# UNTERSUCHUNGEN ZUM REAKTIONSVERHALTEN VON SILYLIERTEN AMINODICHLORPHOSPHANEN UND HYDRAZINPHOSPHANEN GEGENÜBER LEWIS-SÄUREN

**Diplomarbeit aus dem Fachgebiet**
**Anorganische Chemie**

von

*cand. chem.* Andrea Westenkirchner
geboren am 25.01.1983
in Augsburg

für die Diplomhauptprüfung in der Chemie an der

***Ludwig-Maximilians-Universität München***

# UNTERSUCHUNGEN ZUM REAKTIONSVERHALTEN VON SILYLIERTEN AMINODICHLORPHOSPHANEN UND HYDRAZINPHOSPHANEN GEGENÜBER LEWIS-SÄUREN

**Diplomarbeit aus dem Fachgebiet**
**Anorganische Chemie**

von

*cand. chem.* Andrea Westenkirchner
geboren am 25.01.1983
in Augsburg

für die Diplomhauptprüfung in der Chemie an der

***Ludwig-Maximilians-Universität München***

| | |
|---|---|
| Datum der mündlichen Prüfung: | 26.10.2009 |
| Beginn der Diplomarbeit: | 16.11.2009 |
| Diplomarbeit beim Prüfungsausschuss eingereicht am: | 17.05.2010 |

## Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorgelegte Diplomarbeit am Institut für Chemie am Lehrstuhl für Anorganische und Elementorganische Chemie der Universität Rostock unter der Betreuung von

Prof Dr. Axel Schulz

selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen benützt habe.

Rostock, den 17.05.2010

(Unterschrift)

1. Gutachter: Prof. Dr. Karaghiosoff

2. Gutachter: Prof. Dr. Klapötke

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

Herrn **Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff** möchte ich dafür danken, dass mir die Möglichkeit gegeben wurde, meine Diplomarbeit an der Universität Rostock zu machen. Außerdem danke ich für die Übernahme der ersten Gutachtertätigkeit.

Herrn **Prof. Dr. Thomas M. Klapötke** danke ich für die Übernahme der zweiten Gutachtertätigkeit.

Herrn **Dr. Ronald Wustrack** und Herrn **Dr. Alexander Villinger** danke ich für die großartige Zusammenarbeit und die zahlreichen Gespräche.

Außerdem möchte ich allen Mitarbeitern im Arbeitskreis Schulz danken für die freundliche Aufnahme und die vielen kleinen Hilfen im Laboralltag.

Mein Dank gilt auch der analytischen Abteilung der Universität Rostock und des LIKAT für die gute und problemlose Zusammenarbeit.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern für die Unterstützung, ihr Verständnis und die Ermöglichung des Studiums.

**Meinen Eltern**

# Inhaltsverzeichnis.

1. Aufgabenstellung. ..... 1

2. Allgemeiner Teil. ..... 3

2.1 Abkürzungen. ..... 3

2.2 Maßeinheiten. ..... 4

3. Ergebnisse und Diskussion. ..... 5

3.1 Umsetzung von *N*-[Tris(trimethylsilyl)silyl]-*N*-trimethylsilylamino-dichlorphosphan (1) mit verschiedenen perfluorierten Silbersalzen. ..... 5

3.1.1 Einführung. ..... 5

3.1.2 Darstellung und Charakterisierung von *N*-[Tris(trimethylsilyl)silyl]-*N*-trimethylsilylamino-bis(trifluoracetato)phosphan $(Me_3Si)_3SiN(SiMe_3)P(OCOCF_3)_2$ (4) ... 5

3.1.3 Kristallstruktur von 4. ..... 7

3.1.4 Darstellung und Charakterisierung von Bis{*N*-[(trifluormethylsulfonato)-bis(trimethylsilyl)silyl]-*N*-(trimethylsilyl)amino}-diphosphen $(TfO)(SiMe_3)_2SiN(SiMe_3)P{=}PN(SiMe_3)Si(SiMe_3)_2(OTf)$ (5). ..... 8

3.1.5 Kristallstruktur von 5. ..... 9

3.1.6 Zusammenfassung. ..... 11

3.2 Umsetzung verschiedener silylierter Hydrazinphosphane $(SiMe_3)_2NN(SiMe_3)P(Cl)R$ (R = Me, Ph, $C_6F_5$) und $(SiMe_3)_2NN(SiMe_3)P(Me)Ph$ mit unterschiedlichen Lewis-Säuren ($GaCl_3$, $AlCl_3$). ..... 13

3.2.1 Einführung ..... 13

3.2.2 Darstellung und Charakterisierung der Ausgangsverbindungen. ..... 15

3.2.2.1 Darstellung und Charakterisierung der Ausgangsverbindungen $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)P(Cl)R$ (R = Me, Ph, $C_6F_5$) (9), (10), (11) und $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)P(Me)Ph$ (12) ..... 15

3.2.2.2 Kristallstruktur von 11. ..... 17

3.2.2.3 Versuchte Darstellung von *N,N',N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazin-chlor(2,4,6-tri-*tert.*-butylphenyl)phosphan $(SiMe_3)_2NN(SiMe_3)P(Cl)Mes^*$ (13). ..... 18

3.2.3 Darstellung und Charakterisierung der Hydrazinphosphan · Galliumtrichlorid-Addukte ..... 20

3.2.3.1 Darstellung und Charakterisierung der Hydrazinphosphan · Galliumtrichlorid-Addukte $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)P(Me)R \cdot GaCl_3$ (R = Cl (14) R = Ph (17), $(Me_3Si)(Me_2ClSi)NN(SiMe_3)P(Me)R \cdot ECl_3$ (R = Ph ; E = Ga, Al (15, 18); R = $C_6F_5$ (16). ....20
3.2.3.2 Kristallstrukturen von 14, 15, 17 und 18. ....25
3.2.4 Abtrennung des Galliumtrichlorids mit DMAP. ....30
3.2.4.1 Darstellung und Charakterisierung der Hydrazinphosphane $(Me_3Si)(Me_2ClSi)NN(SiMe_3)P(Me)R$ (R = Ph, $C_6F_5$) (19), (20). ....30
3.2.4.2 Kristallstruktur von 20. ....32
3.2.5 Zusammenfassung. ....33
4. Experimenteller Teil. ....35
4.1 Arbeitstechnik. ....35
4.2 Ausgangsverbindungen und Lösungsmittel. ....35
4.3 Analysenmethoden. ....37
4.4 Reaktionen und Darstellungen. ....39
4.4.1 *N*-[Tris(trimethylsilyl)silyl]-*N*-trimethylsilylamino-bis(trifluoracetato)phosphan $(Me_3Si)_3SiN(SiMe_3)P(OCOCF_3)_2$ (4). ....39
4.4.2 Bis{*N*-[(trifluormethylsulfonato)-bis(trimethylsilyl)silyl]-*N*-(trimethylsilyl)-amino}-diphosphen $(TfO)(SiMe_3)_2SiN(SiMe_3)P{=}PN(SiMe_3)Si(SiMe_3)_2(OTf)$ (5). ....40
4.4.3 *N*,*N*',*N*'-Tris(trimethylsilyl)hydrazinchlormethylphosphan $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)$-P(Me)Ph (12). ....41
4.4.4 *N,N',N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazinchlormethylphosphan $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)$-P(Cl)Me (9). ....42
4.4.5 *N,N',N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazinchlorphenylphosphan $(SiMe_3)_2NN(SiMe_3)$-P(Cl)Ph (10). ....43
4.4.6 *N,N',N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazin(pentafluorphenyl)chlorphosphan $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)P(C_6F_5)Cl$ (11). ....44
4.4.7 Versuchte Darstellung von *N,N',N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazin-chlor(2,4,6-tri-*tert.*-butylphenyl)phosphan $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)P(Cl)Mes^*$ (13). ....46
4.4.8 *N,N',N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazinmethylphenylphosphan·Galliumtrichlorid-Addukt $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)P(Me)Ph \cdot GaCl_3$ (17). ....47
4.4.9 *N,N',N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazinchlormethylphosphan·Galliumtrichlorid-Addukt $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)P(Cl)Me \cdot GaCl_3$ (14). ....48

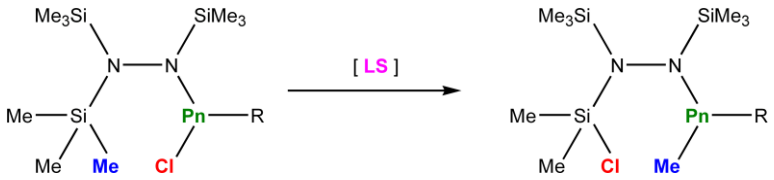
4.4.10 *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-*N*-(dimethylchlorsilyl)hydrazin(methyl)phenyl-phosphan · Galliumtrichlorid-Addukt $(Me_3Si)(Me_2ClSi)NN(SiMe_3)P(Me)Ph \cdot GaCl_3$ (15).....50
4.4.11 *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-*N*-(dimethylchlorsilyl)hydrazinmethylphenyl-phosphan · Aluminiumtrichlorid-Addukt $(Me_3Si)(Me_2ClSi)NN(SiMe_3)P(Me)Ph \cdot AlCl_3$ (18).....51
4.4.12 *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-*N*-(dimethylchlorsilyl)hydrazin(pentafluorphenyl)methyl-phosphan · Galliumtrichlorid-Addukt $(Me_3Si)(Me_2ClSi)NN(SiMe_3)P(C_6F_5)Me \cdot GaCl_3$ (16).....53
4.4.13 *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-*N*-(dimethylchlorsilyl)hydrazinmethylphenylphosphan $(Me_3Si)(Me_2ClSi)NN(SiMe_3)P(Me)Ph$ (19).....54
4.4.14 *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-*N*-(dimethylchlorsilyl)hydrazin(pentafluorphenyl)methyl-phosphan $(Me_3Si)(Me_2ClSi)NN(SiMe_3)P(C_6F_5)Me$ (20).....55
5. Zusammenfassung und Ausblick.....57
6. Anhang.....58
6.1 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von *N*-[Tris(trimethylsilyl)silyl]-*N*-trimethyl-silylamino-bis(trifluoracetato)phosphan $(Me_3Si)_3SiN(SiMe_3)P(OCOCF_3)_2$ (4).....58
6.1.1 Angaben zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 4.....58
6.1.2 Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von 4.....59
6.2 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Bis{*N*-[(trifluormethylsulfonato)-bis(trimethylsilyl)silyl]-*N*-(trimethylsilyl)amino}diphosphen $(TfO)(SiMe_3)_2SiN(SiMe_3)P{=}PN(SiMe_3)Si(SiMe_3)_2(OTf)$ (5).....63
6.2.1 Angaben zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 5.....63
6.2.2 Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von 5.....64
6.3 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von *N,N',N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazin-(pentafluorphenyl)chlorphosphan $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)P(C_6F_5)Cl$ (11).....69
6.3.1 Angaben zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 11.....69
6.3.2 Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von 11.....70
6.4 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von N,N',N'-Tris(trimethylsilyl)hydrazin-chlormethylphosphan · Galliumtrichlorid-Addukt $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)P(Cl)Me \cdot GaCl_3$ (14).....72
6.4.1 Angaben zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 14.....72
6.4.2 Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von 14.....73

6.5 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-*N*-(dimethylchlorsilyl)hydrazinmethylphenylphosphan · Galliumtrichlorid-Addukt ($Me_3Si$)($Me_2ClSi$)NN($SiMe_3$)P(Me)Ph · $GaCl_3$-Addukt 15). ..... 75
6.5.1 Angaben zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 15. ..... 75
6.5.2 Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von 15. ..... 76
6.6 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von *N,N',N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazinmethylphenylphosphan · Galliumtrichlorid-Addukt ($Me_3Si)_2$NN($SiMe_3$)P(Me)Ph · $GaCl_3$ (17). 79
6.6.1 Angaben zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 17. ..... 79
6.6.2 Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von 17. ..... 80
6.7 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-*N*-(dimethylchlorsilyl)hydrazinmethylphenylphosphan · Aluminiumtrichlorid-Addukt ($Me_3Si$)($Me_2ClSi$)NN($SiMe_3$)P(Me)Ph · $AlCl_3$ (18). ..... 83
6.7.1 Angaben zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 18. ..... 83
6.7.2 Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von 18. ..... 84
6.8 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-*N*-(dimethylchlorsilyl)hydrazin(pentafluorphenyl)methylphosphan ($Me_3Si$)($Me_2ClSi$)NN($SiMe_3$)-P($C_6F_5$)Me (20). ..... 87
6.8.1 Angaben zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 20. ..... 87
6.8.2 Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von 20. ..... 88
7. Literatur. ..... 91

# 1. Aufgabenstellung.

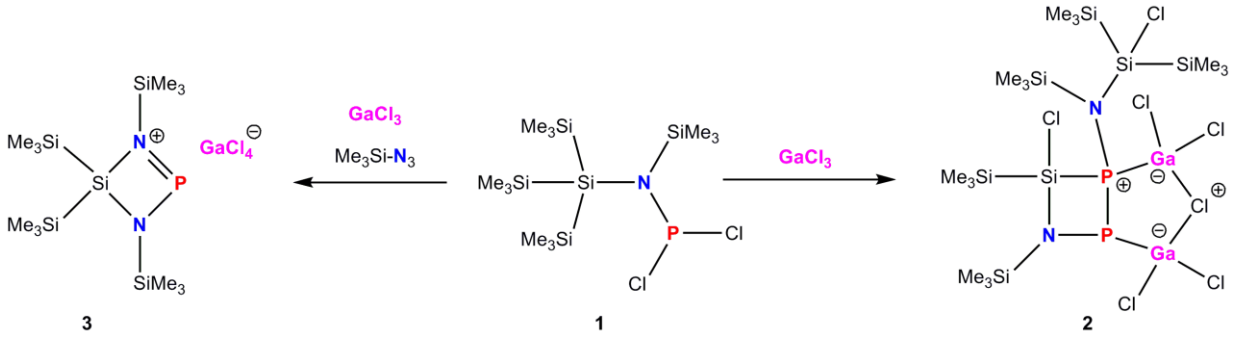
Ziel dieser Arbeit war es zu untersuchen, inwieweit das Prinzip der Lewis-Säure assistierten Methyl/Chlor-Austauschreaktion, die im Arbeitskreis erstmalig an silylierten Amino- und Hydrazindichlorarsanen $RN(SiMe_3)AsCl_2$ (R = $Me_3Si$, $(Me_3Si)_2N$, *m*-terphenyl = 2,6-$Mes_2$-$C_6H_3$)[1,2] beschrieben wurde, auf die analogen Verbindungen des Phosphors übertragen werden können. Dafür sollten verschiedene P-substituierte, silylierte Hydrazinphosphane $(SiMe_3)_2NN(SiMe_3)P(Cl)R$ (R = Me, Ph, $C_6F_5$) dargestellt, und die Reaktion mit unterschiedlichen Lewis-Säuren wie Gallium- oder Aluminiumtrichlorid untersucht werden. In Schema 1 ist der Methyl/Chlor-Austausch am Beispiel der silylierten Hydrazindichlorphosphane und -arsane dargestellt.

***Schema 1.*** Methyl/Chlor-Austausch in silylierten Hydrazindichlor-pnictogen-Verbindungen (Pn = P, As; LS = $GaCl_3$, $AlCl_3$; R = Me, Ph, $C_6F_5$, Cl).




Des Weiteren sollte untersucht werden, wie Hypersilyl-(trimethylsilyl)dichlorphosphan $HypN(SiMe_3)PCl_2$ (**1**) (Hyp = $Si(SiMe_3)_3$) mit den Silbersalzen perfluorierter Anionen als Lewis-Säuren reagiert. In vorausgehenden Untersuchungen mit Galliumtrichlorid als Lewis-Säure konnten verschiedene Cyclisierungsreaktionen[3] beobachtet werden, die in Schema 2 abgebildet sind.

***Schema 2.*** $GaCl_3$-assistierte Cyclisierung von $HypN(SiMe_3)PCl_2$ mit und ohne Trimethylsilylazid.



Die Untersuchung der Struktur sowie des chemischen Verhaltens der Verbindungen sollte durch schwingungsspektroskopische Methoden (IR/Raman-Spektroskopie) und multinukleare Kernresonanzspektroskopie ($^{31}$P-, $^{29}$Si-, $^{19}$F-, $^{13}$C- und $^{1}$H-NMR) in Lösung zum einen, zum anderen mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie an geeigneten Einkristallen erfolgen. Das thermische Verhalten der Verbindungen sollte anhand von DSC-Messungen untersucht werden.

# 2. Allgemeiner Teil.

## 2.1 Abkürzungen.

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

***Tabelle 1***. Verwendete Abkürzungen.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Abb. | Abbildung | lt. | laut |
| Aryl | Phenyl, Pentafluorphenyl | Mes | 2,4,6-trimethylphenyl |
| ber. | berechnet | Mes* | 2,4,6-tri-*tert.*butylphenyl |
| bzw. | beziehungsweise | MS | Massenspektroskopie |
| CHN | Elementaranalyse | Me | Methyl |
| d | Bindungslänge | mmol | Millimol |
| $d_{kov}$ | Summe der Kovalenzradien | NMR | nuclear magnetic resonance |
| $r_{VdW}$ | Van-der-Waals-Radius | Ph | Phenyl |
| d | Duplett | ppm | parts per million |
| δ | chemische Verschiebung | q | Quartett |
| DMAP | 4-*N*,*N*-(Dimethylamino)pyridin | RT | Raumtemperatur |
| gef. | gefunden | s | Singulett |
| h | Stunde | Smp. | Schmelzpunkt |
| Hypersilyl (Hyp) | Tris(trimethylsilyl)silyl | t | Triplett |
| LP | lone pair | THF | Tetrahydrofuran |
| LS | Lewis-Säure | vgl. | vergleiche |

## 2.2 Maßeinheiten.

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

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

| **Größe** | **Symbol** | **Bezeichnung** | **Umrechnung in SI-Einheit** |
|---|---|---|---|
| Länge | Å | Ångström | 1 Å = 100 pm |
| Temperatur | °C | Grad Celsius | x °C = (x + 273.15) K |
| Wellenzahl | $cm^{-1}$ | reziproke Zentimeter | 1 $cm^{-1}$ = 100 $m^{-1}$ |
| Zeit | h | Stunde | 1 h = 3600 s |
| Energie | kal. | Kalorie | 1 kal. = 4.1868 J |

# 3. Ergebnisse und Diskussion.

## 3.1 Umsetzung von *N*-[Tris(trimethylsilyl)silyl]-*N*-trimethylsilylamino-dichlorphosphan (1) mit verschiedenen perfluorierten Silbersalzen.

### 3.1.1 Einführung.

Sperrige und elektronenreiche Reste wie z.B. die Hypersilylgruppe dienen zur Stabilisierung niedriger Oxidationsstufen und ungewöhnlicher Strukturelemente.[4] Dies hat sich bereits in vorausgehenden Umsetzungen von *N*-[Tris(trimethylsilyl)silyl]-*N*-trimethylsilylamino-dichlorphosphan mit $GaCl_3$ als Lewis-Säure gezeigt, wobei verschiedene cyclische Verbindungen isoliert werden konnten.[9]
In diesem Zusammenhang soll nun *N*-[Tris(trimethylsilyl)silyl]-*N*-trimethylsilylamino-dichlorphosphan (**1**) mit Silbersalzen perfluorierter Anionen als Lewis-Säuren umgesetzt werden.

### 3.1.2 Darstellung und Charakterisierung von *N*-[Tris(trimethylsilyl)silyl]-*N*-trimethylsilylamino-bis(trifluoracetato)phosphan $(Me_3Si)_3SiN(SiMe_3)P(OCOCF_3)_2$ (4).

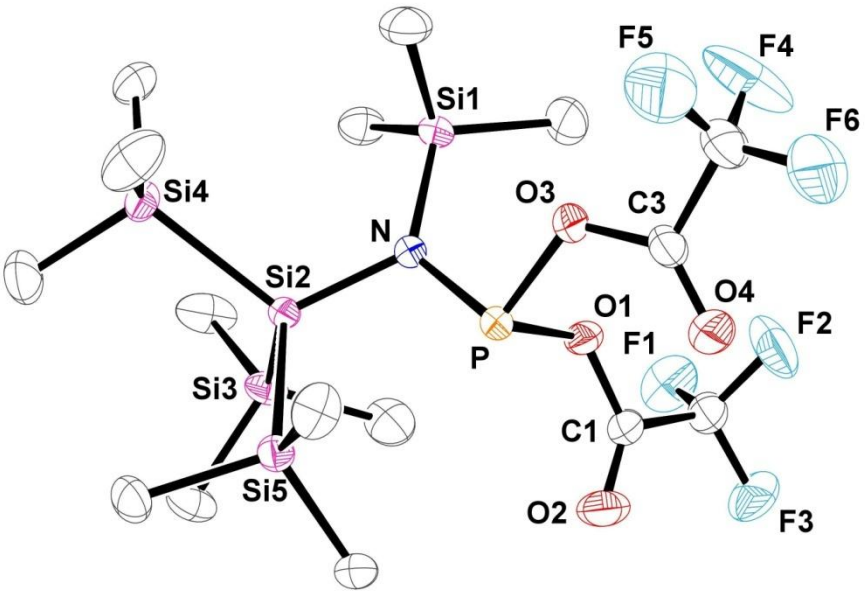
Die Umsetzung einer Lösung von *N*-[Tris(trimethylsilyl)silyl]-*N*-trimethylsilylamino-dichlorphosphan $HypN(SiMe_3)PCl_2$ (**1**) mit Silbertrifluoracetat (AgTFA) in Toluol bei -70°C führt in einer schnellen, quantitativen Reaktion zur Bildung einer neuen Spezies mit einer $^{31}P$-NMR-Resonanz bei 161.3 ppm (vgl. $HypN(SiMe_3)PCl_2$ 191.2 ppm), was im Bereich dreifach-koordinierter Phosphor(III)-Verbindungen liegt. Nach Abtrennen des Niederschlages und Entfernen des Lösungsmittels wird **4** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhält man, indem eine konzentrierte *n*-Pentan-Lösung von **4** über 12 Stunden auf -40 °C gekühlt wird. Die Strukturanalyse ergibt das zweifach Trifluoracetat-substituierte Produkt *N*-[Tris(trimethylsilyl)silyl]-*N*-trimethylsilylamino-bis(trifluoracetato)phosphan $(Me_3Si)_3SiN(SiMe_3)P(OCOCF_3)_2$ (**4**) (Schema 3).

***Schema 3***. Reaktion von *N*-[Tris(trimethylsilyl)silyl]-*N*-trimethylsilylamino-dichlorphosphan mit 2 Äquivalenten Silbertrifluoracetat zu **4.**

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

***Abbildung 1***. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **4** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome sind nicht dargestellt). Strukturdaten siehe Kapitel 6.1.2.



### 3.1.3 Kristallstruktur von 4.

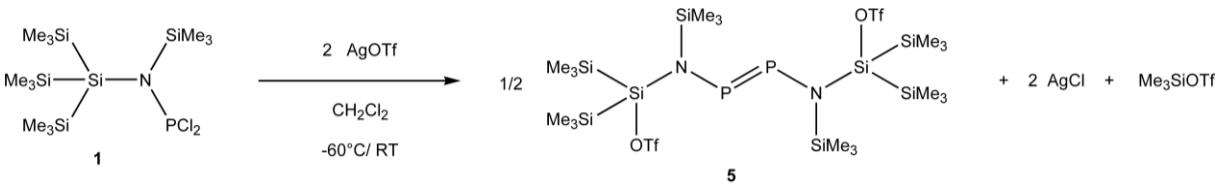
**4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C*2/c mit acht Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 1). Der P-N-Abstand von 1.633(1) Å ist deutlich kürzer als die Summe der Kovalenzradien ($d_{kov}$(N-P) = 1.8 Å, $d_{kov}$(N=P) = 1.6 Å)[5]. Dies deutet auf einen partiellen Doppelbindungscharakter für die P-N-Bindung hin. Das N-Atom ist ideal trigonal planar koordiniert (Winkelsumme 360.0 °), wodurch sich das Elektronenpaar am N-Atom in einem reinen p-Orbital befindet. Dadurch wird eine Hyperkonjugation mit den benachbarten σ*-Orbitalen der Phosphor-Sauerstoff-Bindungen möglich (LP(N) → σ*(P-O)), wodurch die P-N-Bindung verkürzt wird. Dies wurde bereits bei verschiedenen silylierten Hydrazindichlorphosphanen beobachtet, und theoretisch untersucht.[6] Im Vergleich zur Ausgangsverbindung *N*-[Tris(trimethylsilyl)silyl]-*N*-trimethylsilylamino-dichlorphosphan HypN($SiMe_3$)$PCl_2$ (**1**), bei der die P-N-Bindungslänge 1.6451(9) Å beträgt, ist die P-N-Bindung in **4** etwas kürzer. Die Phosphor-Sauerstoff-Bindungen liegen mit 1.712(1) Å sowie 1.721(1) Å im Bereich einer typischen P-O-Einfachbindung ($d_{kov}$(P-O) = 1.72 Å).[5]

### 3.1.4 Darstellung und Charakterisierung von Bis{*N*-[(trifluormethylsulfonato)-bis(trimethylsilyl)silyl]-*N*-(trimethylsilyl)amino}-diphosphen $(TfO)(SiMe_3)_2SiN(SiMe_3)P{=}PN(SiMe_3)Si(SiMe_3)_2(OTf)$ (5).

Bei Zugabe einer Lösung von 2 Äquivalenten Silbertrifluorsulfonat (AgOTf) zu *N*-[Tris(trimethylsilyl)silyl]-*N*-trimethylsilylamino-dichlorphosphan $HypN(SiMe_3)PCl_2$ (**1**) in Dichlormethan bei -60 °C wird eine orange Suspension erhalten. In den $^{31}P$ -NMR-Spektren des Reaktionsgemisches beobachtet man innerhalb einer Stunde bei Raumtemperatur die schnelle, quantitative Bildung einer neuen Phosphorspezies **5** mit einer $^{31}P$-NMR-Resonanz bei 500 ppm. Dieses stark tieffeldverschobene Signal liegt im Bereich einer typischen P-P-Doppelbindung (*cf.* die $^{31}P$-NMR-Resonanz des N-gebundenen P-Atoms in 2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenyl-bis(trimethylsilyl)amino-diphosphen $Mes^*P{=}PN(SiMe_3)_2$ liegt bei 501.5 ppm).[7] Nach Abtrennen des Silberchlorids und Entfernen der flüchtigen Komponenten im Vakuum wird **5** in Form eines orangen Feststoffes erhalten.

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhält man, da **5** bei -25 °C über 12 Stunden aus *n*-Hexan kristallisiert. Die Strukturanalyse bestätigte die Bildung eines Diphosphens $(TfO)(SiMe_3)_2SiN(SiMe_3)P{=}PN(SiMe_3)Si(SiMe_3)_2(OTf)$ (**5**).

***Schema 4***. Reaktion von *N*-[Tris(trimethylsilyl)silyl]-*N*-trimethylsilylamino-dichlorphosphan mit Silbertriflat zu **5**.

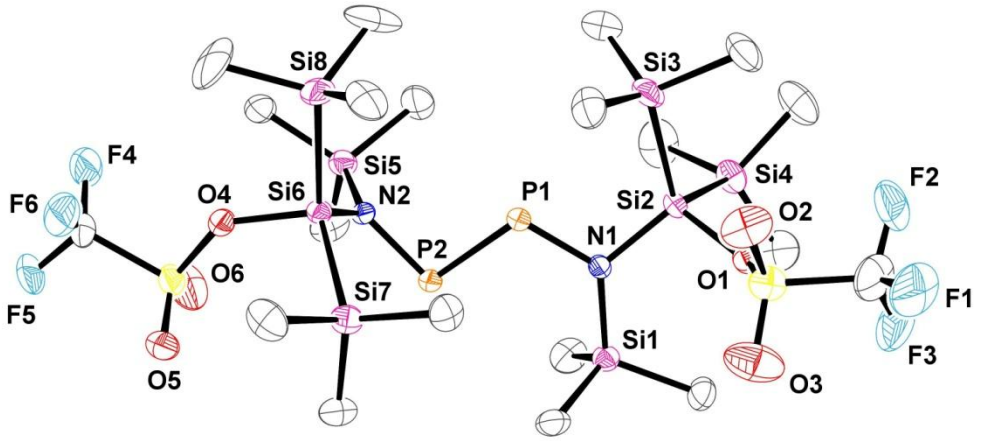



Somit ist in dieser Reaktion nicht, wie zu vermuten wäre, das substituierte Produkt analog der Reaktion von *N*-[Tris(trimethylsilyl)silyl]-*N*-trimethylsilylamino-dichlorphosphan (**1**) mit Silbertrifluoracetat, die zur zweifach Trifluoracetat-subsituierten Spezies **4** geführt hat, entstanden, sondern eine dimere Spezies mit einer P-P-Doppelbindung (**5**).

### 3.1.5 Kristallstruktur von 5.

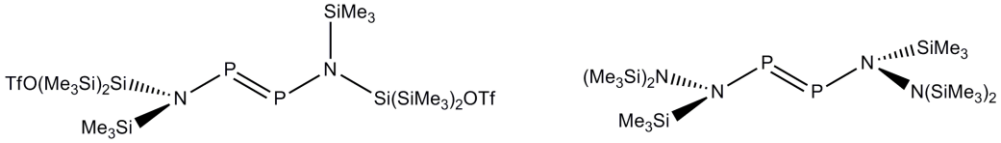
**5** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 2). Mit Ausnahme der $SiMe_3$-Gruppen an den Si-Atomen Si1, Si3, Si4, Si5 und Si7 ist das gesamte Molekül auf zwei Lagen fehlgeordnet. Die P-P-Bindung besitzt mit 2.050(2) Å deutlichen Doppelbindungscharakter ($d_{kov}$(P=P) = 2.02 Å), und liegt im selben Bereich wie in Bis[tris(trimethylsilyl)hydrazin]diphosphen $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)P{=}PN(SiMe_3)N(SiMe_3)_2$ mit einer P-P-Bindungslänge von 2.038(1) Å.[8]

***Abbildung 2***. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **5** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 30 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome und Fehlordnung sind nicht dargestellt). Strukturdaten siehe Kapitel 6.2.2.




Die P1-N1-bzw. P2-N2-Bindung befindet sich mit 1.704(4) bzw. 1.747(3) Å zwischen einer P-N-Einfachbindung ($d_{kov}$(P-N) = 1.80 Å) und einer P-N-Doppelbindung ($d_{kov}$(P=N) = 1.61 Å), was auf einen partiellen Doppelbindungscharakter hinweist. Der Wert von 1.704(4) Å für die P-N-Bindung ist vergleichbar mit dem Wert für diese Bindung in Bis[tris(trimethylsilyl)hydrazin]diphosphen (1.700(2) Å).[8]

***Schema 5***. Unterschiedliche Konfigurationen der N-P-P-N-Einheiten in **5** bzw. Bis[tris(trimethylsilyl)-hydrazin]diphosphen.



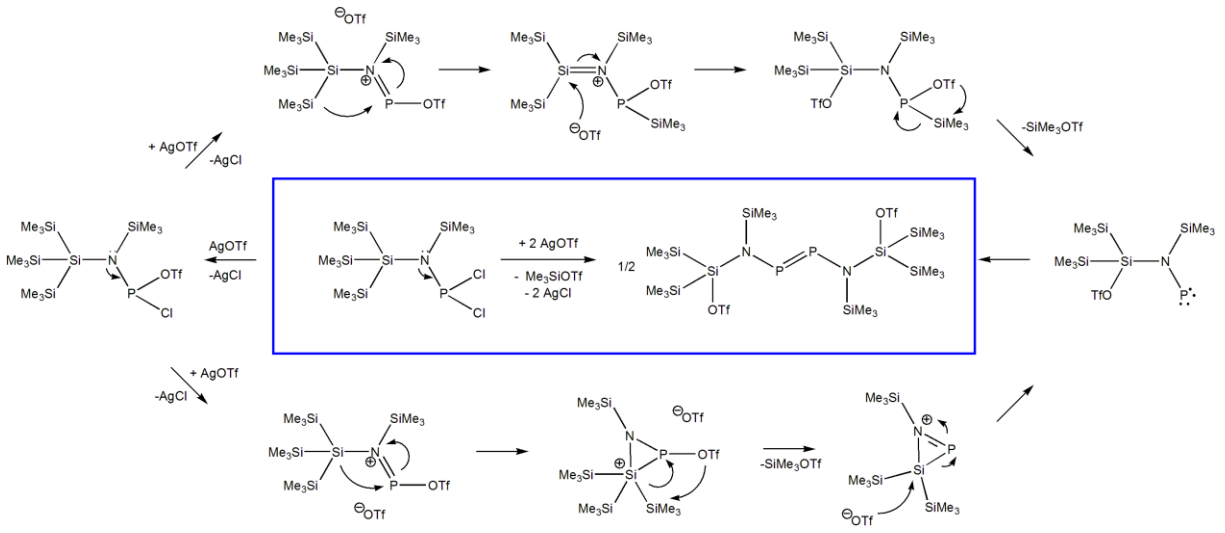
Si1, N1, P1, P2 und N2 liegen annähernd in einer Ebene (< N1-P1-P2-N2 = −178.9(2) °, < P2-P1-N1-Si1 = −1.5(3) °), während die P2-N2-Si5-Si6-Ebene orthogonal dazu steht (< P1-P2-N2-Si6 = −89.6(2) °). Im Unterschied dazu befindet sich in Bis[tris(trimethylsilyl)hydrazin]diphosphen $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)P{=}PN(SiMe_3)NSiMe_3)_2$ lediglich die N-P-P-N-Einheit in einer Ebene, während die $SiMe_3$-Gruppen an den Phosphor-gebundenen Stickstoff-Atomen außerhalb dieser Ebene liegen (Schema 5).

