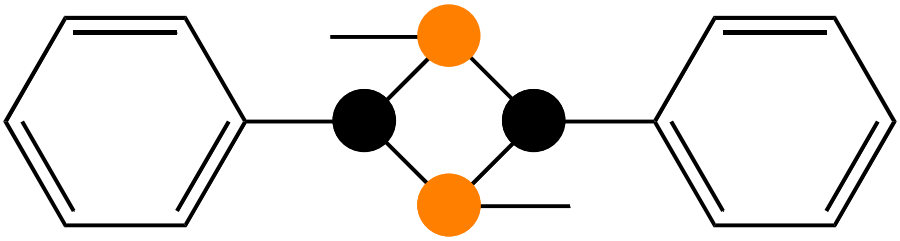
Universität Rostock

Traditio et Innovatio



Institut für Chemie

Synthese eines neuen Biradikaloids und Untersuchung seiner Reaktivität

Diplomarbeit

Aus dem Fachgebiet Anorganische Chemie
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Universität Rostock

von

cand. chem. Christian Godemann
geboren am 04.08.1987
in Rostock

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl für Anorganische und Elementorganische Chemie der Universität Rostock von November 2011 bis einschließlich Juli 2012 unter der Betreuung von Prof. Dr. Axel Schulz angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz

2. Gutachter: Dr. Alexander Villinger

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass die hier vorgelegte Arbeit von mir selbst ohne fremde Hilfe verfasst wurde. Keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen wurden dazu verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen sind als solche kenntlich gemacht.

……

Christian Godemann

Rostock, den 24.07.2012

Danksagung

Mein Dank gilt an erster Stelle Prof. Axel Schulz für die Bereitstellung dieses interessanten und spannenden Themas, das mir entgegengebrachte Vertrauen, die Bereitstellung des Arbeitsplatzes sowie den hilfreichen als auch anspornenden Gesprächen.

Besonders großer Dank geht auch an Dr. Alexander Villinger für das Lösen und Verfeinern der Kristallstrukturen, die hilfreichen Tipps im Laboralltag und die Übernahme des Zweitgutachtens.

Bedanken möchte ich mich auch bei René Kuzora für die Einarbeitung in das Thema und die wertvolle Betreuung während der Diplomphase, bei Sebastian Lorenz, Thomas Jantz und Markus Karsch für die gute Zusammenarbeit und entspannte Laboratmosphäre aber natürlich auch bei allen anderen Mitarbeitern des Arbeitskreises.

Außerdem bei der gesamten analytischen Abteilung sowohl des Instituts selber als auch der des LIKAT.

Mein größter Dank gilt allerdings meinen Großeltern und meiner Mutter für die Unterstützung während des Studiums. Ganz besonders möchte ich meiner Mutter dafür danken, dass sie mich überredet hat Französisch als 2. Fremdsprache an der Realschule zu wählen, eine Entscheidung die später den problemlosen Zugang zu einem Fachgymnasium erlaubte und letztendlich erst das Chemiestudium ermöglichte. Auch möchte ich meiner besten Freundin Claudia Kerwath dafür danken, dass sie immer ein offenes Ohr hatte und ich mit ihr über alles reden konnte, ohne das wäre ich wahrscheinlich irgendwann dem Wahnsinn verfallen.

Meiner Familie

Inhaltsverzeichnis

1. Allgemeiner Teil ... 1
1.1 Aufgabenstellung ... 1
1.2 Abkürzungen ... 2
1.3 Einheiten ... 3
1.4 Anmerkung zur Bestimmung der Farben ... 3
1.5 Übersicht über die in der Arbeit beschriebenen sterischen Reste ... 4
2. Kenntnisstand ... 5
2.1 *Cyclo*-1,3-Dipnicta(III)-2,4-diazane ... 5
2.2 Biradikale und Biradikaloide ... 11
3. Ergebnisse und Diskussion ... 14
3.1 Synthese von $[As(\mu\text{-}NTer)]_2$ ... 14
3.1.1 Charakterisierung von $[As(\mu\text{-}NTer)]_2$ ... 15
3.1.2 Vergleich zu $[P(\mu\text{-}NTer)]_2$ und anderen Biradikaloiden ... 16
3.1.3 Strukturdiskussion von $[As(\mu\text{-}NTer)]_2$ ... 17
3.1.4 Farbdiskussion für $[As(\mu\text{-}NTer)]_2$ ... 18
3.2 Synthese von $Li[As(NTer)_2] \cdot Et_2O$ ... 20
3.2.1 Charakterisierung von $Li[As(NTer)_2] \cdot Et_2O$ ... 21
3.2.2 Strukturdiskussion von $Li[As(NTer)_2] \cdot Et_2O$ ... 22
3.3 Synthese von $[As(\mu\text{-}NTer)]_2S_2$ ... 24
3.3.1 Charakterisierung von $[As(\mu\text{-}NTer)]_2S_2$ ... 24
3.3.2 Strukturdiskussion von $[As(\mu\text{-}NTer)]_2S_2$ ... 25
3.4 Synthese von $[As(\mu\text{-}NTer)]_2Se_2$ ... 27
3.4.1 Charakterisierung von $[As(\mu\text{-}NTer)]_2Se_2$ ... 27
3.4.2 Strukturdiskussion von $[As(\mu\text{-}NTer)]_2Se_2$ ... 28
3.4.3 Vergleich der Reaktivität zwischen $[As(\mu\text{-}NTer)]_2$ und $[^tBuB(\mu\text{-}P(^iPr)_2)]_2$ ... 29
3.5 Umsetzung von $[As(\mu\text{-}NTer)]_2$ mit Tellur ... 30
3.6 Synthese von $[As(\mu\text{-}NTer)]_2CS_2$ ... 31
3.6.1 Charakterisierung von $[As(\mu\text{-}NTer)]_2CS_2$ ... 31
3.6.2 Strukturdiskussion von $[As(\mu\text{-}NTer)]_2CS_2$ ... 33
3.7 Versuchte Synthese von $[Sb(\mu\text{-}NTer)]_2$ ... 35
3.8 Umsetzung von $[As(\mu\text{-}NTer)]_2$ mit weißem Phosphor ... 36
4. Zusammenfassung und Ausblick ... 37
5. Experimentalteil ... 38
5.1. Arbeitstechnik und Materialien ... 38
5.2. Analysenmethoden ... 38
5.3. Experimente und Darstellungen ... 40
6. Anhang ... 45
7. Literaturverzeichnis ... 47

1. Allgemeiner Teil

1.1 Aufgabenstellung

Der Arbeitskreis Schulz beschäftigt sich seit langem mit der Chemie der 15. Gruppe und dementsprechend auch mit *cyclo*-Dipnicta(III)diazanen. Ausgehend von *cyclo*-Diphospha(III)diazanen konnte gezeigt werden dass die Reduktion dieser Verbindungen sowohl mit verschiedenen Reduktionsmitteln als auch verschiedenen sterisch anspruchsvollen Resten möglich ist. Ziel dieser Arbeit war es die so gewonnen Erkenntnisse auf die Arsenanaloga, die *cyclo*-Diarsa(III)diazane, zu übertragen. Dies beinhaltete die Synthese und vollständige Charakterisierung eines neuen Biradikaloids sowie die Untersuchung seines Reaktionsverhaltens gegenüber verschiedenen Elementen und kleinen Molekülen, die eine Doppelbindung beinhalten. Die Charakterisierung erfolgte dabei mittels Röntgenkristallstrukturanalyse, Massenspektrometrie, NMR als auch spektroskopischen Methoden wie Infrarot- und Raman-Spektroskopie.

1.2 Abkürzungen

ATR	*attenuated total reflection*	Mes*	Supermesityl
btmsa	Bis(trimethylsilyl)acetylen	MO	Molekülorbital
bzw.	beziehungsweise	Smp	Schmelzpunkt
ca.	*circa*	MS	Massenspektrometrie
CCD	*charge-coupled device*	m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
CI	chemische Ionisation	NAO	*natural atomic orbital*
δ	chemische Verschiebung	*n*-BuLi	*n*-Buthyllithium
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	NMR	*nuclear magnetic resonance*
Dipp	Diisopropylphenyl	*o*	*ortho*
DSC	*difference scanning calorimetry*	OTf	Triflatanion
Et	Ethyl	*p*	*para*
et al.	*et alii / et aliae*	Ph	Phenyl
etc.	*et cetera*	Pn	Pnictogen
HOMO	*highest occupied molecular orbital*	Raman	Raman-Spektroskopie
Hyp	Hypersilyl	s	strong (IR)
^{i}Pr	*iso*-Propyl	s	Singulett (NMR)
IR	Infrarot-Spektroskopie	^{t}Bu	*tert*-Butyl
LUMO	*lowest unoccupied molecular orbital*	Ter	Terphenyl
m	*meta*	THF	Tetrahydrofuran
m	Multiplett (NMR)	UV-Vis	*ultraviolet-visiable*
m	*medium* (IR)	w	*weak* (IR)
Me	Methyl	z.B.	zum Beispiel

1.3 Einheiten

Å	Ångström	ml	Milliliter
°C	Grad Celsius	mm	Millimeter
cm^{-1}	reziproke Zentimeter	mmol	Millimol
g / mol	Gramm pro Mol	mW	Milliwatt
mg	Milligramm	nm	Nanometer
MHz	Megahertz	ppm	*parts per million*

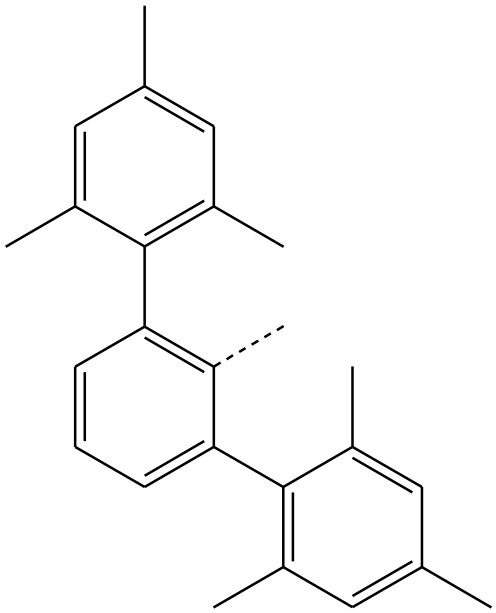
Es wurden die im internationalen Einheitensystem (SI) geltenden Maßeinheiten verwendet, alle davon abweichenden, in der Arbeit verwendeten Einheiten und deren Umrechnungen in SI-Einheiten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Größe	Symbol	Einheit	Umrechnung
Länge	Å	Ångström	1 Å = $1 \cdot 10^{-10}$ m
Volumen	ml	Milliliter	1 ml = $1 \cdot 10^{-6}$ m^3
Temperatur	°C	Grad Celsius	x °C = (x + 273.15) K
Zeit	min	Minute	1 Min = 60 s
	h	Stunde	1 H = 3600 s
	d	Tage	1 d = 86400 s
	w	Woche	1 w = 604800 s
Energie	kcal	Kilokalorie	1 kcal = 4184 $(kg \cdot m^2) \cdot s^{-2}$

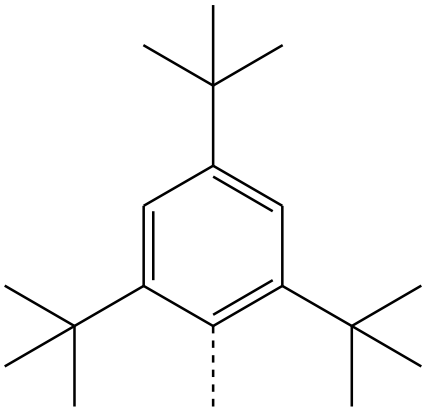
1.4 Anmerkung zur Bestimmung der Farben

Die Zuweisung im Farbkreis erfolgte rein optisch und unterliegt mehreren Einflüssen. Zum einem dem rein subjektiven Farbempfinden des Menschen selbst als auch der eventuellen Unfähigkeit gewisse Farben zu sehen (z.B. Rot-Grün-Schwäche). Desweiteren erfolgte die Zuweisung auf einem PC Monitor der nicht kalibriert ist und über ein TFT-Display verfügt wodurch eine Winkelabhängig der Farbdarstellung hinzukommt. Außerdem hat natürlich die Qualität des verwendeten Druckers einen enormen Einfluss auf die Darstellung der Mischfarben im Farbkreis.

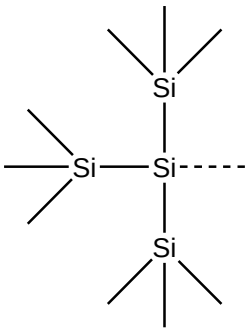
1.5 Übersicht über die in der Arbeit beschriebenen sterischen Reste



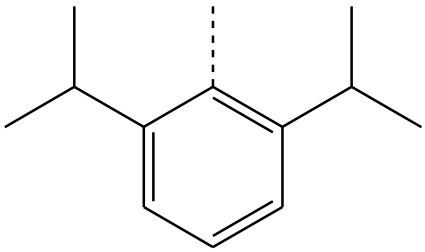
Ter = Terphenyl
= 2,6-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl



Mes* = Supermesityl
= 2,4,6-Tris(*tert*-Butyl)phenyl



Hyp = Hypersilyl = Tris(trimethylsilyl)silyl

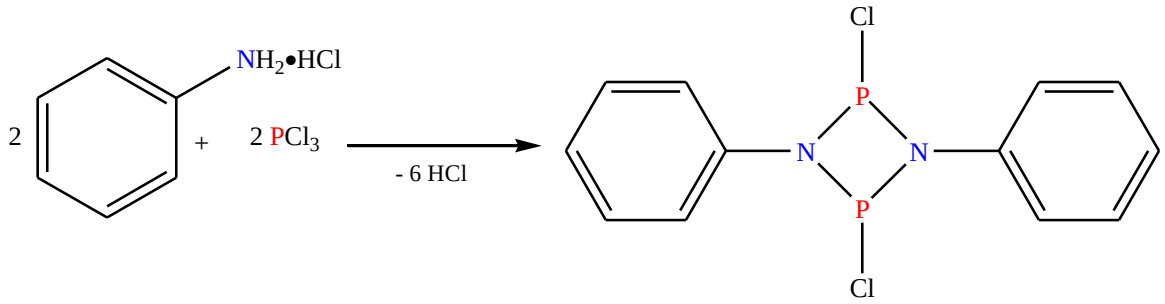


Dipp = Diisopropylphenyl
= 2,6-Bis(*iso*-Propyl)phenyl

2. Kenntnisstand

2.1 *Cyclo*-1,3-Dipnicta(III)-2,4-diazane

Cyclo-1,3-Dipnicta(III)-2,4-diazane sind Vierringe bestehend aus 2 Stickstoffatomen und den schweren Elementen der 15. Gruppe (P, As, Sb, Bi) in der Oxidationsstufe +III. Als erstes berichteten Michaelis und Schroeter 1894 von einem solchen System.[1]



Gleichung 1: Darstellung des ersten *cyclo*-Diphospha(III)diazanes.

Zu salzsaurem Anilin wurde Phosphortrichlorid hinzugegeben und 48 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Aus der so erhaltenen klaren Flüssigkeit wurde durch Destillation im „luftverdünnten Raum“ überschüssiges Phosphortrichlorid entfernt, sodass ein kristalliner Feststoff erhalten wurde. Die Analyse des Molekulargewichts erfolgte durch Schmelzpunkterniedrigung unter Anwendung von Benzol, da sich die Verbindung nur hier merklich löste. Das Ergebnis war eine Molmasse, die doppelt so hoch war wie Michaelis es erwartet hatte und die für die in Gleichung 1 gezeigte Verbindung spricht. Michaelis hingegen war überzeugt als Produkt das Monomer, ein Iminophosphan, erhalten zu haben. Er führte das Ergebnis der Messung auf die Ungenauigkeit dieser Methode bei Anwendung von Benzol zurück und schlug als Formel $C_6H_5N{=}PCl$ vor. Der Umstand des doppelt so hohen Molekulargewichts wurde nur in einer Fußnote erwähnt. Die in der Fußnote vorgeschlagene Formel entspricht allerdings der Realität.

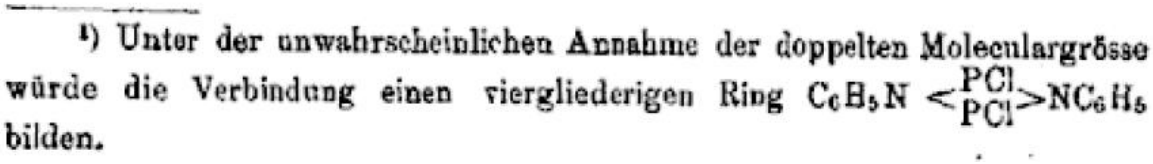
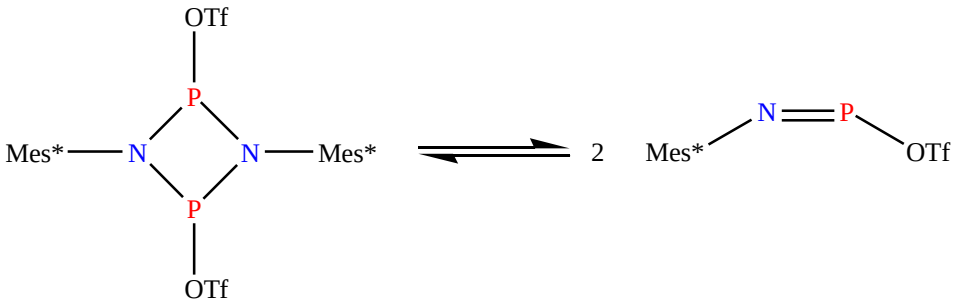

[1]) Unter der unwahrscheinlichen Annahme der doppelten Moleculargrösse würde die Verbindung einen viergliederigen Ring $C_6H_5N{<}^{PCl}_{PCl}{>}NC_6H_5$ bilden.

Abbildung 1: Fußnote von Michaelis aus der digitalisierten Zuschrift.

Phenylringe wie in Michealis Verbindung sind vom sterischen Anspruch her zu klein um die Dimerisierung der thermodynamisch instabilen NP Doppelbindung zu verhindern. Das das Monomer allerdings synthetisiert werden kann zeigten Niecke *et al.* 1988.[2] Untersuchungen zu dem Monomer / Dimer Gleichgewicht gehen auf Burford *et al.* zurück.[3] Ihnen gelang es durch Umsatz von ClP=NMes* mit Silbertriflat sowohl gelbe als auch orange Kristalle zu erhalten. Durch Röntgenkristallanalyse wurden die orangen Kristalle als das Monomer und die gelben entsprechend als Dimer identifiziert.



