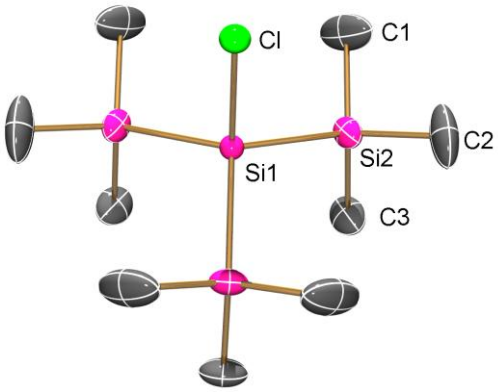


Abbildung 10. *ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **5** im Kristall. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet.*

Ausgewählte Bindungslängen/Å und Bindungswinkel/°: Si1-Cl 2.1248(9), Si1-Si2^{i} 2.3406(6), Si1-Si2 2.3406(6), Si1-Si2^{ii} 2.3406(6), Si2-C1 1.860(2), Si2-C2 1.8663(18), Si2-C3 1.862(2), Cl-Si1-S2 105.508(18), Si2^{i}-Si1-Si1 113.127(15), C1-Si2-C3 106.81(14), C1-Si2-C2 109.77(11), C3-Si2-C2 110.17(10), C1- Si2-S1 110.54(8), C3-Si2-Si 110.36(7), C2-Si2-Si1 109.17(7); Symmetrieoperatoren (i) *z*, *x*, *y*; (ii) *y*, *z*, *x*.

Tris(trimethylsilyl)silylchlorid wurde zwar bereits vollständig charakterisiert, jedoch wurde bis heute keine Kristallstruktur veröffentlicht. Deshalb soll an dieser Stelle kurz dessen Struktur besprochen werden.

8 kristallisiert in der kubischen Raumgruppe *P*a-3 mit acht Molekülen in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus Me_3Si-Si-Cl mit einer dreifachen Drehachse entlang Si-Cl. Es wurden keine relevanten intermolekularen Wechselwirkungen beobachtet. Die Molekülstruktur, die ein tetraedrisch zentrales Siliziumatom enthält, wird in Abbildung 10 dargestellt. Der durchschnittliche Si-Si Abstand liegt bei 2.3406 Å (*vgl.* d_{kov}(Si–Si) = 2.34 Å), der Si-Cl Abstand ist mit 2.1248(9) Å im erwarteten Bereich für eine typische Einfachbindung.

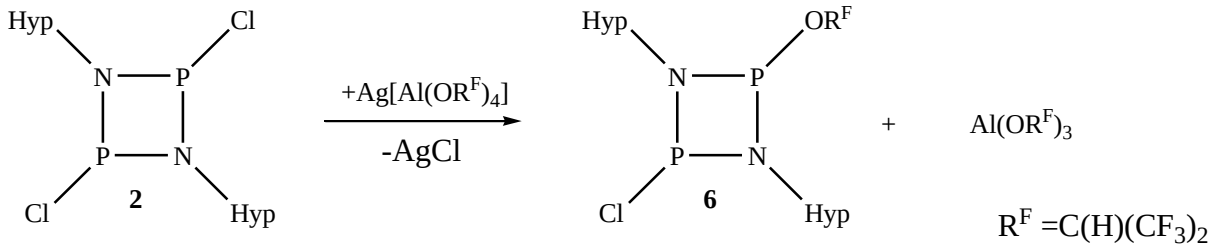
3.5 Zusammenfassung und Perspektiven

Mit der Darstellung von *N*-Tris(trimethylsily)silyl-aminodichlorphosphan (**1**) und 1,3-Dichlor-2,4-bis-tris(trimethylsilyl)silyl-*cyclo*-diphosphadiazan (**2**) verfügt man über zwei sehr gute Precursor für weitere Synthesen. Reaktionen mit Silbertriflat zu *cis*-1-Chlor-3-trifluormethansulfonat-2,4-hypersilyl-cyclo-diphospha-diazan (**3**) oder die Chloridabstraktion zum 2-Chloro-3,4-bis-hypersilyl-cyclo-diphospha-diazenium-tetrachloridogallate (**4**) wurden im Zusammenhang dieser Arbeit bereits untersucht. Dennoch ist die Chemie der *cyclo*-Diphosphadiazane nicht darauf beschränkt. Eine Vielzahl an verschiedensten Reaktionen wurde bereits mit ihnen durchgeführt und dennoch gibt es in diesem Themenbereich noch viel Spielraum.

So kann man z.B. die Tris(trimethylsilyl)silylgruppe gegen eine Tris(trimethylsilyl)-methangruppe austauschen. Die Sterik der beiden Reste ist in etwa gleich, aber durch Wechsel von einer Si-N auf ein C-N Bindung ergibt sich eine andere elektronische Situation für den PN-Vierring und evtl. andere Eigenschaften. Diese Reste sind auch in der Hinsicht interessant, da sich relativ leicht TMS-Gruppen abspalten und umlagern können und so unerwartete Produkte entstehen können (s. Schema 2)[20]

Durchaus interessant ist z.B. auch die Frage, wie *cyclo*-Diphosphadiazane mit Reduktionsmitteln reagieren? Welche Eigenschaften haben z.B. cyclo-Diphosphadiazenium Kationen, wenn statt $[GaCl_4]^-$ ein WCA (weakly coordinating anion), ein schwach koordinierendes Anion in ihrer Umgebung sitzt?

Beim ersten Versuch Verbindung **2** mit einem flourierten Alkoxyaluminat[40] als WCA umzusetzen, um so ein schwach koordiniertes Kation zu erhalten, zerlegte es das Alkoxyaluminat unter Entstehung der freien Lewisäure (Schema 14). Dies zeigt z.B. die extreme Reaktivität des 2-Chloro-3,4-bis-hypersilyl-cyclo-diphospha-diazenium-Kations.



Schema 14. *Zerlegung eines Alkoxyaluminats mit Hilfe der Verbindung **2***

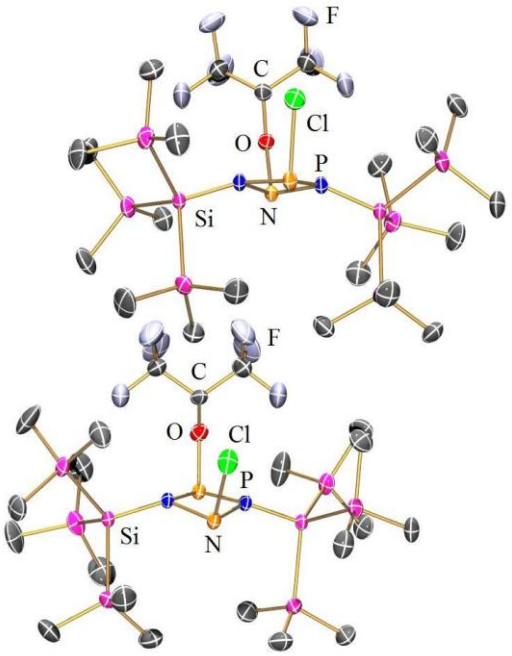


Abbildung 11. *ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von* ***6*** *im Kristall. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet.*

Die Einkristallröntgenstruktur der Verbindung **6** soll an dieser Stelle nicht weiter diskutiert werden, sondern nur als Nachweis für die Reaktivität des Kations dienen. Außerdem ergibt sich durch die beschriebene Reaktion ein neues Themengebiet, was es in näherer Zukunft zu bearbeiten gilt.

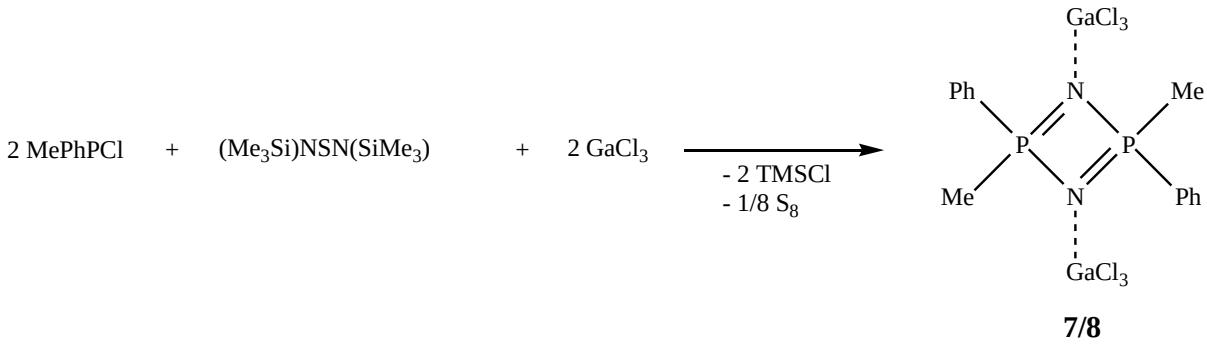
4. Ergebnisse und Diskussion – Teil II

4.1 2,4-Dimethyl-2,4-diphenyl-cyclo-2,4diphoshpan-1,3-diazan (7/8)

4.1.1 Einleitung

Die Darstellung der hier beschriebenen *cyclo*-Diphosph(V)azene wurde weitestgehend nach Literaturvorschrift durchgeführt[31]. Kleine Änderungen mussten jedoch vorgenommen werden, da sich die Synthese mit Arylphenylchlorphosphanen bei weitem nicht so einfach gestaltete wie mit Diphenylchlorphosphan. Die Darstellung des MePhPCl wurde ebenfalls nach Literaturangaben durchgeführt[41]. Ein sehr großes Problem war die Tatsache, dass die Resonanzen der Edukte und der Produkte im ^{31}P NMR in einem sehr ähnlichen Bereich auftreten (Differenz teilweise kleiner 3ppm).

*4.1.2 Darstellung und Charakterisierung von (PhMePN)$_2$(GaCl$_3$)$_2$ (**7/8**)*



7/8

Schema 15. *Synthese von 2,4-Dimethyl-2,4-diphenyl-cyclo-2,4diphoshpan-1,3-diazan (**7/8**)*

Erste Versuche der Synthese wurden nach Literaturangaben durchgeführt[31]. Es wurde eine Lösung von Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimd und Galliumtrichlord bei -78°C in Dichlormethan vorgelegt, anschließend das Methylphenylchlorphosphan zugetropft und die Reaktionslösung wieder auf RT gebracht. Es ergab sich aber, dass hierbei immer wieder das $GaCl_3$ Addukt des Schwefeldiimides als Hauptprodukt isoliert wurde, welches bereits in der

Literatur bekannt ist[42]. Über das ^{31}P NMR ließ sich nur schwer eine Aussage über die Bildung des gewünschten Produkts treffen, da diese meist sehr unübersichtlich waren. Glücklicherweise ließ sich aber aus einer dieser Reaktionslösungen ein Kristall des *cis*-$(PhMePN)_2(GaCl_3)_2$ (**8**) für eine Röntgenstrukturanalyse entnehmen (s. Abschnitt 4.1.5). Zum einen war dies erfreulich, da es das Ablaufen der Reaktion bestätigte, wenn auch nicht in einem gewünschten Ausmaß. Zum anderen weil die *trans*-Verbindung als Hauptprodukt angenommen wird.

Zunächst wurde die Reihenfolge in welcher die Edukte miteinander umgesetzt wurden, verändert. Dazu wurde das MePhPCl mit $GaCl_3$ in CH_2Cl_2 vorgelegt, dann das $(TMSN)_2S$ hinzu getropft und anschließend die Reaktionslösung auf RT gebracht. Dies führte jedoch auch nicht zu einem befriedigenden Ergebnis. Wenn man aber die Reaktionslösung sehr langsam über mehrere Stunden unter Rühren wieder auf RT brachte, wurde diese bei ca. 0°C langsam trübe und ein weißer Niederschlag, welcher sich als gewünschtes Produkt identifizieren ließ, fiel aus. So scheint weniger die Reihenfolge in der die Edukte zugesetzt werden wichtig, als vielmehr die kinetische Kontrolle der Reaktion, da bei tiefen Temperaturen die Reaktion zum gewünschten Produkt noch nicht statt zu finden scheint.