### 3.1.6 Zusammenfassung.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sowohl mit **4** als auch mit **5** die Darstellung eines disubstituierten Produkts bzw. einer P-P-verknüpften Spezies in hohen Ausbeuten (> 76 %) gelungen ist. Bei der Reaktion von *N*-[Tris(trimethylsilyl)silyl]-*N*-trimethylsilylamino-dichlorphosphan $(Me_3Si)_3SiN(SiMe_3)PCl_2$ (**1**) mit AgTFA werden beide Chloratome durch Trifluoracetatgruppen substituiert, wohingegen bei der Reaktion mit AgOTf kein einfacher Austausch stattfindet, sondern ein dimeres Produkt mit einer P-P-Doppelbindung entsteht, wobei eine formale Reduktion des Phosphors stattfindet.

Eine einfache Erklärung für die unterschiedliche Tendenz zur nukleophilen Substitution (**4**) bzw. zur Umlagerung/Dimerisierung (**5**) gibt es nicht. Ein offensichtlicher Unterschied der beiden Anionen TFA bzw. OTf ist die Ladungsverteilung der Carboxylat- bzw. Sulfonat-Einheit. Im Falle der Trifluoracetatgruppe (TFA) (**4**) ist die negative Ladung auf die zwei Sauerstoffatome des TFA-Substituenten verteilt, in der Trifluormethansulfonatgruppe (OTf) hingegen auf drei Sauerstoffatome (**5**), weshalb TFA das stärkere und härtere Nukleophil darstellt. Daher entsteht **4**, in dem die beiden Choratome durch TFA substituiert werden.

***Schema 6***. Zwei mögliche formale Mechanismen der Reaktion von *N*-[Tris(trimethylsilyl)silyl]-*N*-trimethylsilylamino-dichlorphosphan mit Silbertriflat zu (**5**).




Bei der Reaktion mit AgOTf ist eine Substitution der Chloratome als erster Reaktionsschritt ebenfalls wahrscheinlich, jedoch findet im weiteren Verlauf der Reaktion

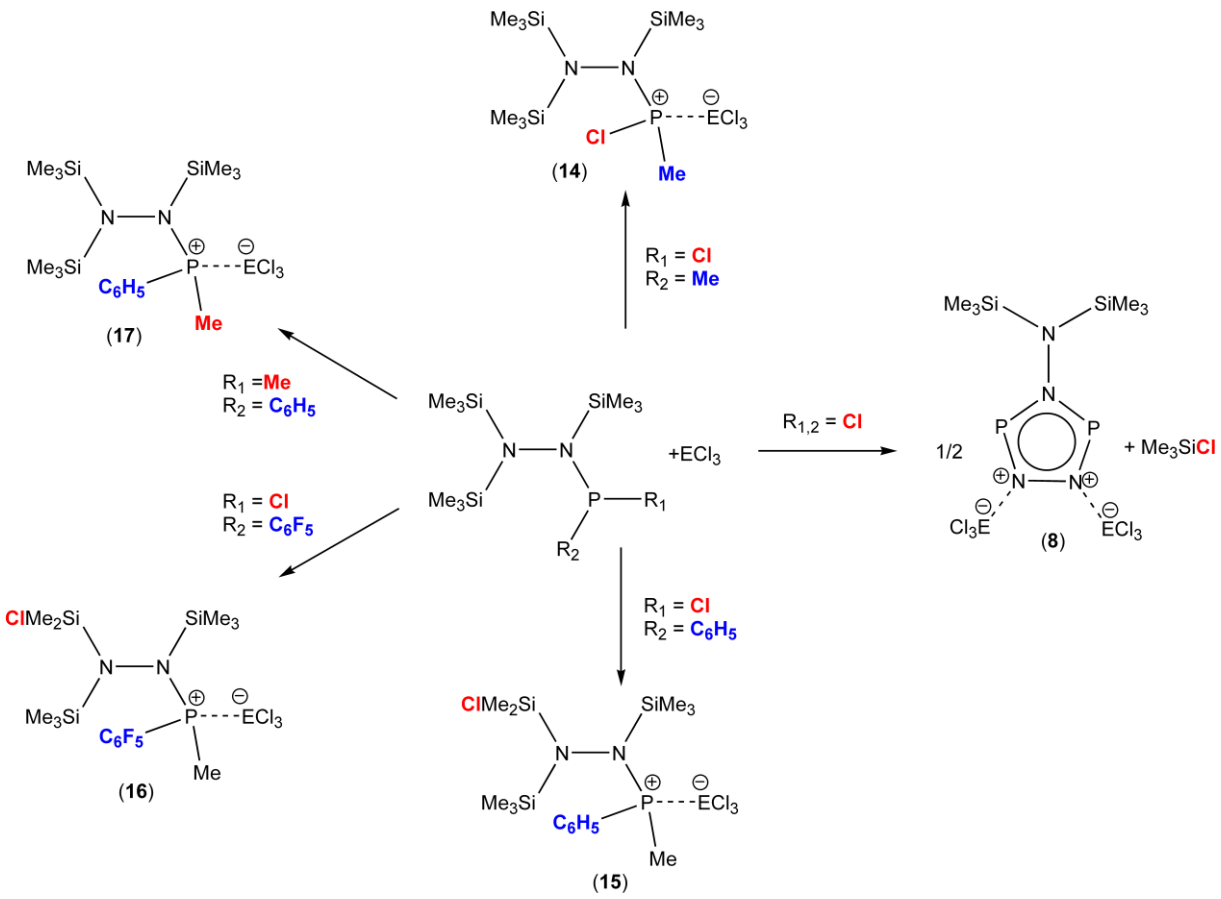
offensichtlich eine Abspaltung sowie eine Wanderung einer Silylgruppe statt. Die Reaktion könnte entweder 1) schrittweise unter Bildung einer P(OTf)$SiMe_3$-Gruppe und anschließender $Me_3SiOTf$-Eliminierung am Phosphor und Phosphiniden-Bildung oder 2) konzertiert durch $Me_3SiOTf$-Eliminierung zwischen der Hypersilylgruppe und einem möglichen, cyclischen Phosphenium-Kation $POTf^+$, ebenfalls unter Bildung eines Phosphinidens, erfolgen. Es ist zu erwähnen, dass die Reaktion mehrmals durchgeführt wurde und immer ohne Nebenprodukte zum gleichen Produkt führte.

## 3.2 Umsetzung verschiedener silylierter Hydrazinphosphane $(SiMe_3)_2NN(SiMe_3)P(Cl)R$ (R = Me, Ph, $C_6F_5$) und $(SiMe_3)_2NN(SiMe_3)P(Me)Ph$ mit unterschiedlichen Lewis-Säuren ($GaCl_3$, $AlCl_3$).

### 3.2.1 Einführung

Bisherige Reaktionen des silylierten Hydrazinphosphans $(SiMe_3)_2NN(SiMe_3)PCl_2$ (**7**) mit $GaCl_3$ führten in einer [3+2] Cycloaddition zu einem fünfgliedrigen Triazadiphosphol (**8**), das als $GaCl_3$-Mono- oder Diaddukt stabilisiert wird.[2] Die Lewis-Säure $GaCl_3$ ist notwendig, um die Aktivierungsbarriere für die Abspaltung von $Me_3SiCl$, die Triebkraft der Reaktion ist, herabzusetzen und um das Triazaphosphol durch Adduktbildung zu stabilisieren. Bei der analogen Arsen-Spezies führte die Umsetzung mit $GaCl_3$ hingegen nicht zu einer cyclischen Verbindung, sondern es erfolgte eine Chlor-Methyl-Austauschreaktion zwischen den Silylgruppen und dem Arsen-Zentrum, wobei das entstandene Dimethylarsan-Derivat schließlich als $GaCl_3$-Addukt isoliert wurde. Hierbei fungiert die Lewis-Säure als Katalysator und lässt sich mit einer stärkeren Base wie 4-*N*,*N*-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) abtrennen.

Da $(SiMe_3)_2NN(SiMe_3)PCl_2$ (**7**) und die analoge Arsen-Spezies $(SiMe_3)_2NN(SiMe_3)AsCl_2$ mit der Lewis-Säure $GaCl_3$ zu zwei unterschiedlichen Verbindungen reagieren, war es interessant zu untersuchen, wie sich verschiedene Substituenten am Phosphor auf den Reaktionsverlauf auswirken. Dazu wurden verschiedene substituierte silylierte Hydrazinphosphan-Derivate {$(SiMe_3)_2NN(SiMe_3)P(Cl)R$ (R = Me, Ph, $C_6F_5$) und $(SiMe_3)_2NN(SiMe_3)P(Me)Ph$} synthetisiert und diese mit verschiedenen Lewis-Säuren ($GaCl_3$ und $AlCl_3$) umgesetzt (Schema 7).

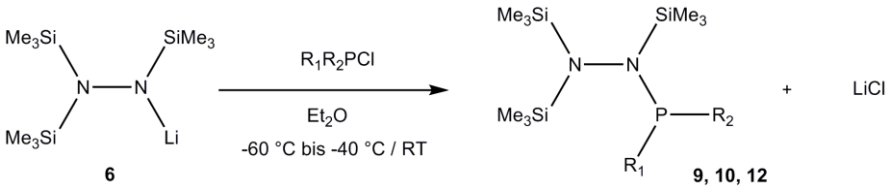



***Schema 7.*** Reaktionswege von substituiertem $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)P(R_1)R_2$ nach Zugabe von $ECl_3$ (E = Al, Ga).

### 3.2.2 Darstellung und Charakterisierung der Ausgangsverbindungen.

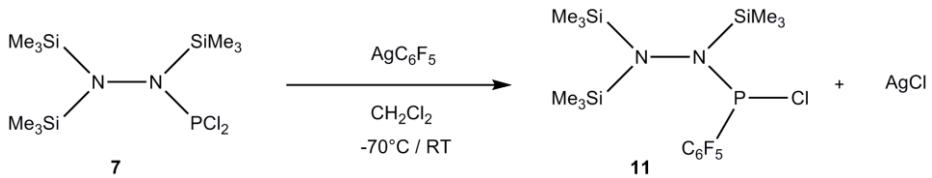
#### 3.2.2.1 Darstellung und Charakterisierung der Ausgangsverbindungen $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)P(Cl)R$ (R = Me, Ph, $C_6F_5$) (9), (10), (11) und $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)P(Me)Ph$ (12)

***Schema 8.*** Synthese der Hydrazinphosphane ($R_1$ = Cl, $R_2$ = Me, Ph; $R_1$ = Me, $R_2$ = Ph).



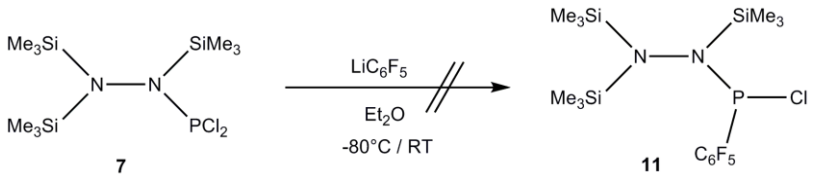

Die silylierten Hydrazinphosphane $(SiMe_3)_2NN(SiMe_3)P(Cl)Me$ (**9**), $(SiMe_3)_2NN(SiMe_3)P(Cl)Ph$ (**10**) und $(SiMe_3)_2NN(SiMe_3)P(Me)Ph$ (**12**) lassen sich in einer Salzeliminierungsreaktion aus einer Lösung des entsprechenden Chlorphosphan $R_1R_2PCl$ ($R_1$ = Cl, $R_2$ = Me, Ph; $R_1$ = Me, $R_2$ = Ph) mit Lithium-*N,N',N'*-tris(trimethylsilyl)hydrazid $(SiMe_3)_2NN(SiMe_3)Li$ (**6**) in Diethylether bei -60 bis -40 °C schnell, sauber und mit sehr guten bis moderaten Ausbeuten ( > 60 %) synthetisieren. Nach Extraktion mit *n*-Hexan werden **9**, **10** und **12** jeweils in Form eines farblosen Feststoffs erhalten (**10** und **12** können zur Reinigung sublimiert werden). **9**, **10** und **12** sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich, jedoch in einer Argon-Atmosphäre und in üblichen organischen Lösungsmitteln (z.B. $CH_2Cl_2$, Ether, *n*-Hexan) über einen längeren Zeitraum stabil. Unbegrenzt lagern lassen sich die Verbindungen unter Lichtausschluss in einer abgeschmolzenen Glasampulle. Zusammen mit der sehr guten Löslichkeit in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln macht dies **9, 10** und **12** zu guten Ausgangsverbindungen für neue Synthesen.

***Schema 9.*** Synthese von $(Me_3Si)NN(SiMe_3)P(C_6F_5)Cl$ (**11**) aus $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)PCl_2$ (**7**) und $AgC_6F_5$.



Im Gegensatz zu **9**, **10** und **12** wurde *N,N',N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazin-(pentafluorphenyl)chlorphosphan $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)P(C_6F_5)Cl$ (**11**) nicht in der analogen Salzeliminierungsreaktion (Schema 10) dargestellt (siehe unten). Die Synthese von **11** erfolgte durch Zugabe einer Lösung von Pentafluorphenylsilber $AgC_6F_5$ in Dichlormethan zu einer Lösung von *N,N',N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazindichlorphosphan $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)PCl_2$ (**7**) (Schema 9). Nach Extraktion mit *n*-Hexan wird **11** in Form eines gelben Öls erhalten, welches zur Reinigung sublimiert wird. **11** wird dabei als kristalliner farbloser Feststoff erhalten. Die $^{31}$P-NMR-Resonanz von **11** liegt bei 105.7 ppm, gemessen in $CD_2Cl_2$ (vgl. $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)PCl_2$ (**7**) 165 ppm in Pentan/$C_6D_6$ [15] und 166.6 ppm in $CDCl_3$ [6]).

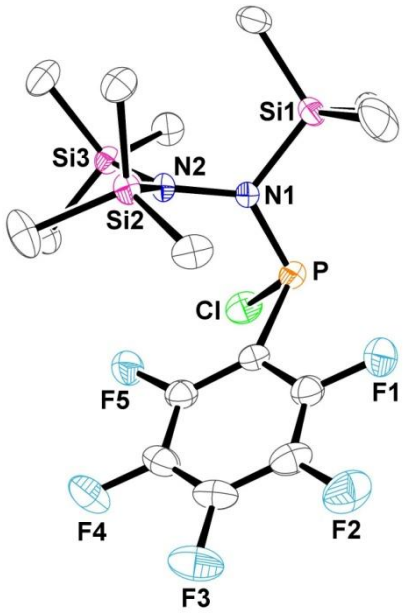
***Schema 10.*** Versuchte Synthese von **11** aus *N,N',N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazindichlorphosphan (**7**) und $LiC_6F_5$.




Es ist nicht gelungen, **11** durch Reaktion von $(SiMe_3)_2NN(SiMe_3)PCl_2$ (**7**) mit $LiC_6F_5$, welches *in situ* aus Brompentafluorbenzol $BrC_6F_5$ und *n*-BuLi hergestellt wurde, darzustellen (Schema 10). Das $^{31}$P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung hat gezeigt, dass neben 53 % der Ausgangsverbindung $(SiMe_3)_2NN(SiMe_3)PCl_2$ (**7**) nur 39 % des gewünschten Produkts *N,N',N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazin(pentafluorphenyl)chlorphosphan $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)P(C_6F_5)Cl$ (**11**) entstanden sind. Mit einer anschließend durchgeführten Sublimation konnte keine Abtrennung des Edukts erzielt werden.

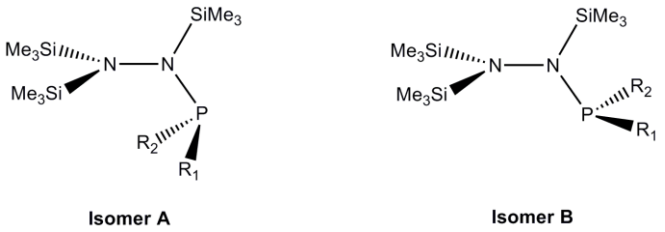
### 3.2.2.2 Kristallstruktur von 11.

***Abbildung 3***. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **11** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome sind nicht dargestellt). Strukturdaten siehe Kapitel 6.3.2.




**11** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 3). Wie bereits theoretisch untersucht wurde,[2,6] können silylierte Hydrazinphosphane in zwei möglichen Konfigurationen vorliegen. Der Unterschied zwischen beiden Isomeren ist die Position der $PR_1R_2$-Einheit, bei der sich die beiden Substituenten am Phosphor ($R_1$, $R_2$) entweder in *trans*- oder *cis*-Konfiguration zur $SiMe_3$-Gruppe an N1 befinden können (Schema 11, Isomere A und B). In *N,N',N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazinchlorphenylphosphan $(SiMe_3)_2NN(SiMe_3)P(Cl)Ph$ (**10**) liegen die beiden Substituenten am Phosphor (Cl, Ph) in *trans*-Stellung zur $SiMe_3$-Gruppe vor,[6] auch *N,N',N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazin(pentafluorphenyl)chlorphosphan $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)$-$P(C_6F_5)Cl$ (**11**) weist die *trans*-Konfiguration auf.

***Schema 11.*** Mögliche Isomere für silylierte Hydrazinphosphane (A: *trans*-Isomer, B: *cis*-Isomer).

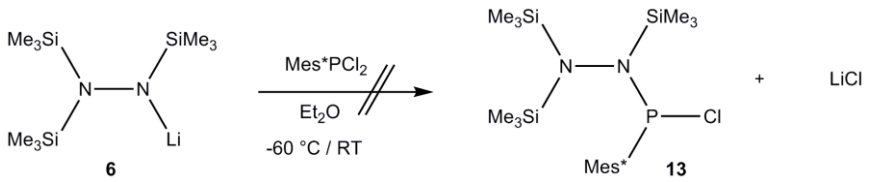



Im Vergleich zu **10** treten weitere Gemeinsamkeiten auf, wie zwei aufeinander senkrecht liegende Ebenen (< P-N1-N2-Si3 in **10**: 88.4(3) °; in **11**: 91.8(1) °). Außerdem ist das N1-Atom, ebenso wie in **10**, ideal trigonal planar koordiniert (**10**: Winkelsumme 359.95 °, **11**: Winkelsumme 359.96 °), Das Elektronenpaar am N-Atom befindet sich somit in einem reinen p-Orbital, wodurch eine Hyperkonjugation mit dem benachbarten σ*-Orbitalen der Phosphor-Chlor, bzw. Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen möglich ist (LP(N) → σ*(P-Cl/C)). Dadurch wird die P-N-Bindung kürzer und die P-Cl- und P-C Bindungen länger, was bereits für **10** gezeigt wurde, wo der P-N-Abstand mit 1.683(3) Å kürzer als eine P-N-Bindung ($d_{kov}$(P-N) = 1.76 Å) ist und der P-Cl-Abstand mit 2.134(2) Å deutlich länger als in $PCl_3$ ($d_{kov}$(P-Cl) = 2.043(3) Å[6] ist. Auch in **11** hat der P-N-Abstand mit 1.671(1) Å (**10**: 1.683(3) Å) deutlichen Doppelbindungscharakter ($d_{kov}$(P-N) = 1.76 Å und $d_{kov}$(P=N) = 1.52 Å)[5] und die P-Cl-Bindung ($d$(P-Cl) = 2.1050(6) Å) ist um 0.062 Å länger als die P-Cl-Bindung in $PCl_3$.[6]

### 3.2.2.3 Versuchte Darstellung von *N,N',N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazin-chlor(2,4,6-tri-*tert.*-butylphenyl)phosphan $(SiMe_3)_2NN(SiMe_3)P(Cl)Mes^*$ (13).

Neben der Synthese des Methyl- und Phenylderivates wurde in einer weiteren Salzeliminierungsreaktion (Schema 12) versucht, eine Tri-*tert.*-butylphenyl-chlorphosphan-Gruppe (PClMes*) an das Hydrazin-Fragment zu addieren, um dieses Produkt als Ausgangssubstanz für weitere Lewis-Säure-Reaktionen zu verwenden.

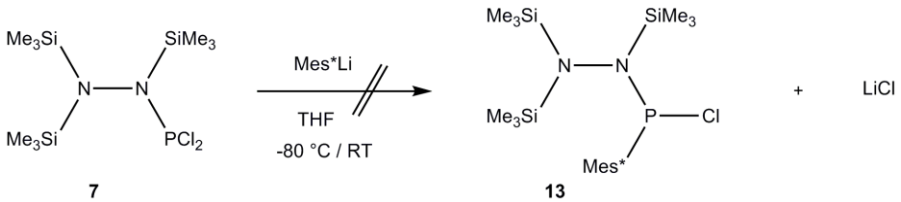
***Schema 12.*** Versuchte Synthese von **13** aus Lithium-*N,N',N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazid und $Mes^*PCl_2$.




Die versuchte Synthese von *N,N',N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazin-chlor(2,4,6-tri-*tert.*-butylphenyl)phosphan $(SiMe_3)_2NN(SiMe_3)P(Cl)Mes^*$ (**13**) erfolgte durch Zugabe einer Lösung von Lithium-*N,N',N'*-tris(trimethylsilyl)hydrazid $(SiMe_3)_2NN(SiMe_3)Li$ (**6**) in Diethylether zu einer Lösung von 2,4,6-tri-*tert.*-butylphenyl-dichlorphosphan $Mes^*PCl_2$ bei -60 °C. In den $^{31}$P-NMR-Spektren des Reaktionsgemisches beobachtete man jedoch neben 66 % des Edukts 2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenyl-dichlorphosphan $Mes^*PCl_2$ die Bildung von Bis-2,4,6-tri-*tert.*-butylphenyldiphosphen $Mes^*PPMes^*$ (22 %) und 12 % *N,N*-bis(trimethylsilyl)amino-*tert.*-butylphenylphosphazen $(Me_3Si)_2NNPMes^*$ als Hauptprodukte.

Im Folgenden wurde deshalb versucht, **13** mittels einer Substitutionsreaktion (Schema 13) darzustellen. Dieser Syntheseversuch erfolgte ausgehend aus *N,N',N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazindichlorphosphan $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)PCl_2$ (**7**) und Mes*Li, welches aus Mes*Br und *n*-BuLi erhalten wurde. In den $^{31}$P-NMR-Spektren des Reaktionsgemisches beobachtete man neben 22 % der Ausgangsverbindung $(SiMe_3)_2NN(SiMe_3)PCl_2$ (**7**) die Bildung von 60 % Bis-2,4,6-tri-*tert.*-butylphenyldiphosphen $Mes^*PPMes^*$ und 18 % *N,N*-bis(trimethylsilyl)amino-*tert.*-butylphenylphosphazen $(Me_3Si)_2NNPMes^*$ als Hauptprodukte.

***Schema 13.*** Versuchte Synthese von **13** aus *N,N',N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazindichlorphosphan und Mes*Li.




Anscheinend ist es aufgrund des hohen sterischen Anspruches der 2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenyl-Gruppe nicht möglich, das gewünschte Phosphan darzustellen. Die Bildung von *N,N*-bis(trimethylsilyl)amino-*tert.*-butylphenylphosphazen, $(Me_3Si)_2NNPMes^*$, gibt zwar einen

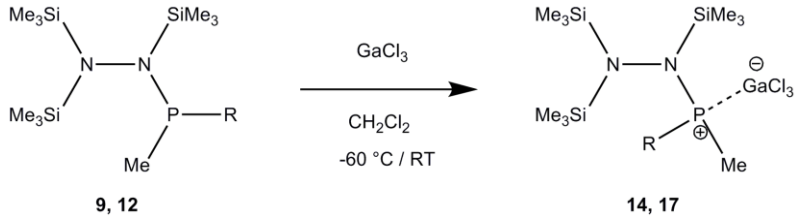
Hinweis darauf, dass sich **13** zumindest teilweise intermediär bildet, aber sich im weiteren Reaktionsverlauf zersetzt oder $Me_3SiCl$ abspaltet.

### 3.2.3 Darstellung und Charakterisierung der Hydrazinphosphan · Galliumtrichlorid-Addukte

#### 3.2.3.1 Darstellung und Charakterisierung der Hydrazinphosphan · Galliumtrichlorid-Addukte $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)P(Me)R \cdot GaCl_3$ (R = Cl (14) R = Ph (17), $(Me_3Si)(Me_2ClSi)NN(SiMe_3)P(Me)R \cdot ECl_3$ (R = Ph ; E = Ga, Al (15, 18); R = $C_6F_5$ (16).

Durch Zugabe von $GaCl_3$ lassen sich aus **9** und **12** die entsprechenden Addukte bilden (Schema 14). Dazu wird eine Lösung des jeweiligen Hydrazinphosphans in Dichlormethan bei -30 °C bis -70 °C mit $GaCl_3$ versetzt, wobei die $GaCl_3$-Addukte **14** und **17** nach Entfernen des Lösungsmittels in Form farbloser Kristalle isoliert werden konnten.

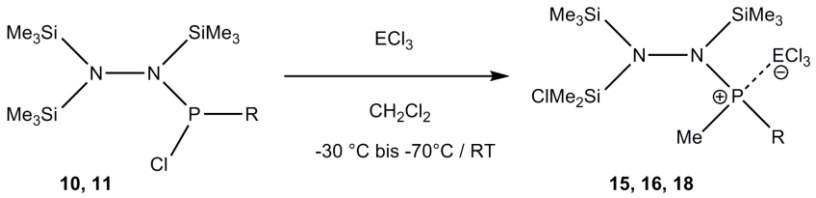
***Schema 14.*** Synthese der Hydrazinphosphan · $GaCl_3$-Addukte $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)P(Me)R \cdot GaCl_3$ (R = Cl, Ph) (**14**, **17**).



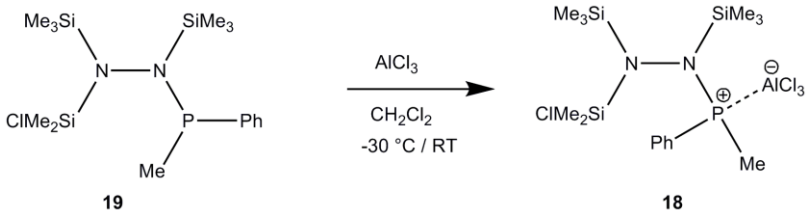

**9, 12** **14, 17**

Im Gegensatz dazu erfolgt bei der Umsetzung von **10** und **11** mit $GaCl_3$ bzw. $AlCl_3$ eine Chlor-Methyl-Austauschreaktion, die zur Bildung der $GaCl_3$- bzw. $AlCl_3$-Addukte von **15**, **16** und **18** führt (Schema 15). Darüber hinaus konnte **18** noch auf einem anderen Weg synthetisiert werden. Dazu wurde **15** mit DMAP umgesetzt, um das $GaCl_3$ zu entfernen und das isolierte Produkt anschließend mit $AlCl_3$ umgesetzt (Schema 16).

***Schema 15.*** Synthese der Hydrazinphosphan · $GaCl_3$-Addukte $(Me_3Si)(Me_2ClSi)NN(SiMe_3)$-$P(Me)R \cdot ECl_3$ (R = Ph ; E = Ga, Al (**15**, **18**); R = $C_6F_5$ (**16**).

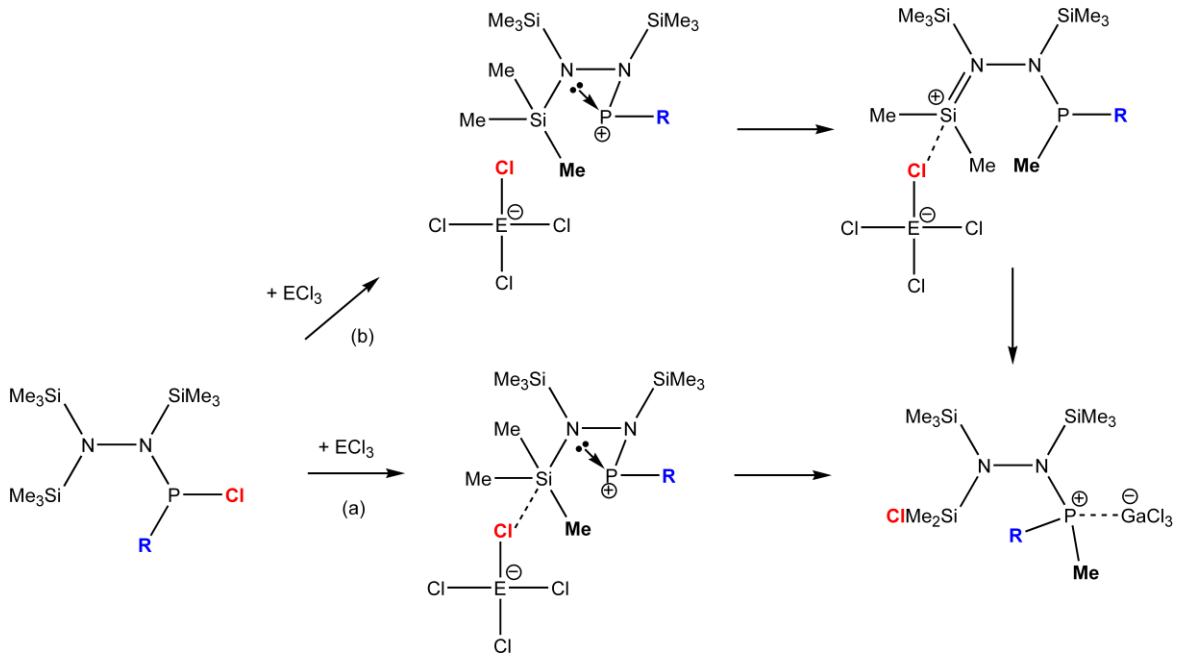



***Schema 16***. Zweite Darstellungsweise von **18** mit der Reaktion von *N,N',N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazinchlorphenylphosphan und $AlCl_3$.




Diese Austausch-Reaktionen verlaufen über eine instabile, reaktive Zwischenstufe, die sich bei Zugabe der Lewis-Säure anhand einer kurzfristig auftretenden, tiefroten Färbung zeigt. Im Gegensatz dazu entstand bei der Reaktion von **14** und **17** mit $GaCl_3$ eine farblose Lösung. Als instabile reaktive Zwischenstufe kann man ein $(Me_3Si)_2NN(Me_3Si)PR^+$-Kation (R = Ph, $C_6F_5$) annehmen. Die Bildung eines Hydrazinarsenium-Kations wurde bereits bei der Chlor-Methyl-Austauschreaktion von $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)AsCl_2$ mit $GaCl_3$ als reaktive Zwischenstufe formuliert.[1] Innerhalb weniger Stunden reagiert das Phosphor-Kation vollständig zu **15**, **16** und **18**, was sich gut anhand der Entfärbung der Reaktionslösung von rot nach farblos erkennen lässt. Die $^{31}$P-NMR Spektren der Lewis-Säure-Addukte **15** und **18** zeigen als vorwiegende Spezies eine sehr breite Resonanz bei ca. 30 ppm, daneben sind in geringer Konzentration die relativ scharfen Resonanzen der Austauschprodukte ohne Lewis-Säure (**19**, **20**) bei ca. 42 und 40 ppm zu erkennen. Das $^{31}$P-Spektrum von **16** zeigt zwei sehr breite Resonanzen bei 45 und 44 ppm (s. Kapitel 3.2.4). Die starke Signalbreite ist vermutlich teilweise durch den Einfluss der Quadrupol-Kerne Gallium und Aluminium zu begründen, ob jedoch auch eine Dynamik durch das Gleichgewicht zwischen freiem und koordiniertem Phosphan einen Einfluss hat, ist derzeit noch nicht aufgeklärt.

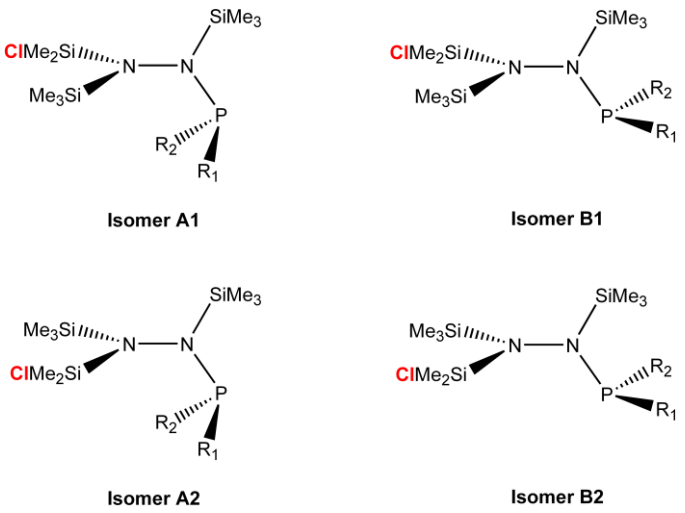
***Schema 17.*** Mögliche Reaktionsmechanismen für die Chlor-Methyl-Austausch-Reaktion in Aryl-substituierten Chlorhydrazinphosphanen (E = Al, Ga; (a) konzertierter und (b) schrittweiser Reaktionsverlauf).