Gleichung 2: Monomer / Dimer Gleichgewicht für die von Burford durchgeführte Synthese.[3]

In den letzen Dekaden gewann die Chemie der *cyclo*-Dipnicta(III)diazane stetig an Interesse. Eine Übersicht über das Reaktionsverhalten ist in Abbildung 2 dargestellt, für eine detailliertere Betrachtung empfiehlt sich der Review Artikel von Chivers *et al.*[4]

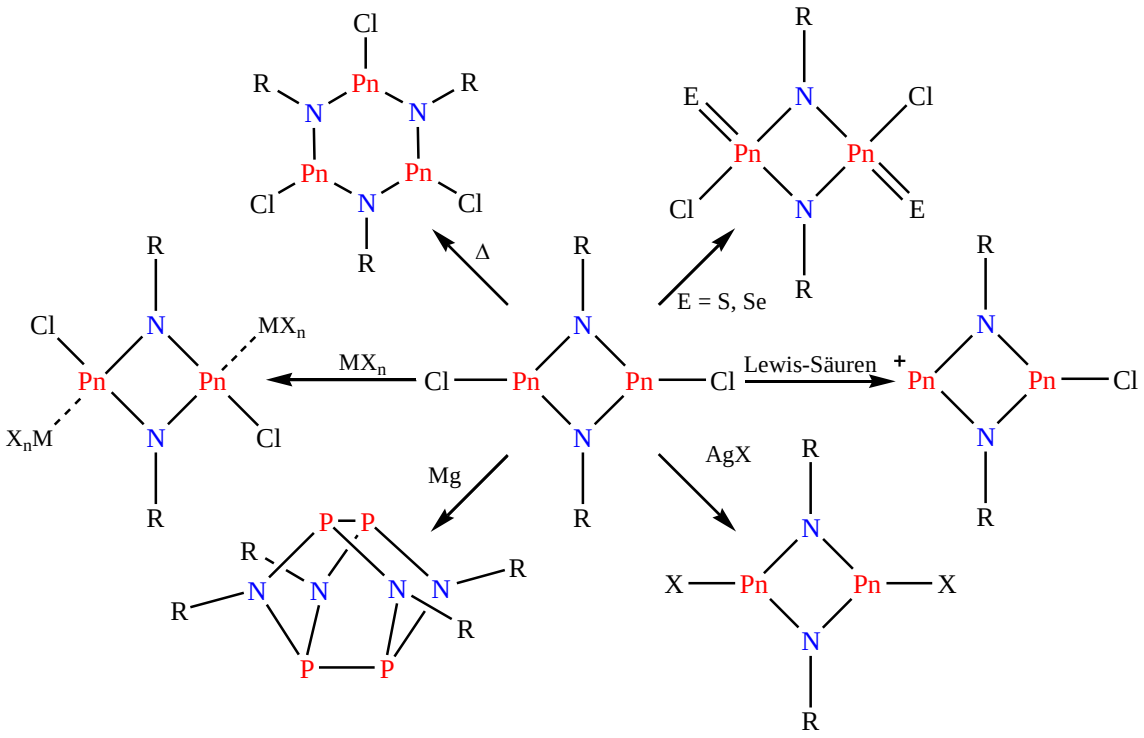
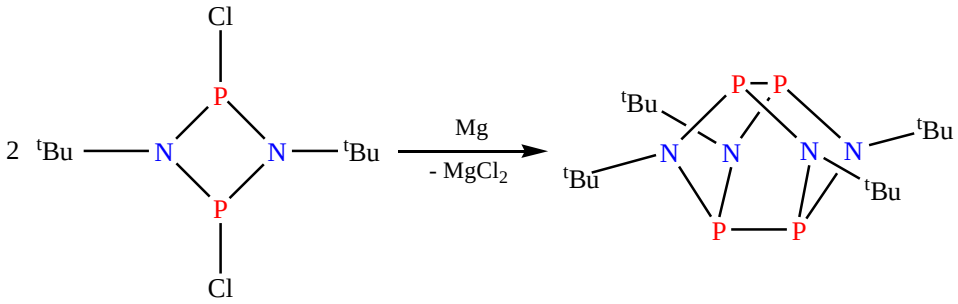


Abbildung 2: Übersicht über das Reaktionsverhalten von *cyclo*-Dipnicta(III)diazanen.

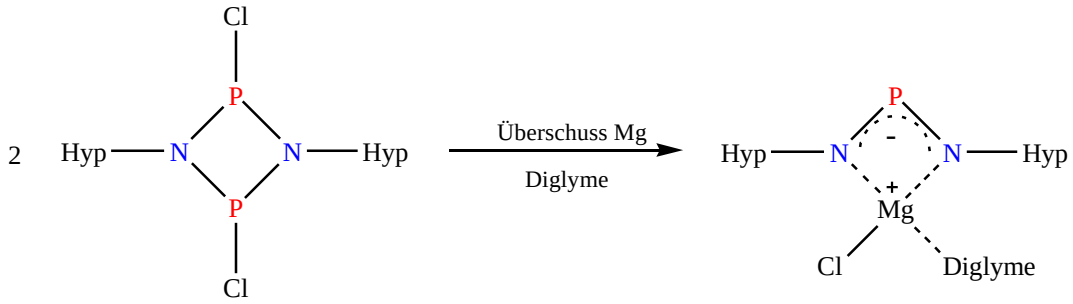
Reaktionen mit Oxidationsmitteln, Lewis-Säuren, Isomerisierungen, Koordination an Metallzentren und Substitutionen mit z.B. Silbersalzen sind beschrieben. Zu den Reaktionsverhalten lässt sich allgemein sagen das für Phosphor als Pnictogen die Synthesen in hohen Ausbeuten realisiert werden können, während für die schweren Elemente der 15. Gruppe nur schlechte bis gar keine Ausbeuten möglich sind. Phosphor verhält sich sehr viel reaktionsfreudiger, so können Oxidationen mit Schwefel problemlos zu den entsprechenden *cyclo*-Dipnicta(V)diazanen führen.[5] Eine ähnliche Reaktion mit Arsen führte nur zur Oxidation eines Arsenatoms.[6] Analog verhalten sich allerdings auch die Chalkogene selbst, so ist eine entsprechende Oxidation von Phosphorverbindungen mit Tellur nur bei erhöhter Temperatur und recht langer Reaktionszeit möglich.[7]

Während über das Reaktionsverhalten der *cyclo*-Dipnicta(III)diazane mit Oxidationsmitteln, Lewissäuren oder die Substitution relativ viel bekannt ist, ist das Verhalten gegenüber Reduktionsmitteln vergleichsweise unerforscht. Paine *et al.* berichteten 1984 als erstes und bis dato als einzige von einer solchen Reaktion.[8] Ausgehend vom $[ClP(\mu\text{-}N^tBu)]_2$ konnte durch Verwendung eines Überschusses von Magnesium die käfigartige Verbindung $P_4(^tBuN)_4$ erhalten werden.



Gleichung 3: Synthese von $P_4(^tBuN)_4$.

Das Strukturmotiv ist analog zu dem seit 1835 bekannten Tetraschwefeltetranitrid S_4N_4.[9] Wie bereits Eingangs gezeigt wurde hat der sterische Rest am Stickstoff einen nicht unerheblichen Einfluss auf das Verhalten der *cyclo*-Dipnicta(III)diazanen hinsichtlich des Monomer / Dimer Gleichgewichts. Mit entsprechend großen Resten könnte die Isomerisierung unterdrückt werden sodass lediglich die Chlorsubstituenten entfernt werden, das dabei entstehende Strukturmotiv ist ebenfalls aus der SN Chemie bekannt, es würde sich um S_2N_2 handeln. Untersuchungen dazu begannen im Arbeitskreis Schulz vor kurzem.[10] Ausgehend von $[ClP(\mu\text{-}NHyp)]_2$ das analog zu Paine mittels Magnesium reduziert wurde gelangten man zum in Gleichung 5 dargestellten Diazaphosphaallylsystem, die Bildung des P_4N_4 Käfigs wurde nicht beobachtet.



Gleichung 4: Reaktion von $[ClP(\mu\text{-}NHyp)]_2$ mit Magnesium.

Mit Lithium als Reduktionsmittel entsteht in Ether der analoge Ether-Komplex. Hier konnte im ^{31}P-NMR ein Intermediat beobachtet werden, allerdings war die Isolierung nicht möglich. Um eine Isolierung zu erreichen wurde das mildere Reduktionsmittel $Cp_2Ti(btmsa)$ (btmsa = Bis(trimethylsilyl)acetylen) verwendet. Hier allerdings bildet sich das in Abbildung 3 dargestellte btmsa überbrückte System. Um die Überbrückung zu vermeiden wurde $[Cp_2TiCl]_2$ als Reduktionsmittel gewählt. Zwar gelang es Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, allerdings war für Hypersilyl als sterischer Rest keine ausreichende Stabilisierung möglich so dass sich die Verbindung mit der Zeit zersetzte.

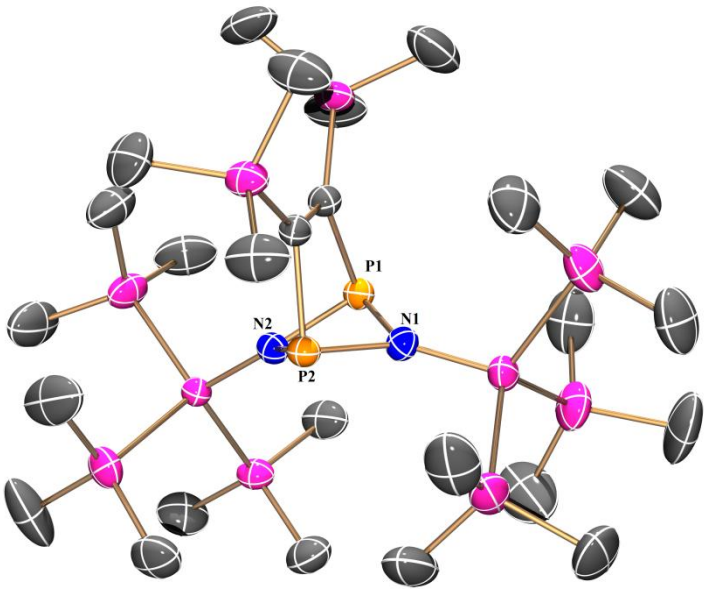
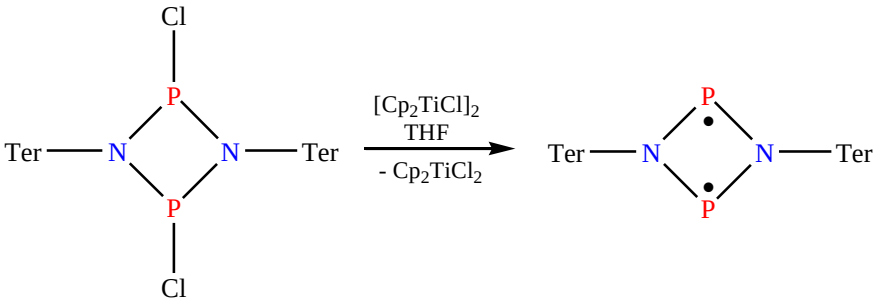


Abbildung 3: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[P(\mu\text{-}NHyp)]_2(btmsa)$, thermische Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% bei 173 K, H-Atome sind nicht dargestellt.

Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: P1–N1 1.742(1), P1–N2 1.723(1), P2–N1 1.733(3), P2–N2 1.739(2), P1···P2 2.442(1), N1-P1-N2 83.5(1), P1-N1-P2 89.3(1), P1-N2-P2 89.7(1), P1-N1-Si1 133.6(1), P2-N1-Si1 137.0(1).

Dies ist bedingt durch den elektronenschiebenden Charakter des Hypersilylrestes. Die Verwendung eines sterisch noch anspruchsvolleren Restes mit einem geringerem +I Effekt wie Terphenyl führte zu Bildung von $[P(\mu\text{-NTer})]_2$ (Abbildung 4). Die Reduktion ist ebenfalls mit Magnesium möglich, hier muss die Oberfläche allerdings aktiviert werden. Bei Verwendung von $Cp_2Ti(btmsa)$ als Reduktionsmittel findet aufgrund der Sterik keine Überbrückung statt.



Gleichung 5: Darstellung von $[P(\mu\text{-NTer})]_2$.

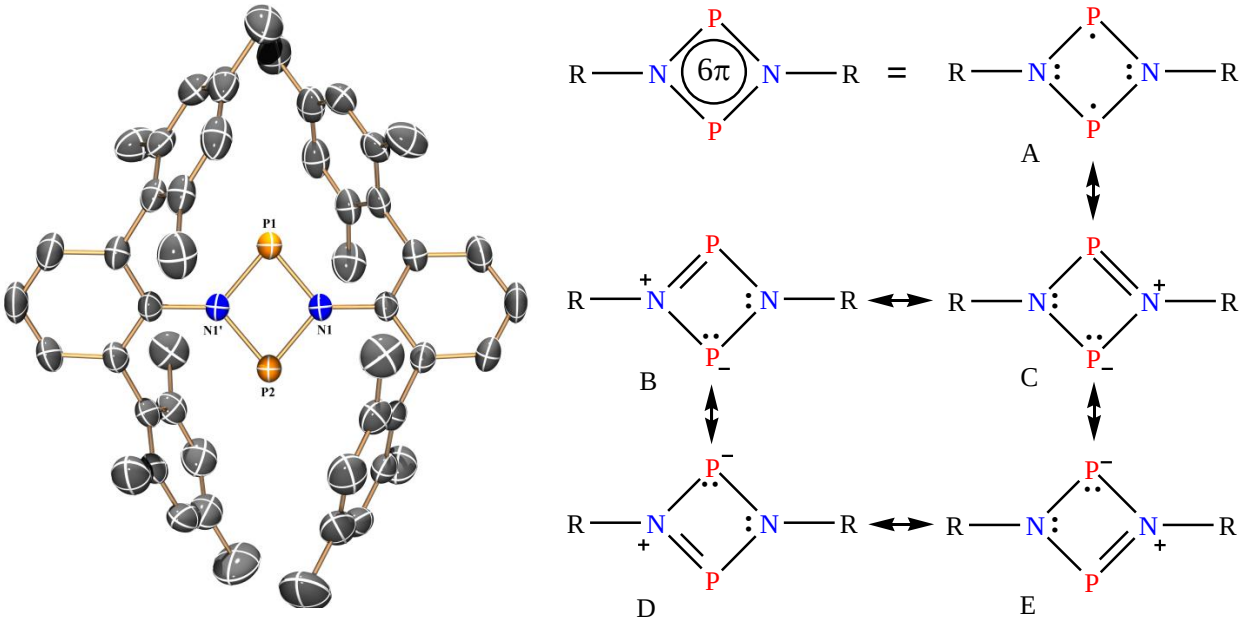


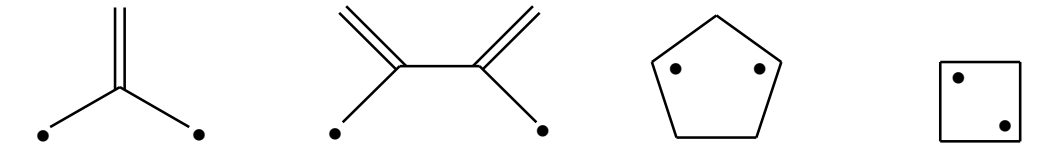
Abbildung 4: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur (links) und VB-Bild (rechts) von $[P(\mu\text{-NTer})]_2$, thermische Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% bei 173 K, H-Atome sind nicht dargestellt.

Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: N1–P2 1.715(1), N1–P1 1.718(1), P1···P2 2.6186(8); P2-N1-P1 99.44(6), $N1^{i}$-P1-N1 80.48(8), N1-P2-$N1^{i}$ 80.64(8), P2-N1-P1-$N1^{i}$ 180.0. Symmetry code: (i) -x, y, -z+3/2.

$[P(\mu\text{-NTer})]_2$ ist ein oranger, gegen Luft und Feuchtigkeit empfindlicher Feststoff der bis 224 °C thermisch stabil ist. Er lässt sich in hohen Ausbeuten synthetisieren und ist unter Schutzgasatmosphäre sehr lange lagerbar. Die Löslichkeit in aromatischen Lösungsmitteln und THF ist sehr gut, in Diethylether und *n*-Hexan hingegen nur noch mäßig. Die Verwendung von halogenhaltigen Lösungsmitteln wie Dichlormethan führt zu Halogenierung des P_2N_2 Rings. Mittels MO als auch NAO Analysen konnte gezeigt werden das der zentrale Pnictogenring einen 4n+2 aromatischen Charakter besitzt. Die elektronische Situation lässt sich durch die in Abbildung 4 dargestellten VB-Bilder beschreiben. Während Situation **A** einen biradikalen Charakter entspricht repräsentieren **B** - **E** einen dipolaren Charakter. Das Fehlen von Signalen in der EPR-Spektroskopie zeigt, dass die Population des Triplettzustandes eher gering ist und sich das System in einem Singulettzustand befindet. Wie in Gleichung 5 und in Abbildung 4 durch die Resonanzformel **A** dargestellt kann jedes Phosphorzentrum über ein einzelnes Elektron verfügen. Systeme mit diesem Merkmal werden als Biradikaloide bezeichnet.

2.2 Biradikale und Biradikaloide

Biradikale sind definiert als „Moleküle mit zwei ungepaarten Elektronen in zwei nahezu entarteten nicht bindenden Molekülorbitalen, die nahezu unabhängig voneinander agieren“.[11] Sie lassen sich vereinfacht unterscheiden in delokalisierte und lokalisierte Systeme. Typische Modellverbindungen für delokalisierte Biradikale sind Trimethylenmethan und Tetramethylenethan. Lokalisierte Biradikale, bei denen zwei definierte Radikalenzentren vorliegen, sind Cyclopentan-1,3-diyl und Cyclobutandiyl.[12]



Trimethylenmethan (TMM) | Tetramethylenethan (TME) | Cyclopentan-1,3-diyl (CP(1,3)) | Cyclobutandiyl (CB)

Abbildung 5: Grundstrukturen von Biradikalen.

Für Cyclobutandiyl kann anhand des Molekülorbital-Diagrams gezeigt werden das durch die „trough-space“ Wechselwirkung der beiden radikalischen p Orbitale eine vergleichsweise große HOMO-LUMO Lücke entsteht. Weitere Wechselwirkung mit den π-symmetrischen Orbitalen der verbrückenden Methylengruppen führt zu einem fast degenerierten Orbitalsystem.