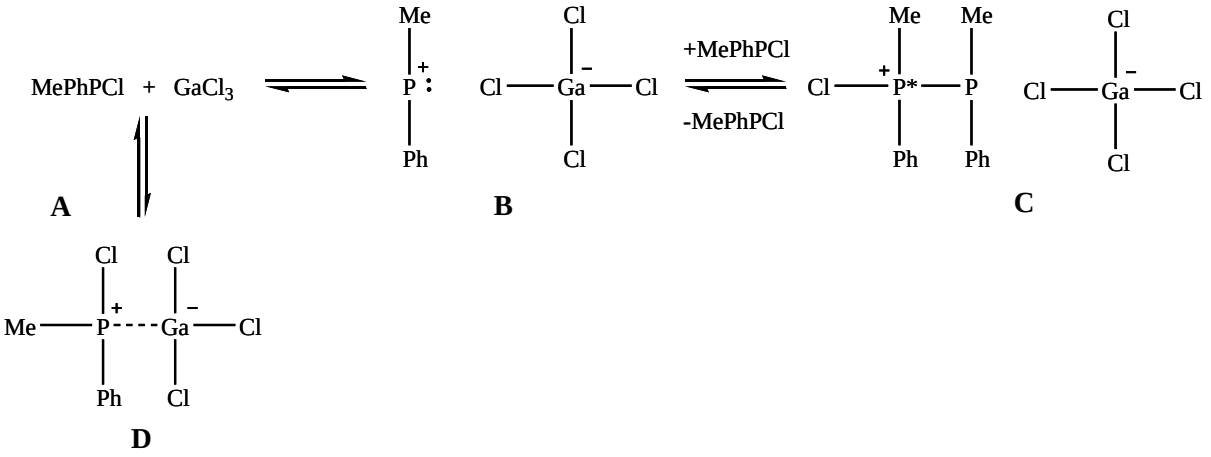
Filtriert und wäscht man den Niederschlag, erhält man hauptsächlich, wie vermutet, das *trans*-$(PhMePN)_2(GaCl_3)_2$ (**7**) in schlechten Ausbeuten von 16%. Im ^{31}P NMR sieht man für **7** nur ein Singulett bei 84.8 ppm (vgl. $(Ph_2PN)_2(GaCl_3)_2$: δ = 72.6 ppm)[31]. Das andere Isomer **8** ist im Spektrum nicht zu erkennen. Nur ein kleines Signal bei 85.8 ppm (weniger als 3.5 % nach Integration im ^{31}P NMR) ist noch sichtbar, wobei man nicht sagen kann, ob es sich um das *cis*-$(PhMePN)_2(GaCl_3)_2$ (**8**) oder Edukt handelt. Mit einem Zersetzungspunkt von 314-315 °C ist die Verbindung **7** thermisch sehr stabil (vgl. $(Ph_2PN)_2(GaCl_3)_2$: $T_{zer.}$ = 370-371 °C)[31].

Eine Optimierung der Ausbeute gestaltet sich insofern schwierig, da man unter anderem bei der Wahl des Lösemittels stark eingeschränkt ist. In *n*-Hexan findet die die Reaktion gar nicht erst statt und polare Lösemitte wie Diethylether werden von der Lewissäure angegriffen. Weiterhin zeigen ^{31}P NMR-Spektren der Reaktionslösung, dass die Umsetzung zum gewünschten Produkt nicht ohne Nebenprodukte abläuft. Sie weisen eine Vielzahl an Resonanzen im Bereich von 0 bis 100 ppm auf. Das größte Problem jedoch ist, dass die Löseeigenschaften von **7** und den Nebenprodukten ziemlich gleich sind. So konnte bisher kein geeignetes Lösemittel gefunden werden mit dem das Produkt abgetrennt werden kann. Es kann nur der Teil von **7** isoliert werden, der aus der Reaktionslösung ausfällt. Leider ist die

Löslichkeit in Dichlormethan nicht gering genug, um größere Ausbeute zu erhalten. Eine Möglichkeit, die Ausbeute zu verbessern, wäre das „Upscalen“ des Reaktionsansatzes.

4.1.3 Anmerkungen zur Reaktion

Die Reaktion von Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid und Methylphenylchlorphosphan findet ohne das Zutun von Galliumtrichlorid nicht statt. Wichtig hierbei ist die Reaktion der Lewissäure mit dem Phosphan. Burford *et al.* haben zu diesem Thema Untersuchungen zur Reaktion von R_2PCl mit $GaCl_3$ durchgeführt und die Bildung verschiedener Spezies in Abhängigkeit von der Stöchiometrie beschrieben[43]. In Schema 16 ist das Gleichgewicht für die Reaktion von MePhPCl mit $GaCl_3$ im Verhältnis 1:1 dargestellt.



Schema 16. *Gleichgewicht in der Reaktion von $GaCl_3$ mit MePhPCl (Verhältnis 1:1)*

Im ^{31}P NMR-Spektrum der Reaktionslösung von MePhPCl mit $GaCl_3$ findet man sowohl Resonanzen für das Phosphanphosphonium Kation **C** sowie ein Singulett für das $GaCl_3$ Addukt **D** (s. Abbildung 12). Für **C** ergeben sich insgesamt vier Dupletts, da [MePh(Cl)P-PMePh] in einer R- und einer S-Konfiguration auftreten kann. Deren Verhältnis beträgt 4:5, wobei die einzelnen Resonanzen der jeweiligen Konfiguration nicht zugeordnet werden können. Das einfache Phosphonium Kation **B** oder das Edukt **A** wird nicht beobachtet. Die Verschiebungen für das Kation **C (**δ = 85.6 und -16.1 ppm bzw. 84.2 und -20.9 ppm mit $^1J(^{31}P\text{-}^{31}P)$ = 355 Hz) und für das Addukt **D (**δ = 45.6 ppm) liegen in für sie typischen Bereichen[43]. Das Verhältnis **C** zu **D** beträgt 9:1. Das bedeutet, dass zu Beginn der Reaktion mit dem Schwefeldiimid immer freies $GaCl_3$ in Lösung vorliegen muss, da durch das Phosphanphosphonium Kation zwei Äquivalent MePhPCl an einem Äquivalent $GaCl_3$

gebunden sind. Es kann sich also neben der eigentlichen Reaktion das Galliumtrichlodid-Addukt des Schwefeldiimids bilden, wodurch sich dessen Reaktivität erhöhen sollte, da die S-N und N-Si Bindungen vom Ga koordiniertem Stickstoffatom geschwächt werden.

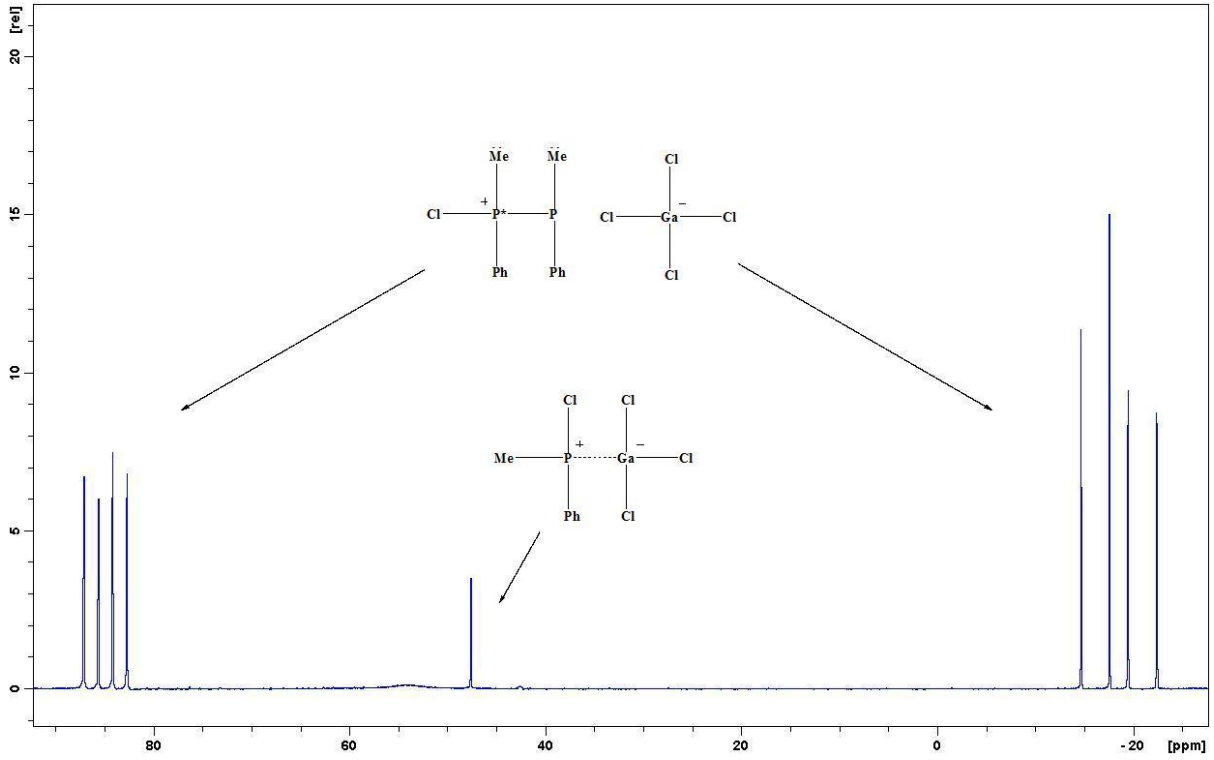


Abbildung 12. *^{31}P NMR der Reaktionslösung von $GaCl_3$ und MePhPCl (Verhältnis 1:1).*

Für die Synthese von cyclo-Diphospha(V)azenen mittels Schwefeldiimid und einem Chlorphosphan ist die Bildung des Phosphanphosphoniun Kations C mittels Lewissäure von essentieller Bedeutung. Erst dieses kann mit dem Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid unter Abspaltung von TMS-Cl reagieren. Bildet sich nur das Addukt, kommt es zu keiner Reaktion, dass dieses nicht reaktiv genug ist. Sämtliche Versuche die Verbindung (t-Bu2PN)2(GaCl3)2 herzustellen, scheiterten und aus der Reaktionslösung wurde nur das (t-Bu)2PCl•GaCl3 Addukt isoliert (Kristallstruktur s. Abschnitt 4.3.2). Die Ursache hierfür liegt darin, dass sich das Phosphanphosphoniun Kation auf Grund der Sterik der t-Bu-Gruppen nicht ausbildet[43]. Man erhält im 31P NMR nur ein Singulett bei 102.4 ppm für das Addukt. Spezies analog C werden nicht beobachtet. Das gleiche Ergebnis erhält man bei der Umsetzung mit Mes*MePCl.

Formal wird bei der Reaktion S_8 abgespalten. Dies konnte jedoch nie experimentell nachgewiesen werden. Viel näher liegt die Vermutung dass der Schwefel mit dem Phosphan bzw. mit dessen Kation reagiert und Nebenprodukte entstehen.

*4.1.4 Einkristallröntgenstrukturanalytik von trans-$(PhMePN)_2(GaCl_3)_2$ (**7**)*

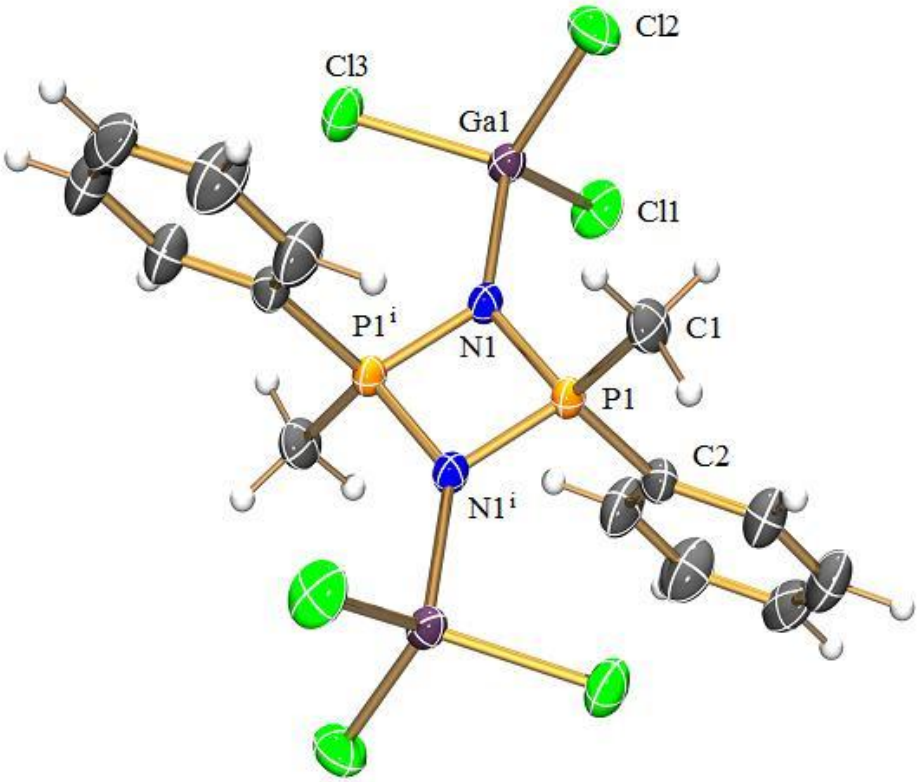


Abbildung 13. *ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **7** im Kristall. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet.*