Als möglichen Reaktionsmechanismus für den Chlor-Methyl-Austausch lassen sich zwei verschiedene Wege formulieren (Schema 17), die beide jeweils zur Bildung eines cyclischen Phosphor-Kations führen. In einem schrittweisen Mechanismus (Schema 17 (b)) wird zuerst Chlorid abgespalten und es bildet sich das Tetrachlorgallat $GaCl_4^-$. In der entstandenen kationischen P-N-Verbindung erfolgt die Wanderung einer Methylgruppe vom Silicium zum Phosphor und das $GaCl_4^-$ überträgt ein Chlorid auf das Si-Atom der $Me_2Si{=}N$-Gruppe. Neben dem schrittweisen Mechanismus lässt sich zusätzlich ein konzertierter Reaktionsverlauf (Schema 17 (a)) formulieren. Hierbei erfolgen die Chlorid-Übertragung und die Methyl-Wanderung gleichzeitig und es existiert, im Gegensatz zum schrittweisen Verlauf, nur eine Zwischenstufe. Zusätzlich zu diesen intramolekularen Mechanismen, sind ebenfalls intermolekulare Reaktionen denkbar.

Bei der Reaktion von Hydrazinchlormethylphosphan (**9**) mit $GaCl_3$ hingegen wurde kein Chlor-Methyl-Austausch beobachtet. Der Grund dafür ist vermutlich die geringe Stabilisierung der kationischen Phoshor-Zwischenstufe durch den Methylrest im Gegensatz zu den Arylsubstituenten Phenyl und $C_6F_5$.

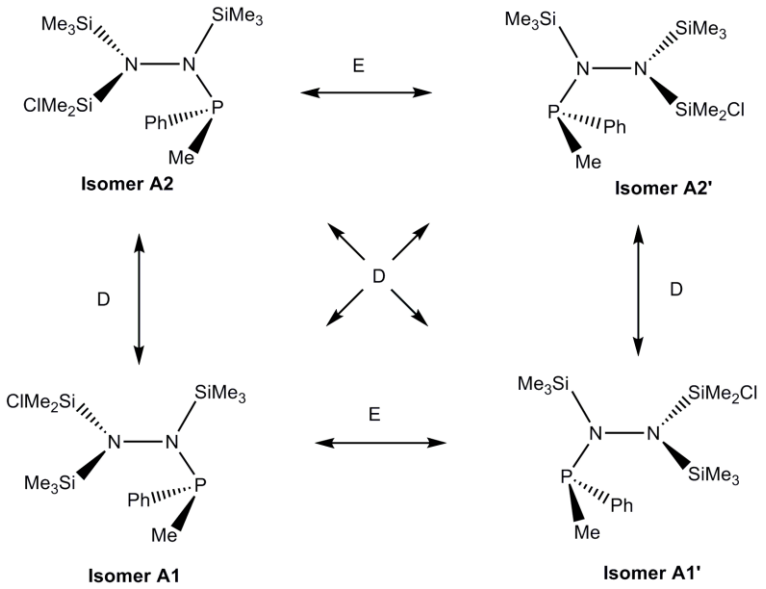
***Schema 18.*** Mögliche Isomere der Hydrazinphosphan-$ECl_3$-Addukte (E = Al, Ga).



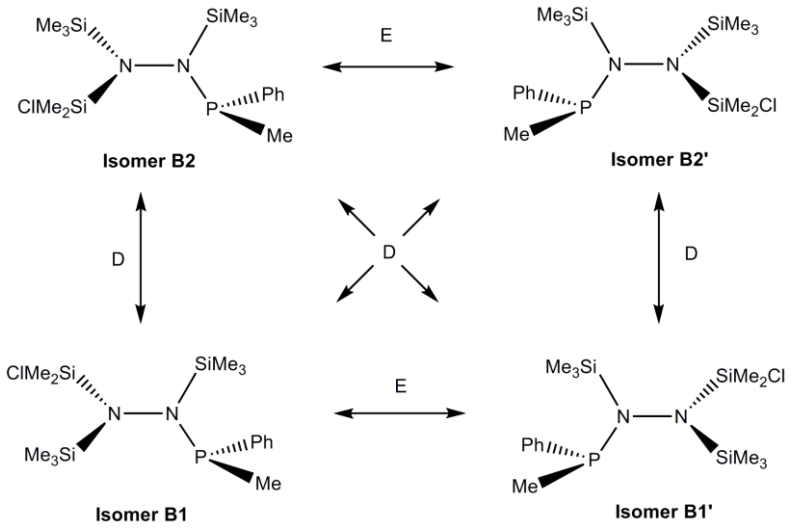

Ebenso wie die silylierten Hydrazinphosphane **9**, **10**, **11** und **12** können auch die $GaCl_3$-Addukte bzw. die freien Phosphane nach Abtrennung der Lewis-Säure mit DMAP theoretisch als zwei mögliche *trans*- oder der *cis*-Isomere (Isomer A und B) vorkommen. Da die Rotation um die P-N-Bindung gehindert ist, sind beide Isomere konstitutionsstabil, und können daher als Diastereomere aufgefasst werden.

Da allerdings der Chlor-Methyl-Austausch an beiden $SiMe_3$-Gruppen am N2-Atom erfolgen kann und sich die Hydrazin-Einheit dadurch zu einer chiralen Gruppe verändert, lassen sich zu den beiden Isomeren A1 und B1 (Schema 18) jeweils ein Diastereomer formulieren (Isomer A2 und B2). Da die Phosphan-Einheit ebenfalls ein chirales Zentrum darstellt, resultiert daraus das Vorliegen von vier möglichen Isomeren (zwei diastereomeren Paaren) A1, A2, B1 und B2. Zu jedem Diastereomer existiert das zugehörige Spiegelbildisomer (Enantiomer) (A1‘, A2‘, B1‘ und B2‘), was insgesamt zum Vorliegen von acht denkbaren Isomeren führen könnte (siehe Schema 19 und Schema 20). Allerdings lassen sich in NMR-Spektren grundsätzlich nur Diastereomere unterscheiden.

***Schema 19.*** *Trans*-Isomere A1 und A2 mit den jeweiligen Enantiomeren A1‘ und A2‘.



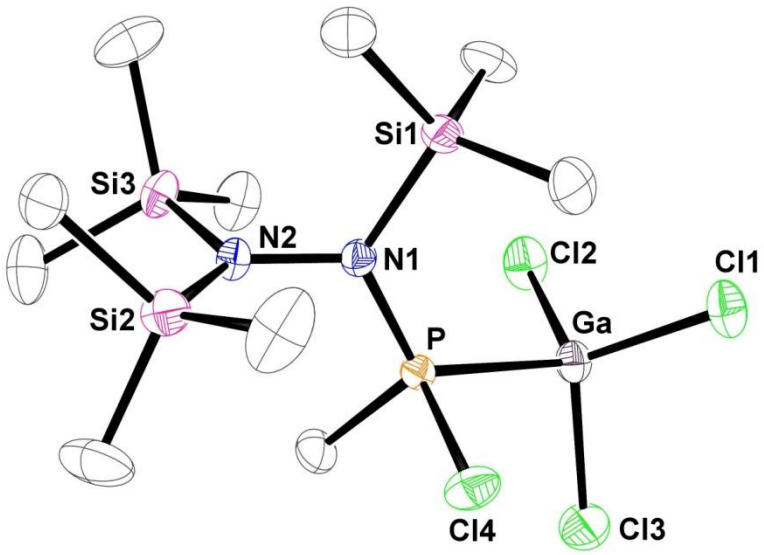

***Schema 20.*** *Cis*-Isomere B1 und B2 mit den jeweiligen Enantiomeren B1‘ und B2‘.




Die in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen liegen sowohl im Festkörper (lt. Kristallstrukturanalyse) als auch in Lösung (lt. NMR) als *trans*-Isomere vor. Die daraus resultierenden beiden Diastereomere A1 und A2 führen im $^{1}H$ und $^{31}P$-NMR zu sehr komplexen Spektren, daher war eine eindeutige Signalzuordnung nur durch korrelierte $^{1}H/^{13}C$-Spektren möglich. Die beiden Diastereomere sind im experimentellen Teil 4 dieser Arbeit mit A1 und A2 gekennzeichnet.

### 3.2.3.2 Kristallstrukturen von 14, 15, 17 und 18.

***Abbildung 4***. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **14** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome sind nicht dargestellt). Strukturdaten siehe Kapitel 6.4.2.



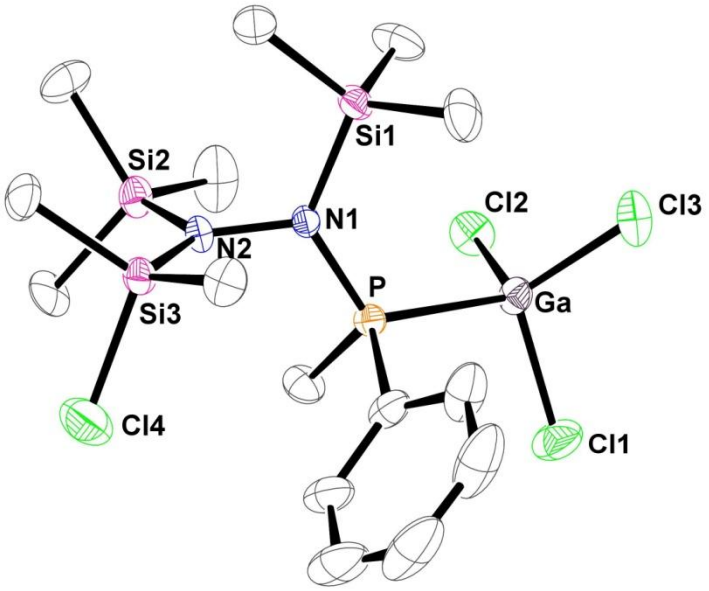

**14** kristallisiert in der monoklinen, chiralen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 4) und weist *trans*-Konfiguration auf, was sich mit dem erhöhten Platzanspruch der Lewis-Säure begründen lässt. Der N-N-P-Winkel von 117.61(8) ° in **14** ist größer als der N-N-P-Winkel in **15** (116.0(1) °) (siehe unten). Grund dafür ist, dass in **14** anstelle des sperrigen Phenylrests in **15,** ein Chlor-Atom als Substituent am Phosphor gebunden ist. Dieses benötigt weniger Platz, daher ist der N-N-P-Winkel kleiner. Ebenso wie **10** zeigt auch **14** eine annähernd gestaffelte Anordnung, bei der zwei Ebenen P–N1–N2 und N1–N2–Si3 auftreten, die mit 98.79(10) ° (< P–N1–N2–Si3) fast senkrecht aufeinander liegen. Die N-Atome sind ideal trigonal planar koordiniert (Σ < (N1) = 359.75 °, Σ < (N2) = 359.54 °). Das P-Atom befindet sich in einer pyramidalen Umgebung (die Bindungswinkel liegen im Bereich zwischen 110 und 122 °).

Die P-N-Bindung liegt mit 1.647(1) Å zwischen einer P-N-Einfachbindung (1.76 Å) und einer N-P-Doppelbindung (1.52 Å).[5] Daher ist eine Hyperkonjugation des p-Orbitals am Stickstoff mit dem benachbarten σ*-Orbital der Phosphor-Chlor-Bindung möglich (LP(N) →

σ*(P-Cl)), wodurch die P-N-Bindung (1.647(1) Å) kürzer ($d_{kov}$(N-P) = 1.76 Å) und die P-Cl-Bindung (2.0470(5) Å) etwas länger ($d_{kov}$(P-Cl) = 2.04 Å) wird.[5] Die N-N-Bindungslänge von 1.4626(15) Å entspricht in guter Näherung einer N-N-Einfachbindung ($d_{kov}$(N-N) = 1.48 Å)[5] und ist mit den N-N-Bindungslängen in $(Me_3Si)_2NN(Me_3Si)P(Cl)Ph$ (**10**) mit 1.473(4) Å[6] und $(Me_3Si)_2NN(Me_3Si)PPh_2$ mit 1.476(3) Å[6] vergleichbar.

Die Bindung zwischen der Lewis-Säure $GaCl_3$ und dem Phosphor-Atom des Hydrazinphosphans kann als Donor-Akzeptor-Bindung beschrieben werden. Die Länge der Ga-P-Bindung (2.4201(3) Å) ist deutlich kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien ($\Sigma r_{VdW}$ (Ga-P) = 3.80 Å)[9] und hat daher starken kovalenten Charakter ($d_{kov}$(Ga-P) = 2.36 Å)[5]. Die Bindungslänge ist vergleichbar mit der Ga-P-Bindung in $(t\text{-Bu})_2(Cl)P \cdot GaCl_3$ (2.40(1) Å)[10].

***Abbildung 5***. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **15** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome sind nicht dargestellt). Strukturdaten siehe Kapitel 6.5.2.




**15** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 5). Wie **10** kommt auch das $GaCl_3$-Addukt **15** in der *trans*-Konfiguration vor. Der N-N-P-Winkel in **15** ist mit 116.0(1) ° im Vergleich zu **10** (110.5(2) °) aufgrund sterischer Effekte etwas größer und ist mit dem N-N-P-Winkel in $(Me_2(Cl)Si)_2NN(Me_3Si)AsMe_2 \cdot GaCl_3$ (115.6(2) °)[2] gut vergleichbar.

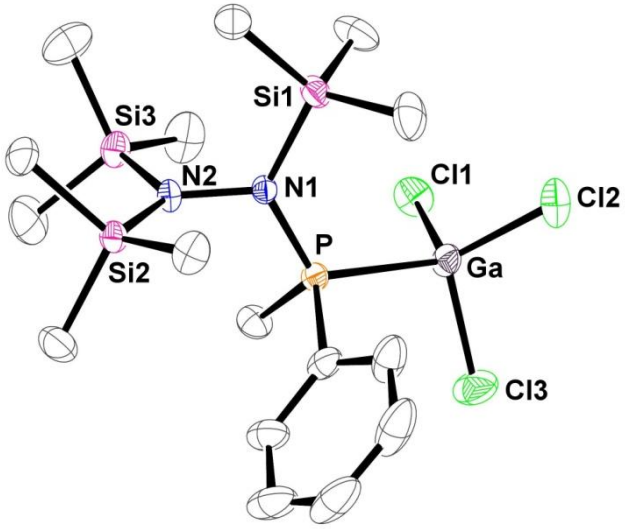
Ähnlich den bereits beschriebenen silylierten Hydrazin-Verbindungen $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)E(R_1)R_2$ (E = P: $R_1$,$R_2$ = Cl; $R_1$ = Cl, $R_2$ = Ph; $R_1$,$R_2$ = Ph; E = As: $R_1$,$R_2$ = Cl)[2,6] und $(Me_2(Cl)Si)_2NN(Me_3Si)AsMe_2$[2] zeigt auch **15** eine gestaffelte Anordnung, bei der zwei annähernd senkrecht zueinander stehende Ebenen P–N1–N2 und N1–N2–Si3 auftreten (< P–N1–N2–Si3) = 88.02(13) °). Die N-Atome sind ideal trigonal planar (Σ <(N1) = 359.87 °, Σ < (N2) = 359.68 °), das Phosphor-Atom pyramidal koordiniert (die Bindungswinkel liegen zwischen 101 und 118 °).

Im Gegensatz zu den P-C-Bindungslängen 1.809(2) Å ($P–C_{Ph}$) und 1.805(2) Å ($P–C_{Me}$)), die im Bereich typischer P-C-Einfachbindungen liegen ($d_{kov}$(P-C) = 1.87 Å), ist die P-N-Bindung mit 1.679(2) Å) etwas kürzer als eine typische P-N-Einfachbindung ($d_{kov}$(P-N) = 1.76 Å), sie lässt sich allerdings gut mit den P-N-Bindungen in $(Me_3Si)_2NN(Me_3Si)P(Cl)Ph$ (**10**) mit 1.683(3) Å und $(Me_3Si)_2NN(Me_3Si)P(Ph)_2$ mit 1.704(2) Å vergleichen.[6] Solch kurze P-N-Bindungen (1.67 Å) wurden bereits bei einer Reihe von Amino/Iminophosphanen ($R_2N–P=N–R'$)[11] und Cyclodiphosph(V)azenen[12] gefunden. Die N-N-Bindungslänge mit 1.466(2) Å entspricht in guter Näherung einer N-N-Einfachbindung (1.48 Å)[5] und ist vergleichbar mit den N-N-Bindungslängen in $(Me_3Si)_2N–N(Me_3Si)–P(Ph)Cl$ (**10**) mit 1.473(4) Å und $(Me_3Si)_2N–N(Me_3Si)–P(Ph)_2$ mit 1.476(3) Å.[6]

Wie $(Me_2(Cl)Si)_2NN(Me_3Si)AsMe_2 \cdot GaCl_3$ ist auch **15** ein typischer Charge-Transfer-Komplex. Die Bindung zwischen der Lewis-Säure $GaCl_3$ und dem Phosphor-Atom des Hydrazinphosphans kann als Donor-Akzeptor-Bindung formuliert werden. Die Ga-P-Bindungslänge mit 2.3892(7) Å ist gut vergleichbar mit der in $(t\text{-Bu})_2(Cl)P \cdot GaCl_3$ (2.40(1) Å).

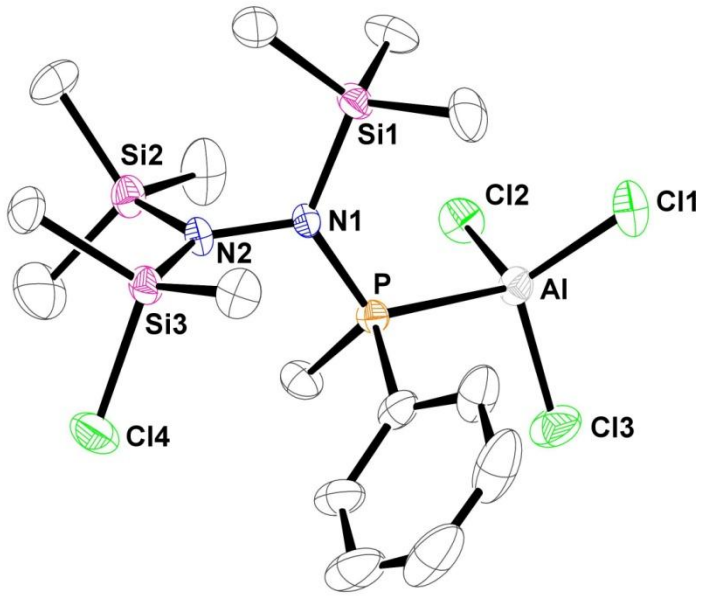
Die Konfiguration entlang der Ga-P-Achse ist gestaffelt und nicht auf Deckung, wie in $(Me_2(Cl)Si)_2NN(Me_3Si)AsMe_2 \cdot GaCl_3$, bei dem angenommen wurde, dass das Auftreten der ungewöhnlichen ekliptischen Konfiguration auf Packungseffekte im Festkörper zurückzuführen ist.[2]

***Abbildung 6***. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **17** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome sind nicht dargestellt). Strukturdaten siehe Kapitel 6.6.2.




**17** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 6). Strukturell ist **17** mit $(Me_3Si)_2NN(Me_3Si)P(Cl)Me \cdot GaCl_3$ (**14**), $(Me_3Si)(Me_2ClSi)NN(Me_3Si)P(Me)Ph \cdot GaCl_3$ (**15**) und $(Me_3Si)(Me_2ClSi)NN(Me_3Si)$-$P(Me)Ph \cdot AlCl_3$ (**18**) vergleichbar, da **17** ebenfalls eine *trans*-Konfiguration und eine gestaffelte Anordnung der Substituenten aufweist. Außerdem sind die beiden Stickstoffatome N1 und N2 bzw. das Phosphoratom, wie schon in **14**, **15** und **18** beschrieben, trigonal planar bzw. pyramidal koordiniert. Auch die Donor-Akzeptor-Bindung P-Ga liegt mit 2.3876(3) Å im Bereich dieser Bindungslängen von **14** und **15** bzw. der P-Al-Bindung von **18**.

***Abbildung 7***. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **18** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome und Fehlordnung sind nicht dargestellt). Strukturdaten siehe Kapitel 6.7.2.



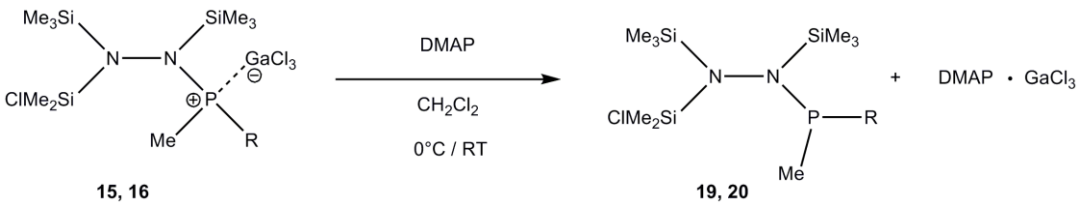

**18** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 7) und verhält sich strukturell wie das analoge $GaCl_3$-Addukt **15**. **18** liegt in *trans*-Konfiguration vor und hat aufgrund zweier senkrecht zueinander stehender Ebenen P–N1–N2 und N1–N2–Si3 (< P–N1–N2–Si3) = 88.02(13) °) eine gestaffelte Anordnung. Der N-N-P-Winkel ist mit 116.60(8) ° etwas größer als in **15** (116.0(1) °. Eine weitere Übereinstimmung mit **15** sind die ideal trigonal planaren Koordinationen an den beiden Stickstoff-Atomen N1 und N2 (Σ < (N1) = 359.89 °, Σ < (N2) = 359.68 °) und die pyramidale Umgebung am Phosphoratom (die Bindungswinkel liegen zwischen 108 und 119 °).

Die P-N-Bindungslänge von 1.686(1) Å ist etwas größer als die P-N-Bindung in **15** (1.679(2) Å), aber deutlich kürzer als eine typische P-N-Einfachbindung (1.76 Å)[5]. Die N-N-Bindungslänge entspricht mit 1.472(2) Å einer N-N-Einfachbindung (1.48 Å)[5] und lässt sich, genau wie **15**, mit den N-N-Bindungslängen in $(Me_3Si)_2NN(Me_3Si)P(Ph)Cl$ (**10**) (1.473(4) Å) und $(Me_3Si)_2NN(Me_3Si)P(Ph)_2$ (1.476(3) Å)[6] vergleichen.

### 3.2.4 Abtrennung des Galliumtrichlorids mit DMAP.

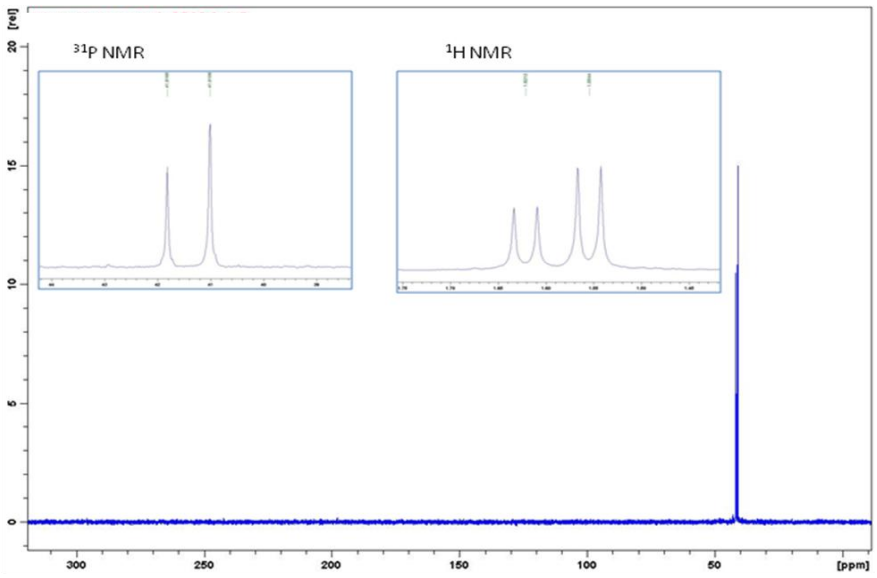
### 3.2.4.1 Darstellung und Charakterisierung der Hydrazinphosphane $(Me_3Si)(Me_2ClSi)NN(SiMe_3)P(Me)R$ (R = Ph, $C_6F_5$) (19), (20).

***Schema 21***. Abtrennung des $GaCl_3$ mit DMAP.



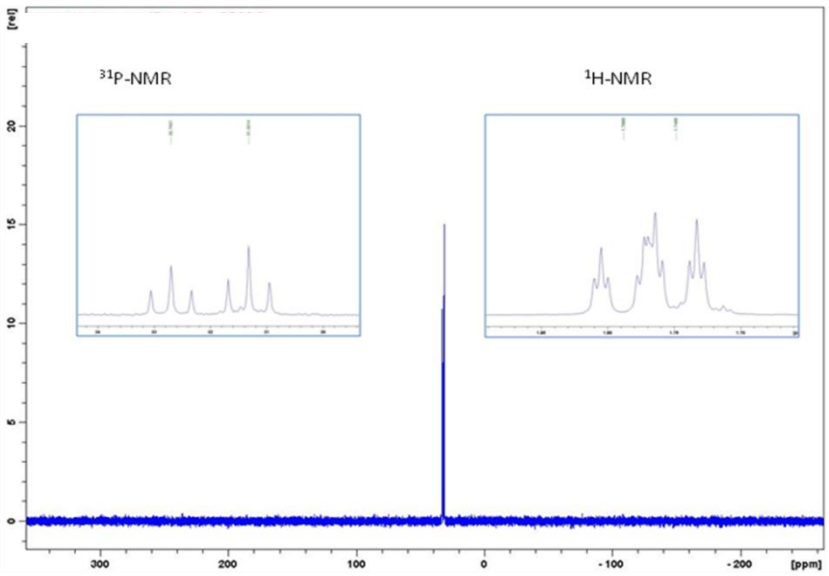

Mittels der stärkeren Base 4-*N*,*N*-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) lässt sich die Abtrennung der Lewis-Säure $GaCl_3$ erreichen. Dazu wird eine Lösung von Hydrazinphosphan · Galliumtrichlorid-Addukt (**15**, **16**) in Dichlormethan bei 0 °C mit einer Lösung von 4-*N*,*N*-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) versetzt. Nach Extraktion des Produktes in *n*-Hexan verbleibt **19** bzw. **20** nach Entfernen des Lösungsmittels in Form eines farblosen Feststoffs.

***Abbildung 7***. $^{1}H$- und $^{31}P$-NMR-Spektren in $CD_2Cl_2$ von $(Me_3Si)(Me_2ClSi)NN(Me_3Si)P(Me)Ph$ (**19**).



Für **19** wurde im $^{1}$H-NMR- bzw. $^{31}$P-NMR-Spektrum eine Aufspaltung der Signale aufgrund des Vorliegens zweier Diastereomere A1 und A2 beobachtet, die im Verhältnis A1 : A2 = 62 : 38 vorliegen (Abb. 7). Das $^{1}$H-NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei einer Resonanz von 1.55 ppm (A1) und 1.62 ppm (A2) mit jeweils einer $^{31}$P-$^{1}$H-Kopplung von 7.5 Hz (vgl. 1.75 ppm (A1), 1.79 ppm (A2), $^{2}J(^{31}\text{P-}^{1}\text{H})$ = 9.4 Hz (A1) und ($^{2}J(^{31}\text{P-}^{1}\text{H})$ = 9.7 Hz (A2) bei **20,** siehe unten). Im $^{31}$P-NMR-Spektrum sind wiederum zwei Signale zu sehen (41.0 ppm (A1) und 41.8 ppm (A2), siehe auch Kapitel 4.4.13).

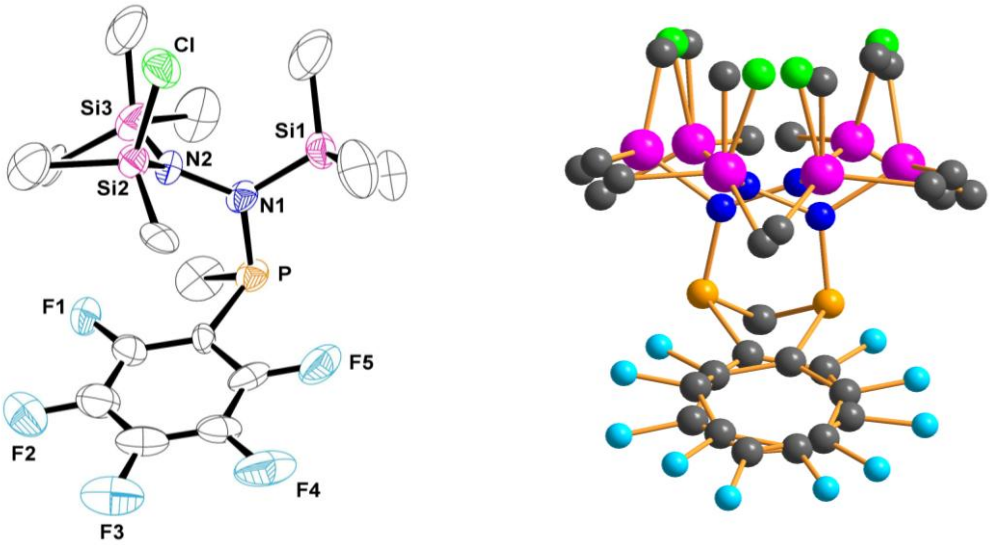
***Abbildung 8***. $^{1}$H- und $^{31}$P-NMR-Spektren in $CD_2Cl_2$ von $(Me_3Si)(Me_2ClSi)NN(Me_3Si)P(Me)C_6F_5$ (**20**).




Für **20** wurde im $^{1}$H-NMR- bzw. $^{31}$P-NMR-Spektrum ebenfalls eine Aufspaltung der Signale aufgrund des Vorliegens zweier Diastereomere A1 und A2 beobachtet, die im Verhältnis A1 : A2 = 60 : 40 vorliegen (Abb. 8). Das $^{1}$H-NMR zeigt zwei Signale bei einer Resonanz von 1.75 ppm (A1) mit $^{2}J(^{1}\text{H-}^{31}\text{P})$ = 9.4 Hz) und 1.79 ppm (A2) mit $^{2}J(^{1}\text{H-}^{31}\text{P})$ = 9.7 Hz. Zusätzlich treten bei A1 und A2 $^{1}$H-$^{19}$F-Kopplungen auf ($J(^{19}\text{F-}^{1}\text{H})$ = 1.6 Hz). Das $^{31}$P-NMR-Spektrum zeigt zwei Signale (31.3 ppm (A1) und 32.7 ppm (A2)) und die $^{31}$P-$^{19}$F-Kopplung ($^{3}J(^{19}\text{F-}^{31}\text{P})$ beträgt bei beiden Diastereomeren 44.0 Hz (siehe auch Kapitel 4.4.14).

### 3.2.4.2 Kristallstruktur von 20.

***Abbildung 9***. Linkes Bild: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **20** im Kristall mit Atomnummerierung. Verschiebungsellipsoide (bei 173 K) sind bei 50 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet (H-Atome und Fehlordnung sind nicht dargestellt). Rechtes Bild: Kugel-Stabmodell des fehlgeordneten Moleküls **20** (H-Atome sind nicht dargestellt).

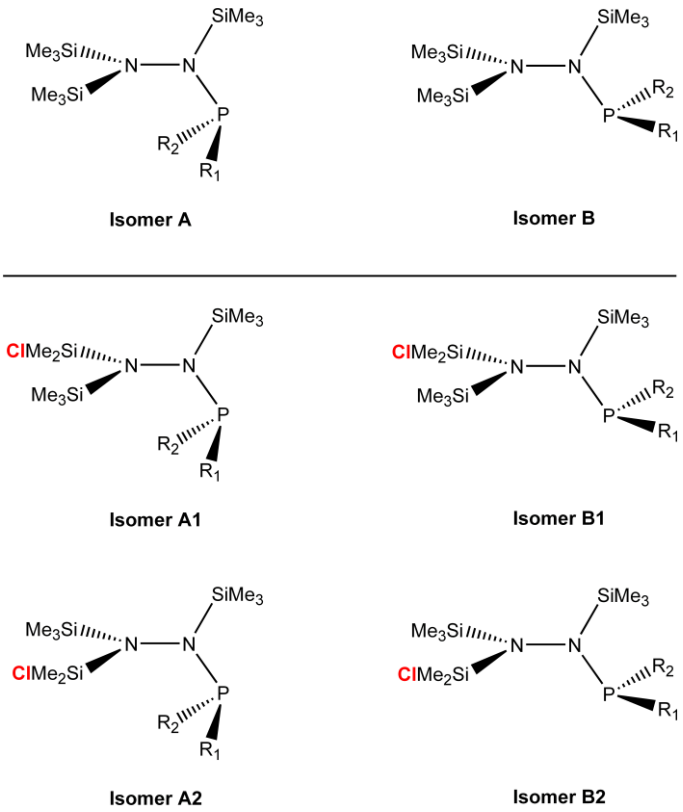



**20** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Einkristalle konnten sowohl aus *n*-Hexan, als auch durch Sublimation erhalten werden. Zwei unabhängige Strukturbestimmungen ergaben jeweils eine starke Fehlordnung des gesamten Moleküls über zwei Lagen (Abbildung 9). Interessanterweise kristallisiert das Molekül als Gemisch beider Enantiomere auf derselben Position im Kristall. Zusätzlich ist die Position des Chloratoms der $SiMe_2Cl$-Gruppe in beiden Moleküllagen fehlgeordnet, wodurch zusätzlich zwei Diastereomere vorliegen. Somit ist die Fehlordnung in der Kristallstruktur gleichzeitig ein Beweis für das Vorliegen des racemischen Gemisches aus den Isomeren A1‘, A2‘, B1‘ und B2‘. Strukturell ist **20** mit den $GaCl_3$- und. $AlCl_3$-Addukten $(Me_3Si)(Me_2ClSi)NN(Me_3Si)P(Me)Ph \cdot GaCl_3$ (**15**) und $(Me_3Si)(Me_2ClSi)NN(Me_3Si)$-$P(Me)Ph \cdot AlCl_3$ (**17**) vergleichbar. Neben einer *trans*-Konfiguration und einer gestaffelten Anordnung der Substituenten wie in **15** und **17** liegen in **20** beide Stickstoffatome N1 und N2 trigonal planar vor, das Phosphoratom ist pyramidal koordiniert. Die Bindungslängen befinden sich alle im Bereich der jeweiligen Bindungslängen in **15** und **17**. Durch die starke Fehlordnung sind die strukturellen Daten jedoch mit einem erheblichen Fehler behaftet, weshalb hier auf eine genaue Strukturdiskussion verzichtet wird.