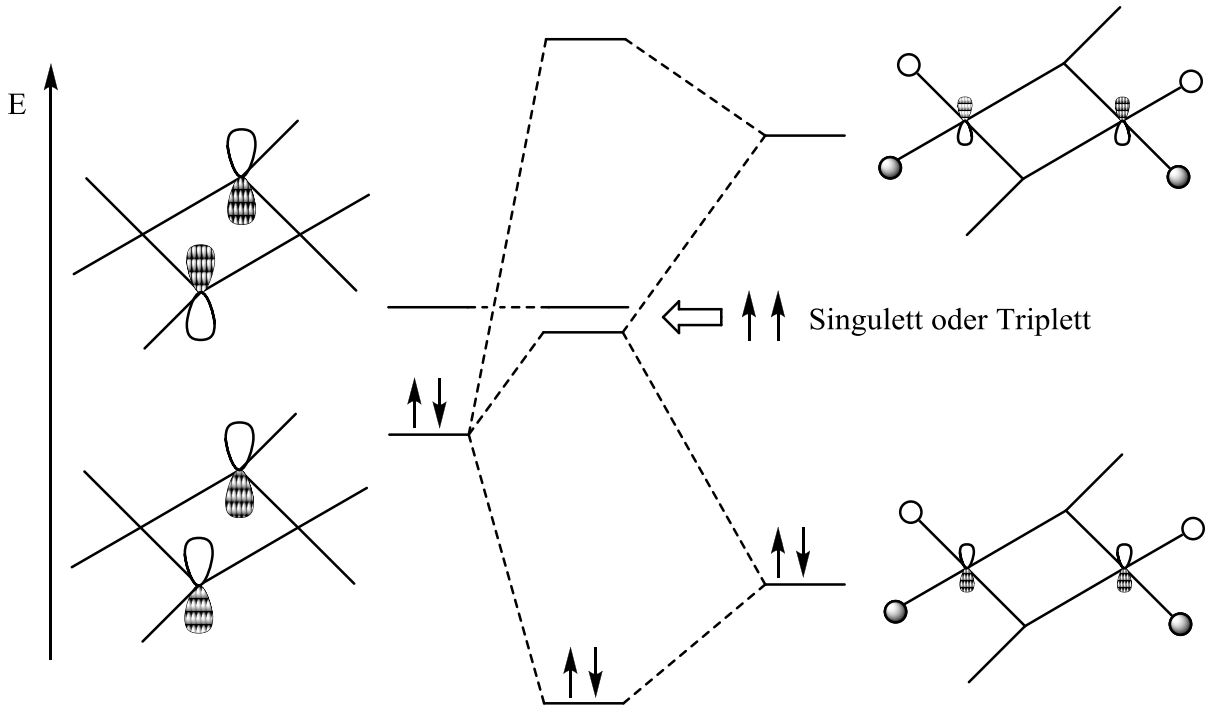
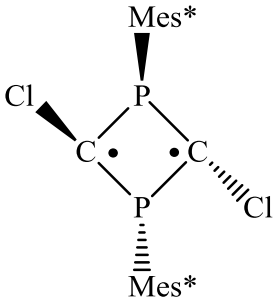
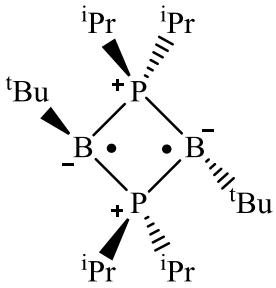


Abbildung 6: Molekülorbital-Diagram von Cyclobutandiyl.

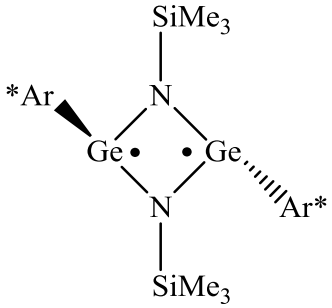
Abhängig von der elektronischen Situation kann entweder ein Singulett- oder ein Triplettzustand als HOMO erhalten werden. Wie aus Abbildung 6 ersichtlich wird ist die Lücke zwischen den beiden Zuständen relativ gering. Berechnungen zeigen das der Unterschied bei ΔE_{S-T} = + 1.7 kcal·mol^{-1} zugunsten des Triplettzustandes liegt.[13] Der energetisch günstigere Triplettzustand für Kohlentoff basierte Biradikale führt dazu das sie bisher nur als extrem kurzlebige Spezies mittels Methoden wie EPR-Spektroskopie beobachtet werden konnten.



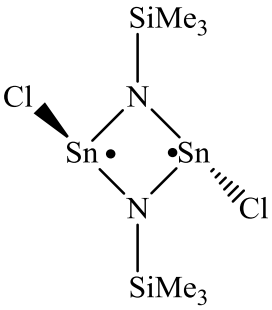
Niecke 1995



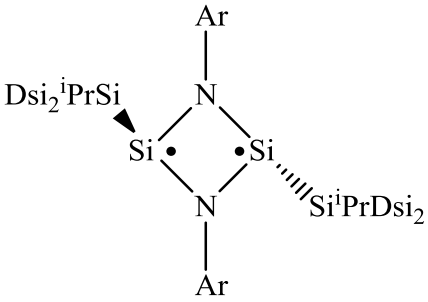
Bertrand 2002



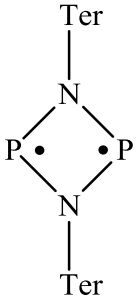
Power 2004



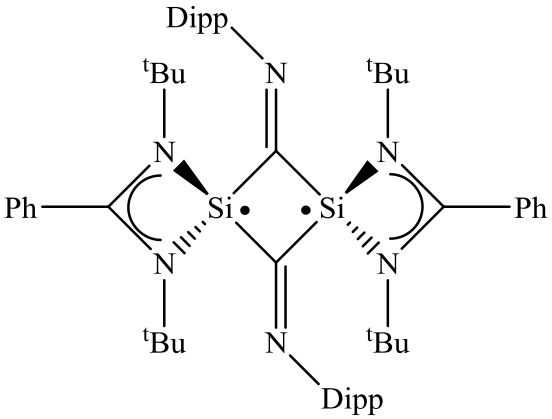
Lappert 2004



Sekiguchi 2011



Schulz 2011



So 2012

Abbildung 7: Bisher isolierte Biradikaloide.

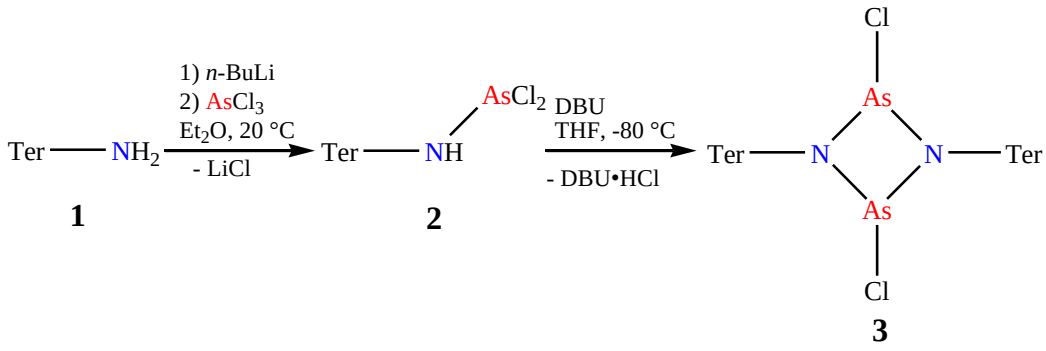
Biradikaloide hingegen sind Verbindungen die durch eine schwache Wechselwirkung der beiden Radikalzentren entstehen.[14] Berechnungen an den Silicium-, Germanium-, Zinn- und Bleianaloga des Bicyclo[1.1.0]butans zeigen das diese Systeme über eine hohe Ringspannung und intrinsisch kleine σ-Bindungsenergien verfügen.[12] Für Silicium und Germanium waren auf der Potentialoberfläche zwei deutlich getrennte Minima zu erkennen, deren zugehörige Strukturen sich im Wesentlichen in der Länge einer Bindung unterscheiden. Für die Zinn- und Bleiverbindungen konnte nur noch eine Struktur festgestellt werden die als gekoppeltes π-Biradikaloid aufgefasst werden kann. Dies zeigt dass die Substitution des Kohlenstoffs durch ein anderes Hauptgruppenelement eine Stabilisierung hervorruft, so dass eine Isolierung in kristalliner Form möglich ist. Die bisher bekannten Beispiele sind in Abbildung 7 dargestellt.[10,13,15,16] Die Synthese des ersten Biradikaloids gelang der Arbeitsgruppe um Edgar Niecke.[17] Ziel ihrer Arbeit war ein 2,4-Diphosphabicyclobutan das durch Umsetzung von Mes*-P=CCl_2 mit *n*-BuLi im Verhältnis 2:1 erhalten werden sollte. Als Produkt konnte mittels Röntgenkristallstrukturanalyse allerdings $[ClC(\mu\text{-}PMes^*)]_2$ identifiziert werden. Anstelle des Bizyklus ist ein planarer Ring in dem der Kohlenstoff lediglich drei Bindungen hat und der C···C Abstand 1,73 Å (Σr_{kov}(C-C) = 1.5 Å)[18] beträgt und somit keine signifikante Wechselwirkung zwischen den Kohlenstoffzentren vorliegt. Einen weiteren Meilenstein legten Bertrand *et al.* mit der Synthese von $[^tBuB(\mu\text{-}P(^iPr)_2)]_2$.[19] Ausgehend von 1,2-Dichloro-1,2-di(*tert*-Butyl)diboran konnte durch Umsatz mit $^iPr_2PLi$ die Bildung eines ebenfalls planaren Rings erreicht werden. In dieser Verbindung ist das Strukturmotiv von Niecke isoelektronisch durch negativ geladene Borzentren ersetzt. Durch die Synthesen von Power, Lappert und Sekiguchi konnte die Reihe der Biradikaloide für die 14. Gruppe, mit Ausnahme des Bleis, vervollständigt werden. Mit der Synthese aus dem Arbeitskreis Schulz konnte 2011 erstmals ein Biradikaloid gezeigt werden das nur Pnictogene enthält. Kürzlich konnte So *et al.* dann auch eine entsprechende Verbindung die nur aus Elementen der 14. Gruppe besteht herstellen wobei hier die Stabilisierung über Liganden erfolgt. Sowohl die von Niecke als auch alle anderen Verbindungen haben gemein das sie keine Signale in der EPR-Spektroskopie zeigen was auf einen Singulettgrundzustand hinweist. Dies wird ebenfalls durch quantenmechanische Rechnungen untermauert.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese von [As(μ-NTer)]$_2$

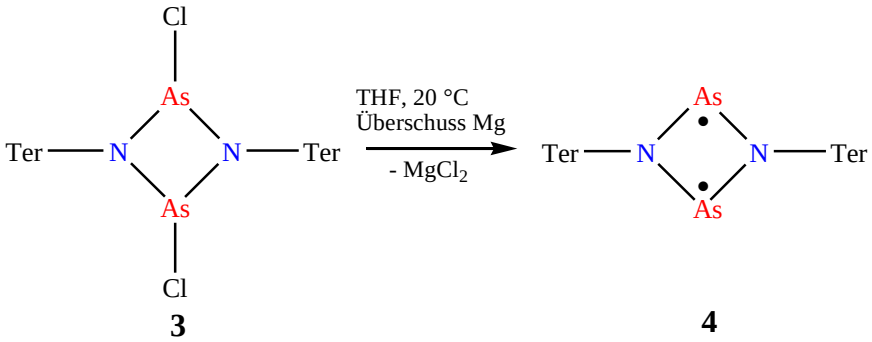
Mit der Synthese von [P(μ-NTer)]$_2$ stellt sich die Frage ob die Reduktion auch auf die schweren Vertreter der 15. Gruppe übertragbar ist. Allgemein ist hier eine Abnahme der Reaktivität zu beobachten während die Labilität zunimmt. So ist z.B. bei der Oxidation eines Diarsadiazanes zu sehen dass sich im Gegensatz zu Phosphor nur noch ein Arsenzentrum oxidieren lässt.[6] Die Labilität bei Reaktionen kann am Anhand des *cyclo*-Dibisma(III)diazanes verdeutlicht werden bei dem auf klassischen Syntheseweg unter anderem die Zersetzung hin zu Bildung von Bismuttrichlorid stattfand.[20]

Als Ausgangsstoff diente 1,3-Dichloro-2,4-Bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-*cyclo*-1,3-diarsa-2,4-diazan (Kurzform: [ClAs(μ-NTer)]$_2$ oder (**3**)) welches seit 2009 aus dem Arbeitskreis Schulz bekannt ist.[21] Ausgehend von Terphenylamin **(1)** führt die Lithiierung mit *n*-BuLi in Diethylether und anschließendes Zutropfen zu, in Diethylether verdünntem, Arsentrichlorid zur Bildung von **2**. Durch Umsatz mit einer Base wie DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en) bei -80 °C findet unter HCl-Abspaltung die Dimerisierung zu **3** statt.



Gleichung 6: Synthese von [ClAs(μ-NTer)]$_2$.

Ausgehend von [ClAs(μ-NTer)]$_2$ führte die Umsetzung mit einem Überschuss an Magnesiumspänen in THF unter Rühren zur Bildung von [As(μ-NTer)]$_2$ **(4)**. Dies konnte durch den Farbumschlag der zunächst schwach gelben Lösung, über Fliederfarben, hinzu einem intensiven Violett gut beobachtet werden. Nach Beginn des Farbumschlags dauerte es ca. 30 Minuten bis diese Farbe erreicht war, die Reaktion wurde dann zur Vervollständigung über Nacht gerührt.



3 **4**

Gleichung 7. Synthese von $[As(\mu\text{-}NTer)]_2$.

Als Nebenprodukt fiel Magnesiumchlorid an das durch Extraktion mit Benzol vom Produkt abgetrennt werden konnte. Das Benzol wurde entfernt was zu Bildung eines violetten Feststoffes in nahezu quantitativer Ausbeute führte.

3.1.1 Charakterisierung von $[As(\mu\text{-}NTer)]_2$

Das ^{1}H-NMR Spektrum von **4** zeigt keine Signale des Ausgangsstoffes was für einen vollständigen Umsatz spricht. In **3** spalten die Methylgruppen zu drei Signalen mit gleicher Integralintensität auf was an der, durch die Chloratome, gehinderten Rotation der Mesitylringe liegen kann. Die in deuteriertem Benzol bei 2.16 ppm, 2.27 ppm und 2.28 ppm vorhandenen Signale sind in **4** nur noch zwei Signale bei 2.10 ppm und 2.27 ppm in einem Verhältnis von 1:2 welches der Anzahl an Protonen in den Methylgruppen entspricht die in *ortho*- und *para*-Position stehen. Im aromatischen Bereich können zwei Signale beobachtet werden, ein Singulett bei 6.69 ppm welches den in *meta*-Position an den Mesitylgruppen vorhanden Protonen zugeordnet werden kann, sowie ein nicht vollständig aufgespaltenes Multiplett bei 8.84 ppm für die in *meta*- und *para*-Position vorhanden Protonen am Phenylring. Im ^{13}C-NMR Spektrum können im aliphatischen Bereich ebenfalls die Methylkohlenstoffe bei 20.1 ppm und 21.5 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von 1:2 beobachtet werden. Im aromatischen Bereich sind acht Signale zu sehen was der Erwartung für das Terphenylsystem entspricht. Im DEPT-NMR Spektrum sind fünf Signale zu sehen die den *o*- und *p*-CH_3 Gruppen als auch den CH Gruppen der Phenylringe zugeordnet werden können. Das Ergebnis der Elementaranalyse stimmt mit den berechneten Werten überein. In der EPR-Spektroskopie sind keine Signale erkennbar was auf den Singulettzustand hinweist. Auch bei Erhöhung der Temperatur auf bis zu 180 °C konnten keine Signale, welche auf eine Population des Triplettzustandes hinweisen, detektiert werden. Der mittels DSC gefundene

Zersetzungspunkt liegt bei 245 °C und kann optisch durch die Veränderung hin zu einem schwarzen Feststoff erkannt werden.

3.1.2 Vergleich zu [P(μ-NTer)]$_2$ und anderen Biradikaloiden

Bei dem Arsenbiradikaloid [As(μ-NTer)]$_2$ können einige Unterschiede zum isostrukturellen [P(μ-NTer)]$_2$ beobachtet werden. Auffälligster ist die intensiv violette Farbe während das Phosphorbiradikaloid einen strahlend orangen Farbton hat. Sekiguchi und Power berichten ebenfalls das ihr Biradikaloid violett ist.[15,22] Für die anderen Verbindungen sind eher Farben im gelben bis roten Bereich beobachtet worden wobei das farblose Biradikaloid von Lappert *et al.* nochmal eine Sonderstellung einnimmt.[15,17,19,23] Durch die größeren Arsenatome (r_{kov} As = 1.21 Å > r_{kov} P =1.11 Å)[18] stehen die Terphenylsysteme in [As(μ-NTer)]$_2$ weiter auseinander sodass die sterische Abschirmung des As_2N_2 Vierrings geringer ist. So stehen im Vergleich zu [P(μ-NTer)$_2$ sowohl die beiden Kohlenstoffatome die am Stickstoff hängen als auch die Mesitylringe und deren Methylgruppen um 0.1 Å weiter auseinander. Dadurch bedingt ist unter anderem die erhöhte Reaktivität in Vergleich zur Phosphorverbindung. So muss für [P(μ-NTer)]$_2$ aktiviertes Magnesium zur Reduktion verwendet werden, bei [As(μ-NTer)]$_2$ reicht es wenn das Magnesium unter Schutzgas gelagert wurde so dass keine allzu große Oxidschicht auf der Oberfläche ist. Auch kann bei der Reduktion mit Cp_2Ti(btmsa) sofort die Bildung einer intensiv violetten Lösung beobachtet werden, bei der Phosphorverbindung ist der orange Farbton erst nach längerem Rühren sichtbar. Die thermische Stabilität nimmt zu, von 224 °C für die Phosphorverbindung hin zu 245 °C für die Arsenverbindung. Ein derart hoher Zersetzungspunkt ist aber nicht ungewöhnlich für Biradikaloide da er durch die großen sterischen Reste beeinflusst wird die nötig sind um das System zu stabilisieren. Im Gegensatz zu [P(μ-NTer)]$_2$ gelang für [As(μ-NTer)]$_2$ bisher nicht die Herstellung im größeren Maßstab. Mehrere Versuche, bei denen zwischen 350 mg und 1 g des Ausgangsstoffes [ClAs(μ-NTer)]$_2$ eingesetzt wurden, führten nur zu einem deutlich rot gefärbten Produkt. Im ^{1}H-NMR konnte zwar die Bildung des Arsenbiradikaloids beobachtet werden allerdings waren auch erhebliche Mengen an Terphenylamin zu sehen. Ein Grund dafür konnte die verlängerte Reaktionszeit sein die nötig ist um sicher zu gehen das sämtlicher Ausgangstoff umgesetzt wurde. Bei 2 Tagen und länger findet anscheinend eine Zersetzung durch das Magnesium statt. Aufgrund dessen wurde für jede Synthese die [As(μ-NTer)]$_2$ als Ausgangsstoff beinhaltet ein neuer Ansatz nötig was entsprechenden Zeitaufwand für die Aufarbeitung beinhaltet.