Ausgewählte Bindungslängen/Å und Bindungswinkel/°: Ga1-N1 1.923(2), Ga1-Cl1 2.1467(8), Ga1-Cl2 2.1475(9), Ga-Cl3 2.1593(8), P1-N1 1.664(2), P1-$N1^i$ 1.659(2), P1-C1 1.769(3), P1-C2 1.770(3), $N1^i$-P1-N1 88.32(10), $P1^i$-N1-P1 91.68(10), $N1^i$-P1-C1 114.40(13), N1-P1-C1 113-15(13), $N1^i$-P1-C2 113.14(13), N1-P1-C2 116.06 (12), C1-P1-C2 110.35(13), C1-P1-$P1^i$ 124.18(10), C2-P1-$P1^i$ 125.45(10), P1-N1-Ga1 132.29(12), $P1^i$-N1-Ga1 135.83, $N1^i$-P1-N1-Ga1 175.3(2), Symmetrieoperator (i) $-x+2, -y+2, -z+1$.

trans-$(PhMePN)_2(GaCl_3)_2$ (**7**) kristallisiert in Form von Blöcken in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Molekülen in der Elementarzelle und einem halben Molekül in der kristallographisch asymmetrischen Einheit (Abbildung 13). Der P_2N_2–Ring ist planar (<NPPN = 180°) und weist ein Inversionszentrum in der Mitte auf. Somit ergibt sich für die $GaCl_3$ Reste eine „staggered"-Konformation. Der PN-Vierring ist, leicht verzerrt mit nahezu identischen P-N Bindungslängen (d(P1-N1) = 1.664(2), d(P1-$N1^i$) = 1.659(2) Å), die einen

partialen Doppelbindungscharakter besitzen (*vgl.*: d_{ber} (N–P) = 1.76, d_{ber} (N=P) = 1.52 Å)[32]. Der $N1^{i}$-P1-N1 Winkel ist mit 88.32(10)° nur leicht kleiner als der $P1^{i}$-N1-P1 mit 91.68(10)°. Der P1-C1 und P1-C2 Abstand zur Methyl- bzw. zur Phenylgruppe ist mit ca. 1.77 Å gleich groß. Die Ga-N Bindungslänge liegt mit 1.923(2) Å in einen für $GaCl_3$ Addukte typischen Bereich (vgl. 1.978(3) Å in Triazadiphospholen und 1.965(2) Å in (TMS)NSN(TMS)•$GaCl_3$)[44][42]. Die N-Atome sind nicht vollständig trigonal planar koordiniert, da die Ga-Atome nicht exakt in der Ebene des PN-Ringes liegen (<$N1^{i}$-P1-N1-Ga1 175.3(2)°). Jeweils ein Chloratom eines $GaCl_3$ Restes bildet zudem einen Kontakt zu einer C-H Bindung einer Methylgruppe eines benachbarten Moleküls aus. Die Länge der intermolekularen Cl ⋯H Kontakte beträgt 2.87 Å.

Die Abstände und Winkel für das PN Ringsystem sind denen in $(Ph_2PN)_2(GaCl_3)$ sehr ähnlich[31].

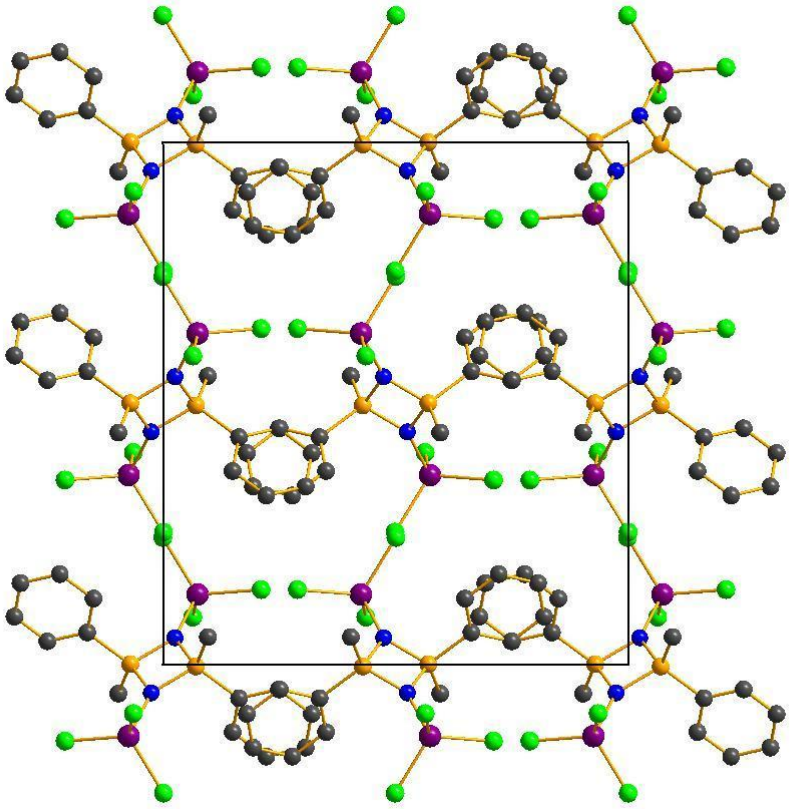


Abbildung 14. *Darstellung der Elementarzelle von* ***7****, Blick entlang der kristallographischen b-Achse (Farbcode: P orange, N blau, Ga lila, Cl grün, C grau, H-Atome der Übersicht wegen nicht* dargestellt).

*4.1.5 Einkristallröntgenstrukturanalytik von cis-$(PhMePN)_2(GaCl_3)_2$ **(8)***

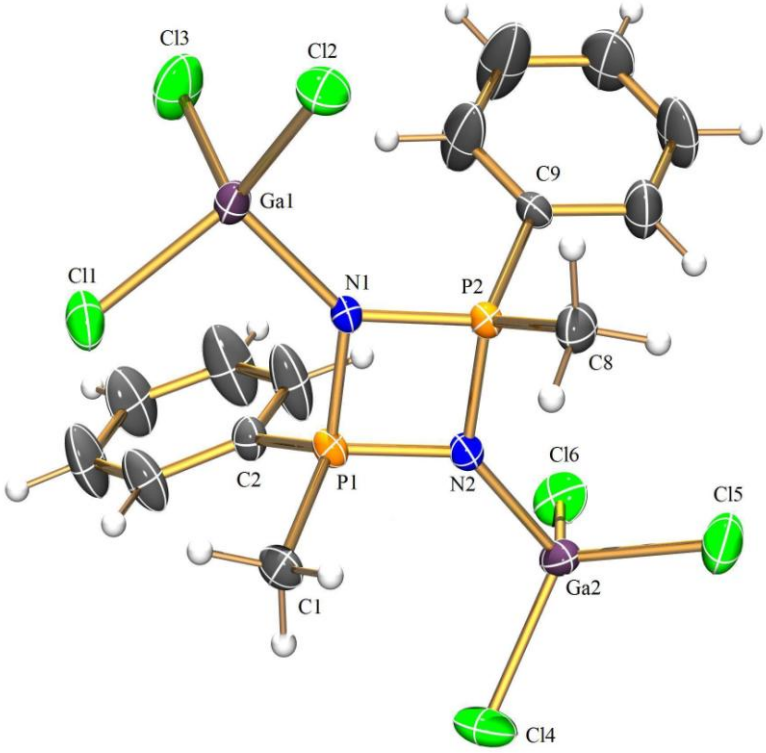


Abbildung 15. *ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **8** im Kristall. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet.*

Ausgewählte Bindungslängen/Å und Bindungswinkel/°: P1-N2 1.654(3), P1-N1 1.673(3), P2-N1 1.661(3), P2-N2 1.667(3), P1-P2 2.3702(15), P1-C1 1.757(3), P1-C2 1.766(3), P2-C8 1.766(3), P2-C9 1.773(3), N1-Ga1 1.924(3), N2-Ga2 1.923(3), N2-P1-N1 89.18(12), N1-P2-N2 89.10(13), P2-N1-P1 90.63(12), P1-N2-P2 91.07(13), N2-P1-C1 113.71(15), N-P1-C1 113.71(15), N2-P1-C2 115.07(14), N1-P1-C2 113.06(14), C1-P1-C2 110.75(17), N1-P2-C8 114.14(15), N2-P2-C8 113.60(14), N1-P2-C9 114.84(14), N2-P2-C9 113.29(14), C8-P2-C9 110.48(17), P2-N1-Ga1 138.76(15), P1-N1-Ga1 130.60(14), P1-N2-Ga2 134.21(15), P2-N2-Ga2 134.71(15), N2-P1-P2-N1 178.95(17)

cis-$(PhMePN)_2(GaCl_3)_2$ (**8**) kristallisiert in Form dünner Plättchen in der orthorombischen Raumgruppe Pbca mit vier Molekülen in der Elementarzelle und einem Molekül in der kristallographisch asymmetrischen Einheit (Abbildung 15). Davon abgesehen dass **8** gegenüber **7** in der *cis*- und nicht der *trans*-Konfiguration vorliegt, sind die strukturellen Eigenschaften innerhalb des P_2N_2-Rings nahezu gleich und sollen hier deshalb nicht nochmal detailliert besprochen werden. Zu erwähnen wäre nur, dass der PN-Ring nicht 100%ig planar ist (Abweichung von der Planarität = 1.05°). Die $GaCl_3$ Reste stehen in einer „eclipsed"-

Konformation zueinander und liegen nahezu in einer Ebene mit dem PN Ring. Intermolekulare Cl···H Kontakte sind wie in der *trans*-Konformation nicht zu beobachten, dafür aber zwei intramolekulare Kontakte. Cl1 tritt dabei in Kontakt zu einem H einer Methylgruppe und Cl3 steht in Wechselwirkung mit einem Aryl-H aus der Phenylgruppe. Die Abstände betragen zwischen 2.87 bzw. 2.75Å. Die zweite Wechselwirkung ist wahrscheinlich auch der Grund dafür, dass eine der beiden Phenylgruppen etwas stärker zum $GaCl_3$ verdreht ist. Die Phenylringe stehen in einem Winkel von 36.28° zueinander.

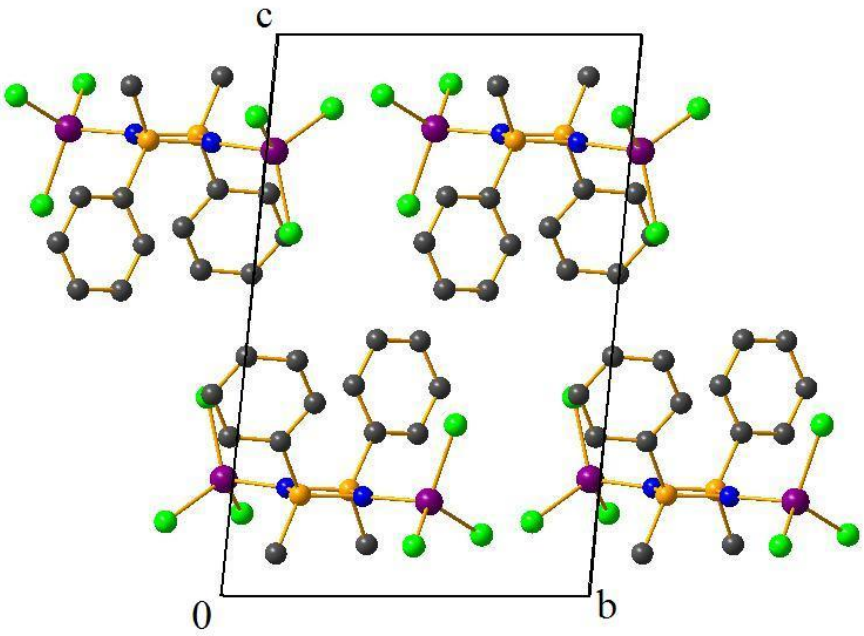


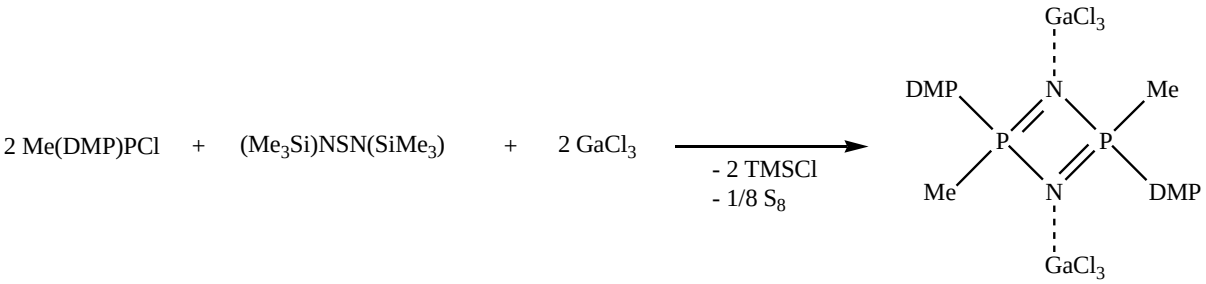
Abbildung 16. *Darstellung der Elementarzelle von* ***8****, Blick entlang der kristallographischen b-Achse (Farbcode: P orange, N blau, Ga lila, Cl grün, C grau, H-Atome der Übersicht wegen nicht* dargestellt).