### 3.2.5 Zusammenfassung.

Die Hydrazinchlorarylphosphane (Aryl = $C_6H_5$ (**10**), $C_6F_5$ (**11**)) reagieren mit Lewis-Säure ($GaCl_3$, $AlCl_3$) in einer Chlor-Methyl-Austauschreaktion zum $GaCl_3$-Addukt. Der Mechanismus dieses Austauschs könnte entweder über einen konzertierten oder schrittweisen Mechanismus erfolgen. Mit einer stärkeren Base wie DMAP lässt sich das $GaCl_3$ entfernen, weswegen $GaCl_3$ als Katalysator fungiert. Als Grund dafür, dass in der Reaktion von Hydrazinchlormethylphosphan mit Lewis-Säure nicht in analoger Weise das Chlor-Methyl-Austausch-Addukt entsteht, kann die geringe Stabilisierung der kationischen Phosphor-Zwischenstufe durch den Methylrest im Gegensatz zu den Arylsubstituenten $C_6H_5$ und $C_6F_5$ angenommen werden.

***Schema 22*** Diastereomere der Hydrazinphosphane.




Wie bereits in der Literatur gezeigt wurde,[2,6] existieren für die Hydrazinphosphane zwei mögliche unterschiedliche Konfigurations-Isomere, ein *cis*- und ein *trans*-Isomer in

Bezug auf die Stellung der $PR_1R_2$-Einheit zur $SiMe_3$-Gruppe an N1. Alle in dieser Arbeit synthetisierten Hydrazinphosphane weisen die *trans*-Form auf (Isomer A, A1 und A2 in Schema 22). Im Gegensatz dazu liegt das $GaCl_3$-Addukt der Arsen-Spezies $(Me_2(Cl)Si)_2NN(SiMe_3)AsMe_2 \cdot GaCl_3$[2] zwar als *trans*-Isomer, die $GaCl_3$-freien Verbindungen jedoch als *cis*-Isomere vor. Rechnungen zufolge ist die *cis*-Konfiguration der Hydrazinphosphane um ca. 3 kcal/mol stabiler als die *trans*-Konfiguration.[6] Verantwortlich dafür, dass hier die *trans*-Form gebildet wird, sind vermutlich sterische Effekte. Die Arylsubstituenten ($C_6H_5$ und $C_6F_5$) sind für eine *cis*-Anordnung zu groß, daher nehmen **10** und **11** die *trans*-Konfiguration ein. Die $GaCl_3$-bzw. $AlCl_3$-Addukte **14**, **17** und **18** kommen, ebenso wie $(Me_2(Cl)Si)_2NN(SiMe_3)AsMe_2 \cdot GaCl_3$ als *trans*-Isomere vor. Nach dem Methyl-Chlor-Austausch kann die Silylgruppe mit dem ausgetauschten Chloratom entweder nach vorne oder nach hinten stehen. Die auf diese Weise gebildeten Diastereomere A1 und A2 lassen sich im NMR-Spektrum gut anhand der beiden unterschiedlichen Gruppen an auftretenden $^1H$ bzw. $^{31}P$-NMR-Signalen erkennen. Bei allen drei Austauschreaktionen entstehen die Diastereomere in einem ähnlichen Verhältnis von etwa 60 : 40 (A1 : A2).

# 4. Experimenteller Teil.

## 4.1 Arbeitstechnik.

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

## 4.2 Ausgangsverbindungen und Lösungsmittel.

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Handel bezogen oder nach Literaturvorschrift hergestellt (Tabelle 3). In Tabelle 4 sind die verwendeten Lösungsmittel sowie deren Trocknung und Reinigung aufgeführt.

***Tabelle 3.*** Ausgangsverbindungen.

| **Substanz** | **Herkunft** | **Reinigung** |
|---|---|---|
| Silbertriflat | Literatur 13 | - |
| Silbertrifluoracetat | Literatur 13 | - |
| $(SiMe_3)_3SiN(SiMe_3)PCl_2$ | Literatur 3 | - |
| $(SiMe_3)_2NN(SiMe_3)Li$ | Literatur 14 | - |
| $(SiMe_3)_2NN(SiMe_3)PCl_2$ | Literatur 15 | Sublimation |
| $(SiMe_3)_2NN(SiMe_3)P(Ph)Cl$ | Literatur 6 | Sublimation |
| PhPMeCl | Literatur 16 | Destillation |
| $MePCl_2$ (99 %) | Merck | Destillation |
| $PhPCl_2$ (97 %) | Alfa Aesar | Destillation |

| | | |
|---|---|---|
| $AgC_6F_5$ | Literatur 17 | - |
| $BrC_6F_5$ (99 %) | Alfa Aesar | Destillation |
| Mes*$PCl_2$ | Literatur 18 | - |
| Mes*Br | Literatur 18 | - |
| Mes*$PCl_2$ | Literatur 18 | - |
| $GaCl_3$ (99.999 %) | Sigma-Aldrich | - |
| $AlCl_3$ (99.999 %) | Acros | - |
| DMAP (99 %) | Aldrich | - |
| *n*-BuLi (2.5 M) | Acros | - |
| $PCl_3$ (99 %) | Acros | Destillation |

***Tabelle 4.*** Verwendete Lösungsmittel.

| **Lösungsmittel** | **Reinigung** | **Trocknung** |
|---|---|---|
| $CH_2Cl_2$ | Literatur 19 und Destillation | $P_4O_{10}$ |
| Diethylether | Destillation | Na/Benzophenon |
| *n*-Hexan | Destillation | Na/Benzophenon/Tetraglyme |
| *n*-Pentan | Destillation | Na/Benzophenon/Tetraglyme |
| THF | Destillation | Na/Benzophenon |
| Toluol | Destillation | Na/K/Benzophenon |

**4.3 Analysenmethoden.**

**NMR:** $^{31}P\{^{1}H\}$-, $^{29}Si$-INEPT-, $^{19}F\{^{1}H\}$-, $^{13}C\{^{1}H\}$-, $^{13}C$-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: $SiMe_4$, $^{31}P$: 85% $H_3PO_{4(aq)}$) kalibriert. $C_6D_6$ wurde über Na/Benzophenon getrocknet und frisch destilliert, $CD_2Cl_2$ wurde über $P_4O_{10}$ getrocknet und frisch destilliert.

**IR:** 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 selektiert. Alle Proben wurden während der Messung auf 173(2) K gekühlt. Die Daten wurden auf einem Bruker-Nonius Apex X8- oder Bruker Apex Kappa II-CCD Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit) Mo-$K_\alpha$-Strahlung ($\lambda$ = 0.71073) gemessen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden gelöst (*SHELXS-97*)[20] und durch *full-matrix least squares* Verfahren verfeinert (*SHELXL-97*)[21]. Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (SADABS)[22]. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome wurden in idealisierten Lagen berechnet. Detaillierte kristallographische

Daten sowie ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) aller Datensätze sind im Anhang 6 zusammengefasst.

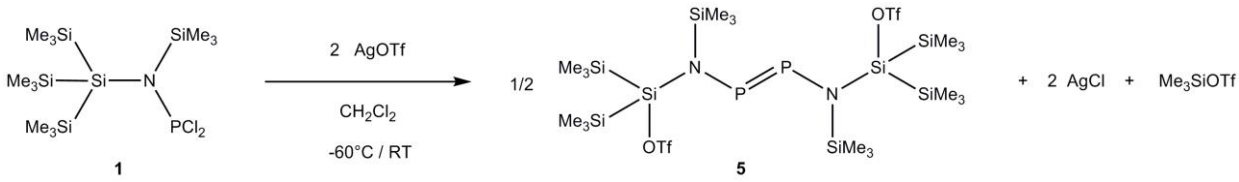
## 4.4 Reaktionen und Darstellungen.

### 4.4.1 *N*-[Tris(trimethylsilyl)silyl]-*N*-trimethylsilylamino-bis(trifluoracetato)phosphan $(Me_3Si)_3SiN(SiMe_3)P(OCOCF_3)_2$ (4).

Eine Lösung von *N*-[Tris(trimethylsilyl)silyl]-*N*-trimethylsilylamino-dichlorphosphan $(Me_3Si)_3SiN(SiMe_3)PCl_2$ (**1**) (0.437 g, 1.00 mmol) in 5 mL Toluol wird bei -70 °C tropfenweise über einen Zeitraum von 15 Minuten mit einer Lösung von Silbertrifluoracetat AgTFA (0.453 g, 2.05 mmol) versetzt. Es bildet sich ein hellgelber Niederschlag in einer farblosen Lösung. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt, und der erhaltene gelbliche Rückstand mit 10 mL *n*-Pentan extrahiert. Nach Filtration wird die farblose Lösung eingeengt und bei -40 °C gelagert, wobei sich farblose Kristalle bilden. Nach Entfernen des Überstandes und Trocknen im Hochvakuum werden 0.45 g (0.76 mmol, 76 %) $(Me_3Si)_3SiN(SiMe_3)P(OCOCF_3)_2$ (**4**) in Form farbloser Kristalle erhalten. **Smp.** 101 °C. **CHN**: $C_{16}H_{36}F_6NO_4PSi_5$ (591.85): ber. C 32.47, H 6.13, N 2.37; gef. C 32.00, H 6.30, N 2.41. **$^1$H-NMR** (25 °C, $CD_2Cl_2$, 300.13 MHz): δ = 0.29 (d, 27 H, $^5J(^{31}P\text{-}^1H)$ = 1.3 Hz, $^1J(^{13}C\text{-}^1H)$ = 121 Hz, $Si(Si(CH_3)_3)_3$), 0.35 (s, 9 H, $^2J(^{29}Si\text{-}^1H)$ = 6.6 Hz, $N(Si(CH_3)_3)$). **$^{13}$C{$^1$H}-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 75.47 MHz): δ = 2.24 (d, $^4J(^{31}P\text{-}^{13}C)$ = 5.3 Hz, $^1J(^{29}Si\text{-}^{13}C)$ = 46 Hz, $Si(Si(CH_3)_3)_3$), 3.79 (s, $^1J(^{29}Si\text{-}^{13}C)$ = 57 Hz, $N(Si(CH_3)_3)$), 114.7 (dq, $^3J(^{31}P\text{-}^{13}C)$ = 4.3 Hz, $^1J(^{19}F\text{-}^{13}C)$ = 286.5 Hz, $CF_3$), 155.4 (dq, $^2J(^{31}P\text{-}^{13}C)$ = 6.8 Hz, $^2J(^{19}F\text{-}^{13}C)$ = 43.7 Hz, OCO). **$^{19}$F{$^1$H}-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 282.4 MHz): δ = -76.0 (s). **$^{29}$Si-NMR** (25 °C, $CD_2Cl_2$, 59.63 MHz): δ = -26.0 (m, $^2J(^{31}P\text{-}^{29}Si)$ = 44 Hz, $Si(SiMe_3)_3$)), -12.6 (m, $Si(SiMe_3)$), 14.8 (m, $^2J(^{31}P\text{-}^{29}Si)$ = 1.9 Hz, $N(SiMe_3)$). **$^{31}$P{$^1$H}-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 121.49 MHz): δ = 147.7 (s). **IR** (ATR, 32 Scans): 2950 (m), 2894 (m), 1787 (s), 1774 (s), 1441 (w), 1398 (w), 1360 (m), 1260 (m), 1245 (m), 1219 (s), 1169 (s), 1149 (s), 1108 (s), 981 (s), 824 (s), 791 (m), 774 (m), 748 (m), 727 (s), 682 (s), 656 (m), 622 (s), 566 (m). **Raman** (200 mW, 1049 Scans, 25 °C, $cm^{-1}$): 2994 (2), 2952 (5), 2896 (10), 1789 (1), 1776 (1), 1418 (1), 1265 (1), 1241 (1), 1108 (1), 1050 (1), 985 (1), 863 (1), 751 (1), 686 (2), 645 (1), 627 (3), 509 (2), 485 (1), 464 (1), 450 (1), 433 (1), 402 (1), 364

(1), 333 (1), 301 (1), 176 (2), 119 (1). **MS** ($CI^+$, Isobutan): 478 $[M - CF_3CO_2]^+$, 518 $[M - SiMe_3]^+$, 592 $[M - H]^+$.

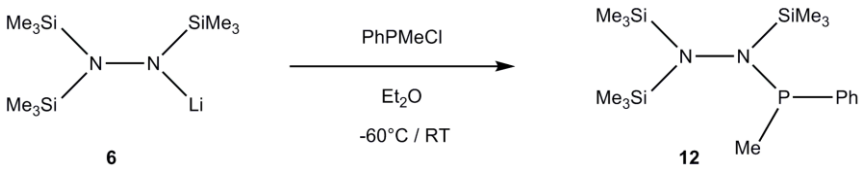
### 4.4.2 Bis{*N*-[(trifluormethylsulfonato)-bis(trimethylsilyl)silyl]-*N*-(trimethylsilyl)-amino}-diphosphen $(TfO)(SiMe_3)_2SiN(SiMe_3)P{=}PN(SiMe_3)Si(SiMe_3)_2(OTf)$ (5).




Eine Lösung von *N*-[Tris(trimethylsilyl)silyl]-*N*-trimethylsilylamino-dichlorphosphan $(Me_3Si)_3SiN(SiMe_3)PCl_2$ (**1**) (0.873 g, 2.00 mmol) in 10 mL Toluol wird bei -60 °C tropfenweise mit einer Lösung von Silbertriflat AgOTf (1.028 g, 4.00 mmol) in 10 mL Toluol über einen Zeitraum von 25 Minuten versetzt und unter Rühren auf Raumtemperatur gebracht. Die anfangs farblose Lösung nimmt langsam eine dunkelbraune Farbe an. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und 10 mL *n*-Hexan zugegeben. Nach dem Abfiltrieren verbleibt eine braune Lösung, von der das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt wird und der bräunliche Feststoff in 2 mL Toluol gelöst wird. Nach dem Einengen wird die Lösung langsam über einen Zeitraum von 12 Stunden auf -25 °C gebracht, wobei sich orange Kristalle bilden. Nach Abnhemen des Überstandes und Entfernen des restlichen Lösungsmittels am Hochvakuum werden 1.34 g (1.52 mmol, 76 %) $(TfO)(SiMe_3)_2SiN(SiMe_3)P{=}PN(SiMe_3)Si(SiMe_3)_2(OTf)$ (**5**) in Form oranger Kristalle erhalten. **Smp**. 134 °C. **CHN**: $C_{20}H_{54}F_6N_2O_6P_2S_2Si_8$ (883.4): ber. C 27.19, H 6.16, N 3,17; gef. C 26.90, H 6.25, N 3.06. **$^1$H-NMR** (25 °C, $CD_2Cl_2$, 300.13 MHz): δ = 0.32 (s, 36 H, $^2J(^{29}Si\text{-}^1H$ = 6.5 Hz, $^1J(^{13}C\text{-}^1H$ = 121 Hz, $Si(Si(CH_3)_3)_2$, 0.45 (s, 18 H, $^2J(^{29}Si\text{-}^1H)$ = 6.2 Hz, $N(Si(CH_3)_3)$). **$^{13}$C{$^1$H}-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 75.47 MHz): δ = 0.51 (s, $Si(Si(CH_3)_3)_2$), 2.61 (t, $^3J(^{31}P\text{-}^{13}C)$ = 8.2 Hz, $N(Si(CH_3)_3)$), 119.1 (q, $^1J(^{19}F\text{-}^{13}C$ = 317.8 Hz, $S(CF_3)$). **$^{19}$F{$^1$H}-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 282.4 MHz): δ = -76.8 (s). **$^{29}$Si-NMR** (25 °C, $CD_2Cl_2$, 59.63 MHz): δ = -14.9 (m, $Si(SiMe_3)_2$), 13.1 (m, $NSiMe_3$), 25.0 (m, $Si(SiMe_3)_2$). **$^{31}$P{$^1$H}-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 121.49 MHz): δ = 505.7 (s). **IR** (ATR, 32 Scans): 2955 (m), 2897 (m), 1383 (s), 1244 (s), 1199 (s), 1149 (s), 1072 (m),

1031 (m), 950 (m), 918 (m), 878 (m), 828 (s), 792 (s), 749 (m), 689 (m), 624 (s), 599 (w), 565 (m), 537 (m).

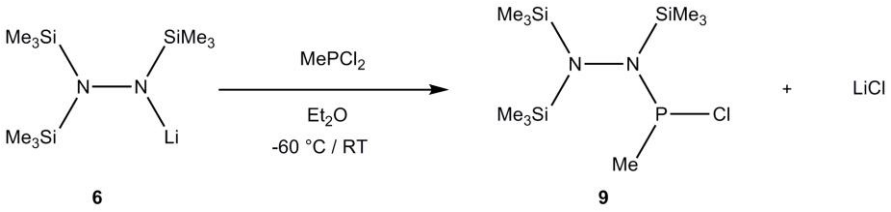
### 4.4.3 *N*,*N*‘,*N*‘-Tris(trimethylsilyl)hydrazinchlormethylphosphan $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)$-P(Me)Ph (12).




Eine Lösung von Chlormethylphenylphosphan PhPMeCl (0.753 g, 4.75 mmol) in 5 mL Diethylether wird bei -60 °C tropfenweise mit einer Lösung von Lithium-*N*,*N*‘,*N*‘-tris(trimethlysilyl)hydrazid $Li[(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)]$ (**6**) (1.209 g, 4.75 mmol) in 20 mL Diethylether versetzt. Die erhaltene gelbe Lösung wird weitere 10 Minuten bei -60 °C gerührt, und anschließend über 30 Minuten auf Raumtemperatur gebracht, wobei LiCl als farbloser Niederschlag ausfällt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der erhaltene gelbe Rückstand mit 10 mL *n*-Hexan extrahiert. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum verbleibt ein wachsartiger gelblicher Feststoff. Durch Sublimation bei 65 °C über einen Zeitraum von 24 Stunden werden 1.42 g (3.83 mmol, 81%) $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)P(Me)Ph$ (**12**) als farbloser amorpher Feststoff erhalten. **Smp**. 68 °C, **CHN**: $C_{16}H_{35}N_2PSi_3$ (370.69): ber. C 51.84, H 9.52, N 7.56; gef. C 51.53, H 10.07, N 7.71. **$^1$H-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 300.13 MHz): δ = 0.00 (s, 9 H, N‘Si($CH_3$)$_3$ oder NSi($CH_3$)$_3$), 0.22 (d, 9 H, $J$($^{31}$P-$^1$H) = 0.8 Hz, N‘Si($CH_3$)$_3$ oder NSi($CH_3$)$_3$), 0.29 (s, 9 H, N‘Si($CH_3$)$_3$ oder NSi($CH_3$)$_3$), 1.60 (d, 3 H, $^2J$($^{31}$P-$^1$H) = 7.6 Hz, $CH_3$), 7.34 - 7.42 (m, 3 H, *m*-Ph und *p*-Ph), 7.70 (m, 2 H, *o*-Ph). **$^{13}$C{$^1$H}-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 75.47 MHz): δ = 3.4 (d, $J$($^{31}$P-$^{13}$C) = 1.4 Hz, N‘Si($CH_3$)$_3$ oder NSi($CH_3$)$_3$), 3.7 (d, $J$($^{31}$P-$^{13}$C) = 5.5 Hz, N‘Si($CH_3$)$_3$ oder NSi($CH_3$)$_3$), 3.8 (d, $J$($^{31}$P-$^{13}$C) = 1.0 Hz, N‘Si($CH_3$)$_3$ oder NSi($CH_3$)$_3$), 14.9 (d, $^1J$($^{31}$P-$^{13}$C) = 19.2 Hz, $CH_3$), 128.3 (d, $^3J$($^{31}$P-$^{13}$C) = 6.6 Hz , *m*-Ph), 129.6 (s, *p*-Ph), 133.8 (d, $^2J$($^{31}$P-$^{13}$C) = 22.4 Hz, *o*-Ph), 141.5 (d, $^1J$($^{31}$P-$^{13}$C) = 20.4 Hz, *ipso*-Ph). **$^{29}$Si-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 59.63 MHz): δ = 8.9, 8.9, 12.4. **$^{31}$P{$^1$H}-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 121.49 MHz): δ = 42.9. **IR** (ATR, 32 Scans): 3073 (w), 3055 (w), 2952 (m), 2900 (m), 1486 (w), 1473 (w), 1434 (m), 1415 (m), 1323 (w), 1306 (w), 1246 (s), 1179 (w),

1157 (w), 1099 (m), 1070 (w), 1024 (m), 897 (s), 828 (s), 770 (s), 742 (s), 698 (s), 670 (s), 639 (m), 618 (m), 603 (m), 582 (m), 531 (w). **Raman** (400 mW, 1000 Scans, 25 °C, $cm^{-1}$): 3058 (3), 2957 (5), 2903 (10), 1587 (2), 1572 (1), 1412 (1), 1263 (1), 1247 (1), 1180 (1), 1157 (1), 1099 (1), 1028 (2), 1002 (4), 917 (1), 901 (1), 844 (1), 742 (1), 674 (2), 640 (3), 619 (1), 510 (1), 493 (1), 433 (1), 403 (2), 319 (1), 296 (1), 236 (2), 204 (1). **MS** ($CI^+$, Isobutan): 73 $[SiMe_3]^+$, 174 $[Me_3Si\text{-}NN\text{-}SiMe_3]$, 210 $[M-(PhMeP)]^+$, 355 $[M-Me]^+$, 371 $[M+H]^+$.

### 4.4.4 *N,N',N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazinchlormethylphosphan $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)$-P(Cl)Me (9).

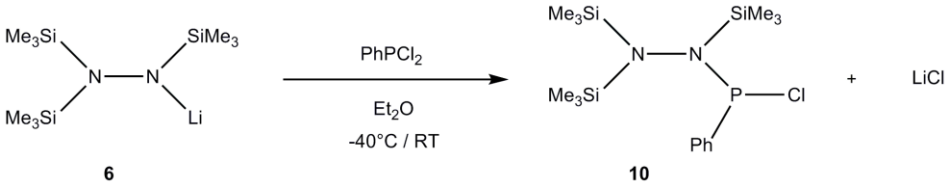



6 9

Eine Lösung von Dichlormethylphosphan (0.368 g, 3.15 mmol) in 10 mL Diethylether wird bei -60 °C tropfenweise mit einer Lösung von Lithium-*N,N',N'*-tris(trimethylsilyl)hydrazid $Li[(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)]$ (**6**) (0.764 g, 3.00 mmol) in 10 mL Diethylether über einen Zeitraum von zehn Minuten versetzt, wobei LiCl als farbloser Niederschlag ausfällt. Nach zehnminütigem Rühren bei -60 °C wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gebracht und anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Nach Zugabe von 10 mL Hexan wird der Niederschlag abfiltriert. Vom farblose Überstand wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und es bilden sich 0.585 g (1.77 mmol, 60 %) $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)P(Cl)Me$ (**9)** als farbloser Feststoff. **Smp**: 137 °C (Zers.). **CHN** : $C_{10}H_{30}ClN_2PSi_3$ (329.04) : ber. C 36.50, H 9.19, N 8.51 ; gef. C 34.37, H 8.90, N 8.74. **$^1$H-NMR** (25 °C, $CD_2Cl_2$, 300.13 MHz): δ = 0.23 (s, 9 H, N'Si($CH_3$)$_3$ oder NSi($CH_3$)$_3$), 0.25 (s, 9 H, N'Si($CH_3$)$_3$ oder NSi($CH_3$)$_3$), 0.34 (s, 9 H, N'Si($CH_3$)$_3$ oder NSi($CH_3$)$_3$), 1.86 (d, 3 H, $^2J$($^{31}$P-$^1$H) = 14.0 Hz, $CH_3$). **$^{13}$C{$^1$H}-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 75.47MHz): δ = 2.82 (d, $^3J$($^{31}$P-$^{13}$C) = 4.8 Hz, NSi($CH_3$)$_3$), 2.93 (s, N'Si($CH_3$)$_3$), 3.04 (d, $^4J$($^{31}$P-$^{13}$C) = 2.8 Hz, N'Si($CH_3$)$_3$), 22.8 (d, $^1J$($^{31}$P-$^{13}$C) = 33.0 Hz, $CH_3$). **$^{29}$Si-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 59.63 MHz): δ = 10.2, 10.2, 17.4. **$^{31}$P{$^1$H}-NMR** (25 °C, $CD_2Cl_2$, 121.49 MHz): δ = 159.5. **IR** (ATR, 32 Scans): 2954 (m), 2900 (m), 1410 (m), 1248 (s), 1046 (w), 1026 (w), 956 (m), 916 (s), 901 (s), 872 (s), 829 (s), 815 (s),

768 (s), 754 (s), 675 (s), 664 (w), 641 (m), 619 (m), 607 (m), 586 (m). **Raman** (500 mW, 800 Scans, 25 °C, $cm^{-1}$): 2957 (5), 2903 (10), 1412 (2), 1263 (1), 1249 (1), 1047 (1), 875 (1), 840 (1), 771 (1), 752 (1), 696 (2), 682 (2), 663 (2), 641 (5), 518 (1), 505 (1), 481 (1), 436 (2), 415 (2), 377 (2), 356 (1), 327 (1), 290 (1), 234 (2), 189 (2), 140 (1), 109 (1). **MS** ($FAB^+$, NBA): 293 $[M-Cl]^+$, 313 $[M-Me]^+$, 327 $[M-H]^+$.

### 4.4.5 *N,N',N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazinchlorphenylphosphan $(SiMe_3)_2NN(SiMe_3)$-P(Cl)Ph (10).

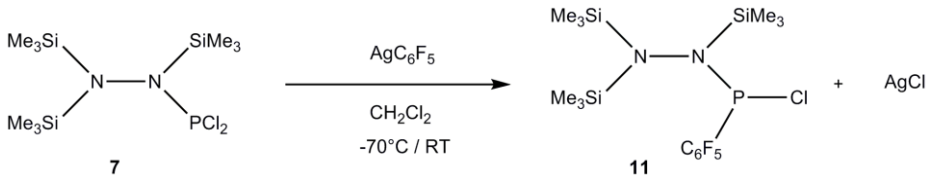



Eine Lösung von Dichlorphenylphosphan $PhPCl_2$ (0.895 g, 5.00 mmol) in 10 mL Diethylether wird bei -40 °C tropfenweise mit einer Lösung von Lithium-*N,N',N'*-tris(trimethlysilyl)hydrazid $Li[(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)]$ (**6**) (1.273 g, 5.00 mmol) in 25 mL Diethylether über einen Zeitraum von 10 Minuten versetzt. Es fällt LiCl als farbloser Niederschlag aus. Nach zweieinhalb Stunden Rühren bei -40 °C wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gebracht, das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der farblose Rückstand mit 20 mL *n*-Hexan extrahiert. Nach Filtration wird eine gelblich, trübe Lösung erhalten. Nach Entfernen des *n*-Hexans im Hochvakuum verbleibt ein farbloser Feststoff, der bei 65 °C über einen Zeitraum von 12 Stunden im Hochvakuum sublimiert wird, wobei 1.435 g (3.67 mmol 73 %) $(SiMe_3)_2NN(SiMe_3)P(Cl)Ph$ (**10**) als farbloser kristalliner Feststoff erhalten werden. Die analytischen Daten entsprechen denen der Literatur.[6] Zusätzliche Daten: **$^1$H-NMR** (25 °C, $CD_2Cl_2$, 300.13 MHz): δ = 0.01 (s, 9 H, N'Si($CH_3$)$_3$ oder NSi($CH_3$)$_3$), 0.23 (s, 9 H, N'Si($CH_3$)$_3$ oder NSi($CH_3$)$_3$), 0.32 (d, 9 H, $J(^{31}P-^{1}H)$ = 0.8 Hz, N'Si($CH_3$)$_3$ oder NSi($CH_3$)$_3$), 7.44 (m, 3 H, *m*-Ph und *p*-Ph), 7.95 (m, 2 H, *o*-Ph). **$^{13}$C{$^1$H}-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 75.47 MHz): δ = 3.1 (d, $J(^{31}P-^{13}C)$ = 2.3 Hz, N'Si($CH_3$)$_3$ oder NSi($CH_3$)$_3$), 3.2 (br, $J(^{31}P-^{13}C)$ = 0.9 Hz, N'Si($CH_3$)$_3$ oder NSi($CH_3$)$_3$), 3.5 (d, $J(^{31}P-^{13}C$ = 3.7 Hz, N'Si($CH_3$)$_3$ oder NSi($CH_3$)$_3$), 128.5 (d, $^3J(^{31}P-^{13}C)$ = 6.9 Hz, *m*-Ph), 131 (m, *p*-Ph), 133.0 (d, $^2J(^{31}P-^{13}C)$ = 27.0 Hz, *o*-Ph), 138.6 (d, $^1J(^{31}P-^{13}C)$ = 38.4 Hz, *ipso*-Ph). **$^{29}$Si-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 59.63 MHz): δ = 10.2,

11.0, 19.0. **$^{31}$P{$^{1}$H}-NMR** (25 °C, $CD_2Cl_2$, 121.49 MHz): δ = 145.2. **IR** (ATR, 32 Scans): 3076 (w), 3047 (w), 3020 (w), 2952 (m), 2901 (m), 1477 (m), 1462 (w), 1432 (m), 1402 (m), 1357 (w), 1330 (w), 1309 (m), 1266 (m), 1248 (s), 1182 (m), 1157 (m), 1086 (m), 1072 (m), 1020 (m), 1003 (w), 992 (w), 937 (s), 914 (s), 863 (w), 831 (m), 814 (m), 768 (m), 745 (s), 698 (m), 687 (m), 662 (m), 645 (w), 621 (m), 590 (s).

### 4.4.6 *N,N',N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazin(pentafluorphenyl)chlorphosphan $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)P(C_6F_5)Cl$ (11).

1. Darstellung:

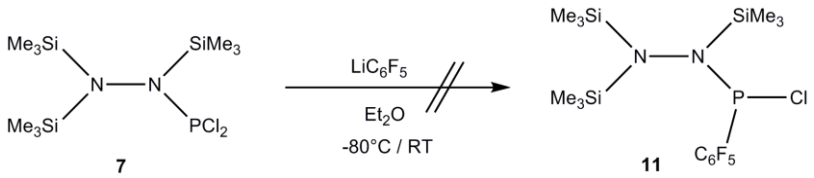



Eine Lösung von *N,N',N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazindichlorphosphan $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)PCl_2$ (**7**) (0.689 g, 2.00 mmol) in 5 mL Dichlormethan wird bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer Lösung Pentafluorphenylsilber $AgC_6F_5$ (0.577 g, 2.10 mmol) in 20 mL Dichlormethan über einen Zeitraum von 20 Minuten versetzt. Es bildet sich eine anfangs weiße Suspension, die nach vollständigem Zutropfen eine gelbe Farbe aufweist. Es wird 20 Minuten bei Raumtemperatur weitergerührt, anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und 10 mL *n*-Hexan zugegeben, woraufhin eine gelbe Lösung mit weißem Niederschlag entsteht, von dem abfiltriert wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wird ein gelbes Öl erhalten wird, das bei 95 °C über einen Zeitraum von 20 Stunden sublimiert wird. Es werden 0.285 g (0.59 mmol, 22 %) $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)P(C_6F_5)Cl$ (**11**) als farbloser wachsartiger Feststoff erhalten. **Smp**. 91 °C. **CHN**: $C_{15}H_{27}ClF_5N_2PSi_3$ (481.06): ber. C 37.45, H 5.66, N 5.82; gef. C 37.16, H 5.40, N 5.72. **$^{1}$H-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 300.13 MHz): δ = 0.08 (s, 9 H, N'Si($CH_3$)$_3$ oder NSi($CH_3$)$_3$), 0.288 (d, 9 H, $J$($^{31}$P-$^{1}$H) = 0.5 Hz, N'Si($CH_3$)$_3$ oder NSi($CH_3$)$_3$), 0.295(d, 9 H, $J$($^{31}$P-$^{1}$H) = 1.0 Hz, N'Si($CH_3$)$_3$ oder NSi($CH_3$)$_3$). **$^{13}$C{$^{1}$H}-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 75.47 MHz): δ = 2,96 (d, $J$($^{31}$P-$^{13}$C) = 6.5 Hz, N'Si($CH_3$)$_3$ oder NSi($CH_3$)$_3$), 3,06 (d, $J$($^{31}$P-$^{13}$C) = 0.8 Hz, N'Si($CH_3$)$_3$ oder

NSi($CH_3$)$_3$), 3.3 (m, N'Si($CH_3$)$_3$ oder NSi($CH_3$)$_3$), 115.0 (m, *ipso*-C), 138.0 (m, $^1J$($^{19}$F-$^{13}$C) = 255 Hz, *m*-*C*F oder *o*-*C*F), 144.0 (m, $^1J$($^{19}$F-$^{13}$C) = 152 Hz, *p*-*C*F), 147.7 (m, $^1J$($^{19}$F-$^{13}$C) = 255 Hz, *m*-*C*F oder *o*-*C*F). **$^{19}$F{$^1$H}-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 282.4 MHz): δ = -126.1 (m, 2 F), -149.4 (tt, 1 F, $^3J$($^{19}$F-$^{19}$F) = 20.5 Hz, $^4J$($^{19}$F-$^{19}$F) = 5.0 Hz), -161.3 (m, 2 F). **$^{29}$Si-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 59.63 MHz): δ = 10.5, 12.1, 21.1 . **$^{31}$P{$^1$H}-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 121.49 MHz): δ = 105.7 (t, $^3J$($^{31}$P-$^{19}$F) = 64.0 Hz). **IR** (ATR, 32 Scans): 2960 (m), 2904 (m), 1636 (m), 1515 (s), 1469 (s), 1407 (m), 1379 (m), 1284 (m), 1265 (w), 1249 (s), 1142 (m), 1084 (s), 1049 (w), 1026 (w), 1003 (w), 978 (s), 902 (m), 882 (m), 831 (w), 818 (w), 780 (m), 768 (w), 754 (m), 727 (m), 678 (m), 659 (m), 646 (w), 629 (m), 608 (m), 584 (m), 571 (m). **Raman** (200 mW, 1049 Scans, 25 °C, cm$^{-1}$): 2963 (5), 2909 (10), 2794 (1), 2755 (1), 1638 (2), 1520 (1), 1413 (2), 1379 (1), 1312 (1), 1286 (1), 1269 (1), 1249 (1), 1139 (1), 1089 (1), 1048 (1), 976 (1), 885 (1), 826 (1), 784 (1), 746 (1), 683 (2), 649 (5), 631 (1), 586 (2), 522 (1), 506 (2), 468 (2), 444 (2), 419 (3), 392 (1), 338 (1), 230 (3), 205 (2), 184 (2). **MS** (CI$^+$, Isobutan): 247 [M –PCl($C_6F_5$)]$^+$, 445 [M – Cl]$^+$, 481 [M –H]$^+$.