3.1.3 Strukturdiskussion von [As(μ-NTer)]$_2$

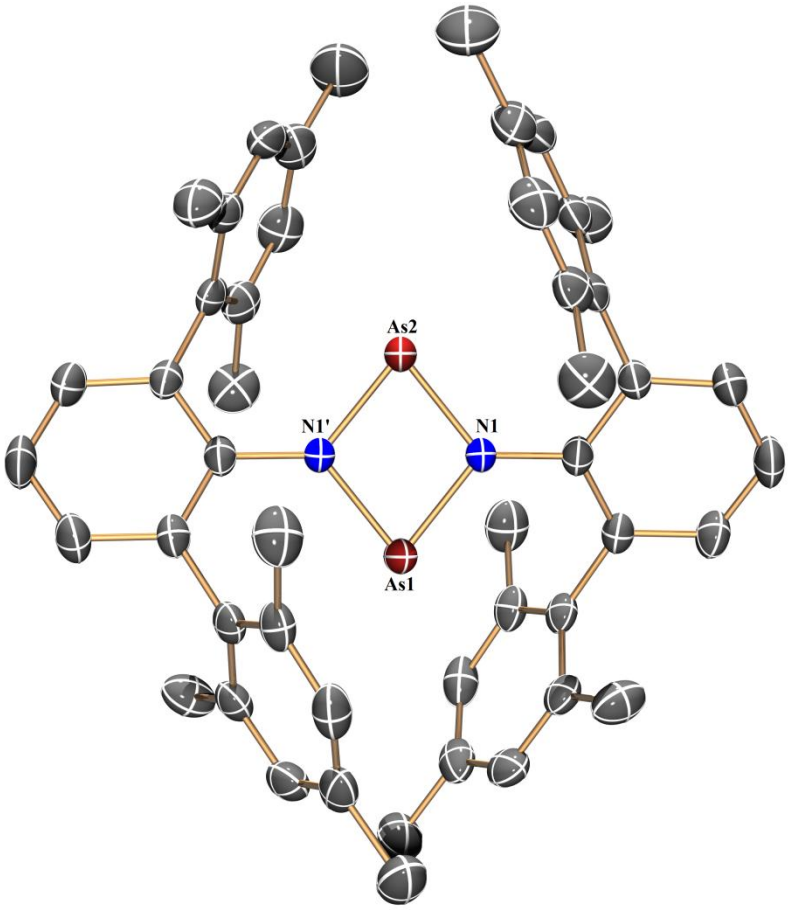


Abbildung 8: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **4**, thermische Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% bei 173 K, H-Atome sind nicht dargestellt.

Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: As1–N1 1.863(2), As1···As2 2.884(1), As2–N1 1.857 (2), N1^{i}-As2-N1 78.5(1), As2-N1-As1 101.7(2), N1^{i}-As1-As2-N1 180.0. Symmetry code: (i) −x, y, −z+1/2.

Die Molekülstruktur ist in Abbildung 8 dargestellt. **4** kristallisiert ohne Lösungsmittel in der monoklinen Raumgruppe *C*2/c mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Der As_2N_2-Vierring ist mit einem Diederwinkel von 180.0° vollkommen planar, was aber bereits im Ausgangstoff [ClAs(μ-NTer)]$_2$ der Fall ist.[21] Der As1···As2 Abstand beträgt 2.884(1) Å und liegt somit außerhalb einer Einfachbindung (Σr_{kov}(As–As) = 2.42 Å)[18] und ist im Vergleich zum Ausgangsstoff **3** (As···As^{i} = 2.874 Å) nahezu identisch. Die N1–As1 Bindungslänge beträgt 1.863(2) Å, die N1^{i}–As2 Länge 1.857(2) Å. Die Bindungslängen liegen damit beide zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung (Σr_{kov}(N–As) = 1.92 Å bzw. Σr_{kov}(N=As) = 1.74 Å)[18] was aber bereits bei anderen As_2N_2 Ringsystemen

(vgl. z.B. [Dipp(H)NAs(μ-NDipp)]$_2$) beobachtet werden konnte.[24] Die Phenylringe am Stickstoff sind vom planaren Vierring aus um 5.0° bzw. 5.1° jeweils gegeneinander abgewinkelt was zu einer leicht trigonal pyramidalen Umgebung am Stickstoff führt. Sie sind gegeneinander verdreht und besitzen vom zentralen Vierring aus einen Diederwinkel von 26.8° bzw. 22.3°. Zusammen mit den Mesitylresten die zum Arsen hin zeigen bilden die beiden Terphenylsysteme eine Tasche in der der zentrale Ring sterisch geschützt ist.

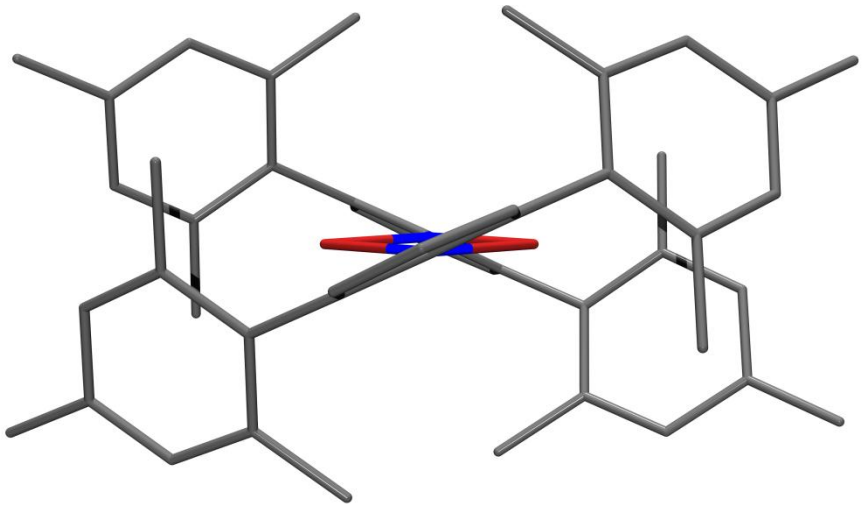


Abbildung 9: Darstellung der Tasche die durch die beiden Terphenylsysteme entsteht.

	d(N–As)	*d*(As···As)	<(N-As-N)	<(As-N-As)	<(N-As-N-As)
[ClAs(μ-NTer)]$_2$	1.866(6)	2.874(1)	79.30(6)	100.70(6)	0.0
[As(μ-NTer)]$_2$	1.859(9)	2.884(1)	78.34(1)	101.66(8)	0.0

Tabelle 1: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in **3** und in **4**.

Der Einfluss der Entfernung der Chloratome auf die geometrische Struktur von [As(μ-NTer)]$_2$ ist eher gering. So ändern sich bei **4** im Vergleich zu **3** die N-As-N und As-N-As Bindungswinkel jeweils nur um ca. 1°. Auch die N–As Abstände ändern sich nur minimal.

3.1.4 Farbdiskussion für [As(μ-NTer)]$_2$

Während der Einfluss auf die geometrische Struktur kaum vorhanden ist, ist er auf die elektronische Struktur recht stark ausgeprägt. So konnte zum einem bereits anhand des isostrukturellen [P(μ-NTer)]$_2$ gezeigt werden das der Pn_2N_2 Ring einen aromatischen Charakter besitzt. Zum anderen äußert sich dies durch den markanten Farbumschlag. Zur

Bestimmung der Absorptionsbanden im sichtbaren Licht wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von **4** in Toluol UV-Vis-spektroskopisch vermessen. Es konnten zwei Absorptionsbanden mit Maxima bei 560 nm und 378 nm bestimmt werden wobei beide über einen recht breiten Bereich absorbieren. Für die Bande von 560 nm beträgt der Bereich ± 80 nm, für die Bande bei 378 nm beginnt er bei 440 nm und endet im nicht sichtbaren Bereich. 560 nm entsprechen einen gelblichen Grün, da das menschliche Auge jeweils nur die Komplementärfarbe der Absorption wahrnimmt entspricht dies einem rot-violetten Farbton was mit der Farbe von **4** gut übereinstimmt. Die Bande bei 378 nm liegt genau genommen nicht im Bereich von sichtbarem Licht (380 nm bis 780 nm), da sie aber bereits bei 440 nm eine beginnende Absorption hat soll hier allgemein eine Absorption im blauen Bereich diskutiert werden. Eine solche würde als Komplementärfarbe einen rot-orangen Farbton haben was in Kombination mit dem rot-violetten Farbton einen roten bis purpurnen Farbton ergeben würde. Dies kann ebenfalls bestätigt werden da beim Durchleuchten mit einer punktuellen Lichtquelle wie einer Taschenlampe ein deutlicher Rotton erkennbar ist. Bei normaler Raumbeleuchtung erscheint hingegen sowohl die Lösung als auch der Feststoff violett. Die für Terphenylsysteme charakteristische Absorption im Bereich um 290 nm bzw. 250 nm konnte nicht gemessen werden da hier bereits das verwendete Toluol zu stark absorbiert.[25]

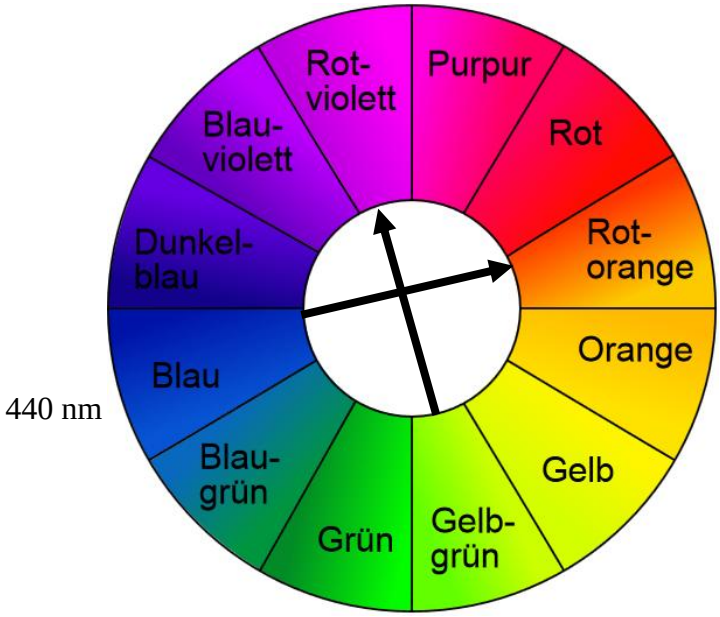
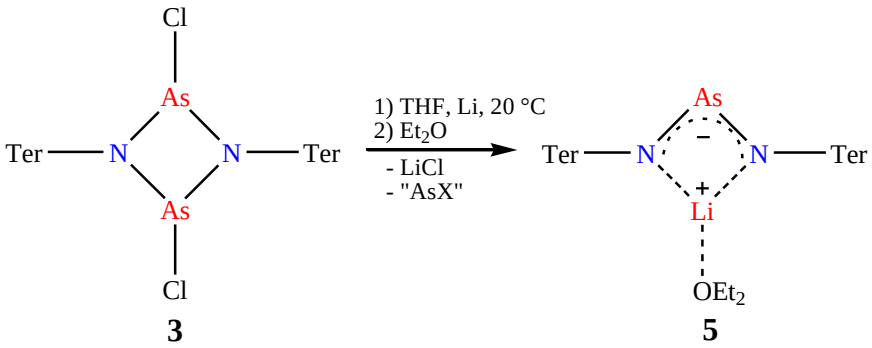


Abbildung 10: Farbkreis nach Isaac Newton mit Zuordnung für **4**, Anmerkung zur Farbzuweisung siehe allgemeiner Teil Seite 3, (Bildquelle: Wikipedia Artikel Farbkreis).[26]

3.2 Synthese von $Li[As(NTer)_2] \cdot Et_2O$

Um das Reaktionsverhalten gegenüber Alkalimetallen zu untersuchen und um es mit dem von Phosphor zu vergleichen wurde $[ClAs(\mu\text{-}NTer)]_2$ mit Lithium reduziert. In einem analogen Versuch beim Phosphor konnte wie bereits beschrieben mit Hypersilyl als sterischen Rest das Diazaphospaallylsystem isoliert werden.[10] Bei der Reaktion mit Terphenyl als Rest gelang dies bisher nicht da die Reaktion innerhalb von wenigen Minuten beendet ist und sich kein definiertes Produkt isolieren ließ. Zur Untersuchung ob dies bei der Reaktion mit Arsen anders ist wurde **3** mit einem Überschuss an Lithium in THF gerührt. Analog zur Reduktion von $[ClP(\mu\text{-}NHyp)]_2$ konnte die Bildung des Biradikaloids anhand einer intensiv violetten Lösung beobachtet werden.



3 **5**

Gleichung 8: Synthese von $Li[As(NTer)_2] \cdot Et_2O$.

Mit fortschreitender Reaktionszeit allerdings konnte eine Verfärbung von violett nach rot festgestellt werden, die Reaktion wurde dann zur Vervollständigung über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der leicht schaumartige rote Rückstand wurde mit Benzol mehrfach extrahiert. Das Lösungsmittel wurde abermals entfernt was wieder in einen roten schaumartigen Rückstand resultierte. Kristallisationsversuche in THF, Toluol als *n*-Hexan führten nur zu Bildung eines braunen Niederschlages. Das Lösen des schaumartigen Feststoffes in Et_2O hingegen führte sofort zu Bildung einer roten Lösung und eines hellbraunen bis weißen Niederschlages, sowie kleiner roter Kristalle am Kolbenrand. Filtration und langsames Abkühlen der Lösung auf -40 °C führte zu Bildung von roten, äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Kristallen in nur geringer (14%) Ausbeute.

3.2.1 Charakterisierung von $Li[As(NTer)_2] \cdot Et_2O$

Im ^{1}H-NMR sind im aliphatischen Bereich die Signale für die Methylgruppen in einem Verhältnis von 1:2 sowie die Signale für Ether bei 0.85 ppm für die CH_2 Gruppe und 3.16 ppm für CH_3 Gruppe zu sehen. Im Vergleich zu den Standardwerten für Diethylether in deuteriertem Benzol (1.11 ppm und 3.26 ppm)[27] ist das Signal für die CH_2 Gruppe deutlich Hochfeld verschoben was auf eine Koordination hinweist. Die Integralintensitäten der Ethersignale entsprechen nicht genau dem erwarteten Verhältnis zum Terphenylsystem. Im ^{13}C-NMR können die Signale der Terphenylreste als auch die des Ether beobachtet und mittel DEPT-NMR zugewiesen werden. Das Ergebnis der Elementaranalyse stimmt mit den berechneten Werten überein. Der Zersetzungspunkt ist mit 79 °C im Vergleich zu **4** erstaunlich niedrig. Das Entweichen des Ethers bei dieser Temperatur führt zu einer Destabilisierung des Systems was sich optisch durch eine Schwarzfärbung äußert.

Bei **5** handelt es sich um ein Diazaarsaallylsystem. Solche Systeme sind selten und bisher in der Literatur, nach bestem Wissen, nur zweimal beschrieben worden durch Roesky *et al.* und Paver *et al.*[28,29] Bei den Verbindungen von Roesky handelt es sich um Cadmium- und Zinksalze welche jeweils über zwei Allylsysteme verfügen die als sterischen Rest Diisopropylphenyl beinhalten. Die Verbindung von Paver ist ein deprotonierter Heterozyklus der ebenfalls Lithium als Kation besitzt. Für dieses System ist kein Zersetzungspunkt angegeben, der für die Systeme von Roesky liegt bei 302 °C für die Zinkverbindung respektive 304 °C für die Cadmiumverbindung. Der enorme Unterschied zu **5** kann zum einem daran liegen das diese Verbindungen keinen Ether oder andere Lösungsmittel koordinieren die durch Entweichen die Stabilität erniedrigen, zum anderen daran das sie aus zwei Allylsystemen samt entsprechend großer sterischer Reste bestehen wodurch die thermische Stabilität erhöht wird.

3.2.2 Strukturdiskussion von Li[As(NTer)$_2$] · Et$_2$O

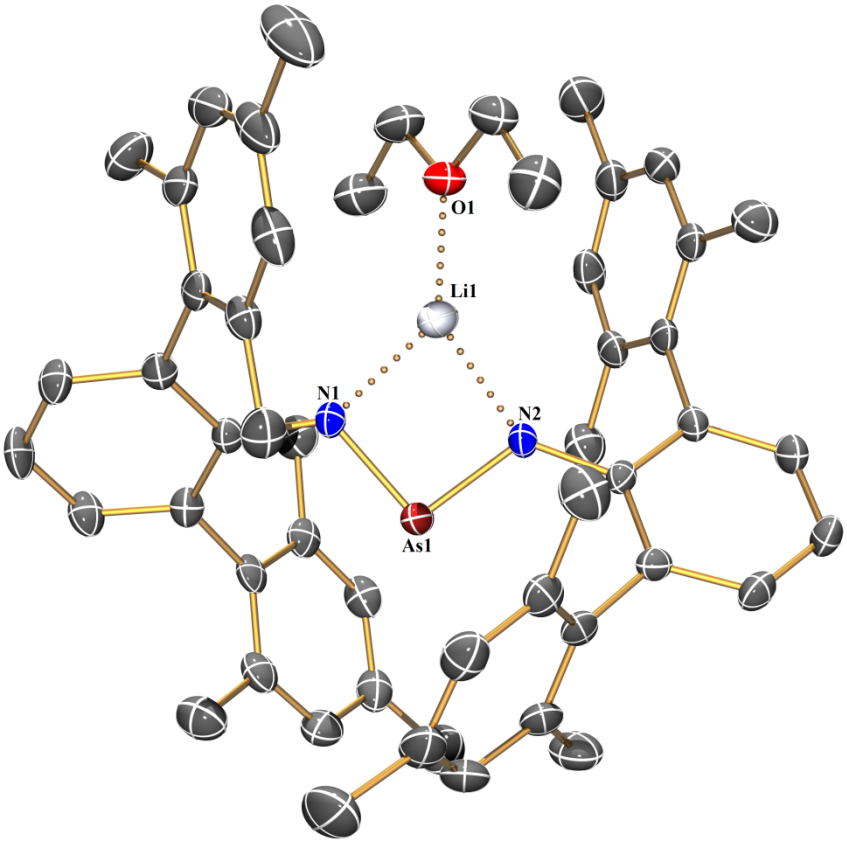


Abbildung 11: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **5**, thermische Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% bei 173 K, H-Atome sind nicht dargestellt.

Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Winkel [°]: As1–N2 1.756(2), As1–N1 1.757(2), As1–Li1 2.683(6), N1–Li1 1.963(6), N2–Li1 1.982(6), Li1–O1 1.876(6), N2-As1-N1 94.5(2).