4.2 2,4-Dimethyl-2,4-bis(dimethylphenyl)-cyclo-2,4diphoshpan-1,3-diazan (9)

4.2.1 Einleitung

An dieser Stelle soll der Einfluss der Sterik des Arylrestes am Arylmethylchlorphosphan auf die Synthese des *cyclo*-Diphosph(V)azens untersucht werden. Dafür wurde zunächst das 2,6-Dimethylphenyl = DMP als Arylrest gewählt, ein in der Chemie gängiger Rest zur Stabilisierung nicht ganz so anspruchsvoller Verbindungen. Sein sterischer Anspruch ist durch die Methylgruppen in 2,6-Postion größer als der einer normalen Phenylgruppe, jedoch nicht so groß, als dass die Reaktion nicht mehr ablaufen würde (wie z.B. beim Mes*MePCl). Die Darstellung des (DMP)PhPCl wurde nach Literaturangaben durchgeführt[45].

*4.2.2 Darstellung und Charakterisierung von cis-(Me(DMP)PN)2(GaCl3)2 (**9**)*



9

Schema 17. *von 2,4-Dimethyl-2,4-bis(dimethylphenyl)-cyclo-2,4diphoshpan-1,3-diazan (**9**)*

Die Synthese erfolgte analog zur Synthese des $(MePhPN)_2(GaCl_3)_2$ (**7**) (s. Abschnitt 4.1.2). Zunächst wurde das Phoshpan mit dem $GaCl_3$ in Lösung vorgelegt und bei tiefer Temperatur das Schwefeldiimid hinzu getropft. Danach wurde die Reaktionslösung ganz langsam auf RT gebracht. Es fiel wieder bei 0 °C ein weißer Niederschlag aus, der abfiltriert und gewaschen als Verbindung **9** identifiziert wurde. Im ^{31}P NMR erhält man ein Singulett bei 88.9 ppm (vgl. *trans*-$(PhMePN)_2(GaCl_3)_2$: δ = 85.8 ppm, $(Ph_2PN)_2(GaCl_3)_2$: δ = 72.6 ppm)[31], was schlussfolgern lässt, dass sich erneut hauptsächlich nur ein Isomer gebildet hat. Überraschendeweise wurde für die Kristallröntgenstuktruranalytik ein *cis*-Isomer vermessen (s. Abschnitt 4.2.3). Die Ausbeute für Verbindung **9** ist mit 25% etwas besser als für **7**,

obwohl auch hier dieselben Probleme auftraten und eine besser Ausbeute verhindern (s. 4.1.2). Der Zersetzungspunkt liegt mit 324-326 °C etwas höher als der für **7** (vgl. *trans*-$(PhMePN)_2(GaCl_3)$: $T_{zer.}$ = 314-315 °C, $(Ph_2PN)_2(GaCl_3)_2$: $T_{zer.}$ = 370-371 °C)[31].

*4.2.3 Einkristallröntgenstrukturanalytik von cis-$(Me(DMP)PN)_2(GaCl3)_2$ (**9**)*

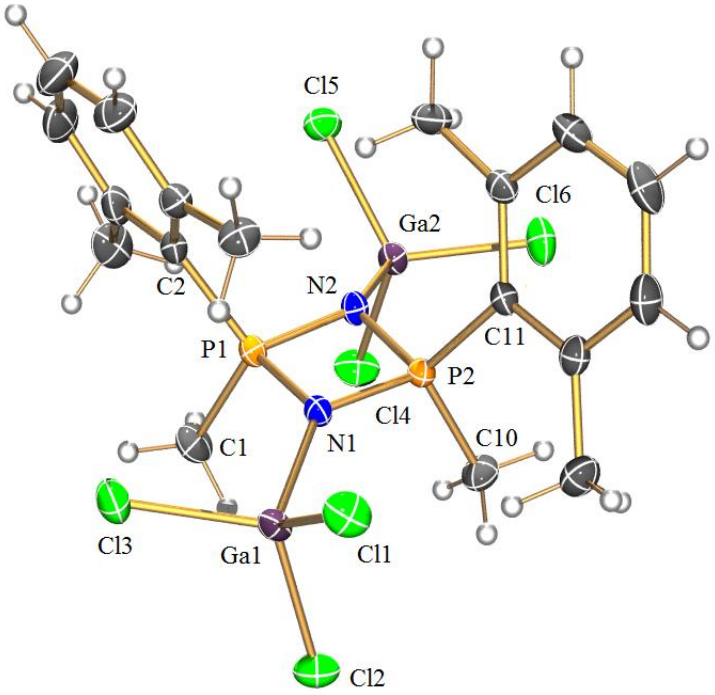


Abbildung 17. *ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **9** im Kristall. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet.*

Ausgewählte Bindungslängen/Å und Bindungswinkel/°: P1-N1 1.6662(16), P1-N2 1-6780(15), P2-N2 1.6678(16), P2-N1 1.6790(16), P2-P1 2.3921(12), P1-C1 1.7857(19), P1-C2 1.8002(18), P2-C10 1.7915(19), P2-C11 1.7990(19), N1-Ga1 1.9338(16), N2-Ga2 1.9338(16), N1-P1-N2 88.67(8), N2-P2-N1 88.58, P1-N1-P2 91.30(8), P2-N2-P1 91.28(8), N1-P1-C1 108.71(8), N2-P1-C1 113.28(9), N1-P1-C2 117.32(8), N2-P1-C2 114.33(8), C1-P1-C2 112.45(9), N2-P2-C10 108.96(9), N1-P2-C10 114.20(9), N2-P2-C11 118.01(8), N1-P2-C11 112.27(8), C10-P2-C11 112.77(9), P1-N1-Ga1 127.67(8), P2-N1-Ga1 137.08(9), P2-N2-Ga2 127.28(8), P1-N2-Ga2 137.47(9), N2-P1-P2-N1 175.47(10)

cis-$(Ph(DMP)PN)_2(GaCl_3)_2$ (**9**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle und mit je einem Molekül $(Ph(DMP)PN)_2(GaCl_3)_2$ und einem Molekül CH_2Cl_2 in der kristallographisch asymmetrischen Einheit (Abbildung 17). Das

Dichlormethan koordiniert mit seinen beiden Chloratomen in Richtung der *cis*-ständigen Methylgruppen am PN-Ring, die Abstände betragen zwischen 3.6 und 3.7 Å. Winkel und Bindung für den P_2N_2-Ring sind denen in Verbindung **7** und **8** sehr ähnlich und sollen deshalb an dieser Stelle nicht explizit diskutiert werden. Jedoch zeigt die Sterik des DMP-Rests für die Struktur von **9** im Vergleich zu **7** und **8** einige Auswirkungen. So weicht der PN Ring 4.53° von der Planarität ab (für **8** sind es 1.05° und 0° für **7**). Die $GaCl_3$-Reste stehen weder in einer „staggered"- noch in einer „eclipsed"-Konformation, sondern leicht verdrillt zueinander und werden um ca. 20° bzw. 17° aus der Ringebene gedrückt. Neben einer intermolekularen Wechselwirkung von Cl2 zu einem H-Atom einer am Phosphor gebunden Methylgruppe, findet man noch einen intramolekularen Cl···H Kontakt von Cl6 zu einer am Phenylring gebundenen Methylgruppe im Abstand von jeweils 2.86 und 2.87 Å. Wie auch in Verbindung **8** ist eine der beiden Phenylgruppen etwas stärker zu dem jeweiligen $GaCl_3$-Rest verdreht. Die Phenylringe stehen in einem Winkel von 42.94° zueinander.

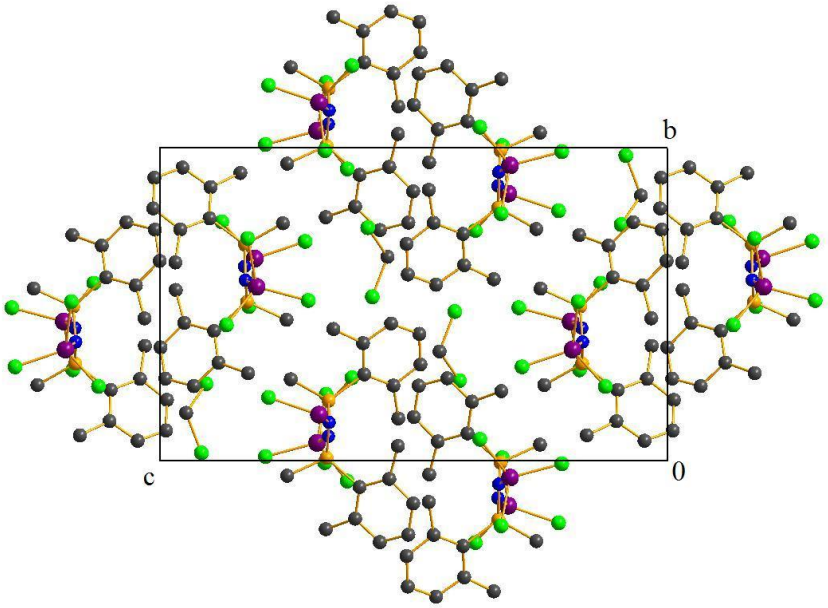


Abbildung 18. *Darstellung der Elementarzelle von* ***9*** *•* CH_2Cl_2*, Blick entlang der a-Achse (Farbcode: P orange, N blau, Ga lila, Cl grün, C grau, H-Atome der Übersicht wegen nicht* dargestellt).

4.3 Röntgenstrukturen verschiedener Addukte und Nebenprodukte

4.3.1 Einleitung

Die in diesem Kapitel diskutierten Addukte und Nebenprodukte fielen alle bei der Synthese neuer *cyclo*-Diphosph(V)azene an. Das $(t\text{-Bu})_2PCl{\bullet}GaCl_3$-Addukt (**10**) (s. Abschnitt 4.3.2) entstand bei der Umsetzung von $(t\text{-Bu})_2PCl$ mit $GaCl_3$ und Schwefeldiimid (s. Abschnitt 4.1.3). Der gleiche Ansatz, mit $AlCl_3$ als Lewissäure ergab das $(TMS)NSN(TMS){\bullet}AlCl_3$-Addukt (**11**) (s. Abschnitt 4.3.2). Das $[(TMS)NSN(TMS)_2]^+[AlCl_4]^-$Salz (**12**) (s. Abschnitt 4.3.3) wurde aus einen Ansatz von $MePCl_2$, $AlCl_3$ und Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid isoliert. Welche Rolle das Phosphan bei der Silylierung hat ist nicht geklärt.

*4.3.2 Einkristallröntgenstrukturanalytik von $(t\text{-Bu})_2PCl{\bullet}GaCl_3$-Addukt (**10**)*

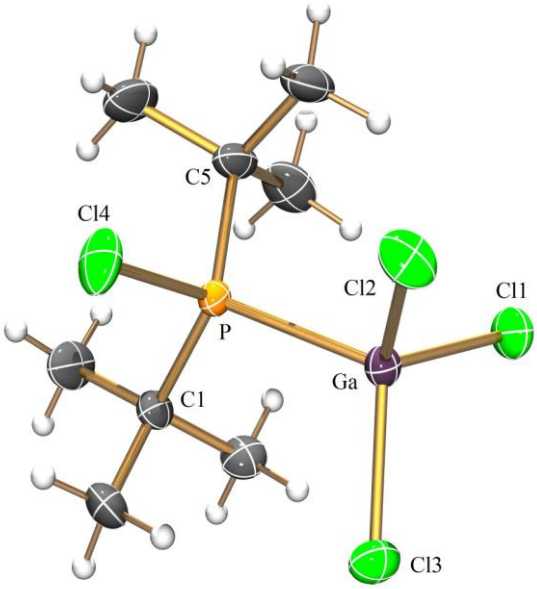


Abbildung 19. *ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **10** im Kristall. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet.*

Ausgewählte Bindungslängen/Å und Bindungswinkel/°: Ga-Cl1 2.1599(5), Ga-Cl1 2.1667(5), Ga-Cl3 2.1745(5), Ga-P 2.4078(5), P-Cl4 2.0179(6), P-C1 1.8555(12), P-C5 1.86.19(13), C1-P-C5 116.24(6), C1-P-Cl4 105.94(4), C5-P-Cl4 104.47(5), C1-P-Ga 111.78(4), C5-P-Ga 112.04(4), Cl4-P-Ga 105.27(3)

Das Addukt **10** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit je vier Molekülen $(t\text{-Bu})_2PCl{\bullet}GaCl_3$ in der Elementarzelle (Abbildung 19). Der P-Ga-Abstand beträgt 2.4078(5) Å und der P-Cl4-Abstand 2.0179(6) Å. Die Cl-Atome weisen einige Cl···H-Kontakte auf. Cl4 besitzt zwei intramolekulare Wechselwirkung mit benachbarten Methylgruppen mit Abständen von 2.7 Å. Cl2 zeigt ebenfalls einen intramolekularen Cl···H-Kontakt (2.7 Å) und Cl1 eine intermolekulare Wechselwirkung zu einer Methylgruppe im Abstand von 2.8 Å.