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden erhalten, indem **11** in einem Minimum *n*-Hexan bei Raumtemperatur gelöst und anschließend langsam auf -80 °C gekühlt wurde.

2. Versuchte Darstellung von **11** aus *N,N',N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazindichlorphosphan ($Me_3Si)_2NN(SiMe_3)PCl_2$ und Pentafluorphenyllithium $LiC_6F_5$:

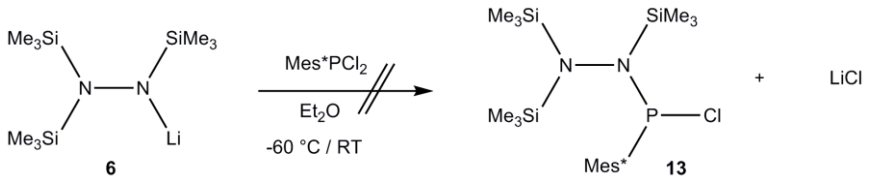



Eine Lösung von Pentafluorphenyllithium $LiC_6F_5$ (0.870 g, 5.00 mmol) in 30 mL Diethylether wird bei -80 °C mit einer Lösung von *N,N',N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazindichlorphosphan ($Me_3Si)_2NN(SiMe_3)PCl_2$ (**7**) (1.747 g, 5.00 mmol) in 20 mL Diethylether versetzt. Nach zehn Minuten Rühren bei -80 °C wird die Lösung auf Raumtemperatur gebracht, wobei nach zehn Minuten ein farbloser Niederschlag entsteht. Die Suspension wird 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, danach wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der braune Rückstand mit 10 mL *n*-Hexan extrahiert. Nach Filtrieren

und Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum verbleibt ein dunkelbraunes Öl. Das $^{31}$P-NMR zeigt zu 53 % das Edukt $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)PCl_2$ und zu 39 % das gewünschte Produkt $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)P(C_6F_5)Cl$ (**11**).

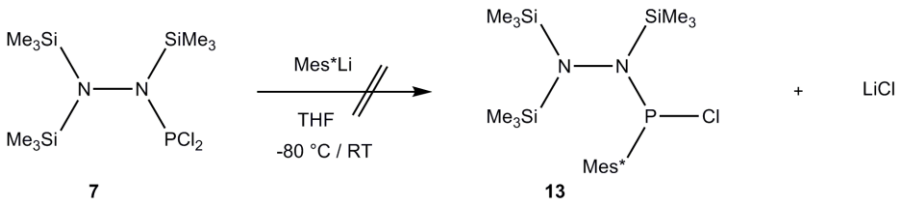
### 4.4.7 Versuchte Darstellung von *N,N',N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazin-chlor(2,4,6-tri-*tert.*-butylphenyl)phosphan $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)P(Cl)Mes^*$ (13).

1. Methode:




Eine Lösung von 2,4,6-tri-*tert.*-butylphenyl-dichlorphosphan (1.614 g, 4.65 mmol) in 8 mL Diethylether wird bei -60 °C tropfenweise mit einer Lösung von Lithium-*N,N',N'*-tris(trimethlysilyl)hydrazid $Li[(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)]$ (**6**) (1.184 g, 4.65 mmol) in 15 mL Diethylether über einen Zeitraum von 10 Minuten versetzt. Die braun-orange Suspension wird auf Raumtemperatur gebracht und eine Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der bräunliche Rückstand mit 10 mL *n*-Hexan extrahiert. Nach dem Filtrieren verbleibt eine dunkelbraune Lösung. Das $^{31}$P-NMR-Spektrum zeigt, dass neben dem Edukt $Mes^*PCl_2$ (152 ppm, 66 %), $Mes^*PMes^*$ (492 ppm, 22 %) und $(Me_3Si)_2NNPMes^*$ (360 ppm, 12 %) als Hauptprodukte entstanden sind.

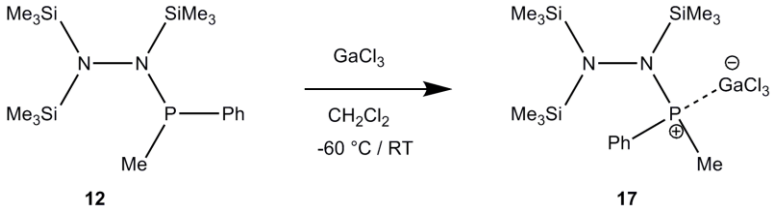
2. Methode:




7 13

Eine Lösung von *N,N',N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazindichlorphosphan $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)PCl_2$ (**7**) (1.048 g, 3.00 mmol) in 10 mL THF wird bei -80 °C mit einer Lösung von 2,4,6-tri-*tert.*-butylphenyl-lithium Mes*Li(0.757 g, 3.00 mmol), hergestellt aus *n*-BuLi (2.5 M, 1.24 mL, 3.00 mmol) und Mes*Br (0.977 g, 3.00 mmol), in 15 mL THF über einen Zeitraum von 10 Minuten versetzt. Die gelbe Lösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weist nach 12 Stunden eine orange-rote Farbe auf. Das $^{31}$P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt, dass neben dem Edukt $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)PCl_2$ (**7**) (166 ppm, 22 %) Mes*PPMes* (488 ppm, 60 %) und $(Me_3Si)_2NNPMes^*$ (360 ppm, 18 %) als Hauptprodukte entstanden sind.

### 4.4.8 *N,N',N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazinmethylphenylphosphan·Galliumtrichlorid-Addukt $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)P(Me)Ph \cdot GaCl_3$ (17).



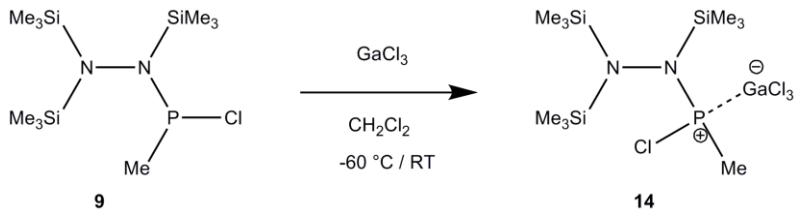

12 17

Eine Lösung von *N,N',N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazinmethylphenylphosphan $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)P(Me)Ph$ (**12**) (0.371 g, 1.00 mmol) in 5 mL Dichlormethan wird bei -60 °C tropfenweise mit einer Lösung von Galliumtrichlorid (0.185 g, 1.05 mmol) in 5 mL Dichlormethan über einen Zeitraum von zehn Minuten versetzt. Die farblose Lösung wird auf Raumtemperatur gebracht und weitere drei Stunden gerührt. Dann wird die Lösung bis zur einsetzenden Kristallisation im Hochvakuum eingeengt und für eine Stunde bei

Raumtemperatur gelagert. Nach Entfernen des Überstandes und Trocknen im Hochvakuum werden 0.39 g (0.71 mmol, 71 %) $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)P(Me)Ph \cdot GaCl_3$ (**17**) in Form farbloser Kristalle erhalten. **Smp**. 190 °C. **CHN**: $C_{16}H_{35}Cl_3GaN_2PSi_3$ (546.77): ber. C 35.15, H 6.45, N 5.12; gef. C 34.47, H 6.54, N 5.23. **$^1$H-NMR** (25 °C, $CD_2Cl_2$, 300.13 MHz): δ = -0.04 (s, 9 H, N'Si($CH_3$)$_3$), 0.34 (s, 9 H, NSi($CH_3$)$_3$), 0.49 (s, 9 H, N'Si($CH_3$)$_3$), 2.21 (d, 3 H, $^2J$($^{31}$P-$^1$H) = 7.0 Hz, $CH_3$), 7.51 - 7.65 (m, 3 H, *m*-Ph und *p*-Ph), 7.79 (m, 2 H *o*-Ph). **$^{13}$C{$^1$H}-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 75.47MHz): δ = 3.23 (s, NSi($CH_3$)$_3$), 3.63 (s, N'Si($CH_3$)$_3$), 3.72 (s, N'Si($CH_3$)$_3$), 8.8 (d, $^2J$($^{31}$P-$^{13}$C = 43.0 Hz, $CH_3$), 129.4 (d, $^2J$($^{31}$P-$^{13}$C) = 11.8 Hz, *m*-Ph), 133.5 (br d, *p*-Ph), 133.8 (d, $^2J$($^{31}$P-$^{13}$C) = 11.8 Hz, *o*-Ph), *ipso*-Ph nicht angegeben. **$^{29}$Si-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 59.63 MHz): δ = 13.0, 13.8, 22.6. **$^{31}$P{$^1$H}-NMR** (25 °C, $CD_2Cl_2$, 121.49 MHz): δ = 39.9 (scharf), 33.7 (breit). **IR** (ATR, 32 Scans): 2956 (m), 2900 (m), 1588 (m), 1574 (w), 1485 (m), 1439 (m), 1410 (m), 1317 (w), 1298 (w), 1282 (w), 1253 (s), 1164 (m), 1120 (m), 1103 (m), 1014 (w), 1004 (w), 994 (w), 976 (m), 920 (s), 878 (s), 826 (s), 771 (s), 749 (s), 691 (s), 667 (s), 643 (m), 623 (m), 600 (m), 585 (m). **Raman** (200 mW, 1049 Scans, 25 °C, cm$^{-1}$): 3177 (1), 3149 (1), 3071 (4), 3061 (3), 3023 (2), 2995 (3), 2961 (5), 2928 (5), 2907 (10), 1589 (3), 1576 (1), 1411 (1), 1272 (1), 1252 (1), 1190 (1), 1164 (1), 1145 (1), 1104 (1), 1029 (2), 1001 (2), 924 (1), 880 (1), 854 (1), 751 (1), 736 (1), 692 (1), 667 (1), 643 (3), 617 (1), 506 (1), 448 (1), 420 (1), 400 (1), 380 (1), 356 (3), 342 (1), 270 (1), 232 (1), 197 (1), 152 (1), 137 (1), 111 (1), 99 (1), 83 (2). MS (FAB$^+$, NBA): 210 [M –$GaCl_3$-N($SiMe_3$)($SiMe_2Cl$)]$^+$, 247 [N($SiMe_3$)N($SiMe_3$)$_2$]$^+$, 355 [M –Me]$^+$, 371 [M –$GaCl_3$ +H]$^+$.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden direkt aus der konzentrierten Reaktionslösung von **17** bei Raumtemperatur erhalten.

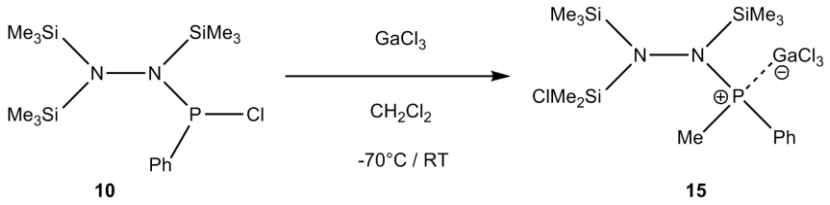
### 4.4.9 *N,N',N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazinchlormethylphosphan·Galliumtrichlorid-Addukt $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)P(Cl)Me \cdot GaCl_3$ (14).



Eine Lösung von *N,N',N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazinchlormethylphosphan $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)P(Cl)Me$ (**9**) (0.443 g, 1.35 mmol) in 5 mL Dichlormethan wird bei -60 °C tropfenweise mit einer Lösung von Galliumtrichlorid (0.250 g, 1.418 mmol) in 5 mL Dichlormethan über einen Zeitraum von zehn Minuten versetzt. Die farblose Lösung wird auf Raumtemperatur gebracht, worauf sie sich langsam schwach gelblich färbt. Dann wird die Lösung bis zur einsetzenden Kristallisation im Hochvakuum eingeengt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gelagert. Nach Entfernen des Überstandes und Trocknen im Hochvakuum werden 0.49 g (0.97 mmol, 72 %) $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)P(Cl)Me \cdot GaCl_3$ (**14**) in Form farbloser Kristalle erhalten. **Smp**. 92 °C (Zers.). **CHN**: $C_{10}H_{30}Cl_4GaN_2PSi_3$ (505.12): ber. C 23.78, H 5.99, N 5.55; gef. C 23.60, H 5.99, N 5.81. **$^1$H-NMR** (25 °C, $CD_2Cl_2$, 300.13 MHz): δ = 0.32 (s, 18 H, N'(Si(C$H_3$)$_3$)$_2$), 0.52 (s, 9 H, NSi(C$H_3$)$_3$), 2.32 (br s, 3H, C$H_3$). **$^{31}$P{$^1$H}-NMR** (25 °C, $CD_2Cl_2$, 121.49 MHz): δ = 98.0 (br). **IR** (ATR, 32 Scans): 2957 (m), 2904 (w), 1444 (w), 1406 (m), 1297 (w), 1284 (m), 1256 (s), 1162 (w), 1108 (w), 1015 (m), 1000 (w), 923 (m), 890 (s), 826 (s), 769 (w), 758 (m), 679 (w), 667 (m), 654 (w), 645 (w), 621 (m), 606 (m). **Raman** (200 mW, 1049 Scans, 25 °C, $cm^{-1}$): 2964 (4), 2906 (10), 1413 (1), 1273 (1), 1254 (1), 1035 (1), 930 (1), 849 (1), 734 (1), 685 (1), 644 (4), 609 (1), 497 (1), 434 (1), 393 (2), 343 (5), 252 (1), 200 (1), 131 (1), 116 (1), 104 (1), 91 (1).

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden direkt aus der konzentrierten Reaktionslösung von **14** bei Raumtemperatur erhalten.

### 4.4.10 *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-*N*-(dimethylchlorsilyl)hydrazin(methyl)phenyl-phosphan · Galliumtrichlorid-Addukt $(Me_3Si)(Me_2ClSi)NN(SiMe_3)P(Me)Ph \cdot GaCl_3$ (15).



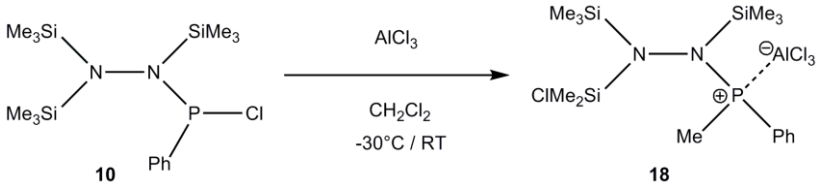

Eine Lösung von *N,N',N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazinchlorphenylphosphan $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)P(Cl)Ph$ (**10**) (0.782 g, 2.00 mmol) in 10 mL Dichlormethan wird bei -70 °C tropfenweise mit einer Lösung von $GaCl_3$ (0.370 g, 2.10 mmol) in 5 mL Dichlormethan versetzt, wobei eine tiefrote Lösung erhalten wird. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur gebracht und zwölf Stunden weitergerührt, wobei eine Entfärbung nach farblos eintritt. Nach dem Einengen verbleibt eine gelbe ölige Flüssigkeit, die auf -25 °C gekühlt wird, wobei sich farblose Kristalle bilden. Nach Entfernen des Überstandes, Waschen mit 1 mL *n*-Hexan und Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum erhält man 0.675 g (1.19 mmol, 60 %) $(Me_3Si)(Me_2ClSi)NN(SiMe_3)P(Me)Ph \cdot GaCl_3$-Addukt (**15**) als farblose Kristalle. **Smp**. 177 °C. **CHN**: $C_{15}H_{32}Cl_4GaN_2PSi_3$ (567.19): ber. C 31.76, H 5.69, N 4.94; gef. C 30.66, H 5.70, N 4.53. **NMR:** (Verhältnis **A1** : **A2** = 62 : 38). **(A1): $^1$H-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 300.13 MHz): δ = -0.06 (s, 3 H, N'SiCl(C$H_3$)$_2$), 0.43 (s, 9 H, N'Si(C$H_3$)$_3$ oder NSi(C$H_3$)$_3$), 0.51 (s, 3 H, N'SiCl(C$H_3$)$_2$), 0.53 (s, 9 H, N'Si(C$H_3$)$_3$ oder NSi(C$H_3$)$_3$), 2.35 (d, 3 H, $^2J$($^{31}$P-$^1$H) = 7.6 Hz, C$H_3$), 7.69-7.52 (m, 3 H, *m*-Ph und *p*-Ph), 7.95 (m, 2 H, *o*-Ph). **$^{13}$C{$^1$H}-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 75.47 MHz): δ = 3.4 (s, N'Si(*C*$H_3$)$_3$ oder NSi(*C*$H_3$)$_3$), 3.4 (s, N'SiCl(*C*$H_3$)$_2$), 3.5 (s, N'Si(*C*$H_3$)$_3$ oder NSi(*C*$H_3$)$_3$), 6.1 (s, N'SiCl(*C*$H_3$)$_2$), 8.3 (d, $^1J$($^{31}$P-$^{13}$C) = 45.0 Hz, *C*$H_3$), 129.5 (d, $^3J$($^{31}$P-$^{13}$C) = 11.0 Hz, *m*-Ph), 131.0 (d, $^1J$($^{31}$P-$^{13}$C) = 13.5 Hz, *ipso*-Ph), 133.9 (s, *p*-Ph), 134.3 (d, $^2J$($^{31}$P-$^{13}$C) = 11.9 Hz, *o*-Ph). **$^{29}$Si-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 59.63 MHz): δ = 17.2, 22.5, 24.6 (oder 24.2). **$^{31}$P{$^1$H}-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 121.49 MHz): δ = 34.0 (breit), 41.9. **(A2): $^1$H-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 300.13 MHz): δ = 0.06 (s, 9 H, N'Si(C$H_3$)$_3$ oder NSi(C$H_3$)$_3$), 0.53 (s, 9 H, N'Si(C$H_3$)$_3$ oder NSi(C$H_3$)$_3$), 0.76 (s, 3 H, N'SiCl(C$H_3$)$_2$), 0.79 (s, 3 H, N'SiCl(C$H_3$)$_2$), 2.30 (d, 3 H, $^2J$($^{31}$P-$^1$H) = 7.6 Hz, C$H_3$), 7.69-7.52 (m, 3 H, *m*-Ph und *p*-Ph), 7.83 (m, 2 H, *o*-Ph). **$^{13}$C{$^1$H}-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 75.47 MHz): δ = 3.2 (s, N'Si(*C*$H_3$)$_3$ oder NSi(*C*$H_3$)$_3$), 3.7 (s, N'Si(*C*$H_3$)$_3$ oder NSi(*C*$H_3$)$_3$), 5.7 (s, N'SiCl(*C*$H_3$)$_2$), 6.4 (s, N'SiCl(*C*$H_3$)$_2$), 9.6 (d, $^1J$($^{31}$P-$^{13}$C) = 43.0 Hz, *C*$H_3$), 129.6 (d, $^3J$($^{31}$P-$^{13}$C) = 11.0 Hz, *m*-Ph), 131.0 (d, $^1J$($^{31}$P-

$^{13}$C) = 13.5 Hz, *ipso*-Ph), 134.0 (d, $^{2}J(^{31}P\text{-}^{13}C)$ = 11.5 Hz, *o*-Ph), 134.0 (s, *p*-Ph). **$^{29}$Si-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 59.63 MHz): δ = 16.2, 24.2 (oder 24.6), 25.1. **$^{31}$P{$^{1}$H}-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 121.49 MHz): δ = 34.0 (breit), 40.2. **IR** (ATR, 32 Scans): 3086 (w), 3061 (w), 2958 (m), 2920 (w), 2902 (w), 1588 (m), 1575 (w), 1486 (m), 1462 (w), 1439 (m), 1411 (m), 1335 (w), 1317 (m), 1298 (m), 1284 (w), 1256 (s), 1163 (m), 1120 (m), 1104 (m), 1019 (m), 1002 (w), 974 (m), 915 (w), 894 (m), 879 (m), 827 (m), 808 (m), 795 (w), 745 (s), 689 (s), 653 (s), 638 (w), 604 (m), 592 (m). **Raman** (200 mW, 400 Scans, 25 °C, $cm^{-1}$): 3068 (3), 2995 (4), 29863 (4), 2909 (10), 2845 (1), 2814 (1), 2789 (1), 1589 (3), 1414 (1), 1321 (1), 1190 (1), 1165 (1), 1105 (1), 1029 (2), 1001 (3), 922 (1), 843 (1), 736 (1), 692 (2), 655 (2), 638 (1), 617 (1), 595 (1), 556 (1), 530 (1), 502 (1), 477 (1), 448 (1), 416 (1), 383 (1), 343 (5), 238 (1), 196 (1), 177 (1), 156 (1), 136 (2). **MS** ($CI^+$, Isobutan): 355 $[M –Cl –GaCl_3]^+$, 391 $[M –GaCl_3 +H]^+$.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden direkt aus der konzentrierten Reaktionslösung von **15** bei Raumtemperatur erhalten.

### 4.4.11 *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-*N*-(dimethylchlorsilyl)hydrazinmethylphenylphosphan · Aluminiumtrichlorid-Addukt $(Me_3Si)(Me_2ClSi)NN(SiMe_3)P(Me)Ph \cdot AlCl_3$ (18).

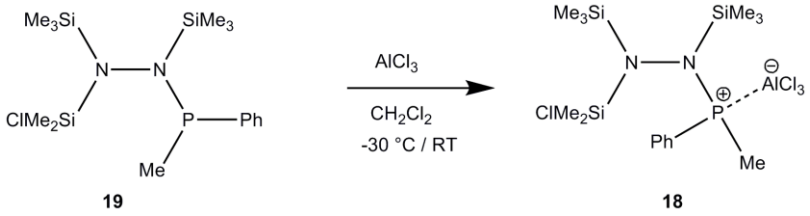
1. Darstellung:




Eine Suspension von $AlCl_3$ (0.140 g, 1.05 mmol) in 5 mL Dichlormethan wird bei -30 °C mit einer Lösung von *N,N',N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazinchlorphenylphosphan $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)P(Cl)Ph$ (**10**) (0.391 g, 1.00 mmol) in 15 mL Dichlormethan versetzt, wobei eine tiefrote Suspension erhalten wird. Nach 20 Minuten wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gebracht und eine Stunde weitergerührt, wobei eine Entfärbung nach farblos eintritt. Die Lösung wird bis zur einsetzenden Kristallisation im Hochvakuum eingeengt und eine Stunde bei Raumtemperatur gelagert. Nach Entfernen des Überstands und Trocknen im

Hochvakuum werden 0.514 g (0.980 mmol, 98 %) $(Me_3Si)(Me_2ClSi)NN(SiMe_3)P(Me)Ph \cdot AlCl_3$ (**18**) in Form eines farblosen kristallinen Feststoffs erhalten.

2. Darstellung:



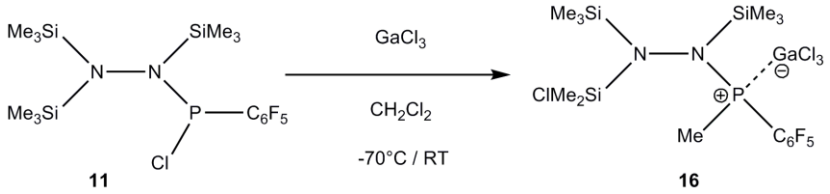

Eine Suspension von $AlCl_3$ (0.051 g, 3.785 mmol) in 5 mL Dichlormethan wird bei -30 °C mit einer Lösung von *N*,*N'*-Bis(trimethylsilyl)-*N*-(dimethylchlorsilyl)hydrazin-methylphenylphosphan·**(**$Me_3Si)(Me_2ClSi)NN(SiMe_3)P(Me)Ph$·(**19**) (0.160 g, 0.361 mmol) in 2 mL Dichlormethan versetzt. Nach 30 Minuten wird die farblose Suspension auf Raumtemperatur gebracht und eine Stunde weitergerührt, wobei eine farblose Lösung gebildet wird. Diese wird bis zur einsetzenden Kristallisation eingeengt und eine Stunde bei Raumtemperatur gelagert, wobei farblose Kristalle entstehen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum und Trocknen im Hochvakuum werden 0.136 g (0.259 mmol, 72 %) $(Me_3Si)(Me_2ClSi)NN(SiMe_3)P(Me)Ph \cdot AlCl_3$ (**18**) in Form eines farblosen kristallinen Feststoffs erhalten.

**Smp**. 104 °C (Zers.). **CHN**: $C_{15}H_{32}AlCl_4N_2PSi_3$ (524.45): ber. C 34.35, H 6.15, N 5.34; gef. C 34.34, H 6.36, N 5.53. **NMR:** (Verhältnis **A1** : **A2** ≈ 50 : 50). **$^{31}P\{^1H\}$-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 121.49 MHz): δ = ca. 30 (breit), 40.4, 42.0. **IR** (ATR, 32 Scans): 3059 (w), 2957 (m), 2920 (w), 2903 (w), 1589 (m), 1486 (w), 1439 (m), 1410 (m), 1316 (w), 1300 (m), 1257 (s), 1162 (w), 1120 (m), 1102 (w), 1042 (m), 1004 (w), 974 (m), 939 (w), 898 (m), 878 (m), 830 (s), 807 (s), 744 (s), 689 (s), 650 (m), 637 (m), 606 (w), 591 (m). **Raman** (700 mW, 1500 Scans, 25 °C, $cm^{-1}$): 3176 (1), 3149 (1), 3070 (3), 3019 (2), 2995 (3), 2963 (4), 2908 (10), 1590 (3), 1576 (1), 1413 (2), 1271 (1), 1191 (1), 1164 (1), 1104 (1), 1029 (2), 1001 (3), 948 (1), 916 (1), 880 (1), 849 (1), 795 (1), 757 (1), 733 (1), 693 (3), 656 (1), 638 (3), 618 (1), 517 (1), 507 (1), 478 (1), 455 (1), 421 (2), 400 (1), 379 (1), 346 (3), 308 (1), 250 (2), 211 (1), 181 (1), 158 (1), 129 (1),

110 (1). **MS** ($FAB^+$, NBA): 210 [M –$AlCl_3$ –$N(SiMe_3)SiMe_3Cl]^+$, 355 [M –$AlCl_3$ –$Cl]^+$, 391 [M –$AlCl_3$+$H]^+$.

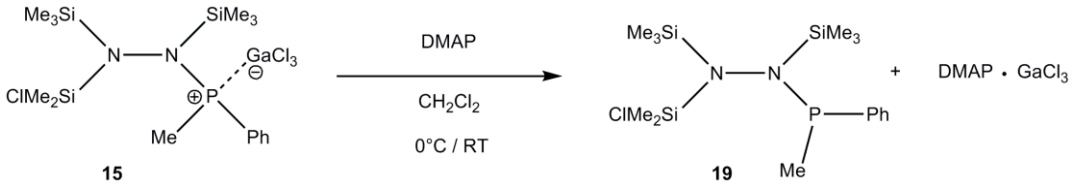
Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus der konzentrieren Reaktionslösung von **18** bei Raumtemperatur erhalten.

### 4.4.12 *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-*N*-(dimethylchlorsilyl)hydrazin(pentafluorphenyl)methylphosphan · Galliumtrichlorid-Addukt $(Me_3Si)(Me_2ClSi)NN(SiMe_3)P(C_6F_5)Me \cdot GaCl_3$ (16).




Eine Lösung von *N,N',N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazinchlor(pentafluorphenyl)phosphan $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)P(C_6F_5)Cl$ (**11**) (0.285 g, 0.592 mmol) in 4 mL Dichlormethan wird bei -70 °C tropfenweise mit einer Lösung von $GaCl_3$ (0.110 g, 0.622 mmol) in 3 mL Dichlormethan versetzt, worauf sich die Lösung rot färbt. Nach zehn Minuten bei -70 °C wird die Lösung auf Raumtemperatur gebracht, und weitere zwölf Stunden gerührt, wobei eine schwach gelbliche Lösung erhalten wird. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt, wobei 0.320 g (0.87 mmol, 82 %) $(Me_3Si)(Me_2ClSi)NN(SiMe_3)P(C_6F_5)Me \cdot GaCl_3$ (**16**) in Form eines farblosen hochviskosen Öls erhalten werden. **Smp**. 3 °C (144 °C Zers.). **CHN**: $C_{15}H_{27}Cl_4F_5GaN_2PSi_3$ (657.15): ber. C 27.42, H 4.14, N 4.26; gef. C 26.87, H 4.22, N 4.04. **NMR:** (Verhältnis **A1** : **A2** = 60 : 40). **$^{31}P\{^1H\}$-NMR** (25°C, $CH_2Cl_2/C_6D_6$, 121.49 MHz): δ = 43.6 (breit), 44.6 (breit). **IR** (ATR, 32 Scans): 2959 (m), 2920 (m), 1646 (m), 1591 (w), 1520 (s), 1490 (s), 1398 (m), 1307 (m), 1259 (s), 1153 (w), 1107 (s), 1089 (w), 1028 (m), 971 (m), 950 (w), 898 (m), 880 (w), 834 (s), 807 (m), 754 (m), 725 (w), 684 (m), 647 (m), 631 (w), 584 (m). **Raman** (400 mW, 1000 Scans, 25 °C, $cm^{-1}$): 2994 (3), 2965 (4), 2909 (10), 2814 (1), 1646 (2), 1591 (1), 1523 (1), 1483 (1), 1416 (2), 1307 (1), 1272 (1), 1232 (1), 1085 (1), 1029 (1), 979 (1), 946 (1), 902 (1), 875 (1), 844 (1), 797 (1), 752 (1), 734 (1), 685 (2), 639 (3), 588 (2), 512 (2), 446 (2), 421 (2), 394 (2), 358 (2), 345 (3), 288 (1), 246 (1), 204 (1), 180 (1), 151 (1), 135 (1), 115 (1).

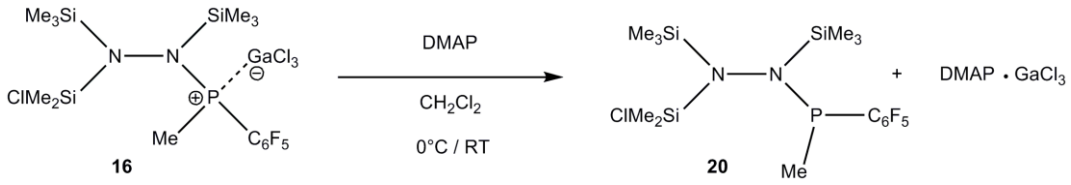
### 4.4.13 *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-*N*-(dimethylchlorsilyl)hydrazinmethylphenylphosphan $(Me_3Si)(Me_2ClSi)NN(SiMe_3)P(Me)Ph$ (19).