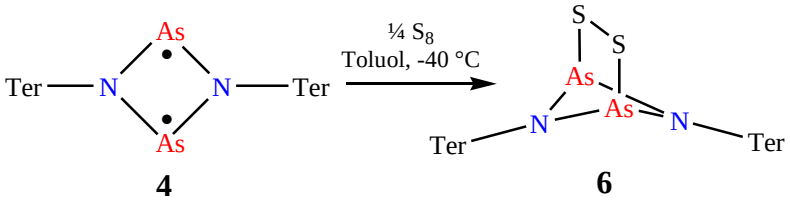
Die Molekülstruktur ist in Abbildung 11 dargestellt. Kristalle wurden durch Abkühlen einer gesättigten Diethyletherlösung auf -40 °C erhalten. **5** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle und 2 Molekülen in der asymmetrischen Einheit in denen sich die Bindungsabstände allerdings nur minimal unterscheiden. Diskutiert wird daher nur eine Struktur. Der Vierring aus Arsen, Stickstoff und Lithium ist nahezu planar und hat einen N1-As1-N2-Li1 Diederwinkel von 2.0°. Die N1–As1 Bindungslänge beträgt 1.757(2) Å, die N2–As1 Länge 1.756(2) Å. Beide Bindungen sind gleich lang und haben einen deutlichen Doppelbindungscharakter (Σr_{kov}(N=As) = 1.74 Å).[18] Dies kann ebenfalls bei den Verbindungen von Roesky beobachtet werden, hier beträgt der N–As Abstand 1.742 Å. Die Stickstoffatome in **5** sind leicht trigonal pyramidal so dass die Phenylringe um 4.5° für den N1 Phenylring und um 4.6° für den N2 Ring abwinkeln. Die

Phenylringe sind vom Allylsystem aus um 37.9° für den N1 Ring und um 36.9° für den N2 Ring gegeneinander verdreht was zu einem fast rechten Winkel der Terphenylsysteme zueinander führt. Die dem Diethylether zugewanden Mesitylringe sind im Vergleich zu **4** von dem zentralen Ring weggedreht, sodass der Diethylether Platz in der Tasche findet. Die Abstände von Stickstoff zum Lithium sind für N1 1.963(6) Å und für N2 1.982(6) Å. Beide sind geringfügig kürzer als die Summe der Kovalenzradien (Σr_{kov}(Li–N) = 2.04 Å).[18] Der Li1–O1 Abstand beträgt 1.876(6) Å und ist ebenfalls kürzer als die Summe der Kovalenzradien (Σr_{kov}(Li–O) = 1.96 Å)[18] was auf eine deutliche Wechselwirkung des Ether hinweist und so die Stabilisierung bei Zugabe von Ether erklärt.

3.3 Synthese von $[As(\mu\text{-}NTer)]_2S_2$

Da in $[As(\mu\text{-}NTer)]_2$ die Arsenatome formal in der Oxidationsstufe +II vorliegen, besteht ein großes Interesse an ihrem Oxidationsverhalten. Wie bereits erwähnt wurde ist die Bereitschaft zur Oxidation beim Arsen nicht so groß wie beim Phosphor.[6] Die hohe Reaktivität von **4** sollte allerdings eine Reaktion mit Chalkogenen wie Schwefel ermöglichen.

Für die Reaktion wurde $[As(\mu\text{-}NTer)]_2$ in Toluol gelöst was zur Bildung einer tiefvioletten Lösung führte. Schwefel wurde in einem separaten Kolben ebenfalls in Toluol gelöst und bei -40 °C zu **4** mittels Spritze unter Rühren zu getropft bis kein violetter Farbton mehr zu sehen war sondern nur eine gelbe Lösung.



4 **6**

Gleichung 9: Synthese von $[As(\mu\text{-}NTer)]_2S_2$.

Das Vorgehen entsprach dem einer Titration und entsprechend wurde nach dem Farbumschlag die Zugabe von Schwefel beendet. Die Konzentration von Schwefel in der Toluollösung war 3 $mmol \cdot ml^{-1}$, da lediglich 1 ml verbraucht wurde ergibt sich daraus ein Verbrauch von 3 mmol Schwefel was ungefähr zwei Atomen Schwefel pro eingesetztes Molekül **4** entspricht. Das Lösungsmittels wurde entfernt und der gelbe Feststoff mit *n*-Hexan extrahiert um Reste von Schwefel abzutrennen. Erneutes Entfernen des Lösungsmittels führt zu einem gelben Feststoff in nahezu quantitativer Ausbeute.

3.3.1 Charakterisierung von $[As(\mu\text{-}NTer)]_2S_2$

Im ^{1}H-NMR Spektrum sind im aliphatischen Bereich die Signale der Methylgruppen in einem Verhältnis von 1:2 zu sehen. Im aromatischen Bereich können zwei Multipletts die jeweils von den Protonen in *ortho*- bzw. *para*-Position am Phenylkohlenstoff stammen, sowie ein Singulett der Protonen in *meta*-Position an den Mesitylringen beobachtet werden. Im ^{13}C-NMR Spektrum sind sowohl die beiden aliphatischen als auch die acht aromatischen Kohlenstoffsignale im typischen Bereich zu sehen. Die CH bzw. CH_3 Signale lassen sich

mittels DEPT-NMR Spektrum zuordnen. Das Ergebnis der Elementaranalyse stimmt mit den berechneten Werten überein. Der Zersetzungspunkt von 281 °C liegt über dem von **4** was bedeutet das durch die Schwefelverbrückung und die damit verbundene Oxidation thermische Stabilität gewonnen wurde.

Überbrückte *cyclo*-Dipnicta(III)diazane sind für Phosphor als Pnictogen bekannt. Beispiel für solche Systeme sind das bereits eingangs erwähnte btmsa überbrücket System.[10] Überbrückte *cyclo*-Diarsa(III)diazane sind hingegen recht selten. Beispiele hierfür sind von Roesky *et al.* und Veith *et al.* publiziert worden.[30,31] In beiden Verbindungen ist das Strukturmotiv des As_2N_2 der über drei Atome miteinander verbrückt ist zu finden. Allerdings handelt es sich beide Male um eine Stickstoff-Metall-Stickstoff Brücke wodurch auch eine ionische Wechselwirkung anstelle einer auf Kovalenz basierenden Bindung diskutiert werden könnte was die Verwandtschaft zu den Diazaarsaallylsystemen nahe legen würde. Disulfid und allgemein Dichalkogen überbrückte Systeme sind bisher nach bestem Wissen nicht bekannt.

3.3.2 Strukturdiskussion von $[As(\mu\text{-}NTer)]_2S_2$

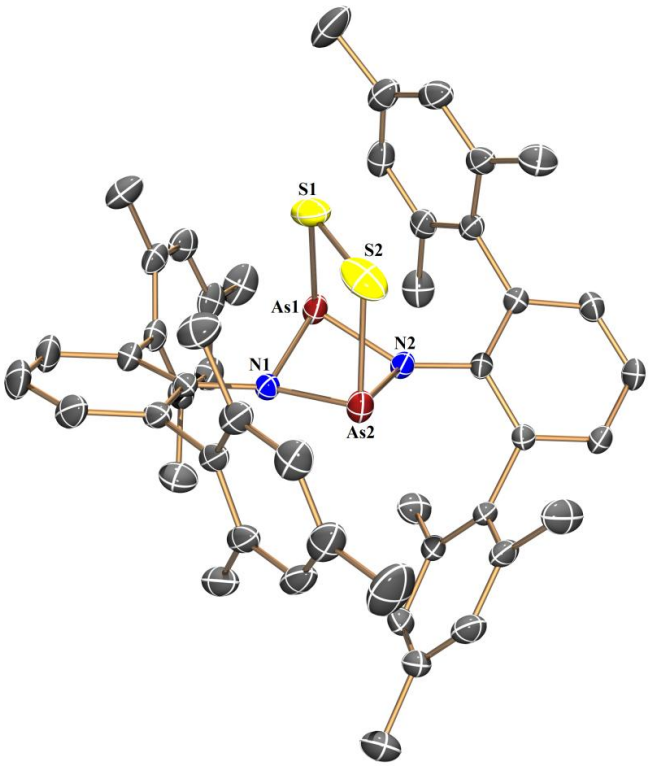


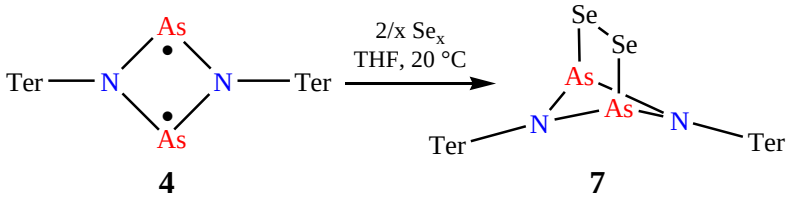
Abbildung 12: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **6**, thermische Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% bei 173 K, H-Atome sind nicht dargestellt.

Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel[°]: As1–N2 1.839 (2), As1–N1 1.908 (2), As2–N1 1.861(2), As2–N2 1.867(2), As1–S1 2.319(1), As2–S2 2.302 (1), S1–S2 2.050(2), N2-As1-As2-N1 -143.2(2).

Die Molekülstruktur ist in Abbildung 12 dargestellt. Kristalle wurden durch langsames Abkühlen einer Toluollösung auf -40 °C erhalten. **6** kristallisiert ohne Lösungsmittel in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Der As_2N_2 Ring ist nicht mehr planar sondern hat einen N2-As1-As2-N1 Diederwinkel von -143.2°. Die Arsenatome befinden sich dementsprechend in einer trigonal pyramidalen Umgebung und der As_2N_2 Ring hat eine Schmetterlingskonformation. Die As–N Abstände sind allesamt unterschiedlich, As1–N1 = 1.908(2) Å, As1–N2 = 1.839(2) Å, As2–N1 = 1.861(2) Å, As2–N2 = 1.870(2) Å. Während die Bindungslängen am As2 Atom relativ gleich lang sind und wieder zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung liegen (Σr_{kov}(N=As) = 1.74 Å, Σr_{kov}(N–As) = 1.92 Å)[18], ist die As1–N1 Bindung merklich verlängert und weist deutlichen Charakter einer Einfachbindung auf. Die Verlängerung der Bindung kann darin begründet liegen dass Elektronendichte eines freien Elektronenpaares am Schwefel in das antibindende Orbital der As1–N1 Bindung doniert wird und diese dadurch schwächt. Die As–S Bindungslängen betragen 2.319(1) Å für As1–S1 und 2.303(1) Å für As2–S2 und sind somit länger als die Summe der Kovalenzradien (Σr_{kov}(As–S) = 2.24 Å).[18] Ein mit 2.383(2) Å längerer As–S Abstand wurde aber bereits bei der Verbindung $(As_3S_5)[AlCl_4]$ berichtet.[32] Der S1–S2 Abständ beträgt 2.051(2) Å und entspricht der Summe der Kovalenzradien für eine Einfachbindung (Σr_{kov}(S–S) = 2.06 Å).[18] Durch das Abwinkeln des N1 ständigen Phenylringes weist der Stickstoff eine deutlich pyramidalere Umgebung auf als der N2 Stickstoff, der As1-As2-N1-C1 Diederwinkel beträgt 144.5°, der entsprechende Winkel für N2 lediglich 166.9°. Dies kann durch den sterischen Anspruch der Mesitylringe begründet werden. Durch die Abwinklung des N1 ständigen Phenylringes hinzu den Schwefelatomen können die Mesitylringe der beiden Terphenylsysteme die unterhalb des As_2N_2 Ringes stehen einen größeren Abstand zueinander einnehmen. Im Gegensatz zu **4** sind die dem Schwefel zugewandten Mesitylringe weggedreht sodass sie fast parallel zu den Schwefelatomen stehen. Dies geschieht aufgrund des sterischen Anspruches der Schwefelatome. Dass durch die Oxidation lediglich die Stufe +III erreicht wurde kann ebenfalls durch den sterischen Anspruch der Terphenylsysteme erklärt werden. Durch das Abwinkeln selbiger kann der Schwefel auf einer Seite den Ring überbrücken, dadurch wird aber eine sterisch dermaßen anspruchsvolle Umgebung geschaffen das kein weiterer Schwefel an ein Arsenzentrum angreifen kann. Dies kann auch ein Grund für die Luftstabilität von $[As(\mu\text{-}NTer)]_2S_2$ sein.

3.4 Synthese von [As(μ-NTer)]$_2$Se$_2$

Die schnelle und einfache Oxidation zu [As(μ-NTer)]$_2$S$_2$ führt zu Frage ob bei Verwendung von Selen eine ähnlich schnelle Reaktion stattfindet. Zur Synthese wurde daher **4** mit einem Überschuss an schwarzem Selen in THF gerührt. Nach ca. einer halbe Stunde entfärbte sich die violette Suspension hin zu einer bräunlich gelben. Die Reaktion wurde zu Vervollständigung über Nacht gerührt.



4 **7**

Gleichung 10: Synthese von [As(μ-NTer)]$_2$Se$_2$.

Das Lösungsmittel wurde entfernt und der der bräunlich schwarze Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert da hier die Löslichkeit von Selen deutlich geringer ist als in Toluol oder Benzol. Nach Extraktion und Trocknung erhält man einen gelben Feststoff. Umkristallisieren in Toluol liefert Bernsteinfarbende Kristalle in moderater (39%) Ausbeute.

3.4.1 Charakterisierung von [As(μ-NTer)]$_2$Se$_2$

Die Signale im ^{1}H-, ^{13}C- und DEPT-NMR sind analog zu [As(μ-NTer)]$_2$S$_2$ verteilt. Im ^{77}Se-NMR ist ein scharfes Signal bei 397.85 ppm zu sehen, eine Kopplung mit anderen Kernen ist nicht erkennbar. Die Verschiebung liegt im Bereich von Diseleniden, so konnte für 2,2'-Di(seleno)bis(benzoesäure) das mit Pyridin ein Addukt bildet eine Verschiebung von 443 ppm gemessen werden.[33] Das Ergebnis der Elementaranalyse stimmt mit den berechneten Werten überein. Der Zersetzungspunkt ist mit 304 °C höher als bei **6**. In der Massenspektrometrie kann mittels chemischer Ionisation sowohl der Molekülpeak [M]$^{+}$ als auch die entsprechenden Isotopenpeaks beobachtet werden. Der recht breite Bereich der Signale von 957 m/z bis zu 968 m/z wird hauptsächlich durch die 6 natürlich vorkommenden Selenisotope verursacht.

3.4.2 Strukturdiskussion von $[As(\mu\text{-NTer})]_2Se_2$

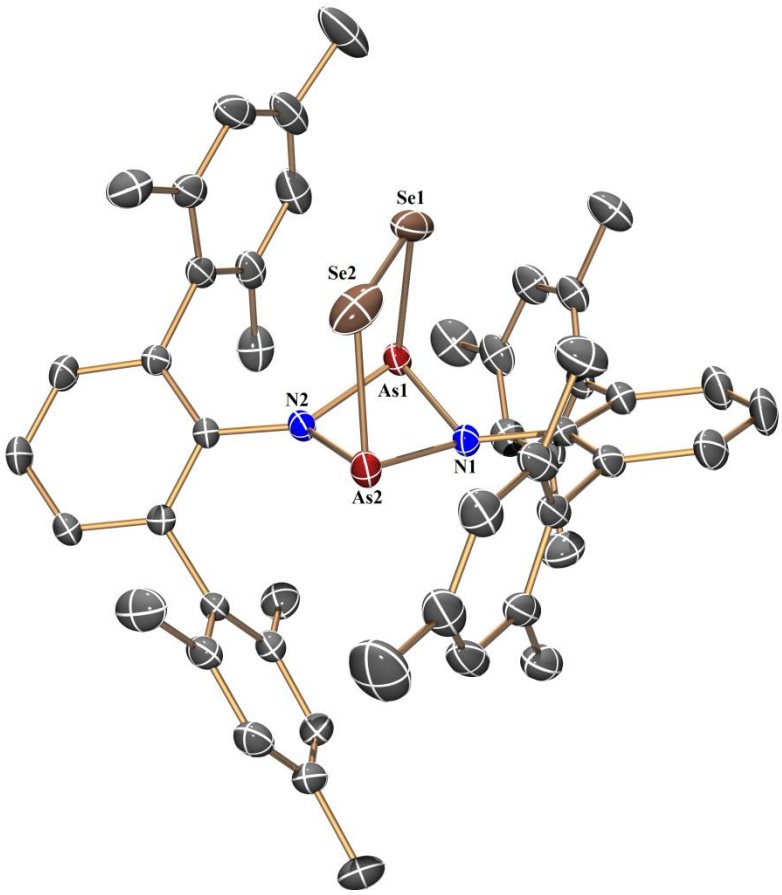


Abbildung 13: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **7**, thermische Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% bei 173 K, H-Atome sind nicht dargestellt.

Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: As1–N2 1.847(2), As1–N1 1.910(2), As2–N1 1.861(2), As2–N2 1.870(2), As1–Se1 2.451(1), As2–Se2 2.445(1), Se1–Se2 2.323(1), N2-As1-As2-N1 148.0(1).

Die Molekülstruktur ist in Abbildung 13 dargestellt. Kristalle wurden durch langsames runter kühlen einer heißen Toluollösung auf 5 °C erhalten. **7** ist isostrukturell zu **6** und kristallisiert ohne Lösungsmittel in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Der N2-As1-As2-N1 Diederwinkel beträgt 148.0° und der As_2N_2 Ring hat eine Schmetterlingskonformation. Die As–N Abstände sind erneut allesamt unterschiedlich, As1–N1 = 1.910(2) Å, As1–N2 = 1.847(2) Å, As2–N1 = 1.861(2) Å, As2–N2 = 1.870(2) Å. Mit Ausnahme der As1–N2 Bindung sind alle im Rahmen der Messungenauigkeit identisch mit denen von **6**. Die Bindungslängen am As2 Atom sind relativ gleich lang und zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung (Σr_{kov}**(**N=As) = 1.74 Å, Σr_{kov}(N–As) = 1.92 Å).[18]

Die As1–N1 Bindung hingegen ist merklich verlängert und weist Einfachbindungscharakter auf. Die As–Se Bindungslängen betragen 2.451(1) Å für As1–Se1 und 2.445(1) Å für As2–Se2 und sind somit länger als die Summe der Kovalenzradien (Σr_{kov}(As–Se) = 2.37 Å).[18] Allerdings wurde, analog wie beim Schwefel, in der Verbindung $(As_3Se_4)[AlCl_4]$ ein As–Se Abstand von 2.478(8) Å gefunden.[32] Der Se1–Se2 Abstand beträgt 2.323(1) Å und entspricht der Summe der Kovalenzradien für eine Einfachbindung (Σr_{kov}(Se–Se) =2.32 Å).[18] Erneut weißt der Stickstoff durch das Abwinkeln des N1 ständigen Phenylringes eine deutlich pyramidalere Umgebung auf als der N2 Stickstoff. Der As1-As2-N1-C1 Diederwinkel beträgt 145.7°, der entsprechende Winkel für N2 lediglich 169.7°. Die Mesitylringe stehen fast parallel zum Selen und die damit verbundene sterische Abschirmung kann ein Grund für die Luftstabilität sein.