*4.3.2 Einkristallröntgenstrukturanalytik von (TMS)NSN(TMS)•$AlCl_3$-Addukt **(11)***

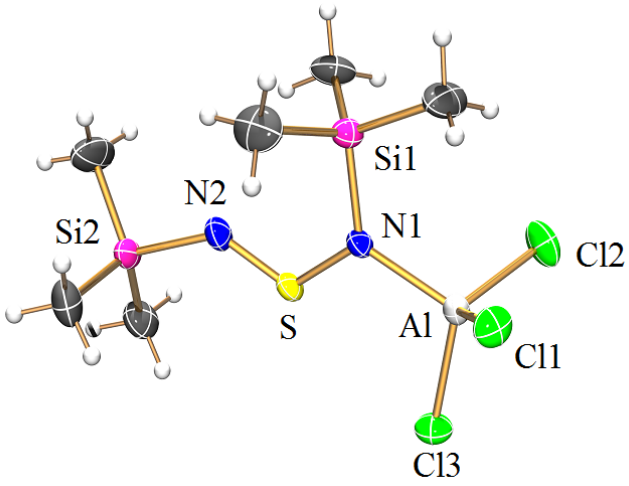


***Abbildung 20.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **11** im Kristall. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet*

Ausgewählte Bindungslängen/Å und Bindungswinkel/°: Al-Cl1 2.1253(11), Al-Cl2 2.1216(13), Al-Cl3 2.1274(13), Al-N1 1.9139(13), Si1-N1 1.8370, Si2-N2 1.7808(16), S-N1 1.5736(13), S-N2 1.4928(12), N2-S-N1 112.25(7), S-N1-Si1 119.56(5), S-N1-Al 116.10(7), Si1-N1-Al 124.33(6), S-N2-Si2 130.94(7), N2-S-N1-Si -3.36(8), N2-S-N1-Al 177.39(5), N1-S-N2-Si2 -176.58(7)

Das Addukt **11** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle und einem Moleküle in der kristallographisch asymmetrischen Einheit (Abbildung 20). Das Molekül liegt in einer *cis/trans*-Konfiguration vor (Si1 *cis* zu N2 und Si2 *trans* zu N1). Der Al-N1 Abstand beträgt 1.9130(13) Å. Die N-S-N Einheit und alle direkt benachbarten Atome liegen in einer Ebene mit einer Abweichung der Planarität von weniger als 4%. Die Bindungen und Winkel im Moleküle sind denen des (TMS)NSN(TMS)•$GaCl_3$-Addukts sehr ähnlich[42].

*4.3.2 Einkristallröntgenstrukturanalytik von [(TMS)NSN(TMS)$_2$]$^+$[AlCl$_4$]$^-$ (**12**)*

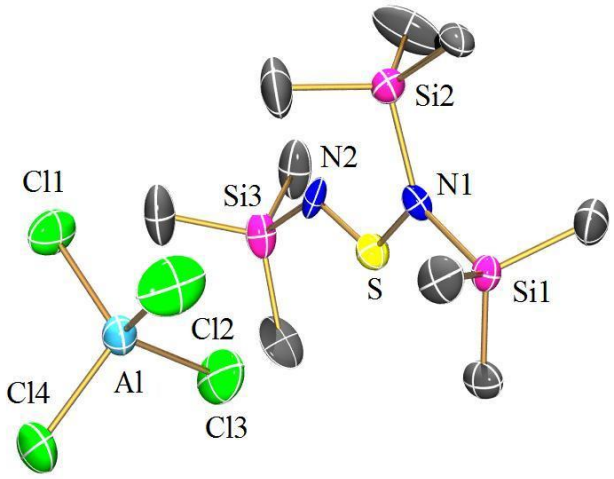


Abbildung 21. *ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **11** im Kristall. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet*

Ausgewählte Bindungslängen/Å und Bindungswinkel/°: Si1-N1 1.832(9), Si2-N1 1.851(10), Si3-N2 1.776(10), S-N2 1.502(8), S-N1 1.572(8), N2-S-N1 114.1(5), S-N2-Si3 124.1(5), S-N1.Si 114.1(5), S-N1-Si2 118.7 (5), Si1-N1-Si2 126.7(5) N1-S-N2-Si3 179.5(4), N2-S-N1-Si 175.1(4), N2-S-N-Si2 2.2(6)

12 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2$_1$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle und einem [(TMS)NSN(TMS)$_2$]$^+$[AlCl$_4$]$^-$ Ionenpaar in der kristallographisch asymmetrischen Einheit (Abbildung 21). Der kürzeste Cl Abstand zu der NSN-Einheit beträgt 3.5 Å. Es liegt darüber hinaus noch ein intermolekularer Cl···H Kontakt von Cl2 zu einer Me$_3$Si-Gruppe eines benachbarten Kations mit 2.8 Å vor.

4.4 Zusammenfassung und Perspektiven

Durch Umsetzung vom Arylmethylchlorphosphanen und Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid in Anwesenheit von $GaCl_3$ konnte die Reihe der *cyclo*-Diphosph(V)azene etwas erweitert werden. Im zweiten Abschnitt dieser Arbeit wurde von der Synthese des 2,4-Dimethyl-2,4-phenyl-cyclo-2,4diphoshpan-1,3-diazan und des 2,4-Dimethyl-2,4-bis(dimethylphenyl)-cyclo-2,4diphoshpan-1,3-diazan berichtet. Strukturell konnten das *trans*- und *cis*-$(PhMePN)_2(GaCl3)_2$ sowie das *cis*-$(Ph(DMP)PN)_2(GaCl3)_2$ charakterisiert werden. Es soll an dieser Stelle nochmals die Bedeutung der Bildung des Phosphanphosphonium Kations betont werden, ohne die keine Reaktion stattfindet. Das Gleichgewicht, so wie es Burford beschrieben hat[43], zwischen dem Kation und dem Phosphanaddukt des $GaCl_3$ hängt dabei stark von den sterischen Ansprüchen des Chlorphoshans ab. Sind diese zu groß liegt das Gleichgewicht auf der Seite des Addukts, eine Reaktion findet nicht statt. Sind die Reste jedoch zu klein erschwert sich die Synthese wieder, da für die Stabilisierung der *cyclo*-Diphosph(V)azene eine gewisse Sterik von Nöten ist. So gestaltet sich die Synthese von $(MePhPN)_2(GaCl_3)_2$ weitaus problematischer als die von $(Ph_2PN)_2(GaCl_3)_2$. Und selbst die Synthese von $(Ph(Cl)PN)_2(AlCl_3)_2$ ist grade so noch möglich ist[31], eine Umsetzung mit $MePCl_2$ jedoch nahezu unmöglich. Wie gezeigt wurde sind die Perspektiven dieser Methodik sind stark eingegrenzt und weitere Untersuchung dazu nicht geplant.

5. Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Informationen

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter Argon und unter Verwendung von Schlank- bzw. Darbot-Technik durchgeführt.

Dichlormethan wurde nach einer Literaturvorschrift[46] gereinigt, über P_4O_{10} getrocknet und frisch destilliert. *N*-Hexan wurde über Na/Benzophenon/Tetraglyme getrocknet und frisch destilliert. Toluen wurde über Na/K/Benzophenon getrocknet und frisch destilliert. Tris(trimethylsilyl)silyamin wurde nach einer Literaturvorschrift[47] hergestellt. Triethylamin (98%, Merck) und PCl_3 (99.9%, Acros) wurde vor Gebrauch frisch destilliert. $GaCl_3$ (99.999%, Sigma Aldrich), Silbertriflourmethansulfonat (98% Fluka) und *n*-Butyllithium (2.5M, Acros) wurde ohne weitere Aufreinigung verwendet.

NMR: $^{31}P\{^1H\}$, ^{29}Si-INEPT, $^{19}F\{^1H\}$, $^{13}C\{^1H\}$, ^{13}C-DEPT und ^{1}H-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE 300, 400 oder 500 Spektrometer gemessen und intern auf die deuterierten Lösemittel (^{13}C, CD_2Cl_2: $\delta_{Referenz}$ = 54 ppm, C_6D_6: $\delta_{Referenz}$ = 128 ppm) oder auf protische Verunreinigungen in den deuterierten Lösemitteln (^{1}H, $CDHCl_2$: $\delta_{Referenz}$ = 5.31 ppm, C_6D_5H: $\delta_{Referenz}$ = 7.16 ppm) oder extern (^{19}F: $CFCl_3$, ^{29}Si-INEPT: $SiMe_4$) kalibriert. C_6D_6 wurde über Na/Benzophenon getrocknet und destilliert, CD_2Cl_2 wurde, wie oben für das undeuterierte Lösemittel dargestellt, getrocknet.

IR: Nicolet 6700 FT-IR Spektrometer mit einem Smart Endurance ATR Modul oder Nicolet 380 FT-IR (HeNe Laser, 633nm) mit Smart Orbit ATR Modul.
Raman: Bruker VERTEX 70 FT-IR mit RAM II FT-Raman-Modul, ausgerüstet mit einem Nd:YAG Laser (1064nm).
MS: Finnigan MAT 95-XP von Thermo Electron.
Elementaranalyse: Analysator Flash EA 1112 von Thermo Quest.
Schmelzpunkte: nicht korrigiert (EZ-Melt, Stanford Research Systems). Heizrate 20 °C/min (angegeben ist jeweils der Klärpunkt)
DSC: DSC 823e von Mettler-Toledo, Heizrate 20 °C/min.

Strukturbestimmung: Kristalle wurde in Fomblin YR-1800-Öl (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur gemountet. Kristalle der Verbindung **1** und **4** wurden in Galden-HT230-Öl (Solvay Solexis) bei 200K gemountet. Alle Proben wurden während der Messung auf 173(2) K gekühlt. Die Daten wurden auf einem Bruker-Nonius Apex X8 CCD Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit) Mo-K_α-Strahlung (λ = 0.71073) bestimmt. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden gelöst (*SHELXS-97*)[48] und durch *full-matrix least squares* Verfahren verfeinert (*SHELXL-97*)[49]. Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (SADABS)[50]. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome wurden in die Verfeinerung rechnerisch eingefügt.

5.2 Darstellung und Analytische Daten zu den Verbindungen

*5.2.1 N-Tris(trimethylsily)silyl-aminodichlorphosphan (**1**)*

Zu einer Lösung von Tris(trimethylsilyl)silylamin (1.737 g, 6.6 mmol) in *n*-Hexan (25mL) wird unter Rühren bei 0° C *n*-BuLi (2.24 M, 2.94 mL, 6.6 mmol) über 20 min zugetropft und dann bei RT weitere 45 min gerührt. Die erhaltene klare, farblose Lösung wird dann tropfenweise über ca. 30 min zu einer Lösung von PCl_3 (1.88 g, 13.75 mmol) in *n*-Hexan (25mL) bei -50 °C zugegeben. Es entsteht dabei eine farblose bis leicht gelbliche Suspension, die für weitere 15 min bei RT gerührt und anschließend über eine Fritte (F4) filtriert wird. Das Lösemittel wird im Hochvakuum entfernt und man erhält 1.68 g (4.6 mmol) eines farblosen wachsartigen Feststoffes. Dieser wird für die nächste Stufe ohne weitere Reinigung direkt umgesetzt. Ausbeute 70 %.