Eine Lösung von *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-*N*-(dimethylchlorsilyl)hydrazinmethylphenylphosphan·Galliumtrichlorid-Addukt **(**$Me_3Si)(Me_2ClSi)NN(SiMe_3)P(Me)Ph \cdot GaCl_3$ (**15**) (1.718 g, 3.04 mmol) in 10 mL Dichlormethan wird bei 0 °C tropfenweise mit einer Lösung von *N,N*-Dimethylaminopyridin (0.389 g, 3.187 mmol) in 5 mL Dichlormethan versetzt. Es bildet sich eine farblose Lösung, die zehn Minuten bei 0 °C weitergerührt und anschließend auf Raumtemperatur gebracht wird. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt, wobei ein farbloser Feststoff verbleibt. Nach Zugabe von 10 mL *n*-Hexan und Rühren im Ultraschallbad wird filtriert, wobei eine farblose Lösung erhalten wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum verbleibt ein farbloser Feststoff, der bei 65 °C über einen Zeitraum von zwei Stunden sublimiert wird, wobei 0.787 g (2.02 mmol, 66 %) $(Me_3Si)(Me_2ClSi)NN(SiMe_3)P(Me)Ph$ (**19**) als farbloser wachsartiger Feststoff erhalten werden. **Smp**. 164 °C **CHN**: $C_{15}H_{32}ClN_2PSi_3$ (391.11): ber. C 46.06, H 8.25, N 7.16; gef. C 45.17, H 7.99, N 7.28. **NMR:** (Verhältnis **A1** : **A2** = 62 : 38). **(A1): $^1$H-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 300.13 MHz): δ = -0.11 (s, 3 H, SiCl($CH_3$)$_2$), 0.26 (d, 9 H, $J$($^{31}$P-$^1$H) = 0.8 Hz, N'Si($CH_3$)$_3$ oder NSi($CH_3$)$_3$), 0.35 (s, 9 H, N'Si($CH_3$)$_3$ oder NSi($CH_3$)$_3$), 0.36 (s, 3 H, SiCl($CH_3$)$_2$), 1.55 (d, 3 H, $^2J$($^{31}$P-$^1$H) = 7.5 Hz, $CH_3$), 7.35 - 7.40 (m, 3 H, *m*-Ph und *p*-Ph), 7.67 ( m, 2 H, *o*-Ph). **$^{13}$C{$^1$H}-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 75.47 MHz): δ = 3.3 (d, $J$($^{31}$P-$^{13}$C) = 1.8 Hz, N'Si($CH_3$)$_3$ oder NSi($CH_3$)$_3$), 3.4 (d, $J$($^{31}$P-$^{13}$C) = 2.2 Hz, N'Si($CH_3$)$_3$ oder NSi($CH_3$)$_3$), 4.4 (d, $^4J$($^{31}$P-$^{13}$C) = 1.8 Hz, SiCl($CH_3$)$_2$), 5.5 (s, SiCl($CH_3$)$_2$), 14.6 (d, $^1J$($^{31}$P-$^{13}$C) = 17.9 Hz, $CH_3$), 128.5 (d, $^3J$($^{31}$P-$^{13}$C) = 7.5 Hz, *m*-Ph), 130.2 (s, *p*-Ph), 134.2 (d, $^2J$($^{31}$P-$^{13}$C) = 23.8 Hz, *o*-Ph), 140.2 (d, $^1J$($^{31}$P-$^{13}$C) = 17.4 Hz, *ipso*-Ph). **$^{29}$Si-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 59.63 MHz): δ = 12.5, 13.6 (oder 14.1), 19.3. **$^{31}$P{$^1$H}-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 121.49 MHz): δ = 41.0. **(A2): $^1$H-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 300.13 MHz): δ = -0.06 (s, 9 H, N'Si($CH_3$)$_3$ oder NSi($CH_3$)$_3$), 0.23 (d, 9 H, $J$($^{31}$P-$^1$H) = 0.8 Hz, N'Si($CH_3$)$_3$ oder NSi($CH_3$)$_3$), 0.61 (s, 3 H, SiCl($CH_3$)$_2$), 0.63 (s, 3 H, SiCl($CH_3$)$_2$), 1.62 (d, 3 H, $^2J$($^{31}$P-$^1$H) = 7.5 Hz, $CH_3$), 7.35 - 7.40 (m, 3 H, *m*-Ph und *p*-Ph), 7.74 ( m, 2 H, *o*-Ph). **$^{13}$C{$^1$H}-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 75.47 MHz): δ = 2.9 (d, $J$($^{31}$P-$^{13}$C) = 1.5 Hz, N'Si($CH_3$)$_3$ oder

NSi($CH_3$)$_3$), 3.3 (d, $J$($^{31}$P-$^{13}$C) = 1.0 Hz, N‘Si($CH_3$)$_3$ oder NSi($CH_3$)$_3$), 5.2 (s, SiCl($CH_3$)$_2$), 6.4 (d, $^4J$($^{31}$P-$^{13}$C) = 1.0 Hz, SiCl($CH_3$)$_2$), 14.9 (d, $^1J$($^{31}$P-$^{13}$C) = 17.9 Hz, $CH_3$), 128.4 (d, $^3J$($^{31}$P-$^{13}$C) = 7.5 Hz, *m*-Ph), 130.0 (s, *p*-Ph), 134.3 (d, $^2J$($^{31}$P-$^{13}$C) = 23.4 Hz, *o*-Ph), 140.1 (d, $^1J$($^{31}$P-$^{13}$C) = 17.0 Hz, *ipso*-Ph). **$^{29}$Si-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 59.63 MHz): δ = 11.7, 14.1 (13.6), 19.6. **$^{31}$P{$^1$H}-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 121.49 MHz): δ = 41.8. **IR** (ATR, 32 Scans): 3072 (w), 3055 (w), 2957 (m), 2903 (m), 2366 (w), 2355 (w), 2336 (w), 1434 (m), 1414 (m), 1308 (m), 1247 (s), 1180 (w), 1158 (m), 1099 (m), 1070 (w), 1022 (m), 1002 (w), 985 (w), 923 (s), 896 (s), 854 (m), 829 (m), 808 (m), 790 (m), 744 (s), 698 (m), 679 (m), 652 (s), 633 (m), 618 (m), 607 (s), 589 (m), 556 (w). **Raman** (200 mW, 400 Scans, 25 °C, cm$^{-1}$): 3057 (3), 2962 (5), 2906 (10), 1586 (2), 1572 (1), 1503 (1), 1411 (1), 1317 (1), 1290 (1), 1250 (1), 1180 (1), 1098 (1), 1027 (1), 1002 (2), 936 (1), 899 (1), 873 (1), 792 (1), 749 (1), 703 (1), 679 (1), 651 (1), 633 (1), 496 (1), 468 (1), 433 (1), 396 (1), 318 (1), 137 (1). **MS** ($CI^+$, Isobutan): 355 [M –Cl]$^+$, 391 [M +H]$^+$.

### 4.4.14 *N,N’*-Bis(trimethylsilyl)-*N*-(dimethylchlorsilyl)hydrazin(pentafluorphenyl)methylphosphan ($Me_3Si$)($Me_2ClSi$)NN($SiMe_3$)P($C_6F_5$)Me (20).




Eine Lösung von *N,N’*-Bis(trimethylsilyl)-*N*-(dimethylchlorsilyl)hydrazin-(pentafluorphenyl)methylphosphan·Galliumtrichlorid-Addukt ($Me_3Si$)($Me_2ClSi$)NN($SiMe_3$)-P($C_6F_5$)Me · $GaCl_3$ (**16**) (0.600 g, 0.913 mmol) in 10 mL Dichlormethan wird bei 0 °C tropfenweise mit einer Lösung von *N,N*-Dimethylaminopyridin (0.117 g, 0.959 mmol) in 5 mL Dichlormethan versetzt. Es wird eine gelbliche Lösung erhalten, die langsam trüb wird. Nach weiteren zehn Minuten bei 0 °C wird die Lösung auf Raumtemperatur gebracht. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wird ein gelber Feststoff erhalten, der mit 8 mL *n*-Hexan extrahiert wird. Nach Filtration wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und das erhaltene gelbe Öl bei 60 °C über einen Zeitraum von drei Stunden sublimiert, wobei 74 mg (0.15 mmol, 16 %) ($Me_3Si$)($Me_2ClSi$)NN($SiMe_3$)P($C_6F_5$)Me (**20**) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden. **Smp**. 52 °C. **CHN**: $C_{15}H_{27}ClF_5N_2PSi_3$ (481.06): ber. C 37.45, H

5.66, N 5.82; gef. C 37.43, H 4.75, N 5.63. **NMR:** (Verhältnis **A1** : **A2** = 60 : 40). **(A1): $^{1}$H-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 300.13 MHz): δ = 0.04 (s, 3 H, SiCl(C$H_3$)$_2$), 0.32 (s, 9 H, N'Si(C$H_3$)$_3$ oder NSi(C$H_3$)$_3$), 0.33 (d, 9 H, $J$($^{31}$P-$^{1}$H) = 1.1 Hz, N'Si(C$H_3$)$_3$ oder NSi(C$H_3$)$_3$), 0.44 (s, 3 H, SiCl(C$H_3$)$_2$), 1.75 (dt, 3 H, $^{2}J$($^{31}$P-$^{1}$H) = 9.4 Hz, $J$($^{19}$F-$^{1}$H) = 1.6 Hz, C$H_3$). **$^{13}$C{$^{1}$H}-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 75.47MHz): δ = 3.00 (s, N'Si(*C*H$_3$)$_3$ oder NSi(*C*H$_3$)$_3$), 3.21 (s, N'Si(*C*H$_3$)$_3$ oder NSi(*C*H$_3$)$_3$), 4.49 (d, $^{4}J$($^{31}$P-$^{13}$C) = 1.8 Hz), SiCl(*C*H$_3$)$_2$), 5.83 (s, SiCl(*C*H$_3$)$_2$), 12.2 - 14.5 (m, *C*H$_3$). **$^{19}$F{$^{1}$H}-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 282.40 MHz): δ = -161.6 (m, 2 F), -151.1 (tt, 1F, $^{3}J$($^{19}$F-$^{19}$F) = 20.4 Hz, $^{4}J$($^{19}$F-$^{19}$F) = 4.0 Hz), -127.4 (m, 2 F). **$^{29}$Si-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 59.63 MHz): δ = 14.0, 17.2, 18.5. **$^{31}$P{$^{1}$H}-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 121.49 MHz): δ = 31.3 (t, $^{3}J$($^{31}$P-$^{19}$F) = 44.0 Hz). **(A2): $^{1}$H-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 300.13 MHz): δ = 0.03 (s, 9 H, N'Si(C$H_3$)$_3$ oder NSi(C$H_3$)$_3$), 0.31 (d, 9 H, $J$($^{31}$P-$^{1}$H) = 1.1Hz, N'Si(C$H_3$)$_3$ oder NSi(C$H_3$)$_3$), 0.57 (s, 3 H, SiCl(C$H_3$)$_2$), 0.62 (s, 3 H, SiCl(C$H_3$)$_2$), 1.79 (dt, 3 H, $^{2}J$($^{31}$P-$^{1}$H) = 9.7 Hz, $J$($^{19}$F-$^{1}$H) = 1.6 Hz, C$H_3$). **$^{13}$C{$^{1}$H}-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 75.47MHz): δ = 2.9 - 3.1 (m, N'Si(*C*H$_3$)$_3$ und NSi(*C*H$_3$)$_3$), 5.53 (s, SiCl(*C*H$_3$)$_2$), 5.88 (s, SiCl(*C*H$_3$)$_2$), 12.2 - 14.5 (m, *C*H$_3$). **$^{19}$F{$^{1}$H}-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 282.40 MHz): δ = -162.0 (m, 2 F), -151.4 (tt, 1 F, $^{3}J$($^{19}$F-$^{19}$F) = 20.4 Hz, $^{4}J$($^{19}$F-$^{19}$F) = 4.0 Hz), -127.4 (m, 2 F). **$^{29}$Si-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 59.63 MHz): δ = 12.2, 20.4. **$^{31}$P{$^{1}$H}-NMR** (25°C, $CD_2Cl_2$, 121.49 MHz): δ = 32.7 (t, $^{3}J$($^{31}$P-$^{19}$F) = 44.0 Hz). **IR** (ATR, 32 Scans): 2958 (m), 2903 (m), 2141 (m), 1940 (w), 1640 (m), 1514 (s), 1463 (s), 1417 (m), 1376 (m), 1284 (m), 1251 (s), 1137 (w), 1083 (s), 1020 (m), 974 (s), 918 (m), 901 (s), 861 (m), 831 (m), 808 (w), 792 (w), 754 (m), 729 (m), 710 (w), 681 (m), 655 (m), 633 (m), 605 (m), 588 (m), 534 (m). **Raman** (400 mW, 1000 Scans, 25 °C, cm$^{-1}$): 3479 (1), 2969 (5), 2910 (10), 1640 (2), 1514 (1), 1498 (1), 1416 (2), 1376 (1), 1316 (1), 1283 (1), 1250 (1), 1180 (1), 1137 (1), 1082 (1), 1022 (1), 979 (1), 907 (1), 868 (1), 823 (1), 794 (1), 754 (1), 685 (2), 656 (1), 636 (3), 586 (2), 559 (1), 503 (2), 446 (2), 410 (3), 397 (2), 379 (1), 339 (1), 308 (1), 231 (1), 208 (1), 138 (1), 111 (1). **MS** (CI$^{+}$, Isobutan): 445 [M −Cl]$^{+}$, 481 [M +H]$^{+}$.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Sublimation oder direkt aus der konzentrierten Reaktionslösung von **20** erhalten.

# 5. Zusammenfassung und Ausblick.

Durch Umsetzung von *N*-[Tris(trimethylsilyl)silyl]-*N*-trimethylsilylamino-dichlorphosphan $(Me_3Si)_3SiN(SiMe_3)PCl_2$ (**1**) mit Silbertrifluoracetat (AgTFA) bzw. mit Silbertrifluormethansulfonat (AgOTf) in Toluol zu **4** bzw. **5** wurden zwei neue Spezies erhalten, die vollständig charakterisiert werden konnten. Einkristallröntgenstrukturanalysen zeigten, dass bei der Reaktion von **1** mit AgTFA eine nulleophile Substitution erfolgte, bei der beide Chloratome gegen TFA-Gruppen ausgetauscht wurden, während bei der Reaktion von **1** mit AgOTf eine $Me_3SiCl$-Eliminierung und Umlagerung unter Dimerisierung auftrat, wobei eine Diphosphen-Spezies erhalten wurde. Dabei spielt vermutlich die Ladungsverteilung in den perfluorierten Anionen eine wesentliche Rolle.

Zusätzlich zu den in dieser Arbeit verwendeten Silbersalzen sind Reaktionen mit weiteren Silbersalzen denkbar (z.B. $Ag[B(C_6F_5)_4]$, $Ag[Al(OR_f)_4]$, $AgBF_4$, $AgSbF_6$, etc.), die mit *N*-[Tris(trimethylsilyl)silyl]-*N*-trimethylsilylamino-dichlorphosphan $(Me_3Si)_3SiN(SiMe_3)$-$PCl_2$ (**1**) umgesetzt werden könnten. Damit sollte es möglich sein, die unterschiedlichen Reaktivitäten besser zu verstehen.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden silylierte Hydrazinphosphane $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)P(R_1)R_2$ ($R_1$, $R_2$ = Cl, Me, $C_6H_5$, $C_6F_5$) mit den Lewis-Säuren $GaCl_3$ sowie $AlCl_3$ umgesetzt. Die Hydrazinphosphane reagieren dabei je nach Substitution am Phosphor entweder zu einem einfachen Lewis-Säure-Addukt, oder es findet eine Chlor-Methyl-Austauschreaktion zwischen der Phosphan-Einheit und einer Silylgruppe statt. Die Lewis-Säure fungiert bei dieser Austauschreaktion formal als Katalysator und lässt sich mit einer stärkeren Base wie z.B. DMAP entfernen. Eine derartige Austauschreaktion konnte in der vorliegenden Arbeit somit erstmals in Phosphor-Verbindungen beobachtet werden.

In zukünftigen Studien könnte untersucht werden, inwieweit sich diese Lewis-Säure assistierte Chlor-Methyl-Austauschreaktion auch auf andere Lewis-Säuren übertragen lässt, und sich auch allgemein für die Einführung von $Me_2SiCl$-Gruppen bei anderen Element-Chlor-Verbindungen eignet.

# 6. Anhang.

## 6.1 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von *N*-[Tris(trimethylsilyl)silyl]-*N*-trimethylsilylamino-bis(trifluoracetato)phosphan $(Me_3Si)_3SiN(SiMe_3)P(OCOCF_3)_2$ (4).

### 6.1.1 Angaben zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 4.

| | |
|---|---|
| Formeleinheit | $C_{16}H_{36}F_6NO_4PSi_5$ |
| Rel. Molmasse. [g mol$^{-1}$] | 591.88 |
| Farbe | farblos |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | *C*2/c |
| *a* [Å] | 16.9769(5) |
| *b* [Å] | 9.3993(3) |
| *c* [Å] | 37.9843(12) |
| $\alpha$ [°] | 90.00 |
| $\beta$ [°] | 93.495(2) |
| $\gamma$ [°] | 90.00 |
| *V* [Å$^3$] | 6049.9(3) |
| *Z* | 8 |
| $\rho_{calc.}$ [g cm$^{-3}$] | 1.300 |
| $\mu$ [mm$^{-1}$] | 0.347 |
| $\lambda_{MoK\alpha}$ [Å] | 0.71073 |
| *T* [K] | 173(2) |
| gemessene Reflexe | 69902 |
| unabhängige Reflexe | 9209 |
| Reflexzahl | 7148 |
| $R_{int.}$ | 0.0410 |
| *F*(000) | 2480 |
| $R_1$ (R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]) | 0.0412 |
| w$R_2$ ($F^2$) | 0.0984 |
| GooF | 1.040 |
| Zahl der freien Parameter | 310 |

### 6.1.2 Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von 4.

***Schema 23.*** Nummerierungsschema von **4**.

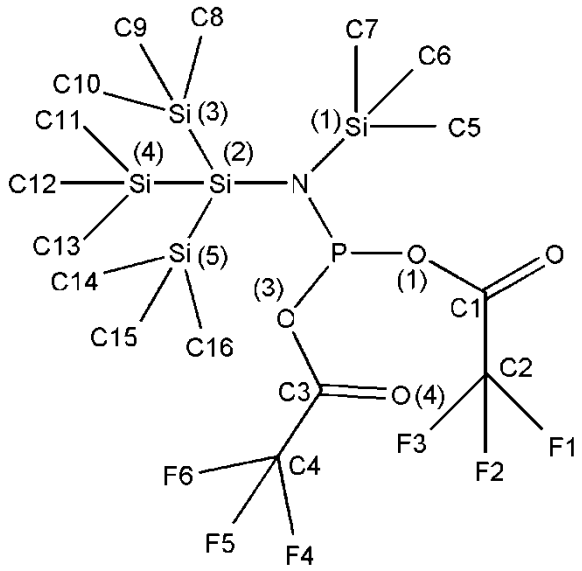



***Tabelle 5.*** Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von **4**.

| | | | |
|---|---|---|---|
| **P—N** | 1.6330 (13) | **F2—C2—C1** | 111.51 (15) |
| **P—O1** | 1.7116 (12) | **F3—C2—C1** | 110.76 (16) |
| **P—O3** | 1.7213 (12) | **F1—C2—C1** | 110.41 (15) |
| **Si1—N** | 1.8025 (13) | **O4—C3—O3** | 127.32 (16) |
| **Si1—C6** | 1.8477 (19) | **O4—C3—C4** | 121.81 (16) |
| **Si1—C7** | 1.8500 (19) | **O3—C3—C4** | 110.85 (15) |
| **Si1—C5** | 1.8554 (19) | **F4—C4—F6** | 109.3 (2) |
| **Si2—N** | 1.8251 (13) | **F4—C4—F5** | 107.3 (2) |
| **Si2—Si3** | 2.3687 (6) | **F6—C4—F5** | 106.8 (2) |
| **Si2—Si4** | 2.3695 (6) | **F4—C4—C3** | 111.00 (18) |
| **Si2—Si5** | 2.3912 (6) | **F6—C4—C3** | 110.74 (17) |
| **Si3—C9** | 1.8706 (18) | **F5—C4—C3** | 111.61 (17) |
| **Si3—C10** | 1.873 (2) | **N—Si2—Si3—C9** | 145.91 (8) |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Si3—C8** | 1.874 (2) | **Si4—Si2—Si3—C9** | −85.67 (7) |
| **Si4—C12** | 1.8676 (19) | **Si5—Si2—Si3—C9** | 28.70 (8) |
| **Si4—C11** | 1.870 (2) | **N—Si2—Si3—C10** | −94.77 (10) |
| **Si4—C13** | 1.880 (2) | **Si4—Si2—Si3—C10** | 33.65 (9) |
| **Si5—C15** | 1.8729 (17) | **Si5—Si2—Si3—C10** | 148.02 (9) |
| **Si5—C14** | 1.8768 (18) | **N—Si2—Si3—C8** | 28.82 (9) |
| **Si5—C16** | 1.8775 (17) | **Si4—Si2—Si3—C8** | 157.24 (8) |
| **O1—C1** | 1.3306 (19) | **Si5—Si2—Si3—C8** | −88.39 (8) |
| **O2—C1** | 1.183 (2) | **N—Si2—Si4—C12** | 54.93 (9) |
| **O3—C3** | 1.327 (2) | **Si3—Si2—Si4—C12** | −70.85 (8) |
| **O4—C3** | 1.185 (2) | **Si5—Si2—Si4—C12** | 174.01 (8) |
| **F1—C2** | 1.323 (2) | **N—Si2—Si4—C11** | −69.63 (10) |
| **F2—C2** | 1.312 (2) | **Si3—Si2—Si4—C11** | 164.59 (9) |
| **F3—C2** | 1.319 (2) | **Si5—Si2—Si4—C11** | 49.45 (9) |
| **F4—C4** | 1.295 (3) | **N—Si2—Si4—C13** | 171.35 (10) |
| **F5—C4** | 1.311 (3) | **Si3—Si2—Si4—C13** | 45.56 (9) |
| **F6—C4** | 1.303 (2) | **Si5—Si2—Si4—C13** | −69.57 (9) |
| **C1—C2** | 1.527 (2) | **N—Si2—Si5—C15** | −73.25 (8) |
| **C3—C4** | 1.530 (3) | **Si3—Si2—Si5—C15** | 44.75 (7) |
| **N—P—O1** | 101.62 (6) | **Si4—Si2—Si5—C15** | 163.67 (6) |
| **N—P—O3** | 98.36 (6) | **N—Si2—Si5—C14** | 51.69 (8) |
| **O1—P—O3** | 91.90 (6) | **Si3—Si2—Si5—C14** | 169.69 (7) |
| **N—Si1—C6** | 107.22 (8) | **Si4—Si2—Si5—C14** | −71.39 (7) |
| **N—Si1—C7** | 108.52 (7) | **N—Si2—Si5—C16** | 167.72 (8) |
| **C6—Si1—C7** | 112.88 (9) | **Si3—Si2—Si5—C16** | −74.28 (7) |
| **N—Si1—C5** | 112.54 (8) | **Si4—Si2—Si5—C16** | 44.64 (7) |
| **C6—Si1—C5** | 109.71 (11) | **O1—P—N—Si1** | −57.42 (10) |
| **C7—Si1—C5** | 106.07 (10) | **O3—P—N—Si1** | 36.27 (10) |
| **N—Si2—Si3** | 109.71 (5) | **O1—P—N—Si2** | 122.04 (7) |
| **N—Si2—Si4** | 114.61 (4) | **O3—P—N—Si2** | −144.27 (7) |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Si3—Si2—Si4** | 111.95 (2) | **C6—Si1—N—P** | −93.61 (11) |
| **N—Si2—Si5** | 108.52 (4) | **C7—Si1—N—P** | 144.17 (10) |
| **Si3—Si2—Si5** | 106.41 (2) | **C5—Si1—N—P** | 27.10 (14) |
| **Si4—Si2—Si5** | 105.16 (2) | **C6—Si1—N—Si2** | 86.98 (11) |
| **C9—Si3—C10** | 105.93 (9) | **C7—Si1—N—Si2** | −35.23 (11) |
| **C9—Si3—C8** | 108.25 (10) | **C5—Si1—N—Si2** | −152.30 (11) |
| **C10—Si3—C8** | 110.57 (11) | **Si3—Si2—N—P** | −98.97 (7) |
| **C9—Si3—Si2** | 109.38 (6) | **Si4—Si2—N—P** | 134.09 (6) |
| **C10—Si3—Si2** | 115.46 (7) | **Si5—Si2—N—P** | 16.91 (8) |
| **C8—Si3—Si2** | 107.06 (7) | **Si3—Si2—N—Si1** | 80.50 (8) |
| **C12—Si4—C11** | 107.95 (10) | **Si4—Si2—N—Si1** | −46.44 (9) |
| **C12—Si4—C13** | 104.66 (10) | **Si5—Si2—N—Si1** | −163.62 (7) |
| **C11—Si4—C13** | 109.93 (12) | **N—P—O1—C1** | −138.04 (12) |
| **C12—Si4—Si2** | 117.55 (7) | **O3—P—O1—C1** | 123.02 (12) |
| **C11—Si4—Si2** | 110.58 (7) | **N—P—O3—C3** | −168.01 (13) |
| **C13—Si4—Si2** | 105.85 (8) | **O1—P—O3—C3** | −65.98 (13) |
| **C15—Si5—C14** | 108.97 (8) | **P—O1—C1—O2** | 11.9 (3) |
| **C15—Si5—C16** | 106.97 (8) | **P—O1—C1—C2** | −169.46 (11) |
| **C14—Si5—C16** | 105.31 (9) | **O2—C1—C2—F2** | −126.4 (2) |
| **C15—Si5—Si2** | 114.17 (6) | **O1—C1—C2—F2** | 54.8 (2) |
| **C14—Si5—Si2** | 112.60 (7) | **O2—C1—C2—F3** | −5.6 (3) |
| **C16—Si5—Si2** | 108.29 (6) | **O1—C1—C2—F3** | 175.60 (15) |
| **P—N—Si1** | 124.77 (8) | **O2—C1—C2—F1** | 113.3 (2) |
| **P—N—Si2** | 111.77 (7) | **O1—C1—C2—F1** | −65.44 (19) |
| **Si1—N—Si2** | 123.46 (7) | **P—O3—C3—O4** | 3.3 (3) |
| **C1—O1—P** | 120.07 (11) | **P—O3—C3—C4** | −178.25 (13) |
| **C3—O3—P** | 118.43 (11) | **O4—C3—C4—F4** | 108.7 (2) |
| **O2—C1—O1** | 127.99 (17) | **O3—C3—C4—F4** | −69.8 (2) |
| **O2—C1—C2** | 122.75 (16) | **O4—C3—C4—F6** | −12.8 (3) |
| **O1—C1—C2** | 109.24 (14) | **O3—C3—C4—F6** | 168.64 (19) |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **F2—C2—F3** | 108.38 (16) | **O4—C3—C4—F5** | −131.7 (2) |
| **F2—C2—F1** | 108.14 (18) | **O3—C3—C4—F5** | 49.8 (2) |
| **F3—C2—F1** | 107.50 (15) | | |

## 6.2 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Bis{*N*-[(trifluormethylsulfonato)-bis(trimethylsilyl)silyl]-*N*-(trimethylsilyl)amino}diphosphen $(TfO)(SiMe_3)_2SiN(SiMe_3)P=PN(SiMe_3)Si(SiMe_3)_2(OTf)$ (5).

### 6.2.1 Angaben zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 5.

| | |
|---|---|
| Formeleinheit | $C_{20}H_{54}F_6N_2O_6P_2S_2Si_8$ |
| Rel. Molmasse [g mol$^{-1}$] | 883.43 |
| Farbe | orange |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | $P2_1/n$ |
| $a$ [Å] | 9.7411(4) |
| $b$ [Å] | 17.2317(9) |
| $c$ [Å] | 27.196(1) |
| $\alpha$ [°] | 90.00 |
| $\beta$ [°] | 91.248(2) |
| $\gamma$ [°] | 90.00 |
| $V$ [Å$^3$] | 4564.0(4) |
| $Z$ | 4 |
| $\rho_{calc.}$ [g cm$^{-3}$] | 1.286 |
| $\mu$ [mm$^{-1}$] | 0.453 |
| $\lambda_{MoK\alpha}$ [Å] | 0.71073 |
| $T$ [K] | 173(2) |
| gemessene Reflexe | 40065 |
| unabhängige Reflexe | 10412 |
| Reflexzahl | 7287 |
| $R_{int.}$ | 0.0475 |
| $F$(000) | 1856 |
| $R_1$ (R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]) | 0.0612 |
| w$R_2$ ($F^2$) | 0.1931 |
| GooF | 1.077 |
| Zahl der freien Parameter | 580 |