3.4.3 Vergleich der Reaktivität zwischen $[As(\mu\text{-NTer})]_2$ und $[^tBuB(\mu\text{-}P(^iPr)_2)]_2$

Die Oxidation eines Biradikaloids mittels Selen wurde bereits von der Gruppe um Guy Bertrand berichtet.[34] Das von ihm publizierte $[^tBuB(\mu\text{-}P(^iPr)_2)]_2$ wurde sowohl mit elementarem Selen als auch Ph-Se-Se-Ph umgesetzt wobei beide Male nur ein Selenatom die beiden Borzentren verbrückt. Dieser Unterschied zu **7** kann zwei Ursachen haben. Zum einem ist der Bor···Bor Abstand nur 2.57 Å lang, während der Arsen···Arsen Abstand 2.88 Å beträgt, es befindet sich also prinzipiell mehr Platz zwischen den Radikalzentren in **4**.[19] Ein weiterer Grund wird in Abbildung 14 deutlich, hier sind das Selenverbrückte Biradikaloid von Bertrand als auch **7** mittels der Van-der-Waals Radien dargestellt.

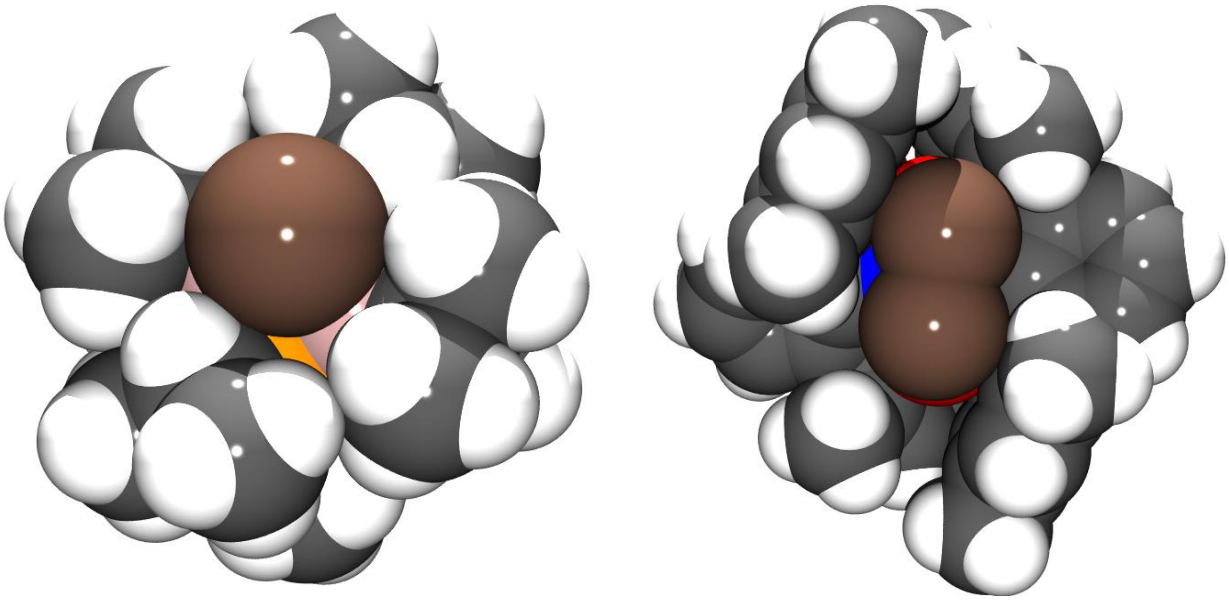
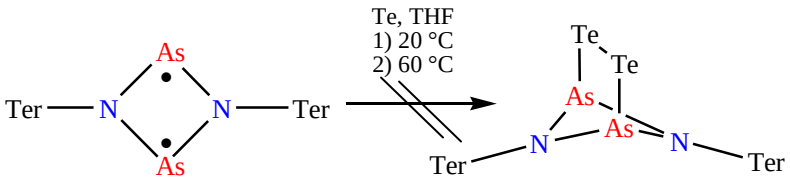


Abbildung 14: Van-der-Waals-Darstellung der Bertrand Verbindung (links) und **7** (rechts).

Aus der Darstellung wird schnell ersichtlich das durch die *iso*-Propyl- und *tert*-Butylgruppen der sterische Anspruch so groß ist das kein zweites Selenatom in die Tasche passt und somit nur eine einfache Verbrückung erreicht wird. Im Gegensatz dazu können die Terphenylsysteme, die eigentlich sterisch anspruchsvoller sind als *iso*-Propyl- und *tert*-Butylgruppen, sich verdrehen sodass in **7** die Tasche groß genug wird um zwei Selenatomen Platz zu bieten.

3.5 Umsetzung von [As(μ-NTer)]$_2$ mit Tellur

Das nächste Element in der Reihe der 16. Gruppe ist Tellur. Bereits bei den *cyclo*-Diphospha(III)diazanen ist die Oxidation mit Tellur nur unter erhöhter Temperatur und langen Reaktionszeiten möglich.[7]

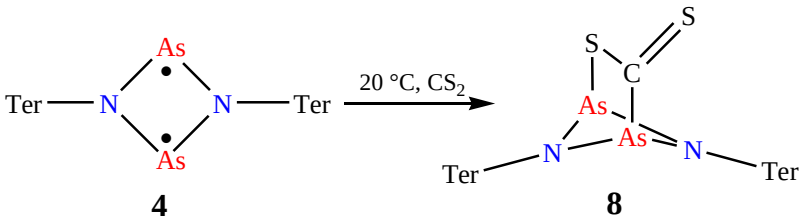


Gleichung 11: Umsetzung von [As(μ-NTer)]$_2$ mit Tellur.

Für die Reaktion wurde [As(μ-NTer)]$_2$ mit Tellur in THF über Nacht gerührt, allerdings war keine Reaktion festellbar. Die Lösung wurde unter Rückfluss gekocht wobei aber weder ein Farbumschlag der violetten Suspension, noch eine Veränderung der Signale im ^{1}H-NMR Spektrum beobachtet werden konnten. Eine entsprechende Reaktion beim [P(μ-NTer)]$_2$ war zwar erfolgreich allerdings betrug die Reaktionszeit 2 Wochen bei 60 °C.[35] Bei dieser langen Reaktionszeit konnte im Falle von [As(μ-NTer)]$_2$ jedoch nur Zersetzung beobachtet werden.

3.6 Synthese von [As(μ-NTer)]$_2$CS$_2$

Um das Reaktionsverhalten gegenüber kleinen Molekülen, die über eine Doppelbindung verfügen, zu testen wurde CS_2 als Reaktant gewählt. Für die Reaktion wurde [As(μ-NTer)]$_2$ als Feststoff mit CS_2 versetzt wobei sofort ein Farbumschlag von Violett nach Grün stattfand. **8** wurde anschließend in CS_2 Überschuss gelöst und filtriert. Da bei der Filtration bereits kleine Kristalle entstanden dich sich nicht mehr in der reinen CS_2 Lösung lösen ließen wurde Toluol zugegeben sodass die Lösung einen 10 prozentigen Toluolzusatz hatte. Die Lösung wurde langsam auf -40 °C runter gekühlt was zur Bildung von grünen luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Kristallen in moderater (35%) Ausbeute führte.



4 **8**

Gleichung 12: Synthese von [As(μ-NTer)]$_2$CS$_2$.

Ein Problem bei der Synthese ist die Tatsache dass bei Zugabe von CS_2 bereits mehrfach statt einer grünen eine braune Lösung erhalten wurde. Kristallisationsversuche führten nur zu Bildung geringer Mengen äußerst kleiner grüner Kristalle die von einer braunen Lösung umgeben waren. Anscheinend gelangt bei der Aufarbeitung Magnesium durch die Fritte welches dann mit CS_2 reagiert was zur Bildung eines Nebenproduktes führt.

3.6.1 Charakterisierung von [As(μ-NTer)]$_2$CS$_2$

Im ^{1}H-NMR Spektrum können drei Signale mit gleicher Integralintensität bei 2.03 ppm, 2.08 ppm und 2.28 ppm für die Methylgruppen beobachtet werden. Die Aufspaltung der *o*-Methylgruppen ist von **3** bekannt. Der Grund in **8** für die Verhinderung der Rotation in Lösung dürfte das exo-ständige Schwefelatom sein da dies der markante strukturelle Unterschied zu **6** ist in dem die Rotation nicht verhindert ist. Durch sein Herausragen aus dem Bizyklus entsteht eine zusätzliche Rotationsbarriere die zu einer Unterscheidbarkeit der Methylgruppen führt. Im aromatischen Bereich sind ein Singulett der Protonen in *meta*-Position der Mesitylringe und ein Multiplett für die Protonen in *meta*- und *para*-Position der Phenylringe zu sehen. Im ^{13}C-NMR sind bei Verwendung von deuteriertem Benzol die

Signale der Methylkohlenstoffe mit einem Intensitätsverhältnis von 1:2 zu beobachten. Im aromatischen Bereich können 9 Signale beobachtet werden, allerdings zeigt das DEPT-NMR das vier dieser Signale von CH-Gruppen stammen. Dies lässt den Schluss zu das durch die verhinderte Rotation der Mesitylringe die entsprechenden CH-Gruppen unterscheidbar werden. Eine zweifelsfreie Identifizierung des vom CS_2 stammenden Kohlenstoffes ist bisher nicht möglich. Das Ergebnis der Elementaranalyse stimmt sehr gut für Wasser-, Kohlen- und Stickstoff, für Schwefel hingegen ist trotz wiederholter Messungen jeweils eine ca. 5 prozentige Abweichung vom Sollwert (7.28%), sowohl nach oben als nach unten, zu beobachten. Diese starke Abweichung konnte allerdings auch bei der Messung von anderen Verbindungen auf dem verwendeten Gerät beobachtet werden so dass es sich anscheinend um einen generellen Messfehler handelt. Der Zersetzungspunkt beträgt 285 °C und ist damit dem von **6** sehr ähnlich. Mittels UV-Vis-Spektroskopie konnte eine Absorptionsbande mit einem Maxima bei 602 nm und eine beginnende Absorption ab 500 nm bestimmt werden. 602 nm entsprechen einen orangen bis rot-orangen Farbton, die Komplementärfarbe der Absorption entspricht Blau. Da im sichtbaren Bereich kein zweites Maxima gefunden werden konnte, aber die Absorption innerhalb des blauen Bereichs sehr deutlich beginnt, wird allgemein eine Absorption in diesem Bereich diskutiert. Eine solche würde als Komplementärfarbe einen orange-gelben Farbton haben was in Kombination mit dem blauen Farbton einen grünen Farbton ergeben würde und so die grüne Farbe erklärt.

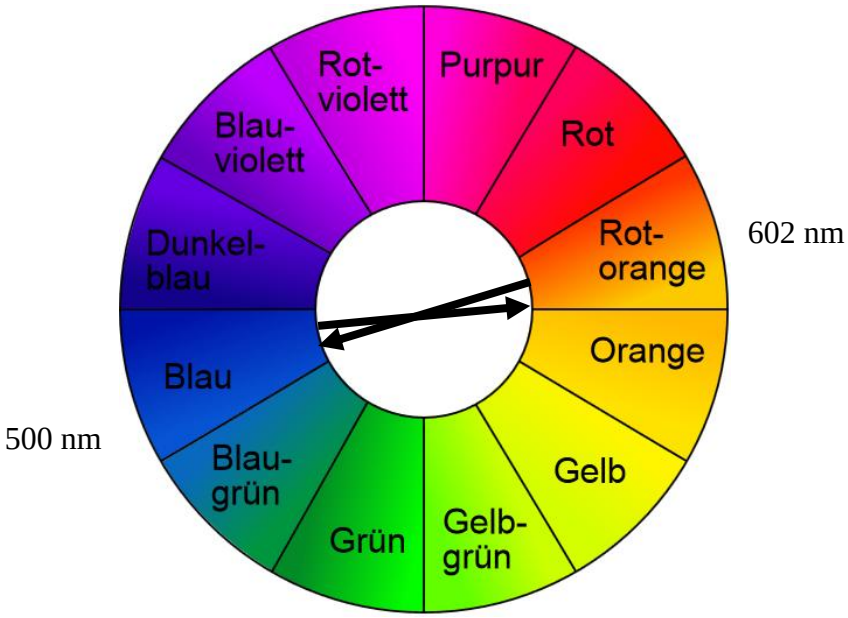


Abbildung 15: Farbkreis nach Isaac Newton mit Zuordnung für **8**, Anmerkung zur Farbzuweisung siehe allgemeiner Teil Seite 3, (Bildquelle: Wikipedia Artikel Farbkreis).[26]

In einer äußerst verdünnten Lösung konnte bei 296 nm eine Absorption des Terphenylsystems beobachtet werden. Eine zweite Bande war nicht Messbar da unterhalb von 280 nm das verwendete Benzol zu stark absorbierte.

3.6.2 Strukturdiskussion von $[As(\mu\text{-NTer})]_2CS_2$

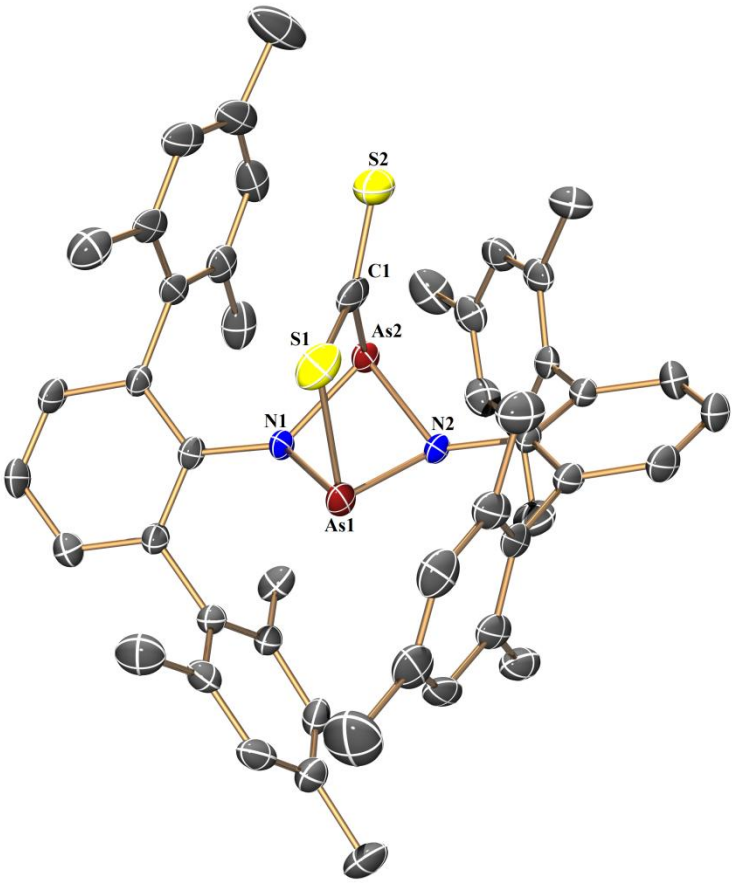


Abbildung 16: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **8**, thermische Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% bei 173 K, H-Atome sind nicht dargestellt.

Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Winkel [°]: As1–N2 1.860(3), As1–N1 1.862(3), As2–N1 1.864(3), As2–N2 1.930(3), As1–S1 2.359(2), As2–C1, 2.014(4), S1–C1 1.727(4), S2–C1 1.619(4), N2-As1-As2-N1 139.8(2).

Die Molekülstruktur ist in Abbildung 16 dargestellt. Kristalle wurden durch Abkühlen einer gesättigten CS_2 Lösung, die 10% Toluol enthielt, auf -40 °C erhalten. **8** kristallisiert ohne Lösungsmittel in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Der As_2N_2 Ring hat einen N2-As1-As2-N1 Diederwinkel von 139.8° und somit eine Schmetterlingskonformation. Die As–N Abstände betragen, As1–N1 = 1.862(3) Å,

As1–N2 = 1.860(3) Å, As2–N1 = 1.864(3) Å, As2–N2 = 1.930(3) Å. Die As2–N2 Bindungslänge entspricht der einer Einfachbindung während die anderen Bindungen wieder zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung liegen (Σr_{kov}(N=As) = 1.74 Å, Σr_{kov}(N–As) = 1.92 Å).[18] Der Grund für die Verlängerung der Bindung ist analog zu **6**. Die As–S Bindungslänge beträgt 2.359(2) Å und ist somit wieder länger als die Summe der Kovalenzradien (Σr_{kov}(As–S) = 2.24 Å).[18] Wie bereits erwähnt sind aber auch längere As–S Bindungen bekannt.[32] Die As–C Bindungslänge beträgt 2.014(4) Å und ist nur geringfügig länger als die Summe der Kovalenzradien (Σr_{kov}(As–C) = 1.96 Å).[18] Die S-C Bindungslängen sind 1.727(4) Å für S1-C1 und 1.619 (4) Å für S2-C1. Während letztere einer Doppelbindung entspricht (Σr_{kov}(S=C) = 1.61 Å)[18], tendiert erstere zu einer Einfachbindung (Σr_{kov}(S–C) = 1.78 Å).[18] Die Stickstoffatome weisen wieder eine trigonal pyramidale Umgebung auf. Ebenfalls sind die zur CS_2 Einheit gewandten Mesitylringe abgewinkelt.

Die Luftempfindlichkeit von **8** in Lösung ist deutlicher höher als im Feststoff. Während der Feststoff auch nach mehreren Tagen seine grüne Farbe behält entfärbt sich die Lösung innerhalb von Sekunden. Im Festkörper ordnen sich jeweils zwei Moleküle so an das deren exo-ständigen Schwefelatome einen Abstand von 3.49 Å zueinander einnehmen. Dieser Abstand ist kleiner als die Summe der Van-der-Waals Radien (Σr_{VdW}(S–S) = 3.60 Å).[36] Als folge herrscht im Festkörper eine zusätzliche schwache Wechselwirkung die zu der, im Verhältnis zu [As(μ-NTer)]$_2$ und Li[As(NTer)$_2$] · Et_2O, relativ langen Luftstabilität führt. Da in Lösung nur isolierte Moleküle vorliegen kann hier diese Wechselwirkung nicht stattfinden was die schnelle Entfärbung erklärt.