Schmelzpunkt: 220 °C (Zersetzung). **Elementaranalyse** berechnet % (gefunden): C 29.65 (29.88), H 7.74 (7.46), N 3.84 (3.69). **^{31}P{^{1}H}-NMR** (25 °C, C_6D_6, 202.5 MHz): δ = 180.3. **^{29}Si-NMR** (25 °C, C_6D_6, 99.4 MHz): δ = -34.1 (m, $^2J(^{29}Si\text{-}^{31}P)$ = 22 Hz, *Si*$(Si(CH_3)_3)_3$), -13.9 (m, $^3J(^{29}Si\text{-}^{31}P)$ = 1,6 Hz, $Si(Si(CH_3)_3)_3$). **^{1}H-NMR** (25 °C, C_6D_6, 500.13 MHz): δ = 0.14 (s, 27 H, $^5J(^1H\text{-}^{31}P)$ = 0.5 Hz, $Si(Si(CH_3)_3)_3$). **^{13}C{^{1}H}-NMR** (25 °C, C_6D_6, 125.8 MHz): δ = 0.11 (s, $^4J(^{13}C\text{-}^{31}P)$ = 2.7 Hz, $Si(Si(CH_3)_3)_3$). **IR** (ATR-Messung, 25 °C, 32 Scans, cm^{-1}): = 3334 (w), 2950 (m), 2894 (w), 1440 (w), 1398 (w), 1311 (w), 1245 (s), 1179 (w), 1048 (w), 931 (m), 825 (vs), 744 (m), 689 (s) 621 (s). **MS** (EI, 70eV); *m/z* (%): 36(13), 38(5), 43(6), 45(12), 49(5), 69(7), 73(100) $[Si(CH_3)_3]^+$, 74(10), 75(7), 84(6), 86(5), 93(9), 100(9), 116(6), 117(14), 118(5), 119(6), 129(6), 130(12), 131(19), 132(15), 146(9), 147(20), 159(8), 163(5), 166(5),

174(17), 175(5), 204(13), 208(5), 262(24) $[NH\text{-}Si(Si(CH_3)_3)_3]^+$, 263(8), 264(5), 267(5), 306(7), 208(5), 364(7) $[M+H]^+$, 366(6).
Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden durch Umkristallisation aus einer auf –80 °C gekühlten gesättigten *n*-Hexan-Lösung erhalten.

*5.2.2. 1,3-Dichlor-2,4-bis-tris(trimethylsilyl)silyl-cyclo-diphospha-diazan (**2**)*

Zu einer Lösung von *N*-Tris(trimethylsilyl)silyl-aminodichlorphosphan (**1**) (4.19 g, 11.5 mmol) in *n*-Hexane (40 mL) wird unter Rühren bei 0 °C Triethylamin (3.5 mL, 25.0 mmol) über 10 min zugetropft. Die erhaltene farblose Lösung wird auf RT gebracht und weitere 30 min gerührt. Anschließend wird über eine Fritte (F4) filtriert, man erhält eine klare, farblose Lösung. Im Hochvakuum werden das Lösemittel und das überschüssige Triethylamin entfernt und man erhält einen leicht gelblichen Feststoff. Nach Umkristallisation in *n*-Hexan erhält man 6.0 g (9.2 mmol) von **2**, als farblosen, kristallinen Feststoff. Ausbeute 80%.
Schmelzpunkt: 271 °C (Zersetzung). **Elementaranalyse** berechnet % (gefunden): C 32.95 (32.72), H 8.29 (8.37), N 4.27 (4.09). **^{31}P{^{1}H}-NMR** (25 °C, C_6D_6, 202.5 MHz): δ = 257.0. **^{29}Si-NMR** (25 °C, C_6D_6, 99.4 MHz): δ = -35.6 (m, *Si*$(Si(CH_3)_3)_3$), -13.5 (m, $^3J(^{29}Si\text{-}^{31}P)$ = 1.3 Hz, $Si(Si(CH_3)_3)_3$). **^{1}H-NMR** (25 °C, C_6D_6, 500.13 MHz): δ = 0.34 (s, 54 H, $Si(Si(CH_3)_3)_3$). **^{13}C{^{1}H}-NMR** (25 °C, C_6D_6, 125.8 MHz): δ = 1.14 (s, $Si(Si(CH_3)_3)_3$). **IR** (ATR-Messung, 25 °C, 32 Scans, cm^{-1}): = 2948 (m), 2891 (w) 1440 (w), 1397 (w), 1311 (w), 1257 (m), 1243 (s), 1052 (w), 934 (m), 910 (s), 820 (vs), 745 (s), 687 (s) 621 (s). **Raman** (200 mW, 25 °C, 201 Scans, cm^{-1}): = 2950 (5), 2892 (10), 691 (1), 630 (5). **MS** (EI, 70eV); *m/z* (%): 45(5), 73(100) $[Si(CH_3)_3]^+$, 74(6), 100(15), 130(21), 131(13), 173(5), 204(22), 245(12), 275(8), 292(12), 295(16), 297(7), 581(11) $[M\text{-}Si(CH_3)_3]^+$, 583(11), 641(2) $[M\text{-}CH_3]^+$.
Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden durch Umkristallisation aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung erhalten.

*5.2.3 1-Chlor-3-trifluormethansulfonatp-2,4-hypersilyl-cyclo-diphospha-diazan (**3**)*

Zu einer Lösung von 1,3-dichlor-2,4-bis-tris(trimethylsilyl)silyl-*cyclo*-diphosphadiazan (**2**) (0.656 g, 1.0 mmol) in Toluen (10 mL) wird unter Rühren bei -30 °C eine Lösung von Silbertriflourmethansulfonat (0.28 g, 1.1 mmol) in Toluen (5 mL) über 10 min zugetropft. Die erhaltene farblose Suspension wird dann auf RT gebracht und anschließend über eine

Fritte (F4) filtriert. Man erhält eine farblose Lösung. Im Hochvakuum wird das Lösemittel entfernt und es entsteht ein farbloser Feststoff. Nach Umkristallisieren aus *n*-Hexan erhält man 0.46 g (0.6 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffs von **3**. Ausbeute 60 %.

Schmelzpunkt: 106 °C (Zersetzung). **Elementaranalyse** berechnet % (gefunden): C 29.65 (30.16), H 7.07 (7.37), N 3.64 (3.47). **^{31}P{^{1}H}-NMR** (25 °C, C_6D_6, 121.5 MHz): δ = 256.9 (d, $^3J(^{31}P\text{-}^{31}P)$ = 116Hz) 258.8 (d, $^3J(^{31}P\text{-}^{31}P)$ = 116Hz). **^{29}Si-NMR** (25 °C, C_6D_6, 99.4 MHz): δ = -30.7 (m, *Si*(Si(CH$_3$)$_3$)$_3$), -13.1 (m, $^3J(^{29}Si\text{-}^{31}P)$ = 1,2 Hz, Si(*Si*(CH$_3$)$_3$)$_3$). **^{1}H-NMR** (25 °C, C_6D_6, 500.13 MHz): δ = 0.31 (s, 54 H, Si(Si(CH$_3$)$_3$)$_3$). **^{13}C{^{1}H}-NMR** (25 °C, C_6D_6, 125.8 MHz): 1.09 (s, Si(Si(*C*H$_3$)$_3$)$_3$), 119.3 (q, $^1J(^{13}C\text{-}^{19}F)$ = 320.7 Hz, *C*F$_3$). ^{19}F-NMR (25 °C, C_6D_6, 282.4 MHz): –76.1. **IR** (ATR Messung, 25 °C, 32 Scans, cm^{-1}): = 2950 (m), 2895 (w) 1383 (m), 1311 (w), 1245 (s), 1199 (s), 1143 (m), 1022 (w), 975 (m), 936 (w), 904 (m), 818 (vs), 747 (s), 689 (s). **Raman** (200 mW, 25 °C, 112 Scans, cm^{-1}): = 3490 (1), 2953 (5), 2895 (10), 690 (1), 629 (3), 169 (2). **MS** (FAB$^+$, Cs, 20keV, *p*-NBA Matrix): 73 [Si(CH$_3$)$_3$]$^+$, 292 [PN-Si(Si(CH$_3$)$_3$)$_3$]$^+$, 621 [M-OTf+2H]$^+$, 736 [M-Cl+3H]$^+$.

Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden durch Umkristallisation aus einer auf -40 °C gekühlten gesättigten Dichlormethan-Lösung erhalten.

*5.2.4 2-Chloro-3,4-bis-hypersilyl-cyclo-diphospha-diazenium-tetrachloridogallate (**4**)*

Zu einer Lösung von 1,3-dichloro-2,4-bis-tris(trimethylsilyl)silyl-*cyclo*-diphosphadiazan (**2**) (0.656 g, 1.0 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wird unter Rühren bei -78 °C eine Lösung von $GaCl_3$ (0.176 g, 1.0 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) über 5 min hinzu getropft. Die erhaltene dunkelrote Lösung wird auf -30 °C erwärmt. Nach Entfernen des Lösemittels im Hochvakuum bei -30 °C erhält 0.810 g (0.97 mmol) **4** eines mikrokristallinen Feststoffs. Ausbeute 97 %.

Schmelzpunkt: 54 °C, 151 °C (Zersetzung). **Elementaranalyse** berechnet % (gefunden): C 25.98 (26.57), H 6.54 (6.27), N 3.37 (2.99**)**. **^{31}P{^{1}H}-NMR** (25 °C, C_6D_6, 161.9 MHz): δ = 238.1 (d, $^3J(^{31}P\text{-}^{31}P)$ = 68Hz, N-*P*-Cl), 405,4 (d. $^3J(^{31}P\text{-}^{31}P)$ = 68Hz, N$^+$=*P*). **^{29}Si-NMR** (25 °C, C_6D_6, 99.4 MHz): δ = -20.2 (m, *Si*(Si(CH$_3$)$_3$)$_3$), -12.1 (m, $^3J(^{29}Si\text{-}^{31}P)$ = 1.3 Hz, Si(*Si*(CH$_3$)$_3$)$_3$). **^{1}H-NMR** (25 °C, C_6D_6, 500.13 MHz): δ = 0.33 (s, 54 H, Si(Si(C*H*$_3$)$_3$)$_3$). **^{13}C{^{1}H}-NMR** (25 °C, C_6D_6, 125.8 MHz): δ = 0.51 (s, Si(Si(*C*H$_3$)$_3$)$_3$). **IR** (ATR-Messung, 25 °C, 32 Scans, cm^{-1}): = 2950 (m), 2894 (w), 1400 (w), 1312 (w), 1246 (m), 1151 (m), 1090 (w), 1026 (w), 979 (m), 826 (vs), 744 (m), 689 (m), 621 (m), 534 (w). **MS** (EI, 70eV, M = [Si(Si(CH$_3$)$_3$)$_3$)$_2$N$_2$P$_2$Cl]$^+$); *m/z* (%): 45(14), 73(100) [Si(CH$_3$)$_3$]$^+$, 74(18), 93(13), 100(39), 130(65), 131(50), 147(20), 159(18), 173(21), 174(43), 188(15), 204(70), 205(17), 245(41)

[$Si(Si(CH_3)_3)_3$-2H], 261(19), 275(28), 292(28) [PN-$Si(Si(CH_3)_3)_3$], 295(41), 297(18), 319(16), 459(41), 460(15), 461(23), 563(15), 581(17) [M-$Si(CH_3)_3$+Cl]$^+$, 583(17), 621(17) [M+2H]$^+$. Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden durch Umkristallisation aus einer auf –80 °C gekühlten gesättigten Dichlormethan-Lösung erhalten.

5.2.5 2,4-Dimethyl-2,4-phenyl-cyclo-2,4diphoshpan-1,3-diazan (7)

Zu einer Lösung von Galliumtrichlorid (0.352 g, 2.0 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wird langsam Methylphenylchlorphosphan (0.316 g, 2.0 mmol) unter Rühren bei -50°C zugetropft. Die erhaltene Lösung wird für 15 min bei -50 °C gerührt und anschließend langsam Bis(trimethylsiyl)schwefeldiimid (0.206 g, 1.0 mmol) hinzu getropft. Danach wird die Lösung langsam über 3h auf RT gebracht. In der gelben bis orangen Lösung sollte ein weißer Niederschlag ausfallen. Die erhaltene Suspension wird eingeengt und anschließend über ein Fritte (F4) filtriert. Der Niederschlag wird mit wenig CH_2Cl_2 gewaschen. Nach Umkristallisieren CH_2Cl_2 erhält man 0.101 g (0.16 mmol) eines farblosen mikrokristallinen Feststoffs von **7**. Ausbeute 16%.