### 6.2.2 Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von 5.

**Schema 24.** Nummerierungsschema von **5**.

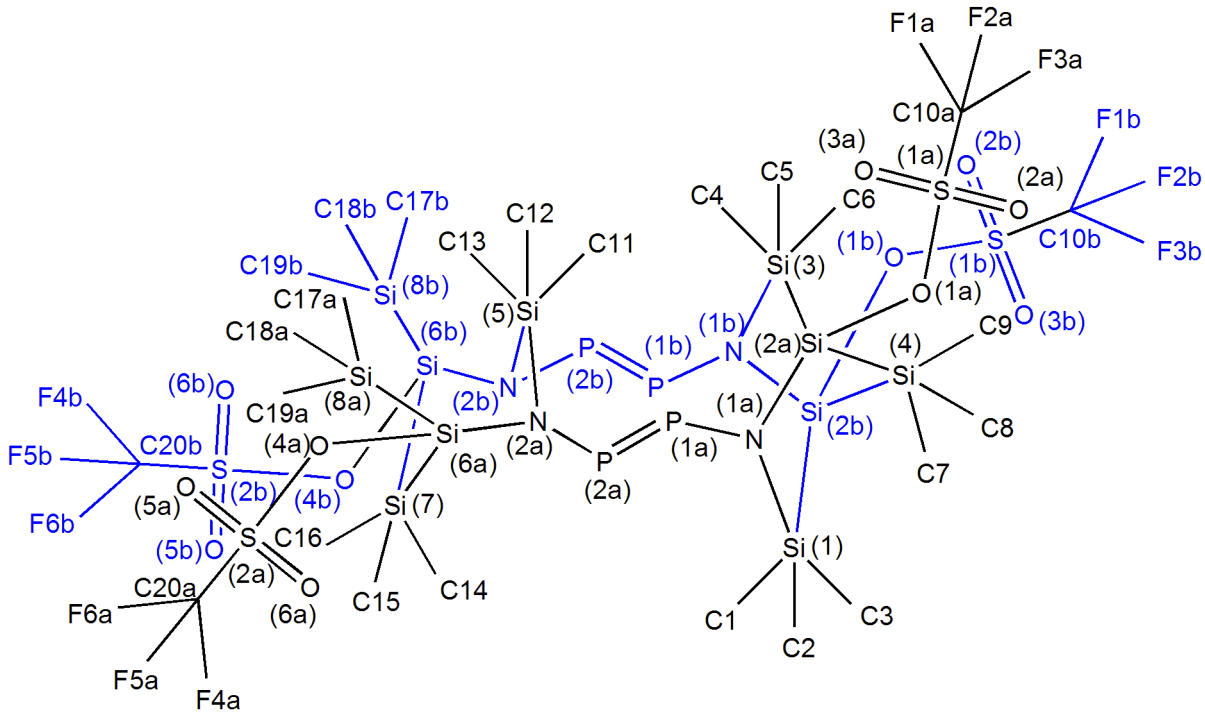



***Tabelle 6.*** Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von **5**.

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Si1—N1A** | 1.783 (2) | **C9—Si4—Si2A** | 116.11 (16) |
| **Si1—C2** | 1.856 (4) | **C8—Si4—Si2A** | 106.35 (15) |
| **Si1—C1** | 1.860 (4) | **C7—Si4—Si2A** | 105.45 (19) |
| **Si1—C3** | 1.866 (3) | **C9—Si4—Si2B** | 104.5 (4) |
| **Si1—Si2B** | 2.693 (15) | **C8—Si4—Si2B** | 116.1 (4) |
| **Si3—N1B** | 1.65 (2) | **C7—Si4—Si2B** | 107.2 (5) |
| **Si3—C4** | 1.854 (4) | **Si2A—Si4—Si2B** | 12.5 (3) |
| **Si3—C6** | 1.873 (4) | **N2A—Si5—C13** | 110.83 (16) |
| **Si3—C5** | 1.886 (5) | **N2A—Si5—C11** | 109.13 (16) |
| **Si3—Si2A** | 2.397 (2) | **N2A—Si5—C12** | 110.92 (15) |
| **Si4—C9** | 1.869 (5) | **N2A—Si5—N2B** | 23.0 (6) |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Si4—C8** | 1.870 (5) | **C13—Si5—N2B** | 100.0 (6) |
| **Si4—C7** | 1.875 (5) | **C11—Si5—N2B** | 132.0 (7) |
| **Si4—Si2A** | 2.362 (2) | **C12—Si5—N2B** | 97.1 (7) |
| **Si4—Si2B** | 2.373 (18) | **C16—Si7—Si6A** | 112.40 (13) |
| **Si5—N2A** | 1.752 (3) | **C14—Si7—Si6A** | 112.10 (13) |
| **Si5—C13** | 1.843 (4) | **C15—Si7—Si6A** | 105.36 (16) |
| **Si5—C11** | 1.856 (4) | **C16—Si7—Si6B** | 109.0 (3) |
| **Si5—C12** | 1.866 (4) | **C14—Si7—Si6B** | 123.5 (3) |
| **Si5—N2B** | 2.05 (2) | **C15—Si7—Si6B** | 96.0 (3) |
| **Si7—C16** | 1.867 (4) | **N1A—P1A—P2A** | 112.14 (12) |
| **Si7—C14** | 1.870 (4) | **N2A—P2A—P1A** | 96.55 (11) |
| **Si7—C15** | 1.880 (4) | **P1A—N1A—Si2A** | 109.56 (15) |
| **Si7—Si6A** | 2.3731 (17) | **P1A—N1A—Si1** | 124.45 (15) |
| **Si7—Si6B** | 2.409 (14) | **Si2A—N1A—Si1** | 125.11 (15) |
| **P1A—N1A** | 1.704 (4) | **Si6A—N2A—P2A** | 116.19 (15) |
| **P1A—P2A** | 2.050 (2) | **Si6A—N2A—Si5** | 128.69 (15) |
| **P2A—N2A** | 1.747 (3) | **P2A—N2A—Si5** | 114.79 (16) |
| **N1A—Si2A** | 1.766 (3) | **N1A—Si2A—O1A** | 103.24 (17) |
| **N2A—Si6A** | 1.735 (3) | **N1A—Si2A—Si4** | 115.20 (12) |
| **Si2A—O1A** | 1.781 (6) | **O1A—Si2A—Si4** | 103.0 (2) |
| **Si6A—O4A** | 1.760 (13) | **N1A—Si2A—Si3** | 113.52 (12) |
| **Si6A—Si8A** | 2.3729 (17) | **O1A—Si2A—Si3** | 109.3 (2) |
| **Si8A—C18A** | 1.864 (6) | **Si4—Si2A—Si3** | 111.52 (8) |
| **Si8A—C19A** | 1.868 (6) | **N2A—Si6A—O4A** | 106.9 (4) |
| **Si8A—C17A** | 1.870 (5) | **N2A—Si6A—Si8A** | 117.27 (12) |
| **P1B—N1B** | 1.74 (3) | **N1A—P1A—P2A—N2A** | −178.89 (17) |
| **P1B—P2B** | 2.04 (3) | **P2A—P1A—N1A—Si2A** | 168.21 (14) |
| **P2B—N2B** | 1.79 (3) | **P2A—P1A—N1A—Si1** | −1.5 (3) |
| **N1B—Si2B** | 1.75 (3) | **P1A—P2A—N2A—Si6A** | −89.57 (16) |
| **N2B—Si6B** | 1.81 (3) | **P1A—P2A—N2A—Si5** | 96.36 (15) |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Si2B—O1B** | 1.63 (3) | **P1A—N1A—Si2A—O1A** | 141.8 (3) |
| **Si6B—O4B** | 1.90 (5) | **Si1—N1A—Si2A—O1A** | −48.6 (3) |
| **Si6B—Si8B** | 2.396 (15) | **P1A—N1A—Si2A—Si4** | −106.67 (16) |
| **Si8B—C18B** | 1.859 (19) | **Si1—N1A—Si2A—Si4** | 62.9 (2) |
| **Si8B—C17B** | 1.868 (18) | **P1A—N1A—Si2A—Si3** | 23.6 (2) |
| **Si8B—C19B** | 1.876 (18) | **Si1—N1A—Si2A—Si3** | −166.78 (13) |
| **S1A—O3A** | 1.380 (7) | **P2A—N2A—Si6A—O4A** | −122.4 (4) |
| **S1A—O2A** | 1.431 (6) | **Si5—N2A—Si6A—O4A** | 50.7 (4) |
| **S1A—O1A** | 1.503 (7) | **P2A—N2A—Si6A—Si8A** | 126.54 (13) |
| **S1A—C10A** | 1.845 (13) | **Si5—N2A—Si6A—Si8A** | −60.4 (2) |
| **C10A—F3A** | 1.280 (15) | **P2A—N2A—Si6A—Si7** | −9.2 (2) |
| **C10A—F1A** | 1.294 (15) | **Si5—N2A—Si6A—Si7** | 163.90 (15) |
| **C10A—F2A** | 1.356 (19) | **N1B—P1B—P2B—N2B** | 179.8 (16) |
| **S1B—O2B** | 1.50 (3) | **P2B—P1B—N1B—Si3** | 8(3) |
| **S1B—O3B** | 1.50 (4) | **P2B—P1B—N1B—Si2B** | −161.8 (13) |
| **S1B—O1B** | 1.59 (3) | **P1B—P2B—N2B—Si6B** | 112.1 (13) |
| **S1B—C10B** | 1.83 (4) | **P1B—P2B—N2B—Si5** | −100.1 (13) |
| **C10B—F2B** | 1.18 (4) | **P2B—N2B—Si6B—O4B** | 151.5 (17) |
| **C10B—F1B** | 1.23 (4) | **Si5—N2B—Si6B—O4B** | 11 (2) |
| **C10B—F3B** | 1.24 (8) | **P2B—N2B—Si6B—Si8B** | 39.9 (14) |
| **S2A—O6A** | 1.432 (5) | **Si5—N2B—Si6B—Si8B** | −100.2 (16) |
| **S2A—O5A** | 1.433 (5) | **P2B—N2B—Si6B—Si7** | −98.6 (11) |
| **S2A—O4A** | 1.505 (13) | **Si5—N2B—Si6B—Si7** | 121.4 (14) |
| **S2A—C20A** | 1.802 (5) | **Si3—N1B—Si2B—O1B** | 45.3 (18) |
| **C20A—F4A** | 1.293 (7) | **P1B—N1B—Si2B—O1B** | −142.9 (16) |
| **C20A—F5A** | 1.305 (7) | **Si3—N1B—Si2B—Si4** | −60.8 (17) |
| **C20A—F6A** | 1.337 (8) | **P1B—N1B—Si2B—Si4** | 111.0 (15) |
| **S2B—O5B** | 1.332 (14) | **Si3—N1B—Si2B—Si1** | 170.8 (10) |
| **S2B—O4B** | 1.45 (5) | **P1B—N1B—Si2B—Si1** | −17.4 (18) |
| **S2B—C20B** | 1.62 (2) | **Si7—Si6B—Si8B—C19B** | 156.2 (17) |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **S2B—O6B** | 1.66 (2) | **O3A—S1A—O1A—Si2A** | 110.2 (5) |
| **F4B—C20B** | 1.339 (17) | **O2A—S1A—O1A—Si2A** | −29.6 (6) |
| **F5B—C20B** | 1.388 (18) | **C10A—S1A—O1A—Si2A** | −142.1 (6) |
| **F6B—C20B** | 1.354 (19) | **N1A—Si2A—O1A—S1A** | −82.0 (4) |
| **N1A—Si1—C2** | 108.78 (15) | **Si4—Si2A—O1A—S1A** | 157.7 (4) |
| **N1A—Si1—C1** | 107.17 (16) | **Si3—Si2A—O1A—S1A** | 39.1 (4) |
| **N1A—Si1—C3** | 112.75 (14) | **O3A—S1A—C10A—F3A** | 50.8 (13) |
| **O4A—Si6A—Si8A** | 99.9 (4) | **O2A—S1A—C10A—F3A** | −179.6 (10) |
| **N2A—Si6A—Si7** | 115.28 (11) | **O1A—S1A—C10A—F3A** | −62.2 (12) |
| **O4A—Si6A—Si7** | 102.5 (3) | **O3A—S1A—C10A—F1A** | −72.6 (11) |
| **Si8A—Si6A—Si7** | 112.32 (7) | **O2A—S1A—C10A—F1A** | 57.0 (11) |
| **C18A—Si8A—Si6A** | 107.04 (19) | **O1A—S1A—C10A—F1A** | 174.4 (9) |
| **C19A—Si8A—Si6A** | 111.4 (2) | **O3A—S1A—C10A—F2A** | 169.4 (8) |
| **C17A—Si8A—Si6A** | 109.82 (16) | **O2A—S1A—C10A—F2A** | −61.0 (9) |
| **N1B—P1B—P2B** | 111.0 (12) | **O1A—S1A—C10A—F2A** | 56.4 (8) |
| **N2B—P2B—P1B** | 90.5 (10) | **O2B—S1B—O1B—Si2B** | −110 (2) |
| **Si3—N1B—P1B** | 131.6 (14) | **O3B—S1B—O1B—Si2B** | 40 (3) |
| **Si3—N1B—Si2B** | 116.8 (13) | **C10B—S1B—O1B—Si2B** | 147 (2) |
| **P1B—N1B—Si2B** | 110.9 (14) | **N1B—Si2B—O1B—S1B** | 65 (2) |
| **P2B—N2B—Si6B** | 106.6 (14) | **Si4—Si2B—O1B—S1B** | −178.8 (17) |
| **P2B—N2B—Si5** | 112.3 (12) | **Si1—Si2B—O1B—S1B** | −56 (2) |
| **Si6B—N2B—Si5** | 129.9 (12) | **O2B—S1B—C10B—F2B** | −164 (3) |
| **O1B—Si2B—N1B** | 105.7 (15) | **O3B—S1B—C10B—F2B** | 61 (4) |
| **O1B—Si2B—Si4** | 98.1 (12) | **O1B—S1B—C10B—F2B** | −64 (4) |
| **N1B—Si2B—Si4** | 113.0 (10) | **O2B—S1B—C10B—F1B** | 62 (3) |
| **O1B—Si2B—Si1** | 116.5 (10) | **O3B—S1B—C10B—F1B** | −73 (3) |
| **N1B—Si2B—Si1** | 108.2 (11) | **O1B—S1B—C10B—F1B** | 162 (3) |
| **Si4—Si2B—Si1** | 114.9 (6) | **O2B—S1B—C10B—F3B** | −54 (4) |
| **N2B—Si6B—O4B** | 96.0 (14) | **O3B—S1B—C10B—F3B** | 172 (4) |
| **N2B—Si6B—Si8B** | 113.6 (10) | **O1B—S1B—C10B—F3B** | 46 (4) |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **O4B—Si6B—Si8B** | 107.1 (16) | **O6A—S2A—O4A—Si6A** | −66.7 (7) |
| **N2B—Si6B—Si7** | 109.9 (9) | **O5A—S2A—O4A—Si6A** | 72.0 (8) |
| **O4B—Si6B—Si7** | 106.4 (13) | **C20A—S2A—O4A—Si6A** | −176.0 (6) |
| **Si8B—Si6B—Si7** | 120.6 (5) | **N2A—Si6A—O4A—S2A** | 61.3 (7) |
| **C18B—Si8B—Si6B** | 112.8 (18) | **Si8A—Si6A—O4A—S2A** | −176.1 (6) |
| **C17B—Si8B—Si6B** | 108.8 (15) | **Si7—Si6A—O4A—S2A** | −60.4 (7) |
| **C19B—Si8B—Si6B** | 108.9 (15) | **O6A—S2A—C20A—F4A** | −57.5 (6) |
| **O3A—S1A—O2A** | 121.0 (4) | **O5A—S2A—C20A—F4A** | 172.7 (5) |
| **O3A—S1A—O1A** | 110.5 (4) | **O4A—S2A—C20A—F4A** | 58.6 (6) |
| **O2A—S1A—O1A** | 113.7 (3) | **O6A—S2A—C20A—F5A** | 69.4 (6) |
| **O3A—S1A—C10A** | 104.1 (7) | **O5A—S2A—C20A—F5A** | −60.4 (6) |
| **O2A—S1A—C10A** | 107.7 (5) | **O4A—S2A—C20A—F5A** | −174.5 (6) |
| **O1A—S1A—C10A** | 96.4 (6) | **O6A—S2A—C20A—F6A** | −175.7 (4) |
| **S1A—O1A—Si2A** | 138.1 (4) | **O5A—S2A—C20A—F6A** | 54.5 (5) |
| **F3A—C10A—F1A** | 110.1 (11) | **O4A—S2A—C20A—F6A** | −59.6 (5) |
| **F3A—C10A—F2A** | 106.8 (13) | **O5B—S2B—O4B—Si6B** | −15 (5) |
| **F1A—C10A—F2A** | 107.2 (8) | **C20B—S2B—O4B—Si6B** | −152 (3) |
| **F3A—C10A—S1A** | 112.2 (7) | **O6B—S2B—O4B—Si6B** | 105 (3) |
| **N1A—Si1—C2** | 108.78 (15) | **N2B—Si6B—O4B—S2B** | −172 (3) |
| **N1A—Si1—C1** | 107.17 (16) | **Si8B—Si6B—O4B—S2B** | −55 (4) |
| **N1A—Si1—C3** | 112.75 (14) | **Si7—Si6B—O4B—S2B** | 75 (4) |
| **C2—Si1—Si2B** | 128.0 (4) | **O5B—S2B—C20B—F4B** | 172.3 (15) |
| **C1—Si1—Si2B** | 112.7 (4) | **O4B—S2B—C20B—F4B** | −46 (2) |
| **C3—Si1—Si2B** | 81.8 (4) | **O6B—S2B—C20B—F4B** | 58.9 (16) |
| **N1B—Si3—C4** | 88.2 (7) | **O5B—S2B—C20B—F6B** | 50 (3) |
| **N1B—Si3—C6** | 138.4 (7) | **O4B—S2B—C20B—F6B** | −168 (3) |
| **N1B—Si3—C5** | 99.1 (8) | **O6B—S2B—C20B—F6B** | −63 (2) |
| **C4—Si3—Si2A** | 114.09 (15) | **O5B—S2B—C20B—F5B** | −67.3 (19) |
| **C6—Si3—Si2A** | 105.39 (16) | **O4B—S2B—C20B—F5B** | 75 (2) |
| **C5—Si3—Si2A** | 108.19 (17) | **O6B—S2B—C20B—F5B** | 179.3 (16) |

## 6.3 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von *N,N',N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazin-(pentafluorphenyl)chlorphosphan $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)P(C_6F_5)Cl$ (11).

### 6.3.1 Angaben zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 11.

| | |
|---|---|
| Formeleinheit | $C_{15}H_{27}ClF_5N_2PSi_3$ |
| Rel. Molmasse [g mol$^{-1}$] | 481.08 |
| Farbe | farblos |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | $P2_1/c$ |
| $a$ [Å] | 15.509(3) |
| $b$ [Å] | 12.823(3) |
| $c$ [Å] | 11.945(2) |
| $\alpha$ [°] | 90.00 |
| $\beta$ [°] | 99.81(3) |
| $V$ [Å$^3$] | 2340.7(8) |
| $Z$ | 4 |
| $\rho_{calc.}$ [g cm$^{-3}$] | 1.365 |
| $\mu$ [mm$^{-1}$] | 0.428 |
| $\lambda_{MoK\alpha}$ [Å] | 0.71073 |
| $T$ [K] | 173(2) |
| gemessene Reflexe | 24985 |
| unabhängige Reflexe | 6751 |
| Reflexzahl | 5772 |
| $R_{int.}$ | 0.0335 |
| $F(000)$ | 1000 |
| $R_1$ (R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]) | 0.0351 |
| w$R_2$ ($F^2$) | 0.1076 |
| GooF | 1.077 |
| Zahl der freien Parameter | 253 |

### 6.3.2 Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von 11.

***Schema 25.*** Nummerierungsschema von **11**.

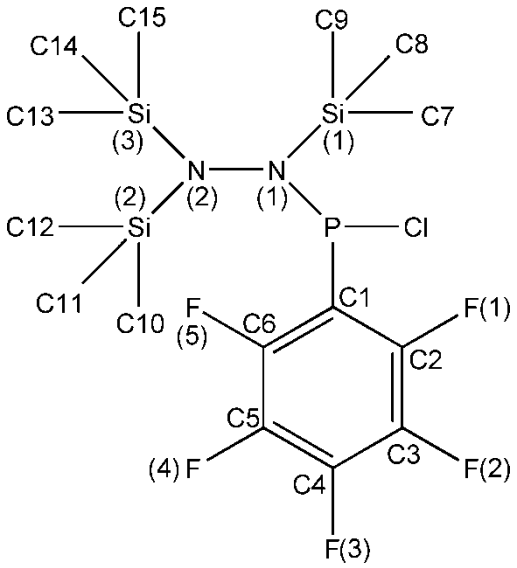



***Tabelle 7.*** Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von **11**.

| | | | |
|---|---|---|---|
| **P—N1** | 1.6714 (11) | **P—N1—Si1** | 113.04 (6) |
| **P—C1** | 1.8530 (15) | **N1—N2—Si2** | 118.22 (7) |
| **P—Cl** | 2.1050 (6) | **N1—N2—Si3** | 116.86 (8) |
| **Si1—N1** | 1.8084 (11) | **Si2—N2—Si3** | 123.77 (6) |
| **Si1—C9** | 1.8571 (16) | **C6—C1—P** | 129.53 (11) |
| **Si1—C7** | 1.8603 (18) | **C2—C1—P** | 115.03 (11) |
| **Si1—C8** | 1.8679 (17) | **C1—P—N1—N2** | −43.86 (11) |
| **Si2—N2** | 1.7694 (11) | **Cl—P—N1—N2** | 59.68 (10) |
| **Si2—C11** | 1.8615 (15) | **C1—P—N1—Si1** | 138.42 (7) |
| **Si2—C12** | 1.8718 (16) | **Cl—P—N1—Si1** | −118.03 (6) |
| **Si2—C10** | 1.8740 (15) | **C9—Si1—N1—N2** | −10.11 (11) |
| **Si3—N2** | 1.7758 (11) | **C7—Si1—N1—N2** | 109.14 (12) |
| **Si3—C14** | 1.8641 (15) | **C8—Si1—N1—N2** | −131.02 (10) |
| **Si3—C15** | 1.8687 (16) | **C9—Si1—N1—P** | 167.71 (7) |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Si3—C13** | 1.8701 (15) | **C7—Si1—N1—P** | −73.04 (11) |
| **N1—N2** | 1.4612 (14) | **C8—Si1—N1—P** | 46.80 (9) |
| **F1—C2** | 1.3453 (18) | **P—N1—N2—Si2** | 99.93 (10) |
| **F2—C3** | 1.3400 (18) | **Si1—N1—N2—Si2** | −82.53 (10) |
| **F3—C4** | 1.3393 (18) | **P—N1—N2—Si3** | −91.83 (10) |
| **F4—C5** | 1.3465 (19) | **Si1—N1—N2—Si3** | 85.70 (10) |
| **F5—C6** | 1.3364 (17) | **C11—Si2—N2—N1** | −30.07 (11) |
| **C1—C6** | 1.394 (2) | **C12—Si2—N2—N1** | −149.61 (10) |
| **C1—C2** | 1.395 (2) | **C10—Si2—N2—N1** | 90.60 (10) |
| **C2—C3** | 1.379 (2) | **C11—Si2—N2—Si3** | 162.57 (7) |
| **C3—C4** | 1.380 (2) | **C12—Si2—N2—Si3** | 43.03 (10) |
| **C4—C5** | 1.372 (2) | **C10—Si2—N2—Si3** | −76.76 (9) |
| **C5—C6** | 1.385 (2) | **C14—Si3—N2—N1** | −11.06 (11) |
| **N1—P—C1** | 107.14 (6) | **C15—Si3—N2—N1** | −129.61 (10) |
| **N1—P—Cl** | 107.80 (4) | **C13—Si3—N2—N1** | 111.45 (9) |
| **C1—P—Cl** | 97.07 (5) | **C14—Si3—N2—Si2** | 156.47 (8) |
| **N1—Si1—C9** | 110.15 (6) | **C15—Si3—N2—Si2** | 37.91 (10) |
| **N1—Si1—C7** | 108.60 (7) | **C13—Si3—N2—Si2** | −81.02 (9) |
| **N1—Si1—C8** | 109.45 (7) | **N1—P—C1—C6** | 73.25 (14) |
| **N2—Si2—C11** | 112.63 (6) | **Cl—P—C1—C6** | −37.88 (13) |
| **N2—Si2—C12** | 107.41 (6) | **N1—P—C1—C2** | −109.77 (11) |
| **N2—Si2—C10** | 114.27 (6) | **Cl—P—C1—C2** | 139.10 (11) |
| **N2—Si3—C14** | 111.67 (6) | **P—C1—C2—F1** | 4.32 (19) |
| **N2—Si3—C15** | 109.84 (6) | **P—C1—C2—C3** | −176.55 (13) |
| **N2—Si3—C13** | 113.18 (6) | **P—C1—C6—F5** | −3.5 (2) |
| **N2—N1—P** | 125.46 (8) | **P—C1—C6—C5** | 176.58 (12) |
| **N2—N1—Si1** | 121.46 (8) | | |

## 6.4 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von N,N',N'-Tris(trimethylsilyl)hydrazin-chlormethylphosphan · Galliumtrichlorid-Addukt $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)P(Cl)Me \cdot GaCl_3$ (14).

### 6.4.1 Angaben zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 14.

| | |
|---|---|
| Formeleinheit | $C_{10}H_{30}Cl_4GaN_2PSi_3$ |
| Rel. Molmasse [g mol$^{-1}$] | 505.12 |
| Farbe | farblos |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | $P2_1$ |
| $a$ [Å] | 8.5157(2) |
| $b$ [Å] | 12.6961(4) |
| $c$ [Å] | 11.0010(3) |
| $\alpha$ [°] | 90.00 |
| $\beta$ [°] | 99.6790(10) |
| $V$ [Å$^3$] | 1172.46(6) |
| $Z$ | 2 |
| $\rho_{calc.}$ [g cm$^{-3}$] | 1.431 |
| $\mu$ [mm$^{-1}$] | 1.847 |
| $\lambda_{MoK\alpha}$ [Å] | 0.71073 |
| $T$ [K] | 173(2) |
| gemessene Reflexe | 17472 |
| unabhängige Reflexe | 6068 |
| Reflexzahl | 5820 |
| $R_{int.}$ | 0.0216 |
| $F$(000) | 520 |
| $R_1$ (R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]) | 0.0177 |
| w$R_2$ ($F^2$) | 0.0464 |
| GooF | 1.014 |
| Zahl der freien Parameter | 201 |

### 6.4.2 Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von 14.

***Schema 26.*** Nummerierungsschema von **14**.

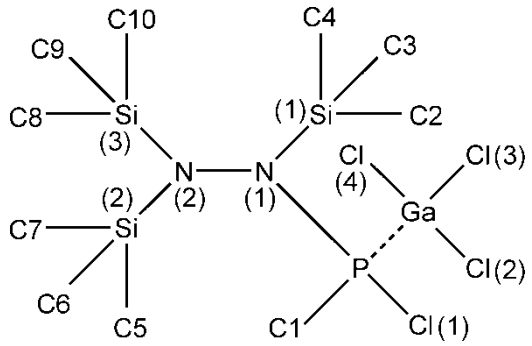



***Tabelle 8.*** Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°), und Diederwinkel von **14**.

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Ga—Cl1** | 2.1544 (4) | **N1—N2—Si2** | 119.59 (9) |
| **Ga—Cl2** | 2.1556 (4) | **Si3—N2—Si2** | 124.07 (7) |
| **Ga—Cl3** | 2.1586 (4) | **N2—Si2—C7** | 108.28 (7) |
| **Ga—P** | 2.4201 (3) | **N2—Si2—C6** | 110.98 (8) |
| **P—N1** | 1.6474 (10) | **N2—Si2—C5** | 111.67 (8) |
| **P—C1** | 1.7931 (16) | **Cl1—Ga—P—N1** | 67.75 (6) |
| **P—Cl4** | 2.0470 (5) | **Cl2—Ga—P—N1** | −57.66 (6) |
| **Si1—N1** | 1.8112 (11) | **Cl3—Ga—P—N1** | −174.63 (6) |
| **Si1—C3** | 1.8506 (17) | **Cl1—Ga—P—C1** | −164.18 (6) |
| **Si1—C4** | 1.8537 (17) | **Cl2—Ga—P—C1** | 70.41 (6) |
| **Si1—C2** | 1.8546 (17) | **Cl3—Ga—P—C1** | −46.56 (6) |
| **Si3—N2** | 1.7710 (13) | **Cl1—Ga—P—Cl4** | −57.61 (2) |
| **Si3—C9** | 1.8535 (18) | **Cl2—Ga—P—Cl4** | 176.98 (2) |
| **Si3—C8** | 1.861 (2) | **Cl3—Ga—P—Cl4** | 60.01 (2) |
| **Si3—C10** | 1.8704 (16) | **C1—P—N1—N2** | 20.17 (12) |
| **N1—N2** | 1.4626 (15) | **Cl4—P—N1—N2** | −91.56 (10) |
| **N2—Si2** | 1.7740 (12) | **Ga—P—N1—N2** | 146.77 (8) |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Si2—C7** | 1.8649 (15) | **C1—P—N1—Si1** | −165.59 (9) |
| **Si2—C6** | 1.8669 (19) | **Cl4—P—N1—Si1** | 82.69 (8) |
| **Si2—C5** | 1.868 (2) | **Ga—P—N1—Si1** | −38.98 (10) |
| **Cl1—Ga—Cl2** | 113.272 (17) | **C3—Si1—N1—N2** | −109.44 (11) |
| **Cl1—Ga—Cl3** | 110.570 (19) | **C4—Si1—N1—N2** | 10.94 (13) |
| **Cl2—Ga—Cl3** | 111.853 (19) | **C2—Si1—N1—N2** | 129.51 (11) |
| **Cl1—Ga—P** | 112.697 (16) | **C3—Si1—N1—P** | 76.42 (10) |
| **Cl2—Ga—P** | 107.356 (15) | **C4—Si1—N1—P** | −163.21 (10) |
| **Cl3—Ga—P** | 100.356 (15) | **C2—Si1—N1—P** | −44.63 (11) |
| **N1—P—C1** | 110.01 (7) | **P—N1—N2—Si3** | −98.79 (10) |
| **N1—P—Cl4** | 110.83 (5) | **Si1—N1—N2—Si3** | 86.78 (11) |
| **C1—P—Cl4** | 101.73 (6) | **P—N1—N2—Si2** | 88.68 (11) |
| **N1—P—Ga** | 122.73 (4) | **Si1—N1—N2—Si2** | −85.75 (10) |
| **C1—P—Ga** | 106.64 (6) | **C9—Si3—N2—N1** | 27.90 (12) |
| **Cl4—P—Ga** | 102.744 (18) | **C8—Si3—N2—N1** | 147.15 (10) |
| **N1—Si1—C3** | 107.51 (7) | **C10—Si3—N2—N1** | −91.64 (11) |
| **N1—Si1—C4** | 109.61 (7) | **C9—Si3—N2—Si2** | −159.94 (9) |
| **N1—Si1—C2** | 108.77 (7) | **C8—Si3—N2—Si2** | −40.69 (11) |
| **N2—Si3—C9** | 111.96 (7) | **C10—Si3—N2—Si2** | 80.52 (11) |
| **N2—Si3—C8** | 108.22 (8) | **N1—N2—Si2—C7** | 132.98 (10) |
| **N2—Si3—C10** | 113.12 (8) | **Si3—N2—Si2—C7** | −38.90 (11) |
| **N2—N1—P** | 117.61 (8) | **N1—N2—Si2—C6** | −106.79 (13) |
| **N2—N1—Si1** | 119.54 (8) | **Si3—N2—Si2—C6** | 81.32 (12) |
| **P—N1—Si1** | 122.60 (6) | **N1—N2—Si2—C5** | 13.24 (13) |
| **N1—N2—Si3** | 115.88 (9) | **Si3—N2—Si2—C5** | −158.64 (10) |

## 6.5 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-*N*-(dimethylchlorsilyl)hydrazinmethylphenylphosphan · Galliumtrichlorid-Addukt ($Me_3Si$)($Me_2ClSi$)NN($SiMe_3$)P(Me)Ph · $GaCl_3$-Addukt 15).

### 6.5.1 Angaben zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 15.

| | |
|---|---|
| Formeleinheit | $C_{15}H_{32}Cl_4GaN_2PSi_3$ |
| Rel. Molmasse [g mol$^{-1}$] | 567.19 |
| Farbe | farblos |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | $P2_1/c$ |
| $a$ [Å] | 9.7090(19) |
| $b$ [Å] | 15.819(3) |
| $c$ [Å] | 18.523(5) |
| $\alpha$ [°] | 90.00 |
| $\beta$ [°] | 110.96(3) |
| $V$ [Å$^3$] | 2656.6(10) |
| $Z$ | 4 |
| $\rho_{calc.}$ [g cm$^{-3}$] | 1.418 |
| $\mu$ [mm$^{-1}$] | 1.639 |
| $\lambda_{MoK\alpha}$ [Å] | 0.71073 |
| $T$ [K] | 173(2) |
| Gemessene Reflexe | 44518 |
| Unabhängige Reflexe | 7710 |
| Reflexzahl | 6890 |
| $R_{int.}$ | 0.0180 |
| $F$(000) | 1168 |
| $R_1$ (R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]) | 0.0330 |
| w$R_2$ ($F^2$) | 0.0995 |
| GooF | 1.059 |
| Zahl der freien Parameter | 244 |

### 6.5.2 Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von 15.

***Schema 27.*** Nummerierungsschema von **15**.

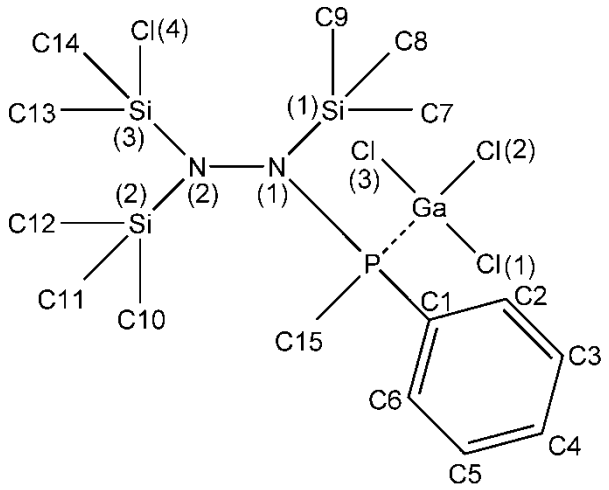



***Tabelle 9.*** Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von **15**.

| | | | |
|---|---|---|---|
| **P—N1** | 1.6787 (15) | **N1—N2—Si3** | 118.48 (11) |
| **P—C15** | 1.805 (2) | **N1—N2—Si2** | 117.97 (11) |
| **P—C1** | 1.8093 (19) | **Si3—N2—Si2** | 123.23 (9) |
| **P—Ga** | 2.3892 (7) | **C2—C1—C6** | 119.6 (2) |
| **Si1—N1** | 1.8047 (15) | **C2—C1—P** | 119.09 (17) |
| **Si1—C8** | 1.856 (2) | **C6—C1—P** | 121.30 (19) |
| **Si1—C9** | 1.860 (2) | **N1—P—Ga—Cl3** | 60.89 (7) |
| **Si1—C7** | 1.861 (2) | **C15—P—Ga—Cl3** | −179.75 (8) |
| **Si2—N2** | 1.7803 (16) | **C1—P—Ga—Cl3** | −69.79 (8) |
| **Si2—C10** | 1.860 (3) | **N1—P—Ga—Cl2** | −65.46 (6) |
| **Si2—C12** | 1.900 (2) | **C15—P—Ga—Cl2** | 53.91 (8) |
| **Si2—C11** | 1.901 (2) | **C1—P—Ga—Cl2** | 163.86 (8) |
| **Si3—N2** | 1.7568 (16) | **N1—P—Ga—Cl1** | −179.50 (6) |
| **Si3—C14** | 1.844 (2) | **C15—P—Ga—Cl1** | −60.14 (8) |
| **Si3—C13** | 1.859 (2) | **C1—P—Ga—Cl1** | 49.82 (8) |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Si3—Cl4** | 2.0717 (9) | **C15—P—N1—N2** | 35.80 (14) |
| **Ga—Cl3** | 2.1595 (9) | **C1—P—N1—N2** | −80.01 (14) |
| **Ga—Cl2** | 2.1681 (7) | **Ga—P—N1—N2** | 151.04 (9) |
| **Ga—Cl1** | 2.1758 (8) | **C15—P—N1—Si1** | −148.36 (11) |
| **N1—N2** | 1.466 (2) | **C1—P—N1—Si1** | 95.84 (12) |
| **C1—C2** | 1.389 (4) | **Ga—P—N1—Si1** | −33.12 (12) |
| **C1—C6** | 1.396 (3) | **N1—P—Ga—Cl3** | 60.89 (7) |
| **C2—C3** | 1.397 (3) | **C8—Si1—N1—N2** | 12.05 (15) |
| **C3—C4** | 1.380 (5) | **C9—Si1—N1—N2** | −108.30 (14) |
| **C4—C5** | 1.368 (6) | **C7—Si1—N1—N2** | 130.54 (13) |
| **C5—C6** | 1.389 (3) | **C8—Si1—N1—P** | −163.73 (12) |
| **N1—P—C15** | 109.21 (9) | **C9—Si1—N1—P** | 75.92 (14) |
| **N1—P—C1** | 112.81 (8) | **C7—Si1—N1—P** | −45.24 (14) |
| **C15—P—C1** | 104.56 (11) | **P—N1—N2—Si3** | 88.02 (13) |
| **N1—P—Ga** | 118.30 (5) | **Si1—N1—N2—Si3** | −88.20 (13) |
| **C15—P—Ga** | 101.45 (7) | **P—N1—N2—Si2** | −98.35 (12) |
| **C1—P—Ga** | 109.05 (7) | **Si1—N1—N2—Si2** | 85.43 (13) |
| **N1—Si1—C8** | 108.76 (9) | **C14—Si3—N2—N1** | 8.82 (15) |
| **N1—Si1—C9** | 109.78 (9) | **C13—Si3—N2—N1** | 133.86 (13) |
| **N1—Si1—C7** | 110.54 (10) | **Cl4—Si3—N2—N1** | −110.74 (11) |
| **N2—Si2—C10** | 111.75 (10) | **C14—Si3—N2—Si2** | −164.45 (10) |
| **N2—Si2—C12** | 107.48 (9) | **C13—Si3—N2—Si2** | −39.41 (14) |
| **N2—Si2—C11** | 114.26 (9) | **Cl4—Si3—N2—Si2** | 75.99 (11) |
| **N2—Si3—C14** | 114.08 (8) | **C10—Si2—N2—N1** | 14.85 (19) |
| **N2—Si3—C13** | 110.63 (9) | **C12—Si2—N2—N1** | 135.08 (14) |
| **N2—Si3—Cl4** | 109.55 (6) | **C11—Si2—N2—N1** | −105.92 (15) |
| **C14—Si3—Cl4** | 106.74 (8) | **C10—Si2—N2—Si3** | −171.85 (16) |
| **C13—Si3—Cl4** | 105.09 (8) | **C12—Si2—N2—Si3** | −51.61 (14) |
| **Cl3—Ga—Cl2** | 111.75 (3) | **C11—Si2—N2—Si3** | 67.38 (15) |
| **Cl3—Ga—Cl1** | 109.27 (4) | **N1—P—C1—C2** | −78.52 (18) |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Cl2—Ga—Cl1** | 109.80 (3) | **C15—P—C1—C2** | 162.93 (17) |
| **Cl3—Ga—P** | 119.61 (3) | **Ga—P—C1—C2** | 55.07 (18) |
| **Cl2—Ga—P** | 104.94 (3) | **N1—P—C1—C6** | 98.66 (17) |
| **Cl1—Ga—P** | 100.74 (3) | **C15—P—C1—C6** | −19.89 (19) |
| **N2—N1—P** | 115.96 (11) | **Ga—P—C1—C6** | −127.75 (15) |
| **N2—N1—Si1** | 117.64 (10) | **P—C1—C2—C3** | 174.2 (2) |
| **P—N1—Si1** | 126.27 (9) | **P—C1—C6—C5** | −174.02 (17) |

## 6.6 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von *N,N',N'*-Tris(trimethylsilyl)hydrazinmethylphenylphosphan · Galliumtrichlorid-Addukt $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)P(Me)Ph \cdot GaCl_3$ (17).