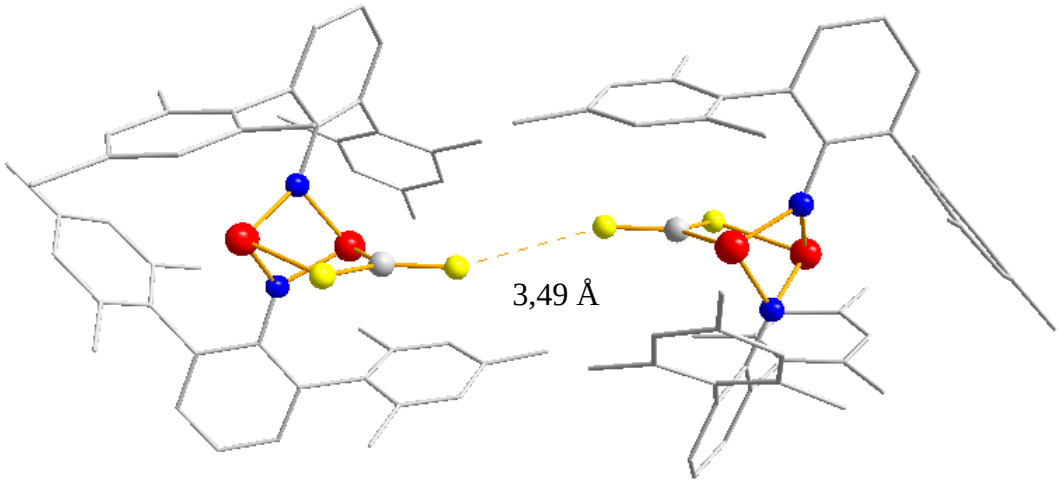
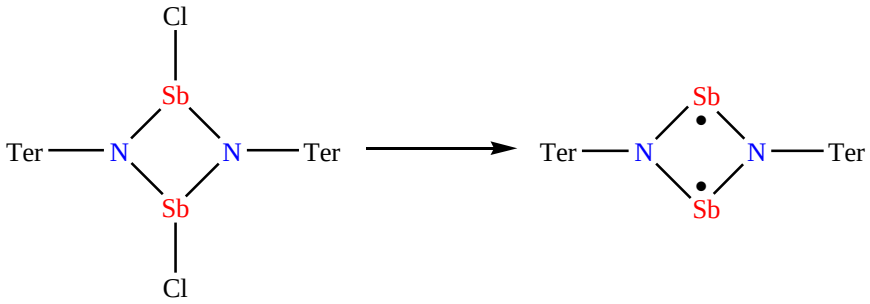


Abbildung 17: Darstellung der Anordnung zweier Moleküle von **8** im Festkörper.

3.7 Versuchte Synthese von $[Sb(\mu\text{-}NTer)]_2$



Gleichung 13: Versuchte Synthese von $[Sb(\mu\text{-}NTer)]_2$.

Ebenfalls von Interesse ist die Reduktion von $[ClSb(\mu\text{-}NTer)]_2$ zur Bildung eines Antimonbiradikaloids. Wie bereits bei der Arsenverbindung dürfte eine sehr hohe Reaktivität zu erwarten sein. Allerdings war bisher weder die Synthese unter Verwendung von Magnesium noch mittels $Cp_2Ti(btmsa)$ möglich. Bei Verwendung von Magnesiumspänen in THF (Analoge Synthese zu **4**) konnte erst nach 8 Stunden eine Reaktion beobachtet werden was sich durch eine Farbänderung von einem gelben hin zu einem grünlichen Farbton äußerte. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde über Nacht gerührt was zu einer dunkelroten Lösung führte. Nach der Aufarbeitung wurde eine dunkelblaue bis schwarze Lösung erhalten in der sich trotz mehrmaliger Filtration graue metallisch wirkende Partikel befanden bei denen es sich vermutlich um Antimon handelt. Kristallisationsversuche waren nicht erfolgreich. Die Sb–As Bindung ist anscheinend zu labil so dass Zersetzung unter Bildung von elementarem Antimon stattfindet.

Da die Reduktion mit Magnesium nicht erfolgreich war wurde in einem weiteren Versuch das mildere $Cp_2Ti(btmsa)$ verwendet. Eine entsprechende THF Lösung wurde mittels Spritze bei -40 °C zugegeben allerdings war nur eine leichte Braunfärbung erkennbar. Nach der Aufarbeitung mit *n*-Hexan blieb ein gelber Feststoff als Rückstand zurück, das charakteristische rote Cp_2TiCl_2 war nicht zu erkennen. Mittels ^1H-NMR konnte der isolierte Feststoff als Terphenylamin identifiziert werden dessen Bildung auf die Zersetzung des Ausgangstoffes hinweist. Die prinzipielle Möglichkeit der Synthese von $[Sb(\mu\text{-}NTer)]_2$ ist nicht ausgeschlossen allerdings waren weitere Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit aus zeitlichen Gründen nicht möglich.

3.8 Umsetzung von $[As(\mu\text{-}NTer)]_2$ mit weißem Phosphor

Für die Reaktion wurde **4** in Toluol gelöst und unter rühren bei -40 °C ebenfalls in Toluol gelöster weißer Phosphor mittels Spritze zugetropft. Während des Zutropfens konnte keine Reaktion beobachtet werden. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend unter Rückfluss gekocht wobei immer noch keine Reaktion zu beobachten war. Das ^{31}P-NMR zeigt sowohl vor als auch nach dem Rückflusskochen ein Signal bei -508,2 ppm was im Bereich für die Verschiebung von weißem Phosphor im ^{31}P-NMR liegt. Das Vorhandensein von nur einem Signal zeigt das alle Phosphoratome chemisch äquivalent sind, bei einer Reaktion müssten mindestens 2 Signale zu sehen sein, die des Produkts und die des überschüssigen weißen Phosphors. Eine Reaktion ist anscheinend aufgrund der sterischen Abschirmung durch die Terphenylsysteme verhindert. Bei dem Phosphorbiradikaloid $[P(\mu\text{-}NTer)]_2$ konnte ebenfalls keine Reaktion mit weißem Phosphor beobachtet werden.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit beschäftigte sich sowohl mit der Synthese eines neuen Biradikaloids der 15. Gruppe als auch der Untersuchung seines Reaktionsverhalten. Im ersten Teil konnte ausgehend von den Erkenntnissen zur Reduktion des 1,3-Dichloro-2,4-bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylpehnyl)phenyl]-*cyclo*-1,3-diphospa-2,4-diazan die Reduktion des entsprechenden Arsenanalogons durch Umsatz mit Magnesium realisiert werden. Auch gelang, ausgehend vom $[ClAs(\mu\text{-}NTer)]_2$, die Darstellung eines Diazaarsaallylsystems. Für diese Verbindungsklasse sind, soweit bekannt, in der Literatur nur insgesamt drei Beispiele publiziert.
Im zweiten Teil gelang durch die Oxidation des Biradikaloids die Synthese neuer bizyklischer Ringsysteme, die als Grundlage einen *cyclo*-Diarsa(III)diazan Ring besitzen, durch Überbrückung des Biradikaloids mit Elementen der 16. Gruppe sowie CS_2. Durch die Überbrückung mit elementarem Selen konnte außerdem der Einfluss der sterischen Reste auf das Reaktionsverhalten aufgezeigt werden.
Alle Verbindungen konnten durch Röntgenstrukturanalyse als auch durch spektroskopische Methoden wie NMR, IR, Raman und durch Massenspektrometrie charakterisiert werden. Sämtliche Strukturen hatten eine ausreichend gute Qualität so dass eine entsprechende Diskussion der Struktur möglich war.

Für zukünftige Synthesen stellen Silbersalze einen interessanten Reaktionspartner für das Arsenbiradikaloid da. So könnte unter Bildung von Elementaren Silber die Generierung von Kationen möglich sein. Auch dürfte der Umsatz mit Schwefeldiimiden und Carbodiimiden zu interessanten Verbindungen führen wobei sich insbesondere für das Carbodiimid die Frage stellt ob dies analog zum CS_2 verbrückt oder über die beiden Stickstoffatome wodurch eine carbenartige Struktur entstehen würde

Letztendlich lässt sich die Chemie der Biradikaloide sehr schön mit den Worten von J. A. Berson zusammenfassen:

„In this domain of chemistry one has to expect the unexpected and to be ready to find it“[37]

5. Experimentalteil

5.1. Arbeitstechnik und Materialien

Alle Arbeiten wurden unter Anwendung der Schlenk-Arbeitstechnik unter einer Inertgas-Atmosphäre (Argon) ausgeführt. Um letzte Spuren von Sauerstoff und Wasserdampf zu beseitigen, wurden alle Glasgeräte im Hochvakuum ausgeheizt. Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen wurden in einer Dry-Box gehandhabt.

Tetrahydrofuran (THF), Benzol, Toluol, Diethylether wurden über Na/Benzophenon und *n*-Hexan über Na/Benzophenon/Tetraglyme getrocknet. Alle Lösungsmittel wurden vor Gebrauch frisch destilliert.

CS_2 wurde über Quecksilber entschwefelt und anschließend über P_4O_{10} destilliert. $AsCl_3$ (Merck) und DBU (ABCR) wurden ebenfalls destilliert.

Terphenylamin und $[ClAs(\mu\text{-}NTer)]_2$ wurde nach einer Literaturvorschrift hergestellt.[38] $[ClSb(\mu\text{-}NTer)]_2$ wurde eingesetzt wie erhalten, die Herstellung erfolgte in Rahmen einer Doktorarbeit, die Synthese ist in der Literatur beschrieben.[39]

Magnesium (99%, Merck) und Lithium (99%, Merck), wurden unter Argon gelagert. Magnesium, Lithium, Schwefel (99%, Apolda) und Selen (99%, Merck), Tellur (99%, Ferak Berlin), Mesitylbromid (99%, ABCR), 1,3-Dichlorbenzol (99%, Merck), *n*-BuLi (2.5 M, Acros), Natriumazid (99%, Acros), Iod (99%, Apolda), Tosylchlorid (99%, Acros), $LiAlH_4$ (ABCR) wurden wie erhalten eingesetzt. Weißer Phosphor wurde sublimiert und bei ca. -20 °C im Tiefkühler der Dry-Box gelagert.

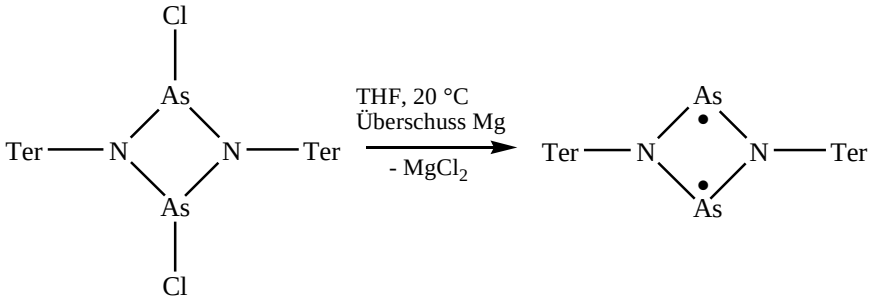
5.2. Analysenmethoden

NMR: $^{13}C\{^1H\}$-, ^{13}C DEPT-, $^{77}Se\{^1H\}$- und ^1H-NMR wurden auf einem Bruker Avance 300 oder einem Bruker Avance 250 gemessen und intern auf die deuterierten Lösungsmittel (^{13}C, CD_2Cl_2: $\delta_{reference}$ = 54 ppm, d_6 Benzol: $\delta_{reference}$ = 128 ppm) oder die protischen Verunreinigungen der deuterierten Lösungsmittel (^1H, $CDHCl_2$: $\delta_{reference}$ = 5.32 ppm, C_6D_5H: $\delta_{reference}$ = 7.16 ppm) oder extern kalibriert (^{77}Se: $SeMe_2$, ^{31}P: 85% $H_3PO_{4(aq)}$). CD_2Cl_2 wurde über P_4O_{10} und C_6D_6 über Na/Benzophenon getrocknet.

IR: Für die Aufnahme der Infrarot-Spektren stand ein Nicolet 380 FT-IR Spektrometer mit einer Smart Orbit ATR Einheit zur Verfügung. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.
Raman: Verwendet wurde für die Verbindungen **4**, **5** und **6** ein Bruker VERTEX 70 FT-IR mit RAM II FT-Raman Modul zur Messung der Raman-Spektren. Die Anregung erfolgte durch ein Nd:YAG-Laser (1064 nm). In der Dry-Box wurden luftempfindliche Proben in Probenröhrchen mit 4 mm Durchmesser abgefüllt und abgeschmolzen.
Für die Verbindungen **7** und **8** wurde ein Horiba Scientific Labram HR 800 verwendet. Die Anregung erfolgte durch einen „Cobalt Blue" Laser (473 nm) mit einer Leistung von 25 mW. Die Akkumulationszeit betrug jeweils eine Minute pro Scan. Die Intensitäten wurden auf den Wert 10 für den intensivsten *peak* normiert.
Elementar Analyse: C/H/N/S-Analysator (Thermoquest Flash EA 1112)
Schmelzpunkte: optische Bestimmung erfolgte mit einem EZ-Melt, Stanford Research Systems. Heating-rate 20 °C/min
MS: Finnigan MAT 95-XP von Thermo Electron.
DSC: DSC 823e von Mettler-Toledo, Heizrate 20 °C/min.
UV-VIS: Lambda 2 UV/VIS Spektrometer von Perkin Elmer
Strukturbestimmung: Kristalle wurde in Fomblin YR-1800-Öl (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur selektiert. Alle Proben wurden während der Messung auf 173 K gekühlt. Die Daten wurden auf einem Bruker Apex Kappa II-CCD Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit) Mo-Kα-Strahlung (λ = 0.71073) gemessen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden gelöst (*SHELXS-97*)[40] und durch *full-matrix-least-squares*-Verfahren verfeinert (*SHELXL-97*).[41] Semi-empirische Absorptions-korrekturen wurden angewendet (SADABS).[42] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome wurden in idealisierten Lagen berechnet.

5.3. Experimente und Darstellungen

5.3.1. Synthese von $[As(\mu\text{-}NTer)]_2$

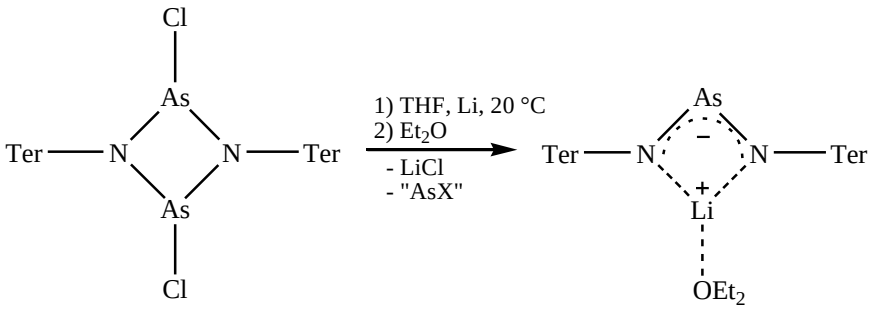


3 **4**

Zu 225.5 mg (0.258 mmol) 1,3-Dichloro-2,4-bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-*cyclo*-1,3-diarsa-2,4-diazan werden 17 mg (0.7 mmol) Magnesiumspäne und 10 ml THF in einen Kolben gegeben wobei eine gelbliche Lösung entsteht. Rühren über Nacht resultiert in einer tief violetten Lösung. Entfernen des Lösungsmittels, Extraktion mit Benzol und trocknen im Vakuum liefert 190 mg (92%) violetten Feststoff. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten Et_2O Lösung bei -40 °C erhalten.

Smp: 245 °C (Zers.). **Elementaranalyse** berechnet % (gefunden): C, 71.64 (70.76); H, 6.26 (6.31); N, 3.48 (3.50). **^{1}H NMR** (25 °C, d_6 Benzol, 300.13 MHz): δ = 2.10 (s, 24H, *o*-C*H*$_3$), 2.27 (s, 12H, *p*-C*H*$_3$), 6.69 (s, 8H, *m*-C*H*-Mes), 6.84 (m, 6H, C*H*-Ph). **^{13}C {^{1}H} NMR** (25 °C, d_6 Benzol, 75.47 MHz): δ = 20.1 (s, *p*-*C*H$_3$), 21.5 (s, *o*-*C*H$_3$), 122.2 (s, *C*H), 128.9 (s, *C*H), 129.9 (s), 130.0 (s, *C*H), 135.7 (s), 138.0 (s), 138.6 (s), 143.8 (s). **IR** (ATR, 32 scans, 25 C, cm^{-1}): 2995 (w), 2914 (m), 2852 (m), 2727 (w), 1608 (m), 1574 (w), 1485(w), 1441 (m), 1402 (s), 1373 (s), 1234 (s), 1213 (s), 1076 (m), 1028 (m), 966 (m), 959 (m), 876 (s), 845 (vs), 793 (s), 746 (s), 677 (s), 667 (s), 650(m), 627 (m), 584 (m) 565 (m). **RAMAN:** (25 °C, 250 scans, 500 mW, cm^{-1}): 3044 (2), 3011 (2), 2917 (5), 2857 (2), 2728 (1), 1611 (3), 1582 (6), 1480 (1) 1414 (8), 1380 (2), 1304 (5), 1277 (10), 1189 (1), 1160 (1), 1084 (2), 1005 (1), 946 (1), 818 (1), 583 (2), 571 (3), 560 (2), 521 (1), 508 (1), 471 (2), 421 (4), 327 (4), 145 (8), 95 (3). **MS** (CI, Isobutan, m/z, > 5%): 330 (100) $[Ter\text{-}NH_3]^+$, 368 (5), 372 (6) $[Ter+{}^iBu]^+$, 386 (30) $[Ter\text{-}NH_2+{}^iBu]^+$. **UV-VIS** (25 °C, Toluol, nm): λ = 560, 378.

5.3.2. Synthese von $Li[As(NTer)_2] \cdot Et_2O$

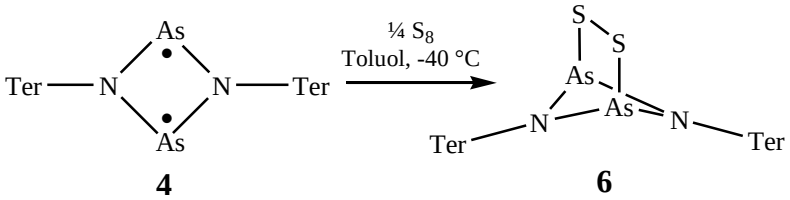


3 **5**

233 mg (0.27 mmol) 1,3-Dichloro-2,4-bis[2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]-*cyclo*-1,3-diarsa-2,4-diazan und 36 mg (6 mmol) Lithium werden in 10 ml THF über Nacht gerührt. Die erhaltene rote Lösung wird im Vakuum getrocknet und mit Benzol extrahiert. Nach dem trocknen werden 10 ml Diethylether auf den erhaltenen Feststoff gegeben wobei sich sofort ein brauner Niederschlag bildet. Filtrieren und trocknen im Vakuum liefert einen roten Feststoff. Umkristallisieren in Diethylether resultiert in 31 mg (14%) roter Kristalle. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten Et_2O Lösung bei -40 °C erhalten.