Schmelzpunkt: 314-315 °C (Zersetzung). **Elementaranalyse** berechnet % (gefunden): C 26.84 (26.34), H 2.57 (2.69), N 4.47 (4.22**)**. **$^{31}P\{^1H\}$-NMR** (25 °C, CD_2Cl_2, 121.5 MHz): δ =84.8. **^{1}H-NMR** (25 °C, CD_2Cl_2, 300 MHz): δ = 2.90 (d, 6 H, $^2J(^1H\text{-}^{31}P)$ = 14.0 Hz, CH_3), 7.81 (m, 4 H, *o*-H), 7.98 (t, 2 H, *J* = 7.35, *p*-H), 8.11 (m, 4 H, *m*-H). **IR** (ATR-Messung, 25 °C, 32 Scans, cm^{-1}): = 3068 (w), 2991 (w), 2908 (m), 1810 (w), 1588 (m), 1552 (w), 1487 (w), 1438 (s), 1387 (w), 1339 (w), 1312 (m), 1298 (m), 1164 (w), 1120 (s), 1003 (vs), 908 (vs), 840 (s), 825 (s), 767 (m), 740 (vs), 730 (s), 680 (s), 573 (s). **Raman** (100 mW, 25 °C, 302 Scans, cm^{-1}): = 3073 (4), 2998 (2), 2984 (5), 1586 (5), 1398 (1), 1190 (1), 1166 (1), 1119 (2), 1027 (2), 999 (10), 616 (2), 568 (2), 400 (2), 361 (5), 246 (2), 170 (2), 135 (2), 115 (4), **MS** (EI, 70eV); *m/z* (%): 46(15), 51(13), 57(12), 69(16), 71(17), 77(37) [$C_6H_5]^+$, 78(20), 91 (38), 109(12), 121(13), 122(32), 123(12), 124(15), 125(10), 136(14), 138(42), 139(51), 140(16),183(18), 199(19), 201(13), 215(95), 216(29), 260(10), 261(91), 262(16), 276(67) [$(MePhPN)_2$ + 2H]$^{2+}$, 277(55), 278(10), 291(12), 305(36), 319 (20), 320 (78), 321(17), 359(11) 379(48), 381(57), 383(12), 395(58), 396(13), 397(58), 398(10), 399(16), 415(72), 416(14), 417(100), 418(17), 419(41), 430(24), 432(30), 434(13), 459(15) 461(20).

Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden durch Umkristallisation aus einer auf -40 °C gekühlten gesättigten Dichlormethan-Lösung erhalten.

*5.2.6 2,4-Dimethyl-2,4-bis(dimethylphenyl)-cyclo-2,4diphoshpan-1,3-diazan (**9**)*

Zu einer Lösung von Galliumtrichlorid (0.352 g, 2.0 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wird langsam Methyl(dimethylphenyl)chlorphosphan (0.373 g, 2.0 mmol) unter Rühren bei -50°C zugetropft. Die erhaltene Lösung wird für 15 min bei -50 °C gerührt und anschließend langsam Bis(trimethylsiyl)schwefeldiimid (0.206 g, 1.0 mmol) hinzu getropft. Danach wird die Lösung langsam über 3h auf RT gebracht. In der gelben bis orangen Lösung sollte ein weißer Niederschlag ausfallen. Die erhaltene Suspension wird eingeengt und anschließend über ein Fritte (F4) filtriert. Der Niederschlag wird mit wenig CH_2Cl_2 gewaschen. Nach Umkristallisieren CH_2Cl_2 erhält man 0.169 g (0.25 mmol) eines farblosen mikrokristallinen Feststoffs von **9**. Ausbeute 16%. Ausbeute 25%.

Schmelzpunkt: 324-326 °C (Zersetzung). **Elementaranalyse** berechnet % (gefunden): C 31.68 (31.48), H 3.54 (3.68), N 4.10 (3.39**)**. **^{31}P{^{1}H}-NMR** (25 °C, CD_2Cl_2, 121.5 MHz): δ =88.9. **^{1}H-NMR** (25 °C, CD_2Cl_2, 300 MHz): δ = 2.94 (d, 6 H, $^{2}J(^{1}H\text{-}^{31}P)$ = 13.3 Hz, P-CH_3), 2.88 (s, 12 H, C_6H_4-(CH_3)$_2$), 7.58 (t, 2 H, *J* = 7.86, *p*-H), 7.60 (m, 4 H, *m*-H).**IR** (ATR-Messung, 25 °C, 32 Scans, cm^{-1}): = 3068 (w), 3011 (w), 2992 (w), 2922 (w), 1588 (m), 1566 (w), 1454 (s), 1392 (m), 1377 (w), 1301 (m), 1251 (w), 1243 (w), 1173 (m), 1138 (m), 1060 (s), 1024 (m), 978 (vs), 909 (s), 898 (vs), 883 (vs), 817 (s), 787 (s), 779 (s), 737 (s), 709 (m) 578 (m), 534 (m).

Raman und MS werden nachgeholt. Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden durch Umkristallisation aus einer auf -40 °C gekühlten gesättigten Dichlormethan-Lösung erhalten

6. Anhang

6.1 Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik

Verbindung	**$HypN(H)PCl_2$ (1)**	**$[HypNP]_2ClOTf$ (3)**
Formeleinheit	$C_9H_{28}Cl_2NPSi_4$	$C_{19}H_{54}ClF_3N_2O_3P_2SSi_8$
Rel. Molmasse [g mol^{-1}]	364.55	769.81
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	C 2/c	$P2_1/c$
a [Å]	15.513(3)	18.508(4)
b [Å]	9.906(2)	13.008(3)
c [Å]	27.600(6)	18.329(4)
α [°]	90.00	90.00
β [°]	90.80(3)	108.40(3)
γ [°]	90.00	90.00
V [$Å^3$]	4240.9(15)	4187.2(15)
Z	8	4
$\rho_{calc.}$ [g cm^{-3}]	1.142	1.221
μ [mm^{-1}]	0.594	0.483
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073
T [K]	173 (2)	173 (2)
Gemessene Reflexe	27606	70840
Unabhängige Reflexe	6166	12191
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4528	10111
$R_{int.}$	0.0265	0.0242
F(000)	1552	1632
R_1 (R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.0399	0.0494
wR_2 (alle Daten)	0.1048	0.1371
GooF	1.044	1.047
Zahl der freien Reflexe	167	434

Tabelle 3. *Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik der Verbindungen **1** und **3**.*

Das $P(SO_3CF_3)$-Fragment im Molekül **3** ist fehl geordnet und wurde in zwei Teile getrennt. Die Besetzung der einzelnen Teile wurde frei verfeinert (0.833(2)/0.167(2)).

Verbindung	**$[Hyp2P_2N_2Cl]^+[GaCl_4]^-$ (4) •CH_2Cl_2**	**$(Me_3Si)_3SiCl$ (5)**
Formeleinheit	$C_{19}H_{56}Cl_7GaN_2P_2Si_8$	$C_9H_{27}ClSi_4$
Rel. Molmasse [g mol^{-1}]	917.19	283.12
Farbe	rot	farblos
Kristallsystem	Monoklin	Kubisch
Raumgruppe	$P2_1/c$	Pa-3
a [Å]	14.5675(16)	15.467(3)
b [Å]	12.0572(16)	15.467(3)
c [Å]	27.204(4)	15.467(3)
α [°]	90.00	90.00
β [°]	101.975(3)	90.00
γ [°]	90.00	90.00
V [$Å^3$]	4674.2(11)	3700.3(12)
Z	4	8
$\rho_{calc.}$ [g cm^{-3}]	1.303	1.016
μ [mm^{-1}]	1.278	0.441
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073
T [K]	173 (2)	173 (2)
Gemessene Reflexe	37008	7244
Unabhängige Reflexe	8045	1628
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6624	1198
$R_{int.}$	0.0471	0.0311
F(000)	1904	1232
R_1 (R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.0849	0.0349
wR_2 (alle Daten)	0.2428	0.0903
GooF	1.032	1.026
Zahl der freien Reflexe	418	46

Tabelle 4. *Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik der Verbindungen **4** und **5**.*

Die N_2P_2Cl-Einheit in **4** ist fehl geordnet. Die Position des P-Atoms und des Cl-Atoms wurde in zwei Teile getrennt. Die Besetzung der einzelnen Teile wurde frei verfeinert (0.853(8)/ 0.147(8)). Das Dichlormethan im Molekül in **4** ist fehl geordnet. Die Position des Cl-Atoms wurde in zwei Teile getrennt. Die Besetzung der einzelnen Teile wurde frei verfeinert (0.57(10)/ 0.43(10)).

.

Verbindung	**$[Hyp_2N_2P_2Cl](OR^F)$ (6)**	***Trans*-$(PhMePN)_2(GaCl_3)_2$ (7)**
Formeleinheit	$C_{21}H_{55}ClF_6N_2OP_2Si_8$	$C_{14}H_{16}Cl_6Ga_2N_2P_2$
Rel. Molmasse [g mol^{-1}]	787.78	626.37
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	P-1	P-1
a [Å]	14.748 (7)	8.758(5)
b [Å]	16.885 (9)	9.837(6)
c [Å]	18.920 (9)	14.936(9)
α [°]	86.82 (2)	80.659(14)
β [°]	69.247 (16)	75.957(13)
γ [°]	71.949 (10)	72.74(2)
V [Å^3]	4181 (4)	1186.5 (12)
Z	4	2
$\rho_{calc.}$ [g cm^{-3}]	1.251	1.753
μ [mm^{-1}]	0.44	3.084
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073
T [K]	173 (2)	173 (2)
Gemessene Reflexe	94090	19049
Unabhängige Reflexe	22090	5406
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	16882	3340
$R_{int.}$	0.0399	0.0492
F(000)	1664	616
R_1 (R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.037	0.0374
wR_2 (alle Daten)	0.098	0.0707
GooF	1.047	0.933
Zahl der freien Reflexe	775	237

Tabelle 5. *Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik der Verbindungen **6** und **7**.*

Verbindung	***Cis*-(PhMePN)$_2$(GaCl$_3$)$_2$ (8)**	***Cis*-(Ph(DMP)PN)$_2$(GaCl$_3$)$_2$ (9) •CH$_2$Cl$_2$**
Formeleinheit	$C_{14}H_{16}Cl_6Ga_2N_2P_2$	$C_{18}H_{24}Cl_6Ga_2N_2P_2 \cdot CH_2Cl_2$
Rel. Molmasse [g mol^{-1}]	626.37	767.40
Farbe	farblos	Farblos
Kristallsystem	Orthorombisch	Monoklin
Raumgruppe	Pbca	$P2_1/c$
a [Å]	14.861 (3)	11.433 (5)
b [Å]	9.2603 (19)	12.642 (6)
c [Å]	16.659 (3)	20.859 (8)
α [°]	90.00	90.00
β [°]	90.00	98.897 (10)
γ [°]	90.00	90.00
V [Å^3]	2292.7 (8)	2979 (2)
Z	4	4
$\rho_{calc.}$ [g cm^{-3}]	1.815	1.711
μ [mm^{-1}]	3.192	2.648
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073
T [K]	173 (2)	173 (2)
Gemessene Reflexe	13601	23298
Unabhängige Reflexe	3313	8634
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2484	6997
$R_{int.}$	0.0339	0.0288
F(000)	1232	1528
R_1 (R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.0361	0.0285
wR_2 (alle Daten)	0.1015	0.0702
GooF	1.036	1.049
Zahl der freien Reflexe	119	314

Tabelle 6. *Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik der Verbindungen* ***8*** *und* ***9****.*

Verbindung	**(t-Bu)$_2$PCl• (GaCl$_3$) (10)**	**(TMS)NSN(TMS) •AlCl$_3$ (11)**
Formeleinheit	$C_8H_{18}Cl_4GaP$	$C_6H_{18}AlCl_3N_2SSi_2$
Rel. Molmasse [g mol^{-1}]	356.71	339.79
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a [Å]	9.0578 (18)	11.142 (8)
b [Å]	15.325 (3)	9.300 (7)
c [Å]	10.780 (2)	17.308 (14)
α [°]	90.00	90.00
β [°]	90.44 (3)	104.826 (13)
γ [°]	90.00	90.00
V [Å^3]	1496.4 (5)	1734 (2)
Z	4	4
$\rho_{calc.}$ [g cm^{-3}]	1.583	1.302
μ [mm^{-1}]	2.626	0.8215
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073
T [K]	173 (2)	173 (2)
gemessene Reflexe	17913	23900
Unabhängige Reflexe	4341	6242
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4032	5135
$R_{int.}$	0.0181	0.01989
F(000)	720	704
R_1 (R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.0187	0.0257
wR_2 (alle Daten)	0.0461	0.0743
GooF	1.031	1.045
Zahl der freien Reflexe	133	142

Tabelle 7. *Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik der Verbindungen* ***10*** *und* ***11***.