### 6.6.1 Angaben zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 17.

| | |
|---|---|
| Formeleinheit | $C_{16}H_{35}Cl_3GaN_2PSi_3$ |
| Rel. Molmasse [g mol$^{-1}$] | 546.77 |
| Farbe | farblos |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | $P2_1/n$ |
| $a$ [Å] | 9.8091(3) |
| $b$ [Å] | 15.7487(5) |
| $c$ [Å] | 17.4956(6) |
| $\alpha$ [°] | 90.00 |
| $\beta$ [°] | 99.759(2) |
| $V$ [Å$^3$] | 2663.62(15) |
| $Z$ | 4 |
| $\rho_{calc.}$ [g cm$^{-3}$] | 1.363 |
| $\mu$ [mm$^{-1}$] | 1.535 |
| $\lambda_{MoK\alpha}$ [Å] | 0.71073 |
| $T$ [K] | 173(2) |
| gemessene Reflexe | 47351 |
| unabhängige Reflexe | 9630 |
| Reflexzahl | 7860 |
| $R_{int.}$ | 0.0260 |
| $F$(000) | 1136 |
| $R_1$ (R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]) | 0.0299 |
| w$R_2$ ($F^2$) | 0.0820 |
| GooF | 1.069 |
| Zahl der freien Parameter | 245 |

### 6.6.2 Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von 17.

***Schema 28.*** Nummerierungsschema von **17**.

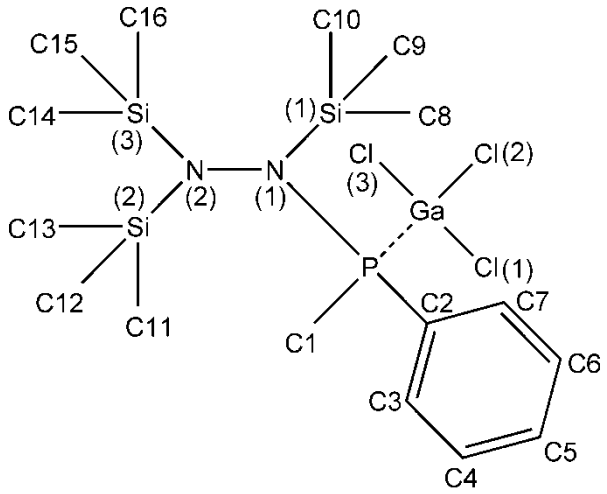



***Tabelle 10.*** Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°), und Diederwinkel (°) von **17**.

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Ga—Cl2** | 2.1562 (5) | **C2—C3—C4** | 120.00 (18) |
| **Ga—Cl1** | 2.1681 (4) | **C5—C4—C3** | 119.8 (2) |
| **Ga—Cl3** | 2.1723 (4) | **C6—C5—C4** | 120.59 (16) |
| **Ga—P** | 2.3876 (3) | **C5—C6—C7** | 120.17 (19) |
| **P—N1** | 1.6742 (10) | **Cl2—Ga—P—N1** | 58.65 (5) |
| **P—C1** | 1.8040 (14) | **Cl1—Ga—P—N1** | −67.50 (4) |
| **P—C2** | 1.8104 (13) | **Cl3—Ga—P—N1** | 178.41 (4) |
| **N1—N2** | 1.4703 (14) | **Cl2—Ga—P—C1** | 178.36 (5) |
| **N1—Si1** | 1.7956 (11) | **Cl1—Ga—P—C1** | 52.20 (5) |
| **N2—Si3** | 1.7739 (11) | **Cl3—Ga—P—C1** | −61.89 (5) |
| **N2—Si2** | 1.7749 (10) | **Cl2—Ga—P—C2** | −72.37 (6) |
| **Si1—C10** | 1.8511 (15) | **Cl1—Ga—P—C2** | 161.47 (5) |
| **Si1—C9** | 1.8584 (17) | **Cl3—Ga—P—C2** | 47.39 (6) |
| **Si1—C8** | 1.8640 (17) | **C1—P—N1—N2** | 37.00 (10) |
| **Si2—C11** | 1.8555 (15) | **C2—P—N1—N2** | −79.07 (10) |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Si2—C13** | 1.8648 (14) | **Ga—P—N1—N2** | 151.89 (6) |
| **Si2—C12** | 1.8704 (16) | **C1—P—N1—Si1** | −146.26 (8) |
| **Si3—C15** | 1.8612 (18) | **C2—P—N1—Si1** | 97.67 (9) |
| **Si3—C14** | 1.8628 (19) | **Ga—P—N1—Si1** | −31.37 (8) |
| **Si3—C16** | 1.8661 (19) | **P—N1—N2—Si3** | −100.12 (8) |
| **C2—C3** | 1.381 (2) | **Si1—N1—N2—Si3** | 82.87 (9) |
| **C2—C7** | 1.397 (2) | **P—N1—N2—Si2** | 88.94 (9) |
| **C3—C4** | 1.397 (2) | **Si1—N1—N2—Si2** | −88.07 (9) |
| **C4—C5** | 1.381 (3) | **N2—N1—Si1—C10** | 12.86 (10) |
| **C5—C6** | 1.364 (4) | **P—N1—Si1—C10** | −163.78 (8) |
| **Cl2—Ga—Cl1** | 111.435 (18) | **N2—N1—Si1—C9** | −107.71 (10) |
| **Cl2—Ga—Cl3** | 109.00 (2) | **P—N1—Si1—C9** | 75.65 (10) |
| **Cl1—Ga—Cl3** | 109.896 (19) | **N2—N1—Si1—C8** | 131.20 (9) |
| **Cl2—Ga—P** | 120.330 (15) | **P—N1—Si1—C8** | −45.45 (10) |
| **Cl1—Ga—P** | 104.609 (15) | **N1—N2—Si2—C11** | 8.45 (11) |
| **Cl3—Ga—P** | 100.856 (15) | **Si3—N2—Si2—C11** | −161.98 (8) |
| **N1—P—C1** | 109.75 (6) | **N1—N2—Si2—C13** | 128.34 (9) |
| **N1—P—C2** | 113.01 (6) | **Si3—N2—Si2—C13** | −42.08 (10) |
| **C1—P—C2** | 104.40 (7) | **N1—N2—Si2—C12** | −114.10 (10) |
| **N1—P—Ga** | 118.84 (4) | **Si3—N2—Si2—C12** | 75.47 (10) |
| **C1—P—Ga** | 100.61 (5) | **N1—N2—Si3—C15** | 21.30 (12) |
| **C2—P—Ga** | 108.62 (4) | **Si2—N2—Si3—C15** | −168.16 (10) |
| **N2—N1—P** | 115.20 (8) | **N1—N2—Si3—C14** | 141.16 (10) |
| **N2—N1—Si1** | 118.56 (7) | **Si2—N2—Si3—C14** | −48.31 (11) |
| **P—N1—Si1** | 126.16 (6) | **N1—N2—Si3—C16** | −100.52 (12) |
| **N1—N2—Si3** | 117.58 (7) | **Si2—N2—Si3—C16** | 70.02 (11) |
| **N1—N2—Si2** | 118.83 (7) | **N1—P—C2—C3** | −77.06 (12) |
| **Si3—N2—Si2** | 122.93 (6) | **C1—P—C2—C3** | 163.73 (12) |
| **N1—Si1—C10** | 109.45 (6) | **Ga—P—C2—C3** | 57.05 (12) |
| **N1—Si1—C9** | 109.44 (6) | **N1—P—C2—C7** | 101.13 (12) |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **N1—Si1—C8** | 110.45 (7) | **C1—P—C2—C7** | −18.08 (13) |
| **N2—Si2—C11** | 112.35 (6) | **Ga—P—C2—C7** | −124.76 (10) |
| **N2—Si2—C13** | 109.26 (6) | **C7—C2—C3—C4** | −2.4 (2) |
| **N2—Si2—C12** | 111.66 (6) | **P—C2—C3—C4** | 175.86 (13) |
| **N2—Si3—C15** | 112.27 (7) | **C2—C3—C4—C5** | 1.0 (3) |
| **N2—Si3—C14** | 107.21 (8) | **C3—C4—C5—C6** | 0.4 (3) |
| **N2—Si3—C16** | 115.35 (7) | **C4—C5—C6—C7** | −0.4 (3) |
| **C3—C2—C7** | 119.40 (14) | **C5—C6—C7—C2** | −1.0 (2) |
| **C3—C2—P** | 119.39 (12) | **C3—C2—C7—C6** | 2.4 (2) |
| **C7—C2—P** | 121.19 (12) | **P—C2—C7—C6** | −175.80 (12) |

## 6.7 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von *N*,*N'*-Bis(trimethylsilyl)-*N*-(dimethylchlorsilyl)hydrazinmethylphenylphosphan · Aluminiumtrichlorid-Addukt $(Me_3Si)(Me_2ClSi)NN(SiMe_3)P(Me)Ph \cdot AlCl_3$ (18).

### 6.7.1 Angaben zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 18.

| | |
|---|---|
| Formeleinheit | $C_{15}H_{32}AlCl_4N_2PSi_3$ |
| Rel. Molmasse [g mol$^{-1}$] | 524.45 |
| Farbe | farblos |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | $P2_1/n$ |
| $a$ [Å] | 9.7093(4) |
| $b$ [Å] | 15.8340(5) |
| $c$ [Å] | 17.5820(6) |
| $\alpha$ [°] | 90.00 |
| $\beta$ [°] | 100.026(2) |
| $V$ [Å$^3$] | 2661.73(17) |
| $Z$ | 4 |
| $\rho_{calc.}$ [g cm$^{-3}$] | 1.309 |
| $\mu$ [mm$^{-1}$] | 0.678 |
| $\lambda_{MoK\alpha}$ [Å] | 0.71073 |
| $T$ [K] | 173(2) |
| gemessene Reflexe | 41783 |
| unabhängige Reflexe | 8468 |
| Reflexzahl | 6622 |
| $R_{int.}$ | 0.0292 |
| $F$(000) | 1096 |
| $R_1$ (R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]) | 0.0360 |
| w$R_2$ ($F^2$) | 0.1025 |
| GooF | 1.052 |
| Zahl der freien Parameter | 251 |

### 6.7.2 Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von 18.

***Schema 29.*** Nummerierungsschema von **18**.

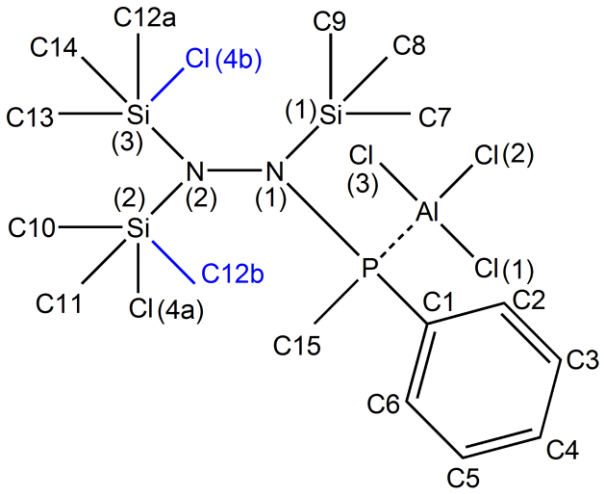



***Tabelle 11.*** Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°), und Diederwinkel (°) von **18**.

| | | | |
|---|---|---|---|
| **P—N1** | 1.6860 (12) | **C6—C1—P** | 121.96 (14) |
| **P—C15** | 1.8100 (16) | **C1—C2—C3** | 119.8 (2) |
| **P—C1** | 1.8138 (15) | **C4—C3—C2** | 119.9 (2) |
| **P—Al** | 2.4303 (6) | **N1—P—Al—Cl3** | 60.50 (6) |
| **Al—Cl3** | 2.1108 (7) | **C15—P—Al—Cl3** | 179.83 (6) |
| **Al—Cl2** | 2.1167 (6) | **C1—P—Al—Cl3** | −70.77 (6) |
| **Al—Cl1** | 2.1233 (7) | **N1—P—Al—Cl2** | −64.74 (5) |
| **Si1—N1** | 1.7986 (12) | **C15—P—Al—Cl2** | 54.59 (6) |
| **Si1—C8** | 1.8575 (17) | **C1—P—Al—Cl2** | 163.99 (6) |
| **Si1—C9** | 1.8588 (19) | **N1—P—Al—Cl1** | −179.72 (5) |
| **Si1—C7** | 1.8609 (18) | **C15—P—Al—Cl1** | −60.39 (6) |
| **Si2—N2** | 1.7782 (12) | **C1—P—Al—Cl1** | 49.01 (6) |
| **Si2—C14** | 1.860 (2) | **C15—P—N1—N2** | 34.60 (11) |
| **Si2—C12A** | 1.873 (10) | **C1—P—N1—N2** | −79.20 (11) |
| **Si2—C13** | 1.8992 (18) | **Al—P—N1—N2** | 150.49 (7) |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Si2—Cl4B | 1.949 (12) | C15—P—N1—Si1 | −149.22 (9) |
| Si3—N2 | 1.7527 (13) | C1—P—N1—Si1 | 96.98 (10) |
| Si3—C10 | 1.8457 (17) | Al—P—N1—Si1 | −33.32 (10) |
| Si3—C11 | 1.8621 (16) | C8—Si1—N1—N2 | 11.76 (12) |
| Si3—C12B | 1.911 (15) | C9—Si1—N1—N2 | −108.66 (11) |
| Si3—Cl4A | 2.0771 (8) | C7—Si1—N1—N2 | 130.22 (10) |
| N1—N2 | 1.4715 (15) | C8—Si1—N1—P | −164.39 (9) |
| C1—C2 | 1.392 (3) | C9—Si1—N1—P | 75.18 (11) |
| C1—C6 | 1.397 (2) | C7—Si1—N1—P | −45.93 (11) |
| C2—C3 | 1.400 (3) | P—N1—N2—Si3 | 88.31 (10) |
| C3—C4 | 1.378 (4) | Si1—N1—N2—Si3 | −88.20 (11) |
| C4—C5 | 1.373 (4) | P—N1—N2—Si2 | −97.99 (10) |
| C5—C6 | 1.384 (3) | Si1—N1—N2—Si2 | 85.50 (10) |
| N1—P—C15 | 108.44 (7) | C10—Si3—N2—N1 | 8.96 (12) |
| N1—P—C1 | 111.92 (6) | C11—Si3—N2—N1 | 134.09 (11) |
| C15—P—C1 | 103.72 (8) | C12B—Si3—N2—N1 | −120.8 (6) |
| N1—P—Al | 119.58 (4) | Cl4A—Si3—N2—N1 | −110.58 (9) |
| C15—P—Al | 101.78 (6) | C10—Si3—N2—Si2 | −164.39 (8) |
| C1—P—Al | 109.73 (5) | C11—Si3—N2—Si2 | −39.26 (11) |
| Cl3—Al—Cl2 | 113.29 (3) | C12B—Si3—N2—Si2 | 65.8 (6) |
| Cl3—Al—Cl1 | 111.17 (3) | Cl4A—Si3—N2—Si2 | 76.08 (8) |
| Cl2—Al—Cl1 | 111.54 (3) | C14—Si2—N2—N1 | 14.67 (14) |
| Cl3—Al—P | 117.02 (3) | C12A—Si2—N2—N1 | 136.7 (6) |
| Cl2—Al—P | 103.33 (2) | C13—Si2—N2—N1 | −106.13 (12) |
| Cl1—Al—P | 99.52 (2) | Cl4B—Si2—N2—N1 | 133.0 (7) |
| N1—Si1—C8 | 109.01 (7) | C14—Si2—N2—Si3 | −171.94 (12) |
| N1—Si1—C9 | 110.04 (7) | C12A—Si2—N2—Si3 | −49.9 (6) |
| N1—Si1—C7 | 110.65 (8) | C13—Si2—N2—Si3 | 67.26 (11) |
| N2—Si2—C14 | 111.76 (8) | Cl4B—Si2—N2—Si3 | −53.6 (7) |
| N2—Si2—C12A | 108.7 (6) | N1—P—C1—C2 | −79.60 (14) |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **N2—Si2—C13** | 114.41 (7) | **C15—P—C1—C2** | 163.72 (13) |
| **N2—Si2—Cl4B** | 106.6 (6) | **Al—P—C1—C2** | 55.61 (14) |
| **N2—Si3—C10** | 114.25 (7) | **N1—P—C1—C6** | 97.68 (14) |
| **N2—Si3—C11** | 110.73 (7) | **C15—P—C1—C6** | −19.00 (15) |
| **N2—Si3—C12B** | 104.5 (6) | **Al—P—C1—C6** | −127.11 (12) |
| **N2—Si3—Cl4A** | 109.74 (5) | **C6—C1—C2—C3** | −2.8 (3) |
| **N2—N1—P** | 116.60 (8) | **P—C1—C2—C3** | 174.51 (15) |
| **N2—N1—Si1** | 117.51 (8) | **C1—C2—C3—C4** | 0.9 (3) |
| **P—N1—Si1** | 125.78 (7) | **C2—C3—C4—C5** | 1.1 (3) |
| **N1—N2—Si3** | 118.55 (9) | **C3—C4—C5—C6** | −1.1 (3) |
| **N1—N2—Si2** | 117.88 (9) | **C4—C5—C6—C1** | −0.8 (3) |
| **Si3—N2—Si2** | 123.25 (7) | **C2—C1—C6—C5** | 2.8 (2) |
| **C2—C1—C6** | 119.22 (16) | **P—C1—C6—C5** | −174.45 (14) |
| **C2—C1—P** | 118.77 (13) | | |

## 6.8 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von *N*,*N'*-Bis(trimethylsilyl)-*N*-(dimethylchlorsilyl)hydrazin(pentafluorphenyl)methylphosphan $(Me_3Si)(Me_2ClSi)NN(SiMe_3)P(C_6F_5)Me$ (20).

### 6.8.1 Angaben zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 20.

| | |
|---|---|
| Formeleinheit | $C_{15}H_{27}ClF_5N_2PSi_3$ |
| Rel. Molmasse [g mol$^{-1}$] | 481.08 |
| Farbe | farblos |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | $P2_1/c$ |
| $a$ [Å] | 16.6656(8) |
| $b$ [Å] | 9.3800(4) |
| $c$ [Å] | 15.2884(8) |
| $\alpha$ [°] | 90.00 |
| $\beta$ [°] | 99.467(2) |
| $\gamma$ [°] | 90.00 |
| $V$ [Å$^3$] | 2357.4(2) |
| $Z$ | 4 |
| $\rho_{calc.}$ [g cm$^{-3}$] | 1.355 |
| $\mu$ [mm$^{-1}$] | 0.425 |
| $\lambda_{MoK\alpha}$ [Å] | 0.71073 |
| $T$ [K] | 173(2) |
| gemessene Reflexe | 25693 |
| unabhängige Reflexe | 4628 |
| Reflexzahl | 3312 |
| $R_{int.}$ | 0.0422 |
| $F(000)$ | 1000 |
| $R_1$ (R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]) | 0.1030 |
| w$R_2$ ($F^2$) | 0.2632 |
| GooF | 1.068 |
| Zahl der freien Parameter | 471 |

### 6.8.2 Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von 20.

***Schema 30.*** Nummerierungsschema von **20**.

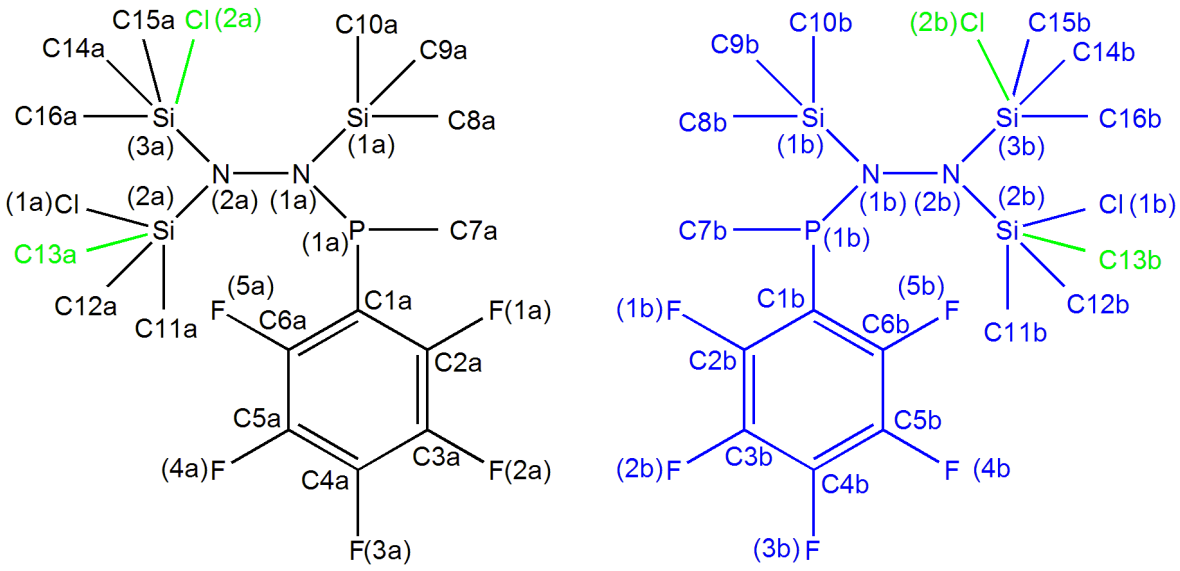



***Tabelle 12.*** Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°), und Diederwinkel (°) von **20** (nur Daten der Hauptkomponente des fehlgeordneten Moleküls sind dargestellt).

| | | | |
|---|---|---|---|
| **P1A—N1A** | 1.689 (9) | **C3A—C2A—C1A** | 120.0 |
| **P1A—C1A** | 1.897 (9) | **F2A—C3A—C2A** | 120.1 (17) |
| **P1A—C7A** | 1.97 (7) | **F2A—C3A—C4A** | 119.8 (17) |
| **N1A—N2A** | 1.492 (11) | **C2A—C3A—C4A** | 120.0 |
| **N1A—Si1A** | 1.762 (9) | **F3A—C4A—C5A** | 118.6 (16) |
| **N2A—Si2A** | 1.741 (10) | **F3A—C4A—C3A** | 121.3 (16) |
| **N2A—Si3A** | 1.777 (11) | **C5A—C4A—C3A** | 120.0 |
| **Si1A—C9A** | 1.79 (2) | **F4A—C5A—C4A** | 121.3 (17) |
| **Si1A—C8A** | 1.83 (2) | **F4A—C5A—C6A** | 118.7 (17) |
| **Si1A—C10A** | 1.89 (3) | **C4A—C5A—C6A** | 120.0 |
| **Si2A—C11A** | 1.83 (5) | **F5A—C6A—C5A** | 120.0 (17) |
| **Si2A—C13A** | 1.8600 (11) | **F5A—C6A—C1A** | 120.0 (17) |
| **Si2A—C12A** | 1.89 (2) | **C1A—P1A—N1A—N2A** | −56.4 (10) |
| **Si2A—Cl1A** | 2.026 (8) | **C7A—P1A—N1A—N2A** | 56 (2) |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Si3A—C16A** | 1.83 (2) | **C1A—P1A—N1A—Si1A** | 119.8 (8) |
| **Si3A—C15A** | 1.8600 (12) | **C7A—P1A—N1A—Si1A** | −128 (2) |
| **Si3A—C14A** | 1.933 (19) | **P1A—N1A—N2A—Si2A** | 103.7 (9) |
| **Si3A—Cl2A** | 1.990 (15) | **Si1A—N1A—N2A—Si2A** | −72.4 (10) |
| **C1A—C2A** | 1.3900 | **P1A—N1A—N2A—Si3A** | −92.6 (9) |
| **C1A—C6A** | 1.3900 | **Si1A—N1A—N2A—Si3A** | 91.3 (9) |
| **C2A—F1A** | 1.306 (9) | **N2A—N1A—Si1A—C9A** | −152.2 (11) |
| **C2A—C3A** | 1.3900 | **P1A—N1A—Si1A—C9A** | 31.6 (10) |
| **C3A—F2A** | 1.346 (11) | **N2A—N1A—Si1A—C8A** | 92.1 (12) |
| **C3A—C4A** | 1.3900 | **P1A—N1A—Si1A—C8A** | −84.1 (11) |
| **C4A—F3A** | 1.374 (12) | **N2A—N1A—Si1A—C10A** | −34.4 (15) |
| **C4A—C5A** | 1.3900 | **P1A—N1A—Si1A—C10A** | 149.4 (12) |
| **C5A—F4A** | 1.319 (12) | **N1A—N2A—Si2A—C11A** | −37.1 (14) |
| **C5A—C6A** | 1.3900 | **Si3A—N2A—Si2A—C11A** | 160.4 (12) |
| **C6A—F5A** | 1.306 (12) | **N1A—N2A—Si2A—C13A** | 106.9 (18) |
| **N1A—P1A—C1A** | 108.0 (5) | **Si3A—N2A—Si2A—C13A** | −55.6 (19) |
| **N1A—P1A—C7A** | 108 (3) | **N1A—N2A—Si2A—C12A** | −151.9 (10) |
| **C1A—P1A—C7A** | 105 (2) | **Si3A—N2A—Si2A—C12A** | 45.7 (11) |
| **N2A—N1A—P1A** | 121.0 (7) | **N1A—N2A—Si2A—Cl1A** | 87.7 (9) |
| **N2A—N1A—Si1A** | 120.8 (7) | **Si3A—N2A—Si2A—Cl1A** | −74.8 (9) |
| **P1A—N1A—Si1A** | 118.1 (5) | **N1A—N2A—Si3A—C16A** | −4.9 (15) |
| **N1A—N2A—Si2A** | 119.6 (8) | **Si2A—N2A—Si3A—C16A** | 158.3 (14) |
| **N1A—N2A—Si3A** | 115.5 (7) | **N1A—N2A—Si3A—C15A** | −111.4 (17) |
| **Si2A—N2A—Si3A** | 122.8 (6) | **Si2A—N2A—Si3A—C15A** | 51.7 (18) |
| **N1A—Si1A—C9A** | 109.5 (8) | **N1A—N2A—Si3A—C14A** | 115.5 (9) |
| **N1A—Si1A—C8A** | 112.8 (8) | **Si2A—N2A—Si3A—C14A** | −81.3 (9) |
| **C9A—Si1A—C8A** | 104.3 (9) | **N1A—N2A—Si3A—Cl2A** | −123.7 (8) |
| **N1A—Si1A—C10A** | 113.3 (11) | **Si2A—N2A—Si3A—Cl2A** | 39.4 (10) |
| **C9A—Si1A—C10A** | 105.8 (14) | **N1A—P1A—C1A—C2A** | 79.7 (8) |
| **C8A—Si1A—C10A** | 110.5 (15) | **C7A—P1A—C1A—C2A** | −35 (3) |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **N2A—Si2A—C11A** | 112.5 (16) | **N1A—P1A—C1A—C6A** | −101.6 (8) |
| **N2A—Si2A—C13A** | 116.1 (18) | **C7A—P1A—C1A—C6A** | 144 (3) |
| **C11A—Si2A—C13A** | 120 (2) | **C6A—C1A—C2A—F1A** | 178.8 (13) |
| **N2A—Si2A—C12A** | 108.1 (8) | **P1A—C1A—C2A—F1A** | −2.5 (12) |
| **C11A—Si2A—C12A** | 104.4 (14) | **C6A—C1A—C2A—C3A** | 0.0 |
| **C13A—Si2A—C12A** | 91.7 (16) | **P1A—C1A—C2A—C3A** | 178.7 (8) |
| **N2A—Si2A—Cl1A** | 113.3 (5) | **F1A—C2A—C3A—F2A** | 3.6 (11) |
| **C11A—Si2A—Cl1A** | 109.4 (11) | **C1A—C2A—C3A—F2A** | −177.5 (12) |
| **C13A—Si2A—Cl1A** | 17.7 (14) | **F1A—C2A—C3A—C4A** | −178.9 (12) |
| **C12A—Si2A—Cl1A** | 108.6 (8) | **C1A—C2A—C3A—C4A** | 0.0 |
| **N2A—Si3A—C16A** | 111.8 (7) | **F2A—C3A—C4A—F3A** | −1.2 (14) |
| **N2A—Si3A—C15A** | 112 (2) | **C2A—C3A—C4A—F3A** | −178.7 (12) |
| **C16A—Si3A—C15A** | 96.1 (19) | **F2A—C3A—C4A—C5A** | 177.5 (12) |
| **N2A—Si3A—C14A** | 111.1 (7) | **C2A—C3A—C4A—C5A** | 0.0 |
| **C16A—Si3A—C14A** | 107.7 (11) | **F3A—C4A—C5A—F4A** | 0.4 (13) |
| **C15A—Si3A—C14A** | 117.2 (17) | **C3A—C4A—C5A—F4A** | −178.4 (15) |
| **N2A—Si3A—Cl2A** | 107.1 (7) | **F3A—C4A—C5A—C6A** | 178.8 (12) |
| **C16A—Si3A—Cl2A** | 108.6 (12) | **C3A—C4A—C5A—C6A** | 0.0 |
| **C15A—Si3A—Cl2A** | 12.5 (16) | **F4A—C5A—C6A—F5A** | −3.4 (12) |
| **C14A—Si3A—Cl2A** | 110.5 (6) | **C4A—C5A—C6A—F5A** | 178.2 (12) |
| **C2A—C1A—C6A** | 120.0 | **F4A—C5A—C6A—C1A** | 178.4 (15) |
| **C2A—C1A—P1A** | 125.2 (14) | **C4A—C5A—C6A—C1A** | 0.0 |
| **C6A—C1A—P1A** | 114.8 (14) | **C2A—C1A—C6A—F5A** | −178.2 (12) |
| **F1A—C2A—C3A** | 116.4 (17) | **P1A—C1A—C6A—F5A** | 3.0 (12) |
| **F1A—C2A—C1A** | 123.6 (17) | **C2A—C1A—C6A—C5A** | 0.0 |

# 7. Literatur.


1 D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem*. **2008**, *47*, 11798-11806.

2 A. Schulz, P. Mayer, A. Villinger, *Inorg. Chem*. **2007**, *46*, 8316-8322.

3 A. Villinger, A. Westenkirchner, R. Wustrack, A. Schulz, *Inorg. Chem*. **2008**, *47*, 9140-9142.

4 R. Kuzora, A. Schulz, A. Villinger, R. Wustrack, *Dalton Transactions* **2009**, 3904-3011.

5 A. F. Holleman and E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, W. de Gryter, Berlin, New York, 1995, 102. Aufl., Anhang V.

6 G. Fischer, S. Herler, P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, J. J. Weigand, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1740-1751.

7 D. An, K. Toyota, M. Yasunami, M. Yoshifuji, *Heteroatom Chem.***1995**, *1*, 33-40.

8 M. Schaffrath, A. Villinger, D. Michalik, U. Rosenthal, A. Schulz, *Organometallics* **2008**, *27*, 1393-1398.

9 M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806-5812.

10 N.Burford, T. S. Cameron, D. J. LeBlanc, P. Losier, S. Sereda, G. Wu, *Organometallics* **1997**, *16*, 4712-4717.

11 E. Niecke and D. Gudat, *Angew. Chem*. **1991**, *103*, 251-270; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl*. **1991**, *30*, 217-237.

12 C. Hubrich, D. Michalik, A. Schulz, A. Villlinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1403-1408.

13 G. M. Whitesides, F. D. Gutowski, *J. Org. Chem.* **1976**, *17*, 2882-2885.

14 a) K. Seppelt, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1247-1252. b) N. Metzler, H.Nöth, H. Sachdev, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1837-1839. N. Metzler, H. Nöth, H. Sachdev, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *17*, 1746-1747. c) K. Bode, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, H. Witte-Abel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 500-505.

15 E. Niecke, O. Altmeyer, M. Nieger, F. Knoll, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1299-1300. E. Niecke, O. Altmeyer, M. Nieger, F. Knoll. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1256-1257.

16 H. J. Bestmann, J. Lienert, E. Heid, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3875-3879.

17 M. Kuprat, M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Organometallics* **2010**, *29*, 1421-1427.

18 M. Yoshifuji. In *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, S. 118-122, 4. Aufl., Engl.; Karsch, H. H. Ed.; Thieme-Verlag: Stuttgart.

19 C. B. Fischer, S. Xu, H. Zipse, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5779-5784.

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

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

22 Sheldrick, G. M.: SADABS. Version 2. University of Göttingen, Germany **2004**.