Smp: 79 °C (Zers.). **Elementaranalyse** berechnet % (gefunden): C, 77.02 (77.49); H, 7.46 (7.48); N, 3.46 (3.79). **^{1}H NMR** (25 °C, d_6 Benzol, 300.13 MHz): δ = 0.85 (t, 9H. C*H*$_3$ (Et_2O)), 1.98 (s, 24H, *o*-C*H*$_3$), 2.22 (s, 12H, *p*-C*H*$_3$), 3,16 (q, 6H, C*H*$_2$ (Et_2O)), 6.79 (s, 8H, *m*-C*H*-Mes), 6.85 (m, 4H, *m*-C*H*-Ph), 7,01 (m, 2H, *p*-C*H*-Ph). **^{13}C {^{1}H} NMR** (25 °C, d_6 Benzol, 75.47 MHz): δ = 14.9 (s, *C*H$_3$ (Et_2O)), 20.6 (s, *o*-*C*H$_3$), 21.3 (s, p-*C*H$_3$), 66,2 (s, *C*H$_2$ (Et_2O)), 119.4 (s, *C*H), 129.0 (s, *C*H), 129.2 (s, *C*H), 131.4 (s), 135.9 (s), 136.5 (s), 139.8 (s), 150.5 (s). **IR** (ATR, 32 scans, 25 C, cm^{-1}): 3469 (w), 3336(w),3300 (w), 2966 (w), 2914 (m), 2854 (m), 2729 (w), 1601 (m), 1576 (m), 1485 (m), 1418 (s), 1375 (s), 1356 (m), 1259 (m), 1230 (s), 1180 (m), 1159 (m), 1119 (m), 1095 (m), 1072 (m), 1032 (m), 1005 (m), 957 (m), 849 (vs), 806 (m), 787 (m), 752 (s), 714 (s), 598 (s), 590 (s), 550 (s). **RAMAN:** (25 °C, 250 scans, 500 mW, cm^{-1}): 3013 (1), 2919 (2), 2857 (1), 1615 (2), 1586 (5), 1484 (1) 1405 (10), 1381 (1), 1304 (3), 1277 (9), 1164 (1), 1083 (2), 1007 (1), 948 (1), 913 (2), 728 (3), 651(1), 597 (1), 579 (1), 560 (1), 525 (1), 481 (1), 388 (1), 329 (1), 261 (1), 238 (1), 93 (1). **MS** (CI, Isobutan, m/z, > 5%): 330 (100) [Ter-NH_3]$^+$, 386 (24) [Ter-NH_2+^{i}Bu]$^+$.

5.3.3 Synthese von $[As(\mu\text{-}NTer)]_2S_2$

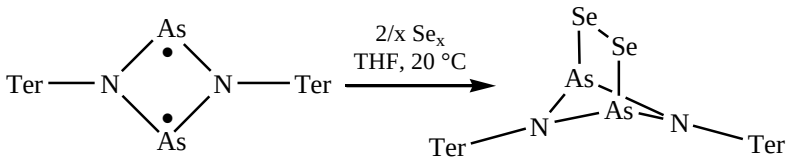


4 **6**

Zu 124 mg (0.15 mmol) $[As(\mu\text{-}NTer)]_2$ die in 5 ml Toluol gelöst sind, wird unter Rühren eine Lösung von 48 mg (1.5 mmol) Schwefel in 5 ml Toluol gegeben. Nach Zugabe von ca. 1 ml entsteht eine klare gelbe Lösung und die Zugabe wird beendet. Entfernen des Lösungsmittels, Extraktion mit Hexan und trocknen im Vakuum liefert 116 mg (89%) gelben Feststoff. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten Toluollösung bei -40 °C erhalten.

Smp: 281 °C (Zers.). **Elementaranalyse** berechnet % (gefunden): C, 66.35 (65.61); H, 5.80 (5.84); N, 3.22 (3.37); S, 7.38 (7.48). **^{1}H NMR** (25 °C, CD_2Cl_2, 300.13 MHz): δ = 1.93 (s, 24H, *o*-C*H*$_3$), 2.46 (s, 12H, *p*-C*H*$_3$), 6.56 (m, 4H, *m*-C*H*-Ph), 6.73 (m, 2H, *p*-C*H*-Ph), 6.84 (s, 8H, *m*-C*H*-Mes). **^{13}C {^{1}H} NMR** (25 °C, CD_2Cl_2, 75.47 MHz): δ = 20.9 (s, *o*-*C*H$_3$), 21.7 (s, *p*-*C*H$_3$), 120.5 (s, *C*H), 129.2 (s, *C*H), 129.6 (s), 130.7 (s, *C*H), 135.1 (s), 138.6 (s), 139.0 (s), 140.1 (s). **IR** (ATR, 32 scans, 25 °C, cm^{-1}): 2945 (w), 2912 (m), 2850 (w), 2729 (w), 1608 (m), 1483 (w), 1444 (m), 1398 (s), 1371 (m), 1254 (m), 1219 (s), 1078 (s), 1028 (m), 1005 (m), 872 (s), 845 (s), 814 (s), 804 (s), 789 (s), 754 (vs), 737 (s), 723 (s), 667 (s), 646 (m), 590 (m), 569 (s), 544 (m), **RAMAN:** (25 °C, 400 scans, 60 mW, cm^{-1}): 3044 (3), 3013 (3), 2976 (2), 2947 (3), 2917 (7), 2857 (2), 2731 (1), 1613 (5), 1584 (5), 1484 (5) 1414 (5), 1383 (4), 1306 (8), 1287 (3), 1270 (6), 1252 (2), 1225 (2), 1191 (1), 1165 (1), 1186 (3), 1007 (2), 949 (1), 739 (1), 579 (5), 562 (3), 525 (2), 516 (1), 502 (1), 475 (2), 465 (2), 425 (4), 371 (1), 334 (5), 309 (2), 292 (4), 275 (2), 263 (2), 240 (2), 224 (4), 170 (2), 155 (4), 136 (1), 87 (10). **MS** (CI, Isobutan, m/z, >5%): 330 (100) $[Ter\text{-}NH_3]^+$, 372 (6) $[Ter\text{-}^iBu]^+$, 386 (35) $[Ter\text{-}NH_2\text{-}^tBu]^+$, 869 (7) $[M+H]^+$.

5.3.4 Synthese von $[As(\mu\text{-}NTer)]_2Se_2$

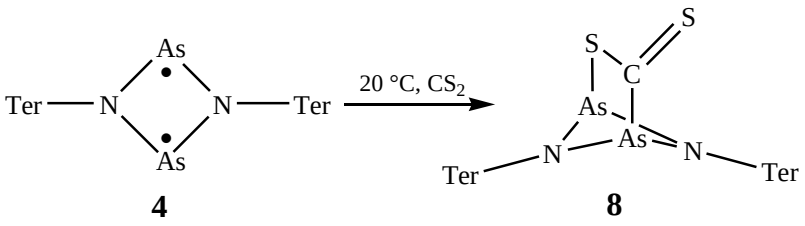


4 **7**

110 mg $[As(\mu\text{-}NTer)]_2$ (0.14 mmol) werden mit 30 mg schwarzen Selen (0.38 mmol) in 10 ml THF über Nacht gerührt. Die resultierende braune Suspension wird im Vakuum trockengezogen und mit Hexan extrahiert. Entfernen des Lösungsmittels und umkristallisieren in Toluol resultiert in 46 mg (39%) gelblich oranger Kristalle. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten Toluollösung bei 5 °C erhalten.

Smp: 304 °C (Zers.). **Elementaranalyse** berechnet % (gefunden): C, 59.90 (58.55); H, 5.24 (5.10); N, 2.91 (2.91). **^{1}H NMR** (25 °C, Benzol, 300.13 MHz): δ = 2.16 (s, 24H, *o*-C*H*$_3$), 2.29 (s, 12H, *p*-C*H*$_3$), 6.57 (m, 4H, *m*-C*H*-Ph), 6.64 (m, 2H, *p*-C*H*-Ph), 6.76 (s, 8H, *m*-C*H*-Mes). **^{13}C {^{1}H} NMR** (25 °C, d_6 Benzol, 75.47 MHz): δ = 21.4 (s, *o*-*C*H$_3$), 21.6 (s, *p*-*C*H$_3$), 120.6 (s, *C*H), 129.2 (s, *C*H), 129.4 (s), 130,9 (s, *C*H), 135.3 (s), 138.3 (s), 139.1 (s), 140.4 (s). **^{77}Se {^{1}H} NMR** (25 °C, d_6 Benzol, 57.24MHz): δ = 397.85. **IR** (ATR, 32 scans, 25 °C, cm^{-1}): 2945 (w), 2910 (w), 2850 (w), 1608 (w), 1481 (w), 1452 (m), 1398 (s), 1371 (m), 1250 (m), 1219 (vs), 1078 (m), 1030 (m), 1005 (w), 872 (s), 845 (s), 814 (m), 804 (m), 789 (m), 752 (s), 735 (m), 723 (m), 667 (m), 646 (w), 590 (w), 569 (m), 544 (w). **RAMAN** (25 mW, 4 scans, 25 °C, cm^{-1}): 3040 (2), 3007 (1), 2912 (3), 2854 (1), 1607 (2), 1578 (3), 1477 (2), 1405 (6), 1378 (1), 1299 (5), 1279 (2), 1260 (5), 1244 (3), 1184 (1), 1155 (1), 1081 (3), 1002 (1), 942 (1), 868 (1), 734 (1), 716 (1), 573 (3), 553 (1), 509 (1), 480 (1), 458 (1), 417 (2), 324 (10), 283 (2), 235 (1). **MS** (CI, Isobutan, m/z, >10%): 153 (16), 330 (100) $[TerNH_3]^+$, 386 (30) $[Ter\text{-}NH_2+^{i}Bu\}^+$, 731 (39) [Ter-NH-As-NH-Ter]$^+$, 964 (99) $[M]^+$.

5.3.5 Synthese von $[As(\mu\text{-}NTer)]_2CS_2$



4 **8**

Zu 130 mg (0.16 mmol) $[As(\mu\text{-}NTer)]_2$ wird 1 ml CS_2 gegeben wobei sofort eine Farbänderung von violett zu grün stattfindet. Filtrieren und Umkristallisieren in einer 10:1 CS_2:Toluol Lösung bei -40 °C liefert 45 mg (32%) grüner Kristalle die ebenfalls für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Smp: 285 °C (Zers.). **Elementaranalyse** berechnet % (gefunden): C, 66.81 (66.94); H, 5.72 (5.70); N, 3.18 (3.41). **^{1}H NMR** (25 °C, d_6 Benzol, 300.13 MHz): δ = 2.03 (s, 12H, CH_3), 2.08 (s, 12H, CH_3), 2.28 (s, 12H, CH_3), 6.66 (m, 6H, C*H*-Ph), 6.76 (s, 8H, *m*-C*H*-Mes). **^{13}C {^{1}H} NMR** (25 °C, d_6 Benzol, 75.47 MHz): δ = 21.0 (s, *o*-CH_3), 21.5 (s, *p*-CH_3), 120.9 (s, *C*H), 129.2 (s, *C*H), 129.4 (s), 129.8 (s, *C*H), 130.5 (s, *C*H), 135.5 (s), 138.2 (s), 139.0 (s), 140.5 (s). **IR** (ATR, 32 scans, 25 °C, cm^{-1}): 2966 (w), 2943 (m), 2914 (m), 2854 (m), 1601 (m), 1576 (m), 1485 (m), 1444 (s), 1435 (s), 1417 (s), 1375 (m), 1356 (m), 1259 (m), 1230 (s), 1180 (m), 1159 (m), 1118 (m), 1095 (m), 1072 (m), 1032 (m), 1005 (m), 957 (m), 889 (m), 849 (vs), 806 (m), 785 (m), 752 (s), 713 (s), 629 (m), 598 (s), 590 (s), 563 (s). **RAMAN** (25 mW, 4 scans, 25 °C, cm^{-1}): 3073 (1), 2918 (1), 2239 (10), 1614 (2), 1584 (4), 1411 (1), 1360 (2), 1306 (3), 1268 (2), 1179 (2), 1075 (1), 1027 (1), 1006 (3), 984 (8), 936 (1), 739 (1), 616 (1), 577 (4), 558 (2), 524 (2), 465 (2), 424 (2), 384 (2), 349 (2), 336 (2), 236 (5). **MS** (CI, Isobutan, m/z, >5%): 153 (5) $[(CS_2)_2+H]^+$, 330 (100) $[Ter\text{-}NH_3]^+$, 386 (17) $[Ter\text{-}NH_2+^{i}Bu]^+$, 804 $[As(\mu\text{-}NTer)]_2^+$. **UV-VIS** (25 °C, Benzol, nm): λ = 602, 500, 296.

6. Anhang

Tabelle 2: Kristallografische Details zu **4**, **5**, und **7**

Summenformel	$C_{48}H_{50}As_2N_2$	$C_{48}H_{50}As_2N_2S_2$	$C_{48}H_{50}As_2N_2Se_2$
Molmasse / g mol^{-1}	804,74	868,86	962,66
Farbe	Violett	Gelb	Orange
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	*C*2/c	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a / Å	19.0819(5)	12.6526 (4)	12.7252(4)
b / Å	15.3472(4)	21.0555 (6)	21.0878(7)
c / Å	16.7893(5)	16.1663 (5)	16.2684(5)
α / °	90	90	90
β / °	122.9840(10)	107.5860 (10)	107.0660(10)
γ / °	90	90	90
V / $Å^3$	4124.3(2)	4105.5 (2)	4173.3(2)
Z	4	4	4
$\rho_{calc.}$ / g cm^{-3}	1,296	1,406	1,532
μ / mm^{-1}	1,66	1,77	3,38
λMo-Kα / Å	0,71073	0,71073	0,71073
T / K	173(2)	173(2)	173(2)
Gemessene Reflexe	27741	66112	76610
Unabhängige Reflexe	5979	13631	15098
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3496	8900	10902
Rint.	0,047	0,066	0,059
F(000)	1672	1800	1944
R1 (R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0,044	0,047	0,0442
wR2 (F^2)	0,108	0,115	0,089
GooF	1	1,04	1,03
Parameter	242	499	499

Tabelle 3: Kristallografische Details zu **8** und **5**

Summenformel	$C_{49}H_{50}As_2N_2S_2$	$C_{52}H_{60}AsLiN_2O$
Molmasse / g mol^{-1}	868,86	810.88
Farbe	Grün	Rot
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/c$
a / Å	12.5852 (4)	11.2177 (3)
b / Å	21.4535 (6)	20.4277 (7)
c / Å	16.3057 (5)	39.7394 (11)
α / °	90	90
β / °	107.679 (10)	93.090 (2)
γ / °	90	90
V / $Å^3$	4194.6 (4)	9093.1 (5)
Z	4	8
$\rho_{calc.}$ / g cm^{-3}	1,395	1185
μ / mm^{-1}	1,73	0.79
λMo-Kα/ Å	0,71073	0,71073
T / K	173(2)	173(2)
Gemessene Reflexe	57880	92178
Unabhängige Reflexe	10963	16004
Reflexe mit I > 2σ(I)	6279	10273
Rint.	0,101	0.104
F(000)	1824	0.049
R1 (R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0,055	0.049
wR2 (F^2)	0,129	0.113
GooF	0,95	0.049
Parameter	507	1054

7. Literaturverzeichnis

[1] A. Michaelis, G. Schroeter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges*. **1894**, *27*, 490 - 497.

[2] E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1781 - 1782; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1715 - 1716.

[3] N. Burford, T. S. Cameron, C. L. B. Macdonald, K. N. Robertson, R. Schurko, D. Walsh, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8058 - 8064.

[4] M. S. Balakrishna, D. J. Eisler, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 650 - 664 und die darin genannten Quellen.

[5] T. G. Hill, C. Haltiwanger, M. L. Thompson, S. A. Katz, A. D. Norman, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1770 - 1777.

[6] G. I. Kokorev, I. A. Litvinov, V. A. Naumov, S. K. Batrutdinov, *Zh. Obshch. Khim*. **1990**, *60*, 1852 - 1859.

[7] G. G. Briand, T. Chivers, M. Parvez, G. Schatte, *Inorg. Chem*. **2003**, *42*, 525 - 531.

[8] R. T. Paine, D. DuBois, E. N. Duesler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, *8*, 488 - 489.

[9] M. Gregory, *J. Pharm.* **1835**, *21*, 315.

[10] T. Beweries, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem*. **2011**, *38*, 9136 - 9140; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8974 - 8978.

[11] L. Salem, C. Rowland, *Angew. Chem*. **1972**, *84*, 86 - 106; L. Salem, C. Rowland, *Angew. Chem. Int. Ed*. **1972**, *11*, 92 – 111.

[12] H. Grützmacher, F. Breher, *Angew. Chem*. **2002**, *114*, 4178 - 4184; *Angew. Chem. Int. Ed*, **2002**, *41*, 4006 - 4011.

[13] F. Breher, *Coord. Chem. Rev*. **2007**, *251*, 1007 - 1043 und die darin genannten Quellen.

[14] M. J. S. Dewar, E. F. Healy, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *141*, 521 - 524.

[15] S. H. Zhang, H. W. Xi, K. H. Lim, Q. Meng, M. B. Huang, C. W. So, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4258 - 4263.

[16] K. Takeuchi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc*. **2011**, *133*, 12478 - 12481.

[17] E. Niecke, A. Fuchs, F. Baumeister, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 640 - 642; *Angew. Chem. Int. Ed*. **1995**, *34*, 555 - 557.

[18] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2008**, *15*, 12770 - 12779.

[19] D. Scheschkewitz, H. Amii, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2002**, *295*, 1880 - 1881.

[20] D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem*. **2010**, *122*, 7737 - 7740; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7575 - 7577.

[21] A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7359 - 7367.

[22] C. Cui, M. Brynda, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc*. ***2004***, *126*, 6510 - 6511.

[23] H. Cox, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J.-M. Pierssens, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4600 - 4604; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4500 - 4504.

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

[25] F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2*, 261 - 271.

[26] Seite „Farbkreis“. In: Wikipedia, Bearbeitungsstand: 15. Juli 2012, 13:20 UTC. URL: http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Farbkreis&oldid=105603066 (Abgerufen: 15. Juli 2012, 20:15 UTC).

[27] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176 - 2179.

[28] U. Wirringa, H. W. Roesky. M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1680 - 1681; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1628 - 1630.

[29] M. A. Paver, J. S. Joy and M. B. Hursthouse, *Chem. Commun.* **2001**, *23*, 2480 - 2481.

[30] H. W. Roesky, M. Diehl, M. Banek, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 1503 - 1508.

[31] M. Veith, A. Rammo, M. Hans, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*. **1994**, *93*, 197 - 200.

[32] J. Beck, S. Schlüter, N. Zotov, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2450 - 2456.

[33] K. Selvakumar, H. B. Singh, N. Goel, U. P. Singh, R. J. Butcher, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1444 - 1457.

[34] H. Amii, L. Vranicar, H. Gornitzka, D. Bourissou, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1344 - 1345.

[35] Dissertation René Kuzora.

[36] Riedel, Janiak: Anorganische Chemie, 7. Auflage, de Gruyter, Berlin 2007, ISBN 978-3-11-018903-2, S. 166.

[37] J. A. Berson, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 238 - 244.

[38] F. Reiß, A. Villinger, A. Schulz, N. Weding, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9962 - 9972.

[39] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, DOI:10.1002/ange.201203267.

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

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

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