Verbindung	**$[(TMS)_2NSN(TMS)]^+[AlCl_4]^-$ (12)**
Formeleinheit	$C_2H_6Al_2Cl_8N_2P_2SSi_3$
Rel. Molmasse [g mol^{-1}]	573.92
Farbe	farblos
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1$
a [Å]	9.938 (8)
b [Å]	13.491 (7)
c [Å]	9.956 (5)
α [°]	90.00
β [°]	119.350 (19
γ [°]	90.00
V [Å^3]	1163.5 (13)
Z	4
$\rho_{calc.}$ [g cm^{-3}]	3.276
μ [mm^{-1}]	2.83
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073
T [K]	173 (2)
Gemessene Reflexe	4377
Unabhängige Reflexe	2218
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1639
$R_{int.}$	0.0686
F(000)	1128
R_1 (R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.0563
wR_2 (alle Daten)	0.1087
GooF	1.040
Zahl der freien Reflexe	190

Tabelle 8. *Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik der Verbindung* ***12***

6.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1. Beispiele früher 1,3-Dichlor-cyclo-diphosphadiazane..... 1
Abbildung 2. Strukturell bekannte cyclo-Diphosph(V)azene: $A^{[][]}$, $B^{[]}$ (Mes = 2,4,6-tri-tert-butlyphenyl), $C^{[]}$ (ter = 2,7-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-phenyl).* 4
Abbildung 3. *ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 1 im Kristall. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet (Darstellung ohne Wasserstoffatome).* 10
Abbildung 4. Inter-(a) und intramolekulare (b, c) Wasserstoffbrückenbindung im Kristall von Verbindung 1, welche zu zur Bildung von Dimeren führt. 11
Abbildung 5. Wechselnde Schichten der polaren "NPCl2"-Einheit (A) und der unpolaren "Hyp-Einheit" (B) im Kristall von 1. Blickrichtung entlang der kristallographischen a-Achse. 11
Abbildung 6. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 6 im Kristall. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet. 16
Abbildung 7. Darstellung der Elementarzelle von 3, Blick entlang der kristallographischen b-Achse. Es sind jeweils die Moleküle mit der höheren Besetzung dargestellt. (Farbcode:P orange, N blau, Cl grün, S gelb, O rot, C grau, Si rosa, H-Atome und C-Atome der TMS-Gruppen nicht dargestellt). 17
Abbildung 8. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 7 im Kristall. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Darstellung ohne Lösmittelmolekül. 20
Abbildung 9. Darstellung der Elementarzelle von 4, Blick entlang der kristallographischen b-Achse. Es sind jeweils die Moleküle mit der höheren Besetzung dargestellt. (Farbcode:P orange, N blau, Cl grün, Si rosa, H-Atome und C-Atome der TMS-Gruppen nicht dargestellt). 21
Abbildung 10. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 5 im Kristall. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet. 22
Abbildung 11. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 6 im Kristall. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet. 24
Abbildung 12. ^{31}P NMR der Reaktionslösung von $GaCl_3$ und MePhPCl (Verhältnis 1:1)..... 28
Abbildung 13. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 7 im Kristall. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet. 29

Abbildung 14. Darstellung der Elementarzelle von 7, Blick entlang der kristallographischen b-Achse (Farbcode: P orange, N blau, Ga lila, Cl grün, C grau, H-Atome der Übersicht wegen nicht dargestellt). 30
Abbildung 15. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 8 im Kristall. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet. 31
Abbildung 16. Darstellung der Elementarzelle von 8, Blick entlang der kristallographischen b-Achse (Farbcode: P orange, N blau, Ga lila, Cl grün, C grau, H-Atome der Übersicht wegen nicht dargestellt). 32
Abbildung 17. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 9 im Kristall. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet. 34
Abbildung 18. Darstellung der Elementarzelle von 9 • CH_2Cl_2, Blick entlang der a-Achse (Farbcode: P orange, N blau, Ga lila, Cl grün, C grau, H-Atome der Übersicht wegen nicht dargestellt). 35
Abbildung 19. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 10 im Kristall. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet. 36
Abbildung 20. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 11 im Kristall. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet 37
Abbildung 21. *ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 11 im Kristall. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet* 38

6.3 Schemataverzeichnis

Schema 1. Synthese des 1-Chloro und 1-azido-cyclo-1,3-diphospha-2,4-diazeniumsalz (R = m-terphenyl)[11]. 2
Schema 2. Reaktion des (Hyp)N(SiMe$_3$)-PCl$_2$ mit GaCl$_3$ und einem Gemisch aus GaCl$_3$/Me$_3$Si-N$_3$[21]. 3
Schema 3. Synthese neuerer cyclo-Diphosph(V)azene[31] 5
Schema 4. Mögliche Nebenreaktionen bei der Synthese von N-Tris(trimethylsily)silyl-aminodichlorphosphan 8
Schema 5. Synthese von N-Tris(trimethylssilyl)silylamin 9
Schema 6. Synthese von N-Tris(trimethylsilyl)silyl-aminodichlorophosphin (1) 9
Schema 7. Monomer-Dimer-Glgw. zwischen Iminochlorphosphan A und cyclo-1,3-Diphospha-2,4-diazan B 13
Schema 8. Synthese von 1,3-Dichloro-2,4-bis-tris(trimethylsilyl)silyl-cyclo-diphosphadiazan (2) 13
Schema 9. Mesomere Stabilisierung des Triflat-Anion 15
Schema 10. Synthese des cis-1-Chlor-3-trifluormethansulfonat-2,4-hypersilyl-cyclo-diphospha-diazan (3). 15
Schema 11. Synthese von 2-Chloro-3,4-bis-hypersilyl-cyclo-diphosphadiazenium-tetrachloridogallat (4). 18
Schema 12. Möglicher dynamischer Effekt zur Schwächung der Resonanzen im ^{31}P NMR. ... 19
Schema 13. Lewisdarstellung des cyclo-1,3-diphospha-2,4-diazeniumkation 21
Schema 14. Zerlegung eines Alkoxyaluminats mit Hilfe der Verbindung 2 23
Schema 15. Synthese von 2,4-Dimethyl-2,4-diphenyl-cyclo-2,4diphoshpan-1,3-diazan (7/8) 25
Schema 16. Gleichgewicht in der Reaktion von GaCl$_3$ mit MePhPCl (Verhältnis 1:1) 27
Schema 17. *von 2,4-Dimethyl-2,4-bis(dimethylphenyl)-cyclo-2,4diphoshpan-1,3-diazan (9)* 33

6.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1. Verwendete Abkürzungen 6
Tabelle 2. Vom SI-System abweichende Einheiten. 7
Tabelle 3. Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik der Verbindungen 1 und 3. I
Tabelle 4. Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik der Verbindungen 4 und 5. II
Tabelle 5. *Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik der Verbindungen 6 und 7.* III
Tabelle 6. Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik der Verbindungen 8 und 9. IV
Tabelle 7. Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik der Verbindungen 10 und 11. V
Tabelle 8. Daten zur Einkristallröntgenstrukturanalytik der Verbindung 12 VI

6.5 Literaturverzeichnis

[1] A. Michaelis u. G. Schroeter, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **1894**, 27, 490.

[2] E. W. Abel, D. A. Armitage und G. R. Willey, *J. chem. Soc. (London)* **1965**, 57.

[3] O. J. Scherer und P. Klusmann, *Angew. Chem.*, **1969**, 19, 743-744

[4] R. Keat *Top. Curr. Chem.*, **1982**, 102, 89–116 and references therein.

[5] L. Stahl, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 210, 203–250 and references therein.

[6] H.-J. Chen, R. C. Haltiwanger, T. G. Hill, M. L. Thompson, D. E. Coons and A. D. Norman, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 4725–4730.

[7] N. Burford, T. S. Cameron, K.-C. Lam, D. J. LeBlanc, C. L. B. Macdonald, A. D. Phillips, A. L. Rheingold, L. Stark and D. Walsh, *Can. J. Chem.*, **2001**, 79, 342–348.

[8] A. H. Cowley, M. Lattman and J.C. Wilburn, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 2916–2919.

[9] N. Burford, J. C. Landry, M. J. Ferguson and R. McDonald, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 5897–5902.

[10] N. Burford, K. D. Conroy, J. C. Landry, P. J. Ragogna, M. J. Ferguson and R. McDonald, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 8245–8251.

[11] D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger and N. Weding, *Angew. Chem.*, 2008, **120**, 6565–6568; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 6465–6468.

[12] P. Mayer, A. Schulz and A. Villinger, *Chem. Commun.*, **2006**, 1236–1238.

[13] P. Mayer, A. Schulz and A. Villinger, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 2839–2842.

[14] M. Kowalewski, B. Krumm, P. Mayer, A. Schulz and A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 5319–5322.

[15] H. Brand, A. Schulz and A. Villinger, *Z. Anorg, Allg. Chemie*, **2007**, 633, 22–35.

[16] P. Meyer, A. Schulz, and A. Villinger, *Inorg. Chem.*, **2007,** 46, 8316–8322.

[17] A. Schulz, and A. Villinger, *Angew. Chem.*, **2008**, 120, 614–617; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 603–606.

[18] N. Burford, J. A. C. Clyburne, and M. S. W. Chan, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3204–3206.

[19] N. Burford, T. S. Cameron, K. D. Conroy, B. Ellis, M. D. Lumsden, C. L. B. McDonald, R. McDonald, A. D. Phillips, P. J. Ragogna, R. W. Schurko, D. Walsh, and R. E. Wasylishen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 14012–14013.

[20] A. Villinger, A. Westenkirchner, R. Wustrack and A. Schulz, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 9140–9142.

[21] H. Gilman and R. L. Harrell, *J. Organomet. Chem.*, **1966**, 5, 199–200.

[22] M. Westerhausen und W. Schwarz, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **1993**, 619, 1053–1063.

[23] a) H. R. Allcock *Phosphorus-Nitrogen Compounds* Academic Press, New York, **1972**, 1; b) H. R. Allcock, F. W. Lampe *Contemporary Polymer Chemistry* Prentice-Hall, Englewood Cliffs, **1980**, 1; c) H. R. Allcock *Chemistry and Applications of Polyphosphazenes* Wiley, Hoboken, **2003**; d) H. R. Allcock, K. D. Lavin, G. H. Riding, P. R. Suszko, R. R. Whittle *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2337; e) P. J. Harris, K. B. Williams, B. L. Fisher *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 406; f) R. J. Ritchie, P. J. Harris, H. R. Allcock *Inorg. Chem*. **1983**, *19*, 2483; g) H. R. Allcock *Phosphazenes* **2004**, 1.

[24] H. R. Allcock, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, **2004**, *179(4-5)*, 661

[25] A. Baceiredo, G. Bertrand, J.-P. Majoral, G. Sicard, J. Jaud, J. Galy, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6088-6089.

[26] M. Granier, A. Baceiredo, Y. Dartiguenave, M. Dartiguenave, M. J. Menu, G. Bertrand *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6277.

[27] Tirree, D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40(16)*, 3025.

[28] R. J. Wehmschulte, M. A. Khan, S. I. Hossain *Inorg. Chem.* **2001**, *40(12)*, 2756.

[29] R. Ahlrichs, H. Schiffer *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6494.

[30] Review: R. H. Allcock, Chem. Rev. 1972, 72, 315.

[31] C. Hubrich, D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 1403-1408

[32] Holleman Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, Anhang V.

[33] Edgar Niecke, Berthold Kramer und Martin Nieger, *Angew. Chem.*, **1989**, 101, 217-219

[34] H. Bock, J. Meuret and K. Ruppert, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 445, 19–28.

[35] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter *Anorganische Chemie*, 3. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2003**.

[36] E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1715-1716.

[37] A. Schulz, *Vorlesungsskript KTS*, **2008**, Kap. Phospor-Stickstoff-Chemie, 15

[38] H.-J. Chen, R. C. Haltiwanger, T. G. Hill, M. L. Thompson, D. E. Coons and A. D. Norman, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 4725–4730.

[39] N. Burford, T. S. Cameron, K. D. Conroy, B. Ellis, M. D. Lumsden, C. L. B. McDonald, R. McDonald, A. D. Phillips, P. J. Ragogna, R. W. Schurko, D. Walsh, and R. E. Wasylishen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 14012–14013.

[40] I. Krossing, Chem. Eur. J. **2001**, 7, 490-502

[41] H. J. Bestmann, J. Lienert und E. Heid, *Chem. Ber.* 1982, 115, 3875-3879

[42] C. Hubrich, A. Schulz, A. Villinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 2362-2366

[43] N. Burford, T. S. Cameron, D. J. LeBlanc, P. Losier, S. Sereda, G. Wu, *Organomet.* **1997**, *16*, 4712_4717

[44] S. Herler, A. Villinger, J. Weigand, P. Mayer, A. Schulz and J. Schmedt auf der Günne, *Angew. Chem.*, **2005**, 117, 7968–7971; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 7790–7793.

[45] H. J. Bestmann, J. Lienert und E. Heid, *Chem. Ber.* 1982, 115, 3875-3879

[46] C. B. Fischer, S. Xu, H. Zipse, *Chem. Eur. J.* 2006, *12*, 5779 – 5784.

[47] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. anorg. Allg. Chem.* 1993, *619*, 1053 – 1063.

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

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

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